

FORMULACION DE UNA MATRIZ POLIMERICA PARA UN OBTURANTE DENTAL AUTOPOLIMERIZABLE

I.B. Recalde, R.E. López, R.M. Guerra y R. García.

Centro de Biomateriales, Universidad de La Habana, Avenida Universidad, entre Calle G y Ronda, Vedado, Plaza de la Revolución, Ciudad de La Habana, Cuba.

Recibido: 16 de octubre de 1996.

RESUMEN. Este trabajo presenta la formulación de una matriz polimérica de curado químico para obturaciones dentales a partir de los monómeros acrílicos dimetacrilato de tetraetilenglicol y Bis-GMA. Como sistema iniciador de la polimerización se utilizó el par peróxido de benzoilo-*N,N*-dimetil-*p*-toluidina. Se estudió la influencia del contenido del par iniciador en la mezcla monomérica sobre el grado de polimerización mediante la espectroscopia IR-FT. Los resultados sugieren que la mezcla obtenida puede ser empleada como enlazante y como matriz para un obturante dental de tipo material compuesto de amplia aplicación en la práctica clínica moderna.

ABSTRACT. The formulation of a selfcured matrix for a dental composite is shown. The Bis-GMA and tetraethylenglycol dimetacrylate was the acrylic dimetacrylate monomers used. The initiator system of the polymerization was benzoyl peroxide and *N,N*-dimethyl-*p*-toluidine. The influence of the initiator content in the monomeric mixture, on the polymerization degree was studied by means of FTIR spectroscopy. The results suggest that the mixture obtained can be used as bonding and as a matrix for a dental obturator type composite of large application in modern clinical practice.

INTRODUCCION

Durante decenas de años, las amalgamas de plata han constituido los principales materiales empleados como restauradores del tejido dental destruido. Sin embargo, estos obturantes dentales tienen como inconveniente, además de su alto costo, la exposición del personal que labora en Estomatología a los vapores de mercurio. La seguridad de la amalgama se cuestiona no sólo desde el punto de vista del estomatólogo, sino también del paciente, hecho que ha traído consigo el surgimiento de obturantes sintéticos entre los que se destacan los de tipo material compuesto.

El término material compuesto generalmente se emplea para denominar a una matriz polimérica más un relleno sólido disperso, de modo que al combinarse se mejoren las propiedades de los componentes por separado.¹

Las matrices poliméricas de curado químico (autocuradas) son materiales constituidos por mezclas de monómeros vinílicos,² las cuales polimerizan por vía radicalica, a temperatura ambiente. El proceso de polimerización de estos monómeros es iniciado por medio de un sistema redox, —formado por peróxido de benzoilo como iniciador y una amina terciaria como acelerador—, que provoca la formación de radicales libres. Estas especies son altamente reactivas y al reaccionar con las moléculas del monómero dan lugar a los propagadores de la polimerización. La utilización de un estabilizador contribuye a aumentar el tiempo de trabajo que dispone el estomatólogo para aplicar la resina.

Estos obturantes se presentan en dos partes, (una iniciadora y otra catalizadora) y en cada una de ellas está presente uno de los componentes del par redox. Al mezclar las partes constituyentes del material este endurece. La proporción de amina-peróxido que se emplee es importante pues un exceso de uno de estos componentes puede traer alteración de las propiedades físico-químicas del obturante.

Estos materiales se ofertan, además, con un enlazante, el cual es una mezcla monomérica similar a la que integra el material compuesto. La utilización del enlazante persigue una mayor interacción entre el esmalte y el material compuesto.

El presente trabajo centró su objetivo en obtener una mezcla monomérica adecuada para materiales compuestos dentales autocurados, que responda a las exigencias de las normas internacionales. Se busca, además, introducir en la estomatología del país un producto de fabricación nacional con propiedades óptimas y un bajo costo de producción.

PARTE EXPERIMENTAL

Preparación de la mezcla monomérica

En la preparación del material autocurado se utilizó la técnica de dos partes, una iniciadora y otra catalizadora o aceleradora, las cuales presentaban la misma composición monomérica. Los monómeros empleados fueron: Bis-GMA (2,2-bis[*p*-(2'-hidroxi-3'-metacrilopropoxi)fenil]propano) (NU-POL 046-4005, Freeman) estabilizado con 0,005 % de hidroquinona y DMATEEG (dimetacrilato de tetraetilenglicol, FLUKA), estabilizado con 0,006 % de hidroquinona. Ambos fueron utilizados sin purificación previa.

Se prepararon dos grupos de mezclas experimentales (Tabla I). Como iniciador de la polimerización se empleó el peróxido de benzoilo (PBO) (REACHIM). Se probaron tres concentraciones: 1,0; 1,5 y 2,0 % (p/p de la parte iniciadora). Como acelerador se utilizó la *N,N*-dimetil-*p*-toluidina (DMPT) (Merck), en concentraciones 2,0; 2,25; 2,5 % (p/p de la porción aceleradora). El retardador (estabilizador) de la polimerización empleado fue el éter monometílico de la hidroquinona (EMHQ) (Aldrich).

TABLA I
Composición monomérica
de las mezclas experimentales

Grupo	Bis-GMA	DMATEEG
	(%) [*]	
I	05	0
II	6040	

^{*}p/p.

La determinación de la composición de las mezclas en cuanto al contenido de los diferentes monómeros y las cantidades de iniciador, acelerador y retardador presentes en ellas, se realizó sobre la base de los tiempos de trabajo (tt) y de fraguado (tf), así como del grado de polimerización de las mezclas.

Determinación de los tiempos de trabajo y de fraguado

Las determinación de los tt y tf, se realizó a partir de la mezcla de porciones iguales de pasta iniciadora y aceleradora. El tt, es el tiempo que demora en aumentar perceptiblemente la viscosidad y el tf es el transcurrido hasta que el explorador de punta fina deja de penetrar en el polímero. Se tomó como tiempo cero el momento en que comienzan a mezclarse las dos partes. Los ensayos se realizaron a $(24 \pm 1) ^\circ\text{C}$.

El criterio seguido con relación a los tt y tf fue el establecido para estos materiales [> 45 y < 300 s respectivamente (5 min)].^{3,4}

Determinación del grado de conversión

El grado de conversión se determinó mediante el seguimiento por FT-IR de la banda C=C durante el proceso de polimerización del material.⁵⁻⁸ Los espectros IR se obtuvieron en un espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier, modelo Philips PU-9800. Aquellas mezclas que cumplieron los requerimientos de tt y tf establecidos,^{3,4} fueron sometidas al ensayo.

Las muestras de mayor grado de conversión (%) fueron sometidas a un estudio cinético. Para seguir el curso de la polimerización se mezclaron cantidades iguales de las mezclas monoméricas que contenían el iniciador y el acelerador. Estas mezclas se colocaron entre pastillas desechables de KBr, donde se realizó la polimerización. Se obtuvieron los espectros IR con una frecuencia de 2 min, hasta alcanzarlos 30 min. Se tomó como tiempo cero el instante en que se comenzaban a mezclar las partes.

RESULTADOS Y DISCUSION

Se fijó la cantidad de PBO a partir de la mezcla de porciones de la parte monomérica iniciadora de la mezcla experimental II con diferentes cantidades de PBO y porciones de la parte aceleradora del material comercial DEGUFILL-AC de procedencia inglesa.

Se observó una disminución de los tt y tf con el aumento de la concentración de PBO para igual concentración del retardador (Tabla II). Esto es debido al incremento de radicales libres que se produce por una mayor concentración de peróxido en el sistema, factor este que incrementa la velocidad en la polimerización radicalica. Sólo la muestra con 1,5 % de peróxido y 0,1 % de retardador se acerca a los requerimientos que se exigen para las resinas dentales.³

TABLA II
Tiempos de trabajo y fraguado de la mezcla monomérica II (60-40 %) porción iniciadora

PBO	Retardador	tt	tf
(%)	(%)	(s)	(s)
1,0	0,1	170	> 300
1,5	0,1	60	90
2,0	0,1	20	35

tt; tf Tiempos de trabajo y fraguado.

Una vez determinada la concentración necesaria de iniciador para la polimerización, se realizó un conjunto de en-

sayos con el fin de determinar las concentraciones del acelerador y del retardador para esta misma mezcla II. En estos ensayos, se fijó la concentración de PBO en la mezcla iniciadora (1,5 %) y se varió la concentración de EMHQ entre 0,1 y 0,2 % (Tabla III). En la mezcla aceleradora se varió tanto la cantidad de DMPT como la de EMHQ.

TABLA III
Resultados de los ensayos para la determinación de la concentración de amina y retardador. Mezcla II (60-40 %)

Concentración			tt	tf
EMHQ				
DMPT*				
Porción				
Iniciadora	Catalizadora			
(%)			(s)	
0,1	0,2	0,2	65	240
0,1	0,2	2,25	60	190
0,1	0,2	2,5	55	150
0,2	0,2	2,0	105	290
0,2	0,2	2,25	95	280
0,2	0,2	2,5	90	245
0,1	0,4	2,0	130	460
0,1	0,4	2,25	100	340
0,1	0,4	2,5	90	270

*En la porción aceleradora.

tt; tf Tiempos de trabajo y fraguado.

Como era de esperar, se encontró una disminución de los tt y tf con el aumento de la concentración de la amina y con la disminución de la concentración del retardador (Tabla III).

Teniendo en cuenta los tt y tf obtenidos y la necesidad de tener una cantidad mínima de retardador en el sistema, debido a que este produce variaciones indeseables en las propiedades del polímero, como el color y el grado de conversión (%),^{4,5} se determinó que las concentraciones de EMHQ adecuadas eran de 0,2 % (p/p) en la porción aceleradora y 0,1 % en la iniciadora.

Como paso final en el proceso de obtención de las mezclas monoméricas I y II se determinó el grado de conversión a las 24 h, por FTIR (Tabla IV) con las cantidades de iniciador y retardador ya fijadas. Sólo fue variada la concentración de amina en la mezcla aceleradora.

TABLA IV
Resultados promedios de la determinación del grado de conversión de las mezclas monoméricas en tres réplicas

Relación Bis-GMA:DMTEG	Amina (%)*	Grado de conversión (%)
60:40	2,00	75
60:40	2,25	76
60:40	2,50	78
50:50	2,00	80
50:50	2,40	82
50:50	3,00	84

*p/p.

La determinación por FTIR presenta un error cercano⁷ a 4 %. No se observaron diferencias significativas entre los valores del grado de conversión a diferentes concentraciones de amina en el intervalo estudiado para ambas formulaciones de la mezcla monomérica (Tabla IV). Sin embargo, se observó una tendencia al aumento del grado de conversión con la elevación de la concentración de la amina, así como diferencias significativas en sus valores al aumentar la concentración del monómero menos viscoso, el DMTEG, en la mezcla.

El comportamiento anterior resultó lógico, ya que el grado de conversión depende directamente de la generación de radicales libres y de la "facilidad" con que estos se propaguen, factor controlado por la viscosidad del medio.

Teniendo en cuenta que el enlazante debe poseer un alto grado de polimerización, con el objetivo de disminuir la migración de monómero residual, la mezcla monomérica adecuada debe presentar una concentración de amina de 2,00 a 3,00 % (p/p) y una relación Bis-GMA:DMATEEG 50:50. Especial importancia tiene el comportamiento cinético del grado de polimerización, en el intervalo de 0a 30 min, ya que en este tiempo el material no polimerizado entra en contacto con el entorno bucal.

Del estudio cinético realizado con las mezclas monoméricas que contenían en la porción del iniciador 1,5 % de PBO y 0,1 % de inhibidor, se obtuvo que la concentración adecuada de amina es de 3,00 % (p/p) por presentar con ella una mayor velocidad el proceso de polimerización, lo que garantiza un menor período de contacto con los monómeros, que constituyen la fuente de toxicidad fundamental de estos materiales (Tabla V, Fig.1).

TABLA V
Composición del enlazante autocurado
para obturaciones dentales

Enlazante	
Composición monomérica (50% Bis-GMA - 50% DMATEEG)	
Aditivos	(%)
PBO	1,5
DMPT	3,0
EMHQ en la porción iniciadora	0,1
EMHQ en la porción catalizadora	0,2

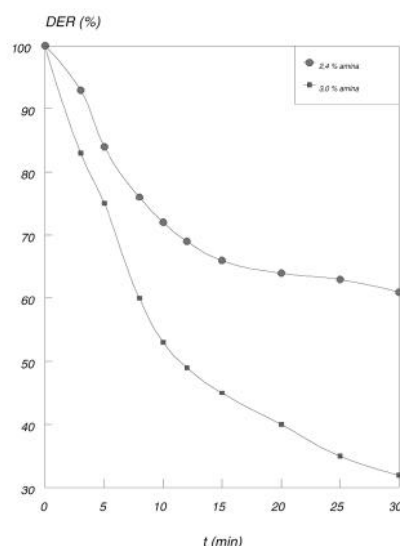


Fig. 1. Estudio cinético del grado de conversión expresado a través del porcentaje de dobles enlaces residuales.

La concentración del estabilizador en la mezcla monomérica obtenida se encuentra entre 0,1 y 0,2 % (p/p) y el resto de los componentes minoritarios (PBO y DMPT) se encuentran en concentraciones >1%.

CONCLUSIONES

La mezcla monomérica formulada puede emplearse como enlazante adecuado en la práctica clínica y como matriz en un material autocurado para obturaciones dentales que satisface los requerimientos internacionales establecidos de tiempos de trabajo y fraguado.

BIBLIOGRAFIA

1. Cook W.D., Beech Derrick R. and Tyas M.J. **Biomaterials**, **6**, 362, 1985.
2. Ferracane J.L. **Journal of Oral Rehabilitation**, **21**, 441, 1994.
3. International Standards Organization (ISO/DIS 4049-1988) (E).
4. Vanherle G. and Smith D.C. **Dent. Rest. Mater.**, **220**, 1985.
5. Asmussem E. **J. Dent. Res.**, **90**, 484, 1982.
6. Chung K.H. and Greener E.H. **Journal of Oral Rehabilitation**, **17**, 487, 1990.
7. Guerra R.M. and Durán I. **Revista CENIC Ciencias Químicas**, **24**, 17, 1993.
8. Nomoto R. and Hirasawa T. **Journal Dental Material**, **11**, 117, 1992.