

DETERMINACION POR FTIR DE LA CINETICA Y EL GRADO DE POLIMERIZACION FINAL DE UNA MEZCLA DE MONOMEROS A BASE DE DIMETACRILATO DE URETANO

Rosa Mayelín Guerra, Pedro Ortiz e Ivette Durán.

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

Recibido: 29 de diciembre de 1992.

RESUMEN. Utilizando la espectroscopia infrarroja en un sistema de FTIR, se demostró la utilidad de la banda II de amidas como banda de referencia para los estudios de conversión y se investigó la cinética y el grado de polimerización durante la reacción de autocurado de una resina de uso estomatológico, elaborada a base de dimetacrilato de uretano.

ABSTRACT. The usefulness of the amide II band as a reference for conversion studies was demonstrated using IR spectroscopy and FTIR system. Also the kinetics and the polymerization degree during the self curing reaction in a urethane dimethacrylate based dental resin was investigated.

INTRODUCCION

La espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) es una técnica ampliamente utilizada para el análisis del grado de conversión de las resinas y composites dentales. En el caso de los productos que tienen como monómero base al Bis-GMA o monómero de Bowen, la metodología para estos estudios se basa en el cálculo de la relación de las absorbancias de las bandas $\nu_{C=C}$ alifática a 1638 cm^{-1} y la $\nu_{C=C}$ aromática a 1609 cm^{-1} , la cual permanece constante durante la reacción de polimerización, por lo que funciona como estándar interno.¹⁻⁵ Sin embargo, las muestras que no contienen Bis-GMA, o algún monómero aromático similar en su composición, presentan gran dificultad para el análisis del grado de conversión de los dobles enlaces.

Este es el caso de los productos a base de dimetacrilato de uretano (DMAU).⁶ Con este monómero, se mantiene la propiedad de baja contracción de volumen en la polimerización y además, por tener menor viscosidad que el Bis-GMA puede ser utilizado sin el empleo de monómeros diluyentes.

Es por ello que, el objetivo de este trabajo consistió en desarrollar una metodología por FTIR para el estudio de la conversión de mezclas monoméricas a base de DMAU. Específicamente, en explorar la posibilidad de utilizar como referencia interna la banda II de amida, señal muy poco utilizada en la literatura con ese fin, debido a sus características.⁷

PARTE EXPERIMENTAL

Para la realización de los estudios se utilizó un espectrómetro infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) PU9800 Phillips, compuesto por un banco óptico, un sistema de computación y el programa EAGLE-IR para la obtención y tratamiento de espectros FTIR.

Para el registro de los espectros en solución, se utilizó un aditamento de reflectancia total atenuada (Baseline HATR) SPECTRA-TECH con un cristal ZnSe de (4X0,5X1) mm. Se realizaron 50 barridos con una resolución de 4 cm^{-1} .

Las mezclas en metanol se prepararon a partir de soluciones 1 mol/L de metacrilato de metilo (MMA), dimetacrilato de tetraetilenglicol (DMTEEG) y dimetacrilato de uretano

(DMAU). Se prepararon dos series de soluciones: a) metacrilato de metilo y dimetacrilato de uretano en metanol y b) dimetacrilato de tetraetilenglicol y dimetacrilato de uretano en metanol con las relaciones molares siguientes:

Serie a: 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,6

Serie b: 0,1; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5

Las mezclas de monómeros y los compuestos puros se analizaron echando una gota entre ventanas de KBr.

La conversión de la mezcla monomérica en los primeros 30 min, se siguió por el modo de transmisión, polimerizando la resina entre pastillas desechables de KBr, debido a que la muestra una vez polimerizada, se adhiere a la superficie de aquellas. Los espectros se obtuvieron cada 1 min, en los primeros 10 min, cada 2 min de 10 a 20 min y finalmente, a los 25 y 30 min. En cada medición se realizaron 10 barridos.

Los valores de conversión final (24 h) se determinaron polimerizando una gota de la resina prensada entre dos placas de vidrio a $37\text{ }^{\circ}\text{C}$, produciendo una película fina de resina. Se realizaron cinco réplicas.

Los análisis cuantitativos se realizaron utilizando el paquete de programas SWIFT-QUANT.

Se estudió, además, el grado de conversión del sellante comercial DEGUFILL, compuesto fundamentalmente por DMAU.

RESULTADOS Y DISCUSION

En el espectro IR del DMAU (Fig. 1) están presentes las vibraciones características de los enlaces C-C, C-H, C=O, C-O, N-H y C-N. Para los estudios de conversión es necesario seleccionar una de estas bandas como referencia para la determinación de la variación de los dobles enlaces C=C en el tiempo.

La banda carbonílica no es útil como banda de referencia, ya que por su gran intensidad tiende a deformarse, aun cuando las cantidades de muestra utilizadas sean ínfimas. Esto trae como consecuencia que se obtengan valores erróneos y poca reproducibilidad en las mediciones. Por otra parte, la banda carbonílica tiende a desplazarse a mayores frecuencias cuando se abren los dobles enlaces y desaparece la resonancia entre las bandas $\nu_{C=C}$ y $\nu_{C=O}$.

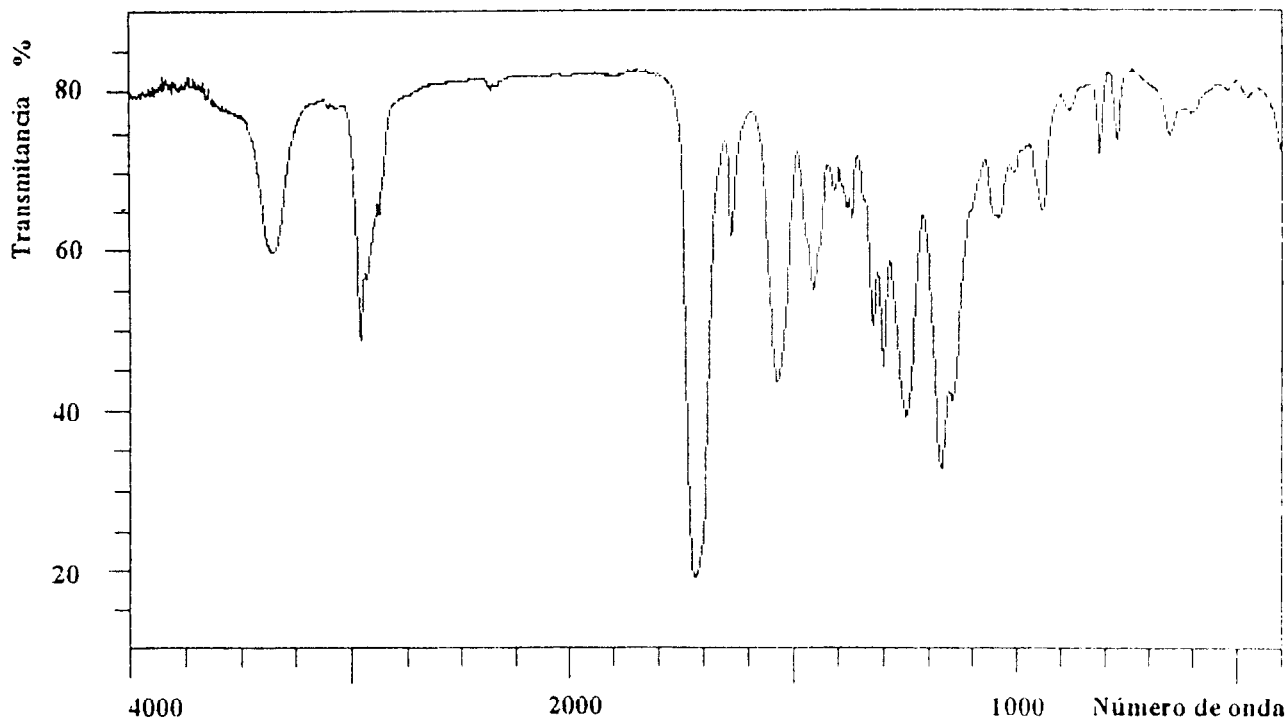


Fig. 1. Espectro FTIR del dimetacrilato de uretano.

Como se trataba de probar la utilidad de la absorción δ_{NH} a 1537 cm^{-1} como banda de referencia para los estudios cuantitativos de conversión de los dobles enlaces, debía mantenerse una relación lineal entre la absorbancia y la cantidad de dobles enlaces remanentes o residuales (Ley de Lambert-Beer).

El cumplimiento de esta ley se verificó mediante el análisis de regresión lineal de las curvas de calibración entre la relación de absorbancias de las bandas $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ alifática y la δ_{NH}

vs. las relaciones molares de estos grupos en las muestras. Para las mezclas analizadas, la abscisa de la curva de calibración es la razón molar (del MMA o el DMTEEG al DMAU) + 1 ya que el DMAU tiene dos grupos de cada tipo.

Para la serie **b**, la curva de calibración se adapta convenientemente a la línea recta (Fig. 2).

De igual forma se obtienen excelentes correlaciones lineales para la serie **a** y cuando se emplea la razón entre las áreas.

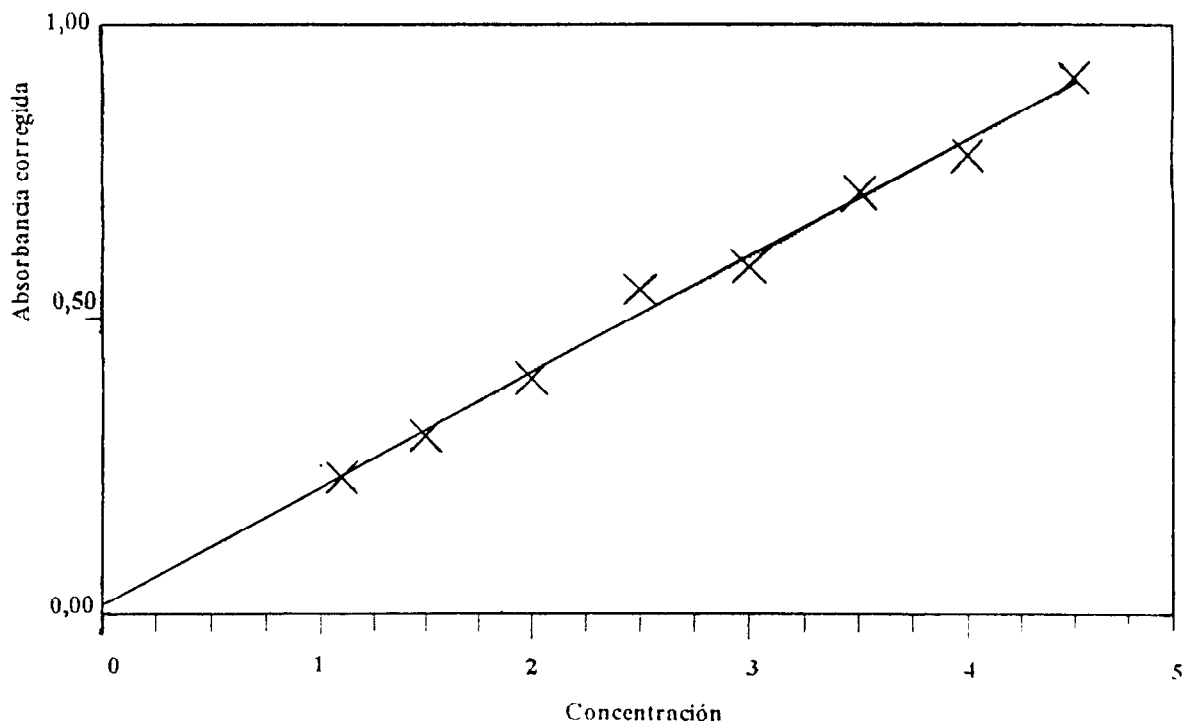
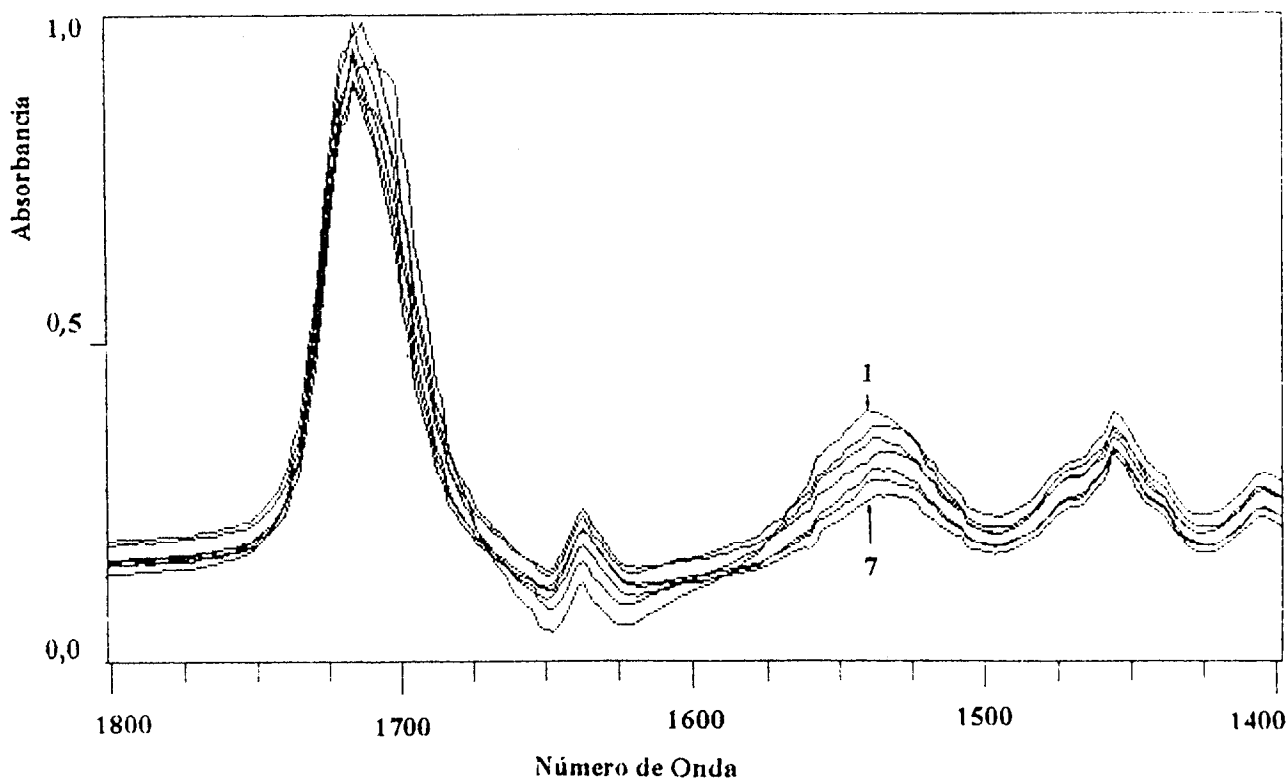


Fig. 2. Curva de calibración (regresión no lineal) para la serie **b** (dimetacrilato de tetraetilenglicol/dimetacrilato de uretano) basada en las alturas de las bandas.

En los espectros de las soluciones de DMTEEG/UDMA (Fig. 3), no se observaron desplazamientos de la posición de

la banda δ_{NH} con la variación de la concentración de las mezclas.



(Fig. 3) Espectros FTIR de las soluciones de dimetacrilato de tetraetilenglicol/dimetacrilato de uretano en metanol. Relaciones molares: 1 = 0,5; 2 = 1,0; 3 = 1,5; 4 = 2,0; 5 = 2,5; 6 = 3,0; 7 = 3,5.

Teniendo en cuenta estos resultados, se consideró que la banda de absorción δ_{NH} puede tomarse como referencia en el estudio del grado de polimerización de resinas a base de DMAU.

Para determinar el porcentaje de dobles enlaces sin reaccionar, se comparó la razón de las intensidades de las absorbancias $\nu_{C=C} / \delta_{NH}$ antes y después de la polimerización según la expresión:

$$C=C = \frac{[Abs \nu_{C=C} / Abs \delta_{NH}]_{polimero}}{[Abs \nu_{C=C} / Abs \delta_{NH}]_{monómero}} (\%)$$

El grado de polimerización se obtuvo sustrayendo la cantidad de C=C residuales (%) del 100 %.

Se estudió la cinética de polimerización durante los primeros 30 min y el grado de conversión final (24 h) de una mezcla 1/1 de DMATEEG/UDMA (Fig. 4).

No se observaron variaciones en la posición ni en la intensidad de la banda δ_{NH} , durante la conversión de los dobles enlaces y el consiguiente endurecimiento de la mezcla. Esto corroboró la utilidad de esta banda como referencia.

Se midió la disminución de los dobles enlaces residuales en los primeros 30 min de polimerización para las dos resinas estudiadas (Fig. 5).

Se obtuvo, además, el grado de polimerización final para estas mezclas siendo de $(83 \pm 5) \%$ para la preparada en el laboratorio y $(86 \pm 6) \%$ para la resina DEGUFILL.

CONCLUSIONES

Se demostró la factibilidad de utilizar la banda de doblaje del NH a 1537 cm^{-1} de amidas secundarias como banda de referencia en los estudios cuantitativos de conversión de mezclas monoméricas a base de dimetacrilato de uretano.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean expresar su agradecimiento a Maria Eugenia Cohen y Tatiana Guzmán del Laboratorio de Materiales Sintéticos de la Universidad de la Habana, por su colaboración en la preparación de las muestras utilizadas en este estudio.

BIBLIOGRAFIA

1. Eliades G. C., Vougioukdakis G. J. and Caputo A. A. *Dent. Mater.*, **3**, 19,1987.
2. Ferracane J. L. *Dent. Mater.*, **1**, 11,1985.
3. Rueggeberg F. A., Hashinger D. T. and Fairhurst C. W. *Dent. Mater.*, **6**, 241,1990.
4. Chung K.H. and Greener E.H. *J. of Oral Rehabilitation*, **17**, 487,1990.
5. Guerra R.M. y Durán I. *Revista CENIC Ciencias Químicas*, **24**, 17, 1993.
6. Osborn J.F., Newesely H. *Biomaterials*, **1**, 108, 1980.
7. L.J. Bellamy *The infrared spectra of complex molecules*. Ed. John Wiley, Chapter 13, 217, 1964.

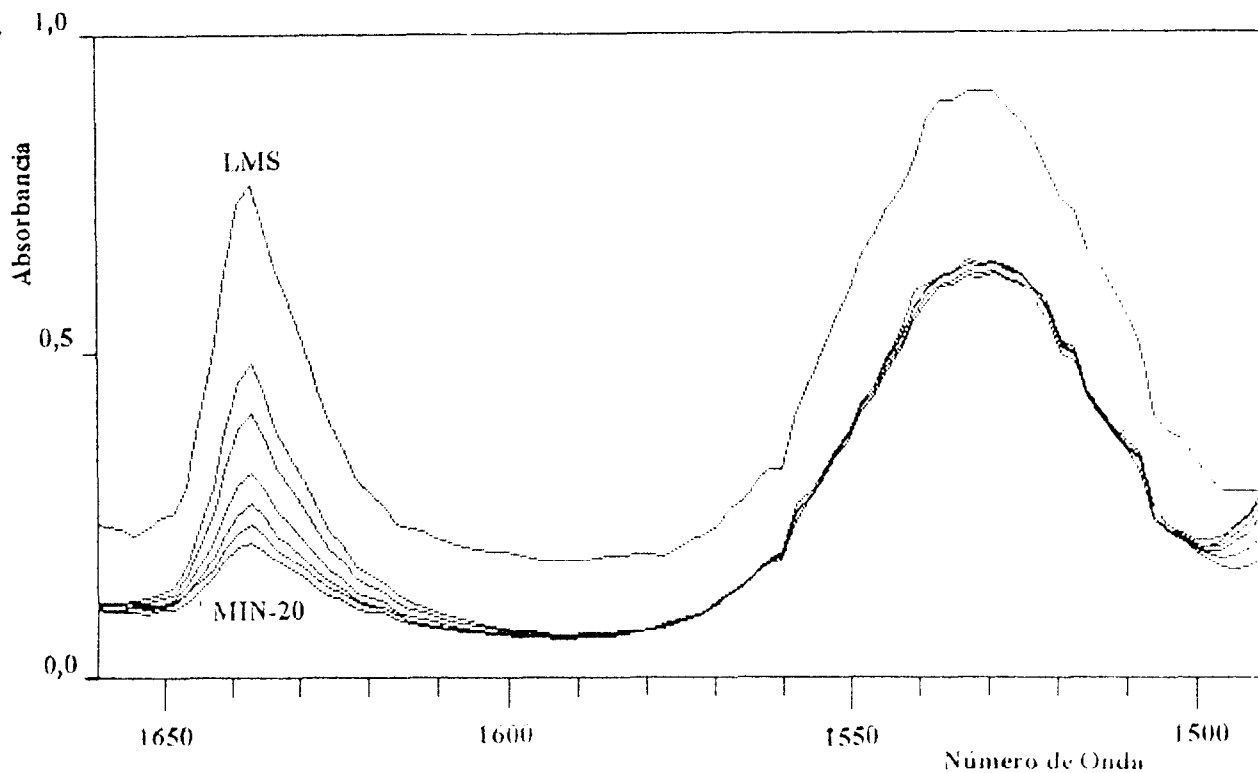


Fig. 4. Espectros FTIR de la mezcla monomérica (LMS y de la misma mezcla a diferentes tiempos de polimerización (1, 2, 3, 5, 10 y 20 min).

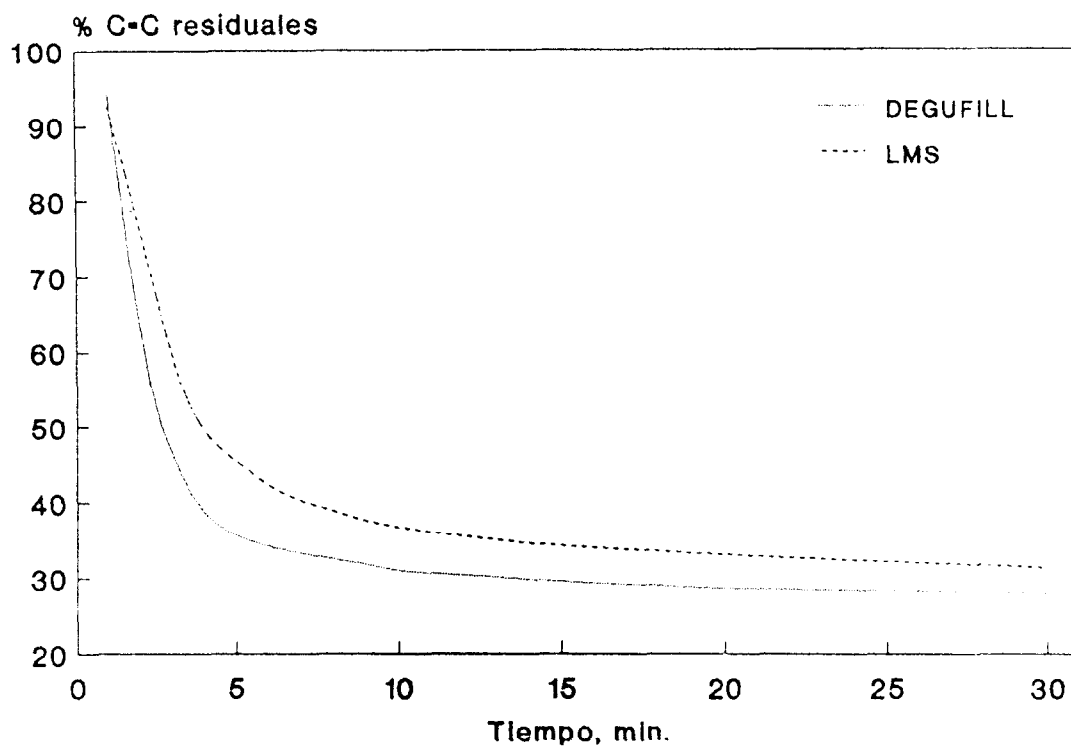


Fig. 5. Disminución de los dobles enlaces residuales en el tiempo