

Análisis del efecto del poli[bis(HEMA)-fosfaceno] y poli[(HEMA- g-PLA) fosfaceno] en la contracción de fotopolimerización de Bis-GMA:TEGDMA

Martínez-Ceballos E. C. ^{*&}

Facultad de Química, Estudiante de la Maestría en Ciencia de Materiales
Universidad Autónoma del Estado de México, Toluca México

Vera-Graziano R.

^{*}Instituto de Investigación en Materiales, Departamento de Polímeros
Coyoacán D. F, México

Martínez-Barrera G.

Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Toluca México

Olea-Mejía O.

Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM (CCIQS)
Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Toluca México
(Recibido: 3 de julio de 2011; Aceptado: 9 de diciembre de 2011)

Un problema de suma importancia en las resinas dentales poliméricas, es el efecto que causa su contracción cuando se polimeriza *in-situ*. Esta contracción disminuye la efectividad del implante ya que cuando la resina endurece y se adhiere al diente se generan fisuras y otros defectos que permiten la absorción de alimentos y la formación de caries. Esta contracción también disminuye las propiedades mecánicas de la resina implantada. Para disminuir la contracción por polimerización y evitar estos problemas, se puede modificar la estructura química de la resina y de otros componentes. En este trabajo se reportan las características de una resina fotopolimerizable de Bis-GMA/TEGDMA modificada con poli[bis(2-hidroxietilmetacrilato)-fosfaceno] y poli[bis(2-hidroxietilmetacrilato)-injerto-poli(ácido láctico)-fosfaceno] a diferentes concentraciones. Se analizó el intervalo de contracción mediante el método conocido como "bonded-disk". Los valores obtenidos para el composito varían entre 5.3 y 3.8%; mientras que la velocidad de contracción de polimerización se encontró entre 82.7 y 60.1 $\mu\text{m}/\text{mín}$. El análisis mostró que al incorporar una mayor cantidad de dobles ligaduras se obtiene un menor porcentaje de encogimiento.

Palabras clave: Metacrilatos; Polifosfacenos; Encogimiento por Polimerización; Resinas Dentales

One of the most important problems on dental polymeric resins is the polymerization shrinkage effect caused by the *in-situ* in teeth. Resin shrinkage decreases the performance of the implant because after resin hardening and adhesion to teeth fissures and other defects are formed. These defects lead to microleakage and caries and also affect the mechanical properties. In order to reduce polymerization shrinkage and avoid these problems the chemical structure of the resin and other components are modified. The characteristics of light cured Bis-GMA/TEGDMA resin modified with poly[bis(2-hydroxy ethyl methacrylate)-phosphazene] and poly[(2-hydroxyethylmethacrylate)-graft-poly(lactic acid)]phosphazene at different concentrations are reported here. The contraction range was studied by the bonded-disk method. Total shrinkage-strain of the photo-polymerized resins varied between 5.3 y 3.8% while the contraction rate occurred between 82.7 and 60.1 $\mu\text{m}/\text{mín}$. This analysis showed that polymerization shrinkage decreased in inverse proportion to the double bonds present in the resin.

Keywords: Methacrylates; Polyphosphazenes; Polymerization Shrinkage; Dental Resins

1. Introducción

El encogimiento por polimerización es uno de los principales problemas que afectan la eficiencia clínica de los compositos dentales. Esto genera un cambio en la relación que existe entre la distancia de las moléculas de monómero libre débilmente unido por fuerzas van der

Waals y la distancia entre los monómeros estrechamente unidos por un enlace covalente en el polímero ¹.

Se han logrado avances en la síntesis de nuevos monómeros y sus mezclas, para reducir el encogimiento provocado por la polimerización del composito; así como en las técnicas de restauración clínica, como: Incrementar el relleno,

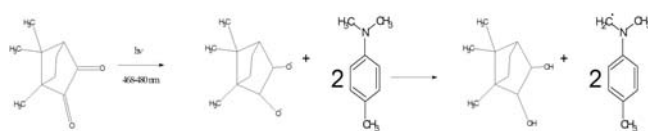


Figura 1. Esquema de fotoiniciación ⁵.

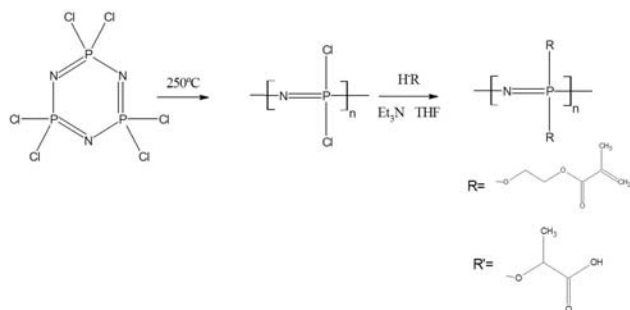


Figura 2. Esquema de síntesis de los copolímeros.

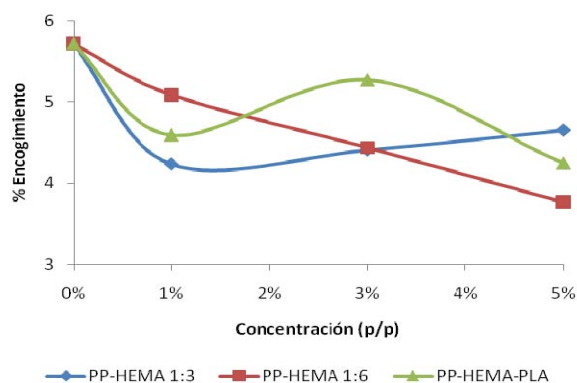


Figura 3. Porcentaje de encogimiento vs. Concentración de copolímero, después de 600 segundos.

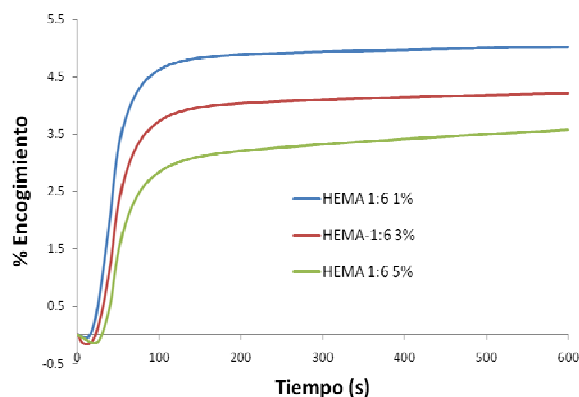


Figura 4. Porcentaje de contracción vs tiempo.

retrasar el inicio de la polimerización, y el curado en capas durante el procedimiento de aplicación ².

Los monómeros de dimetacrilato de alto peso molecular son los monómeros más utilizados como matriz de composites para restauración dental, debido a que poseen alta resistencia y bajo encogimiento por polimerización ³.

El monómero 2,2-bis-[4-(metacriloxipropoxi) fenil]-propano (Bis-GMA), fue inventado a principio de los años 60's; es un líquido viscoso, que requiere de un monómero con baja viscosidad (entre 20 y 50% p/p) como diluyente, para hacerlo más manejable. Por ejemplo, el tri(etilen glicol) dimetacrilato (TEGDMA), lo hace más manejable y además incrementa la conversión de los dobles enlaces vinílicos ⁴.

Las resinas Bis-GMA/TEGDMA exhiben alta resistencia al encogimiento, lo cual incrementa la durabilidad y la eficiencia del material.

El objetivo del presente trabajo es analizar el encogimiento por polimerización de un composite dental elaborado con una matriz polimérica de acrilatos y refuerzo de polifosfaceno modificado. Se evalúan los porcentajes de encogimiento y la velocidad de contracción resultante de la foto-polimerización.

2. Materiales y Métodos

Se utilizó una combinación de Bis-GMA: TEGDMA (70:30) como matriz y un sistema de fotoiniciación: canforquinona (CQ) y un coiniador, dimetilparatoluidina (DMPT) (1:3.75) (Figura 1). Los reactivos fueron grado químico y suministrados por Aldrich TM.

Posteriormente a la matriz (blanco) se le agregaron los copolímeros sintetizados previamente: Poli[bis(2-hidroxiethyl metacrilato)-fosfaceno] (P:HEMA) y Poli[(2-hidroxiethyl metacrilato-g-ácido poli láctico) fosfaceno] (P:HEMA:PLA) ^{6,7}, al 1, 3 y 5% (p/p) (Figura 2).

Para medir el encogimiento por polimerización, S, la mezcla sin polimerizar se colocó sobre un disco de cera de 10 mm de diámetro, ajustado a la parte interna de un disco de cobre de 1.24 mm de altura y 16 mm de diámetro; este aro se deposita sobre un portaobjetos de vidrio, cubriéndola con un cubreobjetos de vidrio.

Posteriormente, por medio de luz azul (470 ~nm) se activó la reacción y se monitoreo el encogimiento (S), manteniendo el contacto con el cubreobjetos superior, y cuantificando el cambio de deflexión del disco, mediante un transductor de desplazamiento lineal (LVDT), que es un transformador que produce una tensión proporcional al desplazamiento de un núcleo ferromagnético, generando voltajes inductivos en mV. La diferencia de voltaje se divide entre el factor de calibración del equipo $K=17.46$ mV/ μ m para obtener el cambio de distancia ⁸.

Cada muestra fue irradiada durante 40 segundos usando una lámpara de luz halógena (470 nm) de 550 mV/cm² (Elipar TM 2500, 3M). La intensidad se monitoreo con un Radiómetro (Demetron Research Corp, Danbury, CT,

Tabla 1. Porcentaje de encogimiento, velocidad de contracción total y grado de conversión.

Muestra		Encogimiento (%)	Rapidez de contracción ($\mu\text{m}/\text{min}$)	Grado de conversión (%)
Blanco		5.7 ± 0.24	80.7 ± 3.6	83.4
PP-HEMA 1:3	1%	4.2 ± 0.55	63.5 ± 11.1	93.1
	3%	4.4 ± 0.47	66.1 ± 8.3	86.4
	5%	4.7 ± 0.87	71.7 ± 5.5	92.9
PP-HEMA 1:6	1%	5.1 ± 0.26	82.7 ± 3.9	83.4
	3%	4.4 ± 0.46	61.9 ± 10.6	86.1
	5%	3.8 ± 0.58	60.1 ± 5.9	100.0
PP-HEMA-PLA	1%	4.6 ± 0.38	79.3 ± 4.9	96.3
	3%	5.3 ± 0.57	73.1 ± 9.5	97.7
	5%	4.2 ± 0.86	62.7 ± 7.1	60.2

USA). Se realizaron 10 repeticiones de cada una de las muestras y los valores reportados son los promedios de los datos obtenidos al término de 600 segundos de lectura. Todas las lecturas se realizaron a temperatura y humedad controlada ($20 \pm 2^\circ\text{C}$ y $70 \pm 10\%$).

Los valores de conversión (DC) se obtuvieron por medio del análisis infrarrojo, mediante un Espectrómetro Nicolet 6700 FTIR-ATR. Se obtuvo la relación de las transmitancias para las bandas en 1640 y 1610 cm^{-1} , correspondientes al grupo alifático $\text{C}=\text{C}$ ⁹. Dicha relación se obtuvo para la resina sin fotopolimerizar y para la resina expuesta a la lámpara de luz azul después de 40 s.

3. Resultados y discusión

Los valores del porcentaje de encogimiento, la velocidad de contracción y el grado de conversión de cada una de los compositos se muestra en la Tabla 1.

Los porcentajes de encogimiento en términos de la concentración se muestran en la Figura 3. Se observa que todos los valores se encuentran por debajo del valor encontrado para la resina base (Blanco). Valores que son menores entre 8 y 34%.

Se observan tres comportamientos diferentes: a) disminución del porcentaje de encogimiento conforme se incrementa la concentración de copolímero; b) disminución del porcentaje de encogimiento y posteriormente incremento del mismo; c) disminución-incremento-disminución del porcentaje de encogimiento. El primer caso lo presenta la muestra P:HEMA (1:6), es decir al aumentar la cantidad de fosfaceno se va disminuyendo el porcentaje de encogimiento; esto implica una mayor disponibilidad de dobles ligaduras, que propician menor espacio libre y aumento del número de uniones a corto espacio.

En la Figura 4 se muestra el porcentaje de encogimiento y el tiempo empleado, para las muestras con P:HEMA

(1:6). Debido a que el encogimiento es resultado del proceso de polimerización, se hace un seguimiento del mismo en función del comportamiento de los monómeros, a través de la primera derivada del porcentaje de encogimiento respecto al tiempo. Esta derivada representa la rapidez de contracción; se calcula de la parte lineal de cada curva. En nuestro caso localizadas entre los 30 y 50 segundos. Después de 100 segundos las curvas presentan un comportamiento constante.

Las velocidades de contracción de las muestras se muestran en la Figura 5. Se observan tres comportamientos diferentes: a) Disminuye la velocidad de contracción conforme se incrementa la concentración de copolímero; b) aumenta la velocidad de contracción y posteriormente disminuye; c) caso contrario, disminuye la velocidad de contracción y posteriormente aumenta.

El primer comportamiento lo presentan las muestras P:HEMA PLA, es decir la velocidad de contracción disminuye, ya que se tienen grupos que pueden aumentar el impedimento estérico, generando espacios sin interacción. El segundo caso lo presentan las muestras P:HEMA (1:6); y el tercer caso las muestras P:HEMA (1:3), en donde la velocidad disminuye y luego aumenta, lo cual se debe a la posibilidad de interacciones van der Waals que se presentan entre los enlaces $\text{P}=\text{N}$ de la cadena del copolímero¹⁰.

El aumento y disminución de la velocidad de contracción en los primeros estados de fotopolimerización representan estados de auto aceleración y desaceleración de la reacción de polimerización de los monómeros dimetacrilicos y la interacción con los copolímeros.

Se ha encontrado que para metacrilatos el primer estado del movimiento de radicales está restringido, lo que conduce a un incremento en la velocidad de propagación. Posteriormente el sistema se vuelve más viscoso, restringiendo la propagación, haciendo que la velocidad disminuya. Proceso conocido como desaceleración¹¹.

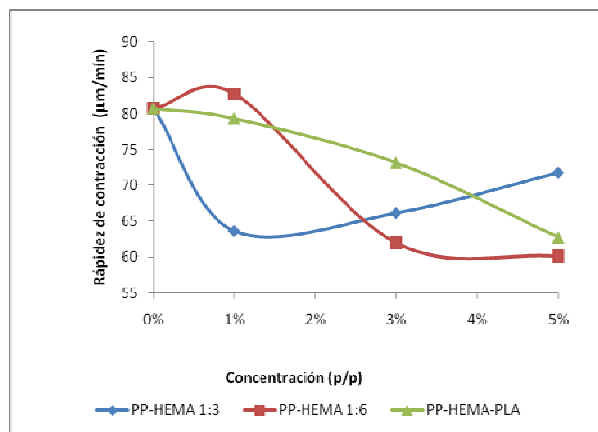
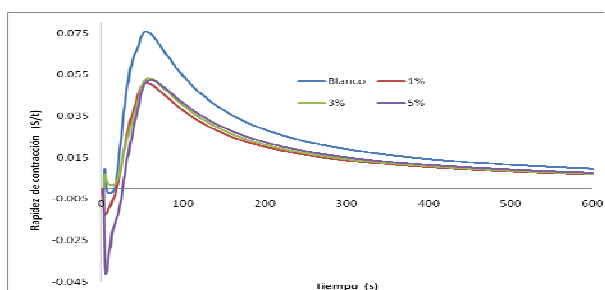
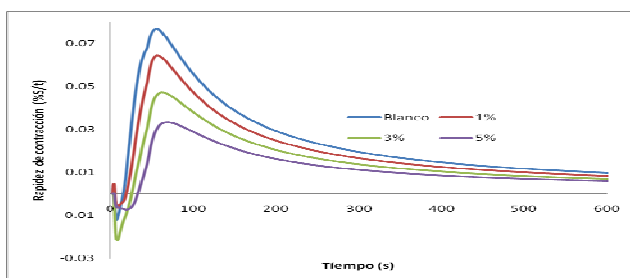


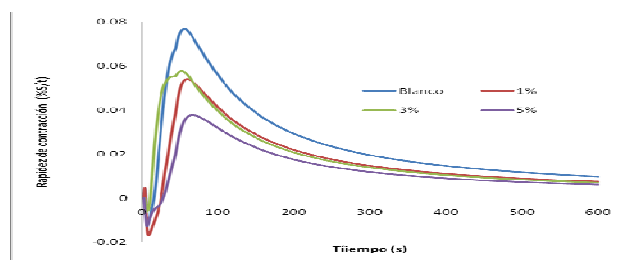
Figura 5. Velocidad de contracción vs. Concentración de copolímero, después de 600 segundos.



a)



b)



c)

Figura 6. Curvas de la primera derivada del porcentaje de encogimiento respecto al tiempo: a) P:HEMA 1:3; b) P:HEMA 1:6; y c) P:HEMA :PLA.

La disminución de la velocidad de contracción después de su punto máximo es resultado de varios factores: disminución de monómeros, dificultad de difusión de los monómeros sin reaccionar, por el aumento de la viscosidad (aumento de cadenas poliméricas formadas en la etapa de autoaceleración, pasando a una difusión controlada); así como, la disminución de la eficiencia del iniciador.

En la Figura 6 se muestran las velocidades de contracción de cada copolímero. Cabe recordar que esta velocidad es proporcional a la velocidad de polimerización⁵. Se observan tres etapas. La primera corresponde a la etapa de iniciación que es la formación de radicales libres (Figura 1), la segunda corresponde a la etapa de propagación (curado de la resina) y la tercera a la etapa de poscurado. Es conveniente mencionar que en este caso la propagación (polimerización) inicia entre 3 y 15 s de exposición a la luz, y termina transcurridos los 50 s. Estos resultados son buenos para resinas de restauración dental ya que se expone al paciente solamente un minuto para que se lleve a cabo la fotopolimerización. El máximo de las curvas indica el final de la etapa de propagación (~ 50 s) y el final de la curva asintótica el tiempo de poscurado. (~ 600 s).

El tiempo de encogimiento máximo (51 s) nos indica una interacción entre la matriz ($T_{max} = 9.3$ s) y el copolímero HEMA ($T_{max} = 200$ s)¹².

Los valores negativos están relacionados al proceso de expansión propio de la reacción de iniciación y formación de radicales (reacción exotérmica).

Para las muestras de P:HEMA 1:3 se presentan valores muy similares para cada una de las concentraciones de copolímero, estos son menores que los de la resina base (Blanco). Para el caso de muestras de P:HEMA 1:6 la velocidad de contracción disminuye conforme se incrementa la concentración de copolímero (ver Figura 6b), es decir, la reacción se vuelve más controlada permitiendo una mayor polimerización. Finalmente para las muestras de P:HEMA:PLA se observa un comportamiento distinto, en primera instancia las velocidades de contracción aumentan para 1 y 3% de copolímero, y luego disminuyen para 5 %; y en segundo termino cuando se añade 3% de copolímero se presentan dos crestas, que implican dos etapas diferentes de polimerización, esto puede deberse al tipo de uniones químicas que se establecen entre los grupos terminales -OH del PLA¹³ y los diferentes grupos del polifosfaceno o del TEGDMA.

En los tres tipos de muestras la velocidad se ve disminuida por la interacción de los copolímeros con la matriz, esto permite una mayor difusión de los monómeros, proporcionando rendimientos elevados en un corto tiempo (Tabla 1).

4. Conclusiones

Los resultados obtenidos nos permiten concluir que los fosfacenos previamente sintetizados generan efectos importantes en la resina dental, principalmente en las

interacciones químicas que acontecen entre los diferentes grupos funcionales. El comportamiento varía en función de la disponibilidad de dobles enlaces de los grupos acrílicos y su interacción. Esto repercute en la obtención de valores menores de encogimiento y de velocidad de contracción, que los de la resina base (Blanco).

Los rendimientos más elevados y la contracción más baja (3.8%) se lograron en la resina a una relación 1:6 de HEMA. Estos resultados son comparables con los de las resinas comerciales estudiadas con mismo método. Adicionalmente se notó una tendencia positiva al aumentar la concentración del copolímero.

Con base a lo anterior la matriz con un 5% de P:HEMA (1:6) resulta ser la más adecuada para aplicaciones dentales.

Agradecimientos

Se agradece al Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Materiales Avanzados (LIDMA) y al Centro de Investigación en Química Sustentable (CIQS) de la Facultad de Química de la Universidad Autónoma del Estado de México. Así mismo al Laboratorio de Investigación de Materiales Dentales de la Facultad de Odontología de la UNAM y en especial al Dr. Carlos Álvarez Gayosso y al Dr. Filiberto Rivera Torres. Finalmente al financiamiento otorgado por DGAPA-

UNAM, proyecto PAPIIT IN116809/21, y al Instituto de Ciencia y Tecnología del Distrito Federal, GOB-DF.

Referencias

- [1]. J.W. Stansbury; M. Trujillo-Lemon; H. Lu; X. Ding; Y. Lin; J. Ge. Dent. Mater. **21**, 56 (2005).
- [2]. K.D. Jandt; B.W. Sigusch, Dent. Mater. **25**, 1001 (2009).
- [3]. D. Puppi; F. Chiellini; A.M. Piras; E. Chiellini Prog. Polym. Sci. **35**, 403 (2010).
- [4]. M. Tiana; Y. Gao; Y. Liua; Y. Liaoa; N.E. Hedina; H. Fonga. Dent. Mater. **24**, 235 (2008).
- [5]. A. Ewa. Prog. Polym. Sci. **26**, 605 (2001).
- [6]. E. Martínez Ceballos, R. Vera Graziano, G. Martínez-Barrera. Memorias del XXIII Congreso Sociedad Polimérica de México, 11-14 de Octubre, Tijuana, México. 483 (2010).
- [7]. Y Cui; X Zhao; X Tang; Y. Luo. Biomaterials. **25**, 451 (2004).
- [8]. M. Atai; D. C. Watts; Z. Atai. Biomaterials. **26**, 5015 (2005).
- [9]. J N. Silikasa; G. Eliades; D.C. Watts. Dent. Mater. **16**, 292 (2000).
- [10]. A. Ellakwa; N. Cho; I.B. Lee. Dent. Mater. **23**, 1229 (2007).
- [11]. L.G. Lovell; J.W. Stansbury; D.C. Syrpes; C.N. Bowman. Macromolecules. **32**, 3913 (1999).
- [12]. M.L. García; C.A. Gayosso; F.B. Santana; R.V. Graziano. Dent. Mater. **22**, 1063 (2006).
- [13]. M.R. Raúl; V.J Amol; E.H. Douglas. Prog. Polym. Sci. **35**, 338 (2010).