

# DETERMINACION POR FTIR DEL GRADO DE POLIMERIZACION DE UN SELLANTE DENTAL AUTOCURADO

Rosa Mayelín Guerra Bretaña e Ivette Durán Ramos.

Laboratorio de Materiales Sintéticos, Universidad de la Habana, Ciudad de La Habana, Cuba.

Recibido: 22 de septiembre de 1992.

**RESUMEN.** Utilizando la espectroscopia infrarroja en un sistema de FTIR, se determinó el grado de conversión de los dobles enlaces C=C durante la reacción de autocurado de una resina elaborada para su uso como sellante dental de fosas y fisuras.

**ABSTRACT.** The conversion degree of the double bond C=C during the self curing reaction in a resin made to be use as a dental sealant, was measured using an FTIR system.

## INTRODUCCION

Las resinas dentales están formadas por sistemas multi-componentes de monómeros acrílicos, los cuales son usualmente bifuncionales. Estos monómeros polimerizan en redes tridimensionales con gran entrecruzamiento y aun a bajos grados de conversión, las cadenas de polímero primarias se enroscan formando microgeles, dentro de los cuales la polimerización ocurre a mayores velocidades que en el resto de la masa debido al efecto gel local.<sup>1</sup>

Aparte de la estructura molecular de los monómeros, el grado de polimerización en los sistemas poliméricos con gran entrecruzamiento, juega un gran papel en la determinación de las propiedades físicas y mecánicas del material.<sup>2</sup> Los grupos metacrilatos residuales causan una reducción de la dureza, de la resistencia al desgaste y de la estabilidad del color en las resinas restaurativas dentales. Es conocido que los dobles enlaces residuales en los materiales poliméricos los hacen menos resistentes a las reacciones de degradación.<sup>3</sup>

La viscosidad de los monómeros y la temperatura de curado son los factores que más afectan la conversión de los C=C, mientras que los iniciadores y los inhibidores juegan un papel secundario.<sup>4</sup> Con el incremento de la distancia entre los grupos metacrilato en las moléculas de los monómeros y la presencia de enlaces etéricos que le aportan una mayor flexibilidad a las cadenas, se obtiene en general, una mayor movilidad de los grupos que no han reaccionado dentro de la matriz polimérica, disminuyendo en estos sistemas la cantidad de dobles enlaces remanentes.

La espectroscopia IR se ha convertido en una herramienta muy popular para el análisis del grado de conversión de las resinas dentales.<sup>1-2,4-13</sup>

La metodología para los estudios de conversión por IR se basan en el cálculo de la relación de la absorbancia de la banda C=C alifática a 1 638 cm<sup>-1</sup> entre la absorbancia de la banda C...C aromática a 1 609 ó 1 582 cm<sup>-1</sup>. La intensidad de la banda C=C alifática es relativamente alta debido a que el enlace olefínico está en conjugación con el grupo carbonilo del éster. Las bandas C...C se originan por el anillo aromático en la molécula de monómero y su intensidad permanece constante durante la reacción de polimerización. Es por ello que la absorción aromática funciona como estándar interno, eliminando la necesidad de determinar el paso óptico en la celda o controlar el área de contacto del material cuando se

utiliza la técnica de reflectancia total atenuada. Para los análisis cuantitativos debe mantenerse una relación lineal entre la absorbancia y la cantidad de dobles enlaces remanentes o residuales (Ley de Lambert-Beer).

La razón de las intensidades de las absorbancias C=C/C...C se compara antes y después de la polimerización para determinar el porcentaje de dobles enlaces sin reaccionar

$$C = C = \frac{[Abs(C=C) - Abs(C...C)]_{polimero}}{[Abs(C=C) - Abs(C...C)]_{monomero}} \quad (\%)$$

El grado de polimerización se obtiene sustrayendo el porcentaje de C=C residual del 100 %.

El objetivo de este trabajo fue el estudio de la conversión de la mezcla monomérica durante la polimerización del sellante dental de fosas y fisuras "CUBRIDEM", producido en el Laboratorio de Materiales Sintéticos para la Medicina de la Universidad de la Habana.

## MATERIALES Y METODOS

Para la realización de estos estudios se utilizó un espectrómetro infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) PU9800 Phillips.

El cumplimiento de la Ley de Lambert-Beer se verificó mediante el análisis de regresión lineal de las curvas de calibración entre la relación de absorbancias de la banda C=C alifática y la C=C aromática vs. las relaciones molares de dobles enlaces alifáticos y aromáticos.

Las mezclas se realizaron a partir de: a) dimetacrilato de tetraetilenglicol (DMTEEG) y bis-fenol A en metanol y b) DMTEEG y Bis-GMA en metanol. Para la curva **a** la abscisa es la razón molar del DMTEEG al bis-fenol A, ya que hay dos grupos que absorben, C=C y C...C respectivamente por molécula. En el caso de la curva **b** el Bis-GMA tiene dos grupos de cada tipo y la abscisa es la razón molar + 1.

Para el registro de estos espectros se utilizó un aditamento de reflectancia total atenuada (ATR) con un cristal ZnSe de (10X5X1) mm. Se realizaron 20 barridos con una resolución de 4 cm<sup>-1</sup> y apodización triangular. Se midieron tres réplicas de cada solución.

Se determinaron las alturas y las áreas de las bandas de absorción a 1 638, 1 609 y 1 582 cm<sup>-1</sup> para las soluciones de Bis-GMA y 1 638, 1 615 y 1 593 cm<sup>-1</sup> para las de bis-fenol A.

mediante la técnica estándar de línea de base, trazando la recta que une los valles a cada lado de los picos. De esta forma, se obtuvieron seis curvas de calibración:

- Curva 1:  $h_{1638} \text{ cm}^{-1}$ ;  $h_{1609} \text{ cm}^{-1}$   
 Curva 2:  $h_{1638} \text{ cm}^{-1}$ ;  $h_{1582} \text{ cm}^{-1}$   
 Curva 3:  $A_{1638} \text{ cm}^{-1}$ ;  $A_{1609} \text{ cm}^{-1}$   
 Curva 4:  $A_{1638} \text{ cm}^{-1}$ ;  $A_{1582} \text{ cm}^{-1}$   
 Curva 5:  $h_{1638} \text{ cm}^{-1}$ ;  $h_{1615} \text{ cm}^{-1}$   
 Curva 6:  $h_{1638} \text{ cm}^{-1}$ ;  $h_{1593} \text{ cm}^{-1}$

La conversión del sellante dental CUBRIDEM se siguió por el modo de transmisión, polimerizando la resina entre pastillas desechables de KBr o en forma de película.

Se determinaron las relaciones de absorbancia de cinco réplicas de la resina no curada y el valor promedio se tomó como la relación molar, a la cual queda 100 % de C=C residuales. Estas mediciones se realizaron echando una gota de la mezcla de monómeros entre ventanas de KBr. Se registraron cinco réplicas.

La conversión en los primeros 30 min, se siguió polimerizando la resina entre pastillas de KBr. Se realizaron 15 barridos y cada espectro tomó aproximadamente 40 s. Esta experiencia se realizó cinco veces. Los valores de conversión a tiempos de curado mayores (1, 2, 4, 6, 8 y 24 h), se determinaron polimerizando una gota del sellante entre dos placas de vidrio a 37 °C, produciendo una película fina. En cada tiempo se realizaron tres películas y se midieron diferentes porciones. Cada porción se midió tres veces.

Se prepararon, además, mezclas de diferente viscosidad de los monómeros presentes en el sellante y se les midió el grado de polimerización a 37 °C a las 24 h en forma de película. Utilizando un viscosímetro de Ostwald, se midieron las viscosidades de soluciones al 10 % de las diferentes mezclas.

## RESULTADOS Y DISCUSION

En todos los casos las curvas de calibración se adaptaron convenientemente a la línea recta (Tabla I). Sin embargo, la calibración con la mezcla DMTEEG/bis-fenol A no pudo utilizarse para la realización de los estudios de conversión del sellante, ya que existen diferencias en la posición y la absorptividad de las bandas de los C...C aromáticos.

**TABLA I**  
Resultados del análisis de regresión lineal de las diferentes curvas de calibración

Curva	Coefficiente de regresión lineal	$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta R$
1	0,999	0,04	0,09	-0,19
2	0,997	0,22	0,45	+0,22
3	0,997	0,08	0,16	-0,10
4	0,996	0,34	0,70	+0,12
5	0,996	0,07	0,08	-
6	0,997	0,07	0,09	-

$\Delta a$  Intervalo de confianza de la pendiente.

$\Delta b$  Intervalo de confianza del intercepto.

$\Delta R$  Relación molar teórica - Relación molar experimental.

Con el objetivo de comparar los efectos de la utilización de las diferentes formas de calibración se registraron 10 réplicas del espectro del diluyente del sellante, del cual se conoce la relación molar teórica en que se encuentran los monómeros. Utilizando la ecuación de regresión para cada método de calibración se convirtió el valor de la relación de absorbancias

en la relación molar equivalente de la solución de calibración. Se calcularon las diferencias ( $\Delta R$ ) entre el valor teórico de la relación molar y los valores experimentales obtenidos de las cuatro formas de calibración. Se pudo observar que los valores experimentales utilizando la banda aromática a  $1609 \text{ cm}^{-1}$  están por encima de los reales, mientras que cuando se utiliza la de  $1582 \text{ cm}^{-1}$  quedan por debajo. Sin embargo, utilizando el criterio t se determinó que las diferencias entre los valores experimentales obtenidos no son significativas.

En el estudio de la polimerización del sellante dental CUBRIDEM, no se observaron diferencias significativas entre los valores de dobles enlaces residuales obtenidos, utilizando las dos bandas de absorción aromáticas (Tabla II).

**TABLA II**  
Resultados correspondientes al cálculo de los dobles enlaces residuales

Tiempo (min)	Método Curva 1		Método Curva 2		DS
	X	S	X	S	
1	94,1	0,9	92,2	11,0	NO
2	89,6	4,8	85,5	8,1	NO
3	77,2	5,2	75,8	11,1	NO
4	64,5	9,1	66,1	13,3	NO
5	61,6	7,8	55,0	11,6	NO
6	47,7	5,1	51,2	10,3	NO
7	43,8	6,5	46,7	7,6	NO
8	41,7	4,3	44,5	7,3	NO
9	40,4	3,8	43,6	6,9	NO
10	39,1	3,5	40,5	5,5	NO
12	36,9	3,0	38,7	7,1	NO
14	35,1	2,9	36,6	4,7	NO
16	35,3	3,1	36,7	3,5	NO
18	34,8	3,2	36,3	3,6	NO
20	34,0	3,1	35,4	3,2	NO
22	33,6	2,7	35,15	3,4	NO
25	33,2	3,0	34,1	2,4	NO
30	30,7	2,3	31,9	4,3	NO
(h)					
1	22,65	2,6	26,5	4,4	NO
2	20,6	0,75	23,55	1,3	NO
4	19,4	1,7	24,0	2,15	NO
8	18,5	2,0	22,5	1,95	NO
24	14,7	0,7	18,6	1,1	NO
48	15,0	0,1	18,6	0,1	NO

Estos cálculos se realizaron sobre la base de las alturas de las bandas.

DS diferencias significativas.

En el sellante polimerizado, se observó claramente, la disminución de la banda de los C=C alifáticos a  $1638 \text{ cm}^{-1}$  (Fig. 1).

Durante los primeros 30 min de reacción, se comprobó la disminución de los dobles enlaces residuales en el tiempo

(Fig. 2). El sellante estudiado endurece rápidamente, según los requerimientos para este tipo de material. Se obtuvieron tiempos iniciales de endurecimiento de  $(1,5 \pm 0,1)$  min y como puede observarse de la figura 2, esto ocurre cuando sólo ha reaccionado cerca del 15 % de los C=C disponibles.

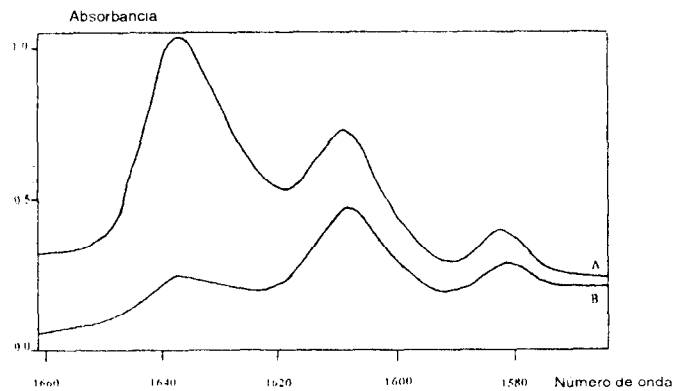


Fig. 1. Espectros IR de la mezcla monomérica (A) y del sellante polimerizado (B).

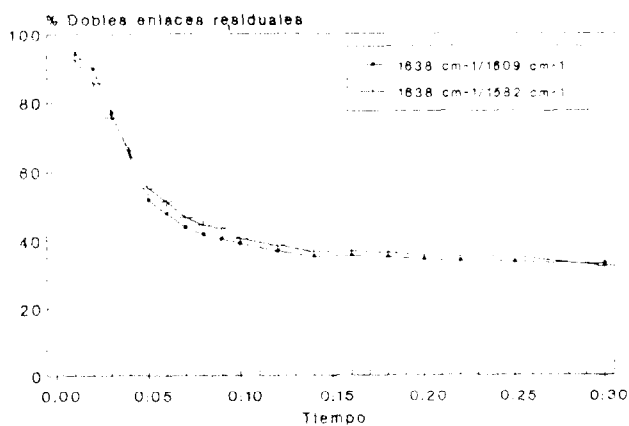


Fig. 2. Dobles enlaces residuales.

Durante los primeros 5 min la polimerización avanza rápidamente (Fig. 3), con un incremento de  $r$  aproximadamente lineal en el tiempo, a una velocidad de alrededor del 10 % de los enlaces reaccionando por minuto. Posteriormente, esta velocidad disminuye y a partir de los 60 min el incremento de  $r$  se hace nuevamente casi lineal hasta las 24 h, con una velocidad aproximada de 0,35 % de los dobles enlaces reaccionando por minuto. No se observó incremento de  $r$  a tiempos mayores, por lo que se tomó 24 h como tiempo máximo para la polimerización.

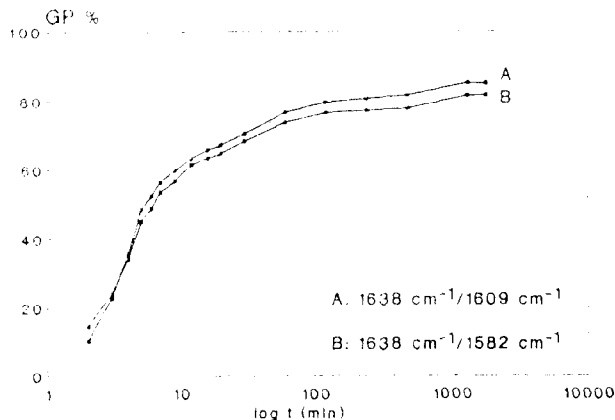


Fig. 3. Grado de polimerización vs. log t.

El grado de polimerización final fue calculado tomando como homogéneos todos los datos. Se obtuvo un valor promedio de  $(93 \pm 1)$  %.

La figura 4 muestra el incremento de la cantidad de dobles enlaces remanentes con el aumento de la viscosidad de soluciones al 10 % de mezclas de DMTEEG/BisGMA en diferentes proporciones. La cantidad de monomero residual aumenta debido a las restricciones para la movilidad impuestas por la mayor viscosidad del sistema al aumentar la proporción del monómero pesado y rígido BisGMA en la resina.

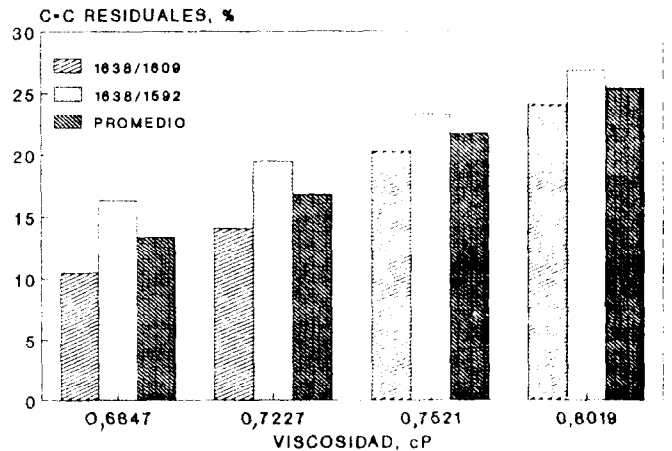


Fig. 4. Relacion C=C residuales - viscosidad

## CONCLUSIONES

Todos los métodos de calibración estudiados cumplen con la Ley de Lambert-Beer, no observándose diferencias significativas entre los valores experimentales, calculados por las diferentes curvas, de la relación molar de la mezcla monomérica.

Se obtuvo un valor final de conversión del sellante dental CUBRIDEM, a las 24 h de polimerización, de  $(83 \pm 1)$  %.

Se observó que al aumentar la viscosidad de la mezcla monomérica, se incrementa la cantidad de dobles enlaces residuales en la resina polimerizada.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores desean expresar sus agradecimientos a Maria Eugenia Cohen del Laboratorio de Materiales Sintéticos de la Universidad de la Habana por su colaboración en la revisión de la bibliografía referente al tema y en la preparación de las muestras del sellante utilizadas en este estudio y a Pedro Ortiz por sus sugerencias en la espectroscopia IR.

## BIBLIOGRAFIA

1. Douglas W.H. and Bates J.F. *J. of Materials Science*, **13**, 2600, 1978.
2. Ferracane J. L. and Greener E. H. *J. Dent. Res.*, **63**, 8, 1093, 1984.
3. Lamb D.J., Ellis B. and Priestley D. *Biomaterials*, **3**, 155, 1982.
4. Eliades G. C., Vougiouklakis G. J. and Caputo A. A. *Dent. Mater.*, **3**, 19, 1987.
5. Ferracane J. L. *Dent. Mater.*, **1**, 11, 1985.
6. Rueggeberg F. A. and Craig R. G. *J. Dent. Res.*, **67**(6), 932, 1988.
7. F. A. Rueggeberg, D. T. Hashinger and Fairhurst C. W. *Dent. Mater.*, **6**, 241, 1990.
8. I. E. Reyter and S. A. Svendsen *Acta Odontol. Scand.*, **36**, 75, 1978.
9. B. Williams and M. Braden *J. Dent. Res.*, **60** (6), 990, 1981.
10. I. E. Ruyter and H. Oysaet *Acta Odontol. Scand.*, **40**, 179, 1982.
11. Chung K.H., Greener E.H. *J. of Oral Rehabilitation*, **17**, 487, 1990.
12. Leika M.P., Papagiannoulis L., Elides G.C. and Caputo A.A. *J. of Oral Rehabilitation*, **16**, 287, 1989.
13. Chung K. and Greener E.H. *J. of Oral Rehabilitation*, **15**, 555, 1988.