



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE ODONTOLOGÍA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E
INVESTIGACIÓN



DESARROLLO DE LA MOLÉCULA DE
POLI (METIL METACRILATO) TERMOPOLIMERIZABLE
PARA BASES DE DENTADURAS

T E S I S

QUE PRESENTA

LAURA SUSANA ACOSTA TORRES

PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTOR EN CIENCIAS

TUTOR: DR. FEDERICO HUMBERTO BARCELÓ SANTANA

ASESOR: DR. CARLOS ANDRÉS ÁLVAREZ GAYOSSO

MÉXICO, D. F.

2009



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

AGRADECIMIENTOS

A los amores de mi vida, Julio y Adrián, gracias por la gran felicidad que me dan cada día con su presencia, por compartir todo conmigo, por ser siempre parte de mis proyectos y nunca limitarlos. Los amo.

A mis papás, incondicionales e incomparables, por estar siempre a mi lado. Saben que los amo por ser mi ejemplo de honestidad y bondad. Gracias por todo el amor que me demuestran cada día.

A mis nenas que amo, Mary Car, July y Andy, son lo mejor que tengo, en quienes puedo confiar y siempre están presentes en cada momento importante, gracias por compartirlo todo, por sus risas, por lo hermoso que hemos pasado juntas, y lo que está por venir, son increíbles.

A mis amigos Tere....., Rod....., Omar....., Alicia.... y Lau.....; el orden no importa, son mis muy mejores amigos, en quienes confío, los que nunca me dejan sola, en las buenas y malas siempre me acompañan, me alegran los días con su compañía, me consuelan, me alientan a seguir y a dar lo mejor de mí. No se como agradecerles el ser mis amigos para siempre, hace años que los conozco y no los cambio por nada.

Al Dr. Federico Barceló por sus enseñanzas en la investigación, es mi ejemplo, mi modelo a seguir, una inspiración constante. Gracias por darme libertad para decidir sobre este proyecto que ahora es una realidad, pero solo el inicio de muchas investigaciones más. Gracias por confiar en mí.

Al Dr. Carlos Álvarez Gayosso, mi otro tutor, por tener siempre tiempo disponible para cualquier duda, por guiarme hacia la razón y al conocimiento de las causas, por la confianza que me ha brindado, por la paciencia en cada revisión, sabe que no terminaría nunca de enlistar la ayuda que me ha dado. Gracias por la amistad.

Al Dr. Jorge Guerrero, por la ayuda incondicional y por compartir sus conocimientos al enseñarme a hacer cada prueba en el laboratorio desde hace más de seis años que llegué para hacer mi tesis de licenciatura. Gracias.

Contenido

INTRODUCCIÓN	8
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	9
JUSTIFICACIÓN	10
HIPÓTESIS	12
OBJETIVO GENERAL	13
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	14
CAPÍTULO I.....	15
Biomateriales	15
Biomateriales poliméricos.....	15
Prótesis dentales totales	16
Reacciones alérgicas de las prótesis totales.....	19
CAPÍTULO II.....	20
Polimerización	20
Copolímeros	22
Resinas acrílicas termopolimerizables	22
Técnica convencional (baño de agua).....	23
Técnica con microondas	24
Interacción monómero-polímero	25
Relación monómero-polímero.....	25
Propiedades de las resinas acrílicas termopolimerizables	26
Contracción por polimerización.....	26
Rigidez y resistencia	26
Estética.....	26
Densidad	26
Especificaciones de la norma No. 12 de la A.D.A.....	27
Sorción de agua y solubilidad	27
Translucidez	28
Porosidad	28
Deflexión transversa	29
Plasticidad de empaque.....	30
Síntesis de PMMA	31
Polimerización en masa.....	31
Polimerización en solución	32
Polimerización en emulsión	32
Polimerización en suspensión	33
Factores a controlar durante la síntesis del PMMA	35
Métodos de caracterización de polímeros.....	36
Microscopía	37
Análisis termogravimétrico (TGA).....	38
Viscosimetría.....	38
CAPÍTULO III.....	40
Metodología	40
Diseño de investigación	40
Materiales	41
Método	42
Síntesis de poli(metil metacrilato) (PMMA).....	42
Copolimerización en suspensión	45
Procesado de copolímeros	45

Pruebas Físicas (Etapa 1).....	46
Tamaño de partícula	46
Morfología y análisis químico.....	46
Pruebas Físicas (Etapa 2).....	46
Viscosimetría.....	47
Análisis termogravimétrico (TGA) de polímeros	50
Elaboración de muestras	50
Resinas acrílicas Acron MC y Lucitone 199	53
Monómero residual por medio de TGA.....	54
Deflexión transversa	54
Módulo elástico (E)	55
Porosidad	55
Plasticidad de empaque.....	57
Sorción de agua	58
Solubilidad.....	58
Influencia de aditivos en el PMMA-E.....	58
Tiempo de trabajo	58
Deflexión transversa, módulo elástico y porosidad	59
Influencia del tamaño de partícula del PMMA-E	59
Tiempo de trabajo	59
Deflexión transversa, módulo elástico y porosidad	59
Pigmentación del PMMA	60
Síntesis del PMMA pigmentado (PMMAp)	60
Pruebas físicas con el PMMA pigmentado	60
Estadística	61
CAPÍTULO IV	62
Resultados	62
Síntesis de PMMA	62
Polimerización en emulsión	62
Polimerización en suspensión	64
Copolimerización en suspensión	69
Pruebas Físicas (Etapa 1).....	70
Tamaño de partícula	70
Morfología y análisis químico.....	72
Pruebas Físicas (Etapa 2).....	79
Viscosimetría.....	79
Análisis termogravimétrico (TGA).....	83
Resinas acrílicas Acron MC y Lucitone 199	84
Monómero Residual por Medio de TGA	85
Propiedades del PMMA-E	85
Deflexión transversa y módulo elástico	85
Porosidad	86
Plasticidad de empaque.....	87
Sorción de agua y solubilidad	88
Influencia de aditivos en el PMMA-E.....	89
Tiempo de trabajo	89
Deflexión transversa, módulo elástico y porosidad	89
Distribución de tamaño de partícula	90
Influencia del tamaño de partícula del PMMA-E	91
Tiempo de trabajo	91

Deflexión transversa, módulo elástico y porosidad	91
Pigmentación del PMMA	92
Síntesis de PMMA pigmentado (PMMAp)	92
Tamaño de partícula	92
Deflexión transversa, módulo elástico y porosidad con PMMAp.	93
Tiempo de trabajo	94
Viscosimetría.....	95
Plasticidad de empaque.....	95
Sorción de agua y solubilidad	95
DISCUSIÓN.....	96
CONCLUSIONES.....	109
REFERENCIAS	111

RESUMEN

Las resinas acrílicas termopolimerizables de poli(metil metacrilato) (PMMA) actualmente son el material más utilizado para elaborar bases de dentaduras. Con la polimerización en baño de agua se obtienen prótesis con propiedades satisfactorias, sin embargo, la polimerización con energía de microondas ofrece ventajas en la reducción del tiempo de procesado, limpieza de la técnica y fácil manipulación, obteniendo prótesis con valores comparables a los de las prótesis procesadas en baño de agua. Sería de gran utilidad la existencia de un polímero para bases de dentaduras que sea polimerizado indistintamente por ambas técnicas y que resulte con propiedades satisfactorias.

El objetivo de este proyecto fue obtener poli(metil metacrilato) que polimerice tanto con la técnica en baño de agua como con energía de microondas, obteniendo un producto con propiedades que cumplan con los valores requeridos por la Norma No. 12 de la Asociación Dental Americana, la cual especifica las pruebas físicas que deben realizarse a las resinas acrílicas para bases de dentaduras.

Se sintetizó poli(metil metacrilato) (PMMA) en suspensión. Se realizó la caracterización; física: morfología, tamaño de partícula, porosidad, plasticidad de empaque, sorción de agua y solubilidad; química: análisis termogravimétrico, viscosimetría; y mecánica: deflexión transversa y módulo elástico. Las resinas acrílicas comerciales: Lucitone 199 (baño de agua) y Acron MC (microondas), se sometieron a las mismas pruebas para evaluar y comparar su comportamiento.

Se obtuvo PMMA en esferas con bordes regulares y tamaño de partícula promedio de 78 μm . En el análisis químico se presentan átomos de C, O, Si y S en los polímeros evaluados. El mayor peso molecular viscosimétrico lo obtuvo el PMMA Experimental. No existió diferencia significativa en los valores de deflexión transversa registrados a 34 y 49 N. El uso de aditivos para la pigmentación del PMMA aumentó el módulo elástico al polimerizarlo en baño de agua, y lo disminuyó al polimerizarlo con energía de microondas. El PMMA pigmentado polimerizado en baño de agua y con microondas presentó menor porcentaje de porosidad que Acron MC y Lucitone 199.

Con la polimerización en suspensión se obtuvo PMMA adecuado para elaborar bases de dentaduras. El PMMA Experimental en las propiedades físicas, químicas y mecánicas presenta valores comparables a los de las resinas acrílicas comerciales de uso en Odontología, por lo que concluimos que se obtuvo un material mejorado, debido a que el PMMA Experimental se puede polimerizar con ambas técnicas obteniendo resultados que cumplen con las pruebas físicas.

ABSTRACT

Nowadays poly (methyl methacrylate) (PMMA) acrylic resin is the most useful material for denture bases. Prostheses with optimal physical properties are obtained with water bath polymerization, despite the increased time spent in the technique. The microwave polymerization offers advantages such as reduction of the processing time and easy handling technique, obtaining comparable prostheses to those polymerized with water bath. It would be very useful to count with a denture base polymer that is polymerized indiscriminately by both techniques resulting in satisfactory properties.

The objective of this project was to develop poly (methyl methacrylate) which might be cured using both; the technique in water bath and by microwave, obtaining a product with satisfactory physical-chemical properties, which fulfils the required values for the Standard No. 12 of the American Dental Association, which specifies the physical evidence that must be made to the acrylic resin for dentures bases.

The PMMA was synthesized in suspension. The characterization was performed; physically: morphology, particle size, porosity, solubility and water sorption; chemically: thermogravimetric analysis, viscosity and mechanical: transverse deflection and elastic modulus.

With the suspension polymerization, PMMA was obtained with regular particle size average of 78 μm . In the chemical analysis are atoms of C, O and S in the three polymers evaluated. The higher viscosimetric molecular weight was for the Experimental PMMA. There was no significant difference in the values of transverse deflection recorded at 34 and 49 N. The use of additives for the pigmentation of PMMA increased the elastic modulus when polymerized in water bath, but it decreased when polymerized with microwave energy. The pigmented PMMA polymerized in water bath and with microwave energy obtained lower percentage of porosity of the valuated PMMA.

The synthesized PMMA is suitable for developing denture bases. The PMMA in the physical, chemical and mechanical tests presented comparable values to those of the specified in ADA No. 12 and with the commercial acrylic resins, so we concluded that there was an improved material, because the PMMA can be polymerized with optimal physical properties.

INTRODUCCIÓN

De acuerdo a estudios realizados por la Secretaría de Salud en México, dentro de la población mayor de 60 años, se calcula que hay un 40% de pacientes desdentados, los cuales requieren de la elaboración de prótesis.¹

A lo largo de la historia en la fabricación de las bases para dentaduras, se han empleado varios materiales, entre ellos madera, hueso, marfil, cerámica, metales, resinas, etc. La selección de los distintos materiales específicos se ha basado en la biocompatibilidad, disponibilidad, costo, propiedades físicas, cualidades estéticas y características de manipulación.²

El poli(metil metacrilato) (PMMA) es la resina acrílica más utilizada para la elaboración de bases de dentaduras; aproximadamente el 95% de las prótesis dentales se fabrican con estas resinas termopolimerizables.^{2,3,4}

Comercialmente, las resinas acrílicas se encuentran en una presentación de polvo-líquido (monómero-polímero); el polvo de PMMA tiene un peso molecular de 1×10^6 g/mol y un tamaño de partícula promedio entre 50 y 90 μm , el cual es mezclado con monómero de metil metacrilato (MMA) en una proporción en volumen de 3:1.^{2,5,6} Esta mezcla es polimerizada en baño de agua (60 a 70°C) durante 90 minutos.⁷ Para llevar a cabo la polimerización, se utiliza un iniciador, por lo general, peróxido de benzoilo, el cual, es agregado en el polvo; dicho iniciador, se descompone en este intervalo de temperatura y da inicio a la polimerización.^{2,8}

Para mejorar el comportamiento para la preparación de las bases de dentaduras, han surgido diversas modificaciones en las resinas acrílicas.. En este contexto, la técnica de polimerizado por energía de microondas fue introducida en 1968 por Nishii⁸ e investigada posteriormente por diversos autores, con dicha técnica son suficientes 3 minutos de polimerizado con microondas para obtener bases de dentaduras con propiedades físicas satisfactorias.^{4,9-16,17}

La técnica de polimerización con microondas actualmente es un método comercial de gran aceptación para elaborar bases de dentaduras, por lo que los fabricantes de resinas acrílicas han hecho modificaciones en sus productos para ser utilizados con microondas, debido a que esta técnica permite la elaboración de dentaduras en menor tiempo y con propiedades físicas y mecánicas deseables.^{4,17,18}

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Existe gran demanda en el uso de PMMA termopolimerizable para la elaboración de bases de dentaduras, debido a que en la población mexicana el 40% son desdentados.¹ Hay dos técnicas de procesado para la elaboración de bases de dentaduras: la polimerización en baño de agua y la polimerización con microondas.⁴ Cada técnica utiliza un producto comercial a base de PMMA distinto a su fabricación y no se recomienda utilizar el producto comercial fabricado para la técnica en baño de agua, para la polimerización con microondas; debido a que la porosidad aumenta.¹² En la práctica general se sigue polimerizando con microondas el producto comercial indicado para baño de agua, por rapidez y facilidad de la técnica, a pesar de que se sacrifica la calidad del producto. Por lo que es importante desarrollar una molécula de PMMA que pueda polimerizarse indistintamente en baño de agua o con energía de microondas sin menoscabo de sus propiedades, y nos planteamos: ¿Cómo se desarrolla la molécula de PMMA para bases de dentaduras con base en la Norma No. 12 de la Asociación Dental Americana (ADA)¹⁹? ¿Cual será el efecto que tiene el proceso de síntesis para la obtención del polvo de PMMA? ¿Cual será el efecto de la copolímeros del PMMA? ¿Cual será el efecto de los pigmentos en el polvo de PMMA?

Es de importancia llevar a cabo la caracterización físico-química del material desarrollado debido a que los datos que arroje el análisis permitirá conocer su composición química, forma y tamaño de partículas, así como su comportamiento ante el aumento de temperatura.

JUSTIFICACIÓN

En México, dentro de la población mayor de 60 años, se considera que el 40% requiere del uso prótesis dentales.¹

Actualmente el material de mayor uso para elaborar bases de dentaduras es el poli(metil metacrilato) (PMMA), el cual puede ser procesado utilizando diversas técnicas. Este polímero se ha comprobado en varios estudios su alto grado de biocompatibilidad lo que asegura su buen desempeño clínico.^{2,5,20,21,22}

El procesado térmico por compresión del PMMA es una de las formas de polimerización mayor uso en el ámbito Odontológico para la elaboración de bases de dentaduras.^{23,24} La polimerización de las bases de dentaduras puede realizarse por dos técnicas diferentes que son: en baño de agua caliente (convencional) o utilizando la energía de microondas.

Utilizar la técnica con microondas ofrece ventajas sobre la polimerización convencional debido a que reduce el tiempo de polimerizado de las bases de dentaduras a solo 3 minutos de exposición a la energía de microondas.^{4,17,25-28} A diferencia de utilizar una técnica de baño de agua, la cual requiere de dos horas de mantenimiento de la resina acrílica en agua caliente para su polimerización.

Comercialmente existen productos diferentes para cada una de éstas técnicas de polimerizado, sin embargo muchos operadores dentales han utilizado el material que debe polimerizarse en baño de agua en el horno de microondas para reducir el tiempo de trabajo que requiere la polimerización convencional, obteniendo una prótesis de deficiente calidad, principalmente debido a la presencia de porosidad.

Industrialmente el poli(metil metacrilato) proviene de importación, lo cual hace una desventaja para el mercado nacional, debido a que se incrementa el costo del producto comercial. Una forma de contribuir en esta parte del campo de los Materiales Dentales en México es sintetizar poli(metil metacrilato) con propiedades que cumplan con lo requerido para ser utilizado para elaborar bases de dentaduras.

Diversas técnicas de polimerización se utilizan para sintetizar PMMA, sin embargo, con la polimerización en suspensión se obtienen partículas esféricas de tamaño entre 50 y 250 μm que pueden lavarse fácilmente,^{29,30} lo cual entra en el rango del tamaño de partícula de los polímeros para elaborar bases de dentaduras que es de 50 a 90 μm .⁶

La caracterización del PMMA se lleva a cabo con microscopía para conocer el tamaño, composición química y morfología de las partículas, el análisis termogravimétrico permite conocer el comportamiento de los polímero frente a la temperatura, y la viscosimetría es una técnica de fácil elaboración para calcular el peso molecular viscosimétrico de los polímeros.

La Norma No. 12 de la Asociación Dental Americana,¹⁹ especifica las pruebas físicas a las que se someten las resinas acrílicas para bases de dentaduras, y estipula los valores requeridos para cada prueba.

Copolimerizar el PMMA permite modificar las propiedades físicas del material,³¹ las cuales también tienen variaciones al tamizar y separa las partículas del PMMA por tamaño y al agregar diferentes aditivos en su formulación.

Debido a lo anterior, en este proyecto se propone la obtención de poli(metacrilato de metilo) termopolimerizable para realizar bases de dentaduras por la técnica de compresión y que utilizando el mismo material se pueda polimerizar tanto con la técnica de baño de agua como con microondas, además de estudiar el efecto de las diferentes copolimerizaciones del PMMA en las propiedades físicas de las resinas para bases de dentaduras.

HIPÓTESIS

La molécula de poli(metil metacrilato) que se desarrollará a partir de monómero de metil metacrilato cumplirá con las características físicas indicadas para ser utilizada en la elaboración de bases de dentaduras procesada tanto por la técnica de baño de agua como por microondas .

OBJETIVO GENERAL

Obtener una molécula experimental de poli(metil metacrilato) termopolimerizable para uso en la elaboración de bases de dentaduras que cumpla con valores requeridos en las pruebas físicas de la Norma No. 12 de la ADA, procesada tanto por la técnica de baño de agua como por microondas .

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Utilizar las técnicas de polimerización en emulsión y suspensión para obtener partículas esféricas (50-90 μm de diámetro) de PMMA
2. Obtener partículas poliméricas con peso molecular viscosimétrico cercano a 1×10^6 g/mol.
3. Polimerizar la resina acrílica desarrollada con las técnicas en baño de agua y con energía de microondas para evaluar las propiedades en flexión, comportamiento térmico, porosidad, sorción de agua, solubilidad y plasticidad de empaque.
4. Evaluar las propiedades físico-químicas de dos resinas acrílicas comerciales Lucitone 199 y Acron MC.
5. Polimerizar Acron MC (específico para microondas) en baño de agua, y polimerizar Lucitone 199 (específico para baño de agua) con microondas y evaluar deflexión transversa, módulo elástico y porosidad.
6. Copolimerizar MMA con acrilato de etilo, ftalato de dibutilo y dimetacrilato de etilenglicol para evaluar tamaño de partícula, morfología, análisis químico, deflexión transversa, módulo elástico y porosidad.
7. Obtener valores de deflexión de máximo 2.5 mm al aplicar a las muestras una carga de 34 N, y de mínimo 2.0 mm y máximo 5.5 mm al aplicar a las muestras una carga de 49 N. Valores de acuerdo a la Norma No. 12 de la ADA-
8. Obtener resinas polimerizadas libres de poros visibles con microscopía óptica y que presenten porcentaje de porosidad menor a 11%.
9. Obtener valores de sorción de agua y solubilidad menores a 0.8 mg/cm^2 y 0.04 mg/cm^2 respectivamente. Valores de acuerdo a la Norma No. 12 de la ADA.
10. Obtener valores de plasticidad de empaque superiores a 0.5 mm. Valores de acuerdo a la Norma No. 12 de la ADA.
11. Evaluar la influencia de la separación de PMMA por tamaño de partículas en la deflexión transversa, módulo elástico y porosidad.
12. Pigmentar con óxidos metálicos el polímero desarrollado y someterlo a las pruebas de tamaño de partícula, morfología, análisis químico, peso molecular, comportamiento en flexión, plasticidad de empaque, sorción de agua, solubilidad y porosidad.

CAPÍTULO I

Biomateriales

Biomateriales, es un término utilizado para los materiales que constituyen parte o la totalidad de implantes médicos, aparatos extracorporales e instrumentos que se utilizan en medicina, cirugía, odontología, medicina veterinaria, así como en algunos aspectos del cuidado de los pacientes. Los Institutos de la Salud (NIH) definen un biomaterial, como cualquier sustancia (que no sean drogas) o material o combinación de éstos, de origen natural o sintético, que pueda ser utilizado como un todo o como parte de un sistema que trata, aumenta, o sustituye cualquier tejido, órgano o función del cuerpo.²²

Los biomateriales por lo general no intentan tener un efecto terapéutico al igual que los fármacos, pero tienen que ser “biológicamente neutros”, no deben provocar reacciones adversas en los tejidos con los que se encuentren en contacto, por tal motivo se procura elaborar biomateriales inertes.³²

En 1987 la Sociedad Europea de Biomateriales definió el término biocompatibilidad como la habilidad de un material de actuar con una adecuada respuesta al huésped, en una aplicación específica.

Los materiales y dispositivos de fabricación artificial que se encuentren en contacto con los tejidos y los líquidos corporales, como requisito fundamental deben ser compatibles, para que un procedimiento odontológico se desenvuelva correctamente sin afectar al huésped. La biotecnología desarrolla materiales que funcionan intraoralmente considerando las propiedades físicas, los aspectos estéticos y funcionales del mismo, además de su compatibilidad biológica.³³

Biomateriales poliméricos.

Los polímeros son materiales muy utilizados en aplicaciones biomédicas. Son los materiales de elección de los dispositivos cardiovasculares, en la elaboración de prótesis dentales removibles, así como para la sustitución y el aumento de los diversos tejidos blandos.^{22,33}

Di y mono metacrilatos forman parte de numerosos materiales de uso en Odontología restaurativa, incluyendo resinas compuestas, sistemas adhesivos, selladores de fisuras, materiales utilizados para elaborar coronas, resinas acrílicas de PMMA para bases de dentaduras y para reparación de prótesis, acondicionadores de tejidos, restauraciones temporales o provisionales, cementos, etc. Los dimetacrilatos presentan mínima toxicidad;^{21,34-36} debido a que son insolubles cuando se encuentran polimerizados y la cantidad de material que logra desprenderse después de algunas semanas es insignificante.³⁵

Prótesis dentales totales

La pérdida de órganos dentarios es debido a diversas causas, las más frecuentes son enfermedades con gran prevalencia como la caries y la enfermedad periodontal. Otras causas son los traumatismos y las tumoraciones. Pueden faltar órganos dentarios por no existir su formación (agenesia) o falta de erupción (inclusión dentaria).

La pérdida de los órganos dentarios lleva como consecuencia un déficit en la eficacia del habla, de la función masticatoria, provocando problemas tanto funcionales como orgánicos. Algunas enfermedades digestivas requieren una masticación correcta, por ello, es recomendable sustituir los dientes perdidos.

La pérdida de uno o más dientes causa una posible desorganización de las arcadas dentarias, con posibles consecuencias como trastornos de la articulación temporomandibular (ATM).

Un paciente desdentado total es aquel que carece de todos dientes y su tratamiento es utilizar prótesis completas (dentaduras). (Figura 1)

Las prótesis dentales son instrumentos o aparatos, cuya misión es la de suplir los dientes perdidos, para restablecer la función masticatoria. También contribuyen a mejorar la estética del paciente, ya que la falta de dientes produce hundimientos de partes blandas de la boca y en muchas personas produce un efecto antiestético marcado.

Las prótesis removibles son aquellas que el paciente puede retirar de la boca cuando quiera, a diferencia de las prótesis fijas que el paciente no se las puede quitar.

El soporte de las dentaduras se basa en el contacto directo con la mucosa bucal y la retención se logra con la tensión superficial de la saliva, fuerza que sujeta las prótesis.

La estabilidad de la prótesis depende de varios factores, ya que no todos los pacientes consiguen llevar la prótesis de forma confortable y con buen funcionamiento.

1. Forma y morfología de las arcadas dentarias: a mejor estado óseo, mejor soporte de la prótesis.
2. Musculatura e inserciones musculares: muchas veces las fuerzas musculares hacen expulsiva a la prótesis, lo cual resulta en la incomodidad para el paciente de que se desalojen las prótesis con los movimientos del habla y la masticación.
3. Factores psicológicos: algunos pacientes no soportan la idea de llevar prótesis removibles, y a mayor edad, es más difícil el hecho de acostumbrarse a utilizar una prótesis.

4. Prótesis mal equilibradas, defectos de construcción: si no se siguen las instrucciones del fabricante para manipular los materiales al elaborar las prótesis se producen prótesis con deficiencias en la estabilidad dimensional.
5. Enfermedades de la boca: síndrome de boca ardiente, sequedad bucal, acumulación bacteriana, proliferación de candida albicans, son factores que pueden ocurrir en los pacientes portadores de prótesis.
6. Alergias a los materiales de la prótesis: diversos componentes del polímero o el monómero, técnicas inadecuadas de procesado, inadecuado manejo de los materiales en el laboratorio al elaborar las prótesis, pueden causar reacciones alérgicas en algunos pacientes. Es recomendable mantener las prótesis en agua durante 17 horas previo a su colocación en el paciente, debido a que así se elimina el monómero residual que exista en el interior de la prótesis, disminuyendo el riesgo de provocar una reacción alérgica.

Se han perfeccionado las técnicas para elaborar prótesis totales, durante años ha prevalecido la técnica de hacer una prótesis equilibrada, es decir contactos dentarios en ambos lados durante la masticación, es la técnica más aceptada de todas las usadas y aún está en vigor el concepto de bibalaceada. Por lo tanto, hasta la aparición de los implantes, ha sido largo el camino para mantener una prótesis completa sujeta y estable en la boca.³⁷ (Figura 1)



Figura 1. a) *Paciente desdentado total.* b) *Paciente con prótesis totales superior e inferior colocadas en boca.* c) *Contactos dentarios entre ambas arcadas.*

Las dentaduras completas ejercen presiones que deben ser biológicamente compatibles con los tejidos blandos de soporte. El uso de las dentaduras completas es causa de alteración de la mucosa de soporte, causando inflamación, esta patología puede acelerar el proceso de resorción ósea.³⁸ Estos aparatos protésicos deben estar diseñados de tal manera que tengan la extensión y adaptación adecuada a los tejidos de soporte, de manera que cumplan con los factores de funcionalismo protésico: soporte, retención y estabilidad.³⁹ Así mismo es indispensable que se cumpla con los objetivos fundamentales de un buen tratamiento protésico, como son la función y la estética.

Es necesario asegurar la salud hística de los tejidos y para lograrlo se deben minimizar los efectos traumáticos que ocasiona el uso de dentaduras completas. Las dentaduras aplican presiones que desplazan los tejidos blandos y deforman el mucoperiostio, interfieren con la circulación de la sangre, nutrientes y metabolitos, pueden provocar inflamación y reabsorción ósea.³⁸ Para asegurar la salud de los tejidos de soporte es fundamental lograr que las bases de las dentaduras ejerzan presiones selectivas sobre los tejidos de soporte y que sean compatibles.

En la elaboración de las bases para las dentaduras los materiales de elección son las resinas acrílicas, las cuales se han empleado desde mediados de 1940 y cuyas propiedades físicas las hacen adecuadas para ese propósito.⁵ Son las más utilizadas debido a que cumplen con los requisitos de estabilidad, resistencia, durabilidad e insolubilidad en fluidos bucales, ausencia de sabor y olor, aspecto natural en color, fáciles de trabajar y reparar con exactitud. A pesar de esto se observan ciertas deficiencias en sus propiedades físicas luego de su procesamiento como son cambios dimensionales y porosidades, entre otros.⁴⁰

En 1937 Walter Wright introdujo en la Odontología las resinas acrílicas a base de PMMA de uso dental y hasta este momento es el material por excelencia para la elaboración de prótesis dentales.^{4,23,41-43}

La popularidad de las prótesis dentales a base de PMMA es debido a que es biocompatible,²⁰ al bajo costo del material, a la facilidad de la técnica de procesado por compresión y la simplicidad del equipo que requiere la técnica.⁴⁴

Los fabricantes han mejorado la calidad las resinas acrílicas añadiendo pigmentos y fibras de refuerzo para mejorar las propiedades mecánicas y la apariencia de las resinas al estar en contacto con la boca.^{5,43-46}

Las resinas acrílicas utilizadas para la elaboración de bases de dentaduras deben cumplir ciertos requisitos:

- a) Estabilidad de color después del procesado, tanto en el medio externo como dentro de la boca.
- b) Dar una apariencia natural de los tejidos bucales.
- c) Buena estabilidad dimensional.
- d) Superficie fácil de limpiar.

- e) Biocompatible.
- f) Resistencia suficiente para soportar las cargas masticatorias.
- g) No ser soluble en los fluidos bucales u otras sustancias que puedan encontrarse en la boca.
- h) Poder ser reparada.
- i) Fácil manipulación para su procesado.

Actualmente el material que cumple con estos requisitos es el poli(metacrilato de metilo), por ello es el más utilizado en la elaboración de bases de dentaduras.⁵

Reacciones alérgicas de las prótesis totales

La selección y uso de los materiales dentales se basa en los supuestos de que los beneficios de su uso superan los riesgos biológicos. Sin embargo, siempre existe la posibilidad de que algún paciente experimente efectos adversos durante el tratamiento dental. Los dos principales efectos biológicos son alergias y efectos tóxicos. Las rutas principales por las que los agentes tóxicos entran en el cuerpo son a través del tracto gastrointestinal, los pulmones, la ruta parenteral y la piel.⁴⁷

Desde el punto de vista teórico, la irritación química del PMMA se presenta por los componentes del polímero, monómero residual, peróxido de benzoilo, hidroquinona, colorante o una reacción producto de algún componente de la base de la prótesis y su medio.^{5,48,49}

Se han reportado algunas reacciones alérgicas al PMMA, debido a la presencia de monómero residual en las prótesis, el monómero de metil metacrilato sale de las dentaduras y se difunde a través de los tejidos orales adyacentes, lo que puede resultar en irritación y reacciones alérgicas incluyendo sensación de "boca ardorosa".⁵⁰ Sin embargo, la cantidad de monómero residual que se encuentra en una prótesis bien procesada (siguiendo las instrucciones del fabricante) es cercana a 0.5%, lo cual no es causante de alguna reacción de hipersensibilidad.^{5,48,49}

Una técnica analítica adecuada es necesaria para la determinación rutinaria de MMA en PMMA. La valoración con Bromo, espectrofotometría de infrarrojo (IR), cromatografía líquida de alta presión (HPLC) y más comúnmente la cromatografía de gases (GC) son las técnicas utilizadas para determinar la cantidad de MMA presente en las resinas acrílicas a base de PMMA.²⁹

CAPÍTULO II

Polimerización

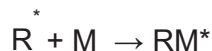
La polimerización se produce a través de una serie de reacciones químicas por las cuales se forma una macromolécula o polímero a partir de una gran cantidad de moléculas simples conocidas como monómeros. Gran cantidad de moléculas de bajo peso molecular forman una molécula de elevado peso molecular.

El compuesto formado por estas grandes moléculas se denomina polímero (del griego *poli + meros*, muchas partes). El compuesto simple con el que se hacen los polímeros se conoce como monómero.

La polimerización en cadena se lleva a cabo por la ruptura del doble enlace de la molécula de monómero. Los polímeros sintetizados a partir de la apertura de un único doble enlace del monómero, reciben el nombre de polímeros vinílicos. La polimerización debe contar con una pequeña cantidad de iniciador, entre los más comunes se encuentran los peróxidos, que se descomponen para generar radicales libres.

En una reacción en cadena se distinguen tres etapas principales: iniciación, propagación y terminación.

Iniciación: Consiste en la adición de un iniciador (R) de la reacción, al monómero (M).

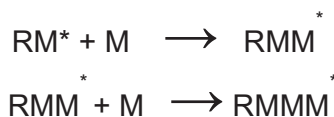


Esta etapa requiere de la formación de radicales libres reactivos que puedan adicionarse al monómero en la etapa de propagación. Los radicales libres pueden generarse por descomposición de un iniciador o por la autodescomposición de la molécula de monómero. Las formas de descomposición tanto del iniciador, como del monómero pueden darse por múltiples vías, tanto térmicas como fotoquímicas, etc.

Una vez generados los radicales libres (R) procedentes de la descomposición del iniciador, se procede al ataque del radical libre al monómero.

Lo importante de la etapa de iniciación de los monómeros vinílicos, es que la actividad radical pasa a estar localizada en el carbono de la unidad monomérica que contenía el doble enlace. Este centro activo monomérico es el que ataca de nuevo al monómero en las sucesivas etapas de propagación.

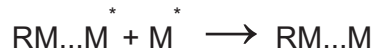
Propagación: Comienza con la adición del monómero (M) a la especie activa (RM*), para dar RMM*, y continúa repitiéndose el mismo proceso donde más monómeros se van adicionando a la especie activa.



Después de esta adición, el centro activo radical sigue estando localizado en donde anteriormente estaba localizado el doble enlace de la unidad monomérica, de manera que es susceptible de poder atacar a otra molécula de monómero adicionándola a la cadena en formación.

Como consecuencia de las adiciones sucesivas, la cadena polimérica va creciendo en el extremo donde se encuentra situado el centro activo propagador, hasta que dicho centro se desactiva en la etapa final de terminación.

Terminación: Este proceso continúa hasta que las especies se desactivan.



La actividad del centro propagador se puede perder debido a que se unen dos centros activos de dos cadenas poliméricas crecientes o bien por la interacción de alguna sustancia que ceda un halógeno o un hidrógeno al carbono activo de la cadena polimérica. A esta sustancia se le llama agente de transferencia.

La polimerización por adición del metacrilato de metilo (Figura 2), se debe a la producción de radicales libres a partir de la apertura de dobles enlaces.⁴¹

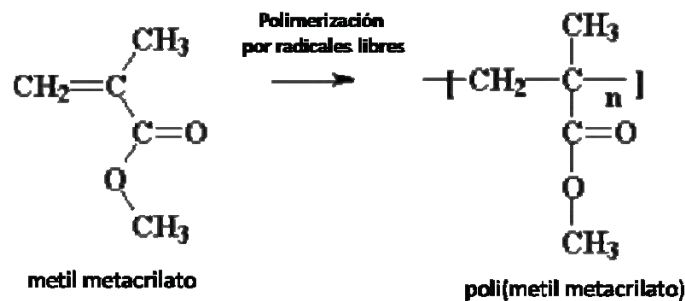


Figura 2. Fórmula desarrollada del metil metacrilato y polimetilmetacrilato.

Copolímeros

La copolimerización es la reacción química que une dos o más monómeros diferentes. Esta combinación de monómeros tiene el objetivo de modificar las propiedades de los monómeros o polímeros originales.

Existen diferentes formas de secuencia de copolímeros.

Los copolímeros al azar son monómeros unidos en una secuencia desordenada a lo largo de la cadena del polímero. El copolímero alternado se forma con monómeros unidos de manera alternada. La formación de copolímeros en bloque se lleva a cabo cuando una secuencia de un tipo de monómero forma tramos más o menos largos seguidos de un tramo de otro tipo de monómero. El copolímero en injerto se forma cuando la cadena principal del polímero está formado por unidades de un mismo monómero, mientras que un monómero diferente forma parte de las ramificaciones laterales.

En particular los copolímeros formados por tres monómeros diferentes se denominan terpolímeros.

Aunque la formación de un copolímero depende de muchos factores, tales como la naturaleza del solvente utilizado, tipo y concentración de iniciador, temperatura y tiempo de polimerización, condiciones experimentales, etc., el factor que influye principalmente en la reacción de copolimerización es la naturaleza de los monómeros empleados. Resulta muy importante estudiar la forma en que interactúan ambos monómeros y las posibilidades que tienen cada uno de ellos de acoplarse a otro monómero de diferente naturaleza para formar un copolímero.⁴¹

Resinas acrílicas termopolimerizables

Generalmente se presentan en polvo y líquido:

El polvo es un polímero de polimetacrilato de metilo (PMMA) en forma de pequeñas partículas esféricas, que polimeriza a partir de su inclusión en el monómero. Tienen como iniciador el peróxido de benzoilo en cantidades de 0.1 a 0.5%^{5,51}

El líquido, es monómero de metacrilato de metilo (MMA) puro con una pequeña cantidad de hidroquinona (0.006%), puede contener un plastificante como ftalato de dibutilo en un máximo de 10%.^{3,4}

Algunas resinas acrílicas para dentaduras contienen un agente de cadenas cruzadas, como el dimetacrilato de etilenglicol.^{52,53} Las cadenas cruzadas producen puentes entre las macromoléculas lineales y permite formar una red tridimensional que mejora algunas propiedades como la resistencia, solubilidad y sorción de agua de las resinas acrílicas.^{3,4,5}

El PMMA es el material más utilizado para elaborar bases de dentaduras, la principal técnica de moldeo es por compresión y posterior polimerización en baño de agua.²³ Con los avances en la ciencia de polímeros, nuevas técnicas de polimerización de las resinas acrílicas han sido introducidas, como la activación con microondas.⁴

Técnica convencional (baño de agua)

Para elaborar bases de dentaduras de forma convencional, se mezclan el monómero de MMA y el polímero de PMMA de la resina acrílica, cuando la mezcla se encuentre en estado plástico, se coloca en un molde de bronce (mufla) que dentro contiene el espacio para colocar la mezcla de la resina acrílica, se cierra la mufla, se prensa y se introduce en una olla de calentamiento con agua para llevar a cabo la polimerización de la resina.

Dos ciclos de polimerización de temperatura y tiempo para los materiales de bases de dentaduras de resina acrílica se pueden usar: rápido y lento

Un ciclo de polimerización rápido es de 90 minutos a 75°C seguido de 1 hora en ebullición.

Un ciclo de polimerizado lento es de 9 horas en agua a 74°C. Teóricamente, el ciclo lento produce menos contracción de polimerización, pero las diferencias son tan pequeñas que no tienen importancia clínica, ya que los dos métodos producen dentaduras satisfactorias.

Al término del ciclo de polimerización, las muflas con su prensa se retiran del agua y se dejan enfriar.

Si se siguen las especificaciones de manipulación de cada fabricante, se puede esperar que el material de base muestre un mínimo cambio dimensional y porosidad.⁵⁴

Es necesario que la temperatura se incremente por arriba de 60°C para que las moléculas de la mezcla de la resina acrílica, se descompongan, formen radicales libres y así la reacción en cadena se propague hasta concluir el proceso de polimerización.⁵ El punto de ebullición del monómero (100.8°C) es un poco superior al del agua;^{5,42} por lo que el efecto de la elevación de la temperatura a más de 100°C durante la polimerización de la resina acrílica es producir porosidad en las partes gruesas de la prótesis que se está procesando, resultando una prótesis menos resistente a la flexión y con mayor riesgo de acumulación bacteriana.⁵

Técnica con microondas

Muchas técnicas de procesado han sido propuestas para simplificar la técnica de polimerización convencional y para reducir el tiempo de producción de las dentaduras.¹⁷ El uso de energía de microondas para polimerizar MMA fue reportado por Nishii, en 1968.²⁵⁻²⁸

La polimerización completa de las bases de dentaduras se puede lograr usando energía de microondas durante 3 minutos a 500 W, con dicha técnica no se producen burbujas de aire, a pesar del rápido polimerizado. La polimerización se lleva a cabo porque las moléculas del monómero se mueven debido al calor producido por la alta frecuencia electromagnética del campo dentro del horno de microondas. En teoría las reacciones en cadena continúan con la evolución de calor hasta que todo el monómero se convierte en polímero. Las reacciones en cadena terminan por acoplamiento directo o por intercambio de átomos de hidrógeno de una cadena de crecimiento a otra. El procesado con microondas ha sido propuesto para simplificar la técnica de polimerización convencional al elaborar bases de dentaduras de PMMA, con la que se reduce el tiempo de procesado y obteniendo propiedades comparables con las de las resinas acrílicas convencionales procesadas en baño de agua.^{55,56}

Kimura et al.,¹⁸ utilizaron diferentes tiempos y potencias en el horno de microondas y constataron una reducción en el tiempo de polimerizado de las resinas acrílicas, observaron que la adaptación de la base de las prótesis totales fue superior a la de las prótesis polimerizadas en baño de agua, cuando se utilizó un ciclo de polimerizado de 3 minutos a 500 W.

De acuerdo a Vallitu⁵⁷ y Oliveti,⁵⁸ las bases de dentaduras polimerizadas con energía de microondas presentan menor contenido de monómero residual, comparadas con la cantidad que presentan las bases tradicionales termopolimerizadas en baño de agua, además de que estos materiales no incluye porosidades.

Pérez et al, en 2007 comprobaron que las resinas polimerizadas con microondas ofrecen mejores resultados que las resinas polimerizadas en baño de agua (convencional), en cuanto a la presión ejercida por las bases sobre la zona de soporte mucoso, sin embargo la diferencia entre los grupos no fue significativa.⁵⁹

Interacción monómero-polímero

La función del monómero en el polímero de bajo peso molecular es producir una disolución parcial del polvo para obtener una masa plástica que pueda colocarse en un molde y ser polimerizado para la obtención de las bases de dentaduras. Esta plastificación se efectúa por la disolución del polvo en el líquido. Durante la interacción física del monómero (líquido) y el polímero (polvo) se identifican cuatro periodos:

PERIODO 1: El polímero de bajo peso molecular se ablanda de manera gradual en presencia del monómero (arenosa) y forma una masa sin cohesión.

PERIODO 2: El polímero se dispersa en el monómero. Este periodo se caracteriza por ser una mezcla fibrosa y pegajosa al tacto.

PERIODO 3: A medida que el monómero se difunde, se satura de polímero y la mezcla se torna blanda y pastosa. Ya no es pegajosa y no se adhiere a las paredes del frasco que contiene la mezcla. Esta masa se compone de partículas de polvo no disueltas suspendidas en una matriz plástica de monómero/polímero disuelto. A este período se le denomina estado plástico; estado durante el cual la mezcla se empaca en el molde.

PERIODO 4: El monómero desaparece por evaporación y por penetración en el polímero. La masa se hace cohesiva y elástica.²⁰

Relación monómero-polímero

La proporción adecuada monómero-polímero es de considerable importancia para la estructura final de la resina acrílica. Cuanto más polímero se utilice, menor será el tiempo de reacción, y la contracción de la resina será menor. Pero se tiene que utilizar monómero suficiente para mojar bien cada partícula del polímero y lograr una mezcla homogénea. Se concluye que los componentes de polvo y líquido se mezclan de tal manera que la masa que se produzca tendrá un equilibrio apropiado de monómero-polímero. Si no se obtiene la combinación adecuada, la prótesis tendrá menor resistencia a la flexión, mayor cantidad de poros y deficiente estabilidad de color.²⁰

Propiedades de las resinas acrílicas termopolimerizables

Contracción por polimerización

La contracción por polimerización que sufren las bases de dentaduras después de ser polimerizadas es de aproximadamente 21%. Cuando se mezcla una resina acrílica, termopolimerizable convencional, con la proporción adecuada de polímero-monómero, la contracción por polimerización que se calcula es de cerca de 8%.⁶⁰

Rigidez y resistencia

Las prótesis no deben distorsionarse de forma significativa bajo las cargas masticatorias. El acrílico tiene un módulo de elasticidad relativamente bajo (3.5 GPa) y por lo tanto la base de la prótesis no debe elaborarse con un espesor inferior a 1 mm, ya que reducir este espesor para favorecer la comodidad del paciente nos lleva a elaborar prótesis con aumento de flexibilidad, lo cual conduce a la concentración local de cargas y a la reabsorción localizada y acelerada del reborde residual (hueso de soporte de la prótesis), debido a que las fuerzas de masticación no serían soportadas por la prótesis sino pasarían directamente al hueso alveolar.

La fractura por fatiga, es el resultado de la flexión constante a lo largo de la zona más débil de la base de la prótesis, fenómeno con mayor probabilidad de ocurrir en prótesis con grosores inadecuados.⁶¹

Estética

Las propiedades estéticas de los polímeros acrílicos para bases de prótesis son buenas. El poli(metacrilato de metilo) es transparente, lo cual facilita la obtención de un color compatible con las estructuras orales mediante la incorporación de pigmentos rosados, siendo estable esta coloración.^{5,62}

Densidad

Es importante que los acrílicos para bases de prótesis presenten baja densidad (1.18 g/cm³) para que no pesen demasiado las prótesis.^{7,63}

Especificaciones de la norma No. 12 de la A.D.A.

Los materiales dentales consisten en un grupo heterogéneo de sustancias naturales y sintéticas, incluyendo aleaciones, polímeros y cerámicas. Las normas que especifican las pruebas de los materiales dentales en general, se han limitado a evaluaciones de las propiedades físicas y químicas. El sistema de normas más grande y antiguo es la American Dental Association (ADA). Los programas de pruebas para los materiales dentales están basados en normas establecidas por las organizaciones internacionales de normas, como el American National Standards Institute (ANSI) y el International Organization for Standardization (ISO). Hasta ahora, los requerimientos físicos y químicos para los materiales dentales se han especificado en base a las experiencias de su uso en el área clínica.³²

La Norma No. 12 de la Asociación Dental Americana (ADA) "Physical properties of acrylic resins for denture bases"¹⁹ especifica las pruebas a realizar para las resinas acrílicas para bases de dentaduras.

Sorción de agua y solubilidad

Las moléculas de agua tienen tendencia a penetrar en los sólidos poliméricos,⁶⁴ el poli(metacrilato de metilo) absorbe agua con lentitud durante cierto tiempo. Se estima que la resina acrílica se expande de manera lineal al 0.23% por cada 1% de aumento de peso por agua absorbida.²

Como la difusión de agua dentro de la resina acrílica separa las moléculas, éstas se tornan más móviles liberando tensiones intermoleculares, produciendo relajación molecular y posible cambio en la forma de la prótesis; fenómeno que si se presenta continuamente en el material puede causar deformación permanente en él.⁵

La presencia de esta cantidad de agua en la resina influye en las propiedades mecánicas de la prótesis, debido a que las moléculas de agua pueden actuar como plastificantes y aumentar la flexibilidad de la resina. La sorción de agua es acompañada por una expansión.⁶⁵ Cuando las resinas están húmedas son más flexibles y débiles en su resistencia la flexión que cuando están secas.^{29,66}

Conforme a la especificación No. 12 de la ADA,¹⁹ el aumento de peso de la resina durante la prueba de sorción de agua no debe ser mayor de 0.8 mg/cm^2 , para evitar cambios dimensionales en las prótesis, mal olor producido por la sorción de los fluidos orales y aumento en la acumulación microbiana en el interior de las prótesis.⁵

Las resinas acrílicas son virtualmente insolubles en los fluidos bucales. Sin embargo, son solubles en muchos solventes orgánicos, de manera que, aunque no se disuelven durante el uso normal hay que evitar el contacto con solventes cuando se limpian o guardan.

Reisbick²⁰ en 1982 realizó pruebas de sorción de agua y solubilidad; y menciona que la presencia de sorción se refleja clínicamente en el grado de expansión de las dentaduras. Sin embargo, como la solubilidad de las resinas es baja, el grado de solubilidad de las resinas acrílicas no parece afectar el rendimiento clínico de las dentaduras ni a los tejidos de los pacientes.

Para la prueba de solubilidad, la especificación No.12 de la ADA,¹⁹ dice que ésta pérdida de peso no debe ser mayor de 0.04 mg/cm², para evitar pérdida de material de la base de dentadura y evitar desajustes posteriores de la prótesis.

Translucidez

Idealmente, la base de una prótesis debe tener un aspecto natural, lo que implica que el polímero seleccionado puede ser pigmentado con facilidad y ser transparente o translúcido. Más aún, el aspecto no debe cambiar con el tiempo por pérdida de sustancia, ni por contaminación de la superficie.⁴⁸

Porosidad

De acuerdo a Tager⁶⁷ la porosidad es una propiedad de los sólidos que se relaciona con su estructura y es expresada por la presencia de huecos entre las partículas que forman la estructura de un sólido.

La porosidad en las resinas acrílicas continua siendo una característica indeseable del poli(metil metacrilato).²⁸

La presencia de poros en la resina acrílica para bases de dentaduras y la susceptibilidad a la sorción de agua, representa un riesgo de contaminación microbiana en el interior de la boca, especialmente producida por hongos, que puede derivar en una estomatitis protética. Son preferibles los materiales que hagan nula esta posibilidad,⁴⁸ por lo que la Norma No. 12 de la ADA especifica que las muestras de resina acrílica sometidas a esta prueba no deben presentar burbujas ni poros al ser vistas sin aumentos.¹⁹

La formación de porosidades en las resinas para bases de dentaduras a base de PMMA es un fenómeno complejo con origen multifactorial. La porosidad depende en parte del material y del método de polimerización utilizado.⁶⁸

Existen ventajas y desventajas al disminuir el tiempo necesario para la polimerización de las prótesis mediante la elevación de la temperatura. La ventaja es que el tiempo de procesado es menor, por otro lado, es aconsejable utilizar tiempos de polimerización largos para obtener prótesis de mejor calidad. La principal razón es que el ciclo de polimerización rápido presenta un mayor riesgo de presentar porosidades y menor estabilidad dimensional de la prótesis.

Si la resina es calentada de forma súbita al inicio de la polimerización, la evaporación del monómero produce porosidad, lo que disminuye la resistencia de la prótesis y aumenta la posibilidad de contaminación microbiana. Si la temperatura de polimerización aumenta lentamente, la resina alcanza alta temperatura cuando existe una cantidad menor de monómero que pueda evaporarse, disminuyendo el riesgo de aparición de poros.^{48,51,61}

Otra causa de porosidad es la falta de homogeneidad al momento de realizar la mezcla polímero-monómero y es probable que algunas partes de la mezcla contengan más monómero que otras. Este tipo de porosidad se reduce al asegurar la mayor homogeneidad posible en la mezcla y utilizando las proporciones adecuadas de ambos componentes.^{69,70}

Una tercera causa de porosidad se origina por la falta de presión adecuada de la mufla que contiene la resina acrílica durante la polimerización. Este tipo de porosidad puede ser tan abundante que le confiere a la resina polimerizada un color blanco en la superficie, por esta razón la resina que contiene pigmentos queda de un color más claro.⁵

Deflexión transversa

La deflexión transversa de un material es obtenida cuando una fuerza es aplicada en el centro de una muestra que se encuentra apoyada en dos soportes, también es llamada prueba de tres puntos y permite calcular el módulo de elástico, resistencia a la flexión, así como la deformación que sufre un material. Cuando se aplica una carga, la muestra se flexiona; la deformación resultante se manifiesta en la disminución de las dimensiones verticales (deformación por compresión) y el alargamiento de las dimensiones horizontales (deformación por tracción).⁵

La deflexión de las muestras sometidas a esta prueba debe cumplir con los valores que la Norma No. 12 de la A.D.A.¹⁹ requiere y que se muestran en la Tabla 1. La deflexión transversa es una prueba especialmente utilizada en resinas acrílicas para bases de dentaduras en las cuales una carga es aplicada durante los movimientos de la masticación. Esta prueba determina no solo la deflexión, sino también la cantidad de deformación que sufre el material.⁵

Tabla 1. Valores de Deflexión Transversa en base a la Norma No. 12 de la ADA.

Incremento de las cargas		Deflexión en mm.	
N	g	Min	Máx.
14.7-34.3	1,500-3,500	----	2.5
14.7-49.0	1,500- 5,000	2.0	5.5

Plasticidad de empaque

La plasticidad de empaque es una prueba que reproduce el comportamiento de la mezcla polímero-monómero en estado plástico al ser empaçado en el molde de yeso para elaborar las bases de dentaduras. Dicha mezcla debe de penetrar en los espacios interproximales de los dientes artificiales de las dentaduras para obtener mayor retención de los dientes y dar una apariencia natural de la prótesis formando papilas en forma de filo de cuchillo (Figura 3).

Las resinas acrílicas sometidas a la prueba de plasticidad de empaque que especifica la Norma No. 12 de la ADA¹⁹ deben penetrar en no menos de dos perforaciones de 0.75 mm de diámetro de un dado de bronce con una profundidad de no menos de 0.5 mm. Si no se cumple este valor, la fuerza de unión de los dientes de la prótesis y la base de la dentadura se encontraría disminuido, lo cual puede llevar al fracaso de las prótesis cuando los pacientes sufran desalajo de los dientes.⁵ La estética resultaría comprometida, debido a que una encía sana presenta terminación en forma de "V" (Figura 3) en la unión entre dos dientes, y si no se cumple el valor de plasticidad requerido las papilas tendrían apariencia achatada.

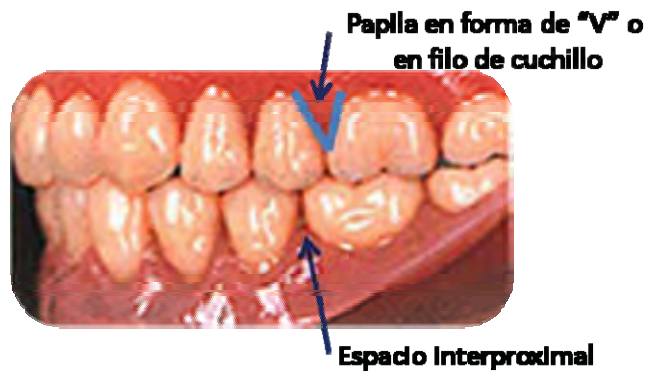


Figura 3. Localización de los espacios interproximales entre los dientes e indicación de la forma ideal de las papilas en la encía.

Síntesis de PMMA

La síntesis de polímeros consiste en unir cientos o miles de unidades de bajo peso molecular. El producto de estas reacciones comúnmente no es homogéneo, consiste en una mezcla de moléculas con diferentes pesos moleculares (una distribución de pesos moleculares alrededor de una media). Incluso cuando la síntesis implica la unión de unidades monoméricas diferentes, el producto resultante es una mezcla de macromoléculas con una distribución variada de los monómeros en las cadenas de polímero.

La polimerización por radicales libres puede llevarse a cabo por medio de diferentes técnicas: en masa, en solución, en suspensión y en emulsión.²⁹

Polimerización en masa

En este tipo de reacción, los únicos reactivos que se utilizan son el monómero y el peróxido como iniciador. La polimerización en masa es la técnica más simple en cuanto a formulación y equipo que se requiere, pero es la más difícil de controlar, particularmente cuando la reacción es altamente exotérmica.

Algunos otros problemas son la transferencia de calor que provoca que el conjunto monómero-polímero aumente la viscosidad, lo cual limita el uso de esta técnica para la producción comercial. En los casos en que el polímero es insoluble en el monómero, el polímero precipita y la viscosidad del medio no cambia apreciablemente.²⁹

El efecto de la agitación en la conversión del monómero y en la porosidad de las partículas se ha demostrado claramente en la polimerización en masa con los experimentos de Boissel y Fischer.³⁰ El polímero que se obtiene es muy semejante al de suspensión, pero con mayor pureza y tiene algunas ventajas en la adsorción de aditivos porque no está contaminado con alcohol polivinílico o cualquier surfactante. Sin embargo, debido al gran tamaño de sus partículas no se dispersa en los plastificantes.

Los principales usos de esta técnica de polimerización en masa son para formulaciones de polímeros de bajo peso molecular para uso en adhesivos, plastificantes, lubricantes aditivos.²⁹

Polimerización en solución

En esta polimerización se diluye el monómero con disolventes, empleando un disolvente adecuado se evitan los problemas derivados de la reacción exotérmica de polimerización, aunque por otra parte se crea el problema de la separación posterior del disolvente

La polimerización en solución permite una eficiente transferencia de calor. Los disolventes deben elegirse cuidadosamente o las reacciones de transferencia de cadena podrían limitar severamente el peso molecular. Un problema de dicha técnica es la eliminación completa del disolvente del polímero resultante. Esta técnica se utiliza ampliamente en aplicaciones donde la solución puede ser utilizada directamente, como con algunos adhesivos o pinturas a base de solventes.²⁹

Polimerización en emulsión

Goodyear Tire y Rubber Company en la década de 1920 desarrollaron la polimerización en emulsión, la cual utiliza agua como medio dispersante.²⁹ Liao et al.⁶⁰ en 2001 sintetizaron PMMA a través de una polimerización en emulsión en presencia de lauril sulfato de sodio, logrando la obtención de un polímero de alto peso molecular.

Con la polimerización en emulsión el monómero se dispersa en la fase acuosa por medio de un agente emulsificante como jabón o detergente.²⁹ La estabilización de las partículas durante la reacción se logra con el uso de un surfactante, el cual evita la sedimentación de las partículas.⁶⁶ El iniciador durante la fase acuosa es difundido dentro de las micelas del jabón y mezclado con las moléculas del monómero. El monómero utilizado en la reacción migra hacia las micelas y así la reacción continúa. La terminación de la polimerización ocurre por la combinación de radicales cuando un nuevo radical es difundido dentro de una micela. Debido a que solo un radical está presente en cada micela antes de la terminación, extremadamente altos pesos moleculares pueden ser obtenidos. Este tipo de polimerización se utiliza en la industria para la preparación de pinturas y adhesivos a gran escala.

Se distinguen varias etapas en la polimerización en emulsión:

Etapa I: Al adicionar un iniciador soluble en agua que se disocia a elevadas temperaturas, los radicales libres se generan en la fase acuosa y se difunden paulatinamente dentro de las micelas. Esto se debe a que el monómero es insoluble y se encuentra más cómodo en el medio creado por la micela.

La cantidad de monómero que puede albergar cada partícula viene determinada por razones termodinámicas. Por otra parte, al adsorber monómero la partícula aumenta de tamaño hasta alcanzar el equilibrio con la tensión superficial, entonces la partícula polimérica ha alcanzado la concentración de saturación.

A medida que la polimerización progresa, el monómero contenido en las partículas se adiciona al macroradical (radical compuesto por la adición de monómeros) en crecimiento. Nuevas cantidades de monómero procedentes (por difusión) de la capa acuosa se incorporan a la partícula. La fase acuosa, a su vez, se mantiene también saturada de monómero por la presencia de las gotas que actúan como reserva. El monómero que se difunde de la fase acuosa, es repuesto por las gotas de monómero, manteniendo así una concentración monomérica constante en el agua.

Las partículas van creciendo a medida que progresa la polimerización y adsorben nuevo monómero. Para mantenerse estabilizadas, estas partículas necesitan cada vez un mayor número de moléculas de emulsionante con las que recubrir su tamaño creciente. Estas moléculas de tensoactivo las obtienen a expensas de las micelas en las que aún no se ha iniciado la polimerización. Este efecto se va repitiendo hasta que la concentración de emulsionante decrece, momento a partir del cual las micelas desaparecen.

Etapa II: En esta fase las partículas crecen a expensas de las gotas de monómero, las cuales disminuirán en tamaño y cantidad. El monómero está continuamente difundiendo desde las gotas de monómero a través de la fase acuosa hacia las partículas.

Etapa III: En esta etapa, todas las gotas de monómero han desaparecido y el sistema consiste en una dispersión de partículas de polímero incorporando monómero no reaccionado. La ausencia de gotas de monómero puede causar eventualmente que la concentración de monómero en el interior de la partícula decrezca, de manera que la reacción descenderá hasta finalizar.²⁹

Polimerización en suspensión

En 1909 Hoffman y Delbruch desarrollaron la polimerización en suspensión también conocida como polimerización en perlas, por la forma en que los polímeros son obtenidos.²⁹ La polimerización en suspensión es un método comúnmente utilizado para la polimerización de monómeros vinílicos.^{71,72} Es una polimerización heterogénea donde el monómero y el iniciador son insolubles en el medio dispersante, por lo general el agua,^{73,74} formando partículas de 50-250 μm .^{29,30}

En la síntesis de PMMA en suspensión, la fase orgánica del monómero forma pequeñas partículas debido a una agitación constante de la fase acuosa, lo cual permite polimerizar partículas sólidas con forma esférica.^{65,74}

Si el proceso de polimerización es controlado cuidadosamente, el polímero obtenido es en forma de gránulos esféricos, los cuales son fácilmente manejables y pueden ser aislados por filtración o sedimentación.⁷⁴

Los factores más importantes que controlan el tamaño de partícula del polímero obtenido son el diámetro del agitador y del matraz y la velocidad de agitación durante la reacción.^{29,30} En general, la intensidad del mezclado determina el tamaño de las gotas cuando la dispersión se prepara antes de que la polimerización empiece y la polimerización sólo aumenta las densidades de las gotas según estas se transforman en partículas sólidas.²⁹

El tamaño de las gotas formadas durante la reacción se determina mediante un equilibrio dinámico entre la coalescencia de las gotas y la ruptura de las mismas. En la polimerización en suspensión el comportamiento de la formación de gotas se caracteriza por cuatro etapas: transición, estado cuasi-crecimiento, crecimiento y etapa de identificación.⁷⁵

Los estabilizadores poliméricos típicos usados en la técnica de suspensión son alcohol polivinílico, acetato de polivinilo, sales de ácido acrílico, celulosa y gomas naturales, que son sustancias químicas que auxilian en la suspensión del polímero formado, evitando la adhesión entre las partículas y, como consecuencia, la precipitación del polímero con la formación de las perlas. No obstante, la incorporación de estos aditivos al sistema dificulta la purificación del polímero resultante.^{29,74,76}

La técnica de polimerización en suspensión se utiliza para preparar un gran número de polímeros esféricos incluidos poliestireno, poli(cloruro de vinilo), y poli(metil metacrilato).²⁹

La polimerización en suspensión tiene diversas ventajas comparada con otros procesos de polimerización (emulsión, solución y en masa): facilidad en alcanzar y controlar la temperatura, baja dispersión de la viscosidad, bajos niveles de impureza presentes en el polímero obtenido (comparado con emulsión), bajo costo del proceso de separación, y producto final con formación de partículas esféricas.

Por otro lado, algunas desventajas de la polimerización en suspensión son la baja productividad y la adhesión de partículas polimerizadas en las paredes del reactor, en el agitador y en otras superficies.⁷⁴

Factores a controlar durante la síntesis del PMMA

Diversos parámetros definen las características físico-químicas del polímero obtenido en una síntesis y por tanto su comportamiento ante determinadas aplicaciones.

El tamaño de partícula se controla combinando varios factores. Uno de ellos es la relación monómero-agua, de manera que si se aumenta la proporción de monómero, la partícula crecerá. Con una relación agua/monómero de 4:1 se obtiene la mayor formación de partículas esféricas en la polimerización en suspensión.⁷⁷

Otro factor que interviene en el tamaño de partícula es la velocidad de agitación durante la síntesis del polímero. A medida que se incrementa la velocidad de agitación disminuye el diámetro de las partículas. Velocidades utilizadas para la síntesis de PMMA son entre 800 y 2000 rpm. Se ha reportado que velocidades de agitación mayores a 2000 rpm no producen un cambio significativo en el tamaño de partícula.⁷⁷

El grado de agitación, el diseño del reactor y del agitador promueven la dispersión de las partículas de monómero, produciendo partículas con tamaño desde 10 μ m a 5mm.⁷⁴

El iniciador hace la función de estabilizador de las micelas por lo que mantener el reactor a temperatura de reacción sin dosificar monómeros, puede ocasionar la descomposición del catalizador y por lo tanto el aumento del tamaño de partícula.⁷⁷

El agente de suspensión tiene como función estabilizar las gotas de monómero formadas previniendo así la coalescencia. Un aumento de la concentración de iniciador (1.5%) disminuye el diámetro de las partículas. Para concentraciones menores de 1% se observan más partículas alargadas que esféricas.⁷⁷

La velocidad de agitación tiene otra función de gran importancia en la síntesis de un polímero, que es mantener al monómero disperso en la fase acuosa, en forma de pequeñas gotas evitando así la coalescencia, si la velocidad de agitación disminuye, se pueden obtener partículas aglomeradas y de mayor tamaño.²⁹

Es adecuado mantener un buen movimiento del sistema reactor si se desea conseguir que los monómeros se distribuyan de forma homogénea a través del medio como pequeñas gotitas. Por el contrario, una agitación excesiva puede disminuir la velocidad de reacción y la estabilidad de las partículas, causando sedimentación.²⁹

La temperatura es otro de los factores que influye en el tamaño de partícula y en el peso molecular. Generalmente el intervalo de temperaturas en los que se inicia la reacción de polimerización del PMMA es de 70 a 90°C. A mayor temperatura durante la reacción, menor peso molecular y tamaño de partícula.

Esto es debido a que el aumento de temperatura descompone más iniciador con lo que se forman más núcleos activos por lo que se generan mayor número de radicales libres, pero las cadenas son más cortas. Por otro lado, si la temperatura de la reacción es disminuida, como consecuencia se puede producir la inhibición de la reacción.⁷⁷

Debido a lo anterior es de gran importancia el control de la temperatura de manera crítica, durante toda la síntesis del polímero, para evitar obtener polímeros de menor o mayor peso molecular al requerido.

La variación de las cantidades de cada uno de los reactivos utilizados, desplazarán la reacción hacia un lado u otro, es por eso que se tiene que realizar una pesada exacta de cada uno de los componentes.²⁹

Métodos de caracterización de polímeros

La caracterización de polímeros comienza con su estructura microscópica, estableciendo la importancia de las configuraciones y conformaciones de los polímeros. Las técnicas de caracterización de polímeros proporcionan información sobre magnitudes tan importantes como pesos moleculares promedio, distribuciones de pesos moleculares, composición y estructura química, tamaño y forma macromoleculares.

El conocimiento de la estructura de los polímeros es importante para el entendimiento de las propiedades. El comportamiento de los polímeros depende en particular del tipo de grupos funcionales que forman al polímero, de la manera y la proporción en que dichos grupos funcionales están distribuidos y del peso molecular. Los parámetros usualmente caracterizados son la estructura química de las unidades repetitivas, la fracción molar de monómeros, la distribución de secuencias y el peso molecular. Dada la gran sensibilidad que presentan los plásticos frente a la temperatura, la caracterización térmica es tan importante como la mecánica. Las técnicas de termoanálisis proporcionan gran cantidad de información sobre la estructura y composición del polímero.

El análisis de la superficie de los polímeros es de gran importancia, particularmente en estudios de desarrollos de polímeros, catálisis, semiconductores y otras áreas de la electrónica. Básicamente el análisis de superficies involucra la irradiación sobre la superficie con una fuente de energía (fotones, electrones o iones) suficiente para penetrar y causar algún tipo de transición que resulte en la emisión de energía de la superficie que se analizará.

Microscopía

Un microscopio es, básicamente, un sistema óptico que transforma un objeto en una imagen, la cual amplifica (magnifica) detalles característicos de un objeto.

Con el microscopio óptico se resuelven detalles del orden del micrón, mientras que con el microscopio electrónico se alcanzan a resolver objetos del orden de los Angstrom. Los microscopios óptico y electrónico son esencialmente, idénticos. Ambos permiten amplificar aquellos objetos que son indistinguibles a simple vista. La diferencia fundamental entre los dos es la fuente de iluminación. Mientras el microscopio óptico utiliza un haz de luz en el rango de las longitudes de onda del visible, el microscopio electrónico emplea un haz de electrones de muy corta longitud de onda que permite obtener una mayor resolución.

En el microscopio electrónico, un haz de electrones incide sobre una muestra y de la interacción de estos electrones con los átomos de la misma, surgen señales que son captadas por algún detector o bien, proyectadas directamente sobre una pantalla. La microscopía electrónica es una de las técnicas más versátiles para el estudio de superficies de distintos materiales gracias a la combinación de elevada resolución y gran profundidad de campo. Se han desarrollado diversos tipos de microscopios adaptados a los diferentes materiales a estudiar. En el campo de los polímeros el tipo de microscopio electrónico que quizás mejor se adapta a este tipo de muestras es el microscopio electrónico de barrido (MEB).

Los electrones son utilizados para producir señales que modula el cañón en el tubo de rayos catódicos, produciendo una imagen con gran profundidad de campo y una apariencia casi tridimensional. El uso de la microscopía electrónica de barrido se limita al estudio de la morfología de superficies, pero brinda información útil sobre la topografía de las superficies con una resolución de alrededor de 100\AA .²⁹

Las aplicaciones comunes del uso de este tipo de análisis incluyen estudios de dispersión de pigmentos en pinturas, estudio morfológico de partículas de polímeros⁷³, características de adhesivos, análisis de todas las clases de superficies, etc.²⁹

Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica en la que la descomposición de la masa de la muestra es monitoreada⁷³ en función del tiempo o la temperatura, cuando la temperatura de la muestra sigue cierto programa, en una atmósfera específica.

La técnica del TGA se utiliza para medir: estabilidad térmica, estabilidad oxidativa y la composición de sistemas complejos (análisis cualitativo y cuantitativo de fases).

El TGA se utiliza para caracterizar polímeros, fármacos, alimentos, biomateriales y sustancias químicas en general.

Esta técnica se ha utilizado para el análisis de polímeros desde 1960 y se basa en mediciones continuas de peso de una muestra en una balanza sensible (termobalanza) mientras la temperatura es elevada en una atmósfera inerte o de aire. Los datos obtenidos son registrados en un gráfico que contiene valores de temperatura en función de la pérdida de peso de la muestra y se denomina termograma. La pérdida de masa se lleva a cabo por la evaporación de la humedad residual o del disolvente, pero altas temperaturas producen la descomposición del polímero.

TGA es muy utilizado para determinar la volatilidad de plastificantes o de otros aditivos.²⁹ El TGA es ampliamente utilizado para la determinación de la composición de partículas híbridas orgánicas/inorgánicas.⁷⁸

Una variación de esta técnica es registrar los valores de la pérdida de masa interviniendo además el tiempo y la temperatura. Esta técnica se llama TGA isotérmico. Instrumentos modernos de TGA permiten elaborar termogramas cuantificando microgramos del polímero analizado.²⁹

Viscosimetría

Los polímeros poseen una distribución de pesos moleculares, y no un peso molecular único, debido a la presencia de cadenas de diferentes longitudes en una muestra. Así, cada molécula de polímero posee su propio peso molecular, el cual es diferente al de otras moléculas del mismo polímero, dependiendo de la extensión de la cadena.

La viscosimetría es un procedimiento que puede elaborarse en cualquier laboratorio debido a la simplicidad del equipo que requiere. Se utiliza por lo general para complementar los resultados obtenidos con otras técnicas, por lo general para la determinación de masas moleculares.⁷⁹

La utilidad de la viscosidad de una disolución como medida del peso molecular de un polímero, ha sido demostrada por Staudinger en 1930. La viscosidad de una disolución es básicamente la medida del tamaño o extensión en el espacio

de las moléculas de un polímero. Esta se relaciona empíricamente con el peso molecular para polímeros lineales, la simplicidad en la medida y la utilidad de la correlación viscosidad-peso molecular son tan buenas, que las medidas de viscosidad constituyen una herramienta valiosa para la caracterización de moléculas poliméricas.

Las mediciones de viscosidad de una disolución proveen una técnica utilizada para determinar el peso molecular de un polímero. Las viscosidades son medidas de concentraciones de alrededor de 0.5g/100mL, para determinar el tiempo en el que fluye cierto volumen de la disolución a través de los capilares de una distancia determinada. El tiempo en segundos es registrado como el tiempo que tarda en pasar la disolución a través de dos marcas situadas en el viscosímetro. La temperatura a la que se lleva a cabo esta prueba generalmente es a los $30 \pm 0.01^\circ\text{C}$.

La viscosidad de una disolución diluida se mide corrientemente en viscosímetros capilares del tipo Ostwald-Fenske o Ubbelohde. El último posee la ventaja de que la medida es independiente de la cantidad de disolución en el viscosímetro, se pueden realizar medidas para una serie de concentraciones con relativa facilidad por diluciones sucesivas.²⁹

La viscosidad reducida y la viscosidad intrínseca son ampliamente utilizadas solas o en conjunto con dispersión de luz para estudiar relaciones estructura-propiedad, los efectos del medio y la estabilidad de polímeros

El peso molecular viscosimétrico se puede calcular utilizando la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada en la cual M_v es el peso molecular viscosimétrico promedio y K y a son constantes para un sistema dado polímero/disolvente/temperatura. Se puede calcular el peso molecular si se conocen los valores de K y a para un conjunto de condiciones particulares. Las constantes en la ecuación se pueden determinar para establecer la dependencia entre la viscosidad intrínseca y el peso molecular promedio en peso (M_w) de muestras de calibración.²⁹

Diversas propiedades físicas incluidas la dureza, la resistencia a la fatiga por flexión, la temperatura de ablandamiento, el alargamiento en la rotura por tracción, y algunas veces la resistencia al impacto están influenciadas por el peso molecular.⁸⁰

CAPÍTULO III

Metodología

Diseño de investigación

TIPO DE ESTUDIO:

Experimental, Transversal, Observacional.

Criterios de inclusión

El PMMA sintetizado en forma de esferas, con tamaño de partícula entre 50 y 90 μm y composición atómica principalmente de C, O, Si, S y Na.

Las pruebas físicas de la Norma No. 12 de la ADA (sorción de agua, solubilidad, deflexión transversa y plasticidad de empaque).

Las resinas acrílicas comerciales: Acron MC y Lucitone 199

Criterios de exclusión

Las formulaciones sintetizadas con productos diferentes a partículas en polvo.

El PMMA sintetizado que no se integre al ser mezclado con monómero para ser procesado en baño de agua o con microondas.

Las resinas acrílicas comerciales diferentes a las utilizadas en el estudio.

Criterios de eliminación

El PMMA que se obtenga con diferente forma a la esférica, con tamaño de partícula mayor a 90 μm .

El PMMA sintetizado de color diferente al rosa.

Materiales

Reactivos:

Metil Metacrilato (MMA) (Sigma-Aldrich, 99%, Germany)
Hidróxido de Sodio (NaOH) (J.T. Baker, 98.0%, EUA)
Persulfato de amonio (PSA) (J.T. Baker, 99.7%, EUA)
Lauril sulfato de sodio (LSS) (Droguería Cosmopolita DF. México)
Peróxido de Benzoilo (PB) (reagent grade, 97%; Sigma-Aldrich, México)
Grenetina (GRE) (Knox, Maizena, México)
Alginato de Sodio (AS) (Manufacturera Dental Continental, México)
Agar (A) (Medental S.A. México)
Tolueno (Ferm.nt, 99.9% Sigma-Aldrich México)
Cloroformo (Mallinckrodt, 99.9%, México)
Acetona (Meyer Van, México)
Agua desionizada
Acrilato de Etilo (AE) (99%; Sigma-Aldrich, México)
Ftalato de dibutilo (DP) (Sigma-Aldrich, México)
Dimetacrilato de Etilenglicol (EGDM) (Sigma-Aldrich, México)
Dimetil-p-toluidina (DpT, 99%; Sigma-Aldrich, México)
Óxido de Hierro (Fe₂O₃)(R-4511 González Cano y Compañía S.A de C.V, México)
Dióxido de Titanio (TiO₂) (RF-9400 González Cano y Compañía S.A de C.V, México)
2,2',4,4'-tetrahidroxi-benzofenona (BZ, 97%; Sigma-Aldrich, México)

Resinas acrílicas comerciales:

Resina acrílica utilizada para polimerización en baño de agua:

Lucitone 199 (Dentsply/Trubyte, York, PA, USA)

Resina acrílica utilizada para polimerización en microondas:

Acron MC (GC International Corp., Tokyo, Japan)

Equipo

Reactor de 5 entradas con camisa de calentamiento.
Condensador de serpentín
Viscosímetro Ubbelohde 1C
Muflas de bronce
Muflas de poliéster
Balanza analítica (Ohaus GA200, West Germany)
Máquina de deflexión transversa (Mecmesin, Horsham, England).
Horno de microondas
Microscopio de luz (Ernst Leitz Wetzlar, Germany)
SEM (JEOL JSL-5600LV)
TGA (2950TGA, TA Instruments, USA).

Método

Síntesis de poli(metil metacrilato) (PMMA)

Polimerización en emulsión

- a) Hidróxido de sodio (NaOH) disuelto en agua desionizada se colocó en un reactor de 4 entradas. (alimentación de reactivos, gas, termómetro y condensador) con agitación magnética.
- b) Se vertió metil metacrilato (MMA) con agitación en atmósfera de Nitrógeno (N₂).
- c) Se añadieron persulfato de amonio (PSA) y lauril sulfato de sodio (LSS). La mezcla se mantuvo en agitación y en atmósfera de N₂ durante toda la reacción.
- d) La reacción se llevó a cabo a 70 ± 1°C.
- e) El producto de la síntesis se lavó con agua desionizada, se decantó y se dejó secar a temperatura ambiente. Después de lo cual se trituró en un mortero para obtener polvo de PMMA.

Con la polimerización en emulsión se realizaron cuatro formulaciones (Tabla 2) modificando la cantidad de los reactivos, la velocidad de agitación, el tamaño del agitador y el tiempo de reacción.

Tabla 2. *Formulaciones realizadas con la técnica de polimerización en emulsión.*

Formulación	NaOH (g)	MMA (g)	PSA (g)	LSS (g)	Agua (mL)	Velocidad (rpm)	Agitador (cm)	Tiempo (h)
1	15	150	1.39	7.5	285	1,200	4	4
2	15	150	1.39	7.5	285	1,400	7	4
3	15	100	1.26	5	475	1,200	7	5
4	15	100	1.26	2.5	400	1,400	7	4.3

Polimerización en suspensión

- NaOH disuelto en agua desionizada se colocó en un reactor de 5 entradas para reactivos, varilla de agitación, gas, termómetro y condensador (Figura 4).
- Se vertió metil metacrilato (MMA) con agitación en atmósfera de N₂.
- Se agregó peróxido de benzoilo (PB) y un agente de suspensión (gelatina, alginato de sodio o agar), Tabla 3. con agitación y atmósfera de N₂ hasta terminar la reacción.
- Se mantuvo una temperatura de 70 ± 1°C durante 2 horas.
- El producto de la síntesis se lavó con agua desionizada, se decantó y se dejó secar a temperatura ambiente.



Figura 4. Reactor conteniendo las diferentes formulaciones de las síntesis de PMMA en emulsión y suspensión.

Se realizaron diez formulaciones diferentes (Tabla 3) para sintetizar PMMA en suspensión utilizando los tres diferentes agentes de suspensión. (gretina, alginato de sodio y agar).

Tabla 3. Formulaciones realizadas con la polimerización en suspensión.

Formulación	NaOH (g)	MMA (g)	PB (g)	Surfactante (g)	Agua (mL)	Velocidad (rpm)	Tiempo (h)
1	4.1	100	1.26	GRE	400	1,200	2
2	4.1	100	1.26	GRE	400	1,400	2
3	4.1	100	1.26	AS	400	1,200	2
4	4.1	100	1.26	AS	400	1,400	2
5	4.1	100	1.26	A	400	1,200	2
6	4.1	100	1.26	A	400	1,400	2
7	4.1	100	1.26	AS	400	1,800	2
8	8.2	200	2.52	AS	800	1,800	2
9	4.1	100	1.26	AS	400	2,000	2
10	8.2	200	2.52	AS	800	2,000	2

Polimerización del PMMA sintetizado.

Con cada producto obtenido de las síntesis de emulsión y suspensión se realizaron dos mezclas con MMA y Peróxido de benzoilo, pesando 0.3 g de PMMA y mezclándolos con 0.003 g de PB disueltos en 0.15 g de MMA. La primera mezcla se polimerizó en baño de agua (75°C durante 30 min y en ebullición durante 30 min) y la segunda mezcla con energía de microondas (500 W durante 3 min), cada mezcla se dejó enfriar 30 minutos a temperatura ambiente y 15 minutos en agua (Figura 5).

Para evaluar cualitativamente si se realizó una integración y mezcla homogénea del polvo con el monómero y conocer si la mezcla polimerizó adecuadamente por ambas técnicas (baño de agua y con microondas), además de saber que consistencia tenía el producto final, si era un bloque compacto, es decir bien polimerizado o si se desmoronaba.

El tiempo de trabajo se considera el tiempo registrado desde que se inicia la mezcla del polímero y el monómero, hasta que el material alcanza el estado plástico o de empaque, el cual se refiere al momento en el que el material se retira de manera fácil de las paredes del frasco en el que se realizó la mezcla.

El tiempo de trabajo se registró para las mezclas que se realizaron de forma homogénea.

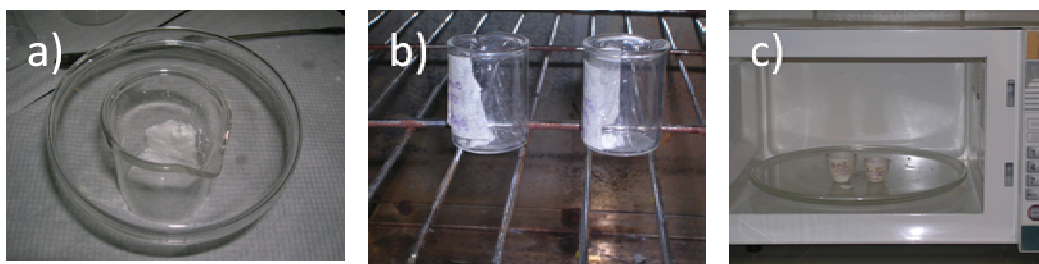


Figura 5. a) Mezcla del polvo obtenido con MMA y PB, b) Polimerización en baño de agua, c) Polimerización con energía de microondas.

Copolimerización en suspensión

Síntesis de Co-MMA(80%)-EA(5%)-EGDM(14%)

- a) NaOH disuelto en agua desionizada se colocó en un reactor de 5 entradas (termómetro, entrada de reactivos, gas N₂, condensador, agitador).
- b) Se mezcló MMA con EA (acrilato de etilo) y EGDM (dimetacrilato de etilenglicol) y se llevó la mezcla al reactor.
- c) La mezcla se mantuvo en agitación (2000 rpm) y en atmósfera de N₂ durante 20 minutos. Se aumentó la temperatura hasta 70°C.
- d) Se añadió el PB y el agente de suspensión (alginato de sodio) y se mantuvo la reacción en agitación y atmósfera de N₂ hasta terminar.
- e) Se mantuvo una temperatura de 70 ± 1°C durante 2 horas.

Síntesis de Co-MMA(95%)-EGDM(5%)

Se utilizó el mismo procedimiento que en 2.1 pero cambiando los monómeros utilizados y su proporción.

Síntesis de Co-MMA(95%)-EA(5%)

Se utilizó el mismo procedimiento que en 2.1 pero cambiando los monómeros utilizados y su proporción.

Los productos obtenidos de las copolimerizaciones se lavaron con agua desionizada y secaron a temperatura ambiente.

.

Procesado de copolímeros

Se prepararon 6 g con el polvo de los copolímeros obtenidos más MMA y 1% PB, para observar el comportamiento de los copolímeros durante el mezclado.

Se utilizaron 3 g del polvo del copolímero MMA/EA y se realizaron mezclas con diferentes proporciones del líquido conteniendo (MMA, PB, EGDM y DP) y se registró el tiempo de trabajo.

Pruebas Físicas (Etapa 1)

Se evaluaron las propiedades físico-químicas de las partículas obtenidas de las síntesis de PMMA en suspensión de las formulaciones 2, 6 y 10 (Tabla 3), utilizando grenetina, alginato de sodio y agar; el producto de cada copolimerización: MMA/EA/EGDM, MMA/EGDM y MMA/EA; y las partículas de dos resinas acrílicas comerciales: Acron MC y Lucitone 199.

Tamaño de partícula

Se seleccionaron 50 partículas al azar de cada resina acrílica para ser observados en el microscopio óptico (100X). Utilizando la escala del microscopio se midió el tamaño de la partícula y se reportó el valor promedio (μm) de cada resina observada.

Morfología y análisis químico

Para determinar la morfología y el contenido porcentual de cada átomo, las partículas de cada material se observaron en el Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) con 20 kv. Una muestra de cada PMMA se extendió sobre una película de carbón para ser observada en el microscopio. El microscopio tiene el aditamento NORAN-EDS para realizar análisis químico (Espectroscopía de dispersión de energía)

Pruebas Físicas (Etapa 2)

Cuando el PMMA sintetizado mostró tamaño de partícula entre 40 y 80 μm y forma esférica, lo cual se requiere para ser utilizado en Odontología para elaborar bases de dentaduras, se continuó con la caracterización físico-química del material.

Debido a que el PMMA obtenido con alginato de sodio (Formulación 10) presentó características físicas adecuadas para ser utilizado como resina acrílica para bases de dentaduras, se utilizó para el resto de la investigación nombrándolo PMMA-E.

Viscosimetría

Para calcular el peso molecular viscosimétrico de los polímeros (PMMA-E, Acron MC y Lucitone 199), se usó el método de viscosimetría capilar para obtener la viscosidad intrínseca $[\eta]$. La ecuación de Mark-Houwink-Sakurada permitió la determinación del peso molecular viscosimétrico.

Preparación de muestras.

- a) Se utilizaron tolueno, cloroformo y acetona para disolver los tres polímeros.
- b) 0.5 g de cada polímero: PMMA-E, Acron MC y Lucitone 199; (tamizados para eliminar aglomeraciones y las fibras de las resinas comerciales), se disolvieron en 50 mL de cada disolvente.

Las disoluciones se llevaron a cabo en agitación y a temperatura constante

- c) Se utilizó un viscosímetro Ubbelohde 1C para realizar las mediciones. El viscosímetro se sumergió en agua a $20 \pm 0.5^\circ\text{C}$ (cloroformo), $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ (acetona y tolueno) durante toda la prueba.

- d) Se colocaron 8 mL del disolvente en el viscosímetro y se midió el tiempo en segundos que tardó en pasar la disolución a través de 2 marcas establecidas en él (Figura 6). Se repitió la medición 10 veces, se registraron los valores y se reportó el valor promedio.

- e) Se agregó 1 mL más de disolvente a la disolución contenida en el viscosímetro, se hicieron 10 mediciones de tiempo en segundos y se siguió agregando 1 mL de disolvente hasta completar 8 mL más a los 8 mL agregados inicialmente.

- f) Se calculó el valor de la densidad (ρ) de cada disolvente y de cada disolución con cada polímero.

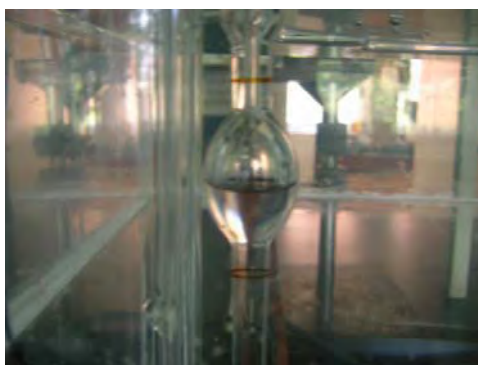


Figura 6. Momento en el que la disolución pasa a través de las marcas del viscosímetro.

Cálculo de la viscosidad intrínseca $[\eta]$.

Se realizaron cálculos aplicando las siguientes fórmulas de viscosidad para obtener la $[\eta]$.

1.- Viscosidad corregida (η_{corr}):

$$\eta_{\text{corr}} = Ctp - E\rho / t^2 \quad (1)$$

Donde:

t= tiempo que emplea la disolución en pasar las 2 marcas del viscosímetro (s)

C= Constante del viscosímetro (mm^2/s^2)

ρ = Densidad de la disolución o disolvente (g/mL)

E= Constante (mm^2s)

La constante E se determinó mediante:

$$E = 1.66v^{1.5} / L (\text{Cd})^{0.5} \quad (2)$$

Donde:

V= volumen del bulbo capilar (cm^3)

L= Longitud del capilar entre las marcas (cm)

D=Diámetro del capilar (cm)

El volumen del bulbo, la longitud y el diámetro del capilar se obtuvieron de la Norma ASTM D-445⁸¹ (Standard test method for kinematic viscosity of transparent and opaque liquids and calculation of dynamic viscosity) y D-446⁸² (Standard Specifications and Operating Instructions for Glass Capillary Kinematic Viscometers) para el viscosímetro Ubbelohde 1C

2.- La η_{corr} permite obtener la viscosidad relativa (η_{rel}):

$$\eta_{\text{rel}} = \eta_{\text{corr}d1} / \eta_{\text{corr}d2} \quad (3)$$

Donde:

d_1 = disolución

d_2 = disolvente

3.- Una vez obtenida la viscosidad relativa, se calculó la viscosidad específica (η_{esp}):

$$\eta_{\text{esp}} = \eta_{\text{rel}} - 1 \quad (4)$$

4.- Con la η_{esp} se calculó la viscosidad reducida (η_{red}) en función de la concentración de las disoluciones (C'):

$$\eta_{\text{red}} = \eta_{\text{esp}} / C' \quad (5)$$

Para determinar la concentración de cada disolución se usó la ecuación:

$$C'_i V_i = C'_f V_f \quad (6)$$

Donde:

C'_i = concentración inicial (g/mL)

V_i = Volumen inicial del disolvente (mL)

C'_f = Concentración final (g/mL)

V_f =Volumen final de la disolución (mL)

Cálculo del peso molecular viscosimétrico M_v .

La viscosidad intrínseca de la Ecuación de Mark-Houwink-Sakurada considera una constante k y un exponente a y tiene la siguiente expresión:⁷⁶

$$[\eta] = KM_v^a \quad (7)$$

Donde:⁵⁷

Cloroformo:

$$K = 9.6 \times 10^{-3}$$

$$a = 0.78$$

Acetona:

$$K = 7.5 \times 10^{-3}$$

$$a = 0.70$$

Tolueno:

$$K = 8.12 \times 10^{-3}$$

$$a = 0.50$$

5.- Se hicieron las gráficas de concentración contra viscosidad reducida, el valor resultante cuando la concentración tiende a cero se tomó como valor de viscosidad intrínseca, el cual se sustituyó en la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada junto con los valores de K y a para calcular el peso molecular viscosimétrico.

Análisis termogravimétrico (TGA) de polímeros

El PMMA-E y las resinas acrílicas comerciales Acron MC y Lucitone 199 fueron sometidos a análisis termogravimétrico.

Se analizó la pérdida de masa cuando las muestras fueron calentadas con una velocidad de 10°C/min en atmósfera de N₂ desde temperatura ambiente hasta 600°C, utilizando un analizador termogravimétrico (TGA).

La gráfica obtenida de dicho análisis se analizó para conocer la pérdida de masa en relación a la temperatura aplicada a cada material evaluado.

Elaboración de muestras

Elaboración de muestras para las pruebas de deflexión transversa, porosidad, sorción de agua, y solubilidad.

Moldeo por compresión para la técnica de baño de agua.

Por ser acrílicas casi todas las resinas para dentaduras y por venderse en forma de polvo (polímero) y líquido (monómero), la técnica específica para su enmuflado (colocación dentro de un molde) es por compresión.

Se utilizó una mufla (molde) de bronce (Figura 7), en la que se colocó el hacedor de muestras inmerso en una mezcla de yeso tipo IV más agua. Se esperó a que fraguara el yeso y se colocó en la superficie una capa de separador yeso-yeso, posteriormente se colocó la contramufla (tapa del molde) y en la parte superior de ésta existe una abertura por la cual se vació una mezcla de yeso tipo IV con agua, y se colocó la tapa de la mufla. Se prensó la mufla completa durante 30 minutos hasta que el yeso fraguó completamente, después de este tiempo la mufla se retiró de la prensa y se abrió para retirar el hacedor de muestras. En las dos partes del molde (mufla y contramufla) sobre el yeso se pincelaron tres capas de separador yeso-acrílico.

Se preparó resina acrílica para ser enmuflada, mezclando polímero y monómero en proporción 3:1, midiendo con una probeta las cantidades y mezclándolas en un recipiente de vidrio. Después de mezclar la resina, se tapó el recipiente de la mezcla hasta que el acrílico se encontró en la etapa plástica (de empaque) y se colocó la mezcla en el espacio que dejó el hacedor de muestras dentro de la mufla, se colocó sobre la mezcla una hoja de polietileno, con la finalidad de impedir la adhesión de la resina a la superficie superior del molde al prensar las dos mitades de la mufla, se colocó la contramufla y se prensó hasta observar el excedente del acrílico que salió por los bordes de la mufla, se retiró la prensa de la mufla y se abrió para retirar el polietileno y recortar los excedentes de la resina acrílica, se cerró la mufla y se prensó nuevamente hasta terminar el proceso de polimerización (Figura 8).

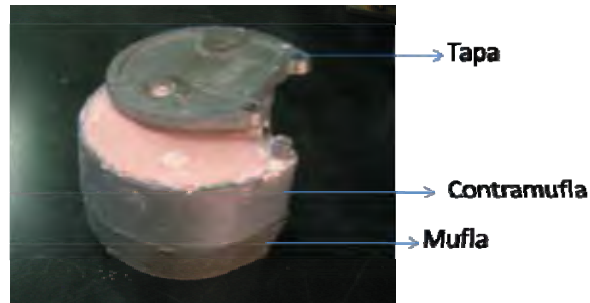


Figura 7. Partes del molde para procesamiento de las resinas acrílicas en baño de agua: mufla, contramufla y tapa.

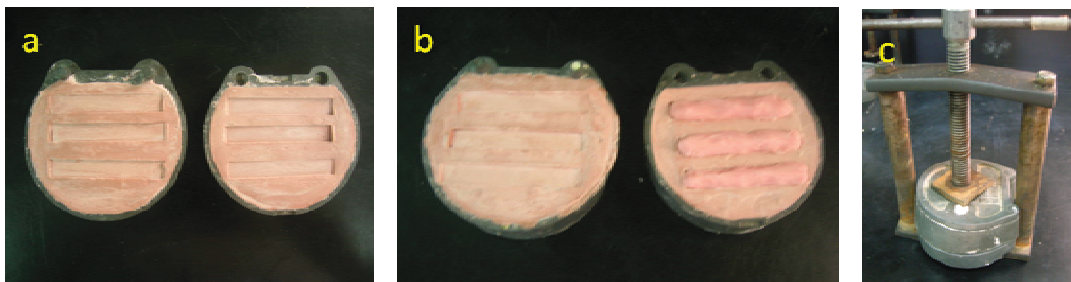


Figura 8. Enmuflado de las resinas acrílicas convencionales (baño de agua).
 a) Espacio que dejan los hacedores de las muestras después de fraguado el yeso.
 b) Colocación (empacado) de la mezcla de la resina acrílica en la mufla.
 c) Momento en que es prensado el molde que contiene la resina acrílica lista para polimerizarse en baño de agua.

Ciclo de polimerización en baño de agua.

En la estufa Hanau, se colocó agua y se calentó a $70 \pm 1^\circ\text{C}$, se colocó la mufla con la prensa dentro del agua y se mantuvo durante 90 min, posteriormente se elevó la temperatura del agua a ebullición y la mufla se mantuvo durante 30 min (Figura 11). Posteriormente se sacaron del agua, la mufla con la prensa y se dejaron enfriar a temperatura ambiente durante 30 min, después de lo cual se colocaron en agua a $4 \pm 1^\circ\text{C}$ durante 15 min, y se procedió al desmuflado para recuperar las muestras de acrílico.

Moldeo por compresión para la técnica de microondas.

Se utilizó una mufla de poliéster y fibra de vidrio (Figura 9), en la que se colocó el hacedor de muestras inmerso en una mezcla de yeso tipo IV más agua. Se esperó a que fraguara el yeso y se colocó en la superficie una capa de separador yeso-yeso, posteriormente se colocó la contramufla (tapa del molde) y en la parte superior de ésta existe una abertura por la cual se vació una mezcla de yeso tipo IV con agua, y se colocó la tapa de la mufla. Se colocaron los tres tornillos de policarbonato con los que se prensó la mufla durante 30 minutos hasta que el yeso fraguó completamente, después de este tiempo se retiraron los tornillos y se abrió para retirar el hacedor de muestras. En las dos partes del molde (mufla y contramufla) sobre el yeso se pincelaron tres capas de separador yeso-acrílico.

Se preparó resina acrílica para ser enmuflada, mezclando polímero y monómero en proporción 3:1, midiendo con una probeta las cantidades y mezclándolas en un recipiente de vidrio. Después de mezclar la resina, se tapó el recipiente de la mezcla hasta que el acrílico se encontró en la etapa plástica (de empaque) y se colocó la mezcla en el espacio que dejó el hacedor de muestras dentro de la mufla, se colocó sobre la mezcla una hoja de polietileno, con la finalidad de impedir la adhesión de la resina a la superficie superior del molde al prensar las dos mitades de la mufla, se colocó la contramufla y se colocaron los tornillos para el prensado de la mufla hasta observar el excedente del acrílico que salió por los bordes de la mufla, se retiraron los tornillos y se abrió la mufla para retirar el polietileno y recortar los excedentes de la resina acrílica, se cerró la mufla y se prensó nuevamente hasta terminar el proceso de polimerización (Figura 10).

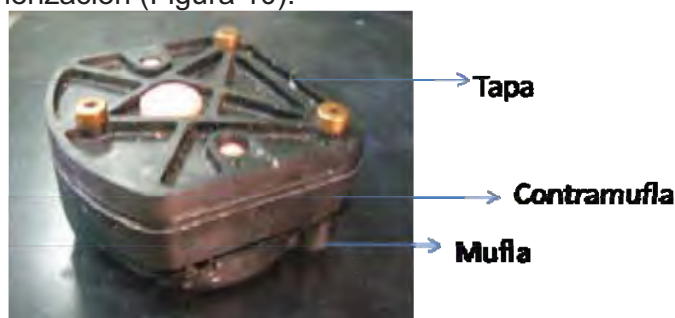


Figura 9. Partes del molde para procesado con microondas: mufla, contramufla y tapa, además de los tornillos de policarbonato.

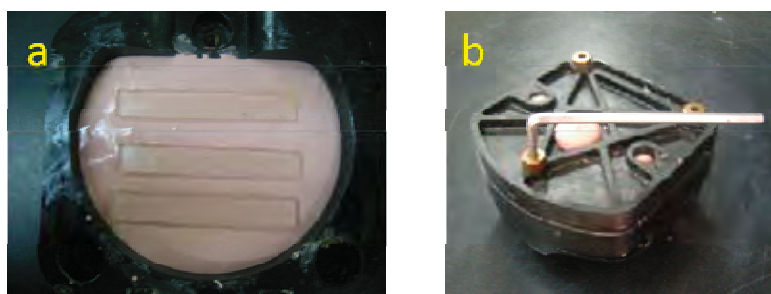


Figura 10. a) Mufla de microondas conteniendo los hacedores de muestras. b) Momento en que se colocan los tornillos de policarbonato en la mufla antes de polimerizar la resina acrílica.

Ciclo de polimerización con microondas.

Se utilizó un horno de microondas, en el centro de él se colocó la mufla, se polimerizó la resina acrílica durante 3 min a 500 W de potencia (Figura 11), posteriormente se retiró la mufla del horno y se dejó enfriar a temperatura ambiente durante 30 min, después de lo cual se colocaron en agua a $4 \pm 1^\circ\text{C}$ durante 15 min, y se procedió al desmenuado para recuperar las muestras de acrílico.

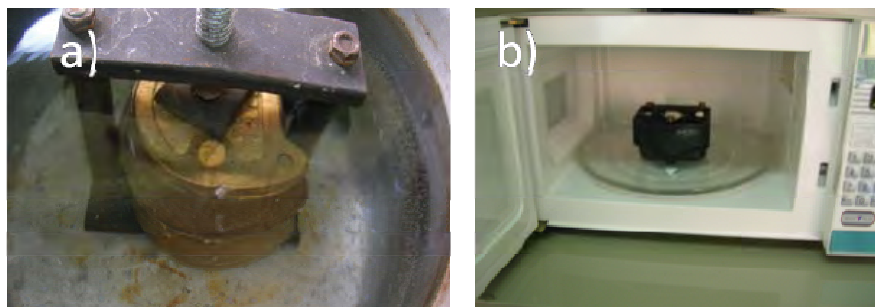


Figura 11. Momento en que se polimerizan las muestras de resina acrílica.
a) Polimerización en baño de agua y b) Polimerización con microondas.

Resinas acrílicas Acron MC y Lucitone 199

Polimerización de las resinas acrílicas Acron MC y Lucitone 199 como lo indica cada fabricante y con las técnicas cruzadas.

La resina acrílica Lucitone 199 es específica para la polimerización en baño de agua, y su fabricante recomienda procesar el acrílico en agua a $75 \pm 2^\circ\text{C}$ durante 90 minutos seguido de 30 minutos en ebullición, posteriormente un periodo de enfriamiento es necesario, 30 minutos a temperatura ambiente y 15 minutos en agua fría.

La resina acrílica Acron MC es específica para la polimerización con microondas, su fabricante especifica polimerizar la resina durante 3 minutos a 500 W de potencia en un horno de microondas convencional, seguido de 30 minutos de enfriamiento a temperatura ambiente y 15 minutos en agua fría.

Se cruzaron las técnicas de polimerización y Acron MC fue polimerizado en baño de agua utilizando las especificaciones de procesado de Lucitone 199. Y Lucitone 199 fue polimerizado con microondas bajo las especificaciones de procesado de Acron MC.

1.- Se realizaron 10 muestras para las pruebas: deflexión transversa, módulo elástico y porosidad por pérdida de peso para las resinas acrílicas comerciales Lucitone 199 y Acron MC polimerizándolas como indica cada fabricante.

2.- Se realizaron 10 muestras para las pruebas: deflexión transversa, módulo elástico y porcentaje de porosidad, Las muestras se elaboraron polimerizando Lucitone 199 en un horno de microondas durante 3 minutos a 500 W de potencia y Acron MC se polimerizó en baño de agua a $75 \pm 2^\circ\text{C}$ durante 90 minutos seguido de 30 minutos en ebullición.

3. Se midió el tiempo de trabajo para Lucitone 199 y Acron MC.

Monómero residual por medio de TGA

Un fragmento de dos muestras de la prueba de deflexión transversa de Acron MC, Lucitone 199, PMMA-E polimerizado en baño de agua y PMMA-E polimerizado en microondas, fueron sometidas a TGA para conocer su comportamiento frente a la temperatura y evaluar la presencia de monómero residual. Se analizó la pérdida de masa a una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ en atmósfera de N_2 desde temperatura ambiente hasta 600°C .

Deflexión transversa

Diez muestras (65x10x2.5 mm) (Figura 11) de cada polímero evaluado fueron preparadas para las pruebas de deflexión transversa siguiendo las especificaciones de la Norma No. 12 de la ADA.¹⁹

Una parte del PMMA-E para se tamizó con una malla 120 (74 μm) para eliminar las aglomeraciones.

La otra parte no se tamizó para evaluar la diferencia del comportamiento en flexión.

Para elaborar las muestras de PMMA-E, se utilizaron 3 g del polímero y se mezcló con 2 mL de MMA más 1% de Peróxido de benzoilo para ser polimerizado en baño de agua ($75 \pm 2^\circ\text{C}$ durante 1½ hora, seguido de 30 min en agua hirviendo).

Por otra parte 3 g de PMMA-E fue mezclado con 2 mL de MMA más 1% de PB para ser polimerizado con energía de microondas durante 3 min a 500 W.

Se midió el tiempo de trabajo para cada grupo y se registró el promedio.

Todas las muestras se almacenaron en agua desionizada a $37 \pm 1^\circ\text{C}$ durante 50 ± 2 horas inmediatamente después de ser preparadas.

Las muestras se colocaron sobre dos soportes formados por superficies cilíndricas pulidas (diámetro: 3.2 mm), los cuales se encuentran paralelos entre sí separados por una longitud de 10 mm. La distancia entre los centros de los soportes fue de 50 ± 0.025 mm. Se utilizó una celda de carga (Mecmesin) equipada con un reloj de medición de deflexión con una precisión de 0.01 mm.

La punta de aplicación de la carga se situó a la mitad de los soportes, sobre cada muestra. (Figura 12). Las muestras se mantuvieron sumergidas en agua durante la prueba. Una carga inicial de 14.71 N fue colocada sobre cada muestra.

Cada incremento de 4.90 N se agregó a una rapidez constante durante los últimos 30 segundos de cada minuto, hasta la fractura de las muestras.

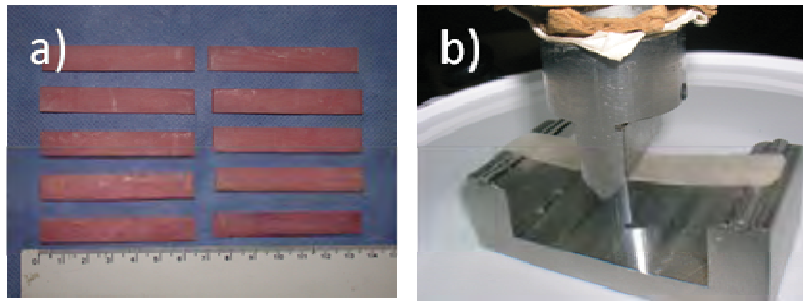


Figura 12. a) Muestras para la prueba de deflexión transversa. b) Momento en que se aplica la carga a la muestra, la cual se mantiene en agua durante toda la prueba a 23°C.

Se calcularon los valores de deflexión para cada muestra al aplicar cargas de 34 y 49 N utilizando las siguientes ecuaciones:

- a) Deflexión final en mm (34N) = deflexión a 34N – deflexión inicial a 14.7 N.
- b) Deflexión final en mm (49N) = deflexión a 49N – deflexión inicial a 14.7 N.

Módulo elástico (E)

a) El módulo elástico (E) se calculó siguiendo la siguiente ecuación:

$$E = FL^3 / 4\delta bh^3 \quad (8)$$

Donde:

δ = deflexión correspondiente a la carga de 34N.

L = distancia entre los soportes (50 mm)

b = ancho de la muestra (10 mm)

h = espesor de la muestra (2.5 mm)

Porosidad

Porosidad observada con microscopio óptico

Se utilizaron las muestras que se fragmentaron de la prueba de deflexión transversa, se utilizó un paralelizador para colocarlas en posición vertical.

La Norma No. 12 de la ADA¹⁹, indica que deben verse sin aumentos, sin embargo las muestras, se observaron en un microscopio óptico X60 para contar el número de poros de cada muestra, debido a que siguiendo la metodología que especifica la Norma No. 12 no se observan porosidades por lo que no existe diferencia entre las muestras.

Porosidad por pérdida de peso

Se prepararon 10 muestras de 32x10x5 mm de cada material evaluado. Para elaborar las muestras del PMMA-E se utilizaron 6 g del polímero, más 4 mL de MMA y 1% de PB, lo cual se mezcló y se polimerizó en baño de agua o con microondas, el mismo periodo de tiempo y temperatura que el utilizado para polimerizar las muestras de deflexión transversa. Las muestras (n=10) de cada resina acrílica comercial fueron polimerizadas utilizando su polvo y líquido, siguiendo las instrucciones de cada uno de los fabricantes.

Una vez obtenidas las muestras con las dimensiones indicadas, se pesaron (Figura 13) y se registró el valor como peso inicial (W_i). Las muestras se colocaron en un desecador conteniendo sílica gel (Figura 12) y cada 24 h se pesaron hasta que la diferencia en peso no fuera mayor a 0.0005 g de un día a otro. Cuando se obtuvo el peso constante se registró este valor (W_a). Cada muestra se midió para calcular su volumen (V_{sp}). Se calculó con la siguiente ecuación el volumen de porosidad interna (V_{ip}) de la muestra:

$$W_a = (d_r - d_a)(V_{sp} - V_{ip}) \quad (10)$$

Donde:⁶⁸

W_a = muestra pesada en aire (g)
 d_r =densidad de la resina acrílica (1.198 g/cm³)
 d_a = densidad del aire en condiciones de la Ciudad de México (T= 21°C, 585 mmHg) (0.00123 g/cm³)
 V_{sp} = volumen de la muestra (cm³)
 V_{ip} = volumen de porosidad interna (cm³)

Una vez calculado el volumen de porosidad interna se aplicó la siguiente ecuación para obtener el porcentaje de poros por muestra.

$$\% \text{ poros} = 100V_{ip} / V_{sp} \quad (11)$$

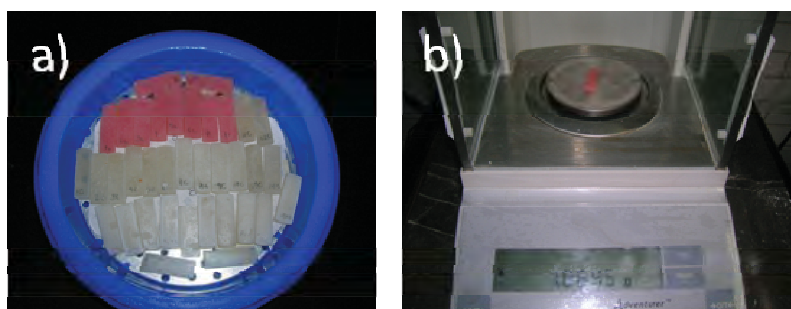


Figura 13. a) Muestras preparadas para la prueba de porosidad por pérdida de peso, colocadas en el desecador que contiene sílica gel. b) Una muestra pesada en la balanza analítica.

Plasticidad de empaque

Se utilizó un dado de bronce con 16 perforaciones (0.75 mm de diámetro en cada perforación) y una placa de vidrio de 60 mm² de superficie y 5 mm de ancho.

10 g de resina acrílica (PMMA-E y Lucitone 199) se mezclaron con su monómero.

La prueba comenzó 5 minutos después de que se logró el estado plástico del material, es decir, el polímero se consideró listo para empaquarse (colocarse dentro un molde para su polimerización) cuando la plasticidad del polímero fue tal que estuvo en el punto en que se separó limpiamente de las paredes del frasco donde se mezcló.

Al tiempo inicial de empaque, se moldeó la mezcla con un ancho de aprox. 5 mm y se colocó en el dado de bronce, luego la mezcla se cubrió con un trozo de polietileno (Figura 14) e inmediatamente se colocó encima, una lámina de vidrio y un peso de 5 Kg.

Transcurridos 10 minutos se retiró el peso y el material que penetró en las perforaciones del dado de bronce fue polimerizado durante 90 min a $75 \pm 1^\circ\text{C}$ seguido de 30 min en ebullición (Figura 13).

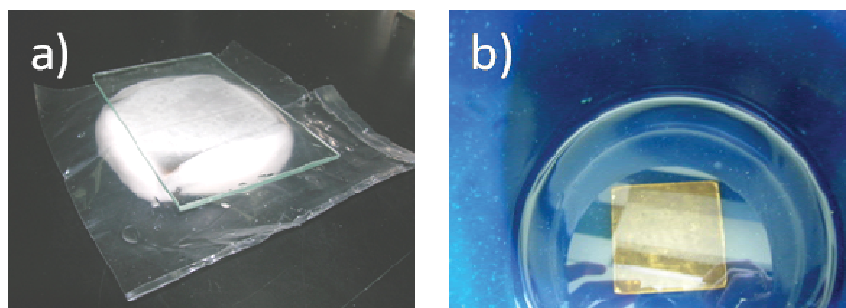


Figura 14. Momento en el que se coloca el vidrio encima de la resina acrílica que se encuentra en el dado de bronce para realizar la prueba de plasticidad de empaque. b) Polimerización en baño de agua de la resina acrílica que penetró en el dado de bronce.

La profundidad de intrusión dentro de cada perforación se midió con una precisión de 0.1 mm antes que el material fuera retirado del dado. (Figura 15)

Se determinó si dos o más perforaciones fueron penetradas a la profundidad requerida de acuerdo a la ADA No. 12¹⁹ donde la resina acrílica debe penetrar al menos 2 perforaciones con una profundidad no menor a 0.5mm.

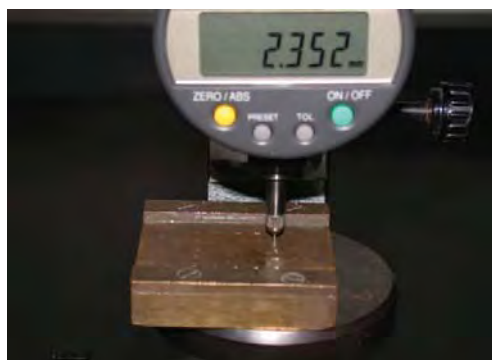


Figura 15. Medición de la profundidad que alcanzó la resina acrílica en cada una de las perforaciones del dado de bronce en la prueba de plasticidad de empaque.

Sorción de agua

Se elaboraron 10 discos (50x0.5 mm) del PMMA-E, Acron MC y Lucitone 199, se pesaron con una precisión de 0.1 mg y se colocaron en un desecador con sílica gel. Cada 24 h se pesaron hasta tener un peso constante de no más de 0.5 mg. Posteriormente se colocaron los discos en agua destilada durante 7 días a $37\pm 1^\circ\text{C}$. Después de los 7 días los discos se secaron y se pesaron.

La especificación No. 12 de la ADA,¹⁹ indica que el aumento de peso de la resina durante la prueba de sorción de agua no debe ser mayor de 0.8 mg/cm^2 .

Solubilidad

Los discos utilizados en la prueba de sorción de agua se utilizaron y se colocaron en un desecador conteniendo sílica gel durante 24 h y se pesaron cada día hasta tener un peso constante de no más de 0.5 mg.

La especificación No. 12 de la ADA,¹⁹ indica que el aumento de peso de la resina durante la prueba de solubilidad no debe ser mayor de 0.04 mg/cm^2 .

Influencia de aditivos en el PMMA-E

Se realizaron muestras utilizando 100 g de polvo de PMMA-E mezclado con MMA más 10% de DP o 10% de EGDM en diferentes proporciones, además de 1% de PB para todas las muestras.

Tiempo de trabajo

Se midió el tiempo de trabajo para cada grupo y se registró el promedio.

Deflexión transversa, módulo elástico y porosidad

Se realizaron 10 muestras de cada grupo (Tabla 4) en baño de agua y 10 muestras con microondas para la prueba de deflexión transversa, módulo elástico y porcentaje de porosidad.

Tabla 4. Grupos elaborados para evaluar la influencia del ftalato de dibutilo (DP) y el dimetacrilato de etilenglicol (EGDM) en las propiedades físicas del PMMA-E.

Grupos	PMMA
1	PMMA-E + 100% MMA
2	PMMA + 90% MMA + 10% DP
3	PMMA + 90% MMA + 10% EGDM

Influencia del tamaño de partícula del PMMA-E

a) 100 g de PMMA-E se tamizó utilizando mallas 100, 120, 200, 250, 325 y 400; para separar el polímero por tamaño de partícula en 120, 85, 74, 62, 37 y 44 μm .

b) Para el PMMA-E tamizado con las seis mallas, se realizó el cálculo de distribución de tamaño de partícula de acuerdo a la norma ASTM D 1921-89⁸³ y se seleccionaron los tamaños de partícula más representativos para elaborar las pruebas físicas.

Tiempo de trabajo

Se midió el tiempo de trabajo para cada grupo y se registró el promedio.

Deflexión transversa, módulo elástico y porosidad

a) Se realizaron las pruebas de deflexión transversa, módulo elástico y porosidad con las partículas de PMMA-E de 44, 62, 85 μm (PMMA-44, PMMA-62 y PMMA-85) y se compararon los valores con los del PMMA-E.

b) 10 muestras de cada grupo se polimerizaron en baño de agua a $75 \pm 1^\circ\text{C}$ durante 90 minutos y 30 min en ebullición, y otras 10 con microondas durante 3 min a 500 W.

Pigmentación del PMMA

Síntesis del PMMA pigmentado (PMMAp)

Se realizaron diferentes síntesis (Tabla 5) para obtener PMMA pigmentado color rosa (PMMAp), siguiendo la metodología de la polimerización en suspensión utilizada para el PMMA-E, utilizando metil metacrilato, alginato de sodio, peróxido de benzoilo, agua e hidróxido de sodio.

Las síntesis se mantuvieron en atmósfera de nitrógeno durante 2 horas a $70 \pm 1^\circ\text{C}$.

Los productos de la síntesis se lavaron con agua desionizada y se dejaron secar a temperatura ambiente.

Tabla 5. Formulaciones de las diferentes síntesis del PMMA pigmentado (PMMAp).

Formulación	Fe ₂ O ₃ (%)	TiO ₂ (%)	Benzofenona (%)
PMMAp-1	0.02	----	----
PMMAp-2	0.03	----	----
PMMAp-3	0.03	0.07	----
PMMAp-4	0.03	0.07	1

Después de realizar las síntesis, con el material obtenido de cada una de ellas, se polimerizaron 2 muestras mezclando el 3 g de PMMAp con 2 mL de MMA más 1% de peróxido de benzoilo, en baño de agua a 75°C durante 90 min y 30 min en ebullición para observar el color de cada una de las formulaciones.

Se midió el tiempo de trabajo para cada grupo y se registró el promedio.

Pruebas físicas con el PMMA pigmentado

1. Con el producto obtenido de cada síntesis más MMA y 1% de BP, se realizaron las pruebas físicas deflexión transversa, módulo elástico y porcentaje de porosidad tanto de las muestras polimerizadas en baño de agua (n=10), como con las polimerizadas con microondas (n=10).

2. Con el producto de la síntesis del PMMAp-4 se calculó el tamaño de partícula, el peso molecular viscosimétrico utilizando tolueno como disolvente. Se realizaron las pruebas de sorción de agua, solubilidad y plasticidad de empaque. Las condiciones de cada prueba se realizaron bajo la metodología utilizada para el PMMA-E.

3. Con el polvo de la síntesis de PMMAp-4 se realizaron muestras (n=20) para las pruebas de deflexión transversa y módulo elástico tanto en baño de agua como con microondas, pero utilizando 1% de dimetil-p-toluidina mezclado en el MMA, en lugar del peróxido de benzoilo para originar el grupo PMMAp-4-2. Se midió el tiempo de trabajo y se registró el promedio.

Estadística

Se aplicó ANOVA de Una Vía ($P=0.05$) y Tukey Test ($P=<0.001$) a los valores obtenidos de tamaño de partícula, deflexión transversa, módulo elástico, porosidad por pérdida de peso, plasticidad de empaque, sorción de agua y solubilidad.

CAPÍTULO IV

Resultados

Síntesis de PMMA

Polimerización en emulsión

Para realizar la síntesis de PMMA se probaron diferentes relaciones monómero, iniciador, emulsificante y agua desionizada. También se variaron el tamaño del agitador y el tiempo de reacción.

La Tabla 6 señala las cantidades de reactivos y variantes que se utilizaron para cada formulación realizada.

Tabla 6. *Formulaciones realizadas con la técnica de polimerización en emulsión.*

Formulación	NaOH (g)	MMA (g)	PSA (g)	LSS (g)	Agua (mL)	Velocidad (rpm)	Agitador (cm)	Tiempo (h)
1	15	150	1.39	7.5	285	1,200	4	4
2	15	150	1.39	7.5	285	1,400	7	4
3	15	100	1.26	5	475	1,200 a	7	5
4	15	100	1.26	2.5	400	1,400	7	4.3

Una vez realizada cada formulación se realizó una prueba de polimerización al mezclar el material obtenido de cada síntesis con monómero e iniciador (peróxido de benzoilo), para saber si la muestra endurecía lo suficiente como para seguir con las pruebas físicas requeridas, si las muestras no endurecían se desechaban y se continuaba con la siguiente formulación.

De la formulación 1, tanto la muestra polimerizada en baño de agua como en microondas, resultó en un producto frágil y quebradizo con polvo que no se integró durante la polimerización.

Con la formulación 2, las muestras polimerizadas quedaron bloques porosos y quebradizos al polimerizar el polvo en baño de agua y con microondas..

La formulación 3, se mantuvo en el reactor durante una hora más que las formulaciones anteriores para observar si al aumentar el tiempo resultaba en un mejor producto (Figura 16). Sin embargo, las muestras polimerizadas por ambas técnicas tuvieron un aspecto de bloque rígido pero muy frágil y quebradizo.

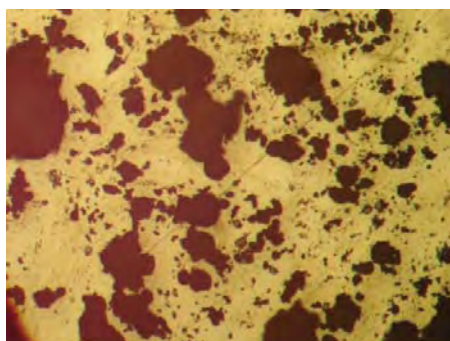


Figura 16. *Polvo obtenido de la formulación 3*

La formulación 4, tuvo un ajuste de las cantidades de los reactivos, sin embargo, el producto obtenido con esta formulación no fue mejor que los anteriores, se obtuvo de la polimerización con ambas técnicas un bloque de material poroso y quebradizo.

Las 4 formulaciones realizadas presentaron tiempos de trabajo superiores a lo indicado por la Norma No. 12 de la ADA (Tabla 7).

Tabla 7. *Resultados de la polimerización en baño de agua y microondas de las partículas obtenidas con la síntesis en emulsión.*

Formulación	Integración del polímero con el monómero	Tiempo de trabajo (min)	Consistencia del producto polimerizado por ambas técnicas.
1	Homogénea	12.34	Quebradizo
2	Homogénea	11.24	Quebradizo
3	Homogénea	15.40	Quebradizo
4	Homogénea	14.12	Quebradizo
Norma No. 12 de la ADA	-----	9 ± 1	-----

Polimerización en suspensión

Se realizaron diferentes formulaciones (Tabla 8) para la polimerización en suspensión utilizando 3 distintos agentes de suspensión: grenetina (GRE), agar (A) y alginato de Sodio (AS).

Tabla 8. *Formulaciones realizadas con la polimerización en suspensión.*

Formulación	NaOH (g)	MMA (g)	PB (g)	Surfactante (g)	Agua (mL)	Velocidad (rpm)	Tiempo (h)
1	4.1	100	1.26	GRE	400	1,200	2
2	4.1	100	1.26	GRE	400	1,400	2
3	4.1	100	1.26	AS	400	1,200	2
4	4.1	100	1.26	AS	400	1,400	2
5	4.1	100	1.26	A	400	1,200	2
6	4.1	100	1.26	A	400	1,400	2
7	4.1	100	1.26	AS	400	1,800	2
8	8.2	200	2.52	AS	800	1,800	2
9	4.1	100	1.26	AS	400	2,000	2
10	8.2	200	2.52	AS	800	2,000	2

En la formulación 1 se utilizó grenetina, se obtuvieron partículas rígidas, esféricas y de gran tamaño (370 μm en promedio).

La formulación 2 se realizó aumentando la velocidad de agitación durante la reacción con el fin de obtener menor tamaño de partículas. Con dicha formulación se obtuvieron partículas rígidas, también esféricas (Figura 17) pero de menor tamaño (348 μm en promedio), sin embargo no existió diferencia estadísticamente significativa ($P < 0.05$) con las partículas obtenidas de la formulación 1.

Como resultado de la polimerización de las partículas obtenidas de las formulaciones 1 y 2 en baño de agua y en microondas fue que las esferas no se disolvieron en el monómero y una vez polimerizadas resultaron en un aglomerado de partículas esféricas (Tabla 9).



Figura 17. *Esfera obtenida de la formulación 2 utilizando grenetina como agente de suspensión.*

Se cambió el agente de suspensión al alginato de sodio, para saber si se podían obtener partículas esféricas.

Las formulaciones 3 y 4 se realizaron con la misma cantidad de reactivos, únicamente variando la velocidad de agitación, como se menciona en la Tabla 8.

Con estas formulaciones se obtuvieron partículas esféricas de menor tamaño a las obtenidas con alginato de sodio (Figura 18). El tamaño de estas fueron de 140 μm y 120 μm respectivamente para las formulaciones 3 y 4. El resultado de la polimerización de las partículas obtenidas de las formulaciones 3 y 4 fue que las esferas obtenidas tampoco se disolvieron en el monómero y después de polimerizadas se obtuvo un aglomerado de esferas (Tabla 9). El bloque obtenido de la polimerización en microondas fue más compacto que el obtenido por baño de agua.



Figura 18. Partícula esférica obtenida con la formulación 4 utilizando alginato de sodio.

Con las formulaciones 5 y 6 (Figura 14) no se obtuvieron partículas esféricas, sino partículas en forma de hojuelas (140 μm a 125 μm de longitud en promedio). La diferencia entre ambas reacciones fue que en la formulación 6 se aumentó la velocidad de agitación.

Se pretendían obtener esferas utilizando agar y no fue así, sin embargo se continuó con la polimerización de cada uno de los productos obtenidos de dichas formulaciones.

Durante las pruebas con la mezcla del polvo obtenido con agar y MMA no se logró una integración completa del polvo (Figura 19), y posterior a la polimerización por ambas técnicas se obtuvieron fragmentos endurecidos pero quebradizos y frágiles (Tabla 9).

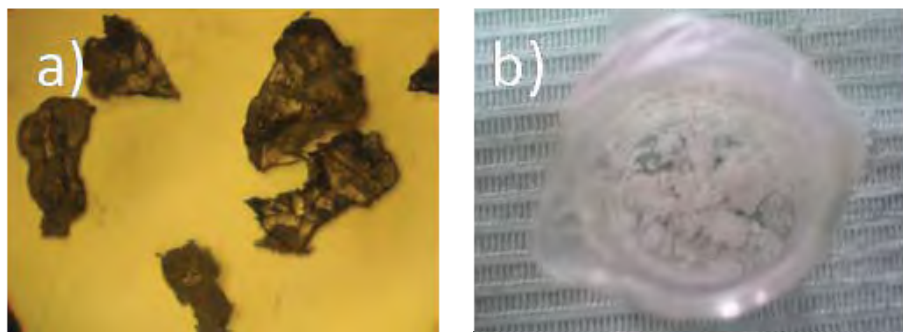


Figura 19. a) Partículas obtenidas de las formulación 6 con agar. b) Polvo obtenido mezclado con MMA y PB formando una mezcla sin integración completa de las partículas.

La formulación 7 se realizó con la misma cantidad de reactivos que en las formulación 4 utilizando alginato de sodio, pero se aumentaron 400 rpm a la velocidad de agitación, con lo cual se obtuvieron partículas de menor diámetro (100 μm en promedio).

Se realizó la polimerización con estas partículas y se obtuvo una mezcla homogénea que endureció por ambas técnicas, pero seguía siendo quebradiza, aunque en menor grado que con todas las formulaciones anteriores (Tabla 9).

Por tal razón se determinó realizar la formulación 8 (Figura 20) en donde se duplicó la cantidad de reactivos utilizados en la formulación 7 para aumentar la cantidad del producto. Se obtuvieron esferas con las mismas características que con la formulación 7 y con igual comportamiento en la polimerización.

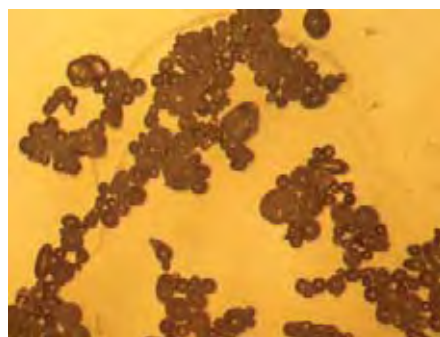


Figura 20. Partículas esféricas obtenidas con la formulación 8.

Para la formulación 9 se incrementó la velocidad de agitación pero con las cantidades de reactivos de la formulación 7 y con esto se obtuvo un polvo fino de partículas esféricas con un diámetro de 80 μm en promedio, disminuyendo en 20% el tamaño de partícula obtenido con la formulación 7.

La mezcla realizada con este polvo se realizó de forma homogénea y de fácil manipulación pudiéndose integrar todas las partículas del polvo. En la polimerización por ambas técnicas se obtuvo un bloque rígido, no quebradizo. Menor tamaño de partícula resultó en un producto con mejor integración al MMA y con mejores características después de la polimerización (Tabla 9).

Se realizó la formulación 10 duplicando la cantidad de reactivos utilizados en la formulación 9. También se obtuvo un polvo fino (Figura 21) formado por partículas esféricas de 78 μm , que al mezclarse con MMA y PB formó una mezcla homogénea y de fácil manipulación que al polimerizarse por ambas técnicas, obtiene un bloque de material rígido, no frágil ni quebradizo (Tabla 9).

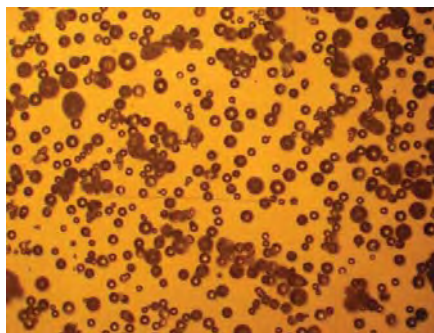


Figura 21. *Partículas esféricas obtenidas con alginato de sodio y aumentando la velocidad de agitación a 2000 rpm.*

El tiempo de trabajo únicamente pudo medirse para las formulaciones 7, 8 , 9 y 10 en donde se logró realizar una mezcla homogénea del polímero con el monómero.

La formulación 7 presentó tiempo de trabajo menor al especificado por la Norma No. 12 de la ADA, mientras que las formulaciones 8, 9 y 10 presentaron tiempo de acuerdo a la Norma (Tabla 9).

Tabla 9. Resultados de las síntesis en suspensión de PMMA Experimental.

Formulación	Morfología	Tamaño de partícula (µm)	Consistencia al mezclar PMMA+MMA+PB	Tiempo de trabajo (min)	Producto polimerizado en baño de agua y con microondas
1	Esférica	376	No se disolvieron por completo las esferas	----	Aglomerado de esferas
2	Esférica	348	No se disolvieron por completo las esferas	----	Aglomerado de esferas
3	Esférica	140	No se disolvieron por completo las esferas	----	Aglomerado de esferas
4	Esférica	120	No se disolvieron por completo las esferas	----	Aglomerado de esferas
5	Hojuelas	140	No se disolvieron por completo las partículas	----	Quebradizo
6	Hojuelas	125	No se disolvieron por completo las partículas	----	Quebradizo
7	Esférica	100	Homogénea	8.16	Quebradizo
8	Esférica	100	Homogénea	9.02	Quebradizo
9	Esférica	80	Homogénea	9.18	Rígido
10	Esférica	78	Homogénea	9.22	Rígido

Copolimerización en suspensión

a) El polvo del co-MMA/EA/DMEG no logró integrarse homogéneamente al ser mezclado con MMA y PB para polimerizarlo en baño de agua y microondas.

b) De la síntesis de MMA/EGDM se obtuvieron esferas con tamaño de partícula mayor a 160 μm lo cual excede el diámetro promedio obtenido con el PMMA Experimental en suspensión, por lo que este producto no fue utilizado para elaborar muestras para las pruebas mecánicas.

c) Al realizar la mezcla del polvo del co-MMA/EA con MMA e iniciador para la elaboración de muestras para la prueba de deflexión transversa, no se obtuvieron tiempos de trabajo satisfactorios de 9 ± 1 minutos, lo cual es un tiempo de trabajo que especifica la Norma No. 12 de la ADA³⁹ para resinas acrílicas termopolimerizables, por lo que se agregó en el monómero dimetacrilato de etilenglicol (EGDM) y ftalato de dibutilo (DP) en diferentes proporciones para observar su influencia en el tiempo de trabajo de las resinas acrílicas (Tabla 10).

Con ninguna de las proporciones realizadas se mejoró el tiempo de trabajo para lograr el especificado por la Norma NO. 12 de la ADA (Tabla 10).

Tabla 10. Resultados del tiempo de trabajo al mezclar el Co-MMA/EA con DP y EGDM.

Muestra	Co-MMA/EA (g)	MMA (%)	EGDM (%)	DP (%)	Tiempo de trabajo (min)
1	1.25	100	---	---	2
2	1.25	66	34	---	4
3	1.25	90	10	---	3
4	1.25	34	66	---	9
5	1.25	95	5	---	2,4
6	1.25	95	5	---	3,3
7	1.25	9	10	---	2,2
8	1.25	85	15	---	2,2
9	1.25	85	15	---	2,4
10	1.25	85	15	---	3
11	1.25	90	---	10	2,4
12	1.25	80	10	10	4
13	1.25	75	15	10	3,1
14	1.25	75	10	15	4,2
ADA No. 12	---	---	---	---	9 ± 1

Pruebas Físicas (Etapa 1)

Tamaño de partícula

PMMA sintetizados con diferentes agentes de suspensión.

Con los productos de las formulaciones 2, 6 y 10 (Tabla 11) de la técnica de polimerización en suspensión se tomaron partículas para observarlas al microscopio óptico a 100X.

Tabla 11. Formulaciones para la técnica de polimerización en suspensión.

Formulación	NaOH (g)	MMA (g)	PB (g)	Surfactante (g)	Agua (mL)	Velocidad (rpm)	Tiempo (h)
2	4.1	100	1.26	GRE	400	1,400	2
6	4.1	100	1.26	A	400	1,400	2
10	8.2	200	2.52	AS	800	2,000	2

La Figura 16 muestra las micrografías de las partículas obtenidas con diferentes agentes de suspensión. Las tres muestras tienen diferente morfología. El alginato de sodio y la grenetina produjeron partículas esféricas pero de diferente tamaño. El agar produjo partículas de forma laminar, con tamaño de partícula de $125 \pm 22 \mu\text{m}$ de largo. Si comparamos los tamaños de las partículas obtenidas con grenetina $348 \pm 25 \mu\text{m}$ y alginato de sodio $78 \pm 8 \mu\text{m}$ (Figura 22).

Las partículas de PMMA Experimental obtenidas a 1,400 rpm con grenetina (Formulación 2) son casi 3 veces más grandes que las obtenidas con alginato de sodio (Formulación 4).

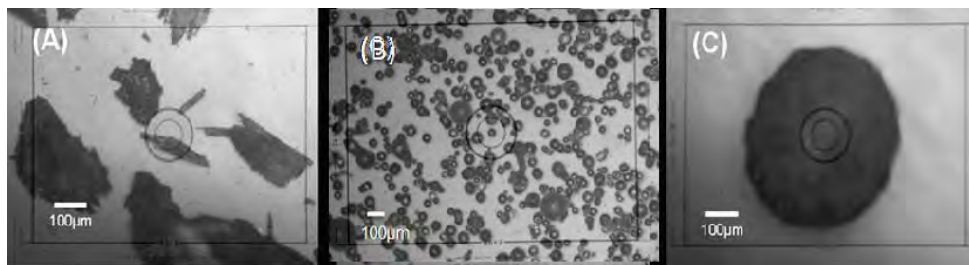


Figura 22. Imágenes de microscopio óptico del PMMA obtenido por la técnica de suspensión utilizando a) agar, b) alginato de sodio y c) grenetina.

Resinas acrílicas comerciales

La Figura 23 muestra las imágenes obtenidas con el microscopio óptico del PMMA-E y su semejanza con las partículas de las resinas acrílicas comerciales: Lucitone 199 (Figura 23A) y Acron MC (Figura 23B). Los tres materiales presentan partículas esféricas con bordes regulares. El PMMA-E mostró un tamaño de partícula de $78 \pm 8 \mu\text{m}$. Lucitone 199 mostró tamaño de partícula de $55 \pm 18 \mu\text{m}$, mientras que las partículas de Acron MC midieron en promedio $85 \pm 32 \mu\text{m}$ de diámetro.

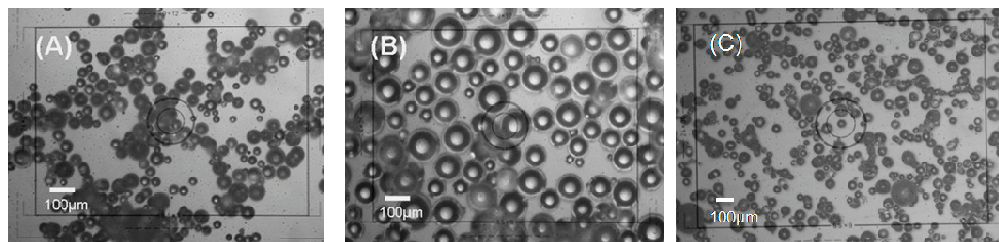


Figura 23. Imágenes de microscopía óptica de las resinas acrílicas comerciales a) Lucitone 199, b) Acron MC y c) PMMA-E.

Copolímeros

Los valores de tamaño de partícula para los copolímeros sintetizados se muestran en la Tabla 12. Siendo mayores las partículas obtenidas de la copolimerización de MMA/EGDM que las obtenidas de MMA/EA.

La copolimerización de MMA/EA/EGDM produjo partículas de forma irregular, de $80 \mu\text{m}$ de largo en promedio, con prolongaciones a su alrededor.

Tabla 12. Tamaño de partícula de los copolímeros sintetizados.

Copolímero	Tamaño de Partícula (μm)
MMA/EA/EGDM	80
MMA/EGDM	160
MMA/EA	38

Morfología y análisis químico

PMMA sintetizado con diferentes agentes de suspensión

Imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) se obtuvieron de partículas obtenidas con los diferentes agentes de suspensión, así como de las resinas acrílicas comerciales. Las Figuras. 24B y 24C muestran que las imágenes obtenidas con alginato de sodio y con grenetina son esféricas y de forma regular mientras que las partículas obtenidas con agar son planas y presentan bordes irregulares. Las partículas obtenidas con grenetina (Figura 24C) muestran gran tamaño (diámetro <math><100\ \mu\text{m}</math>) pero con irregularidades en su superficie.

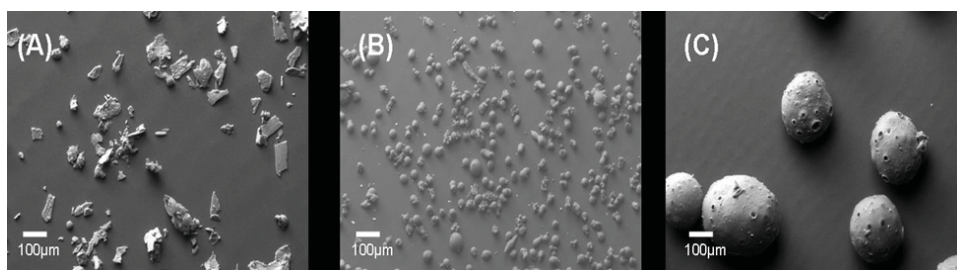


Figura 24. MEB de las partículas de PMMA obtenidas utilizando diferentes agentes de suspensión. a) agar, b) alginato de sodio y c) grenetina.

La Figura 25 muestra el espectro del análisis de EDS de las partículas obtenidas con agar (Figura 25A), alginato de sodio (Figura 25B) y grenetina (Figura 25C). Todos ellos muestran registros correspondientes a los átomos de C y O principalmente. Sin embargo, estos elementos se observan en todos los tipos de PMMA obtenidos debido a que son componentes esenciales de dichos materiales. También se observa la presencia de picos correspondientes a átomos de Na, Cl, Si y S.

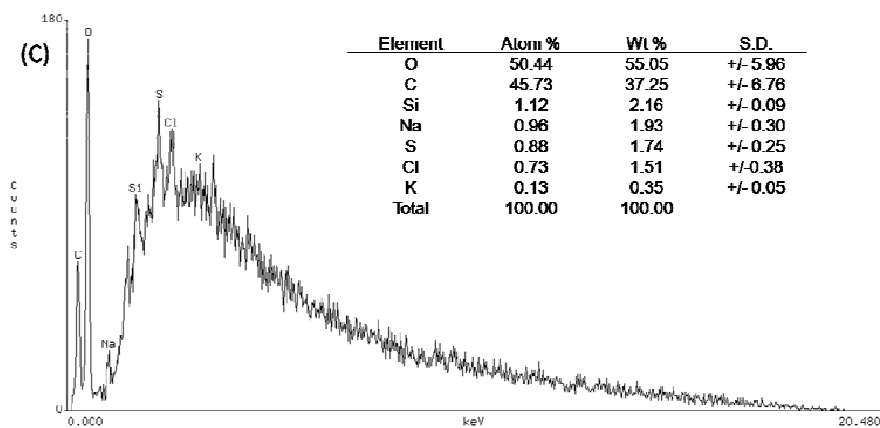
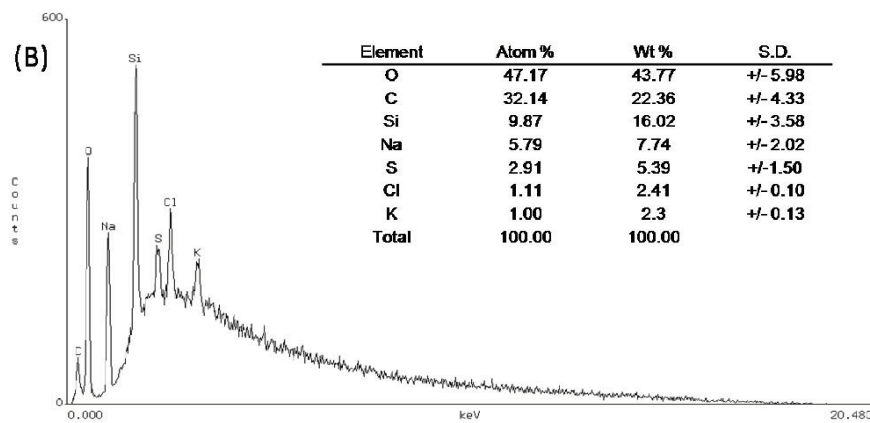
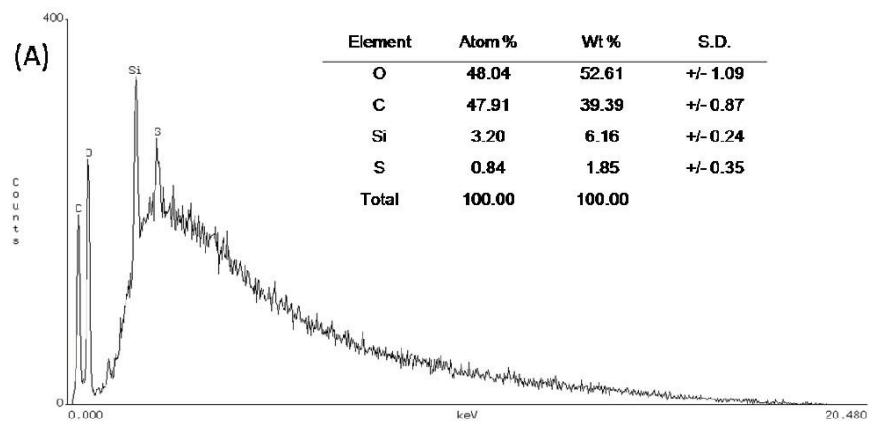


Figura 25. Espectro de EDS de las partículas de PMMA obtenidas con a) agar, b) alginato de sodio y c) grenetina.

Resinas acrílicas comerciales.

La Figura 26 muestra las imágenes de MEB del PMMA-E y de las resinas acrílicas comerciales, las cuales son partículas esféricas y con bordes regulares.

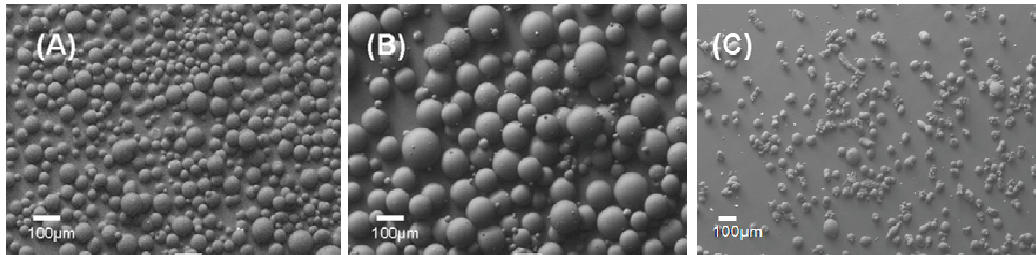


Figura 26. MEB de dos resinas acrílicas comerciales para bases de dentaduras a) Lucitone 199, b) Acron MC y c) PMMA-E.

La Figura 27 muestra los espectros de análisis EDS de las esferas de las resinas acrílicas comerciales. Ambos muestran registros correspondientes a la presencia de átomos de C, O y Si, al igual que el PMMA (obtenido con alginato de sodio). El espectro de Acron MC muestra la presencia de átomos de Ti.

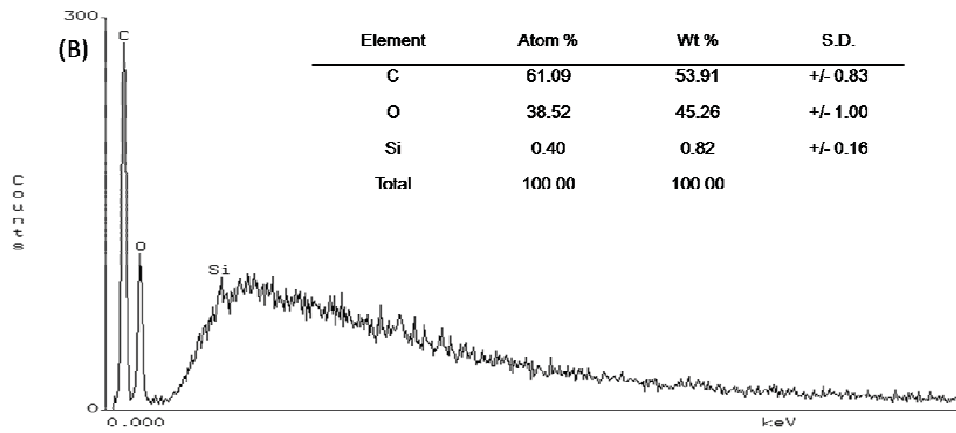
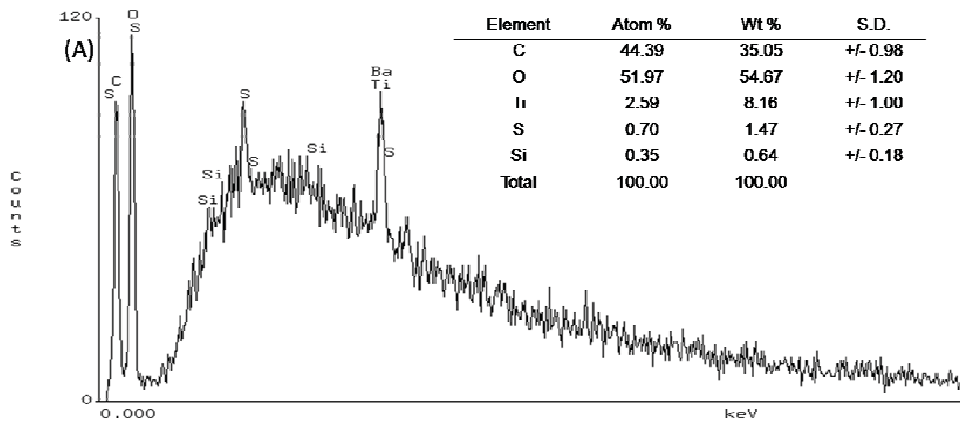


Figura 27. Espectro de EDS de las resinas acrílicas comerciales para bases de dentaduras. a) Acron MC y b) Lucitone 199.

Copolímeros

La Figura 28 muestra las partículas del Co-MMA/EA/EGDM observadas con microscopía óptica y MEB, las cuales son de forma irregular con prolongaciones alrededor de ellas. El espectro del análisis químico señala la presencia de átomos de O, C, Si y S.

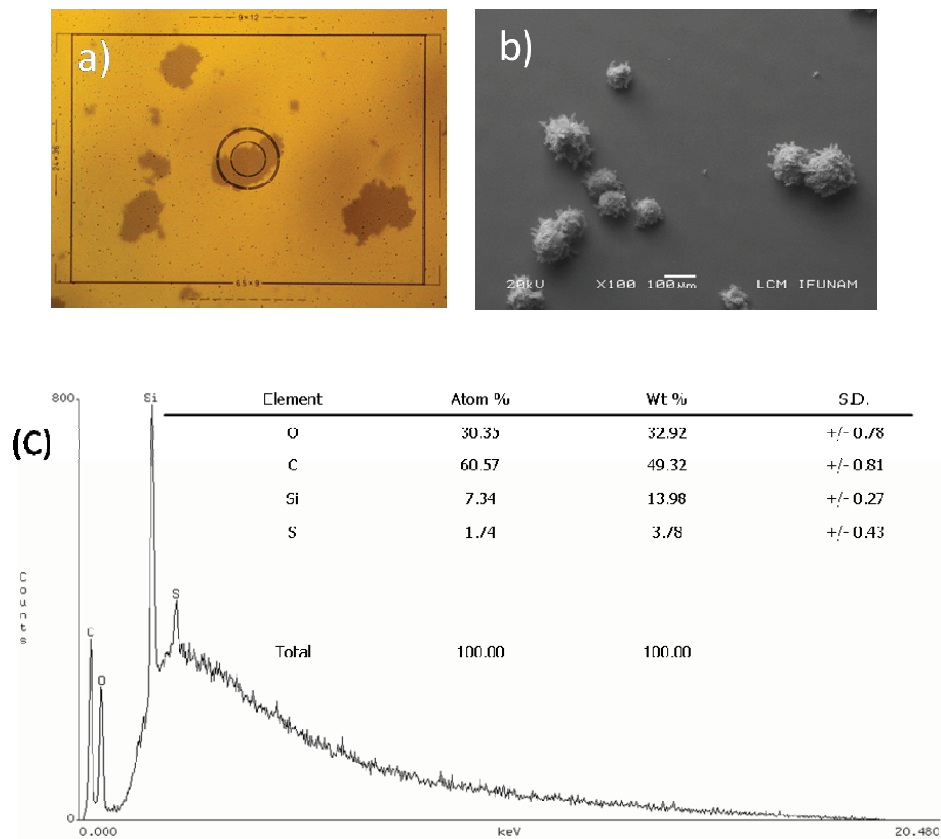


Figura 28. Co-MMA/EA/DMEG en (a) MO 100X, (b) MEB y (c) Espectro de EDS.

Las Figuras 29 y 30 muestran las partículas del Co-MMA/EGDM y Co-MMA/EA observadas con microscopía óptica y MEB, los cuales muestran forma esférica y bordes bien definidos. Las primeras de mayor tamaño. El espectro de EDS indica la presencia de átomos de C, O, Si y S principalmente.

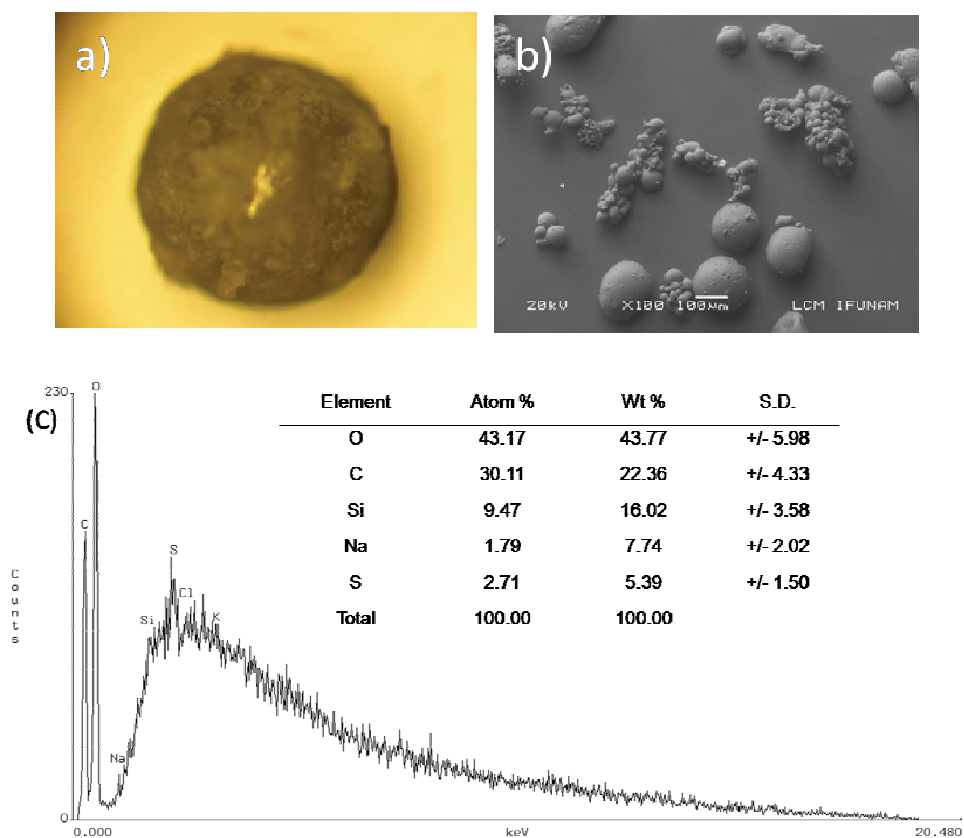


Figura 29. Co-MMA/DMEG en (a) MO 100X, (b) MEB y (c) Espectro de EDS.

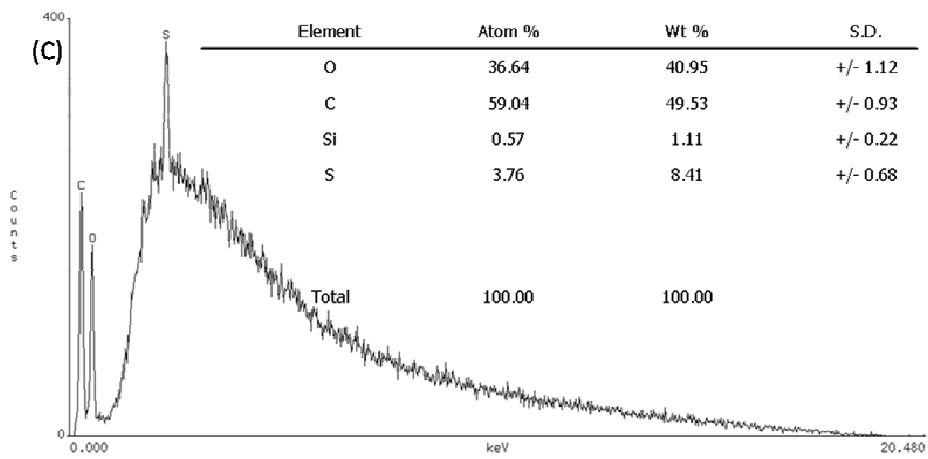
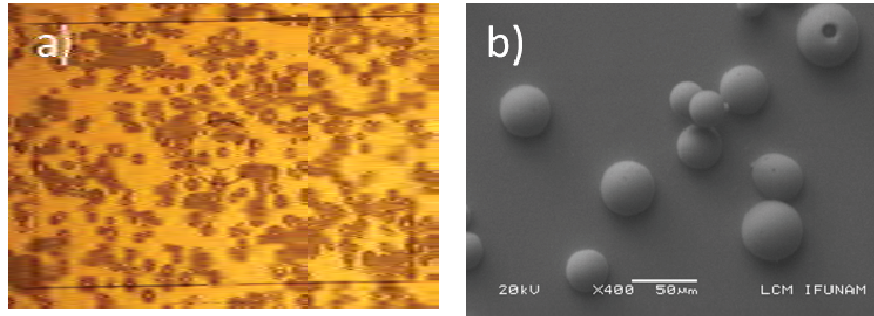


Figura 30. Co-MMA/EA a) MO 100X, b) MEB y c) Espectro de EDS.

Pruebas Físicas (Etapa 2)

Viscosimetría

La distribución de peso molecular viscosimétrico del PMMA-E y de las dos resinas acrílicas comerciales fue determinado por viscosimetría, los resultados se mencionan en la Tabla 13.

El peso molecular viscosimétrico del PMMA-E es mayor que los de las resinas acrílicas comerciales cuando se realizó la prueba con tres disolventes.

Tabla 13. *Peso molecular viscosimétrico de cada polímero evaluado con diferentes disolventes.*

PMMA	Disolventes (10^5 g/mol)		
	Tolueno	Acetona	Cloroformo
Acron MC	19	14	5
Lucitone 199	6	19	6
PMMA-E	24	36	9

Las Figuras 31, 32 y 33 muestran las gráficas obtenidas con los valores de concentración y viscosidad reducida de cada polímero evaluado con los tres disolventes utilizados para calcular el peso molecular viscosimétrico.

Con los valores obtenidos de las ecuaciones de las rectas de cada gráfica se obtuvo el valor de la viscosidad intrínseca $[\eta]$, el cual fue sustituido en la fórmula de Mark Houwink-Sakurada para calcular el peso molecular viscosimétrico.

El PMMA-E al ser utilizado con los tres disolventes, muestra menor dispersión en los valores. Lucitone 199 es el material que presenta valores más dispersos al graficar la viscosidad reducida y la concentración.

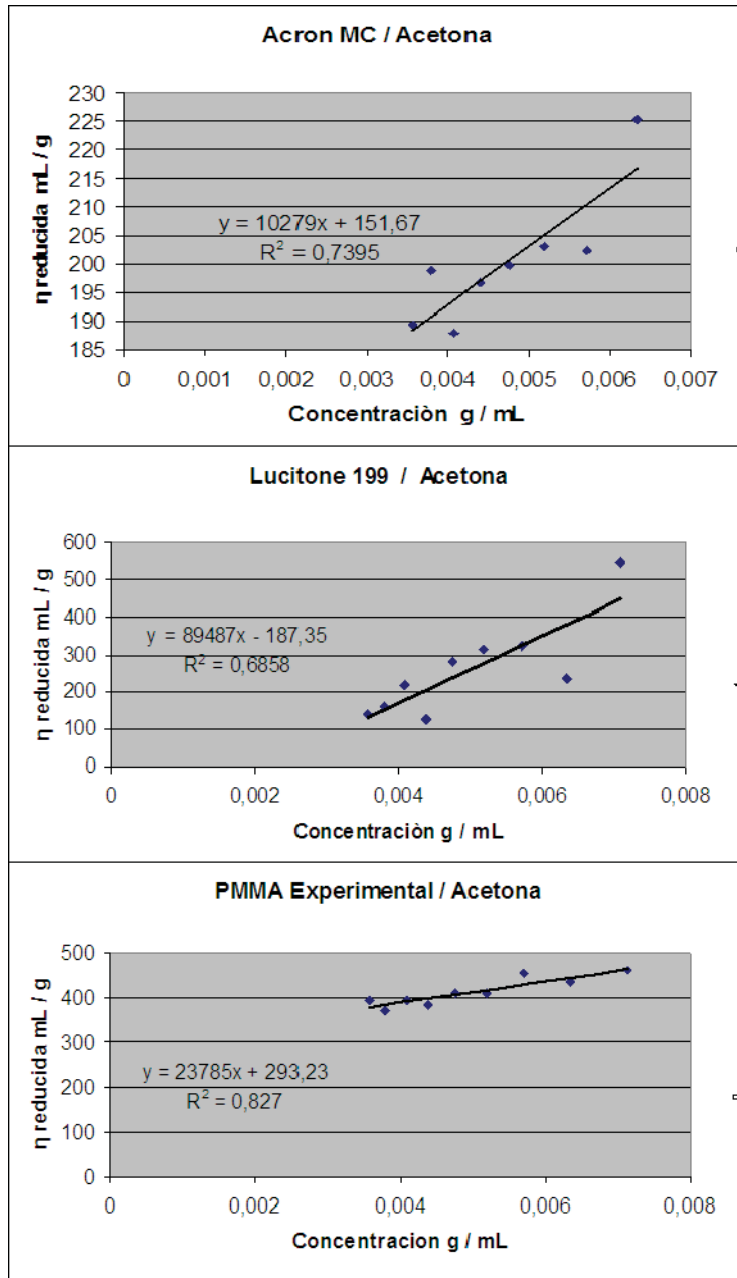


Figura 31. Gráficas viscosidad reducida-concentraci3n que muestran el valor de las viscosidades intrínsecas de cada polímero al ser disueltos en acetona.

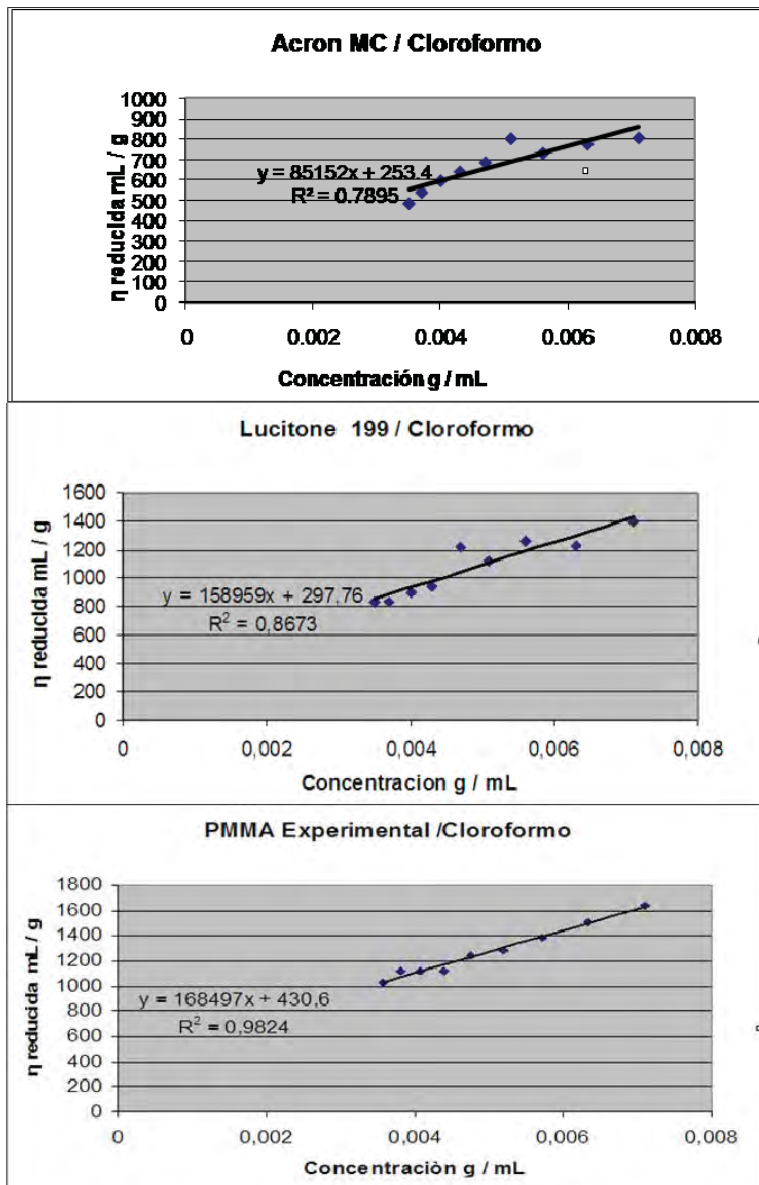


Figura 32. Gráficas viscosidad reducida-concentración que muestran el valor de las viscosidades intrínsecas de cada polímero al ser disueltos en cloroformo.

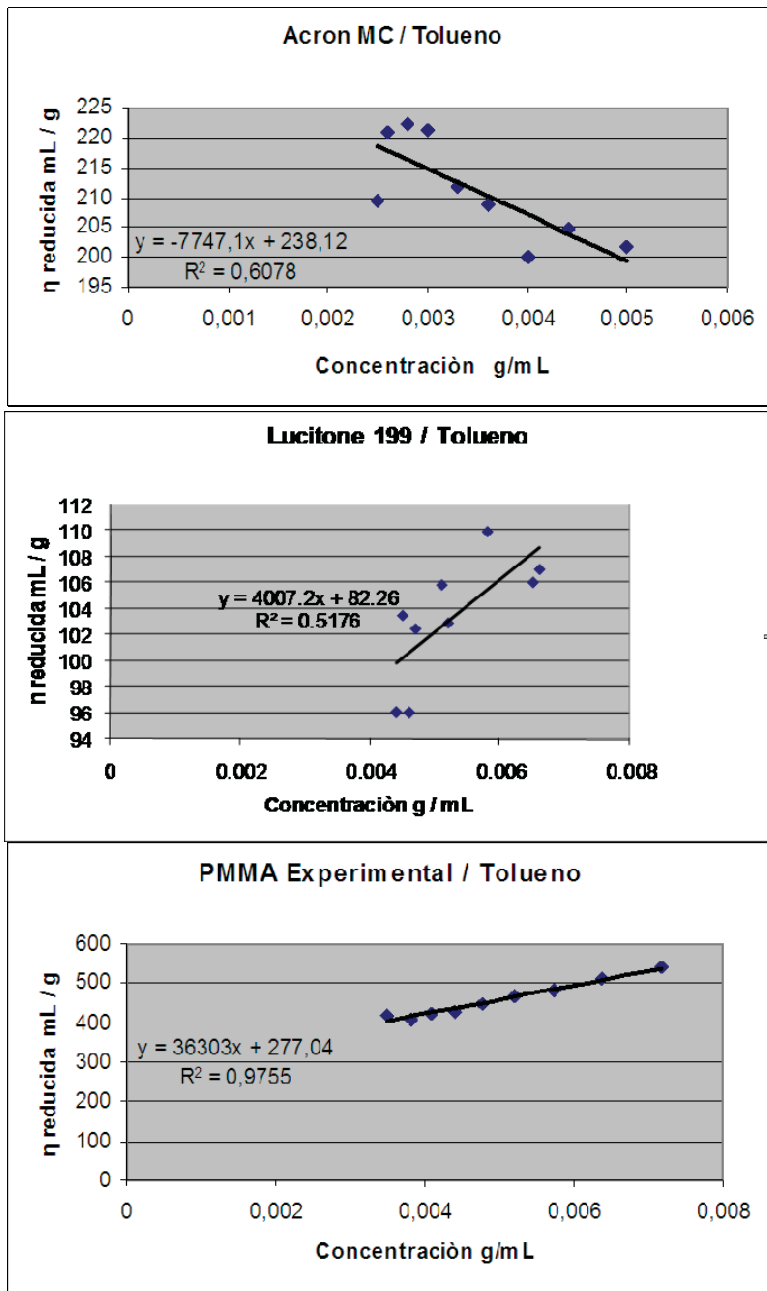


Figura 33. Gráficas viscosidad reducida-concentraci3n que muestran el valor de las viscosidades intrínsecas de cada polímero al ser disueltos en tolueno.

Análisis termogravimétrico (TGA)

TGA de polímeros

La Figura 34 muestra la curva del análisis de TGA del PMMA-E y de las dos resinas acrílicas comerciales. Los tres polímeros inicialmente se degradaron alrededor de 145°C. La degradación de los tres materiales se llevó a cabo en tres etapas. La primera etapa ocurrió en un rango de temperatura de 142-148°C con una pérdida de masa del 4%; la segunda etapa entre 232-239°C con una pérdida de masa menor al 14% y la tercera etapa ocurrió entre 369 y 380°C con una pérdida de masa menor al 50%. La curva del PMMA-E presenta comportamiento semejante al de las resinas acrílicas comerciales.

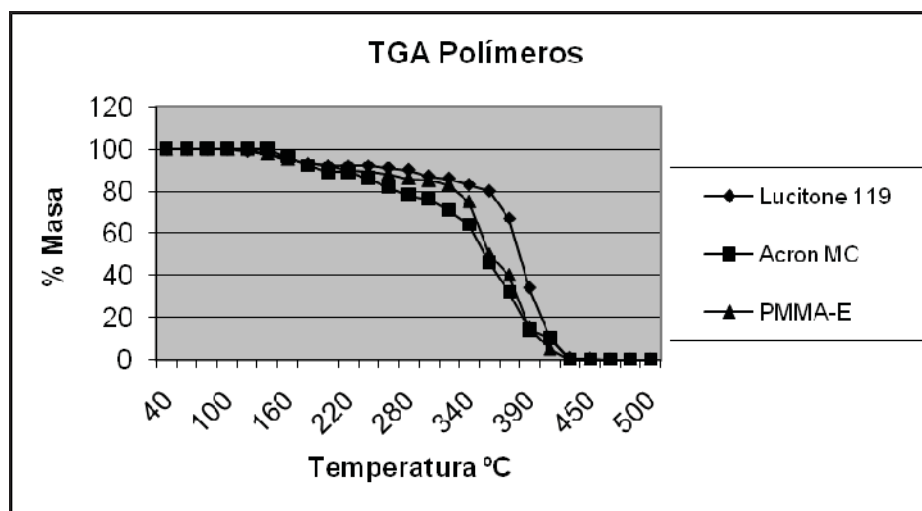


Figura 34. Curva obtenida del TGA del PMMA-E y las dos resinas acrílicas comerciales.

Resinas acrílicas Acron MC y Lucitone 199

Polimerización de las resinas acrílicas Acron MC y Lucitone 199 como lo indica cada fabricante y con las técnicas cruzadas.

Lucitone 199 polimerizado en baño de agua y Acron MC polimerizado con microondas y en baño de agua presentaron valores de deflexión transversa dentro de lo especificado por la Norma No. 12 de la ADA.

Lucitone 199 polimerizado con microondas presentó menor valor de lo requerido por la Norma No. 12 de la ADA¹⁹ en deflexión transversa al aplicar 49 N.

Acron MC y Lucitone 199 al ser polimerizados como lo indica cada fabricante, presentan un módulo elástico de 2.5 GPa y porcentaje de porosidad de 5.4 y 6.8%.

Polimerizar Lucitone 199 con microondas aumenta 52% en el porcentaje de porosidad y el módulo elástico también aumenta, en comparación con polimerizar Lucitone 199 en baño de agua.

Polimerizar Acron MC en baño de agua aumenta 92% en el porcentaje de porosidad y disminuye el módulo elástico, en comparación con polimerizar Acron MC con microondas.

Procesar de forma cruzada las resinas acrílicas comerciales no presenta diferencia estadísticamente significativa ($P > 0.05$) en los valores de comportamiento en flexión (Tabla 14), sin embargo, si presentan diferencia significativa ($P < 0.05$) en el porcentaje de porosidad.

Tabla 14. *Técnicas invertidas de Acron MC y Lucitone 199. Deflexión Transversa a 34 y 49 N, Módulo elástico (E) y % de Porosidad.*

Grupos	Deflexión Transversa		E (GPa)	Porosidad (%)
	34 N (mm)	49 N (mm)		
Lucitone 199	1.6 ± 0.2	3.1 ± 0.2	2.5 ± 0.2	6.8 ± 1.0
Acron MC	1.5 ± 0.2	2.9 ± 0.3	2.5 ± 0.2	5.4 ± 3.4
Lucitone 199 (Microondas)	1.5 ± 0.6	1.8 ± 0.7	2.8 ± 0.3	10.4 ± 0.1
Acron MC (Baño de agua)	1.4 ± 0.4	3.0 ± 0.5	2.3 ± 0.2	10.6 ± 0.5
Norma ADA No. 12 Para ambas técnicas	Mín. --- Máx. 2.5	Mín. 2.0 Máx. 5.5		

Tiempo de trabajo

Lucitone 199 presenta tiempo de trabajo de 9.0 ± 0.2 minutos, mientras que Acron MC presenta 10 ± 0.3 minutos de tiempo de trabajo, los cuales coinciden con el valor que especifica la Norma no. 12 de la ADA.¹⁹

Monómero Residual por Medio de TGA

La Figura 35 presenta la curva del análisis de TGA de las dos resinas acrílicas comerciales polymerizadas de acuerdo a las instrucciones del fabricante, así como del PMMA-E polymerizado tanto por la técnica de baño de agua como con energía de microondas para conocer su comportamiento frente a la temperatura y saber si existe presencia de monómero residual.

El punto de ebullición del monómero es de 100.8°C por lo que en ese punto de la curva no se observa diferencia en la recta que indique pérdida de masa en ninguno de los materiales, lo cual indica que el contenido de monómero es muy bajo. Esto garantiza que a temperatura menor a 100°C no hay monómero residual.

El inicio de pérdida de masa para todos los materiales se observa entre 150 y 200°C.

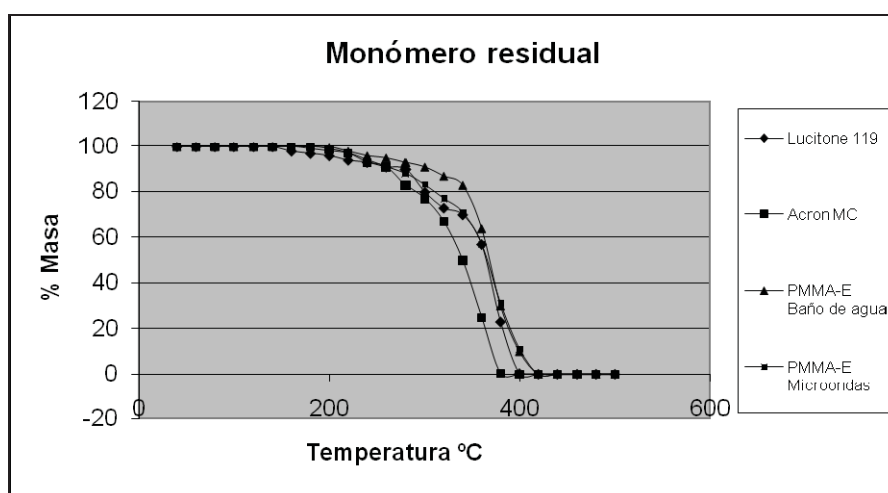


Figura 35. Curva de TGA para conocer la presencia de monómero residual del PMMA-E polymerizado en baño de agua y por microondas y de las dos resinas acrílicas comerciales.

Propiedades del PMMA-E

Deflexión transversa y módulo elástico

La Tabla 15 muestra los valores de la prueba de deflexión transversa a 34 y 49 N, el módulo elástico (E) y el tiempo de trabajo de cada material evaluado.

A 34 N los grupos muestran valores menores a 2.5 mm de deflexión y al aplicarles 49 N presentaron valores entre 2.0 y 5.5 mm, como lo indica la Norma No. 12 de la ADA.

Polimerizar el PMMA-E tanto en baño de agua como con microondas presenta un módulo elástico de 2.5 GPa. Las muestras que no se tamizaron, presentan valores de módulo elástico menores, existiendo diferencia significativa ($P < 0.05$) al comparar los valores con las muestras tamizadas.

No existió diferencia estadísticamente significativa ($P>0.05$) en los valores del comportamiento en flexión para el PMMA-E procesado con ambas técnicas.

El tiempo de trabajo del PMMA-E sin tamizar fue de 8.30 ± 0.1 minutos y del PMMA-E tamizado de 8.18 ± 0.1 minutos, valores que cumplen con lo establecido por la Norma No. 12 de la ADA.

Tabla 15. Valores de deflexión transversa a los 34 y 49 N y módulo elástico de los PMMA-E polimerizados en baño de agua y con microondas.

Grupos	Deflexión Transversa		
	34 N	49 N	E
	(mm)	(mm)	(GPa)
PMMA-E Baño de agua sin tamizar	1.7 ± 0.5	3.5 ± 0.9	2 ± 0.4
PMMA-E Microondas sin tamizar	1.8 ± 0.3	3.1 ± 0.3	1.6 ± 0.3
PMMA-E Baño de agua tamizadas	1.3 ± 0.2	2.9 ± 0.7	2.5 ± 0.3
PMMA-E Microondas tamizadas	0.6 ± 0.1	2.8 ± 0.9	2.5 ± 0.2
Norma ADA No. 12 Para ambas técnicas	Mín. --- Máx. 2.5	Mín. 2.0 Máx. 5.5±	----

Porosidad

Porosidad con microscopía óptica.

En la Figura 36 se observan las imágenes obtenidas con el microscopio óptico de láminas polimerizadas de las dos resinas acrílicas comerciales y del PMMA-E polimerizado tanto por técnica con baño de agua como con energía de microondas. No se observa presencia de huecos que indiquen porosidad de los materiales.

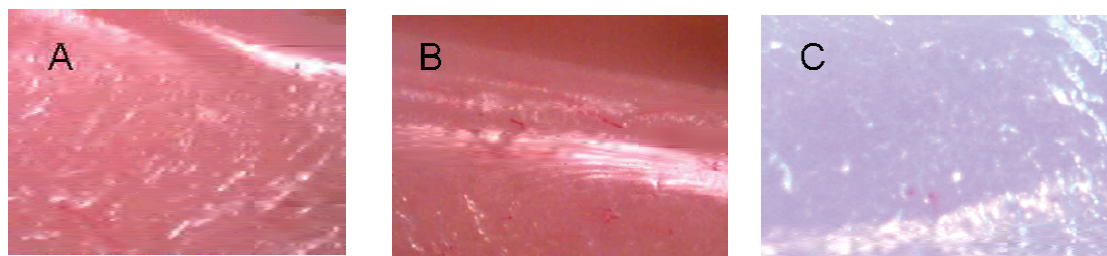


Figura 36. Imágenes a X60 de las láminas de resina acrílica para observar la presencia de poros. a) Lucitone 199, b) Acron MC y c) PMMA-E en baño de agua.

Porosidad por pérdida de peso

La Tabla 16 muestra los resultados de la prueba de porosidad por pérdida de peso.

El PMMA-E al polimerizar en baño de agua presentó menor valor que al polimerizar con microondas, sin embargo no existió diferencia significativa ($P < 0.05$) al comparar ambos resultados.

Tabla 16. Porcentaje de porosidad de cada PMMA evaluado.

PMMA	% Porosidad
PMMA-E Baño de Agua	10.5 ± 0.7
PMMA-E Microondas	12.0 ± 0.5

Plasticidad de empaque

La resina acrílica comercial Lucitone 199 excedió por 0.1 mm el valor mínimo requerido por la Norma No. 12 de la ADA que es de 0.5 mm de profundidad de penetración promedio. (Tabla 17)

El PMMA-E polimerizado en baño de agua mostró mayor profundidad de penetración (3.8 mm). Lo cual indica que existió diferencia significativa entre los dos materiales evaluados ($P < 0.05$).

Se realizó esta prueba con Lucitone 199 y el PMMA-E solo con la técnica de polimerización en baño de agua, debido a que realizar la técnica involucra utilizar un dado de bronce que no puede ser colocado en el horno de microondas.

Tabla 17. Valores de la prueba de plasticidad de empaque del PMMA-E y la resina acrílica comercial polimerizada por técnica de baño de agua.

Polímero	Profundidad de penetración (mm)
Lucitone 199	2.1 ± 1.0
PMMA-E	3.8 ± 1.7
Norma ADA No. 12	Mín. 0.5

Sorción de agua y solubilidad.

La Tabla 18 muestra los valores de las pruebas de sorción de agua y solubilidad. El PMMA-E procesado en baño de agua presentó el menor valor en solubilidad, seguido del PMMA-E procesado con energía de microondas.

En la prueba de sorción de agua, las resinas acrílicas comerciales presentaron menores valores. Todos los materiales cumplen con los valores requeridos por la Norma No. 12 de la ADA para las pruebas de sorción de agua y solubilidad.

En la prueba de sorción de agua no existió diferencia estadísticamente significativa ($P > 0.05$), pero si en la prueba de solubilidad con el grupo del PMMA-E polimerizado en baño de agua y el resto de los grupos.

Tabla 18. Valores de sorción de agua y solubilidad (mg/cm^2) del PMMA-E polimerizado en baño de agua y en microondas.

Polímero	Sorción de agua	Solubilidad
PMMA-E Baño de agua	0.71 ± 0.5	0.004 ± 0.07
PMMA-E Microondas	0.72 ± 0.2	0.040 ± 0.05
Acron MC	0.30 ± 0.1	0.035 ± 0.09
Lucitone 199	0.37 ± 0.04	0.016 ± 0.01
Norma ADA No. 12	Máximo 0.8	Máximo 0.04

Influencia de aditivos en el PMMA-E

Tiempo de trabajo

Al agregar 10% de DP al MMA y mezclarlo con el PMMA-E se logró un tiempo de trabajo de 12.0 ± 0.3 minutos y agregando 10% de EGDM al MMA se logró tiempo de trabajo de 7.3 ± 1.1 minutos. Los valores de tiempo de trabajo obtenidos al agregar los aditivos DP y EGDM no se encuentran dentro del valor establecido por la Norma No. 12 de la ADA¹⁹ de presentar 9 ± 1 minuto para las resinas acrílicas para bases de dentaduras.

Deflexión transversa, módulo elástico y porosidad

La Tabla 19 muestra los valores obtenidos de la evaluación de la influencia en el comportamiento en flexión y la porosidad por la incorporación de un plastificante (DP) y de un agente de entrecruzamiento (EGDM) al PMMA-E.

En los valores de deflexión transversa a 34 y 49 N en las muestras probadas no existió diferencia estadísticamente significativa ($P > 0.05$) al ser polimerizadas en baño de agua y en microondas y cumplen con los valores requeridos por la Norma No. 12 de la ADA.

En los valores de módulo elástico existió diferencia estadísticamente significativa ($P < 0.05$) en las muestras polimerizadas con energía de microondas. Siendo el PMMA-E mezclado con 90% MMA y 10% DP, el que presentó el mayor valor, y el PMMA-E con 90% MMA y 10% EGDM el que presentó el valor menor.

Las muestras polimerizadas en baño de agua no presentaron diferencia estadísticamente significativa ($P > 0.05$) en los valores de módulo elástico.

Agregar DP y EGDM al PMMA-E no disminuyó el porcentaje de porosidad al polimerizarlo en baño de agua y con microondas. El PMMA-E sin aditivos polimerizado en baño de agua presentó el menor valor de porcentaje de porosidad (10.5%).

En los valores de porcentaje de porosidad existió diferencia en ambas técnicas de procesado y en todos los grupos ($P < 0.05$).

Tabla 19. Valores de las propiedades de flexión y porosidad del PMMA y su incorporación con aditivos.

Grupos	Baño de Agua				Microondas			
	Deflexión 34N (mm)	Transversa 49N (mm)	E (GPa)	Porosidad %	Deflexión 34N (mm)	Transversa 49N (mm)	E (GPa)	Porosidad %
PMMA-E+100%MMA	1.3 ± 0.2	2.9 ± 0.7	2.5 ± 0.3	10.5 ± 0.7	0.6 ± 0.1	2.8 ± 0.9	2.5 ± 0.2	12.0 ± 0.5
PMMA-E +90%MMA+10%DP	1.2 ± 0.8	2.7 ± 0.9	2.6 ± 0.9	13.2 ± 0.5	1.0 ± 1.7	2.4 ± 0.2	3.7 ± 0.5	29.1 ± 1.3
PMMA-E +90%MMA +10%EGDM	1.3 ± 0.3	2.2 ± 0.3	2.3 ± 1.1	13.0 ± 0.3	1.2 ± 0.9	2.1 ± 0.3	1.8 ± 0.6	17.3 ± 0.9
Norma ADA No. 12 Para ambas técnicas	Min. --- Máx. 2.5	Min. 2.0 Máx. 5.5						

Distribución de tamaño de partícula

La Figura 37 muestra las gráficas obtenidas de la distribución de partículas del PMMA-E, Acron MC y Lucitone 199. Los tres materiales presentan tamaño de partícula de 40 a 120 μm en cantidades del 5 al 30%. El PMMA-E tiene una distribución de partículas más uniforme, presenta el 27% de partículas de 75 μm . Lucitone 199 presenta el 23% de partículas de 45 μm y Acron MC el 35% de partículas de 85 μm de diámetro.

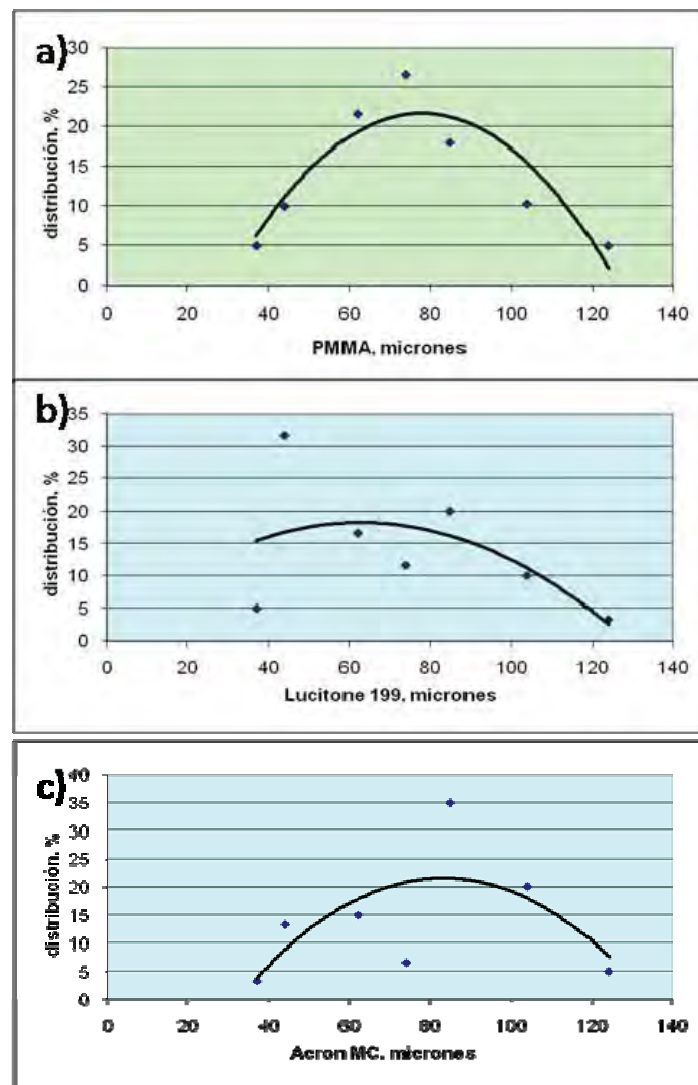


Figura 37. Distribución de tamaños de partículas de: a) PMMA-E b) Lucitone 199 y c) Acron MC.

Influencia del tamaño de partícula del PMMA-E

Tiempo de trabajo

El tiempo de trabajo registrado al separar las partículas del PMMA-E fue de 8.18 ± 0.1 minutos para el PMMA-85; 9.14 ± 1.3 minutos para el PMMA-62 y 9.33 ± 2.1 minutos para el PMMA-44. Todos los valores anteriores coinciden con lo especificado por la Norma No. 12 de la ADA¹⁹ que especifica un tiempo de trabajo de 9 ± 1 minuto para las resinas acrílicas para bases de dentaduras.

Deflexión transversa, módulo elástico y porosidad

La Tabla 20 muestra los valores de las pruebas físicas obtenidos al separar las partículas del PMMA-E por tamizado y valorando las partículas con tamaño de 85, 62 y 44 μm .

Todas las muestras cumplen con los valores establecidos por la Norma No. 12 de la ADA¹⁹ para la prueba de deflexión transversa al aplicar 34 y 49 N. Utilizar partículas de mayor diámetro aumenta la deflexión al polimerizar las muestras en baño de agua.

El módulo elástico aumentó al polimerizar con microondas las partículas con menor diámetro.

No existió diferencia significativa ($P > 0.05$) en las propiedades de flexión (deflexión transversa y módulo elástico) del PMMA-E cuando se separó por tamaño de partícula.

El porcentaje de porosidad no disminuyó al separar las partículas de PMMA-E por tamaño. El PMMA-E, el cual está formado por partículas de diferentes tamaños presentó menor porcentaje de porosidad al ser polimerizado en baño de agua.

En la prueba de porosidad existió diferencia estadísticamente significativa ($P < 0.05$) al polimerizar las muestras tanto en baño de agua como con microondas.

Tabla 20. Valores del comportamiento en flexión y porosidad del PMMA-E, tamaños de partícula de 85 μm , 62 μm y 44 μm y las resinas acrílicas comerciales.

Grupos	Baño de Agua				Microondas			
	Deflexión	Transversa	E	Porosidad	Deflexión	Transversa	E	Porosidad
	34N (mm)	49N (mm)	(GPa)	%	34N (mm)	49N (mm)	(GPa)	%
PMMA-E	1.3 \pm 0.2	2.9 \pm 0.7	2.5 \pm 0.3	10.5 \pm 0.7	0.6 \pm 0.1	2.8 \pm 0.9	2.5 \pm 0.2	12.0 \pm 0.5
PMMA-85	1.8 \pm 0.3	3.4 \pm 0.4	2.2 \pm 0.1	10.7 \pm 0.4	1.7 \pm 0.5	3.8 \pm 0.2	2.0 \pm 0.2	30.8 \pm 0.6
PMMA-62	1.8 \pm 0.2	4.0 \pm 0.2	2.3 \pm 0.3	20.8 \pm 0.4	1.8 \pm 0.1	3.1 \pm 0.9	2.2 \pm 0.4	23.8 \pm 0.3
PMMA-44	2.2 \pm 0.6	5.0 \pm 0.2	1.8 \pm 0.7	11.2 \pm 0.7	1.1 \pm 0.2	2.8 \pm 0.4	2.7 \pm 0.7	13.0 \pm 0.5
Norma ADA No. 12 para ambas técnicas	Mín. --- Máx. 2.5	Mín. 2.0 Máx. 5.5						

Pigmentación del PMMA

Síntesis de PMMA pigmentado (PMMAp)

Para obtener el PMMAp se realizaron 4 síntesis agregando Fe_2O_3 , TiO_2 y benzofenona en diferentes proporciones de acuerdo a la Tabla 21.

Tabla 21. Formulaciones realizadas para obtener el PMMA pigmentado.

Formulación	Agua (mL)	NaOH (g)	Iniciador (g)	MMA (g)	Fe_2O_3 (%)	TiO_2 (%)	Benzofenona (%)
PMMAp-1	800	8.2	1.5	200	0.02	---	---
PMMAp-2	800	8.2	1.5	200	0.03	---	---
PMMAp-3	800	8.2	1.5	200	0.03	0.07	---
PMMAp-4	800	8.2	1.5	200	0.03	0.07	1

Tamaño de partícula.

De la síntesis del PMMAp-1 se obtuvieron partículas con diámetro $<150\mu\text{m}$. Después de polimerizarlas se obtuvo una placa de color rosa claro y translúcido (Figura 38), por lo que no se continuó su uso para las pruebas posteriores, debido a que el material se requería de color rosa más intenso.

Con la síntesis del PMMAp-2, se obtuvieron partículas con diámetro $<150\mu\text{m}$. Se polimerizaron y se obtuvo una placa de color rojo translúcida (Figura 39).

El PMMAp-3 presentó partículas con diámetro $>150\mu\text{m}$. Se polimerizaron en baño de agua y se obtuvo una placa rosa con opacidad (Figura 39).

El PMMAp-4 presentó partículas con diámetro de $76 \pm 2.5\mu\text{m}$ (Figura 37) y después de polimerizarlas se obtuvo una placa de color rosa con opacidad (Figura 39).

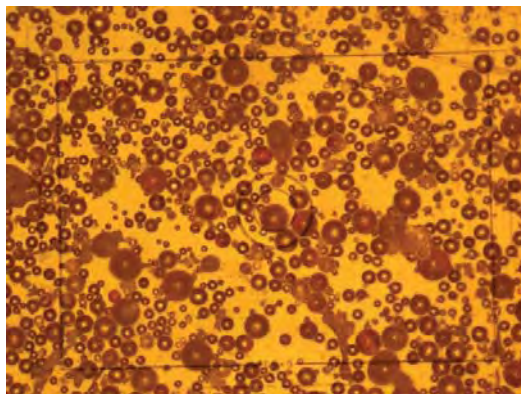


Figura 38. *Partículas de PMMAp-4 observadas con microscopía óptica.*

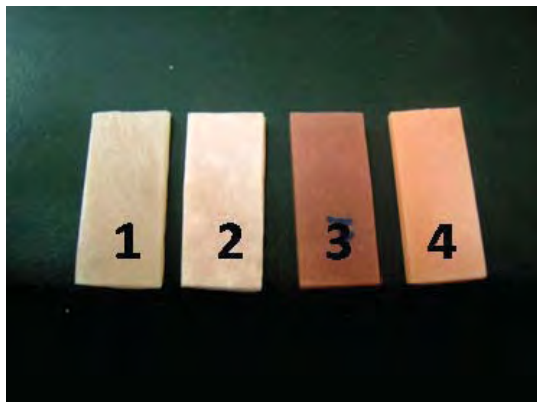


Figura 39. *Color de los PMMA pigmentados de las 4 formulaciones (PMMAp1 a PMMAp-4).*

Deflexión transversa, módulo elástico y porosidad con PMMAp.

La Tabla 22 muestra los valores de las propiedades en flexión y el porcentaje de porosidad de los PMMA pigmentados (PMMAp-2, PMMAp-3, PMMAp-4 y PMMAp4-2).

Todos los grupos polimerizados en baño de agua y con microondas, cumplen con los valores requeridos por la Norma No. 12 en la prueba de deflexión transversa y no existió diferencia estadísticamente significativa ($P > 0.05$) entre ellos.

El módulo elástico del PMMAp-3 y el PMMAp-4-2 polimerizado con microondas fueron los menores, existiendo diferencia estadísticamente significativa ($P < 0.05$) con el resto de los grupos evaluados.

Para todas las muestras de PMMA pigmentado polimerizadas en baño de agua el porcentaje de porosidad disminuyó al compararlas con el PMMA-E, no ocurriendo lo mismo con las muestras al polimerizarlas con microondas.

De las muestras polimerizadas en baño de agua el PMMAp-4 presentó el menor valor de porosidad, con módulo elástico de 2.6 GPa. El PMMAp-4-2 polimerizado en baño de agua presentó valor de porosidad de 5.0 % y módulo elástico de 1.8 GPa.

El PMMAp-4-2 polimerizado con microondas presentó el menor valor de porosidad de 4.7 %, con módulo elástico de 1.4 GPa. Mientras que el PMMAp-4 polimerizado con la misma técnica presentó valor de porosidad de 5.5 % y módulo elástico de 2.1 GPa.

Existió diferencia significativa ($P < 0.05$) entre los grupos de muestras procesadas tanto en baño de agua como con microondas en la prueba de porosidad.

El PMMAp-4 al ser polimerizado por ambas técnicas presentó valores de acuerdo a la Norma No. 12 en deflexión al aplicar 34 y 49 N, con módulo elástico mayor de 2.0 GPa y el menor porcentaje de porosidad, por lo que se continuó utilizando este grupo para elaborar las pruebas físicas posteriores.

Tabla 22. Deflexión transversa, módulo elástico y porcentaje de porosidad con el PMMAp.

Grupos	Baño de Agua				Microondas			
	Deflexión	Transversa	E	Porosidad	Deflexión	Transversa	E	Porosidad
	34N (mm)	49N (mm)	(GPa)	%	34N (mm)	49N (mm)	(GPa)	%
PMMA-E	1.3 ± 0.2	2.9 ± 0.7	2.5 ± 0.3	10.5 ± 0.7	0.6 ± 0.1	2.8 ± 0.9	2.5 ± 0.2	12.0 ± 0.5
PMMAp-2	1.3 ± 0.4	2.6 ± 0.3	2.3 ± 0.3	7.18 ± 0.6	2.1 ± 0.7	3.6 ± 0.7	1.8 ± 0.3	13.3 ± 0.5
PMMAp-3	1.1 ± 0.3	2.9 ± 0.7	2.3 ± 0.5	6.6 ± 0.6	1.7 ± 0.3	2.7 ± 0.5	1.4 ± 0.3	29.3 ± 0.8
PMMAp-4	1.5 ± 0.3	2.6 ± 0.9	2.5 ± 0.2	4.6 ± 0.4	1.3 ± 0.2	2.7 ± 0.5	2.1 ± 0.4	5.5 ± 0.5
PMMAp-4-2	1.3 ± 0.5	2.7 ± 0.3	1.8 ± 0.6	5.0 ± 0.6	2.5 ± 1.0	3.3 ± 0.2	1.4 ± 0.9	4.4 ± 0.7
Norma ADA No. 12 para ambas técnicas	Mín. --- Máx. 2.5	Mín. 2.0 Máx. 5.5						

Tiempo de trabajo

El PMMAp-4 presentó tiempo de trabajo de 8.46 ± 1.3 minutos, mientras que el PMMAp4-2 (contiene dimetil-p-toluidina) presentó tiempo de trabajo de 9.45 ± 0.13 minutos. Ambos valores están dentro de lo especificado por la Norma No. 12 de la ADA.

Viscosimetría

La Figura 40 muestra la gráfica obtenida con los valores de viscosidad reducida y concentración del PMMAp-4 disuelto en tolueno.

Con los valores obtenidos de la ecuación en la gráfica se calculó el peso molecular viscosimétrico que fue de 38×10^5 g/mol.

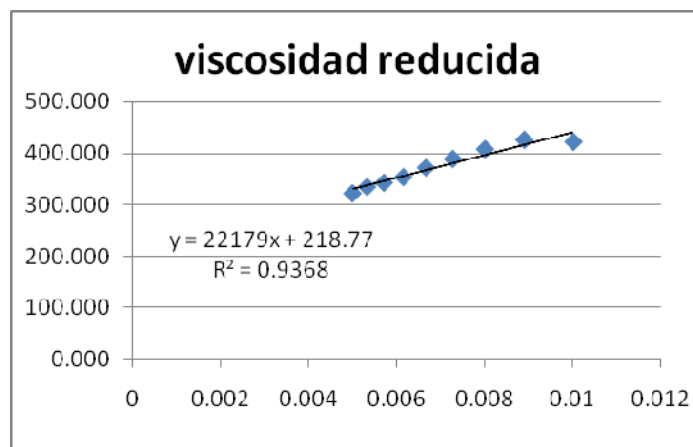


Figura 40. Gráfica para calcular el peso molecular viscosimétrico del PMMAp-4.

Plasticidad de empaque

El PMMAp-4 presenta 4.2 mm (Tabla 23) de valor promedio en la profundidad de penetración del material en el dado de bronce después de realizar la prueba de plasticidad de empaque.

Sorción de agua y solubilidad

El PMMAp-4 presenta valores (Tabla 23) dentro de los establecidos por la Norma No. 12 de la ADA¹⁹ para las pruebas de sorción de agua y solubilidad.

Tabla 23. Valores de las pruebas físicas en base a la Norma No. 12 de la ADA.

Formulación	Plasticidad de empaque (mm)	Sorción de agua (mg/cm ²)	Solubilidad (mg/cm ²)
PMMAp-4 en baño de agua	4.2 ± 0.1	0.27 ± 0.2	0.035 ± 0.1
PMMAp-4 con microondas	---	0.31 ± 0.1	0.04 ± 0.2
Norma No. 12 de la ADA	Mín. 0.5	Máximo 0.8	Máximo 0.04

DISCUSIÓN

Síntesis de PMMA

Polimerización en emulsión

Durante las síntesis realizadas en este estudio la temperatura de polimerización que se utilizó fue de 70°C, debido a que el rango de temperatura que se utiliza para las síntesis de PMMA es de 70 a 90°C. Un incremento en la temperatura fuera de los rangos preestablecidos tiene diferentes efectos; uno de ellos es la eficacia del emulsionante o surfactante porque a esa temperatura se ve comprometida ya que se crearán demasiados centros crecientes del polímero; un segundo efecto es la rápida formación de radicales libres dando como resultado que más partículas son formadas en la etapa de iniciación, disminuyendo el grado de polimerización (muchas cadenas en crecimiento pero más cortas).²⁹ Durante la realización de las síntesis en este estudio la temperatura se controló utilizando un recirculador de agua, el cual mantenía la temperatura del reactor constante a $70 \pm 1^\circ\text{C}$.

La polimerización en emulsión se basa en el fenómeno en el cual un tensoactivo o emulsionante (en la correcta concentración), da lugar a agregados de él llamados micelas. En este proceso, el monómero está suspendido en agua bajo la presencia de un emulsionante (jabón).

El monómero se presenta en forma de gotas estabilizadas por una fina capa de emulsionante, y en menor grado, disueltas en la fase acuosa.⁸⁴ Existen investigaciones para la polimerización de monómeros vinílicos y acrílicos utilizando persulfatos como iniciadores.⁸⁵

En el presente estudio, de acuerdo al método utilizado para llevar a cabo la síntesis en emulsión no se logró la obtención de partículas esféricas como se requería, se obtuvieron bloques de polímero, los cuales se trituraron con mortero para obtener polvo, por lo que se declinó el uso de dicha técnica.

Polimerización en suspensión

La agitación tiene gran importancia durante el proceso de una reacción de polimerización en suspensión, debido a que se debe conseguir un buen movimiento del sistema si se desea que el monómero se distribuya de forma homogénea a través del medio. Síntoma de una insuficiente agitación es la aparición de gran cantidad de sedimentos, por otro lado, una excesiva agitación puede comprometer la estabilidad de las partículas, causando coagulación y sedimentación. Si un emulsionante o un surfactante no es disuelto apropiadamente y distribuido a través del medio en el que se encuentra, su eficacia se verá seriamente comprometida. En el presente estudio a velocidades de agitación menores a 1200 rpm, se observó el efecto de que en ocasiones se formaron aglomeraciones del agente de suspensión que quedaron suspendidas dentro del producto final de la reacción o agregadas en las paredes del reactor, lo cual llevó a obtener menor cantidad de PMMA, con lo que se comprobó este fenómeno.

Malcom²⁹ y Ríos⁷⁷ reportan la obtención de partículas de PMMA en suspensión con gelatina y agar como agente de suspensión. En el presente estudio, se utilizó grenetina, agar y alginato de sodio como agentes de suspensión.

Los productos obtenidos de las síntesis con agar y grenetina a una velocidad de agitación de 1400 rpm y el producto de la polimerización con alginato de sodio a 2000 rpm, fueron utilizados para observarlos en el microscopio óptico para medir el tamaño de partícula, en MEB para evaluar la morfología además de obtener el análisis químico por EDS y así valorar qué producto tenía las características planteadas en los objetivos de este estudio.

Copolimerización

El polvo del co-MMA/EA/EGDM no se integró al MMA para formar una mezcla homogénea que pudiera enmuflarse y poder procesarse en baño de agua o con microondas. Este copolímero resultó en partículas irregulares, con prolongaciones en su superficie, es decir diferente a las características del PMMA, lo cual modificó su comportamiento al incorporarse al MMA.

El co-MMA/EA al mezclarlo con MMA y PB para polimerizarlo en baño de agua o microondas se obtuvieron tiempos de trabajo (del inicio de la mezcla del polímero con el monómero, hasta que la mezcla alcanza el estado plástico, momento en el cual se considera listo para colocarse en la mufla) muy cortos. La Norma No. 12 de ADA³⁹ indica un tiempo de trabajo de 9 ± 1 minutos para las resinas acrílicas termopolimerizables, y con dicho copolímero se tenían 2 minutos de tiempo de trabajo. Por esta razón se descartó para continuar su caracterización.

Pruebas Físicas (Etapa 1)

Tamaño de partícula y morfología

En Odontología, el PMMA en forma de partículas esféricas tiene aplicaciones para la elaboración de prótesis dentales.^{2,6,63} Debido a lo anterior, en el presente estudio se desarrolló la molécula de PMMA para elaborar bases de dentaduras un objetivo fue que las partículas obtenidas fueran esféricas.

El tamaño de partícula que puede obtenerse con la técnica en suspensión es de 50 a 250 μm si se selecciona adecuadamente el tipo y concentración del surfactante, el monómero y las condiciones de agitación.^{29,30,74,76}

En esta investigación tres tipos de agentes de suspensión se utilizaron para sintetizar PMMA (agar, alginato de sodio y grenetina). Se obtuvieron partículas con diferentes características. La diferencia en la morfología depende del agente de suspensión que se utilice o bien del iniciador.

Las partículas obtenidas usando agar como agente de suspensión fueron en forma de hojuelas, no se obtuvieron esféricas siguiendo el método de Ríos⁷⁷ quien obtuvo partículas esféricas utilizando el mismo agente de suspensión, la velocidad de agitación de 1400 rpm, la proporción agua/monómero (4:1) y tiempo de reacción (120 min). En el estudio de Ríos⁷⁷ se utilizó el iniciador azobisisobutironitrilo (AIBN) y en el presente estudio se utilizó peróxido de benzoilo como iniciador, que se tenía disponible y se había utilizado anteriormente en las síntesis con grenetina y alginato de sodio (donde si se obtuvieron esferas), lo cual sugiere indica que utilizar diferente iniciador probablemente es la causa de obtener diferentes productos.

Se decidió utilizar grenetina como agente de suspensión para saber si se obtenía PMMA de forma esférica, se mantuvieron los parámetros de polimerización que se utilizaron durante la síntesis con agar. Con la grenetina se lograron partículas esféricas de gran tamaño al utilizar velocidades de agitación de 1200 rpm (400 μm) y 1400 rpm (348 μm), con lo que se comprueba que al aumentar la velocidad de agitación disminuyó el diámetro de las partículas

Posteriormente se utilizó alginato de sodio como agente de suspensión para conocer si se formaban partículas esféricas de menor tamaño, se siguió la metodología utilizada con agar y grenetina. Con el alginato de sodio se obtuvieron partículas esféricas de menor tamaño (140 y 120 μm) al utilizar velocidades de agitación de 1200 y 1400 rpm. Se decidió aumentar la velocidad de agitación durante la reacción para disminuir el tamaño de partícula, llegando hasta las 2000 rpm; con esta velocidad de agitación se obtuvo un polvo fino con partículas de forma esférica y con tamaño promedio de 78 μm y se le denominó PMMA-E.

Ríos⁷⁷ con la polimerización en suspensión, utilizando agar como agente de suspensión, AIBN como iniciador y una velocidad de agitación de 2000 rpm obtuvo esferas con tamaño de partícula de 44 μm , las cuales al ser observadas con MEB mostraban una superficie regular, lisa, con bordes bien definidos. En el presente estudio se utilizó alginato de sodio como agente de suspensión, peróxido de benzoilo como iniciador y velocidad de agitación de 2000 rpm y se obtuvieron partículas esféricas de 78 μm , con la misma apariencia al observarlas con MEB. El diferente tamaño de partícula obtenido probablemente se debe a la diferencia del agente de suspensión o del iniciador utilizado.

La resina acrílica Lucitone 199 disponible para elaborar bases de dentaduras con la técnica en baño de agua, tiene partículas esféricas con bordes bien definidos de 55 μm en promedio, lo cual representa el 23% de menor tamaño en comparación con las partículas del PMMA-E. La resina acrílica específica para la técnica de microondas Acron MC tiene partículas también esféricas con bordes bien definidos de 85 μm en promedio, es decir, 12% mayor en comparación con las partículas del PMMA-E, lo cual no representa una diferencia importante, debido a que el tamaño de partícula que generalmente es utilizado para los polímeros para bases de dentaduras es de entre 50 y 90 μm .⁶

No se encuentra reportes de copolimerización de MMA/EGDM y de MMA/EA/EGDM, por lo que en este estudio se realizaron para conocer sus características y conocer su podrían utilizarse para elaborar bases de dentaduras.

Algunas resinas acrílicas comerciales en su composición mencionan copolímeros de MMA/EA,^{25,86} siendo en este estudio las partículas obtenidas con menor tamaño (38 μm), y de forma esférica bien definida dentro del grupo de los copolímeros sintetizados.

El co-MMA/EGDM obtenido a 2000 rpm, presentó partículas esféricas con bordes bien definidos pero de gran tamaño (160 μm), lo cual no permitía su uso para bases de dentaduras, porque el material que se utiliza en Odontología para elaborar bases de dentaduras es un polvo fino con tamaño de partícula entre 50 y 90 μm .⁶

La copolimerización de MMA/EA/EGDM produjo partículas de forma irregular con prolongaciones a su alrededor y la copolimerización de MMA/EGDM produjo esferas de 160 μm de diámetro con superficie irregular.

Variaciones en el número de revoluciones por minuto y proporciones deberán realizarse en futuras síntesis de éstos copolímeros con el objetivo de reducir el tamaño de la partícula, obtenerlas más esféricas y con tiempos de trabajo adecuados, ya que de acuerdo a la información en la bibliografía, características mecánicas diferentes al PMMA se obtienen con copolímeros con algunas de estas formulaciones.

Análisis químico

De acuerdo a los resultados obtenidos al realizar el análisis químico con EDS para cada polímero experimental sintetizado con diferente agente de suspensión (agar, alginato de sodio y grenetina) se observa la presencia de átomos de C, O, S y Si; los cuales se encuentran en la formulación química de cada uno de estos agentes y de los reactivos utilizados para la síntesis.

El polímero y copolímeros sintetizados en este estudio con alginato de sodio presentan átomos de sodio en comparación con los otros dos polímeros experimentales, porque estos átomos se encuentran dentro de la formulación química del agente de suspensión.

Parra et al.⁸⁷ mencionan que el análisis químico evidencia la presencia de alginato de sodio en la estructura de las partículas obtenidas, lo cual se indica con mayor cantidad de azufre presente. La naturaleza que presenta este tipo de agente de suspensión, su afinidad por sustratos tanto de naturaleza orgánica como inorgánica, facilita que sus moléculas establezcan fuertes interacciones con el polímero permaneciendo en su estructura aun después de numerosos lavados.⁸⁸ En los resultados obtenidos en el presente estudio, la presencia de azufre se encuentra en las partículas sintetizadas con alginato de sodio y en las sintetizadas con grenetina y agar, lo cual indica que no se puede inferir que existe agente de suspensión en las partículas sintetizadas, únicamente por la presencia de azufre.

Las resinas acrílicas comerciales presentan átomos de C, O, Si, y S. Acron MC presenta átomos de Ti, los cuales corresponden al dióxido de titanio, el cual es utilizado como opacador en las resinas acrílicas para bases de dentaduras.⁵

Propiedades Físicas (Etapa 2)

Se decidió utilizar las partículas obtenidas con alginato de sodio a 2000 rpm designándolo como PMMA-E, debido a que el tamaño de partícula que presenta se encuentra en el rango de 50 a 90 μm , la morfología indica que son partículas esféricas en su mayoría y el análisis químico coincide con la composición del PMMA, por lo que se sintetizó mayor cantidad de producto para someterlo a las evaluaciones físicas y mecánicas.

Viscosimetría

Las mediciones de viscosidad de las disoluciones del PMMA-E y las resinas acrílicas comerciales Acron MC y Lucitone 199 se realizaron utilizando como disolventes tolueno, cloroformo y acetona, por medio de la técnica de viscosimetría, la cual es una técnica rutinaria y ampliamente utilizada para calcular el peso molecular.⁷⁶

El peso molecular de los polímeros está relacionado con la viscosidad intrínseca, o índice de viscosidad límite, a través de ecuación de Mark-Houwink,⁸⁹ la cual se utilizó en este estudio para calcular el valor de la distribución de peso molecular.

Con la polimerización de radicales libres se pueden obtener macromoléculas de 10^5 a 10^9 g/mol. La microestructura de la cadena de polímeros y la distribución de peso molecular son independientes del mecanismo y tipo de iniciador, sin embargo, se puede predecir el tipo de estructura del polímero, y la distribución del peso molecular en función de las condiciones de reacción como la temperatura y concentración de reactivos.⁹⁰ en el presente estudio se utilizó peróxido de benzoilo como iniciador y temperatura de 70°C durante toda la polimerización lo que produjo partículas con distribución de pesos moleculares de 0.5 a 3×10^6 g/mol.

En este estudio al realizar las disoluciones de las resinas acrílicas comerciales previamente se hizo el tamaño de las partículas con malla 120 (74 μm) para eliminar las fibras que contienen y optimizar su disolución, posteriormente se realizaron disoluciones, y se filtraron para eliminar las fibras remanentes, algunas fibras de pequeño tamaño permanecieron presentes en las disoluciones aún después del filtrado, lo cual no permitió obtener un valor uniforme de peso molecular viscosimétrico.

El PMMA-E presentó mayor dispersión de valores ($R^2 = 0.827$) al disolverlo en acetona por la mayor evaporación (56.2°C) que presenta a temperatura ambiente, mientras que al utilizar cloroformo ($R^2 = 0.982$) y tolueno ($R^2 = 0.957$), los valores presentaron mínima dispersión, porque presentan temperaturas de ebullición de 61.2°C y 110.4°C respectivamente.⁹¹

Análisis termogravimétrico de polímeros

El termograma del PMMA-E es similar a las curvas obtenidas por otros autores^{72,77,84,92-94} donde se observa que la degradación del PMMA comienza alrededor de los 200°C, mostrando una pérdida de masa a los 250°C y terminando a los 400°C. La región (entre 190 y 400°C) de pérdida de masa corresponde a la oxidación térmica y a la pirolisis (degradación térmica) del PMMA.^{78,93} Las resinas acrílicas Acron MC y Lucitone 199 presentan el mismo comportamiento.

La curva del PMMA-E y de las resinas acrílicas comerciales es igual hasta los 220°C, posteriormente el PMMA-E se degrada con menor temperatura de manera similar a Acron MC, en comparación con Lucitone 199, que requiere de mayor temperatura para su degradación.

El hecho de que el PMMA-E se degrade con menor temperatura en la segunda etapa (entre 230 y 350°C) de descomposición es debido a que no contiene fibras de refuerzo ni copolímeros, como las resinas comerciales, que puedan modificar esta condición.⁹⁵

Resinas acrílicas Acron MC y Lucitone 199

Polimerización de las resinas acrílicas Acron MC y Lucitone 199 como lo indica cada fabricante y con las técnicas cruzadas.

Al polimerizar Acron MC y Lucitone 99 como lo indica el fabricante los resultados de deflexión transversa al aplicar 34 y 49 N se encuentran dentro de los valores especificados en la Norma No. 12 de la ADA.¹⁹ Los resultados de módulo elástico obtenidos en este estudio (2.5 GPa) referente a las resinas acrílicas comerciales Acron MC y Lucitone 199 corresponden a los resultados obtenidos por Williamson, quien evaluó las mismas resinas.²⁶ Lo anterior sugiere que polimerizar las resinas acrílicas siguiendo las instrucciones del fabricante produce materiales con propiedades físicas dentro de lo requerido por las normas internacionales.

Dentro de las evaluaciones de este estudio, se realizó la polimerización de las resinas acrílicas comerciales: Lucitone 199 y Acron MC, cruzando sus técnicas de procesado, es decir, Lucitone 199 se polimerizó con energía de microondas durante 3 minutos a 500W, y Acron MC se polimerizó en baño de agua 90 minutos a 75°C y 30 minutos en ebullición. Los resultados del comportamiento en flexión indicaron que no existió diferencia si se polimerizan con técnicas diferentes a las indicadas por el fabricante. Sin embargo el porcentaje de porosidad aumentó significativamente para las dos resinas, lo cual sugiere el uso del material específicamente siguiendo las instrucciones del fabricante, para la obtención de valores óptimos en sus propiedades.

Sedda en 2007,⁹⁶ evaluó Lucitone 199 polimerizado con los tiempos que indica el fabricante (75°C durante 90 min seguido de 30 min en ebullición) y encontró con

esos tiempos y temperaturas de procesado, el mejor comportamiento en flexión cuando lo comparó con muestras de Lucitone 199 polimerizadas con tiempos diferentes a los que indica el fabricante. En el presente estudio las muestras del PMMA sintetizado y de Lucitone 199 procesados en baño de agua se polimerizaron utilizando los mismos tiempos y temperaturas, debido a que se ha estudiado ampliamente que estas condiciones producen materiales con las mejores propiedades físicas para elaborar bases de dentaduras.

Yanikkakis,⁹⁷ Alkatib⁹⁸ y Brafile,³¹ reportaron encontrar mayor porosidad en las muestras de resina acrílica convencional polimerizada con microondas, pero no encontraron una cantidad de poros significativa en las muestras de resina acrílica fabricada especialmente para la técnica de baño de agua. Lo cual coincide con los resultados obtenidos en el presente estudio al polimerizar con microondas la resina comercial Lucitone 199 (específica para baño de agua), debido a que presentó mayor porcentaje de porosidad en comparación con las muestras de Lucitone 199 polimerizadas en baño de agua.

La energía de microondas fue utilizada por Alkatib et al.⁹³ para polimerizar dos tipos de resinas acrílicas específicas para este método y una resina termopolimerizable convencional. Estos autores variaron los ciclos en el horno de microondas y evaluaron la resistencia a la flexión, la dureza y la porosidad y no observaron diferencias en la resistencia a la flexión de las resinas polimerizadas con microondas a través del método en baño de agua. Lo cual concuerda en el presente estudio, cuando se polimerizó Acron MC en baño de agua al no encontrar diferencia en los valores obtenidos en deflexión transversa y en módulo elástico. Sin embargo el porcentaje de porosidad aumentó.

Ibay et al.¹² polimerizaron resinas acrílicas termopolimerizables convencionales en diferentes ciclos con microondas y evaluaron algunas propiedades físicas como resistencia a la flexión, sorción de agua y solubilidad. Utilizaron diferentes tiempos y potencias del horno de microondas y observaron que las resinas acrílicas polimerizadas a 550 W durante 3 minutos produjeron los mejores resultados en cuanto a las propiedades evaluadas. De acuerdo a estos resultados, se decidió 500 W durante 3 minutos para polimerizar las muestras con microondas.

Con los valores obtenidos en este estudio, se refuerza la importancia de manipular los materiales de acuerdo a las especificaciones de cada fabricante y no de forma inadecuada porque se alteran algunas de las propiedades físicas.

Monómero residual por TGA

Se ha estudiado ampliamente el efecto de las condiciones de polimerización en relación a los valores de monómero residual en las dentaduras. El efecto de la temperatura, el tiempo de procesado, la relación monómero-polímero, se han investigado. De muchos ciclos de polimerizado evaluados, se concluye que polimerizar las prótesis a 70°C durante 90 minutos, seguido de 30 minutos en ebullición, presenta 0.3% de monómero residual.⁹⁹⁻¹⁰¹ En el presente estudio las muestras de PMMA-E procesadas en baño de agua se polimerizaron durante 90

minutos a 75°C, seguido de 30 min en ebullición, por lo que se estima que la presencia de monómero residual sea menor a 0.5%.

En este estudio se evaluó la presencia de monómero residual en las láminas de PMMA-E polimerizadas por las técnicas de baño de agua y microondas y se comparó con las dos resinas acrílicas comerciales Acron MC y Lucitone 199.

La curva obtenida de cada PMMA debió ser semejante a las obtenidas con las resinas acrílicas comerciales, para considerar que el material experimental no causará reacciones de hipersensibilidad al ser utilizado en pacientes.

Las curvas obtenidas del análisis termogravimétrico muestran que a una temperatura menor a 100°C no existe cambio en el comportamiento de estos materiales, la curva es continua y no presenta pérdidas de masa que indiquen presencia de monómeros o de algún otro componente de estos materiales. Por lo que es probable que ninguno de los materiales evaluados pudiera causar una reacción alérgica o de hipersensibilidad.

Algunos autores han reportado que altos niveles de monómero residual tienen un efecto negativo sobre las propiedades mecánicas en los polímeros para bases de dentaduras, debido a que los niveles de monómero residual y las propiedades mecánicas están altamente relacionadas a las condiciones de polimerización.¹⁰²⁻¹⁰³

Lo anterior, coincide con los resultados del presente estudio, porque, de acuerdo a las curvas obtenidas en el análisis termogravimétrico tanto para el polímero experimental como para las resinas acrílicas comerciales, se reporta que a menos de 100°C no existe presencia de monómero residual, ya que en las pruebas mecánicas, los tres materiales cumplen con los valores especificados para las resinas acrílicas para bases de dentaduras.

Propiedades del PMMA-E

Deflexión transversa y módulo elástico

Takamata et al.¹⁰⁴, Shlosberg et al.¹¹ y Reitz⁹ quienes compararon algunas propiedades mecánicas, incluyendo la deflexión transversa de diferentes resinas acrílicas polimerizadas tanto por baño de agua como con microondas, concluyeron que ambos métodos de polimerización no producen diferencias en las propiedades de las resinas acrílicas al seguir las indicaciones del fabricante para su polimerización, lo cual comprobamos en el presente estudio al no encontrar diferencias en los valores de deflexión cuando se polimerizaron las muestras experimentales y comerciales en baño de agua y con microondas..

De acuerdo a lo especificado por la International Organization for Standardization (ISO) 1567¹⁰⁵ el módulo elástico mínimo permitido para las bases de dentaduras es de 2 GPa para Tipo 1 (termopolimerizables en baño de agua) y para la Tipo 5 (polimerizadas con energía de microondas). En este estudio, las muestras de PMMA-E polimerizadas en baño de agua y con microondas y las resinas

comerciales Acron MC y Lucitone 199, cumplen con lo anterior al presentar valores de módulo elástico de 2.5 GPa.

El hecho de que el valor del módulo elástico sea mayor a 2.0 GPa se justifica porque si una prótesis presenta menor módulo elástico es una desventaja en el uso clínico, debido a que incrementa la flexibilidad del material lo cual lleva a una pérdida del soporte óseo y puede causar el desalojo de las prótesis y un mal sellado de las mismas por la inestabilidad que se produce.⁴²

Bafile,³¹ Compagnoni⁶⁸ y Lai et al.²³ no encontraron diferencia significativa entre resinas acrílicas polimerizadas con energía de microondas y resinas polimerizadas de forma convencional en baño de agua, en el presente estudio al polimerizar PMMA-E en baño de agua y con microondas, no encontramos diferencia en deflexión transversa y módulo elástico pero si en porosidad, debido a que el PMMA-E polimerizado con microondas presentó 2% más de porcentaje de porosidad en comparación con el PMMA-E polimerizado en baño de agua.

Porosidad

La Norma No. 12 de ADA¹⁹ menciona que las muestras para la prueba de porosidad deben observarse sin aumentos, lo cual no arroja un resultado confiable, por lo cual las muestras fueron observadas en un microscopio de luz a X60 para observar la presencia de poros, no se encontraron poros en ninguno de los materiales observados. En base al método de prueba de Compagnoni et. al.⁶⁸ se determinó la porosidad por pérdida de peso.

Compagnoni⁶⁸ reportó que la porosidad encontrada en resinas para bases de dentaduras polimerizadas en microondas durante 3 min a 500 W es menor de 10 %, valor similar a la porosidad presentada en resinas acrílicas polimerizadas en baño de agua utilizando tiempo de polimerizado de 74°C durante 9 h. En el presente estudio al polimerizar el PMMA-E en baño de agua se utilizó un ciclo de procesado de menos tiempo (2 h) y se obtuvo porcentaje de porosidad (10.5 %) similar al obtenido con el PMMA-E polimerizado en microondas (12.0 %) durante 3 min a 500 W, por lo que polimerizar PMMA-E en baño de agua durante un ciclo menor de tiempo presenta resultados comparables con las resinas polimerizadas con microondas. Sin embargo, pruebas posteriores son necesarias para reducir el valor de porcentaje de porosidad de las resinas experimentales debido a que si el porcentaje de porosidad es mayor de 11% disminuyen las propiedades mecánicas y la estética es deficiente en los materiales para bases de dentaduras, además la retención de fluidos y de microorganismos se incrementa.^{63, 106}

Sorción de agua y solubilidad.

El PMMA-E en baño de agua y con microondas, y las resinas acrílicas comerciales Acron MC y Lucitone 199 en la prueba de sorción de agua presentaron valores dentro de lo que especifica la Norma No. 12 de ADA¹⁹ de presentar valor máximo de 0.8 mg/cm². Este comportamiento que presentan las resinas evaluadas en la prueba

de sorción de agua es el requerido para los materiales para bases de dentaduras, debido a que el agua absorbida en el material actúa como plastificante y afecta las propiedades mecánicas y la estabilidad dimensional de las prótesis, por lo que se requiere un valor de sorción de agua dentro de los límites establecidos.^{2,20,107}

Los valores obtenidos en la prueba de solubilidad del PMMA-E polimerizado en baño de agua y con microondas, y de las resinas Acron MC y Lucitone 199 son menores de 0.04 mg/cm², valor especificado por la Norma No. 12 de ADA.¹⁹ El valor de solubilidad en las resinas acrílicas representa la cantidad de los componentes hidrosolubles, los niveles de monómero sin reaccionar, plastificantes e iniciadores que son eliminados al sumergir las resinas en agua. El grado de solubilidad de las resinas acrílicas es mínimo,^{2,20} lo cual se comprueba con los resultados obtenidos en el presente estudio.

Plasticidad de empaque

Esta prueba se llevó a cabo únicamente en muestras procesadas en baño de agua debido a que el molde de bronce que se utiliza, no puede ser procesado con microondas.

El PMMA-E y Lucitone 199, tuvieron valores de profundidad de penetración mayores de 0.5 mm, valor mínimo requerido por la Norma No. 12 de ADA.¹⁹ El hecho de que la resina acrílica en estado plástico presente estos valores de profundidad de penetración indica que al momento de realizar una prótesis, la resina penetrará en los espacios intermedios de los dientes artificiales, logrando retención y dando una apariencia natural al formar las papilas interdentes.

No se encuentran reportes publicados sobre resultados de esta prueba.

Influencia de aditivos en el PMMA-E

Brafile et al.³¹ mencionan que el monómero de la resina acrílica para utilizarse en la polimerización con microondas contiene dimetacrilatos que permiten procesar la resina acrílica a temperaturas más elevadas, reduciendo, la porosidad interna y mejorando la resistencia del material. En este estudio, para mezclar el PMMA-E, se utilizó monómero de MMA más 10% de EGDM, sin embargo, no disminuyó el porcentaje de porosidad que se había logrado con el PMMA-E sin dicho dimetacrilato; los valores de deflexión transversa al aplicar 49 N se encuentran disminuidos tanto en las muestras de baño de agua como las polimerizadas con microondas, y el valor de módulo elástico se ve claramente disminuido al compararlo con el PMMA-E. El grupo del PMMA-E mezclado con MMA más 10% de ftalato de dibutilo (DP) al ser procesado tanto en baño de agua como con microondas presentó mayor valor de porosidad (13.2 y 29.1 % respectivamente), al compararlo con los valores del PMMA-E, por lo que no se continuó el uso de dicha formulación; los resultados anteriores comprueban que la presencia de un copolímero con los monómeros de MMA y EGDM modifica las propiedades físicas de las resinas acrílicas.

Después de separar las partículas del PMMA-E por tamaño (85, 62 y 44 μm), se encontró que en la mayoría de los grupos, los valores de deflexión transversa fueron similares, el módulo elástico disminuyó y que el porcentaje de porosidad aumentó, siendo este aumento de porosidad más significativo cuando las muestras se polimerizaron con microondas. Si se comparan los valores obtenidos con el PMMA-E sin separar las partículas por tamaño, el valor de módulo elástico aumenta y la porosidad disminuye, lo cual indica que polímeros que contienen diferente tamaño de partícula presentan mejores propiedades físicas.

Al realizar el análisis de distribución de tamaño de partículas, el PMMA-E presenta mayor cantidad de partículas entre 60 y 80 μm , mientras que Lucitone 199 tiene mayor número de partículas entre 40 y 60 μm , y Acron MC entre 80 y 90 μm . Sin embargo, los tres polímeros están formados por una mezcla de partículas de entre 40 y 120 μm en promedio.

Pigmentación del PMMA

Propiedades físicas del PMMA pigmentado.

Al comparar los valores de PMMA-E y las muestras de PMMAp-2 y PMMAp-3, no se encontró diferencia en los valores de deflexión transversa, sin embargo el módulo elástico disminuyó tanto en las muestras polimerizadas en baño de agua como con microondas, lo cual sugiere que la incorporación de los óxidos metálicos a la formulación del PMMA-E hace más flexible el material.

El PMMA pigmentado (PMMAp-4) se sometió a la prueba de viscosimetría utilizando tolueno como disolvente y obtuvo un valor de 38×10^5 g/mol, lo cual indica un peso molecular mayor al reportado del PMMA-E (36×10^5 g/mol) disuelto en tolueno, éste comportamiento se atribuye probablemente a la presencia de benzofenona durante la síntesis del PMMA pigmentado, porque es un componente orgánico e interactúa químicamente con el monómero, el iniciador y el alginato de sodio¹⁰⁸.

El PMMAp-4 que en la formulación del polímero contiene $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 +$ benzofenona; y en el líquido MMA + 1% Peróxido de benzoilo, presentó valores de deflexión y módulo elástico similares a los del PMMA-E, sin embargo la porosidad se encontró reducida al procesar las muestras en baño de agua (4.6 %) y con microondas (5.5 %), por lo que agregar estos aditivos al PMMA-E reduce el porcentaje de porosidad, lo cual resulta benéfico en los materiales para bases de dentaduras, para reducir la posibilidad de contaminación bacteriana en el interior de las prótesis.

Los valores de sorción de agua del PMMAp-4 polimerizado en baño de agua (0.27 mg/cm^2) y con microondas (0.31 mg/cm^2), son menores en comparación con los valores del PMMA-E (0.7 mg/cm^2) al polimerizarlo con ambas técnicas.

Los valores de solubilidad para los grupos del PMMAp-4 son similares al compararlos con los del PMMA-E polimerizado con microondas (0.04 mg/cm^2), sin embargo el valor del PMMA-E polimerizado en baño de agua es el menor de los

grupos evaluados (0.004 mg/cm^2). Todos los valores mencionados en las pruebas de sorción de agua y solubilidad se encuentran dentro de lo especificado por la Norma No. 12 de ADA,¹⁹

El valor de plasticidad de empaque del PMMAp-4 aumentó en comparación con el PMMA-E.

El menor porcentaje de porosidad de las muestras procesadas con la técnica convencional (baño de agua) lo presentó el grupo PMMAp-4 con 4.7%, sin embargo el PMMAp-4 al ser polimerizado con microondas presentó el menor valor de todos los grupos (4.4%). Lo anterior comprueba que agregar aditivos al PMMA-E para su pigmentación y polimerizarlo indistintamente en baño de agua o con microondas modifica su comportamiento respecto a la porosidad y el módulo elástico, reduciendo ambos valores.

Con la finalidad de reducir el porcentaje de porosidad del PMMAp-4 al mezclarse con MMA y 1% de peróxido de benzoilo, se utilizó PMMAp4 mezclado con MMA + 1% de dimetil-p-toluidina. Al polimerizar este material en baño de agua y con microondas presentó valores de módulo elástico de 1.8 y 1.4 GPa, los menores reportados en este estudio, sin embargo, el porcentaje de porosidad que presentan es de 5.0 y 4.4 %. Este comportamiento indica que la dimetil-p-toluidina está actuando como plastificante reduciendo el módulo elástico, lo que lleva a la propuesta de investigaciones posteriores acerca de la influencia de la dimetil-p-toluidina en diferentes proporciones en las propiedades físicas de los materiales, para confirmar que actúa como plastificante debido a que su uso químico es como activador.²⁹ Esta mezcla del PMMAp-4-2 con dimetil-p-toluidina, a pesar de haber obtenido menor valor de porcentaje de porosidad que la mezcla del PMMA-4 con peróxido de benzoilo no se prefiere para elaborar bases de dentaduras debido al bajo módulo elástico que presenta, para evitar deformaciones e inestabilidad dimensional de las prótesis dentales.

Mae et al.¹⁰⁹ en 2008 al realizar estudios con polímeros termoplásticos, mencionan que si los poros dentro de una matriz no tienen forma esférica, sino elíptica o alargada, la resistencia a las cargas es diferente al de un polímero que presente en su estructura poros de forma esférica. Además, reportaron que las propiedades mecánicas de polímeros sometidos a cargas dependen fuertemente de la forma de las porosidades, influyendo directamente en el límite elástico. Sin embargo no se ha estudiado el efecto que causa la diferencia en la morfología de los poros sobre las propiedades mecánicas; lo cual justifica el hecho de que los valores de módulo elástico no sean proporcionales al porcentaje de porosidad de las muestras, en la mayoría de los materiales evaluados en el presente estudio.

En las muestras de las resinas acrílicas evaluadas en este estudio, el porcentaje de porosidad no se encuentra en relación directa con el módulo elástico debido probablemente a la diferente distribución de poros dentro de las muestras y al tamaño y forma de los poros que presentan. Ni la distribución, ni el tamaño de poros fueron medidos en este estudio por lo que resulta en una interrogante interesante de analizar en estudios posteriores.

De Clerck¹⁰ y Alkhatib,⁹⁸ mencionan la importancia de ajustar adecuadamente la potencia y el tiempo del horno de microondas, debido a que un sobrecalentamiento del monómero causará porosidades en la resina acrílica y disminuirían las propiedades mecánicas de los materiales. Además, se ha demostrado que dentro del horno de microondas, las moléculas de metil metacrilato se orientan en dirección del campo electromagnético resultando en cambios direccionales de casi cinco billones de veces por segundo. Así el grado de polimerización aumenta y el contenido de monómero decrece proporcionalmente. Teóricamente esto resulta en una polimerización completa. Lo cual tiene como resultado mejores propiedades de las prótesis polimerizadas con esta técnica.

Agregar los pigmentos al PMMA Experimental y la benzofenona, mejora las propiedades físicas y mecánicas, cumpliendo con los valores que especifica la Norma No. 12 de la ADA,¹⁹ lo cual indica que el PMMAp-4 puede polimerizarse en baño de agua y con microondas para utilizarse como material para bases de dentaduras.

Sería conveniente, realizar investigaciones posteriores acerca de la variación de tiempo y potencia del horno de microondas, y de la temperatura y tiempo de polimerización en baño de agua, en la polimerización del PMMAp para lograr minimizar el valor de porosidad, sin afectar los resultados de las otras pruebas físicas que también se realizan al material.

Investigaciones posteriores para conocer la influencia de fibras de refuerzo en el PMMAp se sugieren, debido a que diversas resinas acrílicas disponibles en el mercado presentan fibras de refuerzo para aumentar las propiedades mecánicas del material y porque reproducen la apariencia de los tejidos blandos de la boca.

CONCLUSIONES

Con los métodos y las condiciones en las que se realizó este trabajo:

La polimerización en emulsión no produjo partículas esféricas de PMMA.

La polimerización en suspensión utilizando alginato de sodio, produjo PMMA-E con partículas esféricas con tamaño, morfología, composición química y comportamiento térmico requerido para elaborar bases de dentaduras.

Aumentar la velocidad de agitación durante la síntesis, disminuye el diámetro de las partículas.

El PMMA-E cumple con los valores requeridos por la Norma No. 12 de la ADA en las pruebas de deflexión transversa, sorción de agua, solubilidad y plasticidad de empaque con la técnica de baño de agua.

El PMMA-E cumple con los valores requeridos por la Norma No. 12 de la ADA en las pruebas de deflexión transversa, sorción de agua y solubilidad con la técnica de microondas.

La copolimerización de metil metacrilato con monómeros de acrilato de etilo y dimetacrilato de etilenglicol, no produjo partículas que presentaran características adecuadas como tiempo de trabajo, integración de polvo-líquido, morfología y tamaño de partícula para elaborar bases de dentaduras.

La polimerización de las resinas acrílicas comerciales Acron MC y Lucitone 199 cruzando las técnicas, aumenta el porcentaje de porosidad para ambos materiales.

El módulo elástico disminuyó en los grupos del PMMA pigmentado polimerizados en baño de agua y con microondas, al agregar óxidos metálicos y dimetil-p-toluidina en su composición.

El valor de módulo elástico aumentó al agregar benzofenona a los PMMA pigmentados polimerizados en baño de agua y con microondas.

El valor de plasticidad de empaque aumenta al agregar óxidos metálicos y benzofenona para obtener el PMMAp-4 en comparación con el PMMA-E.

Agregar óxidos metálicos más benzofenona para lograr el PMMAp-4 disminuyó el porcentaje de porosidad al polimerizar el material en baño de agua y con microondas.

Se sintetizó poli(metil metacrilato) termopolimerizable de color rosa, con partículas esféricas que se integran al monómero de metil metacrilato y al peróxido de benzoilo para formar bases de dentaduras al polimerizarlo indistintamente en baño de agua o con microondas, obteniendo resultados satisfactorios en las pruebas físico-químicas a las que fue sometido. Por lo que se considera la obtención de un producto para uso odontológico, teniendo como expectativas la elaboración de estudios posteriores para conocer su comportamiento al agregar fibras de refuerzo y hacer pruebas acerca de la estabilidad de color del PMMA obtenido.

REFERENCIAS

1. Secretaría de Salud. Programa Nacional de Salud 2002. Editorial de la Secretaría de Salud, México;2002.
2. Craig RG. Prosthetic applications of polymers, In: Restorative dental materials. St. Louis: Mosby;1997. p 500-551.
3. Diaz-Arnold AM, Vargas MA, Shaull KL. Flexural and fatigue strengths of denture base resin. J of Prosthet Dent 2008;100:47-51.
4. Faot F, Almeida-Costa M, Cury A. Impact strength and fracture morphology of denture acrylic resins. J of Prosthet Dent 2006;93:367-73.
5. Phillips RW. Skinner's Science of Dental Materials. 9 ed. Philadelphia, W.B. Saunders;1991. p. 140-160.
6. Jerolimov V, Huggett R, Brooks SC, Bates JF. The effect of variations in the polymer/monomer mixing ratios on residual monomer levels and flexural properties of denture base materials. Quint Dent Technol 1985;74:2971-8.
7. Mutlu G, Huggett R, Harrison A. Determination of doughing and manipulation times of acrylic resin denture base material and a proposal for a specification for a packing plasticity test. J Dent 1992;20:311-7.
8. Nishii MJ. Studies on the curing of denture base resins with microwave irradiation: with particular reference to heat-curing resins. J Osaka Dent Univ 1968;2:23-40.
9. Reitz PV, Sanders L, Levin B. The curing of denture acrylic resins by microwave energy. Physical properties. Quint Int 1985;8:547-51.
10. De Clerck JP. Microwave polymerization of acrylic resins used in dental prostheses. J Prosthet Dent 1987;57:650-8.
11. Shlosberg SR, Goodacre CJ, Munoz CA, Moore KB, Schnell RJ. Microwave energy polymerization of poly(methyl methacrylate) denture base resin. Int J Prosthodont 1989;2:453-8.
12. Ilbay SG, Guvener S, Alkumru HN. Processing dentures using microwave technique. J Oral Rehabil 1994;21:103-9.
13. Wei JB, Shideker T, Hawley MC. Thermal and mechanical properties of poly(methyl methacrylate) used as dental base material. Polym Sci 1996;4:18.

14. Sadamari S, Ganefiyanti T, Hamada T, Arima T. Influence of thickness and location on the residual monomer content of denture base cured by three processing methods. *J Prosthet Dent* 1994;72:19-22.
15. Dyer RA, Howlett JA. Dimensional stability of denture bases following repair with microwave resin. *J Dent* 1994;2:236-41.
16. Turck MD, Richards MW. Microwave processing for denture relines, repairs, and rebases. *J Prosthet Dent* 1992;69:340-3.
17. Sarac YS, Sarac D, Kulunk TD, Kulunk S. The effect of chemical surface treatments of different denture base resins on the shear bond strength of denture repair. *J of Prosthet Dent* 2005;94:259-266.
18. Kimura H, Teraoka F, Ohnishi H, Saito T, Yato M. Applications of microwave for dental technique (Part 1): dough-forming and curing of acrylic resins. *J Osaka Univ Dent Sch* 1983;23:43-9.
19. Revised American Dental Association Specification No, 12 for denture base polymers. Reports of Councils and Boreaus/ JADA. 1975. p. 451-8.
20. Reisbick. *Materiales Dentales en Odontología Clínica*. Editorial El Manual Moderno, México.;1982. p. 287-295.
21. Pfeiffer P, Rosenbauer E. Residual methyl methacrylate monomer, water sorption and water solubility of hypoallergenic denture base materials. *J Prosthet Dent* 2004;92:72-8.
22. Dee KC, Puleo DA, Bizios R. *An Introduction to Tissue-Biomaterial Interactions*. Edit Wiley-Liss, New Jersey;2002. p 37-52.
23. Lai CP, Tsai MH, Chen M. Morphology and properties of denture acrylic resins cured by microwave energy and conventional water bath. *Dent Mater* 2004;20:133-41.
24. Yunus N, Rashid A, Azmi L, Abu-Hassan I. Some flexural properties of nylon dentures base polymer. *J of Oral Rehabilitation* 2005;32:65-71.
25. Memon MS, Yunus S. Some mechanical properties of a highly cross-linked, microwave-polymerized, injection-molded denture base polymer. *Int. J. Prosthodont* 2001;14:214-8.
26. Williamson DL, Boyer DB. Effect of polyethylene fiber reinforcement on the strength of denture base resins polymerized by microwave energy. *J Prosthetic Dent* 1994;72:635-638.

27. Barbosa DB, Souza RF, Lucas MG. Resistencia a flexao de resina acrilica polimerizada pela energia de microondas. Cienc Odontol Bras 2003;6:72-9.
28. Pero AC, Barbosa DB, Marra J. Influence of microwave polymerization method and thickness on porosity of acrylic resin. The American College of Prosthodontics 2008;17:125-9.
29. Malcolm PS. Polymer Chemistry An Introduction. Oxford University Press, New York, Oxford;1999.
30. Alexopoulos AH, Kiparissides C. On the prediction of internal particle morphology in suspension polymerization of vinyl chloride. Part I: The effect of primary particle size distribution. Chemical Engineering Science 2007;62:3970-83.
31. Bafille M, Graser GN, Myers ML. Porosity in denture base resin cured by microwave energy. J Prosthet Dent 1991;66:269-74.
32. Mjör IA. Problems and Benefits Associated With Restorative Materials: Side-Effects and Long-Term Cost. Adv Dent Res 1992;6:7-16.
33. Guzmán HJ. Materiales odontológicos de uso clínico. Edit Ecoe, Colombia;2003.
34. Munksgaard EC. Toxicology versus allergy in restorative dentistry. In: advances in dental research. Adv Dent Res 1992;6:17-21.
35. Hensten-Pettersen A, Jacobsen N. Perceived side effects of biomaterials in prosthetic dentistry. J Prosthet Dent 1991;65:38-43.
36. Kallus T, Mjör IA. Incidence of adverse effects of dental materials. Scand J Dent Res 1991;99:236.
- 37.- Bength O, Arnd F, Kayser, Gunnar E, Carlsson, Odontología protésica, Principios y estrategias terapéuticas. Editorial Mosby, Madrid, España;1997.
38. Zarb GA, Bolender CL, Hickey JC, Carlsson GE. Prostodoncia total de Boucher. Nueva editorial Interamericana, D.F, México;994.
39. Echeverría P, Roldán M. Rehabilitación del paciente edentado. Editorial Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia;1997.
40. Arraigada E. Materiales dentales, resinas acrílicas. (online) 2005.
41. Morrison RT, Boyd RN. Química Orgánica. Pearson Educación;2000. p. 330.

42. Xia Chung M. Rapid processing procedure for heat polymerization of polymethyl methacrylate in a pressure cooker with automatic controls. *J Prosthet Dent* 1996;76:445-7.
43. Phillip N. New acrylic resin composite with improved thermal diffusivity. *J Prosthet Dent* 1998;3:278-284.
44. Meng TR, Latta MA. Physical properties of four acrylic denture base resins. *J of Contemporary Dental Practice* 2005,6:1-5.
45. Karacaer OI, Polat TIN, Tezvergil A. The effect of length and concentration of glass fibers on the mechanical properties of an injection and a compression molded denture base polymer. *J of Prosthet Dent* 2003;90:385-393.
46. Kim SH, Watts DC. The effect of reinforcement with woven E-glass fibers on the impact strength of complete dentures fabricated with high-impact acrylic resin. *J of Prosthet Dent* 2004;91:274-80.
47. Anusavice KJ, Phillips RW. *Phillip's Science of Dental Materials*. Elsevier, España;2001.
48. Williams. *Materiales en la Odontología Clínica*. Editorial Mundi, Paraguay;1982. p. 300-23.
49. Mikai M, Koike M, Fujii H. Quantitative analysis of allergenic ingredients in eluate extracted from used denture base resin. *J Oral Rehab* 2006;33:216-20.
50. Lung CYK, Darvell BW. Methyl methacrylate in poly(methyl methacrylate)-validation of direct injection gas chromatography. *J Cromatogr A* 2004;1061:93-8.
51. Combe EC. *Materiales Dentales*. Edit. Labor, España;1990. p. 247-9.
52. Kanie T, Arikawa H, Fujii H, Ban S. Flexural properties of denture base polymers reinforced with a glass cloth-urethane polymer composite. *Dent Mat* 2004;2:709-716.
53. Guzmán. *Biomateriales odontológicos de uso clínico*. Cat. Editores. Bogotá, Colombia;1990. p. 170-8.
54. Sharry J. *Prostodoncia dental*. Editorial Toray, Barcelona, España;1977. p. 356-7.
55. Barbosa DB, Souza RF, Pero AC. Flexural strength of acrylic resins polymerized by different cycles. *J Appl Oral Sci* 2007;15:424-8.

56. Bogald D, Penczek P, Pielichowski J, Prociak A. Microwave assisted synthesis, crosslinking, and processing of polymeric materials. *Adv Polym Sci* 2003;63:93-263.
57. Vallittu PK. Effect of water storage on the flexural properties of E-glass and silica fiber acrylic resin composite. *Int J Prosthodont* 1997;11:340-350.
58. Olivetti E. Typical symptoms of methyl acrylate sensitivity in wearers of acrylate dentures. *Hegedus. Forgov Sz* 1997;90:19-26.
59. Pérez A, Martínez H, Bustillos L. Comparación de las presiones ejercidas por las bases de dentaduras completas elaboradas con acrílico de termocurado y microondas sobre soporte mucoso. *Rev Odont de los Andes* 2007;2:5-10.
60. Debby. Effect of processing method on the dimensional accuracy and water sorption of acrylic resin dentures. *J Prosthet Dent* 1999;81:300-4.
61. Smith B. *Materiales Dentales*. Editorial Masson, Barcelona, España;1996. p. 129-234.
62. Vega del Barrio JM. Prótesis dentales retiradas del paciente después de su uso prolongado. *RCOE*, (online) 1996:27-38.
63. Jerolimov V, Brooks SC, Huggett R, Stafford GD. Some effects of varying denture base resin polymer/monomer ratios. *Int J Prosthodont* 1989; 2:56-60.
64. O'Brien, William. *Materiales Dentales*. Ed. Médica Panamericana, Buenos Aires;1986. p. 66-8.
65. Liao Y, Wang Q, Xian H, Xu X, Baxter SM, et al. *J. Polym. Sci.-A Polym. Chem.* 2001;39:3356-3364.
66. Takahashi Y. Strength of relined denture base polymers subjected to long-term water immersion. *J Prosthodont* 2000;13:305-8.
67. Tager A. *Physical chemistry of polymers*. Mir Publisher, Moscow;1978. p. 249-55.
68. Compagnoni MA, Barbosa DB, Souza RF. The effect of polymerization cycles on porosity of microwave-processed denture base resin. *J Prosthet Dent* 2004;91:281-5.
69. Keller JC, Lautenschlager EP. Porosity reduction and its associated effect on the diametral tensile strength of activated resins. *J Prosthet Dent* 1985;53:374-9.
70. Wolfaardt JF, Cleaton-Jones P. The occurrence of porosity in a heat-cured poly(methyl methacrylate) denture base resin. *J Prosthet Dent* 1986;55:393-400.

71. Jiang J. Ultrasonic-assisted synthesis of PMMA/Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ nanocomposite in mixed surfactant system. *European Polymer Journal* 2007;43:1724-8.
72. Huang X, Britain WJ. Synthesis and characterization of PMMA nanocomposites by suspension and emulsion polymerization. *Macromolecules* 2001;34:3255-60.
73. Jonsson M, Nordin O, Malmstrom E. Suspension polymerization of thermally expandable core/shell particles. *Polymer* 2006;3315:24.
74. Vivaldo-Lima E, Wood PE, Hamielec AE. An updated review in suspension polymerization. *Ind Eng Chem Res* 1997;36:939-65.
- 75.- Jahanzad F, Sajjadi S, Yianneskis M. In situ mass-suspension polymerization. *Chemical Engineering Science* 2008;63:4412-7.
76. Brandrup J, Immergut EH. *Polymer Handbook*. 2da edición, USA;1999.
77. Rios M, Urbina de Navarro C, Micarelli MT. Optimización de las propiedades mecánicas de cementos dentales empleando PMMA obtenido a partir de AIBN nacional. *REVELE* 1999;14:99-104.
- 78.- Zhu A, Shi Z, Cai A. Synthesis of core-shell PMMA-SiO₂ nanoparticles with suspension-polymerization in an aqueous system and its effect on mechanical properties of PVC composites. *Polymer Testing* 2008;27:540-7.
79. Delpech MC, Oliveira CMF. Viscometric study of poly(methyl methacrylate-g-propylene oxide) and respective homopolymers. *Polymer Testing* 2005;24:381-6.
80. Billmeyer F. *Ciencia de los polímeros*. Reverté, Barcelona;2004. p. 240-5.
81. ASTM 445. Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and the Calculation of Dynamic Viscosity).
82. ASTM 446. Standard and Specifications and Operating Instructions for Glass Capillary Kinematic Viscometers.
83. ASTM D 1921-89 Standard Test Method for Particle Size (Sieve Analysis) of Plastic Materials. *Annual Book of ASTM Standards*. 1989;14:141-144.
84. Blackley DC. *Emulsion Polymerization*. J Wiley y Sons. New York;1975.
85. Sahoo PK, Mohapatra R. Synthesis and kinetic study of PMMA nanoparticles by non-conventionally initiated emulsion polymerization. *European Polymer Journal* 2003;39:1839-46.

86. Takahashi Y, Chai J, Kawaguchi. Equilibrium strengths of denture base polymers subjected to long-term water immersion. *J of Prosthodontics* 1999;12:348-352.
87. Parra C, Ganzález, G, Albano C. Estudio y caracterización de PMMA obtenido mediante polimerización en emulsión por ultrasonido de alta frecuencia. *Rev. Latin Am. Met. Mat.* 2006;26:29-42.
88. Heimenz PC. Principles of colloid and surface chemistry. 2 ed. Marcel Dekker Inc, New York, EU.;1986. p. 545.
89. Gacén J, Maillo J, Galizia M. Peso molecular y constantes viscosimétricas de las fibras acrílicas. *Boletín Intexter* 2000;118:45-9.
90. Kiparissides C. Polymerization reactor modeling: a review of recent developments and future directions. *Chem Eng Sci* 1996;51:1637-59.
91. Engel T, Reid P, Hehre W. Thermodynamics, statistical, thermodynamics, & kinetics. Pearson Educación;2007. p. 201.
92. Sivakumar M, Panduranga R. Synthesis and characterization of poly(methyl methacrylate) functional microspheres. *Reactive and Functional Polymers* 2000;46:29-37.
93. Yaoxing H, Xinsheng M, Hongming C. Morphological study and thermal analysis of surface modified -FeOOH via in situ polymerization of methyl methacrylate. *Materials Research Bulletin* 2004;39:1159-66.
94. Salahuddin N, Shehata M. Polymethylmethacrylate-montmorillonite composites: preparation, characterization and properties. *Polymer* 2001;42:8379-85.
95. Lung CYK, Darvell BW. Methyl methacrylate in poly(methyl methacrylate)-validation of direct injection gas cromatography. *J Cromatogr A* 2004;1061:93-8.
96. Sedda M, Borracchini A, Monticelli CG, Ferrari M. Influence of the polymerization cycle on the flexural strength of four different PMMA-based heat-polymerized denture base resins. *Int Dent South Afr.* 2007;8:20-26.
97. Yanikkakis S, Zissis A, Polyzois G. Evaluation of porosity in microwave-processed acrylic resin using a photographic method. *J Prosthet Dent* 2002;87:613-9.
98. Alkatib MB, Goodacre CJ, Swartz ML. Comparison of microwave polymerized denture base resins. *Int J Prosthodont* 1990;3:249-55.

99. Smith DC. The acrylic denture base, residual monomer. *Br Dent J* 1958;105:86–91.
100. Shim JS, Watts DC. Residual monomer concentrations in denture base acrylic resin after an additional, soft-liner, heat-cure cycle. *Dent Mater* 1999;15:296–300.
101. Vallittu PK, Ruyter IE, Buykuilmaz S. Effect of polymerization temperature and time on the residual monomer content of denture base polymers. *Eur J Oral Sci* 1998;106:588–93.
102. Grajower R, Goultchin J. The transverse strength of acrylic resin stripe and of repair acrylic samples. *J Oral Rehabil* 1984;11:237-47.
103. Harrison A, Huggett R. Effect of the curing cycle on residual monomer levels of acrylic resin denture base polymers. *J Dent* 1992;20:370-4.
104. Takamata T, Setcos JC, Phillips RW. Adaptation of acrylic resin dentures as influenced by the activation mode of polymerization. *J Am Dent Assoc* 1989;119:271-6.
105. ISO 1567. Dentistry—Denture base polymers. Geneva: International Organization for Standardization; 1999.
106. Ergün Y, Dirier C, Tanoglu M. Polymethyl methacrylate based open-cell porous plastics for high-pressure ceramic casting. *Mat Sci and Eng A* 2004;385:279-85.
107. Machado, AL Vergani CE. Water sorption, solubility and bond strength of two autopolymerizing acrylic resins and one heat-polymerizing acrylic resin. *J Prosthet Dent* 1998;80:434-8.
108. Kubota H, Takahashi K, Ogiwara Y. Benzophenone - Sensitized photodegradation of polyolefins. Influence of benzophenone on Model Compounds Polymer. *Deg and Stab* 1999;33:115-123.
109. Mae H, Omiya M, Kishimoto K. Effect of micro porous shape on mechanical properties in polypropylene syntactic foams. *J Solid Mech Mater Eng* 2008;2:616-35.

Synthesis and Characterization of Poly(methyl methacrylate) Polymerized by Microwave Energy or Conventional Water Bath

L. S. Acosta-Torres,¹ F. H. Barceló-Santana,¹ C. A. Álvarez-Gayosso,¹ J. Reyes-Gasga²

¹Laboratorio de Materiales Dentales, División de Estudios de Posgrado e Investigación, Facultad de Odontología, Universidad Nacional Autónoma de México, Avenida Universidad No. 3000, Colonia Copilco C.P. 04510, México

²Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 20-364, 01000 México D.F., México

Received 28 June 2007; accepted 29 February 2008

DOI 10.1002/app.28569

Published online 10 June 2008 in Wiley InterScience (www.interscience.wiley.com).

ABSTRACT: In this work, the influence of three different suspension agents (agar, sodium alginate, and gelatin) in the synthesis of poly(methyl methacrylate) (PMMA) particles is reported. Sodium alginate was the best suspension agent, obtaining characteristics closer to commercial denture base resins. Synthesized particles and two commercial acrylic resins (Acron MC and Lucitone 199) were characterized by light microscopy, scanning electron microscopy, characteristic X-ray energy dispersive spectroscopy, thermogravimetric analysis, and molecular weight measure-

ments. Mechanical tests (transverse deflection behavior) were done using two heat-polymerizing techniques. The results indicated that both the PMMA particles and the commercial acrylic resins have similar characteristics. © 2008 Wiley Periodicals, Inc. *J Appl Polym Sci* 109: 3953–3960, 2008

Key words: suspension polymerization; poly(methyl methacrylate); transverse deflection; molecular weight; particle size

INTRODUCTION

The term suspension polymerization describes a process in which monomer, relatively insoluble in water, is dispersed as liquid droplets with steric stabilizer and vigorous stirring (which is maintained during polymerization) to produce polymer particles as a dispersed solid phase.¹

Initiators soluble in the liquid monomer phase are employed in this polymerization process. The major aim in suspension polymerization is the formation of an as uniform as possible dispersion of monomer droplets in the aqueous phase with controlled coalescence of these droplets during the polymerization process. If the process is carefully controlled, polymer is obtained in the form of granular beads, which are easy to handle and isolate by filtration.^{2–8} A particle size between 10 and 500 μm is possible to have in suspension polymerization.⁸

The sodium alginate is the sodium salt of organic acid. Gelatin is a solid substance extracted from the collagen and it has been commonly used in pharmaceutical manufacturing. Agar is an unbranched poly-

saccharide obtained from the cell membranes of some species of red algae. These three products may be used as a stabilizers, thickeners, surfactants, or texturizer in several applications.⁹

The presence of suspending agents (e.g., stabilizers) hinders the coalescence of monomer droplets and the adhesion of partially polymerized particles during the course of polymerization, so that the solid beads may be produced in the same spherical form in which the monomer was dispersed in the aqueous phase.¹ However, contamination of the suspension agents by remnants of the elements used during the polymerization process, such as monomer, diluents, can introduce experimental limitations for certain guest compositions and polymer properties.³ Other disadvantage is the particles' agglomeration that could occur during synthesis. Also, washing and drying are required.²

Poly(methyl methacrylate) (PMMA) is an important member in the family of polyacrylic and methacrylic esters. PMMA has several useful properties, including exceptional optical clarity, good weatherability, high strength, and excellent stability.⁷ In the plastic industry, it has many important applications such as molding, electronics, automotive industry, decorative panels, pharmaceuticals, agriculture, paint production. In dentistry, PMMA prepared particles have great applications in prosthetic dentistry.^{2,4,5}

Acrylic resins have been used for denture fabrication for over 60 years. The most popular denture

Correspondence to: L. S. Acosta Torres (laura.acuariux@gmail.com or acuariux00@hotmail.com).

Contract grant sponsor: DGAPA-UNAM; contract grant number: PAPIIT-IN1176.

Journal of Applied Polymer Science, Vol. 109, 3953–3960 (2008)
© 2008 Wiley Periodicals, Inc.

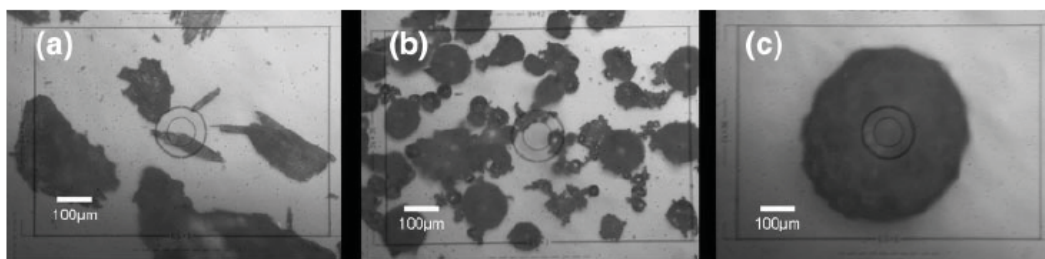


Figure 1 LM images of the PMMA prepared via free radical suspension polymerization with different surfactants: (a) agar, (b) sodium alginate, and (c) gelatin.

ufacturer instructions. Group 5 (Lucitone 199) was processed according to Acron MC manufacturer instructions and Group 6 (Acron MC) was processed according to Lucitone 199 manufacturer instructions.

The transverse deflection was evaluated on the specimens subjected to flexural loading conditions and was determined by centrally loading the surface specimen on a 3.2-mm-diameter knife-edge support with a cylindrical knife-edge (3.2 mm diameter) at a cross-head speed of 0.5 kg/min until fracture using a tension-compression cell (Mecmesin, Horsham, England). The load-deflection curve was registered, and the fracture load, flexural strength, and elasticity modulus were determined. The transverse deflection test was performed according to the ADA (American Dental Association) 12th.¹⁷ The flexural modulus was calculated using the equation: $E = FL^3/4\delta bh^3$, where δ is the deflection corresponding to load F at a point in the straight-line portion of the load-deflection curve, L is the length between the knife-edge support, b is the width, and h is the thickness of the specimen. The flexural stress (S) was calculated using the equation: $S = 3PL/2bh^2$ where P is the load at 34 and 49 N according to ADA 12th.¹⁷

RESULTS AND DISCUSSION

PMMA suspension polymerization particles

In PMMA suspension polymerization, organic monomer phase in small droplets dispersed by stirring in

aqueous phase is polymerized into hard solid particles.¹⁸

In this investigation, three kinds of suspension agents (agar, sodium alginate, and gelatin) were used to synthesize PMMA. Particles with different characteristics were obtained, even though the same synthesis conditions were used, but just varying the suspension agents.

Figure 1 shows the particle size distribution. As it can be seen in this figure, all samples had different morphology, depending on the suspension agent. Sodium alginate and gelatin produced similar morphology, spherical but with different size. Agar produced a laminar shape. Comparing the particle sizes between gelatin and sodium alginate, it is clear that PMMA particles prepared with gelatin were about seven times larger than the ones with sodium alginate.

Particle size, morphology observations, and chemical analysis

SEM images of the obtained particles are shown in Figure 2. PMMA spherical forms were obtained with sodium alginate [Fig. 2(b)] and gelatin [Fig. 2(c)]. The PMMA particles obtained with agar [Fig. 2(a)] were flat and irregularly shaped. The particles synthesized using sodium alginate were spherical but with regular borders, whereas polymer obtained through gelatin showed larger spherical size (diameter < 100 μ m) but with irregularities in their surfa-

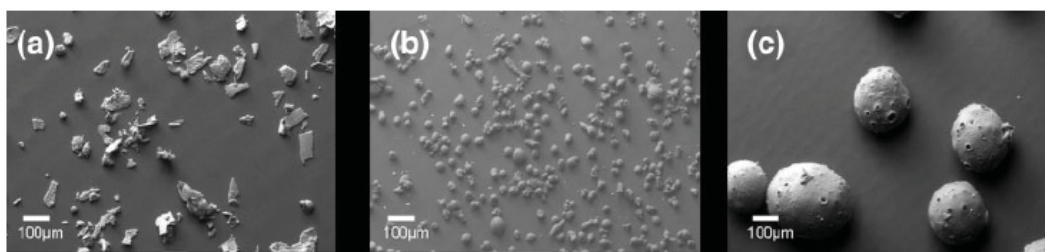


Figure 2 SEM images of the PMMA particles obtained using different suspension agents: (a) agar, (b) sodium alginate, and (c) gelatin.

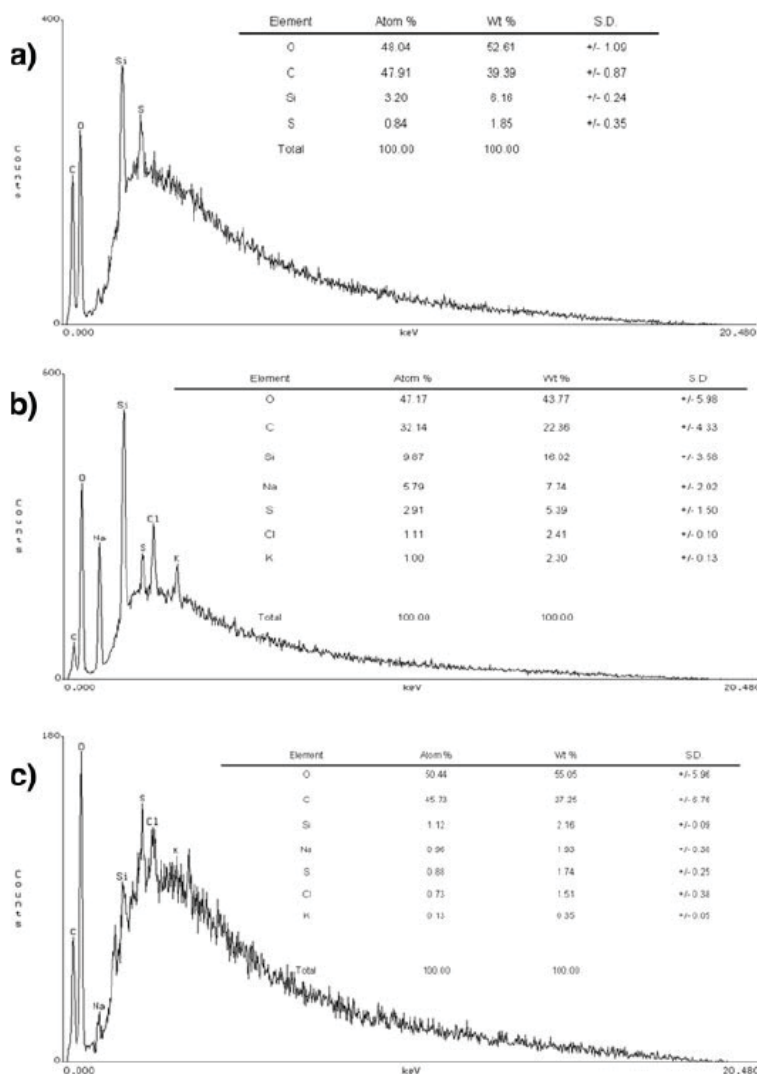


Figure 3 EDS spectra of the PMMA particles obtained with the three suspension agents: (a) agar, (b) sodium alginate, and (c) gelatin. Note the presence of Na, Cl, and K in (b) and (c), although in minor percentage in (c).

ces. This difference in morphology depends mostly on the suspension agent used to produce the particles. The particles prepared using agar as a suspension agent were not spherical, as reported by Rios,⁴ who obtained spherical particles using agar and polyvinyl alcohol as suspension agents.

Figure 3 shows the EDS spectra analysis of the particles from the different suspension agents: agar [Fig. 3(a)], sodium alginate [Fig. 3(b)], and gelatin [Fig. 3(c)]. All of them exhibit peaks that correspond to C and O atoms mainly. In fact, these elements were seen in all types of PMMA particles because

they are the principal components. However, note also the existence of peaks corresponding to Na, Cl, and K atoms in the spectra shown in Figure 3(b,c) additionally to the C, O, Si, and S atoms observed in the spectrum in Figure 3(a). Surely these differences in composition will have a heavy influence in the results obtained in each case.

Experimental and commercial PMMA

The particles prepared with sodium alginate (Experimental PMMA) showed characteristics similar to

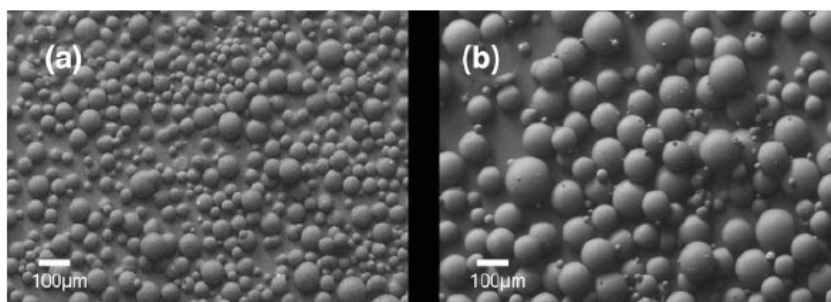


Figure 5 SEM images of two commercial denture base resins: (a) Lucitone 199 and (b) Acron MC.

end, with a load applied in the middle. Such a test is called a three-point bending test, and transverse strength is often described in dental and engineering literature as the modulus of rupture or flexural strength. The transverse deflection test is especially useful in comparing denture base materials in which a stress of this type is applied to the denture during mastication. This test determines not only the strength of the material indicated but also the

amount of distortion expected. The transverse stress and accompanying deformation are also important in long bridge spans in which the biting stress may be severe.¹⁵

Table II shows the mean values of the transverse deflection at 34 and 49 N and the flexural modulus (E). At 34 N, all groups showed value less to 2.5 mm; ADA 12th¹⁷ states a maximum of 2.5 mm of transverse deflection at 34 N. At 49 N all groups pre-

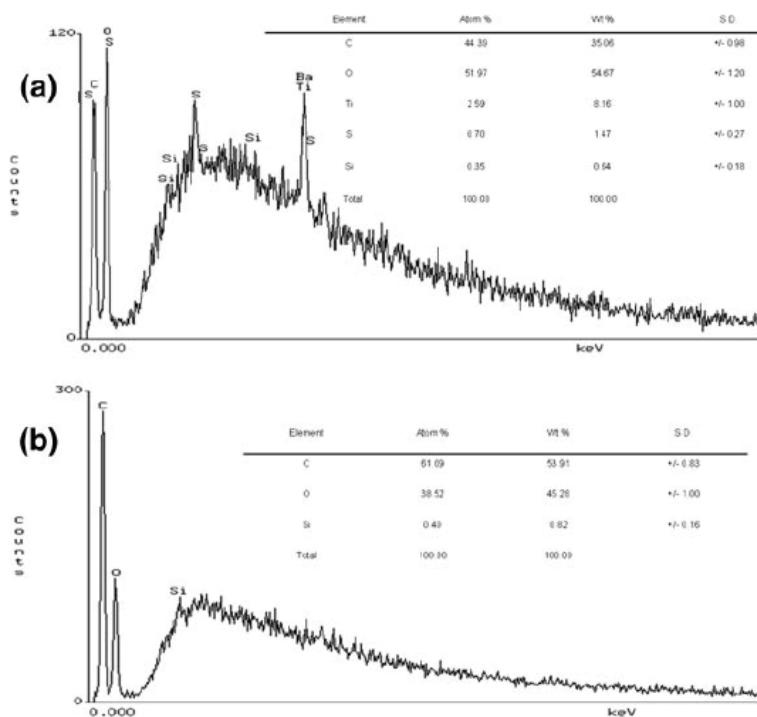


Figure 6 EDS analysis of the commercial PMMA spheres for denture bases: (a) Acron MC and (b) Lucitone 199. Note the presence of Ti and S in (a), and that the percentage of Si is similar in both spectra.

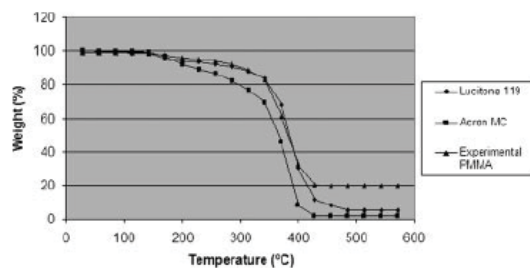


Figure 7 TGA curves of the experimental PMMA and two commercial acrylic resins.

sented values between 2.0 and 5.5 mm; except Group 5 that shows less value. ADA 12th states a range from 2 to 5.5 mm of transverse deflection at 49 N.

The elastic modulus denoted by E , also called modulus of stiffness in flexural test, represents the stiffness of a material within the elastic range. Table II exhibits the values of flexural modulus of four groups. Groups 1, 2, and 6 obtained values less than 2.5 GPa. The lowest flexural modulus belonged to the Experimental PMMA polymerized with microwave energy (1.6 GPa) and the highest values were for the Group 5 (2.8 GPa). It shows that water bath process produce denture bases more flexible than that process with microwave energy. Experimental PMMA processed with both techniques is on the values of transverse deflection at 34 and 49 N, but Lucitone 199 processed with microwave energy had less value in transverse deflection at 49 N and did not fulfill with the ADA 12th. Acron MC when processed in water bath fulfills with the transverse deflection values.

The flexural stress (S) to the six groups at the load of 34 N was 41.16 MPa and 58.80 MPa at 49 N. The E and S results obtained in this study for the commercial acrylic resins matched the results reported by Williamson et al.²²

Takamata et al.,²³ Shlosberg et al.,²⁴ Reitz et al.,²⁵ and Sanders et al.²⁶ compared some mechanical

properties, and included the transverse strength of different denture base acrylic resins by both microwave irradiation and heat activation. These investigators concluded that two polymerization methods did not cause differences in the properties of the acrylic resins. This study also indicates that the Experimental PMMA and the commercial acrylic resins are similar in mechanical behavior even when the experimental polymer was polymerized with microwave energy or with the conventional water bath.

To overcome the less flexural modulus, experimental PMMA could be reinforced by adding materials such as aramid fiber, ultra-high molecular weight polyethylene fiber, glass fiber,²⁷ or mineral fillers, for example, silicon dioxide or calcium carbonate.

CONCLUSIONS

Using sodium alginate in suspension polymerization, PMMA particles were produced with similar characteristics than commercial acrylic resins in the form of granular beads, particle size, transverse deflection, and elastic modulus.

Commercial acrylic resins processed according to the manufacturers' instructions had good mechanical behavior, but it did not happen if the techniques are inverted. When water bath acrylic resin was processed using microwave energy, the samples do not fulfill with the required values in transverse deflection and obtained a higher elastic modulus.

The experimental acrylic resin can be processed with both techniques, water bath or with microwave energy, and it fulfills with the required values in transverse deflection. Therefore, it can be used to prepare denture base polymer.

The authors are very grateful to Dr. Miguel Angel Canseco, for the TGA analyses, and to P. Mexia, for EM sample preparations, and R. Hernández, C. Magaña, and J. Cañetas for SEM observations.

TABLE II
Average Transverse Deflection at 34 and 49 N, Flexural Modulus (E), and Standard Deviations

Groups	Load					
	34 N		49 N		Elastic modulus	
	Mean (mm)	DS	Mean (mm)	DS	Mean (GPa)	DS
1. PMMA Experimental (water bath)	1.7	0.52	3.5	0.99	2.0	0.47
2. PMMA Experimental (microwave energy)	1.8	0.34	3.1	0.33	1.6	0.37
3. Lucitone 199	1.6	0.20	3.1	0.36	2.5	0.25
4. Acron MC	1.5	0.28	2.9	0.31	2.5	0.21
5. Lucitone 199 (microwave energy)	1.5	0.22	1.8	0.23	2.8	0.25
6. Acron MC (water bath)	1.4	0.13	3.0	0.26	2.3	0.18

References

1. Vivaldo-Lima, E.; Wood, P. E.; Hamielec, A. E. *Ind Eng Chem Res* 1997, 36, 939.
2. Malcolm, P. *Polymer Chemistry: An Introduction*; Oxford University Press: New York, Oxford, 1999.
3. Santa Maria, L. C.; Leite, M. C.; Costa, M. A.; Ribeiro, J. M.; Senna, L. F.; Silva, M. R. *Mater Lett* 2004, 58, 3001.
4. Rios, M.; Urbina de Navarro, C.; Micarelli, M. T. *Revele* 1999, 14, 99.
5. Shim, J. W.; Kim, J. W.; Han, S. H. *Colloids Surf A* 2002, 207, 105.
6. Sampath, V.; Palanki, S.; Cockburn, J. C. *Comput Chem Eng* 1998, 22, 451.
7. Huang, X.; Brittain, W. J. *Macromolecules* 2001, 34, 3255.
8. Caruso, F. *Colloids and Colloids Assemblies*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2004.
9. Arshady, R. *Desk Reference of Functional Polymers Syntheses and Applications*; American Chemical Society: Washington, DC, 1996.
10. Lai, C. P.; Tsai, M. H.; Chang, H. S.; Tay, H. H. *Dent Mater* 2004, 20, 133.
11. Muhtarogullari, I. Y.; Dogan, A.; Muhtarogullari, M.; Usanmaz, A. *J Appl Polym Sci* 1999, 74, 2971.
12. Nishii, M. *J Osaka Dent Univ* 1968, 2, 23.
13. Kimura, H.; Teraoka, F.; Saito, T. *J Osaka Univ Dent Sch* 1984, 23, 43.
14. Smith, L. T.; Powers, J. M.; Ladd, M. *Int J Prosthodont* 1992, 4, 315.
15. Craig, R. G. *Restorative Dental Materials*, 10th ed.; Mosby-Year Book Inc.: St Louis, MO, 1997.
16. Zappini, G.; Kammann, A.; Wachter, W. *J Prosthet Dent* 2003, 90, 578.
17. Revised American Dental Association Specification No. 12 for denture base polymers. *J Am Dent Assoc* 1975, 90, 451.
18. Cheremisinoff, N. P. *Handbook of Polymer Science and Technology*; CRC Press: Florida, 1989.
19. Sivakumar, M.; Panduranga, K. *React Funct Polym* 2000, 46, 29.
20. Salahuddin, N.; Saeta, M. *Polymer* 2001, 42, 8379.
21. Delpech, M. C.; Oliveira, C. M. F. *Polym Test* 2005, 24, 381.
22. Williamson, D. L.; Boyer, D. B.; Aquilino, S. A.; Leary, J. M. *J Prosthet Dent* 1994, 72, 635.
23. Takamata, T.; Setcos, J. C.; Phillips, R. W.; Boone, M. E. *J Am Dent Assoc* 1989, 119, 271.
24. Shlosberg, S. R.; Goodacre, C. G.; Munoz, C. A.; Moore, B. K. *Int J Prosthodont* 1989, 4, 453.
25. Reitz, P. V.; Sanders, J. L.; Levin, B. *Quintessence Int* 1985, 8, 547.
26. Sanders, J. L.; Levin, B.; Reitz, P. V. *Quintessence Int* 1991, 22, 181.
27. Karacaer, O.; Polat, T. N.; Tezvergil, A.; Lassila, L. V. J.; Vallittu, P. K. *J Prosthet Dent* 2003, 90, 385.