

# Fotopolimerización de la parte orgánica de composites dentales

Natalia Davidenko\* y Roberto Sastre.\*

Centro de Biomateriales, Universidad de La Habana. Ciudad de La Habana 10600, Cuba. Tel.: 537-8700594, 537- 8783867, FAX:537- 8535863. Correo electrónico: [natalia@biomat.uh.cu](mailto:natalia@biomat.uh.cu). \*Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, CSIC. 28006 Madrid, España. Correo electrónico: [rsastre@ictp.csic.es](mailto:rsastre@ictp.csic.es).

Recibido: 14 de mayo de 2003. Aceptado: 9 de febrero de 2004.

Palabras clave: composite dental, fotopolimerización, dimetacrilato de tetraetilenglicol,  $\gamma$ -metacriloxipropil trimetoxisilano, sistema de fotoiniciación. Key words: dental composite, photopolymerization, tetraethyleneglycol dimethacrylate,  $\gamma$ -methacryloxypropyl trimethoxysilane, photoinitiation system.

**RESUMEN.** Se realizó un estudio cinético de la fotopolimerización de la parte orgánica de composites preparados en base de Bis-GMA en diferentes atmósferas ( $O_2$  y  $N_2$ ) con el objetivo de determinar la influencia de la naturaleza del diluyente y del co-iniciador, así como de la presencia de oxígeno sobre los parámetros cinéticos de este proceso. Se emplearon como diluyentes el  $\gamma$ -metacriloxipropiltrimetoxisilano ( $\gamma$ -MPS) y el dimetacrilato de tetraetilenglicol (DMTEEG) y como co-iniciadores la *N*-fenilglicina (NPG) y el metacrilato de 2-*N,N*-dimetilaminoetilo (DMAEMA). Fue observado que en el sistema con  $\gamma$ -MPS y NPG la velocidad inicial de la polimerización ( $R_p$ ) no se afecta por la presencia de  $O_2$ . Este fenómeno puede ser debido, por una parte, a la presencia de oxígeno remanente en la mezcla reaccionante, y por otra, a la foto-descomposición de los grupos peróxidos que da lugar a especies reactivas que pueden contribuir a la iniciación de la polimerización. Fue determinado que  $R_p$  es directamente proporcional a la raíz cuadrada de la intensidad de luz incidente, lo que indica que este proceso ocurre mediante el mecanismo "ideal" de polimerización radicalica. En el sistema con DMTEEG y NPG se observa un comportamiento muy similar pero con valores de todos los parámetros ligeramente superiores en atmósfera de  $N_2$ . En el sistema con  $\gamma$ -MPS y DMAEMA tanto  $R_p$  como la conversión son sensiblemente mayores cuando la reacción se lleva a cabo en atmósfera inerte y estas diferencias son más acentuadas a bajas  $I_0$ . Por otra parte, en presencia de  $N_2$  el comportamiento cinético no corresponde al esquema clásico de polimerización radicalica, lo que indica que la presencia de oxígeno no solo afecta los parámetros cinéticos, sino también, influye sobre el mecanismo global de la fotopolimerización.

**ABSTRACT.** The kinetic study of the photopolymerization of the organic component of composites prepared on the basis of Bis-GMA was carried out in different atmospheres ( $O_2$  and  $N_2$ ) to determine the influence of the nature of diluent and of co-initiator as well as the presence of oxygen on the kinetic parameters of this process.  $\gamma$ -Methacryloxypropyl trimethoxysilane ( $\gamma$ -MPS) and tetraethyleneglycol dimethacrylate (DMTEEG) were employed as diluents and *N*-phenylglycine (NPG) and dimethylaminoethyl methacrylate as co-initiators. It was observed that in the system with  $\gamma$ -MPS and NPG the value of the initial rate of polymerization ( $R_p$ ) was not affected by the presence of  $O_2$ . This phenomenon could be due, on one hand, to the presence in the reaction mixture of the remaining oxygen and on the other to the photo-decomposition of the peroxide groups, producing reactive species capable of contributing to the initiation of the polymerization. It was determined that  $R_p$  was directly proportional to the square root of the incident light intensity ( $I_0$ ) which indicated that this process occurred according to the "ideal" radical polymerization mechanism. In the system with DMTEEG and NPG a very similar behavior was observed but the values of all the parameters were slightly higher in nitrogen atmosphere. In the system with  $\gamma$ -MPS and DMAEMA the values of  $R_p$  as well as conversion were notably higher when the reaction was carried out in an inert atmosphere and these differences were stronger at low values of  $I_0$ . On the other hand, in

the presence of  $N_2$  the kinetic behavior did not correspond to the classical scheme of radical polymerization, which indicates that the presence of oxygen affects not only the values of kinetic parameters, but also the global photopolymerization mechanism.

## INTRODUCCION

En la odontología contemporánea es muy frecuente el uso de resinas compuestas fotocuradas (composites) para la sustitución y restauración del tejido dental.<sup>1</sup> Estos materiales se componen fundamentalmente por una matriz orgánica que al fraguar da lugar a estructuras reticuladas y un relleno inorgánico (carga) cuya función es mejorar las propiedades químico físicas, físico mecánicas y estéticas de las resinas fraguadas. En estos sistemas el proceso de polimerización se inicia por la acción de luz visible en presencia de fotoiniciadores capaces de garantizar su fraguado en tiempo clínico (20 a 40 s). Para lograr las características adecuadas de estos composites es imprescindible optimizar tanto su composición orgánica, objetivo de este trabajo, como las características de la carga cuyo contenido alcanza normalmente el 70 % en peso.

Es bien conocido que la matriz orgánica de las resinas dentales se compone, principalmente, por un monómero base, en la mayoría de los casos el Bis-GMA o sus derivados, y por diluyentes que son estructuras acrílicas o metacrílicas de diferente funcionalidad<sup>2</sup> cuyo papel principal consiste en lograr una adecuada flui-

dez del material para cada aplicación específica. Existen varios trabajos<sup>1,3</sup> en los que se demuestra que la naturaleza del diluyente influye tanto en las propiedades químico-físicas y físico-mecánicas del polímero resultante como en la eficacia del sistema de iniciación, sobre todo, cuando el proceso se lleva a cabo en presencia de oxígeno. Este sistema de iniciación normalmente está compuesto por un iniciador, en la mayoría de los casos, la canforquinona, y un promotor o co-iniciador que normalmente es una amina aromática o alifática. La generación de radicales se logra a través de la irradiación del fotoiniciador con luz visible y la formación de un complejo de transferencia de carga entre su estado excitado (triplete) y la correspondiente amina, llamado exiplejo, el cual al descomponerse produce amino-radicales capaces de iniciar el proceso de polimerización.<sup>2</sup>

La eficiencia de este sistema iniciador depende en gran medida de la naturaleza del co-iniciador, específicamente, de su capacidad de donar un átomo de hidrógeno para formar el exiplejo. Por otra parte, es importante estudiar este proceso en presencia de  $O_2$ , ya que en la práctica, el fraguado de resinas dentales ocurre *in situ*, por lo que es necesario tener en cuenta su posible inhibición por el oxígeno, debido a la capacidad de este de reaccionar con especies activas formando radicales estables incapaces de contribuir a la iniciación del proceso. En este sentido, es necesario mencionar que en los sistemas fotocurados, en presencia de determinadas aminas y diluyentes, no se observa este fenómeno y que en algunos casos el proceso de polimerización hasta se ve favorecido en presencia de oxígeno.<sup>4,6</sup> Esto se debe, según los autores, a la foto-descomposición, asistida por la CQ, de radicales peróxidos que se forman en las reacciones con oxígeno, lo que a su vez da lugar a otras especies muy reactivas que también pueden iniciar la polimerización. La existencia o no de este fenómeno depende tanto de la naturaleza del amino-radical como de la estructura del monómero, por lo que es muy difícil extrapolar los resultados obtenidos para un sistema a otros, donde se cambia la naturaleza de la amina y del diluyente, ya que los mismos radicales iniciadores pueden tener diferente reactividad hacia otros monómeros. Este hecho justificó el objetivo del presente trabajo, en el que se estudió la fotopolimerización de distintas partes orgánicas en diferentes atmós-

feras variando tanto la naturaleza del diluyente como del co-iniciador para examinar el efecto del  $O_2$  sobre los parámetros cinéticos de estos sistemas.

## MATERIALES Y METODOS

### Materiales

El bisfenol-A-bis(glicidilmetacrilato), Bis-GMA (Nupol), dimetacrilato de tetraetilenglicol, DMTEEG (Merck),  $\gamma$ -metacriloxipropiltrimetoxisilano,  $\gamma$ -MPS (Aldrich), N-fenilglicina, NPG (Aldrich) y canforquinona, CQ (Aldrich) se emplearon sin previa purificación. El metacrilato de 2-N,N-dimetilaminoetilo, DMAEMA (Aldrich) se destiló a presión reducida y se almacenó hasta su uso en atmósfera de nitrógeno, en ausencia de luz, a baja temperatura

### Preparación de composiciones de las partes orgánicas

Se prepararon diferentes composiciones de las matrices orgánicas utilizando como monómero base el Bis-GMA en cantidad de 60 % en peso y variando la naturaleza del diluyente (DMTEEG y  $\gamma$ -MPS), pero manteniendo su cantidad constante e igual a 40 % en peso en todas las formulaciones. El primer monómero (DMTEEG) se seleccionó teniendo en cuenta su amplio uso en numerosos materiales dentales y el segundo ( $\gamma$ -MPS) debido a su conocida capacidad de reaccionar (mediante grupos siloxanos) con los hidróxilos de la carga, hecho que mejora su compatibilidad con la matriz. Por esta razón, el  $\gamma$ -MPS se ha empleado con éxito en tratamientos superficiales de rellenos<sup>7</sup> por lo que es de suponer que su incorporación a la parte orgánica, además de cumplir con la función de diluyente, también podría contribuir a la silanización de la carga en el proceso de preparación del composite (tratamiento en "un solo paso").

El sistema de iniciación fue compuesto por canforquinona (iniciador) y amina (co-iniciador) ambos en concentración de 0,5 % en peso. Como co-iniciadores se utilizaron DMAEMA (una amina metacrílica que puede copolimerizar con la matriz formando los llamados "sistemas híbridos") y NPG, compuesto que según se conoce<sup>5</sup> se ha utilizado con éxito en formulaciones de diferentes composites. Así, se obtuvieron las composiciones de las partes orgánicas siguientes:

Serie **PLSA**:  $\gamma$ -MPS como diluyente y **NPG** como co-iniciador.

Serie **PLDA**: **DMTEEG** como diluyente y **NPG** como co-iniciador.

Serie **SD**:  $\gamma$ -**MPS** como diluyente y **DMAEMA** como co-iniciador.

### Cinética de la fotopolimerización

El estudio cinético de la fotopolimerización de las partes orgánicas se llevó a cabo en atmósfera normal y de nitrógeno para valorar la influencia del  $O_2$  sobre la eficacia de ambos co-iniciadores y sobre los parámetros cinéticos del proceso en presencia de diferentes diluyentes.

El seguimiento del proceso de fotopolimerización se llevó a cabo por medidas en tiempo real del calor desprendido en la reacción de polimerización, para lo cual, se empleó un fotocalorímetro diferencial de barrido, modificado mediante la incorporación de un sistema de irradiación a un calorímetro comercial, (Perkins-Elmer DSC-7) provisto de fibras ópticas de elevada transmisión en el ultravioleta y visible. Las irradiaciones se hicieron con luz visible con longitud de onda de 470 nm. Una descripción detallada de este equipo, así como su calibración, procesamiento de datos, determinación de la intensidad de luz incidente y otros detalles complementarios, se han descrito en publicaciones anteriores.<sup>9,10</sup> Todas las reacciones se llevaron a cabo en bloque a 37 °C. Se pesaron con precisión muestras entre 5 y 15  $\mu$ L y se depositaron en la base de cápsulas de aluminio de 6,5 mm de diámetro. Para las experiencias en atmósfera inerte, las muestras se mantuvieron bajo una corriente de  $N_2$  de 20 mL/min durante 10 min antes y en el transcurso de cada experimento.

De las partes lineales de las curvas cinéticas se calculó la  $R_p$  mediante el método de mínimos cuadrados. El rendimiento cuántico de polimerización ( $\phi_m$ ) fue calculado como cociente entre el grado de conversión (mole) y la cantidad de energía absorbida (einstein). Todos los resultados correspondieron al promedio de al menos tres medidas, con un error relativo máximo de 3 %.

## RESULTADOS Y DISCUSION

### Sistema con $\gamma$ -MPS como diluyente y NPG como co-iniciador (serie PLSA)

Se pudo observar que la  $R_p$  no se afecta por la presencia de  $O_2$ , ya que en ambas atmósferas este parámetro resulta muy similar para todas las intensidades de irradiación estudiadas ( $I_0$  de 0,07 hasta 0,98 mcal/s). (Ta-

bla 1 y Fig. 1) Este comportamiento puede ser debido, por una parte, a la presencia en la mezcla reaccionante (muy viscosa), en atmósfera de  $N_2$  de oxígeno remanente que puede participar en los momentos iniciales en las reacciones con amino-radicales por lo que no se observa la esperada aceleración del proceso en atmósfera inerte. Si este razonamiento es válido, a tiempos mayores, cuando se consume la mayor parte de este  $O_2$ , la velocidad del proceso debe estar favorecida en atmósfera inerte y como consecuencia, deben alcanzarse mayores conversiones. Esta suposición la confirmaron las conversiones alcanzadas a diferentes tiempos de reacción (30 y 120 s) (Fig. 2), resultados en los que se pudo observar que son mayores en atmósfera de  $N_2$  y que las diferencias crecen cuando aumenta el tiempo de reacción (son más notables a 120 s de reacción).

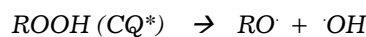
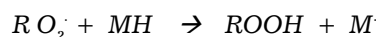
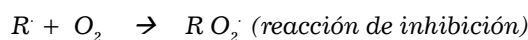
Otra causa del fenómeno observado puede estar relacionada con la disminución del efecto retardador de  $O_2$  mediante la foto descomposición (asistida por la CQ) de los grupos hidroperóxido (OOH) que se forman en las reacciones del  $O_2$  con los amino-radicales (R) y los cuales al descomponerse producen especies reactivas (RO) que también pueden extraer el átomo de hidrógeno del monómero y así contribuir a la iniciación (Esquema 1).<sup>5</sup>

Esta hipótesis aparece en varios trabajos de Linden<sup>4,6</sup> y permite explicar el aumento de  $R_p$  en atmósfera de  $O_2$  mediante la participación de

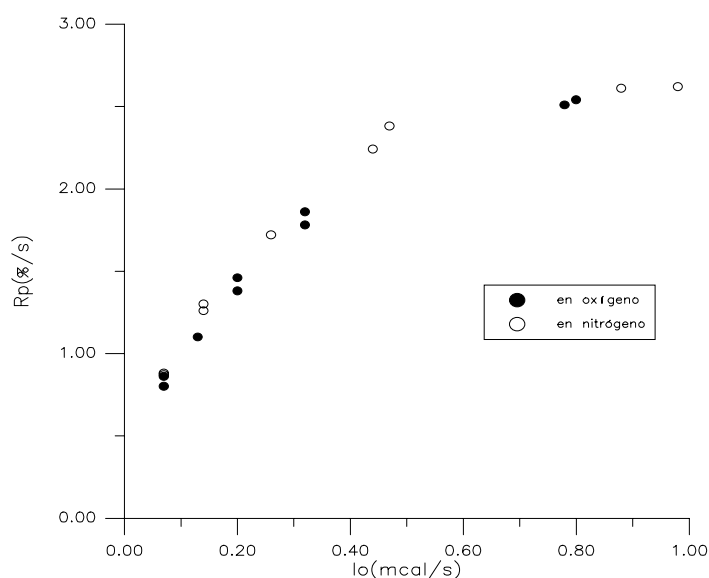
los radicales formados en el paso de iniciación y por consiguiente, en la propagación.

Es probable que ambos efectos contribuyan parcialmente por lo que

no se observa la esperada retardación del proceso de polimerización por el  $O_2$  en el sistema Bis-GMA- $\gamma$ -MPS cuando se utiliza NPG como co-iniciador.



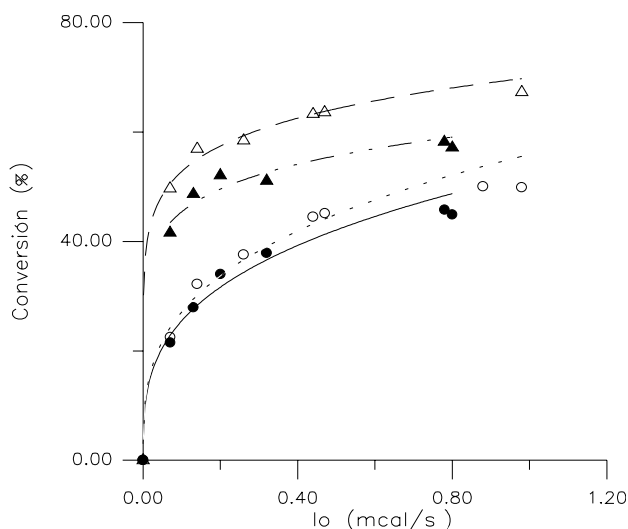
**Esquema 1.** Posibles reacciones de formación y de fotodescomposición de radicales en presencia de oxígeno.



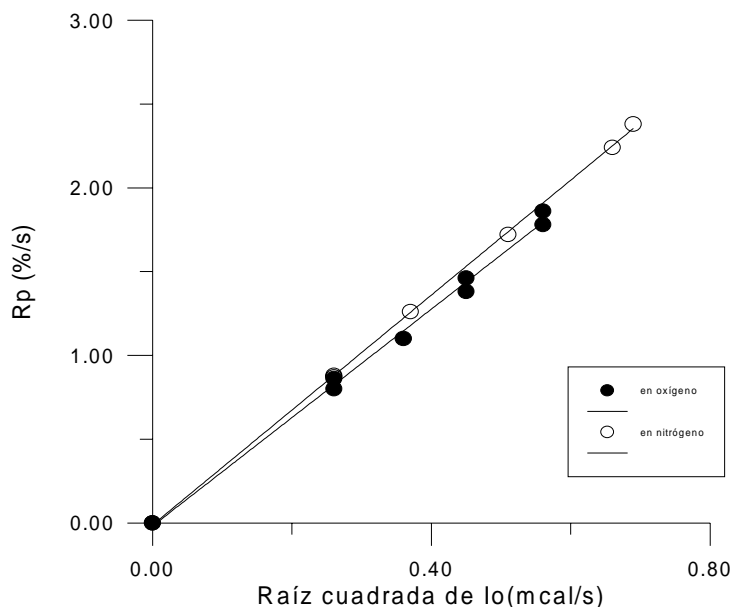
**Fig. 1.** Dependencia de  $R_p$  de la intensidad de luz incidente ( $I_o$ ) para la serie PLSA en atmósferas de oxígeno y nitrógeno.

**Tabla 1.** Fotopolimerización de la serie PLSA [Bis-GMA/ $\gamma$ -MPS (60 %/40 %)] en ambas atmósferas ( $N_2$  y  $O_2$ ) en presencia de NPG como co-iniciador. CQ/NPG (0,5 %/0,5 %).

No.	$I_o$ (mcal/s)	$R_p$ (%/s)	$R_p$ ( $\cdot 10^2$ ) [mol/(L $\cdot$ s)]	r Corr.	Conversión		$\phi_m$ ( $\cdot 10^{-2}$ )	Atmósfera
					(30 s)	(120 s)		
					(%)			
1	0,07	0,87	2,15	0,999 2	22,5	49,7	15,8	$N_2$
2	0,14	1,28	3,15	0,998 8	32,2	56,9	10,5	$N_2$
3	0,26	1,72	4,23	0,995 2	37,6	58,5	7,8	$N_2$
4	0,44	2,24	5,51	0,997 8	44,5	63,3	6,1	$N_2$
5	0,47	2,38	5,85	0,994 3	45,1	63,6	5,9	$N_2$
6	0,88	2,61	6,41	0,996 1	50,1	62,8	3,8	$N_2$
7	0,98	2,62	6,44	0,996 1	49,9	67,3	3,1	$N_2$
8	0,07	0,83	2,05	0,997 9	20,5	41,6	14,7	$O_2$
9	0,13	1,10	2,71	0,998 8	27,9	48,6	10,0	$O_2$
10	0,20	1,42	3,50	0,996 8	34,0	52,4	8,7	$O_2$
11	0,32	1,82	4,49	0,993 5	37,9	52,6	7,1	$O_2$
12	0,78	2,51	6,17	0,994 4	45,8	58,2	4,0	$O_2$
13	0,80	2,54	6,2	0,991 9	44,9	57,2	3,7	$O_2$



**Fig. 2.** Conversiones a diferentes tiempos de reacción para la serie PLSA en ambas atmósferas: en oxígeno (● a 30 s de reacción, ▲ a 120 s de reacción); en nitrógeno (○ a 30 s de reacción, △ a 120 s de reacción).



**Fig. 3** Dependencia de Rp de la raíz cuadrada de I<sub>0</sub> para la serie PLSA en ambas atmósferas.

Por otra parte, se observó que en ambas atmósferas a bajas intensidades de irradiación Rp es directamente proporcional a la raíz cuadrada de I<sub>0</sub> (Fig. 3), lo que indica que la fotopolimerización de este sistema corresponde al mecanismo de polimerización radicalica “ideal”.

**Sistema con DMTEEG como diluyente y NPG como co-iniciador (serie PLDA)**

Aunque para este sistema se observa un comportamiento muy similar a la serie anterior, los valores de todos los parámetros (Rp, conversión y φ<sub>m</sub>) son ligeramente superiores en atmósfera de N<sub>2</sub> (Tabla 2) lo

que evidencia una ligera retardación del proceso por O<sub>2</sub>. Teniendo en cuenta que se emplea el mismo co-iniciador, se puede suponer que la extracción del hidrógeno del monómero diluyente (DMTEEG) es menos favorecida que en el caso del γ-MPS (paso 2 del esquema 1), por lo que se disminuye la concentración de los radicales-hidroperóxido (ROOH) y por consiguiente, de las especies activas (RO· y ·OH) (paso 3) que pueden contribuir a la iniciación.

Al comparar Rp de estas dos series en ambas atmósferas se puede concluir que son mayores en presencia de DMTEEG como diluyente.

Este resultado es lógico de esperar teniendo en cuenta que el DMTEEG es un monómero bi-funcional con una viscosidad y velocidad de polimerización superiores que el γ-MPS por lo que puede estar presente el fenómeno de autoaceleración incluso en las etapas iniciales del proceso.

**Sistema con γ-MPS como diluyente y DMAEMA como co-iniciador (serie SD)**

Los resultados del estudio cinético en ambas atmósferas (Tabla 3) permiten concluir que tanto Rp como las conversiones a diferentes tiempos de reacción son sensiblemente mayores cuando la reacción se lleva a cabo en atmósfera inerte (N<sub>2</sub>) y que estas diferencias son más acentuadas a bajas intensidades de irradiación (de 0,07 hasta 0,50 mcals) (Fig. 4). Esto indica que en el sistema en cuestión tiene lugar una clara retardación del proceso en presencia del oxígeno. Para explicar este fenómeno se puede suponer que los grupos peróxido, formados como resultado de la reacción del O<sub>2</sub> con el amino-radical (R) proveniente del DMAEMA, no pueden foto-descomponerse con la misma eficacia y facilidad que los del amino-radical de NPG. Por esta razón, en presencia de DMAEMA no se ve favorecida la formación de radicales RO<sub>2</sub>· por lo que no se nota su contribución en el proceso de iniciación de la fotopolimerización. Como consecuencia, se observa la disminución de la velocidad de la fotopolimerización de este sistema en presencia de O<sub>2</sub> (primer paso del esquema 1).

Por otra parte, se pudo observar que en presencia de N<sub>2</sub> el comportamiento cinético del sistema no corresponde al mecanismo de polimerización radicalica “ideal”, ya que Rp no es directamente proporcional a la raíz cuadrada de I<sub>0</sub>. (Fig. 5). Sin embargo, en presencia de O<sub>2</sub> el comportamiento fenomenológico del sistema puede ser descrito mediante el esquema cinético sencillo, ya que el orden de la reacción con respecto al iniciador (en este caso, a la intensidad de luz incidente) es igual a 0,5 (Fig. 5). Esto indica que la presencia de oxígeno en este sistema no solo afecta los parámetros cinéticos, sino también, influye sobre el mecanismo global de la fotopolimerización.

Si se compara la eficacia del co-iniciador (NPG y DMAEMA) para la fotopolimerización del sistema Bis-GMA-γ-MPS (series PLSA y SD) se puede afirmar que:

**Tabla 2.** Fotopolimerización de la serie PLDA [(Bis-GMA/DMTEEG (60 %/40 %)] en ambas atmósferas (N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>) en presencia de NPG como co-iniciador. CQ/NPG (0,5 %/0,5 %).

No.	I <sub>o</sub> (mcal/s)	R <sub>p</sub> (%/s)	R <sub>p</sub> (· 10 <sup>2</sup> ) [mol/(L · s)]	r Corr.	Conversión		φ <sub>m</sub> (· 10 <sup>-2</sup> )	Atmósfera
					(30 s)	(120 s)		
					(%)			
1	0,06	1,17	2,66	0,999 2	29,01	50,7	22,0	N <sub>2</sub>
2	0,07	1,17	2,67	0,998 8	28,8	50,7	19,4	N <sub>2</sub>
3	0,14	1,60	3,75	0,994 9	37,4	55,1	12,8	N <sub>2</sub>
4	0,26	2,12	4,82	0,998 4	42,7	57,6	8,8	N <sub>2</sub>
5	0,39	2,48	5,64	0,993 8	42,86	53,41	6,6	N <sub>2</sub>
6	0,46	2,90	6,95	0,995 7	48,92	60,49	6,2	N <sub>2</sub>
7	0,47	2,80	6,37	0,999 2	48,01	60,47	6,2	N <sub>2</sub>
8	0,83	3,47	7,91	0,990 5	46,05	51,10	4,0	N <sub>2</sub>
9	0,89	4,21	9,58	0,974 9	54,5	58,3	4,5	N <sub>2</sub>
10	0,10	1,40	3,18	0,997 0	31,4	46,5	15,7	O <sub>2</sub>
11	0,20	1,85	4,22	0,994 3	37,58	50,72	10,2	O <sub>2</sub>
12	0,24	1,82	4,14	0,997 2	37,08	49,97	8,1	O <sub>2</sub>
13	0,43	2,52	5,75	0,997 2	42,74	51,16	6,5	O <sub>2</sub>
14	0,45	2,67	6,09	0,990 0	43,18	51,96	6,2	O <sub>2</sub>
15	0,91	3,59	8,16	0,988 7	47,62	54,49	4,4	O <sub>2</sub>

**Tabla 3.** Fotopolimerización de la serie SD [(Bis-GMA/g-MPS (60 %/40 %)] en ambas atmósferas (N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>) en presencia de DMAEMA como co-iniciador. CQ/DMAEMA (0,5 %/0,5 %).

No.	I <sub>o</sub> (mcal/s)	R <sub>p</sub> (%/s)	R <sub>p</sub> (· 10 <sup>2</sup> ) [mol/(L · s)]	r Corr.	Conversión		φ <sub>m</sub> (· 10 <sup>-2</sup> )	Atmósfera
					(30 s)	(120 s)		
					(%)			
1	0,07	1,19	2,74	0,999 5	26,9	47,0	20,2	N <sub>2</sub>
2	0,15	1,81	4,44	0,994 1	33,6	50,0	13,2	N <sub>2</sub>
3	0,17	1,82	4,47	0,993 8	33,9	49,9	12,4	N <sub>2</sub>
4	0,28	2,07	5,08	0,994 9	37,4	52,6	8,6	N <sub>2</sub>
5	0,29	2,13	5,23	0,996 3	38,8	54,4	8,9	N <sub>2</sub>
6	0,53	2,34	5,88	0,996 4	43,2	57,5	5,3	N <sub>2</sub>
7	1,11	2,74	6,74	0,984 2	48,45	63,47	2,9	N <sub>2</sub>
8	1,13	2,71	6,67	0,980 4	47,65	62,23	2,7	N <sub>2</sub>
9	0,06	0,78	1,90	0,998 6	18,2	36,4	13,8	O <sub>2</sub>
10	0,12	1,05	2,58	0,994 0	23,5	37,6	10,8	O <sub>2</sub>
11	0,13	1,11	2,73	0,995 7	24,25	38,85	9,9	O <sub>2</sub>
12	0,29	1,54	3,78	0,997 1	31,4	47,1	6,5	O <sub>2</sub>
13	0,53	1,95	4,79	0,990 7	36,45	51,52	4,1	O <sub>2</sub>
14	0,54	2,36	5,80	0,996 9	38,96	53,69	4,8	O <sub>2</sub>
15	1,01	2,51	6,19	0,996 7	43,11	58,90	2,9	O <sub>2</sub>
16	1,13	2,58	6,35	0,991 9	41,92	55,16	2,7	O <sub>2</sub>

■ En atmósfera de O<sub>2</sub> no se observan diferencias apreciables en los parámetros cinéticos calculados (R<sub>p</sub>, conversión y φ<sub>m</sub>) (Tablas 1 y 3) por lo que ambos co-iniciadores tienen eficacia comparable en cuanto a la promoción del proceso de fotoiniciación de este sistema.

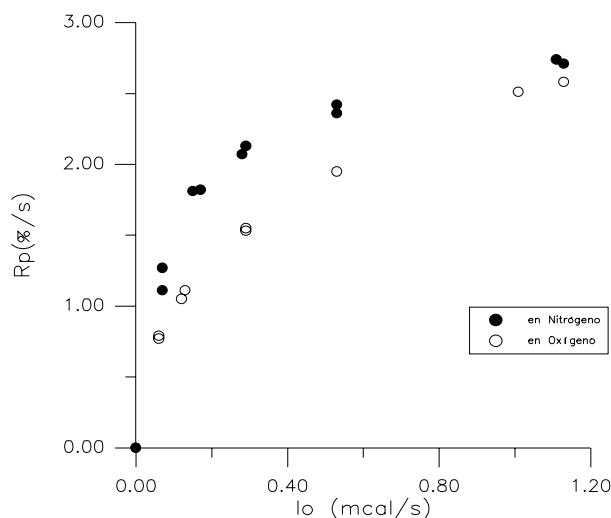
■ En atmósfera de N<sub>2</sub> la velocidad de polimerización se ve más favorecida (a bajas I<sub>o</sub>) en presencia de NPG como fotoiniciador, fenómeno que ya ha sido explicado en el apartado anterior.

### CONCLUSIONES

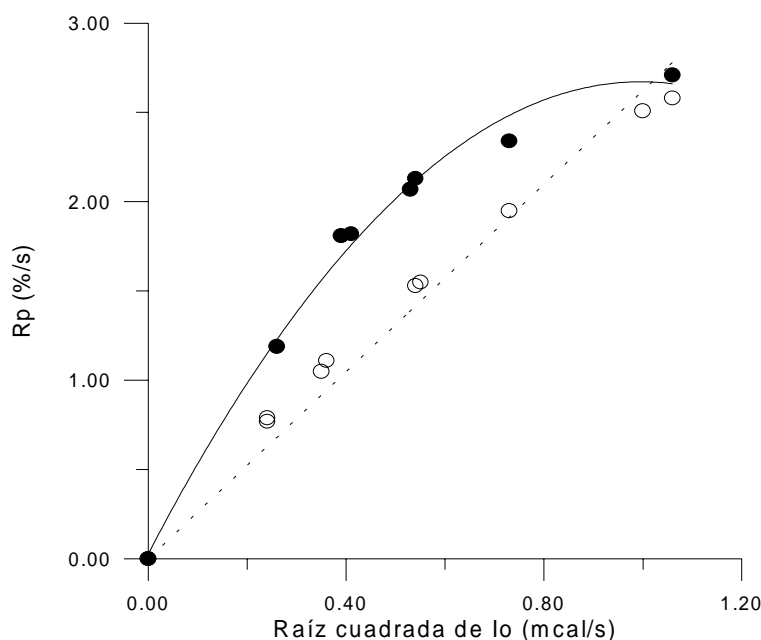
Los resultados permiten concluir que la incorporación del NPG en la

parte líquida de los composites no proporciona ventajas adicionales en cuanto a la mejoría de los parámetros cinéticos de la fotopolimerización de estas formulaciones.

Por otra parte y teniendo en cuenta que el DMAEMA puede copolimerizar (por ser una amina metacrílica) con la matriz orgánica



**Fig. 4.** Dependencia de  $R_p$  de la intensidad de luz incidente ( $I_o$ ) para la serie SD en ambas atmósferas.



**Fig. 5.** Dependencia de  $R_p$  de la raíz cuadrada de  $I_o$  para la serie SD: en atmósfera de oxígeno (○) y de nitrógeno (●).

y de esta forma quedarse anclada en ella, su uso en composiciones de biomateriales puede influir favorablemente sobre la biocompatibilidad del producto final.

En cuanto a la incorporación de  $\gamma$ -MPS a la matriz orgánica, se puede concluir que este monómero cumple con la función de diluyente, ya que en su presencia se logra un

adecuado fraguado que no se afecta por la presencia de  $O_2$ . Los parámetros cinéticos de polimerización que se obtienen son muy similares a los del DMTEEG, diluyente "clásico" de las resinas dentales. De aquí, parece promisorio el empleo de  $\gamma$ -MPS en la parte orgánica de composites dentales aunque para conclusiones definitivas sería conveniente estudiar el proceso de fraguado de este sistema en presencia de relleno inorgánico y realizar estudios complementarios de los composites fraguados para valorar las ventajas de su incorporación en cuanto a la contribución al tratamiento superficial de la carga.

#### AGRADECIMIENTOS

Al soporte financiero de la RED CYTED VIII.J y del Proyecto MEC-AECI-UH.

#### BIBLIOGRAFIA

- Lindén L.A. Radiation Curing in Polymer Science and Technology, Vol. 4: Practical Aspect and Applications, Editores Foussier, J.P. and Rabek J.F., 1990.
- Davidenko N., Diaz J.M., Sastre R., **Rev. Plast. Mod.**, **78**, 287, 1999.
- Assmussen E. **J.Dent.Res.**, **90**, 490, 1982.
- Andrzejewska E., Lindén L.A., Rabek J.F., **Macromol.Chem.Phys.**, **199**, 441, 1998.
- Sionkowska A., Kamińska A., Lindén L.A., Rabek J.F., **Polymer Bulletin**, **43**, 349, 1999.
- Nie Jun. Photocuring of Multifunctional Monomers Initiated by Camphorquinone/Amine System for Application in Dental Restorative Resins. Tesis Doctoral. Stockholm, 1998.
- Davidenko N., García R., Sastre R. **Rev. Plast. Mod.**, **81**, 54, 2001.
- Venhoven B.A.M., de Gee A.J., Werner A., Davidson C.L., **Biomaterials**, **17**, 735, 1996.
- Sastre R., Conde M., Mateo J.L., **J. Photochem.Photobiol.**, **A: 44**, 111, 1988.
- Sastre R., Conde M., Catalina F., Mateo J.L., **Rev. Plast. Mod.**, **393**, 375, 1989.