



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ODONTOLOGIA

DESARROLLO DE LA MOLECULA DE POLI(ACIDO ACRILICO) Y MEDICION DEL PESO MOLECULAR

PRUEBA ESCRITA
PROGRAMA DE TITULACION POR ALTO PROMEDIO

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

CIRUJANO DENTISTA

P R E S E N T A

MARIANA LA TORRE GARCIA

TUTOR: DR FEDERICO H. BARCELO SANTANA

ASESOR: MTR CARLOS ALVAREZ GAYOSSO

V. B. Barcelo Santana
Dr. Federico H. Barcelo Santana
Car. Alvarez Gayosso
12/21/98

MEXICO. D. F.

1998



FACULTAD DE ODONTOLOGIA

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

207683



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

AGRADECIMIENTOS:

Al Dr. Federico H. Barceló S. por brindarme todo su apoyo y sabiduría y sobre todo por su ejemplo de integridad como ser humano.

Al Ing. Carlos Alvarez G. por toda su paciencia y dedicación al llevarme de la mano por sus conocimientos.

A la Dra. Dilcia Sánchez H. por adoptarme sin más y brindarme su apoyo y cariño en todo momento.

Al Dr. Gabriel Sáez E. gracias por todos los consejos y más por su amistad.

A Fumi y a Dante por compartir conmigo su amistad y conocimientos.

A todo el personal del Laboratorio de Materiales Dentales, muchas gracias.

A la Universidad Nacional Autónoma de México.

A mis maestros

A mi papá que con su silencioso cariño me ha apoyado y respetado siempre.

A mi mamá por su incansable lucha e inagotable amor.

A Paco porque nunca es tarde para empezar a volar juntos.

A Andrea por soñar junto conmigo lo inimaginable y siempre volar al infinito. Gracias siempre por la aventura.

A Liz por no permitirme olvidar el cariño de una hermana y dejarme siempre el corazón abierto. Gracias siempre por la aventura.

A Alex por entender lo que no se puede explicar.

A Ana Luisa por dedicarnos su vida entera.

A mis amigos: Ana Luisa, Areli, Efrén, Flor, Gris, Hiromi, Iliana, Karla, Kiux, Mirian, Renata, Roberto, Santiago y Vi, por las experiencias compartidas.

A las familias Salmerón Ortiz, Ortiz Rodríguez y Moreno Domínguez por todo el cariño y el apoyo brindado.

A todos mis primos y tíos.

A Chata, a mis abuelos y a Mary; gracias por el ejemplo.

A Gil

INDICE

CAPITULO	PAGINA
I Introducción	1
• cementos de reacción ácido-base	5
• cemento de policarboxilato de zinc	8
• cemento de ionómero de vidrio	11
II Polímeros	15
• polimerización por condensación	22
• polimerización por adición	23
• etapas de polimerización	25
• polimerización en solución	25
III Poli(ácido acrílico)	31
• poli(ácido acrílico) en Odontología	34
IV Caracterización	36
• espectroscopía infrarroja	36
• viscosimetría	38
V Objetivos	40
VI Desarrollo Experimental	
• síntesis del poli(ácido acrílico)	41
• caracterización del poli(ácido acrílico)	
* identificación del polímero por espectroscopía	46
* viscosimetría	47
VII Resultados Experimentales	
• polimerización en solución	51
• caracterización del polímero	
* identificación del polímero por espectroscopía	51
* viscosimetría	54

VIII	Discusión	
	• polimerización en solución	57
	• caracterización del poli(ácido acrílico)	
	* identificación por espectroscopía	57
	* viscosimetría	58
IX	Conclusión	59
X	Bibliografía	60

⇒ Su reacción ocurre pocos minutos después de haberse realizado la mezcla por lo que endurecerán rápidamente.

⇒ La cantidad de poli(ácido acrílico) libre de la mezcla es necesaria para que se efectúe la adhesión al esmalte y a la dentina (colágeno y apatita), así como también la presencia de ciertos sustratos polares como el acero inoxidable, cromo-níquel y plata-paladio.

⇒ La rápida neutralización del poli(ácido acrílico) y el tamaño de la molécula en relación con el peso molecular, hacen que este cemento tenga excelentes características de biocompatibilidad.

Cuidados en su manipulación

- utilizar el tipo de acuerdo al uso
- respetar las instrucciones del fabricante en cuanto a proporciones y tiempo de manipulación.
- utilizar espátula gruesa y metálica de buena calidad.
- tiempo de trabajo corto.
- para poder obtener una mezcla que se adhiera a la estructura dentaria, el cemento se debe colocar antes de que pierda su aspecto brillante.
- la eliminación de excedentes debe realizarse después de un tiempo mayor al de endurecimiento debido a que la etapa elástica inicial podría provocar espacios vacíos en caso de llevarse a cabo dicha eliminación.
- el diagnóstico del estado pulpar del diente es importante para obtener buenos resultados clínicos.

CEMENTO DE IONOMERO DE VIDRIO.

Material de uso dental compuesto de un polvo y un líquido que mezclados de acuerdo a las instrucciones del fabricante endurecerá.

<i>Composición</i>	<i>Polvo</i>	<i>Líquido</i>
	• flúor alúmina	• poli(ácido acrílico)
	silicato de calcio	• agua desionizada
	• complejos de aluminio,	• ácido tartárico
	sílice, calcio y flúor.	• ácido itacónico

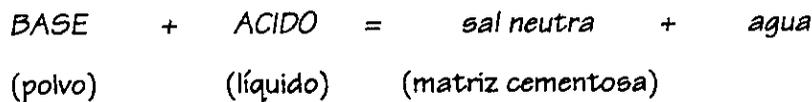
⇒ El contenido de polvo de vidrio dentro del cemento confiere la característica de estabilidad dimensional.

⇒ El flúor brinda características anticariogénicas y cariostáticas.

⇒ El poli(ácido acrílico) confiere la característica de adhesión específica.

Reacción

Cemento polielectrolítico clase ácido-base.



Usos

- como cemento dental para la fijación de aparatos de precisión.
- como base de cavidades para la protección de la pulpa y el soporte de los materiales de obturación.
- como material de obturación para la reconstrucción de dientes.
- como sellador de fosetas y fisuras
- el ionómero de vidrio con agregados metálicos se utiliza para la reconstrucción de muñones.

Propiedades mecánicas y fisicoquímicas

- estos cementos reaccionan en pocos minutos después de mezclarse y por lo tanto endurecen rápidamente.
- el máximo esfuerzo ya sea a la tensión o a la compresión se obtiene después de 24 horas de haberse preparado el cemento.
- las propiedades disminuyen notablemente cuando el cemento se expone a un medio húmedo en las primeras 24 horas.
- tienen buena adhesión a los sustratos polares incluyendo esmalte y dentina (colágeno y apatita), la cual es directamente proporcional a la actividad de las superficies (energía superficial).
- la biocompatibilidad de estos materiales es en general buena y la probabilidad de irritación por el ácido sin reaccionar es mínima debido a que el poli(ácido acrílico) es un ácido débil.
- las dos funciones del agua en la formación cementosa son:
 - a) medio de reacción y, b) componente.

Tiempo de fraguado (min)	Grosor de película (mm)	Resistencia a la compresión 24 hr (MPa)	Resistencia elástica diametral 24 hr (MPa)	Solubilidad (%)	Respuesta pulpar
7	24	86	6.2	1.25	Ligera a moderada

Skinner, 1998.

Cuidados en su manipulación

- utilizar el tipo de acuerdo al uso.
- respetar las instrucciones del fabricante, proporciones y tiempos de manipulación ya que es el cemento más susceptible a estos cambios.
- debido a que el tiempo de trabajo es muy corto, debemos tener la habilidad suficiente para mezclarlo y familiarizarnos con la marca de elección.
- instruir al paciente a no masticar por la zona obturada por lo menos 24 hr después de haber colocado el material.
- el aislamiento del campo operatorio es obligatorio (de preferencia con dique de hule).
- es necesario secar la cavidad más no deshidratarla.
- debemos proteger al material contra el contacto de la humedad durante las primeras 24 horas. Colocándole barniz, grasa y de preferencia resina líquida BIS-GMA, sobretodo al colocarlo en caras masticatorias.

- eliminar las zonas prematuras de contacto en áreas de presión oclusal.
- proteger las zonas profundas de las cavidades con un forro de hidróxido de calcio o alguna base protectora compatible.
- para lograr la máxima adhesión es necesario que las cavidades en las cuales se va a colocar, estén limpias de caries, dentina reblandecida, lodo dentinario y grasa.

INTRODUCCION

En la actualidad, la mayoría de los cementos utilizados en Odontología son de origen extranjero, lo que incrementa su costo notablemente. Debido a este problema, el objetivo de esta investigación fue desarrollar la molécula de poli(ácido acrílico), constituyente del líquido utilizado en la fabricación de cementos de ionómero de vidrio y carboxilato de zinc, de producción nacional cumpliendo con las normas de calidad internacionales para disminuir el costo de estos productos.

Una gran variedad de materiales de restauración como son las amalgamas, los composites y el oro son colocados en gran proximidad con la pulpa causándole, en ciertas ocasiones, daños irreversibles. Para evitar ésta y otras situaciones dañinas, se deben colocar, como materiales intermedios los llamados cementos dentales.

Los cementos dentales son materiales cerámicos de resistencia relativamente baja que actúan como aislantes térmicos y eléctricos y principalmente, como protectores pulpares.

Los requisitos principales que deben poseer los cementos dentales son:

- a) No deben ser tóxicos ni irritantes a los tejidos dentarios.
- b) Insolubles en líquidos bucales y en los líquidos que se introducen en la boca.
- c) Cumplir con las propiedades mecánicas que se requieren para sus aplicaciones.
- d) Debe ser aislante térmico así como aislante eléctrico para minimizar los efectos galvánicos.
- e) Deben tener efecto obturador sobre la pulpa y presentar protección química para evitar la filtración de productos químicos dañinos procedentes del material de restauración).
- f) Tener propiedades ópticas.
- g) Ser bacteriostático.

- h) *Mostrar propiedades reológicas (viscosidad suficientemente baja para proporcionar una película de grosor fino y tiempo de trabajo adecuado a la temperatura de la boca, para permitir la colocación de la restauración).*
- i) *Idealmente, debe adherirse al esmalte y a la dentina, así como a los materiales de restauración.*

Los cementos dentales se clasifican según su composición. A excepción de los cementos a base de resinas, la reacción de fraguado de los cementos dentales es la interacción entre un ácido y una base. El fraguado de los cementos es heterogéneo ya que sólo una parte del polvo reacciona con el líquido. El tiempo de fraguado de un cemento debe controlarse con precisión. Si el cemento fragua demasiado rápido, la viscosidad aumentará con tal rapidez que no podrá asentarse el colado. La formación de la matriz debe ser tan lenta que proporcione un tiempo de trabajo adecuado. (TABLA 1)

TABLA 1. Clasificación y usos de los cementos dentales.

CEMENTO	USOS PRINCIPALES	USOS SECUNDARIOS
FOSFATO DE ZINC	Agente cementante para restauraciones y aparatos de ortodoncia	Restauraciones intermedias. Bases aislantes térmicas.
OXIDO DE ZINC Y EUGENOL	Restauraciones temporales e intermedias. Agente cementante temporal y permanente para restauraciones. Bases aislantes térmicas. Forros cavitarios; protección pulpar.	Restauraciones de canales radiculares. Curación de cirugía periodontal.
POLICARBOXILATO	Agente cementante para restauraciones. Bases térmicas aislantes.	Agente cementante para aparatos de ortodoncia. Restauraciones intermedias.
SILICATO	Restauraciones en dientes anteriores	Restauraciones intermedias
SILICOFOSFATO	Agente cementante para restauraciones	Restauraciones intermedias. Agente cementante para aparatos de ortodoncia.
IONOMERO DE VIDRIO	Restauraciones anteriores, agente de cementación para restauraciones y aparatos ortopédicos; forros cavitarios.	Sellador de fosetas y fisuras. Base aislante térmica.
CEMENTO DE RESINA	Agente cementante para restauraciones y aparatos de ortodoncia.	Restauraciones temporales.

SKINNER, 1988.

El proceso de elaboración del polvo influye en el tiempo de fraguado de la siguiente manera:

- 1.- La composición y la temperatura de aglomeración del polvo son, indudablemente, factores que participan en la regulación del tiempo de fraguado. Cuanto más elevada sea la temperatura de aglomeración, mayor será la lentitud de fraguado del cemento.
- 2.- Cuanto más grandes sean las partículas del polvo, menos rápida será la reacción, pues disminuye la superficie de contacto del polvo con el líquido.

Se debe poner especial atención en el proceso de elaboración del líquido de los cementos dentales ya que las características fisicoquímicas de éstos pueden verse afectadas de la siguiente manera:

- 1.- Un aumento en la cantidad de agua puede disminuir la resistencia a la fuerza compresiva.
- 2.- La disminución en el peso molecular del poli(ácido acrílico) disminuye la resistencia a la fuerza compresiva.
- 3.- El aumento en el peso molecular del poli(ácido acrílico) provoca un aumento en la viscosidad del cemento que da como consecuencia dificultad de manipulación.

CEMENTOS DE REACCION ACIDO-BASE.

Los cementos se pueden clasificar de la siguiente manera:

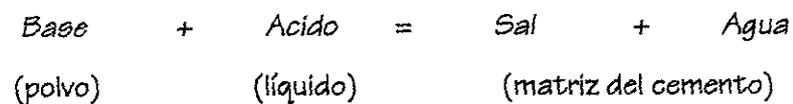
- a) *Cementos hidráulicos.*- formados por dos componentes, uno de los cuales es agua. El endurecimiento se logra por procesos de hidratación y precipitación. No tienen aplicaciones dentro del campo de la Odontología.
- b) *Cementos de condensación.*- la formación del cemento se logra por la pérdida de agua y la condensación de dos grupos hidroxilo para formar oxígeno de unión. Un ejemplo es el revestimiento de sílice que, como en el caso anterior, no tiene aplicaciones dentro del campo odontológico.
- c) *Cementos ácido-base.*- la formación del cemento se logra por medio de reacciones ácido-base y de hidratación. La mayoría de los cementos dentales se encuentran dentro de este grupo.

Los cementos de reacción ácido-base se conocen desde la mitad del siglo IX. Se forman por la interacción de un ácido y una base dando como resultado una sal hidrogel que ofrece un ruta alternativa para la formación de materiales macromoleculares.

Algunos de los cementos ácido-base tienen propiedades estéticas además de poseer la capacidad para adherirse a metales y a otros sustratos reactivos.

El primer cemento ácido-base, cemento de oxiclورو de zinc, fue reportado por Sorel en 1855. En 1870 se encontraron líquidos más efectivos como el ácido ortofosfórico y el eugenol. También se encontró que el vidrio de aluminosilicato podía reemplazar al óxido de zinc, lo que dio como resultado al primer cemento translúcido.

Desde el punto de vista químico los cementos ácido-base ocupan un lugar en el rango de los fenómenos ácido-base que se llevan a cabo en la química orgánica e inorgánica. En caso de que los cementos dentales sean formulados como polvos y líquidos, los polvos son anfotéricos o básicos (aceptores de protones) y los líquidos son ácidos o donadores de protones. Al realizar la mezcla de ambos, se forma una pasta viscosa que endurece progresivamente hasta formar una masa sólida. Se definen con la siguiente ecuación:



El producto de la reacción es una sal compleja con el exceso de polvo necesario para que la reacción se sature. Cada sistema de cemento es una combinación particular de un ácido y una base.

Los líquidos formadores del cemento son viscosos y se adhieren fuertemente al hidrógeno. En 1968, Wilson declaró que: 1) deben tener la suficiente acidez para descomponer al polvo básico y liberar cationes, 2) tener un anión ácido que forme complejos estables con estos cationes, 3) actúe como mediador de la reacción y, 4) disuelva los productos de la reacción.

Generalmente, los líquidos formadores del cemento son soluciones acuosas de ácido orgánicos e inorgánicos. Estos ácidos incluyen al ácido fosfórico, ácidos carboxílicos multifuncionales, cuerpos fenólicos y sulfatos.

Las bases formadoras de cemento son óxidos e hidróxidos metálicos di o trivalentes, silicatos y vidrios de aluminosilicato. Todas las bases deben ser capaces de liberar cationes en la solución ácida (Wilson, 1993).

Los cementos pueden clasificarse por la naturaleza del polvo del cemento en base

a:

a) óxido de zinc: este polvo puede reaccionar con gran cantidad de líquidos.

b) vidrios permeables a los iones, particularmente el flúor, que contienen cristales de silicatos de aluminio. (TABLA 2)

TABLA 2. Componentes principales de los cementos de reacción ácido-base.

Polvo del cemento (receptor de protones)	Líquido del cemento (donador de protones)	Tipo de cemento	Materiales afines
OXIDO DE ZINC	EUGENOL	OXIDO DE ZINC- EUGENOL	CEMENTOS EBA
OXIDO DE ZINC	SOLUCION ACUOSA DE AC. FOSFORICO	FOSFATO DE ZINC	CEMENTOS DE PLATA Y COBRE
OXIDO DE ZINC	SOLUCION ACUOSA DE POLI(AC. ACRILICO)	POLICARBOXILATO O POLIACRILATO DE ZINC	POLI(AC. ACRILICO)FORMA SOLIDA EN EL POLVO.
FLUOR CON VIDRIOS DE ALUMINOSILICATO	SOLUCION ACUOSA DE ACIDO FOSFORICO	CEMENTOS DE SILICATO	CEMENTOS DE SILICOFOSFATO
FLUOR CON VIDRIOS DE ALUMINOSILICATO	SOLUCION ACUOSA DE POLI(AC. ACRILICO) O COPOLIMERO	IONOMERO DE VIDRIO	

En la presente investigación se desarrolló el poli(ácido acrílico), componente principal de los líquidos de los cementos de ionómero de vidrio y carboxilato de zinc, por lo que a continuación se mencionan sus características principales.

CEMENTO DE POLICARBOXILATO DE ZINC.

Este cemento, también llamado poliacrilato, fue el primer sistema ideado para adherirse a la estructura del diente. Está compuesto de un polvo y un líquido que mezclados de acuerdo a las instrucciones del fabricante endurecerá.

Composición.

Polvo

- óxido de zinc
- óxido de magnesio
- fluoruros (no en todos los casos)

Líquido

- poli(ácido acrílico)
- ácido tartárico
- ácido itacónico
- agua desionizada

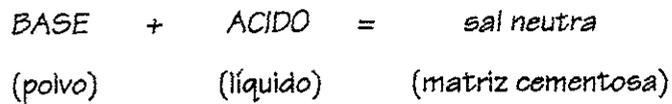
⇒ La combinación de los óxidos de zinc y magnesio es a lo que se le llama compuesto buffer.

⇒ El flúor es el elemento que confiere las propiedades anticariogénicas y cariostáticas a este cemento.

⇒ El poli(ácido acrílico), es el elemento que confiere al cemento la capacidad de adherirse específicamente a la estructura dentaria.

Reacción

Cemento polielectrolítico de la clase ácido-base.



Estos cementos son poco afectados por el agua durante las primeras horas debido a que la reacción del poli(ácido acrílico) con el zinc por mediación de los grupos carboxilo da como resultado formaciones iónicas, quedando pocos grupos ácidos libres.

Usos

- como cemento dental para la fijación de aparatos de precisión.
- como base de cavidades para la protección de la pulpa y soporte de materiales de obturación o restauración.
- puede utilizarse como material de obturación temporal.
- fijación de bandas de ortodoncia.

Propiedades mecánicas y fisicoquímicas

Tiempo de fraguado (min)	Resistencia a la compresión en 24 hr (MPa)	Espesor de película (mm)	Solubilidad (%)	Resistencia a la tracción en 24 hr (MPa)	Respuesta pulpar
6	55	21	0.06	6.2	Ligera

Skinner, 1998.

⇒ Su reacción ocurre pocos minutos después de haberse realizado la mezcla por lo que endurecerán rápidamente.

⇒ La cantidad de poli(ácido acrílico) libre de la mezcla es necesaria para que se efectúe la adhesión al esmalte y a la dentina (colágeno y apatita), así como también la presencia de ciertos sustratos polares como el acero inoxidable, cromo-níquel y plata-paladio.

⇒ La rápida neutralización del poli(ácido acrílico) y el tamaño de la molécula en relación con el peso molecular, hacen que este cemento tenga excelentes características de biocompatibilidad.

Cuidados en su manipulación

- utilizar el tipo de acuerdo al uso
- respetar las instrucciones del fabricante en cuanto a proporciones y tiempo de manipulación.
- utilizar espátula gruesa y metálica de buena calidad.
- tiempo de trabajo corto.
- para poder obtener una mezcla que se adhiera a la estructura dentaria, el cemento se debe colocar antes de que pierda su aspecto brillante.
- la eliminación de excedentes debe realizarse después de un tiempo mayor al de endurecimiento debido a que la etapa elástica inicial podría provocar espacios vacíos en caso de llevarse a cabo dicha eliminación.
- el diagnóstico del estado pulpar del diente es importante para obtener buenos resultados clínicos.

CEMENTO DE IONOMERO DE VIDRIO.

Material de uso dental compuesto de un polvo y un líquido que mezclados de acuerdo a las instrucciones del fabricante endurecerá.

<i>Composición</i>	<u>Polvo</u>	<u>Líquido</u>
	• flúor alúmina	• poli(ácido acrílico)
	silicato de calcio	• agua desionizada
	• complejos de aluminio,	• ácido tartárico
	sílice, calcio y flúor.	• ácido itacónico

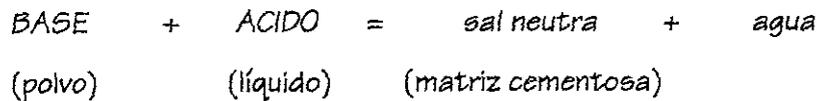
⇒ El contenido de polvo de vidrio dentro del cemento confiere la característica de estabilidad dimensional.

⇒ El flúor brinda características anticariogénicas y cariostáticas.

⇒ El poli(ácido acrílico) confiere la característica de adhesión específica.

Reacción

Cemento polielectrolítico clase ácido-base.



Usos

- como cemento dental para la fijación de aparatos de precisión.
- como base de cavidades para la protección de la pulpa y el soporte de los materiales de obturación.
- como material de obturación para la reconstrucción de dientes.
- como sellador de fosetas y fisuras
- el ionómero de vidrio con agregados metálicos se utiliza para la reconstrucción de muñones.

Propiedades mecánicas y fisicoquímicas

- estos cementos reaccionan en pocos minutos después de mezclarse y por lo tanto endurecen rápidamente.
- el máximo esfuerzo ya sea a la tensión o a la compresión se obtiene después de 24 horas de haberse preparado el cemento.
- las propiedades disminuyen notablemente cuando el cemento se expone a un medio húmedo en las primeras 24 horas.
- tienen buena adhesión a los sustratos polares incluyendo esmalte y dentina (colágeno y apatita), la cual es directamente proporcional a la actividad de las superficies (energía superficial).
- la biocompatibilidad de estos materiales es en general buena y la probabilidad de irritación por el ácido sin reaccionar es mínima debido a que el poli(ácido acrílico) es un ácido débil.
- las dos funciones del agua en la formación cementosa son:
a) medio de reacción y, b) componente.

Tiempo de fraguado (min)	Grosor de película (mm)	Resistencia a la compresión 24 hr (MPa)	Resistencia elástica diametral 24 hr (MPa)	Solubilidad (%)	Respuesta pulpar
7	24	86	6.2	1.25	Ligera a moderada

Skinner, 1998.

Cuidados en su manipulación

- utilizar el tipo de acuerdo al uso.
- respetar las instrucciones del fabricante, proporciones y tiempos de manipulación ya que es el cemento más susceptible a estos cambios.
- debido a que el tiempo de trabajo es muy corto, debemos tener la habilidad suficiente para mezclarlo y familiarizarnos con la marca de elección.
- instruir al paciente a no masticar por la zona obturada por lo menos 24 hr después de haber colocado el material.
- el aislamiento del campo operatorio es obligatorio (de preferencia con dique de hule).
- es necesario secar la cavidad más no deshidratarla.
- debemos proteger al material contra el contacto de la humedad durante las primeras 24 horas. Colocándole barniz, grasa y de preferencia resina líquida BIS-GMA, sobretodo al colocarlo en caras masticatorias.

- eliminar las zonas prematuras de contacto en áreas de presión oclusal.
- proteger las zonas profundas de las cavidades con un forro de hidróxido de calcio o alguna base protectora compatible.
- para lograr la máxima adhesión es necesario que las cavidades en las cuales se va a colocar, estén limpias de caries, dentina reblandecida, lodo dentinario y grasa.

POLIMEROS

El polímero es una sustancia que consiste en grandes moléculas formadas por muchas unidades pequeñas que se repiten, llamadas monómeros. El número de unidades que se repiten en una molécula grande se llama grado de polimerización. Los materiales con un grado elevado de polimerización se denominan altos polímeros. Los homopolímeros son polímeros con un solo tipo de unidad que se repite. En los copolímeros se repiten varias unidades distintas.

La mayoría de las sustancias orgánicas presentes en la materia viva, como las proteínas, la madera, el caucho y las resinas, son polímeros; también lo son muchos materiales como los plásticos, las fibras y los adhesivos.

Los polímeros pueden subdividirse en tres o cuatro grupos estructurales. Las moléculas de polímeros lineales consisten en largas cadenas de monómeros unidas por enlaces (polietileno, alcohol polivinilo y el cloruro de polivinilo).

Los polímeros ramificados tienen cadenas secundarias que están unidas a la cadena principal. La ramificación puede ser producida por impurezas o por la presencia de monómeros que tienen varios grupos reactivos. Los polímeros compuestos por monómeros con grupos secundarios que forman parte del monómero, como el poliestireno o el polipropileno, no se consideran polímeros ramificados.

En los polímeros entrecruzados dos o más cadenas están unidas por cadenas secundarias. Con un grado pequeño de entrecruzamiento se obtiene una red poco compacta esencialmente bidimensional. Los grados elevados de entrecruzamiento dan lugar a una estructura compacta tridimensional. El entrecruzamiento es producido normalmente por reacciones químicas. (Encarta, 1996)

Los polímeros tienen una gran cantidad de aplicaciones dentro del campo de la Odontología debido a que algunas de sus propiedades pueden ser modificadas para cubrir los requisitos específicos de cada material. Estos materiales deben tener ciertos requisitos como: resistencia adecuada, resiliencia, resistencia a la abrasión, estabilidad dimensional durante su procesado y uso, translucidez o transparencia, buena estabilidad de color, resistencia a los fluidos bucales, comida, o alguna otra sustancia, biocompatibilidad, baja toxicidad y de fácil fabricación.

Sólo algunas resinas tienen todos estos requisitos. La gran mayoría de los plásticos se utilizan para la fabricación y reparación de prótesis. Dentro de la operatoria dental, los polímeros se utilizan como ingredientes de algunos materiales de restauración, cementos y adhesivos, forros cavitario y selladores de fosetas y fisuras. Los elastómeros se utilizan como materiales de impresión muy exactos, protectores bucales y como restauradores de defectos en tejidos blandos. También se utilizan para la elaboración de portaimpresiones contorneados, mantenedores de espacio temporales y planos de mordida, obturadores palatinos y en implantes orales. (Enc. Polym. Sc. And Eng., 1985).

La polimerización consiste en una serie de reacciones químicas por las cuales se forma una macromolécula o polímero a partir de una gran cantidad de moléculas simples llamadas monómeros. El polímero consta de determinada unidad estructural simple que se repite. Las unidades estructurales están conectadas entre sí por uniones covalentes. En algunos casos, el peso molecular de la molécula de polímero puede llegar a 50 000 000. Se considera macromolécula todo compuesto químico cuyo peso molecular sea mayor de 5000. (Guzmán, 1990)

La macromolécula puede ser un polímero inorgánico, como el silicón, el grafito o la arcilla. Sin embargo, los polímeros usados en odontología son principalmente orgánicos.

Las moléculas de un polímero constan de especies moleculares cuyo grado de polimerización varía dentro de un amplio margen. Este grado promedio de polimerización se puede obtener dividiendo el número total de unidades estructurales entre el número total de moléculas. Otra manera de expresar el grado de polimerización es el número promedio del peso molecular, que representa el peso de la muestra dividido entre la cantidad de moles que contiene. El número promedio del peso molecular de los diversos polvos de polímeros dentales comerciales varía entre 3 500 y 36 000, y una vez polimerizados, sus pesos moleculares promedio están entre 8 000 y 39 000.

El nombre genérico de plásticos corresponde a un grupo de sustancias naturales o sintéticas, que provienen de la gran química del carbono o coloides orgánicos que dentro del grupo de los sintéticos ha revolucionado la industria a tal punto, que podría decirse que vivimos en la era de los plásticos. El descubrimiento de los polímeros a partir de determinadas reacciones orgánicas ha sustituido en gran parte a los metales.

En el campo de la odontología, su influencia es cada vez mayor, ya que se utilizan polímeros en Odontología Operatoria, Ortodoncia, Prótesis, Odontología Estética o Cosmética, etc. (resinas compuestas, cemento de policarboxilato, cemento de ionómero de vidrio, etc.)

Las propiedades de los polímeros dependen de:

- a) Las uniones fundamentales (monómeros, comonómeros).
- b) El grado de polimerización (número de unidades de monómero por macromolécula).
- c) La estructura molecular y la cantidad y el tipo de uniones no saturadas del monómero.
- d) El grado de entrecruzamiento de las cadenas de polímero, o aún de cristalización.
- e) La cantidad de ramas y/o uniones cruzadas. Cuanto más largas sean las cadenas, más grandes serán las unidades, o más complicada será la red; por lo tanto, aumentará la dureza, la rigidez, la fragilidad, la resistencia al impacto y la resistencia transversal serán menores.
- f) La temperatura reduce la resistencia y produce propiedades gomosas.

Dependiendo de la elección de los monómeros o los comonómeros, pueden hacerse polímeros que sean gomosos (materiales para impresión), vítreos (resina acrílica, plexiglas), o adhesivos (policarboxilatos, selladores). Los principales polímeros utilizados en el campo de la Odontología son:

- a) *Materiales para impresión a base de mercaptanos.* Basándose en los grupos mercaptano (-SH) se les puede adquirir en forma de prepolímeros y son iniciados por un agente oxidante, generalmente peróxido de plomo.
- b) *Materiales para impresión a base de siliconas.* Los prepolímeros de grupos siloxanos son iniciados a una ulterior polimerización por sales organometálicas tales como el octanoato de estaño.
- c) *Polímeros para prótesis.* Generalmente están compuestos por metacrilato de metilo con una unión acrilato de doble ligadura: el polvo es metacrilato de metilo prepolimerizado en forma de pequeñas partículas esféricas a las que se agrega pigmentos de color y el iniciador, peróxido de benzoilo. El líquido es monómero de metacrilato de metilo, con un inhibidor como la hidroquinona. La polimerización se logra por calentamiento.
- d) *Cementos de policarboxilato y ionómero de vidrio.*
- e) *Resinas*
- f) *Materiales para impresión a base de alginatos (hidrocoloides irreversibles).* Son considerados polímeros de alginato de calcio con rellenos. Cuando se mezcla con agua forman un gel elástico que polimeriza dando una masa elástica semirígida.

Efectos biológicos

Los polímeros totalmente polimerizados tienden a ser inertes, pero la mayoría de los monómeros, activadores e iniciadores pueden ser irritantes intensos. Los problemas que pueden surgir cuando los tejidos se ponen en contacto con polímeros no curados completamente son los siguientes:

- a) Los materiales que producen radicales libres pueden unirse en forma cruzada con las proteínas provocando irritación tisular.
- b) Los monómeros sin reaccionar, los iniciadores o los activadores pueden ser lavados del polímero.
- c) Debido a su falta de estabilidad dimensional, algunos materiales poliméricos utilizados en odontología restauradora pueden provocar microfiltración en torno a las restauraciones, lo que trae como resultado la irritación de la pulpa debida al intercambio de líquido.
- d) Los polímeros, los monómeros, los iniciadores o los activadores pueden provocar reacciones alérgicas.

Clasificación

El grupo de los polímeros se puede clasificar en tres formas diferentes:

- 1.- Por su origen.
- 2.- Por su comportamiento ante el calor.
- 3.- Por el tipo de reacción que experimentan los plásticos durante el proceso de polimerización.

1.- Clasificación de acuerdo con el origen:

a) *naturales*.- la mayoría son producto del exudado de troncos de ciertas plantas tales como el ámbar, colofonia, gomalaca, copal, sandaraca, damnara, etc.

b) *sintéticas*.- según el tipo de polimerización o formación de cadenas se clasifican en aquellas en las cuales la polimerización viene acompañada de formación de productos secundarios (polimerización por condensación) o en las que se producen cadenas por adición o suma de moléculas (sin la presencia de subproductos).

2.- Clasificación de acuerdo con su comportamiento térmico:

a) *polímeros termoplásticos*.- Se refiere a la característica de ser ablandado por acción del calor para volver a endurecer cuando cesa la aplicación de este agente. Se da en polímeros de estructura sencilla, donde predominan macromoléculas lineales o ligeramente ramificadas.

b) *polímeros termoestables*.- No se ablandan por calor, sino que si aumenta la temperatura se deterioran. (Vega del Barrio, 1996)

3.- Cuando el activador empleado es de tipo químico, éstas polimerizan en frío al medio ambiente y reciben el nombre de resinas de autopolimerización. Durante el proceso de polimerización se suceden cambios químicos.

Propiedades físicas de los polímeros

Las propiedades físicas de los polímeros están afectadas por casi todos los cambios de temperatura, medio ambiente, composición, peso y estructura molecular. Por lo general, cuanto más elevada sea la temperatura, más se ablandará y debilitará el polímero.

A medida que las moléculas se van formando, aumentan las uniones secundarias o fuerzas intermoleculares que las mantienen juntas. Por ello, las propiedades relacionadas con estas fuerzas, como la temperatura de ablandamiento y la resistencia a la tensión tienden a aumentar también. Los polímeros no presentan resistencia mecánica notable hasta que no alcanzan un promedio mínimo del grado de polimerización.

La distribución del peso molecular del polímero tiene un papel importante en la determinación de las propiedades físicas de éste. Por lo general, la distribución del peso molecular da polímeros más útiles. No obstante la mayor parte de los polímeros incluyen una amplia gama de pesos moleculares.

Tipos de polimerización

La polimerización puede efectuarse mediante una serie de reacciones de condensación o por simples reacciones de adición. Si se realiza con el primer método, el proceso se denomina polimerización por condensación. Si es con el segundo, se le llama condensación por adición.

POLIMERIZACIÓN POR CONDENSACIÓN

Esta reacción corresponde a un grupo de polímeros que forman cadenas y productos secundarios colaterales como agua, alcoholes y halógenos, los cuales interfieren en el crecimiento de las cadenas. La polimerización por condensación ocurre gracias al mismo mecanismo que las reacciones químicas similares entre dos o más moléculas simples. Sin embargo, los meros contienen menor cantidad de átomos que el monómero original.

La formación de polímeros por este método es lento y tiende a detenerse antes que las moléculas hayan alcanzado un tamaño realmente gigante porque, a medida que la cadena crece, se torna menos móvil y menos numerosa.

La bakelita, los poliuretanos, el nylon, los materiales para impresión a base de siliconas, y los mercaptanos son ejemplos de este tipo de polimerización los cuales no logran la formulación de moléculas gigantes.

POLIMERIZACION POR ADICION.

Corresponde al grupo de polímeros de excelentes propiedades físicas de gran utilidad en el campo de la Odontología. El proceso de formación de cadenas se hace por adición. En este proceso no existen los productos secundarios. A diferencia de la polimerización por condensación, no hay cambio en la composición; las macromoléculas se forman a partir de unidades más pequeñas o monómeros, sin cambio en la composición pues el monómero y el polímero tienen las mismas fórmulas empíricas. Se forman moléculas de tamaño casi ilimitado. Comenzando de un centro activo, incorpora un monómero a la vez y arma una cadena que, en teoría, puede seguir creciendo indefinidamente hasta que lo permite el aporte de unidades constitutivas.

En la química de polímeros por adición se parte de los monómeros que poseen moléculas con grupos no saturados (dobles enlaces, por ejemplo). Para abrir estos dobles enlaces, es necesaria la presencia de un iniciador, que al abrirlas, crea valencias libres aptas para la unión entre sí de cada una de las unidades estructurales por adición o suma, y la conformación de la cadena de polímero.

ETAPAS DE POLIMERIZACION

El proceso de polimerización se efectúa en cuatro periodos: inducción, propagación, terminación y transferencia de cadena.

- a) *Inducción o iniciación.*- en este periodo se activa al iniciador por medio de energía química, física o radiación luminosa (ultravioleta o luz visible). Las moléculas del iniciador adquieren energía y comienzan a transferirla a las moléculas del monómero. Aquí influye mucho la pureza del monómero; toda impureza que reaccione con los grupos activados alargará el periodo de polimerización. A mayor temperatura más corto el periodo de inducción.

La energía de iniciación para la activación de cada unidad molecular de monómero varía entre 16 000 y 29 000 calorías por mol en la fase líquida.

- b) *Propagación o conformación de cadena.*- el iniciador, a veces llamado catalizador, se degrada formando radicales libres los que a su vez, abren las uniones inestables del monómero de manera que se produce la propagación o formación de cadenas. Una vez iniciada esta etapa, se necesitan de 5000 a 8000 calorías por mol; por ello, el proceso continúa con velocidad considerable. En teoría, las reacciones en cadena deberían continuar, con la evolución del calor, hasta que todo el monómero se transforme en polímero. En la práctica, la polimerización no se completa nunca.
- c) *Terminación.*- la propagación continúa hasta el momento en que ya no se encuentren radicales libres.
- d) *Transferencia de cadena.*- activación de una cadena a otra ya terminada, generando nuevo crecimiento en dicha cadena, aumentando el peso molecular.

El proceso de elaboración del poli(ácido acrílico) contenido dentro de los líquidos del cemento de ionómero de vidrio y de carboxilato de zinc, se lleva a cabo por medio de una polimerización por adición; y en caso específico de esta investigación, se realizó por una polimerización en solución acuosa.

POLIMERIZACION EN SOLUCION

La polimerización en solución es el método más utilizado de polimerización por adición. Muchos polímeros en solución de interés comercial se preparan por medio de la polimerización por adición de radicales libres. Estos procesos se pueden llevar a cabo en cualquier solvente (agua o solventes orgánicos) en el que el monómero y el polímero resultantes sean solubles. Las ventajas de este tipo de polimerización en solución con radicales libres sobre los procesos de emulsión o suspensión con radicales libres son: la solubilidad del monómero y el polímero así como el control y la distribución del peso molecular del polímero.

Los pesos moleculares de estos polímeros están entre 500 y 500 000. Se utilizan en adhesivos, revestimientos, tratamiento de aguas, dispersantes de pigmentos, aditivos de detergentes, etc.

Los polímeros en solución se preparan en agua y solventes orgánicos. Los que se preparan en agua se utilizan en detergentes, dispersantes, adelgazadores y tratamiento de aguas y pieles. Aquellos que se preparan en soluciones no acuosas como el tolueno y el benceno, se utilizan generalmente como adhesivos y revestimientos. Su utilidad y desempeño está afectada en gran medida por la composición del copolímero y del peso molecular. Las inusuales propiedades de los polímeros en solución se deben a sus pesos moleculares y a la distribución de esos pesos. La composición y el peso molecular se pueden manipular por parámetros de síntesis. (cantidad, tiempo y temperatura).

Los polímeros solubles en una solución acuosa son: poli(ácido acrílico), poli(ácido metacrílico), poli(ácido maleico), poliacrilamida, polimetacrilamida, poli(alcohol vinílico), poli(N-vinylpirolidinona) y copolímeros de ellos. Los productos de los ácidos acrílico, metacrílico y maleico pueden ser aislados en su forma ácida o como sales por medio de la neutralización con una base.

La elección de los solventes permite la preparación de una gran variedad de composiciones solubles de homopolímeros y copolímeros, los cuales pueden ser utilizados en aplicaciones termoplásticas o termoestables.

La técnica utilizada para la preparación de productos comerciales depende de varios factores como: la solubilidad del monómero, los iniciadores, los agentes de transferencia de cadena y el polímero resultante dentro del solvente. Algunos solventes son reactivos y sirven para disminuir el peso molecular del sistema, lo cual es siempre conveniente. Estos también sirven como diluyentes, controlan la viscosidad y disipan el calor de polimerización.

La polimerización en solución se lleva a cabo en reactores de acero inoxidable o de vidrio reforzado, dependiendo del comportamiento de corrosión. Estos reactores generalmente son capaces de soportar la presión. Algunos de los parámetros importantes para seleccionar el tipo de reactor son: control de la temperatura, mezclado, escala, conductividad térmica, calor de polimerización, incremento en la viscosidad y el comportamiento del fluido.

Los límites de solubilidad de los reactivos, monómeros e iniciadores determinan el propósito de un solvente en particular; la fase de homogeneidad debe siempre ser mantenida durante el proceso.

En la polimerización por solución de radicales libres, la longitud de la cadena o el peso molecular del polímero son independientes de la conversión del monómero a polímero.

Los polímeros en solución tienen una amplia aplicación industrial y se producen con rangos de pesos moleculares muy variados, desde oligómeros hasta polímeros de cientos de miles de unidades monoméricas.

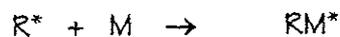
Algunos de los monómeros más utilizados en la polimerización en solución son: ácido acrílico, ácido metacrílico, metil-metacrilato, metil-acrilato, etil-acrilato, butil-acrilato, ácido maleico, ácido itacónico, estireno, acetato de vinilo y butadieno, entre otros.

La polimerización en solución se lleva a cabo en cuatro etapas:

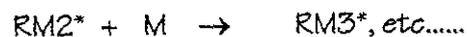
- Generación de radicales por descomposición del iniciador:



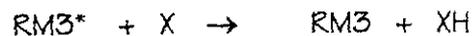
- Iniciación:



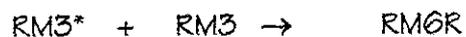
- Propagación:



- Terminación por desproporción:



O por combinación:



- A) *Iniciación.*- Existen una gran variedad de iniciadores disponibles comercialmente. La radiación homolítica o las reacciones térmicas y químicas pueden producir radicales capaces de iniciar la polimerización. La solubilidad es una limitante de los solventes en los cuales puede ser utilizado un iniciador. Algunos iniciadores de radical libre son: persulfato de potasio, peróxido de benzoilo, hidroperóxido de cumilo, peroctoato t-butilo, etc. Los radicales libres que se producen primero, son altamente reactivos y participan en reacciones laterales reduciendo de esta manera la eficiencia total de un 30 a un 80%. Los rangos de temperatura a los cuales funcionan los iniciadores van de 40 a 200°C dependiendo del tipo de iniciador.
- B) *Propagación.*- Para que la cadena crezca se requiere de mucho menos energía que la que se necesita para la generación de los radicales. Después de la adición del iniciador, la propagación de la cadena continúa rápidamente por medio de la adición del monómero para producir un polímero lineal. El promedio de vida de crecimiento de una cadena es corto, pero cadenas de más de 1000 unidades se producen entre 100 y 1000 segundos.
- C) *Terminación de cadena.*- Teóricamente las cadenas pueden crecer hasta que el monómero se haya agotado. Sin embargo, debido a su naturaleza altamente reactiva, los radicales libres interactúan rápidamente para formar especies inactivas por medio de enlaces covalentes. La terminación de la cadena ocurre por una interacción entre las partes terminales de la cadena en crecimiento y la reacción de crecimiento de la cadena con otras especies presentes, tales como iniciadores, solventes, monómeros, impurezas e inhibidores.

La terminación de la cadena por el primer mecanismo es una reacción entre las partes terminales de la cadena en crecimiento. Esto puede ocurrir mediante dos mecanismos: por combinación y por desproporción; en la primera de ellas dos partes terminales de la cadena en crecimiento se unen y producen una molécula inactiva saturada, terminando la cadena; mientras que en la desproporción se producen dos moléculas inactivas con pesos moleculares similares a los dos radicales que están interactuando.

La forma de terminación de una cadena depende de la forma en que el monómero haya sido polimerizado y de la temperatura a la cual se llevó a cabo ésta.

D) La terminación del crecimiento del radical de la cadena no es necesariamente la terminación de la longitud de la cadena en movimiento. La reacción de la cadena continúa aún cuando el crecimiento de la cadena de la primera macromolécula se haya detenido. La transferencia de cadena puede ocurrir a través de la interacción con los iniciadores, monómeros, cadenas de polímeros (en crecimiento o finalizadas), solventes, o cualquier otro ingrediente dentro del medio de polimerización.

Existen ciertos agentes de transferencia de cadena, llamados retardadores, los cuales producen radicales sin reaccionar y detienen la polimerización uniéndose entre sí. Los inhibidores suprimen la polimerización reaccionando con los iniciadores hasta formar radicales no reactivos. Los retardadores e inhibidores difieren en cuanto a eficacia.

Los monómeros son usualmente transportados y almacenados en presencia de inhibidores para prevenir polimerizaciones. Por ejemplo, la hidroquinona, la metoxihidroquinona y la fenotiazina pueden ser utilizados para obstruir a los iniciadores y, de este modo, inhiben la polimerización.

La inhibición por oxígeno ocurre mediante la formación de poliperóxidos aislados a bajas temperaturas. A altas temperaturas se comportan como otros peróxidos, lo que no permite el inicio de la polimerización.

En muchos procesos, el rango de polimerización aumenta con la conversión de muchos monómeros en vez de disminuir, mientras las concentraciones de monómero e iniciador disminuyen. Esta autoaceleración se debe a un incremento en la viscosidad y se observa con frecuencia en polimerizaciones en solución a altas concentraciones. La reacción de terminación, que requiere la interacción de las partes terminales de la cadena, se reduce drásticamente por un enredo de la cadena y pérdida de la movilidad a altas concentraciones, en consecuencia, el rango constante de terminación de la cadena disminuye mientras que los rangos de iniciación y la polimerización permanecen sin cambio alguno. Por lo tanto, el rango de polimerización se incrementa rápidamente con una gran cantidad de liberación de energía.

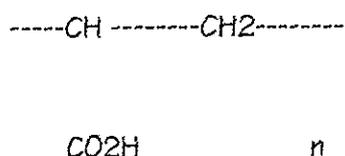
Este efecto puede ser benéfico, pero si el calor no puede ser disipado, podría ocurrir una explosión. En concentraciones bajas, este efecto no ocurre.

POLI(ACIDO ACRILICO)

El poli(ácido acrílico) es un polímero sintético soluble en agua perteneciente al grupo de los acrílicos. Es llamado también, poli(1-carboxietileno), HPA (poliacrilato de hidrógeno) (Molyneux, 1975), poli(1-carboxietileno), acrysol, carbómero, carbopol y primal.

Es un ácido relativamente simple con un grupo carboxilo en cada uno de sus carbonos alternativos. La molécula es altamente flexible y puede tomar diversas formas dependiendo del ion metálico con el que las cadenas reaccionan.

Su fórmula es:



Los estudios del poli(ácido acrílico) en sus formas no ionizada, parcialmente ionizada o completamente ionizada, nos brindan una información directa de las interacciones de los grupos carboxílicos ácidos y de los iones de carboxilato en el solvente, y entre éstos y las moléculas del solvente. Pero se utiliza más específicamente en la interpretación del comportamiento de los polímeros que tienen en su fórmula grupos de ácido carboxílico, particularmente los polisacáridos ácidos y las proteínas. El poli(ácido acrílico) fue propuesto por Kern como un modelo simple de la albúmina. Por otra parte, es un producto importante dentro del comercio ya que se puede producir en diferentes grados y formas, así como también puede ser incorporado para formar copolímeros.

A pesar de que el poli(ácido acrílico) no ionizado es considerado como fácilmente soluble en agua, esta característica sólo se aplica a su forma atáctica, ya que las formas estereoregulares son menos solubles. El polímero atáctico es también soluble en metanol, etanol, dioxano, etilenglicol, 2-metoxietanol y ácido acético; pero insoluble en cloroformo, dietiléter, alcanos, hidrocarburos aromáticos y otros solventes no polares.

El poli(ácido acrílico) puede ser separado en su forma atáctica por medio de la polimerización del monómero con iniciadores de radicales libres. Monómero no diluido o en solución de butanona, puede ser utilizado. El polímero se precipita durante la reacción.

La polimerización del monómero puro en el líquido o en su estado cristalino iniciado por irradiación de rayos gamma da como resultado mezclas de las formas atáctica y sindiotáctica junto con material cruzado. El vapor de monómero rigurosamente seco polimeriza espontáneamente a la temperatura del nitrógeno líquido sobre superficies de vidrio dando la forma sindiotáctica.

La polimerización fotoquímica del monómero en solución de etanol a 78° C utilizando luz ultravioleta sensibilizada con benzoina da como resultado la forma sindiotáctica.

La mejor alternativa para la producción del polímero es la hidrólisis de poli(alquilacrilatos) introducida por Katchalsky e Eisenberg en la que utilizaron la hidrólisis ácida del poli (metilacrilato) (PMA).

Miller y cols. prepararon poli(ácido acrílico) en su forma isotáctica por medio de la hidrólisis del poli (t-butilacrilato); mientras que Monjol preparó la forma sindiotáctica por hidrólisis alcalino del ester isopropil.

El poli(ácido acrílico) elineal y atáctico esencialmente, está disponible comercialmente con una gran cantidad de nombres.

El polímero atáctico puede ser purificado por reprecipitación de la solución acuosa por medio de ácido sulfúrico o utilizando una gran variedad de sistemas solventes/no solventes como el metanol/cloroformo, metanol/dietiléter, ácido acético/cloroformo o dioxano/benceno. El polímero estereoregular puede ser purificado por diálisis exhaustiva y aislamiento con precipitación lenta (cristalización) de ácido hidrocórico acuoso concentrado a 0° C. Para obtener el polímero en una forma manejable debe secarse el agua por congelamiento o con una solución de dioxano seguida de un secado a presión a 50 o 60° C. Aún después de este tratamiento el producto puede contener 10% de solvente residual. En el caso del poli(ácido acrílico) isotáctico la presencia de este solvente es benéfica ya que hace que el polímero se pueda disolver posteriormente.

Las formas atáctica y estereoregular (isotáctica y sindiotáctica) del poli(ácido acrílico) pueden ser separadas una de la otra por extracción con dioxano. La separación de la forma estereoregular de los residuos del polímero entrecruzado o de otros contaminantes puede llevarse a cabo por extracción con dioxano con 20% de agua.

La forma atáctica ha sido fraccionada de acuerdo a su peso molecular por una precipitación gradual utilizando una gran variedad de sistemas solventes/no solventes como agua/ácido sulfúrico, agua/cloruro de sodio, hidróxido de sodio acuoso/metanol, metanol/dietiléter y dioxano/heptano. Otra alternativa es elevar la temperatura de la solución en dioxano anhídrido, sin embargo, este método puede no ser exitoso si se utiliza dioxano con 2% de agua.

El polímero puede ser caracterizado en términos de su estereoregularidad, en atáctico, isotáctico o sindiotáctico con una gran cantidad de medios como son: su solubilidad en dioxano anhídrido (soluble o insoluble), cristalización, espectrometría de radiación infrarroja IR y patrones de difracción de rayos X y espectrometría NMR derivados de los esteres metil capaces de calcular la cantidad del grado de estereoregularidad obtenida.

La temperatura de transición vítrea del poli(ácido acrílico) fue reportada de 75°C (mediciones rigurosas, 106°C (mediciones de módulos de desprendimiento) y 126°C (mediciones DTA). En base a los resultados obtenidos de PAAm el último de estos tres valores es el correcto. Desde el punto de vista práctico, esto implica que al secar el poli(ácido acrílico) es necesario calentar el polímero por encima de esta temperatura en su estado elástico en donde las moléculas de agua estén lo suficientemente móviles.

El espectro de absorción infrarrojo del polímero reportado por Bardet y cols. está dentro de la región de 800-1500 cm^{-1} . Miller y cols, establecieron que no existe ninguna diferencia entre la espectrometría IR del poli(ácido acrílico) cristalizado y el no cristalizado, o entre el polímero isotáctico amorfo y el atáctico. Ellos también utilizaron estudios IR para demostrar la ausencia de grupos anhídrido aún después de calentarlo a 150°C.

El método de análisis más simple de las soluciones concentradas de poli(ácido acrílico) es la estimación gravimétrica de contenido de sólidos después de la evaporación y vacío o del secado por congelación; sin embargo, en el caso del poli(ácido acrílico), éste es casi invariable debido a la retención de una gran cantidad de solvente (-10%).

El uso de altas temperaturas en el secado al vacío podría dar como resultado una descomposición del polímero, por ejemplo una descarboxilación o una formación anhídrida. Es más habitual ensayar en soluciones de poli(ácido acrílico) por medio de su grupo carboxílico por trituración con alcali; el cloruro de sodio puede ser añadido para agudizar la parte final, lo cual puede ser detectado con indicadores como la fenoftaleína, la timoftaleína o con el potenciómetro. (Moulinex,1975).

POLI(ACIDO ACRILICO) EN ODONTOLOGIA.

Los principales ácidos utilizados en los cementos de ionómero de vidrio o de policarboxilato son polímeros con grupos funcionales de ácido carboxílico. La sustancia original utilizada para su realización, fue el poli(ácido acrílico), que aún se utiliza en muchos cementos comerciales. Otros polímeros utilizados en éstos cementos son: el copolímero de ácido acrílico con ácido maleico e itacónico. Todos ellos son solubles en agua y se preparan por una polimerización en solución acuosa de radical libre. El agente de transferencia de cadena empleado es el propan-2-ol, que es más aceptable para un cemento clínico que los mercaptanos utilizados en la preparación de poli(ácido acrílico) a niveles técnicos.

El polímero está concentrado en rangos de 40-50% para su uso. El poli(ácido acrílico) es soluble en agua y no existe ningún problema para la obtención de 50% de solución. Sin embargo, a esta concentración, las soluciones de poli(ácido acrílico) tienden a

gelificarse con el tiempo. Este fenómeno se le atribuye a la lenta formación de enlaces de hidrógeno intermoleculares.

Algunos cementos de ionómero de vidrio comerciales, agregan cierta cantidad de poli(ácido acrílico) seco al polvo, y la activación del cemento se presenta con la adición de agua. También existe la posibilidad de dividir el poli(ácido acrílico) entre el polvo y el líquido, activando al cemento con una solución diluida de poliácido (cementos semi-hidratados).

El polímero influye en gran medida tanto en las características de endurecimiento como en las propiedades mecánicas del cemento. En general, la disminución de la proporción de la solución de polímero acuoso en el cemento, reduce el tiempo de endurecimiento pero incrementa la resistencia a la compresión, la resistencia a la fractura y la resistencia al desgaste y a la erosión, todo esto mejorado si se incrementa el peso molecular. En conclusión, al incrementarse el rango de endurecimiento se reduce el tiempo de trabajo, lo que implica una limitación práctica o clínica importante. El ácido tartátrico mejora el endurecimiento sin disminuir el tiempo de trabajo al mismo tiempo que incrementa la resistencia a la compresión del cemento ya endurecido. (Braden, 1997)

CARACTERIZACION

Para identificar a los materiales y para determinar sus características físicoquímicas, se recurre a ciertos procesos de caracterización como son: espectroscopía infrarroja, medición del peso molecular por viscosimetría, medición de pH, medición de densidad, etc. En la presente investigación se utilizaron la espectroscopía infrarroja y la viscosimetría para identificar algunas características del poli(ácido acrílico).

ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.

La región infrarroja abarca las regiones del espectro comprendidas entre los números de onda de $12\ 800$ a $10\ \text{cm}^{-1}$ aproximadamente, lo que corresponde a las longitudes de onda de 0.78 a $1\ 000\ \mu\text{m}^1$. La región infrarroja del espectro se subdivide en tres porciones denominadas: infrarrojo cercano, medio y lejano.

La espectroscopía de infrarrojo se utiliza principalmente para la identificación de compuestos orgánicos, ya que los espectros correspondientes suelen ser complejos y contienen números máximos y mínimos que pueden servir para realizar comparaciones.(Skoog, 1980).

La espectroscopía infrarroja es una técnica usada para analizar la estructura y la composición de los polímeros. Es una técnica relativamente sencilla y no destructiva que maneja sólidos, líquidos y gases con un mínimo de cantidad de muestra y proporciona información que puede determinar los parámetros que se estudian.

La interacción entre las moléculas y la radiación infrarroja produce una onda electromagnética con número de onda entre 4000 y $40\ \text{cm}^{-1}$ (región del lejano y cercano infrarrojo). Por lo tanto, el espectro de absorción infrarroja es único pues los niveles de energía molecular están bien determinados.

La observación de espectros IR de un número de compuestos que contienen en común cierto grupo de átomos, muestran que independientemente del resto de la molécula, este grupo absorbe en un intervalo de frecuencias (frecuencia de grupo). Por ejemplo, las frecuencias del grupo metilo oscilan entre 3000 y 2860 cm^{-1} y en 1380 cm^{-1} . El concepto de frecuencia de grupo proviene de la hipótesis de que las vibraciones de un grupo particular son relativamente independientes de las del resto de la molécula (Lin-Vien, 1991).

Los ácidos carboxílicos, $-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$, están caracterizados por las bandas de alargamiento de OH, bandas de alargamiento $\text{C}=\text{O}$, bandas de alargamiento $\text{C}-\text{O}$, bandas de flexión de plano OH y por bandas fuera del plano de agitación de OH. Esas bandas son sensibles al estado de enlace del hidrógeno del grupo COOH , el cual puede existir como un monómero no unido y provocar que el ácido forme un dímero o, algunas veces, formar un enlace hidrógeno polimérico. Si hay otros grupos donadores o aceptores del enlace hidrógeno, existe la posibilidad de variaciones de enlaces de hidrógeno. (TABLA 3).

TABLA 3. Bandas características de ácidos carboxílicos, cm^{-1}

ENLACE	FRECUENCIA	CARACTERISTICA
ALARGAMIENTO OH	3000	FUERTE
ALARGAMIENTO ANTISIMETRICO $\text{C}=\text{O}$	1740 A 1660	MUY FUERTE
ALARGAMIENTO SIMETRICO $\text{C}=\text{O}$	1687-1625	DEBIL
C-OH EN PLANO FLEXIONADO	1440-1395	MEDIO
ALARGAMIENTO C- O	1315-1280	FUERTE

VISCOSIMETRIA

La resistencia que presentan los líquidos al movimiento es conocida como viscosidad. Generalmente se puede decir que esta propiedad es la que se opone al movimiento relativo de capas adyacentes del líquido, de modo que se puede considerar como un frotamiento interno.

Una de las capacidades más útiles de los polímeros es su capacidad de incrementar la viscosidad del líquido en el que están disueltos, aún a bajas concentraciones. El comportamiento de viscosidad de los polímeros diluidos en solución puede darnos una valiosa información del comportamiento de conformación del polímero en solución, así como de poder calcular su peso molecular.

Cuando la viscosidad de una solución polimérica, η , y la del solvente puro, η_1 , se han calculado, da como resultado la viscosidad específica de la solución, η_{ep} . Definida de la siguiente manera:

$$\eta_{ep} = (\eta - \eta_1) / \eta_1$$

La división de esta cantidad entre la concentración del polímero c_2 , da como resultado el número de viscosidad o índice de viscosidad, η_c , i.e.:

$$\eta_c = [\eta] + kc_2$$

en donde $[\eta]$ es la viscosidad intrínseca.

Estas mediciones se llevan a cabo utilizando viscosímetros capilares, comúnmente del tipo Ubbelohde. Los tiempos de flujo de estos instrumentos son proporcionales a la viscosidad mientras que las correcciones de energía cinética son insignificantes. Deben tomarse algunas precauciones durante la fase de experimentación para poder obtener resultados de alta precisión y exactitud, asegurándonos de que el viscosímetro esté en una forma vertical y de que todas las soluciones estén libres de partículas que puedan obstruir el capilar. La temperatura también debe ser perfectamente controlada, no tanto por el beneficio de los resultados finales de $[\eta]$ que son muy poco sensibles a la temperatura, sino por los valores individuales de viscosidad los cuales son más sensibles. Con algunos sistemas la viscosidad depende del grado de desprendimiento, por lo que podría ser necesario realizar mediciones por encima de éstos rangos y extrapolarlos al rango cero.

También es importante que las concentraciones de cualquier aditivo sean cuidadosamente controladas.

El valor $[\eta]$ es una medida directa del volumen hidrodinámico de la molécula de polímero aislada en ese ambiente. Para solventes y temperaturas medias dadas, la viscosidad intrínseca se relaciona usualmente con el peso molecular, M , del polímero con la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada (MHS):

$$[\eta] = KM^a$$

en donde los parámetros a y K son característicos de los polímeros bajo esas condiciones particulares. Por lo tanto, si se obtienen los valores de estos parámetros, utilizando preferentemente muestras de polímero fraccionadas cubriendo un amplio rango de pesos moleculares, éstos pueden utilizarse para calcular el peso molecular una muestra de polímero determinada con un estudio de viscosidad intrínseca.

Los valores de parámetros MHS, más particularmente de a , nos brindan información de la conformación del polímero en solución y del poder disolvente del agua (u otro solvente) con respecto al polímero. (Moulinex, 1975)

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Sintetizar la molécula de poli(ácido acrílico) para realizar el líquido del cemento de ionómero de vidrio y el carboxilato de zinc.

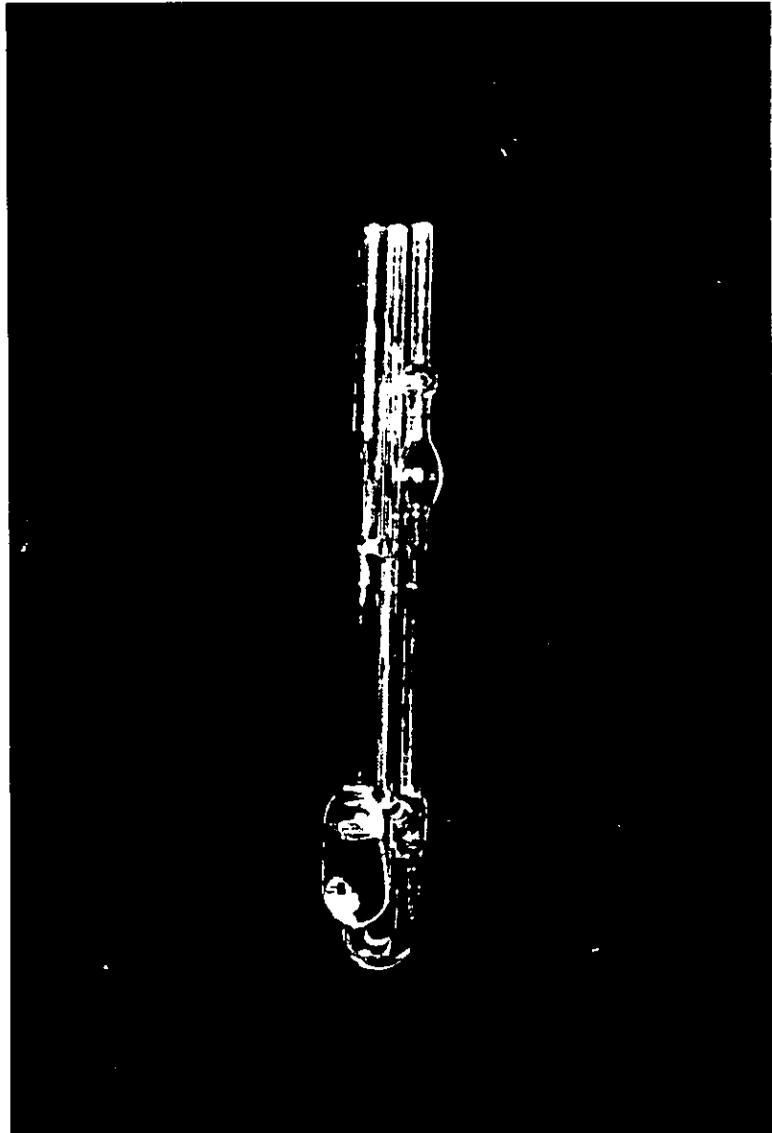
OBJETIVOS PARTICULARES

⇒ Lograr las condiciones de polimerización en solución ideales para sintetizar la molécula de poli(ácido acrílico).

⇒ Obtener poli(ácido acrílico) con peso molecular entre 25000 y 45000.

⇒ Obtener una concentración acuosa del polímero entre 40 y 50%.

FIGURA 5. Viscosímetro



Para tener un punto de comparación en los pesos moleculares del poli(ácido acrílico) desarrollado en esta investigación, también se obtuvieron los valores de los siguientes productos comerciales: Durelon, Harvard C.C., Prothoplast, S.S. White y PCA, siguiendo la misma metodología.

DESARROLLO
EXPERIMENTAL

SINTESIS DE POLI(ACIDO ACRILICO)

Materiales:

- Reactor marca Parr de acero inoxidable de 300 mL con condensador, agitador y control de temperatura integrados.
- Balanza analítica marca OHAUS.

Reactivos:

- Agua desionizada
- Persulfato de amonio (99.7%, J.T. BAKER)
- Acido acrílico (99.69%, CELANESE MEXICANA)
- Alcohol isopropílico (99.98%, J.T. BAKER) (TABLA 4)

TABLA 4. Reactivos para polimerización en solución.

DISOLVENTE	ISOPROPANOL	AGUA	INICIADOR	MÓNOMERO
G	g	g	g	g
41.0	1.57	106.0	2.000	43.460
41.0	4.39	106.0	2.000	43.460
41.0	7.02	106.0	2.000	43.460

Las soluciones de ácidos se prepararon por polimerización en solución acuosa utilizando persulfato de amonio como iniciador y 2-propanol como agente de transferencia de cadena que involucraba el uso de tres soluciones (Crisp et. al, 1980). (FIGURA 1)

FIGURA 1. Soluciones utilizadas



Preparación de las soluciones I y III:

Una cantidad de iniciador se solubilizó en un volumen conocido de agua desionizada.

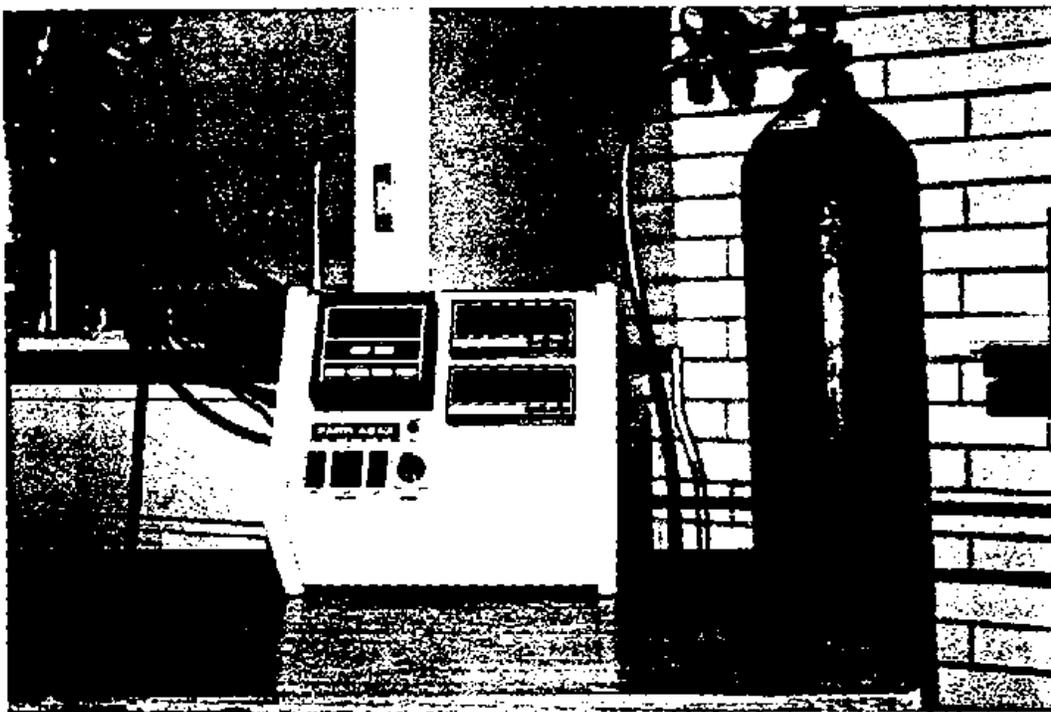
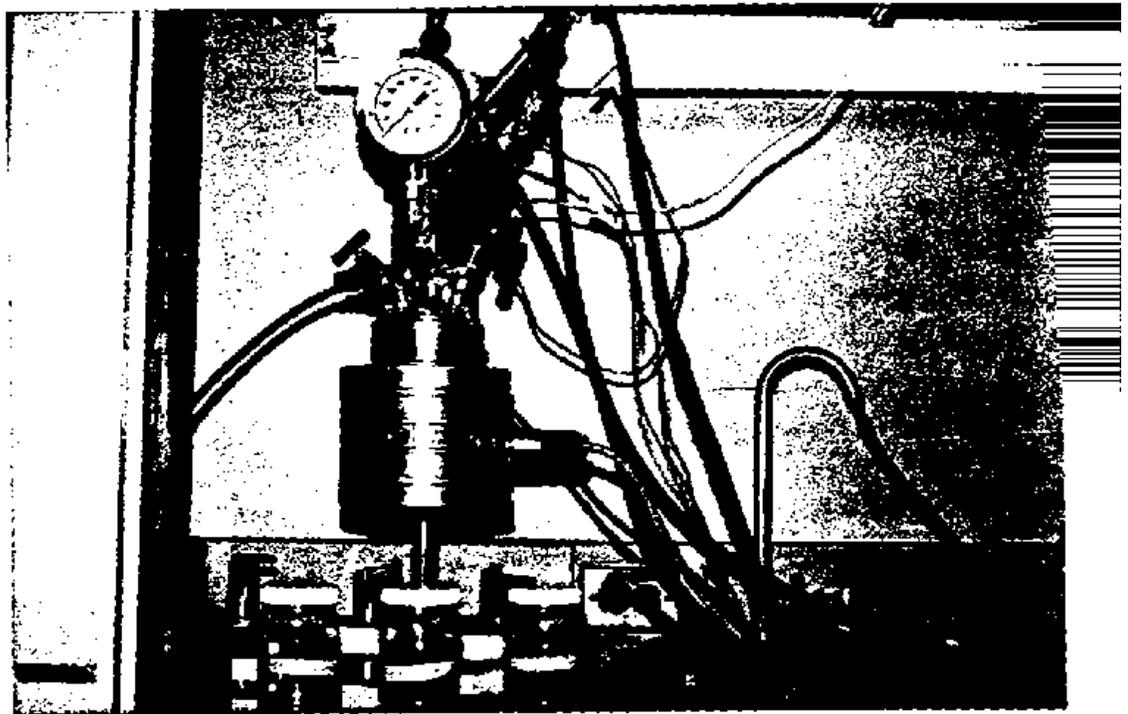
Preparación de la solución II:

Estuvo compuesta por el monómero, el agente de transferencia y agua desionizada.

Polimerización:

Las polimerizaciones se llevaron a cabo en un reactor metálico que cuenta con agitador, reflujo, sistema de alimentación de reactivos y de gas, así como de un control de temperatura y velocidad de agitación. La concentración del ácido acrílico fue del 25% ya que a mayor cantidad pueden ocasionarse reacciones explosivas. La tabla 4 muestra las cantidades usadas. La solución I contenida en el reactor fue calentada hasta $70 \pm 5^\circ\text{C}$; se inyectó una corriente de nitrógeno desde el inicio del calentamiento para desplazar el oxígeno disuelto. Las soluciones II y III en una relación 3.4 a 1, se añadieron progresivamente al reactor en un periodo de dos horas, manteniendo la agitación y la inyección de nitrógeno y una temperatura entre 70 y 80°C . Cuando la adición se terminó, la reacción se mantuvo a temperatura controlada, por espacio de diez minutos siempre con la agitación y el purgado; al término de los diez minutos, se permitió el enfriamiento lento hasta 45°C . La solución acuosa se trasvasó a frascos de vidrio. (FIGURA 2)

FIGURA 2. Reactor



Secado:

El proceso de secado se llevó a cabo usando una estufa de vacío; se colocó el PAA acuoso durante tres horas a 55°C y 10 pulgadas de mercurio de vacío. Se obtenía una masa transparente fácil de retirar del recipiente de vidrio. (FIGURA 3)

FIGURA 3. Estufa.



CARACTERIZACION DEL POLI(ACIDO ACRILICO)

IDENTIFICACION DEL POLIMERO POR ESPECTROSCOPIA

Materiales:

- Mortero de ágata
- Espátula
- Espectrofotómetro Nicolet 5DRx.

Reactivos:

- Bromuro de potasio (100%, J.T. BAKER)

Preparación de muestras:

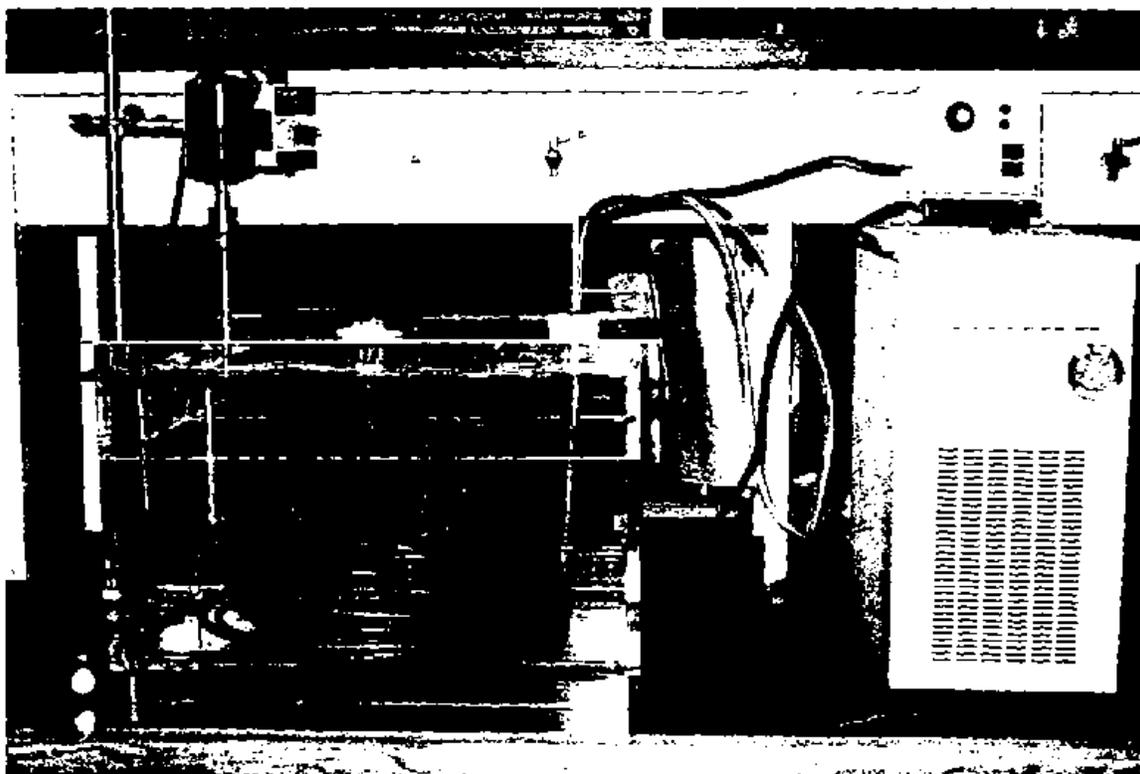
Una vez secado el material, se molió una porción de éste en un mortero de ágata para después mezclar con KBr en una proporción de 1:100 en peso y formar una pastilla transparente que fue colocada en el espectrofotómetro.

VISCOSIMETRIA

Para evaluar la viscosidad intrínseca $[\eta]$ es necesario determinar las viscosidades de las soluciones poliméricas a diferentes concentraciones en diferentes disolventes, así como las viscosidades de los diferentes disolventes. (J. Bellido, 1981). Las concentraciones no deben ser muy altas ya que la extrapolación de los datos a dilución infinita, resulta difícil; normalmente la viscosidad relativa, $\eta_{\text{solución}}/\eta_{\text{disolvente}}$ debe oscilar entre 1.2 y 2.0. cuando ésta es mayor a 2.0 se dan desviaciones de la linealidad en la relación entre la viscosidad específica y la concentración; para valores menores de 1.2, se condicionan las mediciones a las anomalías dependientes del viscosímetro como es la adsorción de las macromoléculas en la pared del capilar. El viscosímetro considera como medida de la viscosidad al tiempo que tarda en fluir un volumen de líquido, entre dos marcas a presión constante. Sin embargo, al fluir el líquido, la energía potencial del mismo se transforma en energía de fricción si es que el flujo no es infinitamente lento, y en energía cinética que es consumida por las corrientes espirales que se forman a la salida del capilar. Además, para que se forme un perfil parabólico de velocidades de flujo se requiere un cierto tiempo de recorrido. Estos efectos originan un aumento aparente en la viscosidad el cual debe ser corregido. Es por esto que el tiempo de flujo en el capilar debe ser corregido a consecuencia del efecto Hagenbach que considera las corrientes y la adsorción que se forma a la salida del capilar. Para viscosímetros cuyas constantes sean menores a 0.05 cSt/s, es necesario llevar a cabo la corrección sobretodo si los tiempos de flujo son menores a 200 segundos. La norma ASTM D446-89 muestra la forma de llevarla a cabo. Las diferencias de densidad entre la solución y el disolvente deberán considerarse en las medidas de viscosidad efectuadas con compuestos de bajo peso molecular ya que en ese caso deberán medirse concentraciones elevadas para alcanzar los valores entre 1.2 y 2.0.

La medición de la viscosidad de las soluciones diluidas se hizo en un viscosímetro tipo Ubbelohde porque ofrece la ventaja de hacer lecturas independientes del volumen usado, se pueden hacer diluciones sucesivas y la presión hidrostática no interviene. Las mediciones de viscosidad están normalizadas por ASTM en Standard Practice for Diluted Solution Viscosity of Polymers: D2857-87 (ASTM-D2857-87,1993). (FIGURA 4)

FIGURA 4. Baño térmico



Material:

El siguiente material fue usado:

- Viscosímetro
- Termómetro de -10 a 200°C
- Balanza analítica
- Baño térmico

Reactivos:

- 1,4-dioxano (99.9%, J.T. BAKER)
- Bromuro de sodio (99%, SIGMA CHEMICAL) para preparar soluciones acuosas 0.1 y 1.5 M.
- Agua desionizada

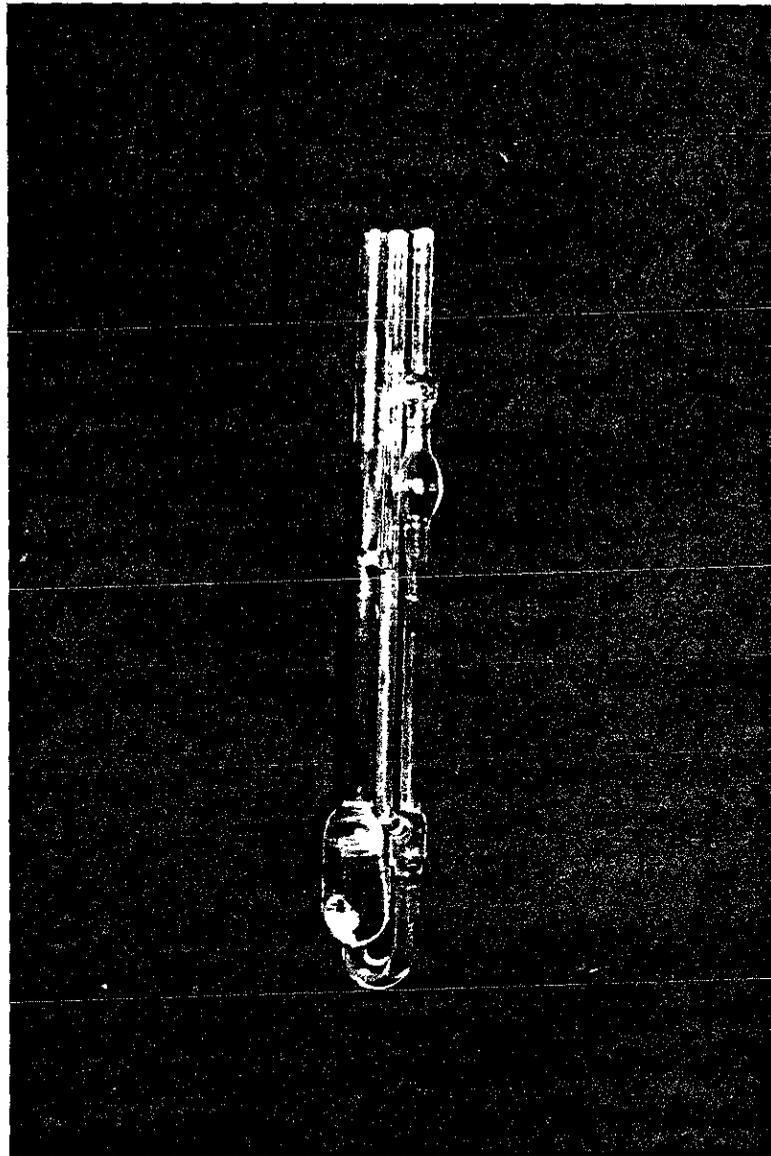
Preparación de las soluciones:

Se pesaron cantidades de PAA seco y se disolvieron en el disolvente adecuado con agitación. La agitación osciló entre 4 y 12 horas. Se prepararon soluciones diluidas a partir de éstas.

Medición de la viscosidad:

Se usó un viscosímetro Ubbelohde tipo 1C con una constante de calibración de 0.03 cSt/s. El viscosímetro fue puesto en un baño térmico y se cargó con las soluciones diluidas y con el disolvente puro. Se permitió que el viscosímetro conteniendo al líquido, alcanzara la temperatura del baño; una vez que transcurrieron como mínimo diez minutos, se registraron tres lecturas de tiempo con una precisión de décimas de segundo. El baño térmico a 15, 25 y 30°C, se controló con una precisión de $\pm 0.1^\circ\text{C}$. (FIGURA 5)

FIGURA 5. Viscosímetro



Para tener un punto de comparación en los pesos moleculares del poli(ácido acrílico) desarrollado en esta investigación, también se obtuvieron los valores de los siguientes productos comerciales: Durelon, Harvard C.C., Prothoplast, S.S. White y PCA, siguiendo la misma metodología.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

POLIMERIZACION EN SOLUCION

La tabla 5 presenta las diferentes cantidades usadas en la polimerización en solución.

TABLA 5. Concentración, temperatura y conversión. Polimerización en solución.

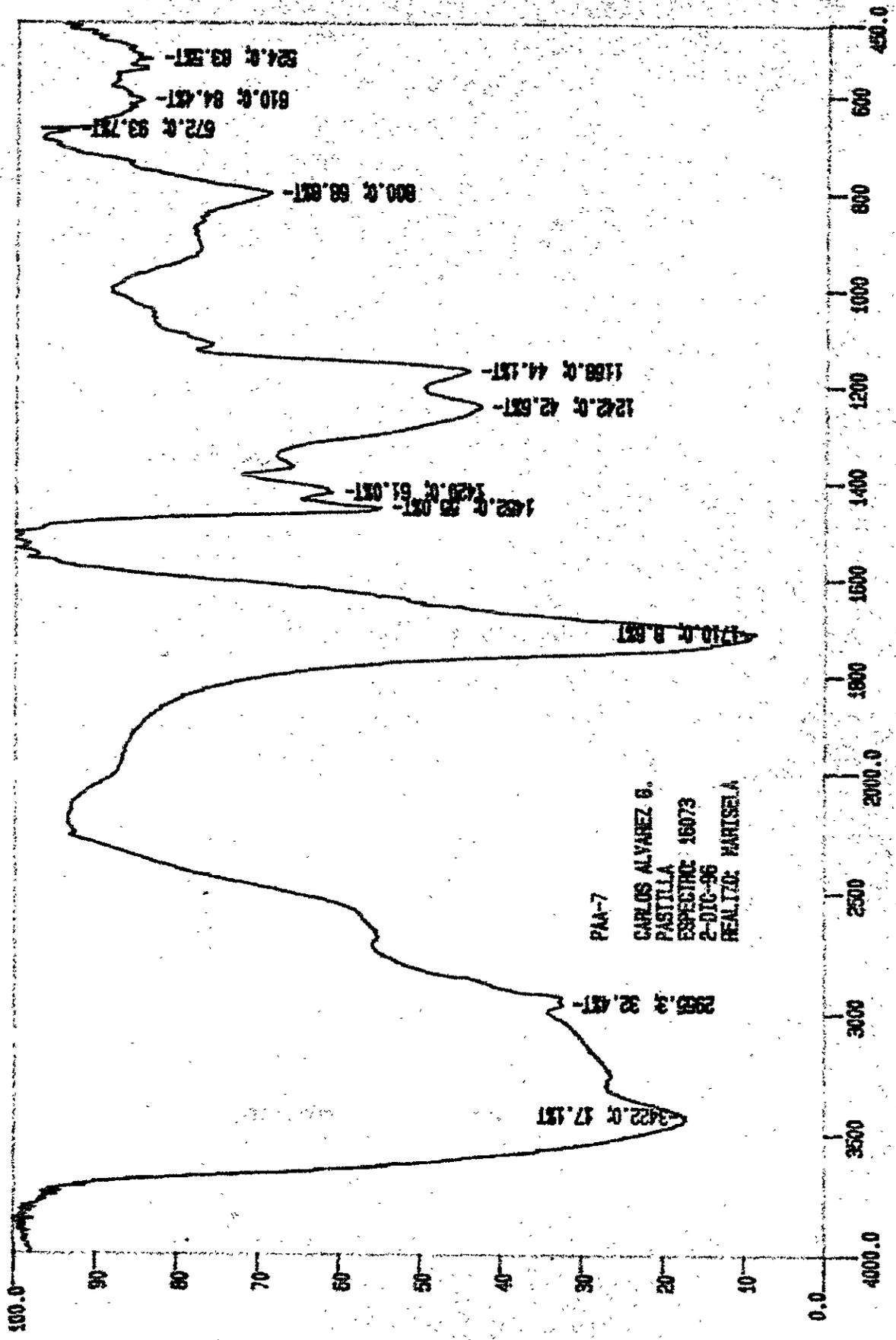
DISOLVENT	AGENTE TRANSF.	AGUA	INICIADOR	MONOMER	TEMP	CONVERSIO	FASES
g	G	g	G	g	°C	N %	
41.0	1.57	106.0	2.000	43.460	70	65.00±1.5 0	L/L
41.0	4.39	106.0	2.000	43.460	70	65.00±1.75	L/L
41.0	7.02	106.0	2.000	43.460	70	67.50±2.5 0	L/L

CARACTERIZACION DE POLI(ACIDO ACRILICO)

IDENTIFICACION POR ESPECTROSCOPIA

La gráfica 1 muestra el espectro entre 4000 y 450 cm^{-1} del poli(ácido acrílico) sintetizado por polimerización en solución. Se observan las bandas cercanas a 3420 cm^{-1} que pueden asociarse con estiramientos simétrico y asimétrico del agua. La banda en 2955 cm^{-1} que se asigna al estiramiento de un CH. La banda cercana a 2650 cm^{-1} se

considera como la vibración del grupo OH. La banda fuerte en 1710 cm^{-1} es la banda de estiramiento del grupo carbonilo (C=O). La banda 1452 cm^{-1} se debe al doblamiento del grupo CH_2 . Las bandas en 1420 y 1242 cm^{-1} se asocian con el acoplamiento entre el modo de doblamiento en el plano del grupo OH y el estiramiento del grupo C-O, ambos del grupo carboxilo COOH. (GRAFICA 1)



PAA-7
 CARLOS ALVAREZ G.
 PASTILLA
 ESPECTRO 16073
 2-DIC-96
 REALIZO: MARTISELA

1-43

DETERMINACION DE LA VISCOSIDAD INTRINSECA: se obtuvieron las viscosidades a diferentes temperaturas. (TABLA 6)

TABLA 6. VISCOSIDAD INTRINSECA DE POLI(ACIDO ACRILICO), dL/g

	[η] ₀		[η]
	1,4-dioxano @ 30°C	NaBr 1.5 N @ 15°C	NaBr 0.1M @ 25°C
PS-8	0.515	----	0.665
PS-11	0.170	----	0.347
PS-13	0.280	----	0.299
PS-12	0.130	----	0.179
PS-19	----	0.071	0.176
PS-18	----	0.039	0.168
PS-17	0.098	0.067	0.112
PS-5	0.098	----	0.103

Determinación del peso molecular: los valores de la constante de proporcionalidad (K) y la constante (a) de la ecuación Mark-Houwink ($[\eta]=KM^a$) tomadas de las referencias de Okamoto y Brandrup:

DISOLVENTE	Kx10 ⁴ dL/g	a	TEMPERATURA °C
1,4-dioxano	8.50	0.500	30
NaBr 1.5M	12.40	0.500	15
NaBr 0.1M	3.12	0.755	25

Con estos valores donde el 1,4-dioxano a 30°C y la solución acuosa de NaBr 1.5M a 15°C actúan como disolventes theta y la solución acuosa de NaBr 0.1M como disolvente no-theta, se calcularon los pesos moleculares. Los resultados se muestran en la Tabla 7.

TABLA 7. PESOS MOLECULARES DE POLI(ACIDO ACRILICO), g/mol

	1,4-dioxano@ 30°C	NaBr 1.5M @ 15°C	NaBr 0.1M @ 25°C
PS-8	369,000	----	25,700
PS-11	40,000	----	10,800
PS-13	108,000	----	8,870
PS-12	23,300	----	4,520
PS-19	----	3,290	4,410
PS-18	----	1,041	4,140
PS-17	13,400	2,900	2,410
PS-5	13,400	----	2,170

La tabla 8 muestra los valores de pesos moleculares obtenidos de los líquidos de cementos comerciales.

TABLA 8. Pesos moleculares de cementos comerciales.

	1,4- dioxano @ 30 °C	NaBr @ 25 °C
DURELON	39 600	42
HARVARD	18600	29
S.S. WHITE	----	106
PROTHOPLAST	----	46
PCA	----	5.590

DISCUSSION

POLIMERIZACION EN SOLUCION

Las tablas 6 y 7 muestran los valores obtenidos de viscosidad intrínseca y pesos moleculares viscosimétricos de los polímeros designados como PS donde se observan pesos moleculares que se encuentran entre 25,000 y 3,000 en soluciones acuosas de NaBr que es uno de los objetivos particulares de este proyecto.

CARACTERIZACION DE POLI(ACIDO ACRILICO)

IDENTIFICACION POR EPECTROSCOPIA

La gráfica 1 muestra el espectro de PAA. Se aprecian las bandas características en 2955cm^{-1} (estiramiento de CH_2), 2614cm^{-1} (ubicación del grupo OH-, típico del enlace de hidrógeno del ácido carboxílico), 1710cm^{-1} (estiramiento característico de C=O), 1452 y 1420cm^{-1} (vibraciones tipo tijera y de flexión del CH_2 y CHCO), 1242cm^{-1} (acoplamiento entre el doblamiento en el plano del grupo OH- y el estiramiento del CO del ácido carboxílico), 1168cm^{-1} (estiramiento del CO de grupos cercanos al carbonilo), y en 800cm^{-1} ($-\text{CH}=\text{CH}_2$, posiblemente monómero residual). Monjol indica que las dos formas estereoregulares de PAA pueden distinguirse mediante sus espectros infrarrojos; la forma isotáctica presenta una banda en 935cm^{-1} y dos bandas de igual intensidad en 1270 y 1215cm^{-1} . La forma atáctica tiene una banda en 124cm^{-1} . En la figura no se detectó la banda 1215cm^{-1} .

VISCOSIMETRIA Y PESO MOLECULAR

La tabla 6 muestra los valores de viscosidad intrínseca donde se aprecia que los polímeros sintetizados vía solución presentan bajos valores de viscosidad intrínseca en 1,4-dioxano y en NaBr 0.1M, por otra parte, $\alpha\eta$ es mayor que la unidad en 1,4-dioxano y en NaBr 1.5M. Esto lleva a pensar que a bajos pesos moleculares el fenómeno de agregación no es muy drástico o bien, no se presenta.

CONCLUSION

De acuerdo con los resultados obtenidos en esta investigación, podemos concluir que siguiendo la metodología y técnicas propuestas por Crisp, es posible obtener la molécula de poli(ácido acrílico) para elaborar los cementos de ionómero de vidrio y carboxilato de zinc.

El rango de pesos moleculares (1.141 hasta 369000) del poli(ácido acrílico) obtenidos por viscosimetría utilizando 1,4-dioxano, NaBr 1.5 y NaBr 0.1M, fue muy amplio debido a que las condiciones de obtención del poli(ácido acrílico) fueron muy variables; ocasionadas por diferencias en: tiempos de adición de los reactivos, presión de nitrógeno, temperatura y duración de la reacción.

A pesar de todas estas alteraciones podemos concluir que es posible desarrollar la molécula de poli(ácido acrílico) con la finalidad de elaborar un líquido para cementos de uso dental con pesos moleculares adecuados, ya que varios de éstos, corresponden a los obtenidos por los líquidos de los cementos comerciales.

BIBLIOGRAFIA

ASTM-D2857-87: *Standard Practice for Diluted Solution Viscosity of Polymers*, Philadelphia, 1993.

Bellido J., *Macromoléculas*, Dirección General de Publicaciones UNAM, México 1981.

Braden et. Al., *Polymeric Dental Materials*, Editorial Springer, Alemania 1997.

Brandrup J., E. Immergut Editors, *Polymer Handbook*, Sección N-1, J. Wiley & Sons, Nueva York, 1975.

Crisp S., B.E. Kant, B.G. Lewis, A.J. Ferner, A.D. Wilson, *Journal Dent. Res*, 59,(6), 1055-1063, 1980.

Enciclopedia Microsoft (R) Encarta (R) 97 (c) 1993-1996 Microsoft Corporation.

Enc. Polym. Sci. And Eng, 1985.

Guzmán H. J., *Biomateriales Odontológicos*, Cat Editores Ltda. Pág. 170-178. Colombia 1990.

Leyva del Barrio J.M., *MATERIALES EN Odontología. Fundamentos biológicos, diagnósticos biofisicos y fisicoquímicos*, Ediciones Avances, Madrid 1996.

Lin-Vien D., N. Cothup, W. Fateley, J. Grasselli. *The handbook of IR and Renon Characteristic Frequencies of Organic Molecules*; Cap 9, Academic Press Inc, Nueva York, 1991.

Molyneux. P., *Synthetic Polymers In water: A Comprehensive Treatise*. Vol Franks.; cap. 1-3. F. Ed. Plenum Press, Nueva York 1975.

Monjol P., *C.R. Acad. Sci. Ser. C.*, 267,1021, 1968.

Okamoto H., Nakajima H., Wada Y., *J. Polym. Sci: Polym Phys. Ed.*, 12, 1035-1052. 1974.

Skinner P. *La ciencia de los Materiales Dentales*, Editorial Interamericana, *Décima edición*. México, 1988.

Skoog D. A., West D.M., *Análisis Instrumental*, Editorial Interamericana, cap. 8, *segunda edición*; México 1984.

Smith B.G.N., Wright P.S., Brown D. *The Clinical Handling of Dental Materials*, *Second Edition*.