



**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN POLIÁCIDO BASADO EN ÁCIDO
ACRÍLICO, N-VINILPIRROLIDONA Y ÁCIDO SÓRBICO COMO
COMPONENTE LÍQUIDO DE UN CEMENTO DENTAL**

**GABRIEL ANDERSON CEBALLOS OLMOS
HENRY ALEXÁNDER BALCÁZAR PÁEZ**

**UNIVERSIDAD ESCUELA COLOMBIANA DE CARRERAS INDUSTRIALES
FACULTAD INGENIERÍA
INGENIERÍA MECÁNICA
BOGOTÁ
2018**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN POLIÁCIDO BASADO EN ÁCIDO
ACRÍLICO, N-VINILPIRROLIDONA Y ÁCIDO SÓRBICO COMO
COMPONENTE LÍQUIDO DE UN CEMENTO DENTAL**

**GABRIEL ANDERSON CEBALLOS OLMOS
HENRY ALEXÁNDER BALCÁZAR PÁEZ**

**Trabajo de grado como requisito parcial para optar al título de:
Ingeniero Mecánico**

Director:

SERGIO PLAZAS JIMENEZ

Ing. Químico – Esp. HSEQ

Codirector

LEONARDO PACHECO LONDOÑO

PhD. QUÍMICA

Línea de investigación:

Materiales y Procesos de manufactura

Grupo de Investigación:

Diseño Mecánico y Materiales GIDMyM

**UNIVERSIDAD ECCI
FACULTAD INGENIERÍA
INGENIERÍA MECÁNICA
BOGOTÁ**

2018

Este logro de nuestras vidas, es solo una meta más de todos los que están por venir, en los cuales hemos sido apoyados por diferentes personas que han cumplido papeles en nuestras vidas, sirviendo como apoyo para superar cada etapa, y a quienes nunca nos faltaron con su voto de confianza incondicional y palabras de aliento, es por ello les dedicamos este triunfo por haber confiado, les agradecemos el estar ahí para

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos por su gran colaboración y dedicación a la Ing. Sandra Patricia Romero, al Ing. Sergio Plazas Jiménez por brindarnos sus conocimientos, a la Ing. Mónica Ballén por facilitarnos el laboratorio de química y sus respectivos implementos, a los ingenieros Yuber Tiusaba y Marcela Aguilar por sus conocimientos con el equipo SEM, al Ing. Andrés Guevara por su colaboración en el laboratorio de materiales, al PhD. Leonardo Pacheco por brindarnos sus conocimientos en la parte química.

A la universidad ECCI por otorgar los recursos tanto financieros, equipos y todo lo implicado para la realización de este trabajo de investigación.

A Dios por permitirnos lograr nuestros objetivos, a nuestros Padres, hermanos, y a todas las personas que nos apoyaron y ayudaron para el cumplimiento de este proyecto

RESUMEN

En este trabajo se presenta la síntesis y caracterización de un poliácido, para uso como componente líquido de un cemento dental, teniendo como materia prima los monómeros de ácido acrílico (AA), ácido sórbico (AS), N-vinilpirrolidona (NVP), ácido itacónico (AI) y agua desionizada. Utilizando en la polimerización como iniciador persulfato de amonio en concentraciones de 0.3% wt y 0.5% wt manteniendo una relación molar de 8:1:1.

El Poliácido obtenido se caracterizó mediante las técnicas de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) la cual por medio de un espectro permite analizar los grupos funcionales (enlaces dobles de carbono) después de la polimerización por adición, la técnica de cromatografía por exclusión de tamaños (HPLC) que permitió identificar las diferentes fracciones relativas al tamaño molecular, el cual está asociado con las propiedades de resistencia mecánica y la técnica de viscosidad que presentan un comportamiento directamente proporcional.

El poliácido obtenido de la polimerización fue comparado con el poliácido que se usa actualmente en el mercado conocido como cemento de ionómero de vidrio (GIC) de restauración Fuji II convencional, el cual también fue caracterizado con las técnicas usadas en esta investigación. Los poliácidos resultantes de la combinación AA-AS-NVP y Fuji II; se mezclaron con el componente sólido del GIC comercial para formar el cemento dental y se caracterizaron en cuanto a resistencia mecánica a compresión, siguiendo los lineamientos establecidos en la norma ISO 9917-1:2003; la superficie de fractura obtenida fue evaluada mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).

Los resultados muestran que el Poliácido AA-AS-NVP con concentración a 0.5% Wt mostro los mejores resultados una alta viscosidad y peso molecular y al mezclado con el ionómero de vidrio fuji II, obtuvo mejor resistencia a la compresión en comparación a las demás muestras, lo que se pudo apreciar en SEM un ancho de grieta menor, esto se atribuyó al uso de la NVP en la polimerización mejorando las propiedades mecánicas del poliácido.

Palabras Claves: Ionómero de vidrio, terpolimero, cementos dentales, polimerización.

ABSTRACT

This paper presents the synthesis and characterization of a polyester, for use as a liquid component of dental cement, having as monomers acrylic acid (AA), sorbic acid (AS), N-vinylpyrrolidone (NVP), itaconic acid (AI) and deionized water. Using ammonium persulfate initiator in the polymerization at concentrations of 0.3% wt and 0.5% wt, maintaining a molar ratio of 8: 1: 1.

The obtained Polyacid was characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) techniques which, by means of a spectrum, allows to analyze the functional groups (carbon double bonds) after the addition polymerization, the exclusion chromatography technique. sizes (HPLC) that allowed to identify the different fractions related to the molecular size, which is associated with the properties of mechanical resistance and the viscosity technique that present a directly proportional behavior.

The polyacid obtained from the polymerization was compared with the polyacid that is currently used in the market known as glass ionomer cement (GIC) of conventional Fuji II restoration, which was also identified with the techniques used in this investigation. The polyacids resulting from the combination AA-AS-NVP and Fuji II; they were mixed with the solid component of the commercial GIC to form the dental cement and were characterized in terms of mechanical compression mechanics, following the guidelines established in ISO 9917-1: 2003; the fracture surface combined by scanning electron microscopy (SEM).

The results show that the Polyacid AA-AS-NVP was concentrated in 0.5% by weight and mixed with the glass ionomer fuji II, obtained better compressive strength in comparison with the other samples, which can be seen in SEM a smaller crack width, this is attributed to the use of NVP in the polymerization improving the mechanical properties of the polyacid.

Key Words: Glass ionomer, terpolymer, dental cements, polymerization.

LISTA DE ABREVIATURAS

NVP: N-vinilpirrolidona.

AI: Ácido itacónico.

AA: Ácido acrílico.

AS: Ácido sórbico.

PA: Persulfato de amonio.

FTIR: Espectroscopia infrarroja transformada de Fourier.

GIC: (Glass Ionomer Cements) Cementos de ionómero de vidrio.

SEM: Microscopía electrónica de barrido.

HPLC- GPC: Técnica de cromatografía líquida de alta resolución y permeabilidad.

Wt%: Porcentaje de peso.

C=C: Grupo funcional doble enlace Carbono – Carbono.

C=O: Grupo funcional carbonilo enlace Carbono – Oxígeno.

TABLA DE CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS	4
RESUMEN.....	5
ABSTRACT.....	6
LISTA DE ABREVIATURAS	7
TABLA DE CONTENIDO.....	8
LISTA DE ILUSTRACIONES.....	11
LISTA DE TABLAS	13
INTRODUCCIÓN	14
1. MARCO TEÓRICO	19
1.1. Materiales restaurativos dentales	19
1.2. Materiales restauradores dentales poliméricos.....	20
1.2.1. Amalgama dental.....	20
1.2.2. Cemento de ionómero de vidrio (GIC).....	21
1.3. Monómeros para síntesis del poliácido	23
1.3.1. Ácidos Carboxílicos:	23
1.3.2. Ácido Acrílico:	24
1.3.3. Ácido Sórbico.....	24
1.3.4. Ácido Itacónico	25
1.3.5. Las Amidas	26
1.3.6. N-Vinilpirrolidona:.....	27
1.3.7. Relación molar experimental.....	28
1.4. Polímeros	30
1.4.1. Propiedades de los polímeros	31
1.5. Polimerización.....	31
1.5.1. Etapas generales en una reacción de polimerización	32
1.5.2. Aspectos generales en la polimerización.....	35
1.5.2.1. Estructura espacial	35
1.5.2.2. Peso molecular	36
1.5.2.3. Peso molecular promedio.....	36

1.5.2.4.	Peso molecular promedio numérico	36
1.5.2.5.	Peso molecular promedio másico o peso	37
1.6.	Técnica de destilación al vacío	37
1.7.	Tipos de polimerización	38
1.7.1.	Polimerización por adición	38
1.7.2.	Polimerización por condensación	39
1.8.	Técnicas instrumentales de caracterización de polímeros	40
1.8.1.	Propiedades químicas	41
1.8.1.1.	Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier	41
1.8.1.2.	SEM, Microscopía Electrónica De Barrido	42
1.8.2.	Propiedades mecánicas	43
1.8.2.1.	Ensayo de compresión	43
1.8.3.	Reológicas	43
1.8.3.1.	Cromatografía de exclusión de tamaños- líquida de alta resolución y permeabilidad (HPLC-GPC)	44
1.8.3.2.	Viscosidad de polímeros prueba de reología	46
2.	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	47
2.1.	Materiales y métodos	47
2.2.	Síntesis y caracterización	48
2.2.1.	Primera Etapa Síntesis del polímero	48
2.2.2.	Segunda Etapa Purificación de los Poliácidos.	50
2.2.3.	Tercera Etapa Caracterización	51
3.	RESULTADOS Y ANÁLISIS	53
3.	Muestras de poliácidos obtenidos	53
3.1.	Cromatografía líquida de alta resolución y permeabilidad (HPLC-GPC)	57
3.2.	Ensayo de compresión	59
3.2.1.	Pruebas con envejecimiento	61
3.3.	Ensayo Microscopio electrónico de barrido-SEM	63
4.1.	Caracterización viscosidad	72
4.	CONCLUSIONES	74
5.	RECOMENDACIONES	76

6.	BIBLIOGRAFÍA	77
7.	ANEXOS	80
7.1.	ANEXO 1. Ilustraciones Pruebas De Compresión Sin Envejecer.....	80
7.2.	ANEXO 2. Pruebas compresión con envejecimiento	85
7.3.	ANEXO 3. Peso Molecular.....	88
7.4.	ANEXO 4: Infrarrojo por transformada de Fourier	89
7.5.	ANEXO 5: Fotografías SEM	89

LISTA DE ILUSTRACIONES

Ilustración 1. Equipo utilizado para preparar Homopolímeros y copolímeros de ácido acrílico.....	17
Ilustración 2 Clases de materiales restauradores dentales.....	19
Ilustración 3 Propiedades físicas utilizadas para caracterizar materiales poliméricos.....	20
Ilustración 4 Línea de tiempo GIC y materiales de restauración compuestos.....	21
Ilustración 5 Proceso de elaboración GIC.....	22
Ilustración 6 . Estructura del Grupo Carboxilo.....	23
Ilustración 7 Formula Estructural del Ácido Acrílico.....	24
Ilustración 8. Formula Estructural ácido sórbico.....	25
Ilustración 9 . Formula Estructural Ácido itacónico.....	26
Ilustración 10. Formula General Amidas.....	27
Ilustración 11. Formula Estructural N-Vinilpirrolidona.....	27
Ilustración 12 Estructura de metacrilato de metilo.....	30
Ilustración 13 Representación polimerización.....	34
Ilustración 14 Montaje para destilación Universidad ECCI.....	38
Ilustración 15 Equipo FTIR universidad ECCI.....	42
Ilustración 16 Equipo SEM.....	42
Ilustración 17. Maquina Universal, universidad ECCI.....	43
Ilustración 18 Grafica SEC, número de moléculas vs tiempo (mathias, 2016).....	45
Ilustración 19 Grafica SEC, número de moléculas vs peso molecular (mathias, 2016).....	45
Ilustración 20 .Representación de un viscosímetro de placas paralelas.....	47
Ilustración 21. Reactor de Polimerización.....	48
Ilustración 22 Diseño Experimental.....	50
Ilustración 23. Montaje para remover monómeros residuales.....	51
Ilustración 24. Terpolimero deshidratado lavado final.....	54
Ilustración 25. Terpolimero Final ya Envasado.....	55
Ilustración 26. Caracterización Fracción Peso Molecular AA-AI-NVP y Fuji II.....	58
Ilustración 27. Caracterización Fracción Peso Molecular AA-AS-NVP y Fuji II.....	58
Ilustración 28. Promedios de esfuerzos máximos.....	61
Ilustración 29. Promedios de esfuerzos máximos envejecidos.....	62
Ilustración 30. Curva de Esfuerzo deformación AA-AS-NVP.....	63
Ilustración 31. Superficie de fractura de cementos.....	64
Ilustración 32. Superficie microestructural de los cementos AA-AS-NVP.....	65
Ilustración 33. Superficie de fractura de los cementos Envejecidos.....	66
Ilustración 34 Posible estructura de poliácido AA+AS+NVP.....	67
Ilustración 35 Posible estructura de poliácido AA+AI+NVP.....	67
Ilustración 36 Estructura Química de los Monómeros.....	68
Ilustración 37 Espectros monómeros.....	69
Ilustración 38. Espectro comparativa AA-NVP-AS.....	69
Ilustración 39. Espectro comparativa AA-AI-NVP.....	70

Ilustración 40. Espectros poliácidos sinterizados y poliácido Fuji II.....	71
Ilustración 41. Detalle Fuji y terpolímero AA-AS-NVP	72
Ilustración 42 Comparativo viscosidad.....	73
Ilustración 43. Muestras de compresión AA-AI-NVP Con Agente de Transferencia (10ml 2-Propanol).....	81
Ilustración 44.Muestras de compresión AA-AI-NVP sin Agente de Transferencia.....	82
Ilustración 45. Muestras de compresión AA-AS-NVP 0.3% wt Persulfato de Amonio.....	83
Ilustración 46 Muestras de compresión AA-AS-NVP 0.5% Wt Persulfato de Amonio.....	84
Ilustración 47. AA-AS-NVP con 0.3 Wt% de Persulfato de Amonio Envejecida.	85
Ilustración 48 .AA-AS-NVP 0.5 wt% de Persulfato de amonio envejecida.	86
Ilustración 49. Fuji II Envejecida.....	87
Ilustración 50 Peso Molecular Terpolímeros Y Fuji II.	88
Ilustración 51. Infrarrojo por transformada de Fourier AA-AS-NVP y Fuji II	89
Ilustración 52 Muestras SEM.....	90

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades mecánicas típicas de Ionómeros de vidrio y sus resinas compuestas	23
Tabla 2. Información Fisicoquímica del Ácido Acrílico.	24
Tabla 3. Información Fisicoquímica del ácido sórbico.....	25
Tabla 4. Información Fisicoquímica del Ácido Itacónico.....	26
Tabla 5. Propiedades N-Vinilpirrolidona.....	28
Tabla 6. Viscosidad de Poliácidos modificados con NVP.....	29
Tabla 7. Propiedades Mecánicas cementos modificados con NVP.	29
Tabla 8. Esquemas de materiales poliméricos con estructura espacial lineal (a), ramificada (b) y de cadenas cruzadas (c)	36
Tabla 9 Algunos polímeros de adición (L G Wade, 2011)	39
Tabla 10 .Algunos polímeros de Condensación. (Marcilla, 2013)	40
Tabla 11. Variables y Constantes De la síntesis AA-AS-NVP.....	49
Tabla 12. Variables y Constantes De la síntesis AA-AI-NVP.....	49
Tabla 13 Parámetros de compresión ionómero de vidrio.....	52
Tabla 14. Diferencias de Peso AA-AI-NVP con Agente Transferencia.	54
Tabla 15. Diferencias de Peso AA-AI-NVP sin Agente Transferencia	55
Tabla 16. Diferencias de Peso AA-AS-NVP 0.3Wt% Persulfato.....	56
Tabla 17. Diferencias de Peso AA-AS-NVP 0.5Wt% Persulfato.....	57
Tabla 19. Muestras y sus esfuerzos máximos promedios.	60
Tabla 20. Muestras Envejecidas y sus Esfuerzos Máximos Promedios	62

INTRODUCCIÓN

La odontología de restauración hace alusión a diversos tratamientos implementados para dar una solución a los diferentes problemas de salud oral, logrando restablecer la funcionalidad y estética de la boca, estos procesos comúnmente son desarrollados por dentistas sin tener una especialización específica, dentro de los procesos realizados para este fin se identifican: empastes dentales, la adhesión dental, ortodoncia, puentes dentales, dentaduras, procedimientos orales y maxilofaciales.

Los adhesivos dentales son resinas compuestas que poseen la cualidad de pegarse a la superficie de los dientes, teniendo la finalidad de ser usados como restauradores, incluyendo los dientes que presentan astillamiento o fisura pueden ser tratados con esta metodología. Los empastes dentales buscan reparar la estructura del diente usados básicamente como material de relleno inicialmente se utilizaban materiales como oro y amalgamas, los cuales han sido remplazados por compuestos de ionómero de vidrio éstos tienen una mejor presentación estética y biocompatibilidad con el diente, sin embargo, su costo tiende a ser más elevado en comparación de la amalgama. (SANITAS, Octubre 2015)

El cemento de ionómero de vidrio está compuesto por una parte líquida y una parte sólida, el elemento líquido es formado a partir de ácidos policarboxílicos obteniendo como resultado un poliácido que se mezcla al integrante sólido un vidrio básico, esta reacción forma un ácido-base que conforman una polisal (Rahman, Ghazali, Bakar, & Masudi, 2017)

Los cementos de ionómeros de vidrio cuentan con propiedades anti-bacteriales debido a la liberación de iones flúor los cuales se encuentran presentes en el componente sólido (polvo de ionómero de vidrio sílice calcio-fluor), tiene un similar coeficiente de dilatación térmica al presentado en el esmalte de los dientes, posee buena adherencia a la dentina debido a una unión química que existe con esta, presenta buena compatibilidad y baja toxicidad; además en su composición tiene flúor, calcio que ayudan en las propiedades de los dientes. (Combe, 1990)

Los beneficios de la N-vinilpirrolidona, sobre las propiedades de los cementos convencionales de ionómeros de vidrio, produce un mejoramiento en cuanto propiedades

mecánicas, superficiales, resistencia al esfuerzo cortante y la resistencia de unión del cemento de ionómeros de vidrio a la dentina. (Yamazaki, Brantley, Culbertson, Seghi, & Schricker, 2005)

En Bogotá las entidades promotoras de salud que utilizan la amalgama (la cual contiene mercurio, estaño, zinc) como un restaurador dental se ven obligados a eliminar su uso progresivamente teniendo como plazo el año 2018 para completar la transición, acción planteada dentro del programa Salud libre de mercurio en 2020 de la OMS y establecido en la resolución 159 de 2015 de la secretaria de Salud.

Algunos efectos que se han observado en el organismo humano a causa del mercurio son: trastornos neurológicos y de comportamiento, tras la inhalación de vapor de mercurio. Algunos síntomas son: ansiedad, temblores, irritabilidad, insomnio, pérdida de la memoria, afecciones en el sistema neuromuscular, dolor de cabeza, fatiga, alergia a los alimentos. (GARCÍA, 2015)

Este proyecto pretende sintetizar un terpolimero a base de ácido acrílico (AA) N-vinilpirrolidona (NVP) y ácido sórbico (AS), por el método de polimerización por radicales libres. Las modificaciones con NVP ofrecen mejoras sobre la resistencia. (Moshaverinia et al., 2009)

Los Objetivos Específicos Fueron:

- Sintetizar un terpolimero basado en ácido acrílico, N-Vinilpirrolidona y ácido sórbico tomando como referente combinaciones reportadas en literatura científica.
- Caracterizar las combinaciones de terpolímero sintetizadas en cuanto a su peso molecular.
- Caracterizar las combinaciones de terpolímero en cuanto espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier FTIR.
- Caracterizar las combinaciones de terpolímero en cuanto su Viscosidad.

ANTECEDENTES

Investigaciones han explorado rutas para mejorar los cementos de ionómero de vidrio GIC convencionales basados en copolímeros con ácido acrílico (AA) que han permitido mayor disponibilidad de grupos ácidos para la formación de puentes salinos. La primera síntesis data del año de 1967 en un laboratorio británico por Wilson y Kent (A. Khan, 2013).

Una alternativa para mejorar las propiedades mecánicas del cemento de ionómero de vidrio es la producción de un material compuesto de ionómero de vidrio y resina; pero este nuevo material presenta desventajas frente al GIC convencional porque puede causar irritaciones de la pulpa dental, y presentar efectos secundarios como citotoxicidad y caries (C.A. Costa, 2003)

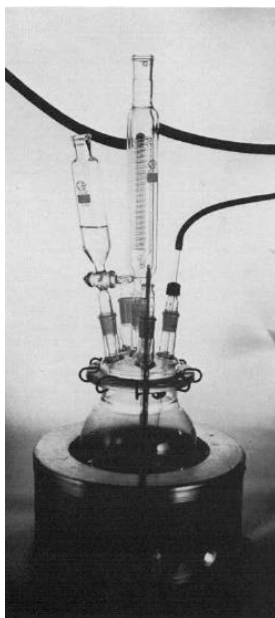
Resultados han demostrado que el uso de N-vinilpirrolidona (NVP), a bajos niveles, modifica los copolímeros de ácido acrílico y permiten tener mejor capacidad de mezcla del poliácido con el vidrio de ionómero junto a propiedades mecánicas mejoradas. (Culbertson., August 2005). En el primer artículo de Wilson y Kent (STEPHEN CRISP, June 1980) para la formulación de cementos dentales, estipula que los cementos de ionómero de vidrio requieren ácido Polialquenoato de al menos 50% concentración para maximizar sus propiedades mecánicas, los ácidos poli(acrílicos), soluciones ácidas no son adecuadas ya que tienen una viscosidad demasiado alta y con tendencia a gelificar cuando se preparó al 50% de concentración. Sin embargo, ciertos copolímeros de ácidos acrílicos dan soluciones que son estables al 50% de concentración. concluyendo que se debe observar que los copolímeros de ácido acrílico y ciertos ácidos alquenoicos, no son indefinidamente estables en agua desionizada. las polimerizaciones se llevaron a cabo en una base tipo de brida, de fondo redondo Matraz equipado con un agitador, reflujo Condensador, termómetro, entrada de gas y un embudo de goteo. (STEPHEN CRISP, June 1980)

Dentro de los trabajos realizados para la síntesis de un poliácido generalmente se usa la polimerización por radicales libres en una solución acuosa usando un iniciador y un agente de transferencia (Crisp, Kent, Lewis, Ferner, & Wilson, 1980), para este proceso las

polimerizaciones se llevaron a cabo en una base tipo de brida, de fondo redondo Matraz equipado con un agitador, reflujo Condensador, termómetro, entrada de gas y un embudo de goteo, un balón de cinco bocas como se visualiza en la Ilustración 1. Ilustración 1

Durante 30 minutos se drena con nitrógeno para desplazar el oxígeno, controlando la temperatura en un rango de 80-100 °C, y manteniendo un vacío constante de 200 mmHg.

La NVP en combinación a los poliácidos puede mejorar las propiedades de los cementos de ionómeros de vidrio como la adherencia y fuerza de unión al diente (Alireza Moshaverinia, May 2009), también presentan incremento en la resistencia mecánica a la compresión.



*Ilustración 1. Equipo utilizado para preparar Homopolímeros y copolímeros de ácido acrílico.
(STEPHEN CRISP, June 1980)*

Para las síntesis del poliácido indican haber obtenido mejores resultados con la relación molar 8:1:1 la mezcla continuamente calentada a una temperatura de 98°C. (Moshaverinia et al., 2009). La síntesis de polvo de vidrio con el poliácido líquido se mezcló en una proporción de 2.7 gramos por 1 gramo del poliácido.

Se realizó pruebas de envejecimiento sumergiendo las probetas en agua destilada a 37 grados por una hora, 24 horas, una semana y un mes, donde posteriormente se realiza pruebas aplicando una fuerza cortante la cual genero mayor resistencia con el envejecimiento de 1 semana alcanzando un valor de 7.7 Mpa. (Alireza Moshaveriniaa, May 2009)

Los trabajos experimentales con NVP, demostraron que la viscosidad aumenta sí la concentración de ácido acrílico aumenta y la viscosidad disminuye a medida que aumenta la concentración de NVP; Se observó que la adición de bajos niveles de NVP mejora la mezcla entre el líquido y el vidrio polvo. (Yamazaki et al., 2005)

Además, la optimización de NVP en estos sistemas podrían producir polímeros con una resistencia al desgaste significativamente mejor que los materiales actualmente disponibles al mejorar en su resistencia mecánica a la compresión. (Yamazaki et al., 2005).

Los cementos de ionómero de vidrio se clasifican según su uso para restauraciones, prótesis, recubrimientos y reconstrucción, estos materiales ofrecen una mejora estética y química con respecto a la amalgama y restauradores de oro en cada uno de sus usos para dar solución a los problemas odontológicos.

1. MARCO TEÓRICO

1.1. Materiales restaurativos dentales

Los materiales dentales restaurativos incluyen materiales como metales nobles y básicos, aleaciones o amalgamas, cementos, compuestos, ionómeros de vidrio, cerámica, compuestos minerales, refractarios para fundición, ceras dentales, compuestos que toman impresiones, resinas base para dentaduras postizas, y otros materiales utilizados en operaciones de restauración dental ver Ilustración 2.

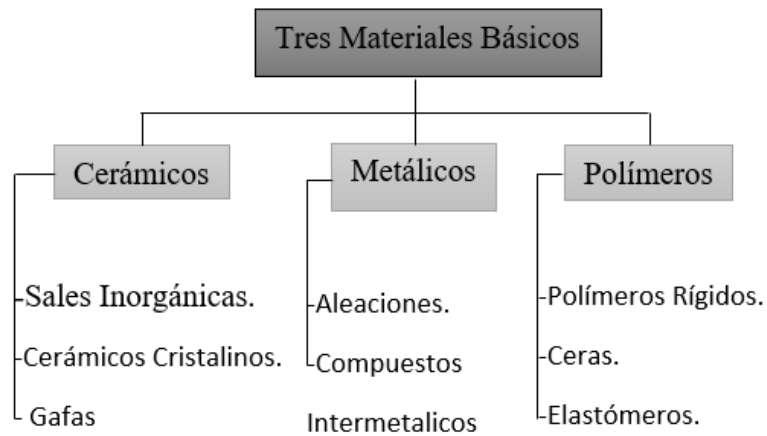


Ilustración 2 Clases de materiales restauradores dentales

(O'Brien, 2002)

La mayoría de los materiales restauradores se miden por medio de una serie de pruebas físicas, químicas o mecánicas como se muestra en la Ilustración 3 y como resultado de estas pruebas, se ajustan los estándares para controlar calidad de los materiales.

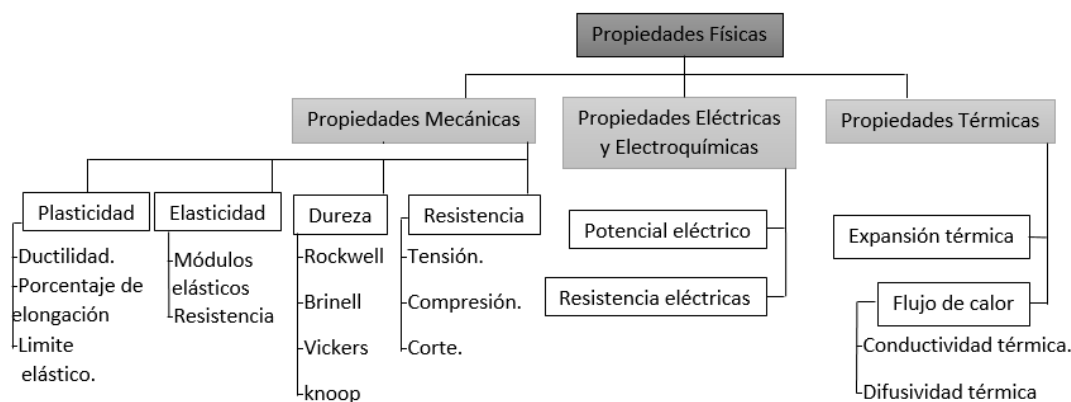


Ilustración 3 Propiedades físicas utilizadas para caracterizar materiales poliméricos

(O'Brien, 2002)

Las ciencias de interés principal para los materiales odontológicos se derivan de los tres campos científicos básicos: biología, química y física. La práctica de la odontología clínica depende no solo de una comprensión completa de las diversas técnicas aplicadas, sino también de una comprensión de los principios biológicos, químicos y físicos fundamentales que subyacen a las técnicas aplicadas. (Robert G. Craig, 2002).

1.2. Materiales restauradores dentales poliméricos.

Los polímeros se usan comúnmente para aplicaciones como restauradores de dientes, selladores, cementos, ortodoncia, mantenedores de espacio y elásticos, obturadores para paladar hendido, impresiones, restauraciones provisionales, materiales de relleno del conducto radicular, bases para dentaduras postizas y protectores atléticos de la boca. Esta clase de materiales poliméricos son formables, pueden hacerse translúcidos u opacos, bajos en densidad, bajos en dureza, y son malos conductores térmicos y de electricidad. (O'Brien, 2002).

1.2.1. Amalgama dental: La amalgama es un obturador o restaurador dental, usado en más de 100 años en la odontología, la tratarse de una aleación de mercurio, plata, oro, estaño, zinc o cobre, ha sido muy cuestionado por su composición dado que contiene

mercurio, es un material poco estético por su coloración gris, pero presenta grandes propiedades de maleabilidad, durabilidad, compatibilidad. (Mutis, Pinzón, & Castro, 2011)

1.2.2. Cemento de ionómero de vidrio (GIC)

Fue descubierto por Wilson y Kent en los años 60. Su uso como material de restauración dental es amplio ya que tiene características biocompatibles, presentando buena adhesión al diente; contiene fluoruro que libera propiedades anticariogénicas con buenas propiedades de sellado, al pasar el tiempo estos cementos han sido modificados para mejorar sus propiedades tanto químicas, físicas y mecánicas. Ver Ilustración 4 (STEPHEN CRISP, June 1980)

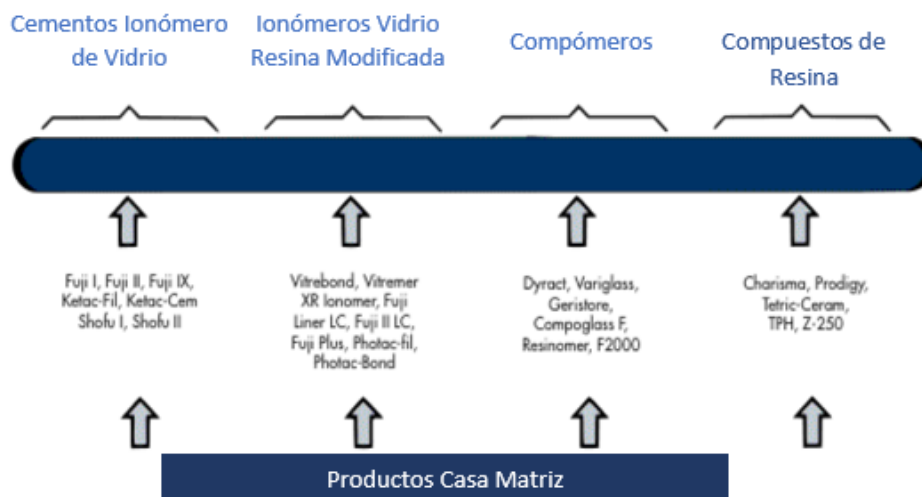


Ilustración 4 Línea de tiempo GIC y materiales de restauración compuestos. (O'Brien, 2002)

Para la preparación de cementos ionómero de vidrio, se realiza una mezcla entre un componente líquido, un poliácido en solución acuosa (basados en el ácido acrílico AA), generalmente por ácidos carboxílicos, que reacciona con un componente de vidrio en polvo (de flúor-aluminio-silicato) básico.

Cuando estos componentes se mezclan, se liberan iones de calcio, aluminio, sodio, flúor formando una matriz Polialquenoica ver Ilustración 5. Después de la mezcla hay un proceso de fraguado donde el cemento se endurece, en ese lapso se debe realizar la restauración dental. (O'Brien, 2002)

Estos son utilizados como materiales de obturación dental (es una restauración de algún diente que ha sido dañado por las caries dentales), y se clasifican según su tipo de utilización como modificaciones con resinas, de restauración, convencionales, restaurativas, selladores y reconstrucción. (MACCHI, 2007).

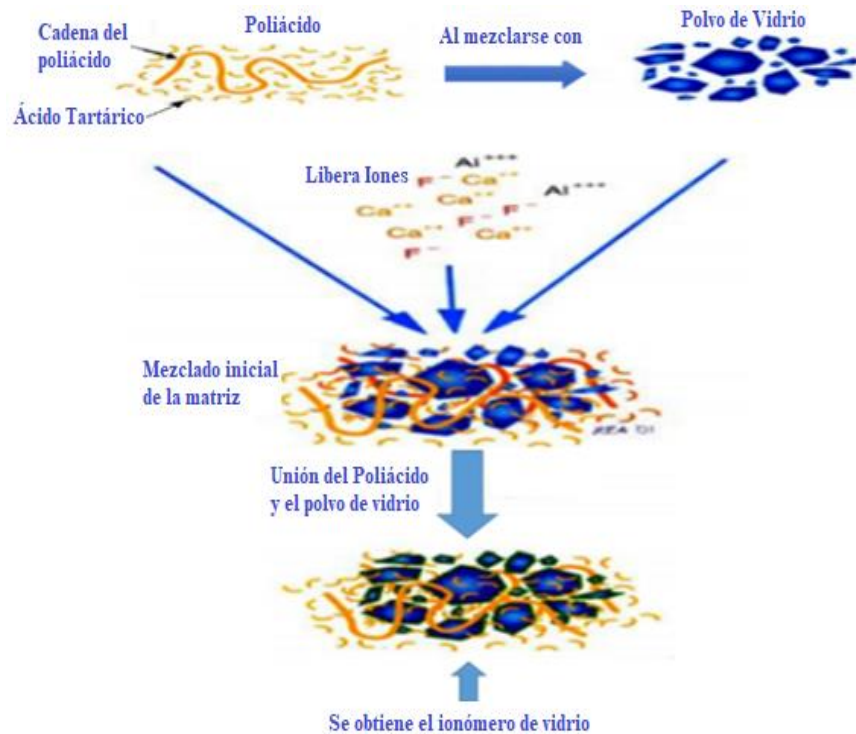


Ilustración 5 Proceso de elaboración GIC

(O'Brien, 2002)

Las propiedades físicas y químicas de los cementos varían dependiendo de los monómeros utilizados, las cantidades, su proceso de obtención, ya que se desea que este tenga una alta viscosidad, sin que su manipulación se vea afectada o su tiempo de fraguado disminuya; ya que al tener una mayor viscosidad mejorara características en cuanto a propiedades mecánicas, como se identifican en la Tabla 1 los valores de diferentes ensayos mecánicos a ionómeros de vidrio y resinas compuestas. (O'Brien, 2002)

El ítem de más relevancia son los rangos de la técnica resistencia a compresión del material de ionómero de vidrio convencional porque fue el que sé desarrollo en la elaboración de

este trabajo. A continuación, damos a conocer los monómeros utilizados en las polimerizaciones realizadas por este trabajo.

Clases de Material	Módulo a Flexión (Gpa)	Módulo a Tracción (Mpa)	Compresión (Mpa)	Resistencia Compresión diametral (Mpa)	Resistencia Cizallamiento (Mpa)
Ionómero de Vidrio Convencional	8	25	50-200	22-25	3-5
Ionómero de Vidrio Modificado con Resina	4	35-70	170-200	35-40	8-14
Compuesto de Resina Liberadora de Flúor	8	85	-	40	24
Compuesto de Resina	18	140	350	65-75	24-28

Tabla 1. Propiedades mecánicas típicas de Ionómeros de vidrio y sus resinas compuestas (O'Brien, 2002)

1.3. Monómeros para síntesis de polialquenoatos

1.3.1. Ácidos Carboxílicos: Los ácidos orgánicos comúnmente se conocen como ácidos carboxílicos ya que en su estructura posee un grupo -COOH , denominado grupo carboxilo o carboxílico conformado por un grupo carbonilo y otro hidroxilo. Ver Ilustración 6 (Hidalgo, 2015)

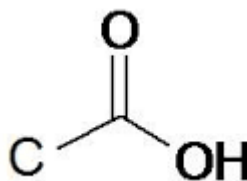


Ilustración 6. Estructura del Grupo Carboxilo

Los ácidos carboxílicos se nombran con la ayuda de la terminación -oico o -ico que se une al nombre del hidrocarburo de referencia y anteponiendo la palabra ácido. Ejemplo: Propano ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$) - Ácido propanoico ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOH}$) (Hidalgo, 2015)

1.3.2. **Ácido Acrílico:** Se trata del ácido carboxílico insaturado más simple, tiene un enlace doble y un grupo carboxilo unido a su C3, ver Ilustración 7. En su estado puro, es un líquido corrosivo, incoloro y de olor penetrante. Se puede mezclar con agua, alcoholes, éteres y cloroformo. Se produce a partir del propileo o propeno (H₂C=CH-CH₃). Ver Tabla 2 para conocer sus propiedades fisicoquímicas. (celanese, *Ácido Acrílico*, 2000)

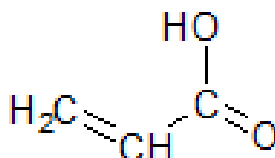


Ilustración 7 Formula Estructural del Ácido Acrílico.

El ácido acrílico tiene varias utilidades como farmacéutico, estética, plásticos, pintura, minería, detergentes. (celanese, *Ácido Acrílico*, 2000)

Información Fisicoquímica	
Punto de ebullición	141 °C (1013 hPa)
Densidad	1.05 g/cm ³ (20 °C)
Punto de inflamabilidad	46 °C
Temperatura de ignición	390 °C DIN 51794
Punto de fusión	13 °C
Valor de pH	2.1 (72.06 g/l, H ₂ O, 20 °C)
Solubilidad	1000 g/l
Peso Molar	72.06 g/mol

*Tabla 2. Información Fisicoquímica del Ácido Acrílico.
(MERCK, Is now Merck, 2018)*

1.3.3. **Ácido Sórbico:** El ácido sórbico, es un aditivo alimentario que se utiliza como conservante, es un ácido graso insaturado tiene función antimicrobiana y antifúngica, aumentando la vida útil de los alimentos. Las características del ácido sórbico le permiten

introducirlo en gran variedad de productos con un pH neutro, también es muy común el uso de sus sales (cálcicas, potásicas y sódicas) ya que son más solubles. Este ácido se puede obtener de forma natural extraído de las bayas del árbol azarollo o sintético. (MerckSór, 2018)

El ácido sórbico es un ácido dienico, esto significa que en su estructura química refleja dos instauraciones (dos enlaces C=C) como se refleja en la Ilustración 8 (F. B. Armstrong, 1982)

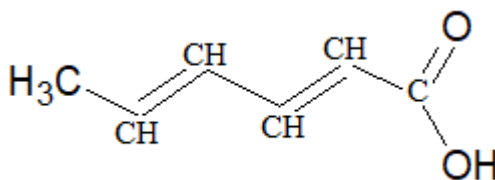


Ilustración 8. Formula Estructural ácido sórbico.

El ácido sórbico puede provocar irritación ocular grave y algunas vías respiratorias y contamina ligeramente el agua. (MerckSór, 2018) ver Tabla 3 para conocer sus propiedades fisicoquímicas.

Información Fisicoquímica	
Peso Molar	112.13 g/mol
Punto de Ebullición	160 - 260 °C
Densidad	1.2 g/cm ³ (20 °C)
Temperatura de Ignición	>130 °C
Punto de Fusión	120 - 150 °C
pH	3.3 (1.6 g/l, H ₂ O, 20 °C)
Densidad	650 kg/m ³
Solubilidad	1.6 g/l

Tabla 3. Información Fisicoquímica del ácido sórbico (MerckSór, 2018)

1.3.4. **Ácido Itacónico:** El ácido itacónico es un ácido saturado, al presentar un doble enlace de carbono-carbono en su estructura le proporciona características químicas activas, y facilidad para usarse para polimerizar, ver Ilustración 9.

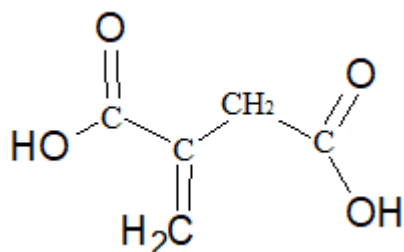


Ilustración 9 . Formula Estructural Ácido itacónico.

Una gran propiedad del ácido itacónico es que se puede solubilizar con agua, etanol y otros disolventes. Es una sustancia procedente de materias primas renovables, generalmente es empleado en pinturas para mejorar su calidad, en medicina, cosméticos, lubricantes, espesantes, herbicidas. (Gavilanes, 2017) ver Tabla 4 para conocer sus propiedades fisicoquímicas.

Información Fisicoquímica	
Peso Molar	130,1 g/mol
Pto. Ebullición	381 °C (1013 hPa)
Pto. de fusión	162 - 167 °C
Densidad	1,573 g/cm ³ (20 °C)
Solubilidad	83 g/l (20 °C)
pH	2 (10 g/l, H ₂ O, 20 °C)
Punto de ignición	430 °C

Tabla 4. Información Fisicoquímica del Ácido Itacónico
(VWR-ITA, 2018)

1.3.5. Las Amidas: Las amidas pueden considerarse como familia de los ácidos carboxílicos cuando en su estructura química el grupo OH es reemplazado por el grupo amino NH₂, ver Ilustración 10 la nomenclatura de las amidas se debe sustituir el Sufijo del ácido (oico-ico), por el sufijo Amida. (Merino, 1989)

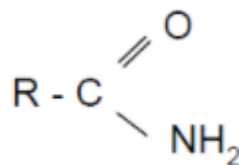


Ilustración 10. Formula General Amidas

(Merino, 1989)

Algunas amidas de interés como la xilocaína un anestésico local de bastante uso en odontología o algunos derivados de la anilina como lo es la acetanilida y el acetaminofén. (Merino, 1989). Uno de los monómeros utilizados en este proyecto en la sinterización de los terpolímeros, que pertenece al grupo amida es la N-vinilpirrolidona. (Merino, 1989)

1.3.6. N-Vinilpirrolidona: El uso de N-vinilpirrolidona (NVP) en el componente líquido del ionómero de vidrio mejora las propiedades mecánicas del cemento dental, pero este a su vez tiene propiedades como material tóxico categoría 2 de carcinogenicidad, después de polimerizarse pierde estas atribuciones de toxicidad, ver Tabla 5 para conocer sus propiedades fisicoquímicas. (Eur & Kga, 2007)

El grupo funcional de las amidas, contiene grupo CO un carbonilo, N un átomo de nitrógeno, y radicales orgánicos o átomos de hidrógeno como se ve en la Ilustración 11.

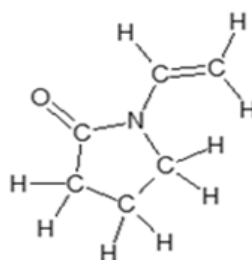


Ilustración 11. Formula Estructural N-Vinilpirrolidona.

Propiedades físicas y químicas básicas	
Estado físico	Líquido
Color	Incoloro
Olor	Característico
PH	9 – 10 a 100 g/l 20 °C
Punto de fusión	13 - 14 °C
Punto de ebullición	90 - 92 °C a 13 hPa
Punto de inflamación	95 °C
Inflamabilidad	Sólido, Gas
Densidad relativa	1,04 g/cm ³ a 20 °C
Solubilidad	52.1 g/l soluble en agua a 20 °C

*Tabla 5. Propiedades N-Vinilpirrolidona.
(Eur & Kгаа, 2007)*

1.3.7. Relación molar experimental

Dando la importancia de los GICS como material restaurativo dental, debido a sus propiedades como la adherencia al diente, liberación de fluoruro a largo plazo, que llega a impedir la caries recurrente, su biocompatibilidad, baja toxicidad, pero pocas propiedades mecánicas. (Tomoko Yamazaki, The measure of wear in N-vinyl pyrrolidinone (NVP) modified glass-ionomer cements, January 2005)

De acuerdo con la bibliografía, los estudios realizados a cementos de ionómero de vidrio modificados con N-vinilpirrolidona por Tomoko Yamazaki, Bill Culbertson, William Brantley, Robert Seghi y Scott Schricker, las cuales realizaron síntesis a poliácidos de ionómero de vidrio a diferentes relaciones molares, modificados con NVP para mejorar sus propiedades mecánicas y de desgaste, utilizando como monómeros principales ácido acrílico y ácido maleico. Los cuales fueron comparados con el ionómero de vidrio comercial Fuji IX. (Tomoko Yamazaki, The measure of wear in N-vinyl pyrrolidinone (NVP) modified glass-ionomer cements, January 2005)

Todos los polímeros que realizaron fueron purificados por disolución en metanol y precipitación en acetato de etilo, seguido de una deshidratación. Según los resultados obtenidos de la investigación por Yamazaki se encontró que para la relación molar de 8:1:1 presento después de su caracterización, una mayor viscosidad a comparación a las demás relaciones molares, determinando que en su estructura se encuentran macromoléculas de mayor peso molecular, ver Tabla 6 demostrando que al tener mayor peso molecular presenta las mejores propiedades mecánicas ver Tabla 7.

Viscosidad					
Polímero	cP	SD	M _w	M _n	M _w /M _n
8:1:1	129,24	3611,3	4,78x10 ⁴	1,81x10 ⁴	2,64
7:3:1	42,39	1581,3	4,98x10 ⁴	2,34x10 ⁴	2,13
6:4:2	13,41	424,5	3,18x10 ⁴	1,24x10 ⁴	2,56
5:5:3	9,01	218,5	3,79x10 ⁴	1,80x10 ⁴	2,1
Fuji IX	24,17	836,7	2,66x10 ⁴	8,78x10 ³	3,04

Tabla 6. Viscosidad de Poliácidos modificados con NVP

M_w- Peso molecular promedio, M_n- número de peso molecular promedio y SD- desviación estándar, cP-unidades de Centipoise. (Tomoko Yamazaki, The measure of wear in N-vinyl pyrrolidinone (NVP) modified glass-ionomer cements, January 2005)

polimero	CS (Mpa)	DTS (Mpa)	FS (Mpa)
8:1:1	31	3,07	7,07
7:3:1	27,2	2,33	11,6
6:4:2	33	0,88	7,46
5:5:3	9,52	2,21	5,24
Fuji IX	16,1	2,53	11,2

Tabla 7. Propiedades Mecánicas cementos modificados con NVP.

CS- Resistencia a Compresión, DTS- Resistencia a la Tracción Diametral y FS- Resistencia Flexión. (Tomoko Yamazaki, The measure of wear in N-vinyl pyrrolidinone (NVP) modified glass-ionomer cements, January 2005)

En este trabajo realizo la síntesis de 2 poliácidos modificados con N-Vinilpirrolidona con monómeros diferentes, una con AA-AI-NVP con agente de transferencia y sin el agente, otro con AA-AS-NVP a concentraciones de iniciador diferentes 0.3% y 0.5% Wt de persulfato de amonio. Este último como componente nuevo en este tipo de poliácidos, utilizando la misma relación molar con mejores resultados mostrados en los estudios por Yamazaki.

El ácido sórbico se escogió para ser usado como nuevo componente, ya que este es un ácido carboxílico, su alto uso en la industria de alimentos y farmacéutico.

A continuación, se identifica y explica conceptos básicos para la realización de una polimerización.

1.4. Polímeros:

El término polímero denota una molécula que está hecha de (poli) muchas partes (meros). La terminación mera representa la estructura química o unidad repetitiva más simple de la que se compone el polímero. Así poli (metacrilato de metilo) es un polímero que tiene unidades estructurales químicas derivadas del metacrilato de metilo, como lo indica la reacción simplificada en la Ilustración 12 (CHANG, 2002)

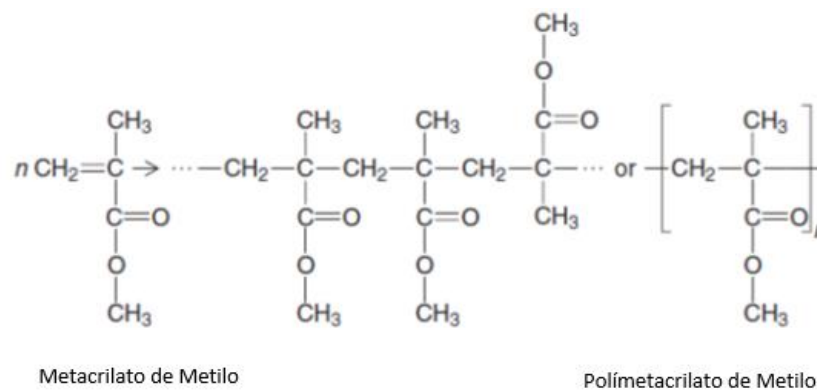


Ilustración 12 Estructura de metacrilato de metilo

Por conveniencia se expresa la formula estructural de los polímeros, escribiendo la fórmula de la unidad repetitiva (mero) entre corchetes y subíndices como n (grado de

polimerización), el cual representan el número de unidades (meros) que componen la molécula de polímero.

1.4.1. Propiedades de los polímeros

Los polímeros presentan entre sus enlaces partes cristalinas, en estas regiones las cadenas de los polímeros se encuentran altamente ordenadas y se encuentran unidas presentándose las fuerzas de enlace de Van der Waals, comúnmente los polímeros con alto grado de cristalinidad son fuertes y durables. Los polímeros en general pueden clasificarse en tres categorías dependiendo de su comportamiento físico; Termo-fijos, termo-plásticos, fibras y elastómeros.

- a) Polímeros Termo-*fijos*: También conocidas como resinas termo-fijas, la primera producción se presentó en 1907 conocida con el nombre de baquelita la cual ha tenido diversas aplicaciones. Los termo-fijos se caracterizan por sus reacciones químicas irreversibles que generan enlaces entrecruzados cuando es calentado el polímero, en su proceso pasan de ser líquidos a ser sólidos (se curan).
- b) Polímeros termoplásticos: Son los más comunes, al calentarse tienden a reblandarse, en la temperatura vítrea pasa de vidrio a flexible y elástico.
- c) Elastómeros: son los polímeros que tienen un comportamiento a estirarse y recuperarse de esa deformación, sin embargo, no todos los materiales flexibles son elastómeros. (CHANG, 2002)

1.5. Polimerización

Proceso químico donde los diferentes materiales que provienen de moléculas de tamaños pequeños de bajo peso molecular, reaccionen mediante unas condiciones (temperatura, iniciadores, luz, vibración); Logrando que varias de esas moléculas se ligan por medio de uniones. De esta manera la materia deja de estar constituida por moléculas pequeñas (Monómeros) y pasa a estar constituida por macromoléculas o polímeros. (MACCHI, 2007)

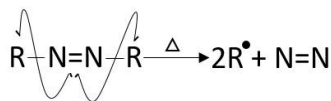
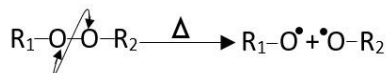
1.5.1. Etapas generales en una reacción de polimerización

- **Iniciación**

En esta etapa interviene la generación del centro activo del radical libre el cual comúnmente tiene lugar en dos pasos. Primero es la formación de radicales libres a partir del iniciador y el segundo es la adición de uno de estos radicales libres a una molécula de monómero.

Hay la posibilidad de dos caminos que se puede tomar en esta etapa; Homólisis enlace sencillo en el cual dos electrones son enlazados cada uno con un átomo y oxidación reducción siendo la transferencia de un solo electrón hacia o desde un ion o molécula que a menudo se denomina proceso de transferencia de un solo electrón, del cual solo se produce una sola especie de radical libre. (Sperling, 2015)

- Homólisis, puede efectuarse con el cambio de temperatura, hay varios componentes que tienen enlaces débiles los cuales son sometidos a termólisis por encima de alrededor de los 50 °C. Los compuestos que tienen peróxido (- O - O -) o azo (- N ≡ N -) los enlaces son particularmente usados como iniciadores como los siguientes:

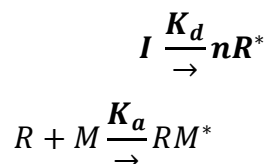


Ecuación 1 Iniciación
(Sperling, 2015)

Las reacciones por Homólisis se usan para iniciar la polimerización de radicales libres, el rango de temperatura conveniente se encuentra entre 60 a 90 °C. Muchos de los primeros radicales son producidos antes de la reacción con el monómero.

- Reacciones de oxidación reducción, usualmente es usado cuando la polimerización por radicales libres se da a temperaturas bajas por debajo de los 50 °C. se pueden presentar dos tipos de reacción en el primer ejemplo, un ion de hierro Fe²⁺ dona un

electrón al átomo de oxígeno OH, causando la ruptura homolítica del enlace O-O de peróxido, de este modo el átomo de oxígeno recibe un segundo electrón y queda cargado negativamente (cediendo el Ion Hidroxilo) y el átomo de oxígeno restante se enlaza con el electrón restante del peróxido.

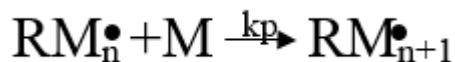


Ecuación 2 Iniciación
(Sperling, 2015)

Donde; I es el iniciador, R el radical libre formado a partir de la descomposición del primero M el monómero y K_d y K_a son constantes de la descomposición de iniciador y de iniciación, los radicales libres se pueden obtener a partir de la descomposición térmica o fotoquímica. (Sperling, 2015)

- **Propagación**

En esta fase las moléculas del monómero se van adicionando al radical del monómero formando la fase de iniciación y la cadena va creciendo. Si se examina atentamente la estructura de un polímero generado por un monómero vinílico, como los aquí descritos, se pueden evidenciar varias posibilidades de arreglos configuracionales. Estos arreglos son la consecuencia de que las unidades monoméricas pueden incorporarse a la cadena mediante uniones cabeza-cola o formando uniones cabeza-cabeza y cola-cola tal como se muestra en la Ilustración 13. El tiempo requerido para la adición de cada monómero usualmente es del orden de un milisegundo y así miles de adiciones pueden tomar lugar en pocos segundos. (Sperling, 2015)



Ecuación 3 Propagación
(Sperling, 2015)

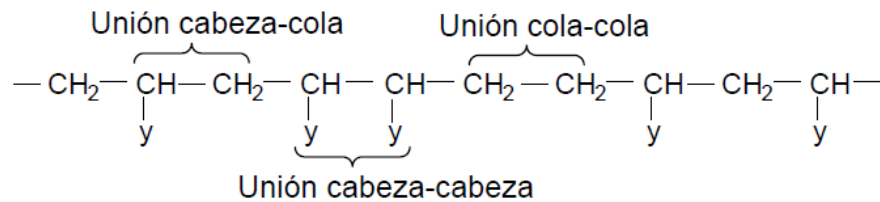


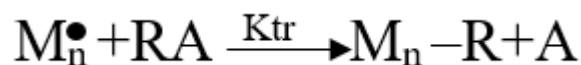
Ilustración 13 Representación polimerización

(L.G. Wader, 2011)

- **Transferencia**

La cadena de transferencia en polimerización por radicales es la reacción de la propagación de un radical, con un agente de transferencia, un polímero y un radical pequeño.

El radical principal es transferido desde el final del polímero hasta otra molécula, los electrones libres que no emparejan permanecen sin cambios. El grado de polimerización disminuye y el número de moléculas de polímero aumenta como resultado de la transferencia de cadena. Además, una disminución en el grado de polimerización por transferencia de cadena no debe confundirse con el efecto de una disminución en el monómero y un aumento en la concentración del iniciador, que causan una reducción en la longitud de la cadena cinética, lo que conduce a una disminución en el grado de polimerización. (Matyjaszewski, 2002)



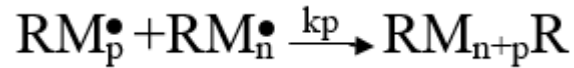
Ecuación 4 Transferencia
(Matyjaszewski, 2002)

- **Terminación**

En esta fase se culmina el crecimiento de la cadena del polímero. La terminación en la polimerización puede surgir por dos motivos una es que la concentración del iniciador debe mantenerse baja si se desea una cadena larga y si se desea una cadena corta, la concentración del iniciador sea de una proporción mayor. Esto determina que si hay dos cadenas se presenta una terminación por combinación mientras que si solo hay una cadena trataría de una terminación por desproporción. (Stevens, 2000)

➤ Terminación por Recombinación.

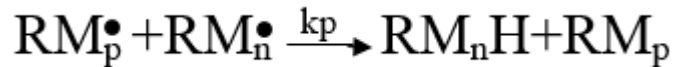
Sí dos extremos de cadena se combinan para formar una cadena más larga se puede determinar que si este modo de terminación está produciendo el control del peso molecular de los monómeros en la etapa de propagación; la combinación dará como resultado la duplicación del peso molecular inicial. (Sperling, 2015)



Ecuación 5 Terminación por recombinación
(Sperling, 2015)

➤ Terminación por desproporcionamiento

Cuando un átomo de hidrógeno en el extremo de una cadena es atraído por otro radical libre, produce un polímero con un grupo terminal insaturado y un polímero con un grupo terminal saturado. (Sperling, 2015)



Ecuación 6 Terminación por desproporcionamiento
(Sperling, 2015)

1.5.2. Aspectos generales en la polimerización

1.5.2.1. Estructura espacial

En el proceso de polimerización podemos definirlo como la formación o crecimiento de cadenas a partir de la unión de eslabones, estos últimos son los monómeros y la cadena son las moléculas del polímero; Si ese crecimiento se producen una sola dirección se tendrá, como resultado, un polímero denominado de estructura espacial lineal. Como se puede visualizar en la Tabla 8 (MACCHI, 2007)

Lineal	Ramificada	Cadenas Cruzadas
<pre> L-L-L-L-L L-L-L-L-L L-L-L-L-L </pre>	<pre> R-R-R-R R R R-R-R-R-R </pre>	<pre> C-C-C-C-C C -C-C-C-C-C-C-C-C-C-C- C -C-C-C-C- </pre>

Tabla 8. Esquemas de materiales poliméricos con estructura espacial lineal (a), ramificada (b) y de cadenas cruzadas (c) (MACCHI, 2007)

1.5.2.2. Peso molecular

El peso molecular es la suma del peso de las masas atómicas de todos los átomos de una mol o molécula de un compuesto específico.

En la síntesis de polímeros es el resultado de multiplicar el peso molecular de la unidad repetitiva (mero) por el grado de polimerización cuyo grado es el número de meros o unidad de estructura que se repite en la cadena microestructural. (J. L. Mier, 1997).

1.5.2.3. Peso molecular promedio

El peso molecular de los polímeros es una propiedad de fundamental para determinar su utilidad y las propiedades mecánicas asociadas a estos materiales poliméricos, donde las propiedades del polímero sintetizado serán óptimas para una aplicación particular dependiendo de su peso molecular.

Por todo ello el control del peso molecular es esencial para la aplicación práctica de un proceso de polimerización, debido a las características propias de los polímeros a la hora de la síntesis; ya que una muestra de polimerización está constituida por una mezcla de polímeros homogéneos, pero con distinta longitud de cadena y en consecuencia de diferente peso molecular. (CARRASQUERO, 2004)

1.5.2.4. Peso molecular promedio numérico

El peso molecular promedio en número o como también se conoce \overline{Mn} , se define como el peso total de todas las moléculas presentes en la muestra del polímero (W) dividido entre el número total de moléculas presentes.

$$\bar{M}_n = \sum_{i=1}^n X_i M_i \quad X_i = \frac{N_i}{N_T} \quad N_T = \sum N_i$$

Ecuación 7 Peso molecular promedio numérico.

Dónde: N_i = No. de macromoléculas con igual grado de polimerización y M_i =peso molecular de una macromolécula con grado de polimerización (CARRASQUERO, 2004)

1.5.2.5. Peso molecular promedio másico o peso

El peso molecular promedio másico o peso (\bar{M}_w) se obtiene a partir de medidas de dispersión de luz y es afectada directamente por las moléculas más pesadas, se puede decir que la intensidad de la dispersión es proporcional al cuadrado de la masa de la partícula del polímero, haciendo que las moléculas más pesadas contribuyen en mayor medida a la dispersión que aquellas que son más ligeras. (CARRASQUERO, 2004)

$$\bar{M}_w = \sum_{i=1}^n W_i M_i \quad W_i = \frac{N_i M_i}{\sum_{i=1}^n N_i M_i}$$

Ecuación 8 Peso molecular promedio másico o peso

1.6. Técnica de destilación al vacío

Técnica usada para separar sustancias, con puntos de ebullición inferior a 150 °C de impurezas no volátiles. Para su montaje es necesario una bomba de vacío lo cual permite destilar líquidos a temperaturas inferiores a su punto de ebullición normal. Tiene una alta utilización en la industria del petróleo, biológica, farmacéutica. (Fernández G. , 2012)

Se utilizó esta técnica de destilación, para retirar el exceso de agua de los poliácidos después de cada lavado a 450 mmHg de presión negativa el montaje de elementos para este proceso se puede evidenciar en la Ilustración 14.



*Ilustración 14 Montaje para destilación Universidad ECCI
Fuente este estudio*

1.7. Tipos de polimerización

Los tipos de polimerización se abarcan en dos grandes grupos.

1.7.1. Polimerización por adición

Muchos de los alquenos pasan por la polimerización de crecimiento de cadena cuando reaccionan con pequeñas cantidades de los iniciadores indicados, ver Tabla 9 Algunos polímeros de adición (L G Wade, 2011), todos preparados a partir de alquenos sustituidos, el mecanismo de crecimiento de cadena involucra la adición del extremo reactivo de la cadena en crecimiento a través del enlace doble del monómero.

Los monómeros se van adicionando de uno por uno al extremo de la cadena en crecimiento hasta que se termina el monómero, cabe resaltar que la cadena en crecimiento solo tiene un lado de crecimiento. Dependiendo del monómero y el iniciador usados, los intermediarios reactivos pueden ser radicales libres, carbocationes o carbaniones. Dentro de las características más significativas se encuentran las siguientes:

- El proceso de reacción es efectuado sin tener pérdida de materia, por lo que el monómero y polímero tienen una estequiometría idéntica.
- En algún instante de la polimerización, la reacción de la mezcla tiene una constitución de monómero y polímero de alta fracción molar. (L.G. Wader, 2011)

Polímero	Usos	Fórmula Monómero	Unidad Repetición Polímero
Polietileno	botellas, bolsas, películas.	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	$[\text{CH}_2-\text{CH}_2]_n$
Polipropileno	Plásticos, Fibras sintéticas de olefinas		$[\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2]_n$
Poliestireno	Plásticos, Espuma Aislante		$[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-]_n$
Poli(Iso-butileno)	Cauchos Especializados		$[-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-]_n$
Poli (Cloruro de Vinilo)	plásticos de Vinilo, películas, Tuberías de agua		$[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Cl})-]_n$

Tabla 9 Algunos polímeros de adición (L G Wade, 2011)

Polimerización por radicales libres

Tiene origen en el instante que se realiza una mezcla de un alqueno con un iniciador de radicales y son calentados, como se contempla en los monómeros vinílicos puede presentarse la polimerización en presencia de peróxidos bajo las condiciones idóneas para que los mismos pueden producir radicales libres. (L.G. Wader, 2011)

1.7.2. Polimerización por condensación

Resulta a partir de la reacción entre moléculas bifuncionales, a la reacción se le conoce polimerización por crecimiento de pasos, en el proceso las cadenas suele tener dos puntos de crecimiento, en la primera fase del proceso las moléculas del monómero base son consumidas, forman una mezcla de compuestos de peso molecular intermedio llamados oligómeros, estos reaccionan entre si formando el polímero, el peso molecular continuara aumentando incluso después de haber reaccionado todas las moléculas del monómero. (L.G. Wade, 2012)

Dentro de los polímeros por condensación más conocidos se encuentran las poliamidas, policarbonatos, poliésteres y poliuretanos. Las cualidades generales de este tipo de polimerización son las siguientes:

- a) La polimerización transcurre mediante reacción de grupos funcionales de diferente naturaleza, como amina (NH₂), carboxilo (COOH), Hidroxilo (OH) entre otros y como subproducto se genera una molécula pequeña, que por lo que general es eliminada.
- b) El grupo funcional resultante de la reacción entre los grupos funcionales base, es el que hace presencia repitiéndose de manera continua sobre la cadena principal del polímero.
- c) En cualquier instante de la polimerización, la mezcla de reacción consiste en una distribución continua de tamaños moleculares que va desde el monómero base hasta el polímero resultado. (L.G. Wader, 2011)

La Tabla 10 muestra algunos de los polímeros realizados por condensación.

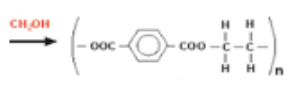
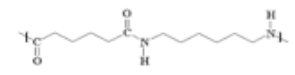
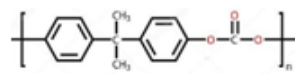
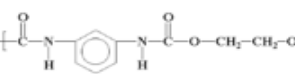
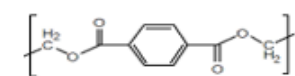
Polímero	Usos	Unidad Repetición Polímero
Poliéster	Textil, Fibras, Botellas	
Poliamida	Fibras sintéticas, Nylon	
Policarbonato	Laminas para Techo, Domos, Anuncios Publicitarios	
Poliuretano	Aislante, calzado, Recubrimientos, Automoviles	
Poli (Etilen-Tereftalato)	Botellas, Aislantes, Fibras tejidas.	

Tabla 10 .Algunos polímeros de Condensación. (Marcilla, 2013)

1.8. Técnicas instrumentales de caracterización de polímeros

Para determinar la estructura de los polímeros y sus propiedades, hay técnicas que caracterizan completamente los polímeros, conociendo dichas propiedades es posible optimizar y controlar la polimerización para obtener mejores propiedades futuras a partir de su sistema químico. (Wiley, 2008)

En el desarrollo para este trabajo se emplearon técnicas de caracterización para analizar características de los poliácidos sintetizados en el laboratorio, las cuales fueron Peso Molecular, Ensayo de Compresión, Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), Técnica de Cromatografía Líquida de Alta Resolución y Permeabilidad (HPLC-GPC) y Viscosidad.

Las principales técnicas para la caracterización de polímeros se pueden dividir según las propiedades que se desea profundizar.

1.8.1. Propiedades químicas

En las propiedades químicas de los polímeros se destacan conocer su conformación química, P_H , Corrosividad, combustión, reactividad, estructura química, pureza del polímero.

1.8.1.1. Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier

Se trata de una técnica de análisis, para obtener información acerca de los procesos de absorción y emisión sobre las moléculas que se encuentra en la materia.

- **Objetivo de la técnica**

Determinar la composición y el estado químico de los elementos presentes en materiales sólidos, fluidos o los diferentes tipos de materiales que pueden ser analizados.

- **Funcionamiento**

Las técnicas espectroscópicas, se fundamentan en la interacción de la materia con la radiación, esta interacción provoca procesos como la absorción o la difusión. Cuando una molécula absorbe o emite un fotón, su estado energético cambia, este cambio se manifiesta como un cambio en la energía en la molécula. (Astrobiología, 2016), en la Ilustración 15 se observa el equipo FTIR perteneciente a la universidad ECCI con el cual se realizaron las respectivas pruebas.



Ilustración 15 Equipo FTIR universidad ECCI.

Fuente Este Estudio.

1.8.1.2. SEM, Microscopía Electrónica De Barrido

Esta técnica de caracterización de microscopía electrónica de barrido permite la observación y caracterización de materiales poliméricos, biológicos orgánicos e inorgánicos, arqueológicos, metalúrgicos, biología celular; toda la ciencia de los materiales. manejando escalas nanométricas y micrométricas; además se pueden obtener imágenes tridimensionales de superficies en un amplio rango y el análisis químico en profundidad del material estudiado.

Su funcionamiento consiste en hacer incidir un barrido de haz de electrones sobre el material de estudio salvo que el material sea conductor. La muestra es generalmente recubierta con una capa muy fina de oro, para garantizar que la muestra sea efectiva. (Fernández C. S., 2012)



*Ilustración 16 Equipo SEM.
(jenck, 2018)*

1.8.2. Propiedades mecánicas

En las propiedades mecánicas podemos destacar su Dureza, Resistencia, Fragilidad, Tenacidad.

1.8.2.1. Ensayo de compresión

Ensayo técnico para determinar y registrar el comportamiento de los materiales bajo cargas aplastantes o su deformación ante un esfuerzo de compresión. Se obtiene datos de extensión vs fuerza y esfuerzo vs deformación, se traza un diagrama y así determinar punto máximo de ruptura o al que falla el material. (González, 2014)

Para estas pruebas de ionómero de vidrio se utilizará como base la norma ISO 9917-1:2003



Ilustración 17. Máquina Universal, universidad ECCI.

1.8.3. Reológicas

Las propiedades geológicas estudian el comportamiento de los fluidos sometiéndolos a cargas mecánicas, se estudia su fluencia y tensión superficial.

1.8.3.1. Cromatografía de exclusión de tamaños- líquida de alta resolución y permeabilidad (HPLC-GPC)

Es una técnica de caracterización de polímeros que proporciona la distribución completa de pesos moleculares de una muestra; es una técnica relativa por lo cual no suministra valores absolutos. El proceso cromatográfico se da como resultado de repetidos procesos desorción-desorción durante el movimiento de los componentes de la mezcla arrastrados por la fase móvil a lo largo del lecho estacionario (elución), produciéndose la separación debido a las diferencias en las constantes de distribución de los componentes de la mezcla entre la fase estacionaria y la móvil (mncn, 2016)

- **Mecanismos de separación**

- Cromatografía de adsorción: La separación depende de los equilibrios de adsorción-desorción de los componentes de la mezcla, entre la fase estacionaria sólida y la fase móvil líquida o gaseosa.
- Cromatografía de reparto: Está basada en la separación de una mezcla de sustancias mediante el reparto existente entre la fase móvil (líquido o gas) y la fase estacionaria (líquida) soportada o ligada sobre un sólido adecuado.
- Cromatografía por tamaño molecular: también llamada de permeación de gel o de tamiz molecular. Consiste en la separación de las moléculas basándose en su tamaño en lugar de en su solubilidad o polaridad. Las fases estacionarias empleadas para este tipo de cromatografía son inorgánicas (zeolitas), o geles orgánicos compatibles con disolventes acuosos (agarosa, poliacrilamida) u orgánicos (copolímeros).
- Cromatografía de cambio iónico: Las separaciones por intercambio iónico, se llevan a cabo con materiales insolubles y de textura porosa, los cuales presentan grupos reactivos asociados a iones lábiles capaces de intercambiarse con los del medio que le rodea, por lo que inevitablemente este tipo de cromatografía ha de realizarse en medio líquido. (mncn, 2016)

Cuando se trata de un polímero, no estamos hablando de un solo peso molecular, sino de una distribución de pesos moleculares, lo mejor que podemos hacer es hablar sobre un peso molecular promedio y describir la distribución de los pesos moleculares eso significa contar cuántas moléculas de polímero en una muestra realmente tienen el peso molecular promedio, y cuántas son más altas y más bajas, y en qué cantidad. (mathias, 2016)

La técnica de cromatografía de exclusión por tamaño, puede conocer la fracción en peso molecular de un polímero en función del tiempo que tarda en pasar, o eluirlo a la columna, como se interpreta en la Ilustración 18. Además, tiene detectores que pueden contar cuántas moléculas de polímero están saliendo del final de la columna en un momento dado, donde la gráfica de tiempo en el eje x y la cantidad de moléculas de polímero que salen en un momento dado en el eje y. (mathias, 2016)

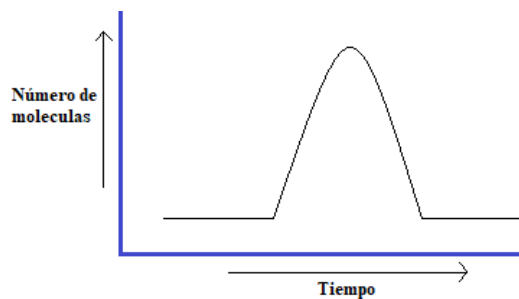


Ilustración 18 Grafica SEC, número de moléculas vs tiempo (mathias, 2016)

Debido a que se puede calcular el peso molecular a partir del tiempo de elución, se convierte la gráfica el peso molecular en el eje X el número de moléculas con un peso particular en el eje y ver Ilustración 19. (mathias, 2016)

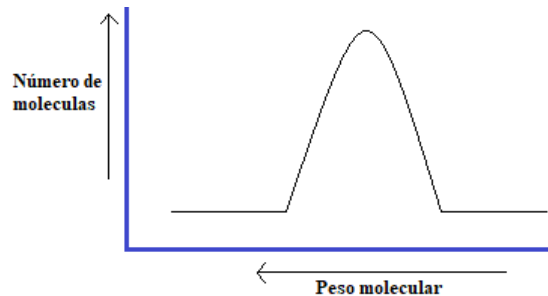


Ilustración 19 Grafica SEC, número de moléculas vs peso molecular (mathias, 2016)

Cuanto mayor es el peso molecular, menor es el tiempo que le lleva a la molécula de polímero pasar a través de la columna. Esto significa que las moléculas de mayor fracción de peso molecular eluyen primero a moléculas de mediano y bajo peso molecular. (mathias, 2016)

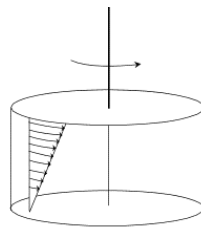
1.8.3.2. Viscosidad de polímeros prueba de reología

La reología estudia la deformación y el flujo de la materia o materiales de los fluidos. Aunque la reología cubre con el estudio del comportamiento del flujo sea mecánica de fluidos. (LOPEZ, 2014)

El estudio de la reología tiene 4 técnicas para el estudio del flujo, para este trabajo se realizó el estudio de viscosidad por el método de placas paralelas, que pertenece al grupo de viscosímetros rotacionales, este tipo de técnica consta en separar el fluido a estudiar en dos placas, cilindros o superficies.

El movimiento de una de estas partes provoca un gradiente de velocidad a lo largo del fluido y así determinar la viscosidad del fluido midiendo el esfuerzo necesario para producir una determinada velocidad angular. Estos tipos de viscosímetros son mucho más versátiles y prácticos y otra gran aplicación es que pueden ser utilizados para fluidos no Newtonianos; una gran desventaja principal es el alto costo de las pruebas (Quesada, rua.es, 2008)

La prueba que se realizó de placas paralelas en la medición de la viscosidad de los poliácidos finales, su principio de funcionamiento se basa en que el fluido se encuentra entre dos placas paralelas, una placa la superior gira y la inferior permanece inmóvil. Los elementos de fluido cercanos a la placa móvil tendrán una velocidad superior (Par de fuerzas) a la que tienen los que se encuentran en la placa fija midiendo la velocidad de giro provocado por el movimiento. Provocando un cizallamiento o fuerza cortante en la placa inferior hacia la superior; una gran ventaja es que requieren pequeñas cantidades de muestra. (Quesada, rua.es, 2008)



*Ilustración 20 .Representación de un viscosímetro de placas paralelas.
(Quesada, rua.es, 2008)*

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

A continuación, se expondrá las etapas del trabajo experimental, primero hablando de los materiales y métodos usados, luego los pasos de la síntesis y caracterización.

2.1. Materiales y métodos

Se ejecutaron dos síntesis (réplicas) de poliácidos con los monómeros de ácido acrílico (AA), ácido itacónico (AI) y n-vinilpirrolidona (NVP), de trabajos ya realizados en literatura (Tomoko Yamazaki, The measure of wear in N-vinyl pyrrolidinone (NVP) modified glass-ionomer cements, January 2005), el cual nos dio pautas para mejorar los poliácidos de investigación que planteaba este proyecto. Los materiales utilizados para la realización experimental en la síntesis del terpolimero, fueron monómeros de ácido sórbico (AS), N-Vinilpirrolidona (NVP), ácido acrílico (AA); como agente iniciador en la ruptura de enlaces carbono-carbono (C=C), se utilizó persulfato de amonio (PA) y en la preparación en las soluciones de ácido se utilizó como solvente agua desionizada.

En la etapa de purificación de los poliácidos conseguidos se utilizó etanol y acetato de etilo finalizando con una solubilidad con agua desionizada y ácido tartárico. El polvo de vidrio como cemento utilizado para la mezcla con los poliácidos sintetizados fue el correspondiente a GIC Gold Fuji II autocurado, todos los reactivos utilizados fueron de calidad analítica.

Se ejecutó la buena práctica del estudio de síntesis y caracterización, la utilización de materiales y equipos de laboratorio, los requerimientos de manipulación de estos reactivos y las respectivas medidas de seguridad.

La metodología implementada en este estudio está compuesta por la metodología propuesta por trabajos ya registrados en literatura por Crisp (STEPHEN CRISP, June 1980). Generando las siguientes etapas:

2.2. Síntesis y caracterización

Esta sección está dividida en tres etapas, desde la síntesis hasta la caracterización.

2.2.1. Primera Etapa. Síntesis del polímero.

Utilizando un reactor ver Ilustración 21 semejante al realizado por Crisp (STEPHEN CRISP, June 1980), el cual tiene diversos equipos y componentes de laboratorio, empleando un balón de cuatro boquillas para el control de la dosificación de componentes; termómetro para la verificación de la temperatura, una boquilla para la inyección de nitrógeno para desplazar el oxígeno, una boquilla para condensar vapores de reacción, por último, una boquilla para incorporar los monómeros y componentes necesarios para la síntesis del poliácido.

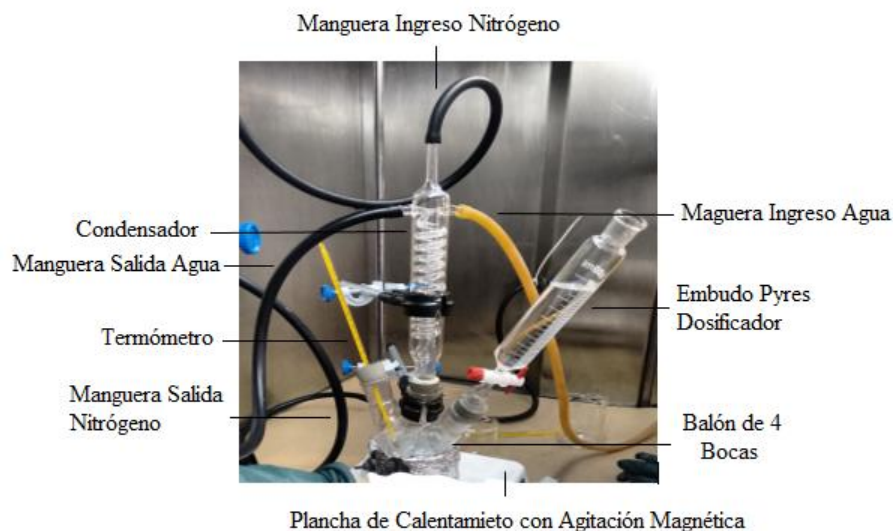


Ilustración 21. Reactor de Polimerización.
Fuente este estudio.

Se realizaron 2 síntesis de poliácidos a partir de monómeros de N-Vinilpirrolidona (NVP), como base el ácido acrílico (AA) y ácido sórbico (AS) tomando como iniciador el

persulfato de amonio al 0.3 wt % y 0.5 wt % respectivamente a una proporción molar 8:1:1. ver Tabla 11.

Proporción Molar 8.1:1				
Componentes Experimentales	Valores	Valor molar	Variable	Valor
Ácido acrílico	27,43 ml	0,4 mol	Persulfato de Amonio	0,3 Wt % y al 0,5 Wt %
Ácido sórbico	5,6 gr	0,05 mol		
N-Vinilpirrolidona	5,31 ml	0,05 mol		

Tabla 11. Variables y Constantes De la síntesis AA-AS-NVP.

Posteriormente se realizó 2 síntesis a partir de monómeros de N-Vinilpirrolidona (NVP), a base de ácido acrílico (AA) y ácido itacónico (AI) en busca de aumentar el peso molecular y resistencia a la compresión con y sin presencia de agente de transferencia, con la misma proporción molar, ver Tabla 12.

Proporción Molar 8.1:1				
Componentes Experimentales	Valores	Valor molar	Variable	Valor
Ácido Acrílico	27,43 ml	0,4 mol	Con Agente de Transferencia, 2 propanol	10ml
Ácido Itacónico	6,5 gr	0,05 mol		
N-Vinilpirrolidona	5,31 ml	0,05 mol	Sin Agente de Transferencia, 2 propanol	-

Tabla 12. Variables y Constantes De la síntesis AA-AI-NVP.

De acuerdo con los procedimientos reportados por las investigaciones de Crisp, Yamazaki y Moshaverinia. (Alireza Moshaveriniaa, May 2009) (STEPHEN CRISP, June 1980)(Yamazaki et al., 2005), la solución fue agitada constantemente durante la adición de los reactivos por medio de una plancha de calefacción con agitación magnética a 350 rpm y calentada a 95 °C. La adición de reactivos se realizó gota a gota con un embudo pyrex con llave dosificadora de capacidad 250 ml y el tiempo de permanencia de cada reacción fue de 10 horas. Todo debidamente supervisado y controlando los parámetros de temperatura, agitación, niveles de nitrógeno, evitando que la síntesis se degrade.

Del proceso de síntesis se consiguieron cuatro poliácidos bajo el mismo procedimiento modificando únicamente la concentración del iniciador, el Persulfato de Amonio (0.3Wt%; 0.5Wt%) y el agente de Transferencia 2 Propanol. Se muestra el diseño experimental de los poliácidos realizados en laboratorio, ver Ilustración 22.

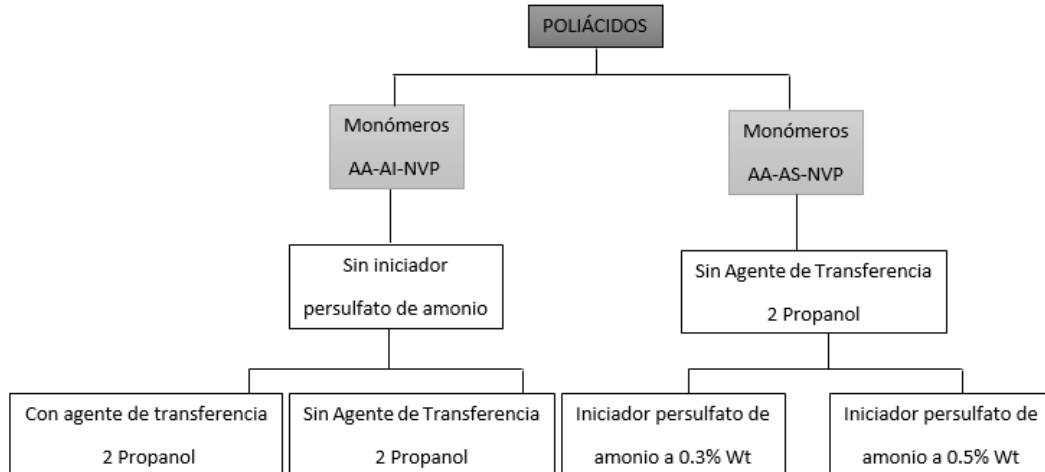


Ilustración 22 Diseño Experimental

2.2.2. Segunda Etapa. Purificación de los Poliácidos.

En esta etapa del estudio con los poliácidos ya sinterizados, dos de ellos con la combinación de AA-NVP-AI con agente de transferencia y otro sin el agente; las otras dos muestras fueron el resultado de combinaciones AA-AS-NPV, sin agentes de transferencia ya que se evidenció que sin presencia de este componente la solución tiene una mejor viscosidad, se debe a que no hay una limitación en la formación de cadenas en su estructura química.

La preparación y estabilidad de los componentes obtenidos consiste en remover los monómeros residuales de los componentes utilizados que no hayan sinterizado en la finalización de la solución obtenida. Dichos monómeros, se remueven mediante la realización del proceso de deshidrataciones con lavados de etanol, acetato de etilo y remoción agua presente en la solución.

Los poliácidos sintetizados se sometieron a dos procesos de lavados con etanol a 96% y acetato de etilo; en una relación 1:1 con el peso obtenido después de la primera deshidratación respectivamente; el proceso se realizó a 40 °C, a 400 mmHg de vacío y

agitación constante, el tiempo total de cada lavado fue de 5 horas. Posteriormente fueron disueltos en agua desionizada en una concentración de 25 % y el poliácido 75%, luego se disolvió ácido tartárico, en la solución del terpolimero utilizando 5 g de ácido tartárico por 100 g de solución, esta última mezcla se realizó de acuerdo a lo recomendado por investigaciones realizadas de Crisp y Kent. (STEPHEN CRISP, June 1980)

Los elementos de laboratorio utilizados para la deshidratación y los baños describen a continuación: un balón de 125ml, con un agitador o magneto y un corcho en caucho, un condensador, una plancha, un erlenmeyer con agua para condensar los vapores, dos erlenmeyer con gel silica para retener la humedad, una bomba de vacío y termómetro ver Ilustración 23



*Ilustración 23. Montaje para remover monómeros residuales.
Fuente este Estudio.*

2.2.3. Tercera Etapa. Caracterización

Los poliácidos sintetizados fueron caracterizados por medio de su fracción molar, de las soluciones poliméricas de las muestras obtenidas de ácido acrílico (AA), ácido sórbico (AS) y N-Vinilpirrolidona (NVP) fueron caracterizados utilizando la técnica de cromatografía líquida de alta resolución y permeabilidad (HPLC-GPC), utilizando un volumen de inyección de 20 μ L y un tiempo máximo de 25 minutos.

La viscosidad de los terpolímeros disueltos en agua destilados y mezclados con ácido tartárico utilizando muestras de ácido acrílico (AA), ácido sórbico (AS) y N-Vinilpirrolidona se caracterizó utilizando un reómetro Bohlin CVO a 25 °C.

La caracterización por Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), la cual fueron sometidas todas las muestras de poliácidos sinterizadas en laboratorio, incluyendo al poliácido de fuji II, a 64 scan en un rango de número de onda entre 400 cm⁻¹ a 4000 cm⁻¹.

Los componentes líquidos sinterizados fueron mezclados con el vidrio comercial de ionómero de vidrio fuji II, los cementos se caracterizaron en cuanto a su resistencia mecánica a la compresión de acuerdo a la norma ISO 9917-1 (SHAVAN, 2008) en una máquina universal de ensayos Tinius Olsen situada en la universidad ECCI, con una velocidad de carga de 0.75 mm/min, las probetas de ensayo fueron cilindros de cuatro (4) mm de diámetro y seis (6) milímetros de altura como lo indica la norma ISO 9917-1:2003 anexo D.

Tipo Químico	Aplicación	Tiempo de Ajuste (Min)		Fuerza a compresión (Mpa Max.)
		MIN.	MAX.	
Fosfato de Zinc	Cemento	2,5	8	50
Polialquenoato de Vidrio	Cemento	1,5	8	50
Policarboxilato de Zinc	Base	2	6	50
Polialquenoato de Vidrio	Base	1,5	6	50
Polialquenoato de Vidrio	Restaurativo	1,5	6	100

Tabla 13 Parámetros de compresión ionómero de vidrio (Standards, 2003).

La norma ISO-9917-1:2003 anexo D. indica que para ionómeros de vidrio el esfuerzo mínimo de carga que deben soportar las probetas es de 50 Mpa como lo indica la Tabla 13

Parámetros de compresión ionómero de vidrio, con una velocidad de carga de 0.75mm/min y para que sea aprobada por la norma 4 de 5 probetas deben soportar la carga mínima así que el número de réplicas fue de cinco; previo a la realización de la prueba mecánica (Solo para el poliácido de AS-AA-NVP) se realizaron 5 probetas más las cuales se sometieron a un proceso de envejecimiento sumergiéndolas en agua desionizada por un periodo de tiempo de 23 horas a 37°C (SHAVAN, 2008), para determinar si hay un cambio significativo en resultados a la resistencia mecánica a la compresión.

Para la fabricación de las probetas con el polvo de vidrio las soluciones de los poliácidos mezclados con ácido tartárico y agua se unió al vidrio fuji II para formar el cemento dental, en una relación 1.8 gr de vidrio por 1 gr de poliácido (Self, Glass, & Luting, 2016), la mezcla se realizó a temperatura ambiente.

La superficie de fractura del cemento luego de realizarse el Ensayo de Compresión se caracterizó utilizando la técnica SEM a 15 Kev y 1800 X; este equipo Phenom Pro X se encuentra para uso de la Universidad ECCI para la elaboración de trabajos de investigación.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1. Muestras de poliácidos obtenidos

A continuación, mostramos las cantidades finales obtenidas de cada muestra de poliácido después de los lavamos para remover monómeros residuales y la deshidratación final con ácido tartárico.

- **Muestra # 1** (Ácido acrílico (AA) – Ácido itacónico (AI) – N-Vinilpirrolidona (NVP), con agente de transferencia, 10 ml de 2-propanol.)

Se utilizaron 50 gr de solución de los componentes anteriormente mencionados. En esta deshidratación inicial se remueve la cantidad de agua en el compuesto, elevando la temperatura interior de balón, con la solución a 40 °C a baño maría, una agitación de 700 rpm y una presión negativa a 400 mmHg; se obtuvieron 16.2 gramos de poliácido, posterior de la deshidratación se realizan dos series de baños con etanol y acetato de etilo.

Al terminar los baños, se obtiene 16.5 gramos del terpolimero; se registra en literatura que se añadió ácido tartárico a soluciones al 50% de poliácidos, a una concentración de 5 g por 100 g de solución. (STEPHEN CRISP, June 1980). Para este trabajo se realizó soluciones de 75% terpolímero y 25% agua y siguiendo la concentración de ácido tartárico.

Para un Terpolímero obtenido de 16.5 gramos representando este el 75% de la solución se necesitan 5.5 gramos de agua desionizada que representan el 25% restante, se requieren también 1.1 gramos de ácido Tartárico, ver Ilustración 24.



Ilustración 24. Terpolimero deshidratado lavado final.

La diferencia de peso obtenida antes, después de la deshidratación y baños de esta combinación de poliácido se muestra en la Tabla 14.

		AA-AI-NVP
Polimerización Inicial		50 gr
1ra Deshidratación		16,2 gr.
Lavados	Lavado Etanol	16,2 gr.
	Lavado Acetato Etilo	16,3 gr.
	Lavado Etanol	16,3 gr.
	Lavado Acetato Etilo	16,5 gr.
	Final con Ácido Tartárico	24,2 gr.

Tabla 14. Diferencias de Peso AA-AI-NVP con Agente Transferencia.

Fue llevado nuevamente al montaje de remover los monómeros residuales, ahora sin agregar presión negativa dejando que la mezcla se solubilice alrededor de 60 minutos aproximadamente. Esta nueva solución es contenida en un frasco de vidrio color ámbar ver Ilustración 25. Terpolimero Final ya Envasado. Obteniendo así una preparación de 24.2 gramos final del poliácido.



Ilustración 25. Terpolimero Final ya Envasado.
Fuente este Estudio.

- **Muestra # 2** (Ácido acrílico (AA) – Ácido itacónico (AI) – N-Vinilpirrolidona (NVP), Sin agente de transferencia.)

Para esta muestra se utilizó el mismo procedimiento con la deshidratación inicial y los baños, bajo las mismas condiciones. La diferencia de peso obtenida antes, después de la deshidratación y baños de esta combinación de terpolímero se muestra en la Tabla 15.

		AA-AI-NVP
Polimerización Inicial		38,2 gr
1ra Deshidratación		17,4 gr.
Lavados	Lavado Etanol	17,2 gr.
	Lavado Acetato Etilo	17,2 gr.
	Lavado Etanol	17 gr.
	Lavado Acetato Etilo	16,9 gr.
Final con Ácido tartárico		17 gr.

Tabla 15. Diferencias de Peso AA-AI-NVP sin Agente Transferencia

Como resultado final después de todos los baños se obtuvieron 16.9 gramos del terpolímero siendo este el 75% de la solución final y 5.6 gr de agua desionizada que representa el 25% restante, así determinando un valor de 1.2 gr de ácido tartárico para la solución final, dejando solubilizar por 60 minutos. Obteniendo 17 gramos del terpolimero final de esta muestra.

- **Muestra # 3** (Ácido acrílico (AA) – Ácido sórbico (AS) – N-Vinilpirrolidona (NVP), con 0.3% Wt persulfato de amonio.)

Bajo el mismo procedimiento y condiciones de trabajo, La diferencia de peso obtenida antes, después de la deshidratación y baños de esta combinación de terpolímero se muestra en la

Tabla 16. Diferencias de Peso AA-AS-NVP 0.3Wt% Persulfato.

		AA-AS-NVP
		Polimerización Inicial
		40 gr
		1ra Deshidratación
		12,6 gr.
Lavados		Lavado Etanol
		12,6 gr.
		Lavado Acetato Etilo
		12.4 gr.
	Lavado Etanol	
	12,3 gr.	
	Lavado Acetato Etilo	
	12,3 gr.	
		Final con Ácido tartárico
		13,7 gr.

Tabla 16. Diferencias de Peso AA-AS-NVP 0.3Wt% Persulfato

La cantidad de ácido tartárico fue de 1 gramo, se deja mezclar por 60 minutos, obteniendo una solución total de 13.7 gramos.

- **Muestra # 4** (Ácido acrílico (AA) – Ácido sórbico (AS) – N-Vinilpirrolidona (NVP), con 0.5% Wt persulfato de amonio.)

Bajo el mismo procedimiento y condiciones de trabajo, La diferencia de peso obtenida antes, después de la deshidratación y baños de esta combinación de terpolímero se muestra en la

		AA-AS-NVP
		Polimerización Inicial
		60 gr.
		1ra Deshidratación
		21 gr.

Lavados	Lavado Etanol	21,1 gr.
	Lavado Acetato Etilo	21,4gr.
	Lavado Etanol	21,6 gr.
	Lavado Acetato Etilo	21,7 gr.
	Final con Ácido tartárico	22 gr.

Tabla 17. Diferencias de Peso AA-AS-NVP 0.5Wt% Persulfato.

Lavados	Polimerización Inicial	AA-AS-NVP 60 gr.
	1ra Deshidratación	21 gr.
	Lavado Etanol	21,1 gr.
	Lavado Acetato Etilo	21,4gr.
	Lavado Etanol	21,6 gr.
	Lavado Acetato Etilo	21,7 gr.
	Final con Ácido tartárico	22 gr.

Tabla 17. Diferencias de Peso AA-AS-NVP 0.5Wt% Persulfato

Con 1.4 gramos de ácido tartárico y mezclado por 60 minutos. Arrojando 22 gramos del terpolimero, fue envasado para futuras muestras de laboratorio.

3.2. Cromatografía líquida de alta resolución y permeabilidad (HPLC-GPC)

Las señales evidenciadas en la ilustración 26 correspondientes a los poliácidos (con y sin agente), en los intervalos de tiempos entre (5.5,11) y (12,17) minutos; cabe recalcar que para el poliácido que no uso agente de transferencia demuestra una mayor concentración polimérica entre el intervalo de tiempo (5.5,11) minutos y para el poliácido de Fuji II hace su presencia en los rangos (5,8) y (12,17) minutos.

Respectivamente las señales registran la presencia de especies de diferente fracción en peso molecular, ya que a menor tiempo eluyen las especies de mayor peso molecular. (Alireza Moshaverinia, May 2009).

Como se evidencia en la Ilustración 26; **Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, en el primer intervalo entre 6 y 11 minutos se observa con mayor intensidad las macromoléculas presentes, para el terpolímero que no utilizó agente de transferencia respecto al que si usó agente de transferencia y Fuji II. Aunque el terpolimero sin agente de transferencia demuestra una baja y media concentración polimérica entre los intervalos de 12 y 17 minutos, donde el terpolimero con agente de transferencia tiene una proporción media en concentración de macromoléculas como fuji II.

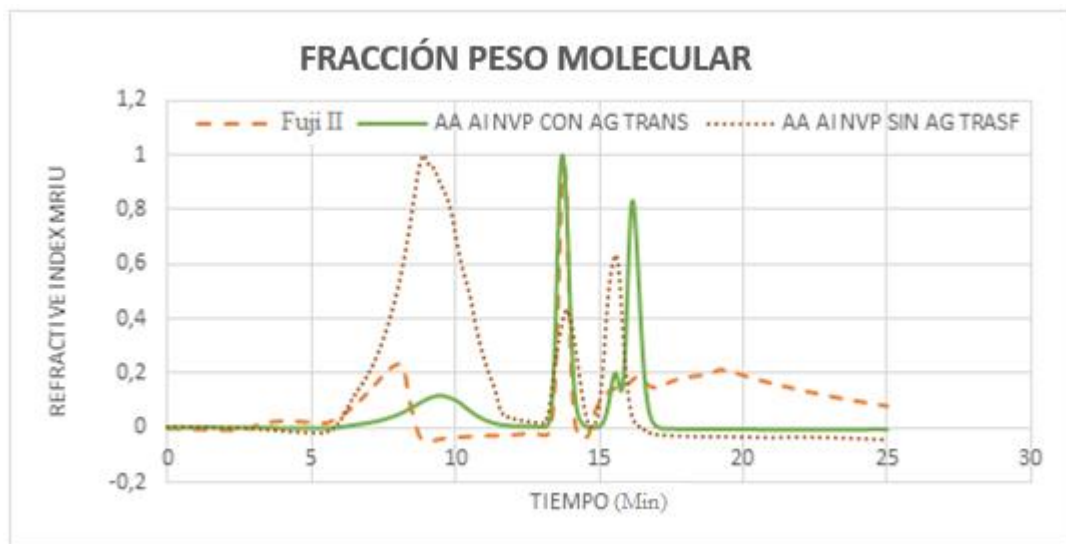


Ilustración 26. Caracterización Fracción Peso Molecular AA-AI-NVP y Fuji II

En la Ilustración 27, se puede observar cuatro señales importantes presentadas en los poliácidos (0.5 % y 0.3 % Persulfato) y para el polímero de Fuji II que se encuentran en los siguientes rangos (7,9), (13,15) y (20,21) minutos. Respectivamente, cada señal corresponde a la presencia de especies de diferente fracción de peso molecular.

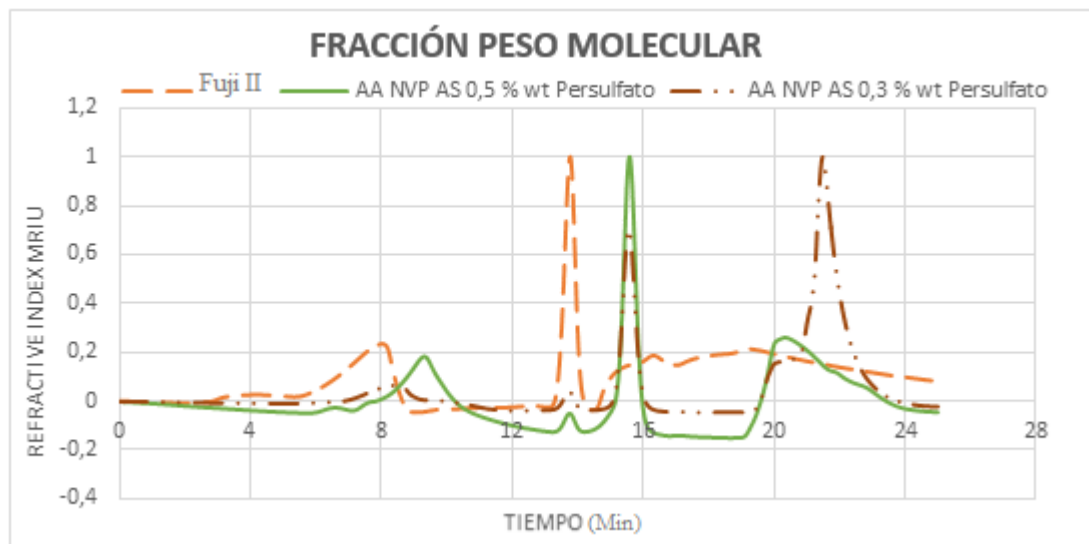


Ilustración 27. Caracterización Fracción Peso Molecular AA-AS-NVP y Fuji II

En el primer intervalo, entre los tiempos 6 y 10 minutos, se observa macromoléculas en más proporción de mayor fracción de peso molecular respecto a los picos de los otros dos poliácidos, correspondiente al poliácido de Fuji II, seguida del terpolímero a 0.5 % Persulfato que presenta una proporción parecida, pero a una concentración menor y muy por debajo está el terpolimero de 0.3% Wt.

En el segundo intervalo de tiempo entre 13 y 16.5 minutos, con una fracción media de peso molecular, se observa que los poliácidos de fuji II y AA-AS-NVP al 0.5% Wt se encuentran en gran proporción respecto al poliácido con 0.3 Wt.

En el tercer intervalo de tiempo entre 19 y 24 minutos, con fracción baja de peso molecular, eluyen las últimas macromoléculas que corresponden a los poliácidos, estas pueden ser asociadas a moléculas del grupo amina de la NVP, grupo en común entre estos dos y que no la posee el poliácido de Fuji II. (Alireza Moshaverinia, May 2009)

La Ilustración 27 muestra que la concentración molecular del terpolímero con 0.5 % es mayor respecto a la de 0.3 % en el intervalo de 9 a 16 minutos, ya que, al tener una mayor concentración de iniciador, facilita la obtención de una cantidad de especies con mayor fracción molecular, lo que puede traducirse a mejores propiedades mecánicas. (Tomoko

Yamazaki, The measure of wear in N-vinyl pyrrolidinone (NVP) modified glass-ionomer cements, January 2005)

3.3. Ensayo de compresión.

Para esta etapa se realizó la mezcla del poliácido con el ionómero de vidrio fuji II, con el cual se obtuvieron las probetas de cemento para el ensayo de compresión siguiendo las indicaciones descritas en el procedimiento de la norma ISO 9917-1:2003 Anexo D. (SHAVAN, 2008).

Se determina que los poliácidos sintetizados en laboratorio basados en AA-AI-NVP y AA-AS-NVP como compuesto líquido al mezclarse con el ionómero de vidrio comercial de fuji II es apto al ser sometidas al ensayo, 5 de 5 probetas de cada cemento superaron el valor mínimo de 50 Mpa, como se indica en la norma , se realizó el promedio de esfuerzo máximo entre las 5 muestras, su desviación estándar y el coeficiente de variación que garantiza la confiabilidad de los datos no debe ser superior a 20 según la norma ISO 9917-1:2003 Anexo D; la resistencia a compresión es comparada con muestras del cemento de ionómero de vidrio comercial Fuji II, como se muestra en la Tabla 18

	Muestras de Cementos	Esfuerzo Máximo (Mpa)	Desviación Estándar	Coficiente de Variación
A	AA AI NVP con agente de transferencia (10ml 2-propanol)	63,25	12,86	17,66
B	AA AI NVP sin agente	77,75	8,71	11,21

	de transferencia.			
C	AA AS NVP con persulfato de amonio al 0,3 % wt	59,76	3,58	5,92
D	AA AS NVP con persulfato de amonio al 0,5 % wt	61,44	6,44	9,77
E	Muestra Fuji II.	57,58	9,56	6,02

Tabla 18. Muestras y sus esfuerzos máximos promedios.

Fuente este estudio.

Dentro de las pruebas realizadas se obtienen valores que logran superar la magnitud alcanzada por el cemento comercial Fuji II, pudiendo concluir que las muestra realizadas en este trabajo soportaran una mayor carga, otra observación es que el cemento AA-AI-NVP sin agente de transferencia sobrepasa 26% del valor obtenido por fuji II y al cemento AA-AS-NVP con persulfato de amonio al 0.5% Wt sobrepasa 21%.

Con relación a la Tabla 18

Tabla 18. Muestras y sus esfuerzos máximos promedios.

Tabla 18. Muestras y sus esfuerzos máximos promedios.

Fuente este estudio.y la Ilustración 28. Ilustración 28. Promedios de esfuerzos máximos. Los resultados obtenidos de las combinaciones que incluyen el ácido sórbico, el cemento que presento mejores propiedades a compresión fue el terpolímero con 0.5% Persulfato, esto debido a que este presento mayor peso molecular, aunque se encuentra ligeramente mayor a comparación a los valores alcanzados por el poliácido Fuji II.

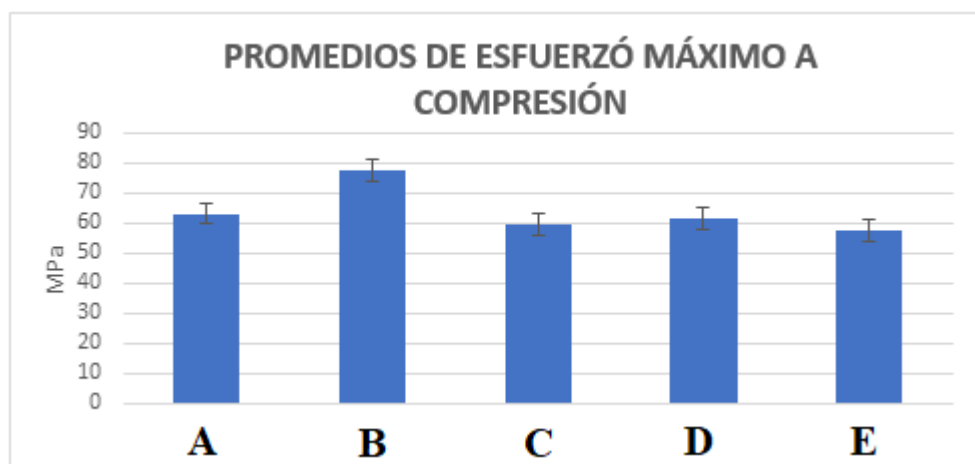


Ilustración 28. Promedios de esfuerzos máximos.

Fuente este estudio.

3.3.1. Pruebas con envejecimiento

El envejecimiento consiste en sumergir las probetas de los cementos en agua desionizada por un periodo de tiempo de 23 horas a 37°C, como se indica en la norma ISO 9917-1:2003 anexo D (SHAVAN, 2008). El agua es un componente importante en el fraguado ya que actúa como plastificante reduciendo la rigidez, la retracción, la adquisición de resistencia del cemento y previene que el cemento se fisure por el fraguado. (dentaltix, 2016)

Muestra	Esfuerzo Máximo(Mpa)	Desviación Estándar	Coefficiente de Variación
AA-AS-NVP persulfato de amonio al 0.3wt%-envejecido.	75,90	7,77	18,95
AA-AS-NVP persulfato de amonio al 0.5wt%-envejecido.	112,53	3,65	10,25
Fuji II envejecido	74,06	13,1	3,24

Tabla 19. Muestras Envejecidas y sus Esfuerzos Máximos Promedios

Fuente este estudio.

Se decidió realizar ensayos a probetas con envejecimiento aquellos terpolimero con AA-AS-NVP para determinar si mejoran sus propiedades mecánicas a compresión, comparándolos nuevamente con la muestra comercial Fuji II también envejecida.

El análisis de los resultados destacó que las muestras envejecidas del cemento AA-AS-NVP a concentración de 0.5% Wt de Persulfato ver Ilustración 30 tienen un promedio mayor de esfuerzo máximo a compresión del 35% respecto al valor obtenido por Fuji II, lo cual indica que se logró obtener un cemento con características superiores. A diferencia de las muestras obtenidas por el cemento AA-AS-NVP a concentración 0.3% Wt de Persulfato,

donde se acerca a los valores obtenidos al promedio de Fuji II, como se muestra en la Ilustración 29. Promedios de esfuerzos máximos envejecidos.

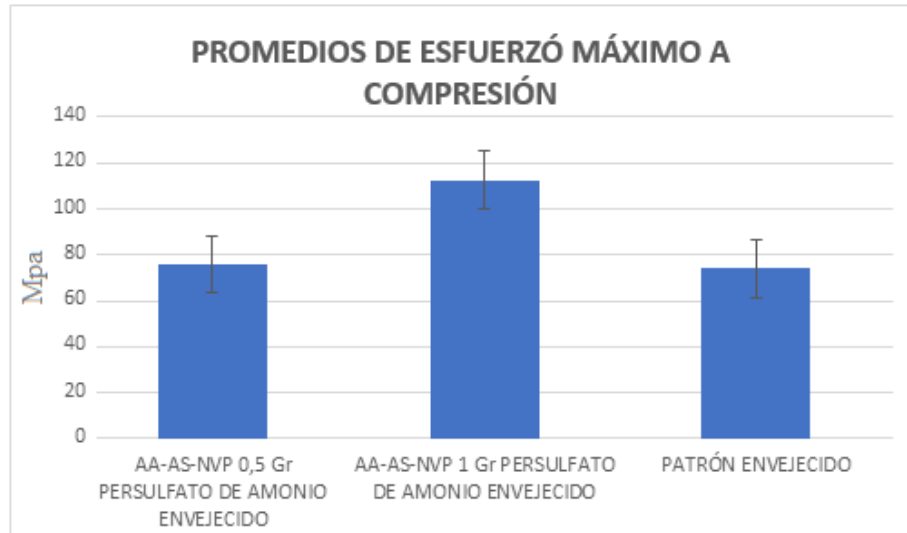


Ilustración 29. Promedios de esfuerzos máximos envejecidos. Fuente este Estudio.

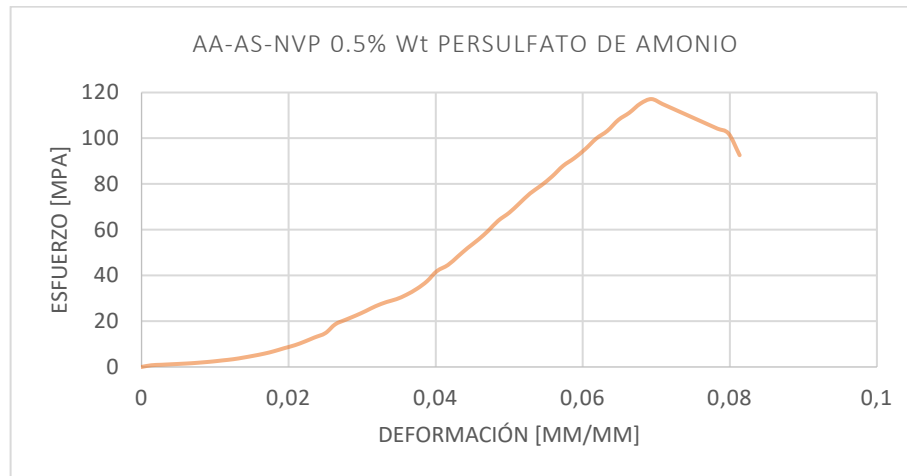
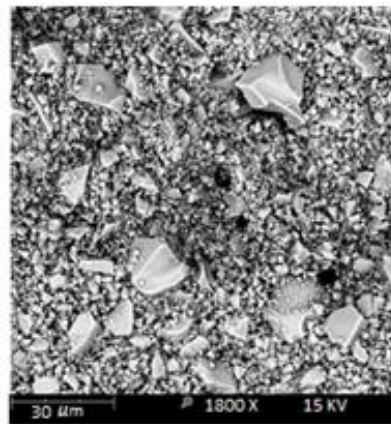
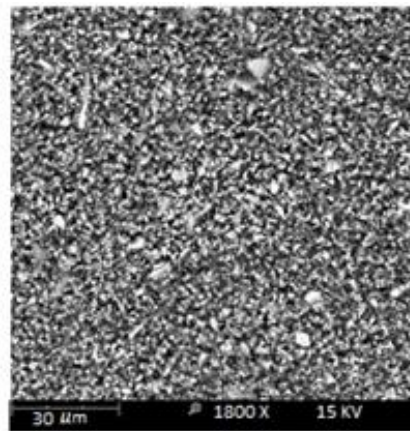


Ilustración 30. Curva de Esfuerzo deformación AA-AS-NVP

3.4. Ensayo Microscopio electrónico de barrido-SEM

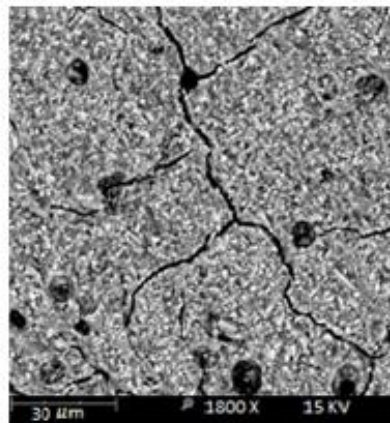
Se realizaron ensayos para el análisis microestructural de los cementos luego de realizarse el ensayo de compresión, se caracterizó la superficie de fractura del cemento utilizando la técnica SEM a 15 Kev y 1800 X.

Como se refleja en la Ilustración 31 a, b, c, la muestra del cemento AA-AI-NVP con Agente de Transferencia demuestra que tiene una mejor homogeneidad en el tamaño de grano y menor agrietamiento en su microestructura en comparación con la muestra del cemento sin Agente de transferencia y no presentó micro-cavidades como se ve en el ensayo de Fuji II.



a).Cemento AA-AI-NVP con Agente de transferencia

b). Cemento AA-AI-NVP sin Agente de transferencia

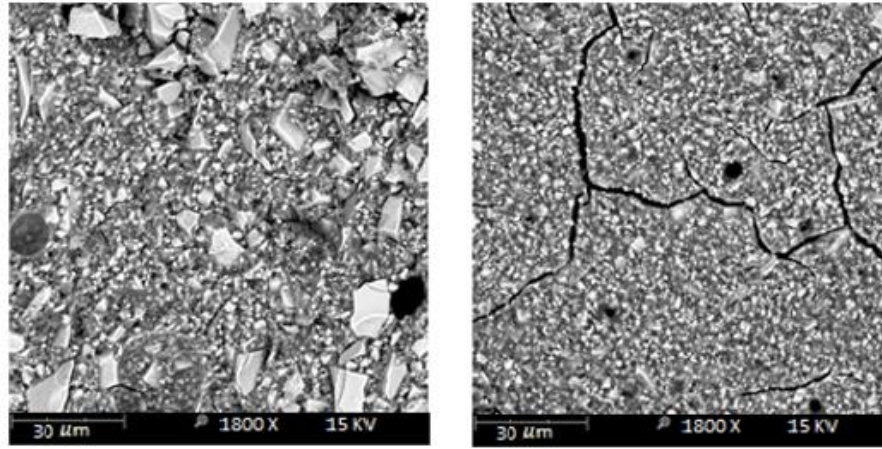


c) Cemento Fuji II + vidrio

Ilustración 31. Superficie de fractura de cementos

De acuerdo con la Ilustración 32. Superficie microestructural de los cementos AA-AS-NVP, la mejor muestra en su microestructura es el cemento con una concentración de 0.5% Wt de persulfato de amonio evidencia mejor homogeneidad en el tamaño de grano, aunque presenta agrietamientos alargados, pero no muy anchos a comparación de Fuji II y al

cemento de 0.3% wt. Al cemento de AA-AS-NVP con 0.3 %wt persulfato de amonio, presentó pocas grietas, pero menos homogeneidad en el tamaño de grano en su microestructura.



a) Cemento AA-AS-NVP con 0.3%Wt persulfato amonio.

b) Cemento AA-AS-NVP 0.5% Wt persulfato amonio

Ilustración 32. Superficie microestructural de los cementos AA-AS-NVP

De acuerdo a la Ilustración 33. Superficie de fractura de los cementos Envejecidos a ,b, c se realiza la comparación de las muestras de AA-AS-NVP envejecidas, evidenciando que aun con el envejecimiento la mejor muestra con menor agrietamiento se presenta en el cemento que utilizó 0.5% wt de persulfato de amonio, este bajo agrietamiento que presenta este cemento comparado a los demás, puede relacionarse con el mayor valor de resistencia a la compresión que presentó comparado al terpolímero de 0.3 %wt de persulfato que presentó pocas grietas pero más anchas y al comparar con el cemento comercial Fuji II, presentó muchas más grietas pero pequeñas y micro-cavidades.

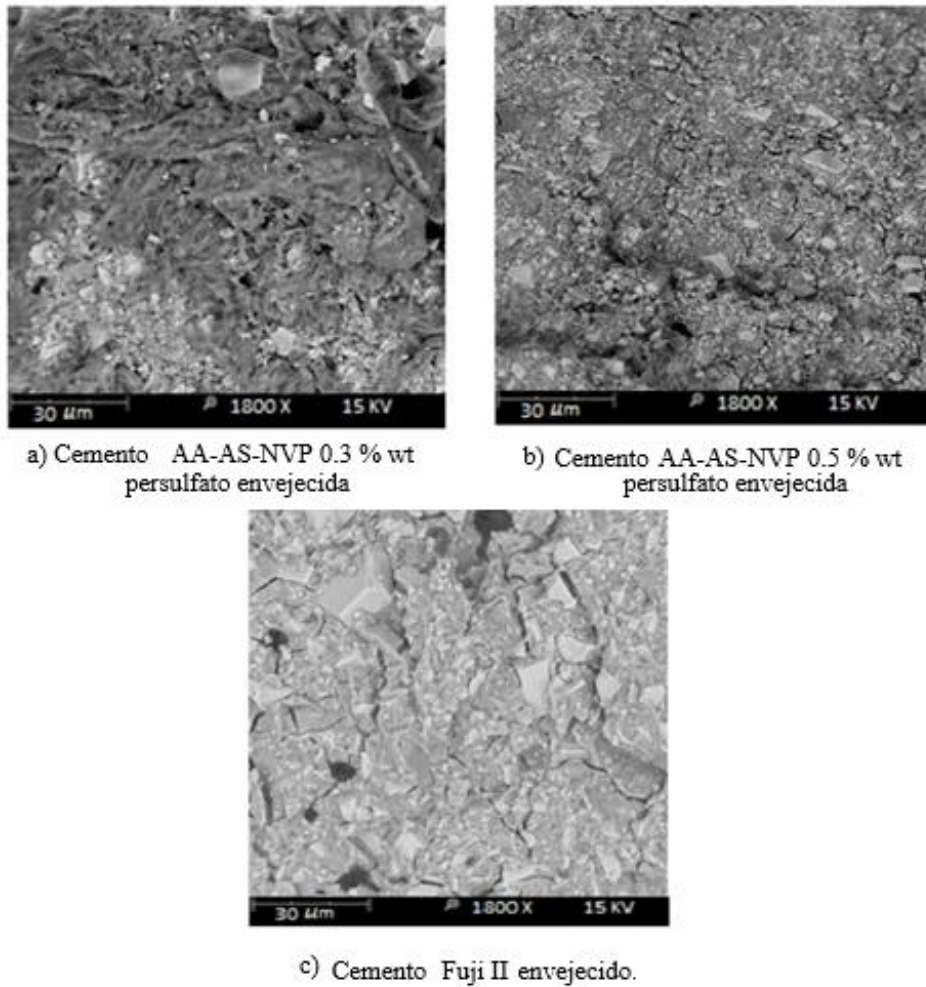


Ilustración 33. Superficie de fractura de los cementos Envejecidos

El cemento que presentó menor agrietamiento, mejor homogeneidad de tamaño de grano y además que demostró mejor resistencia mecánica a la compresión es el cemento de AA-AS-NVP con 0.5% wt de persulfato de amonio a comparación de los demás cementos envejecidos y sin envejecer.

3.5. Caracterización de FTIR de los polímeros sintetizados

Se observa en la Ilustración 34, la posible estructura obtenida de la composición de Acido acrílico, ácido sórbico y N-Vinilpirrolidona al finalizar el proceso de polimerización, donde nos ayuda a identificar los grupos químicos según el número de onda en que se encuentre los picos del espectro.

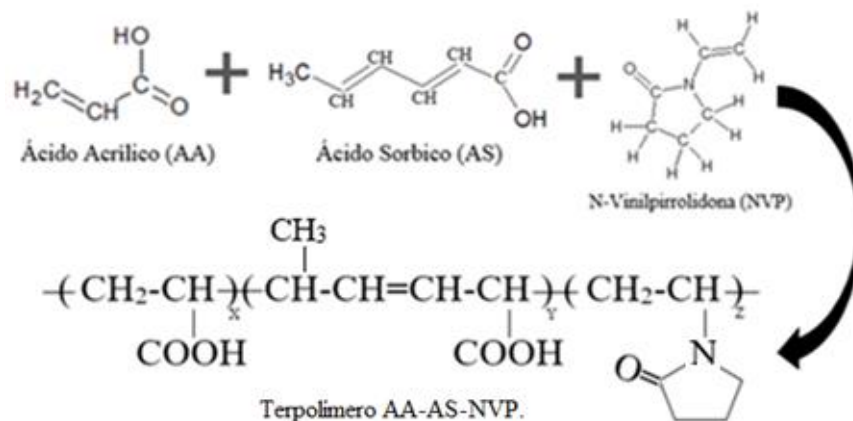


Ilustración 34 Posible estructura de poliácido AA+AS+NVP

en la Ilustración 35 se contempla la posible molécula resultante de ácido acrílico, ácido itacónico y N-Vinilpirrolidona,

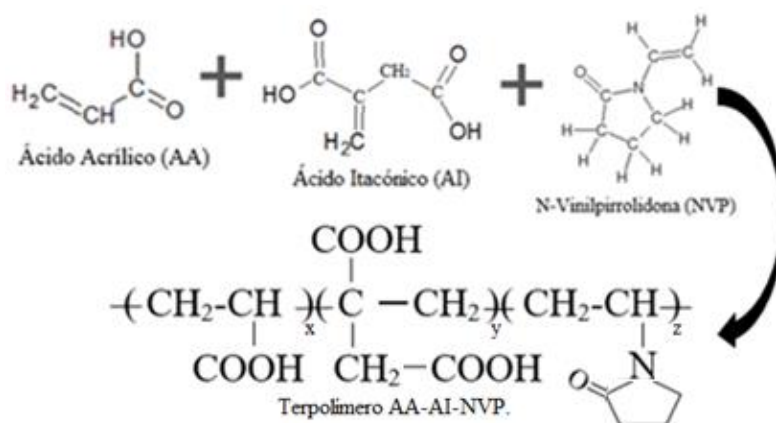
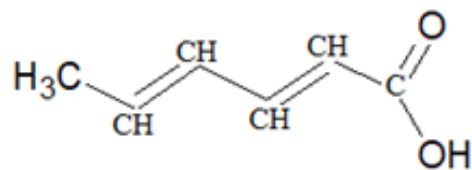
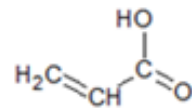


Ilustración 35 Posible estructura de poliácido AA+AI+NVP

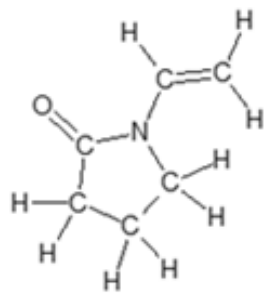
La Ilustración 36 (a-d) muestra la estructura química de los monómeros de AA, AS, AI y NVP respectivamente.



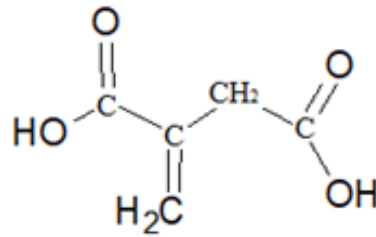
a. Ácido Sorbico (AS)



b. Ácido Acrílico (AA)



c. N-Vinilpirrolidona (NVP)



d. Ácido Itacónico

Ilustración 36 Estructura Química de los Monómeros.

En la Ilustración 37 Espectros monómeros se observan los espectros obtenidos de los monómeros AA, AS, AI, NVP en un rango número de onda entre 1600 y 1640, se observa la presencia del enlace doble de C=C (Alireza Moshaveriniaa, May 2009); en el monómero de NVP es difícil observar el pico porque se encuentra superpuesto con una gran banda a $1624.0118 \text{ cm}^{-1}$ que se atribuye al grupo funcional amida de su estructura química, aunque el monómero de AI comparte la misma banda a $1624.011876 \text{ cm}^{-1}$, los monómeros de AA y AS se encuentran con su doble enlace en la banda de $1634,31 \text{ cm}^{-1}$.

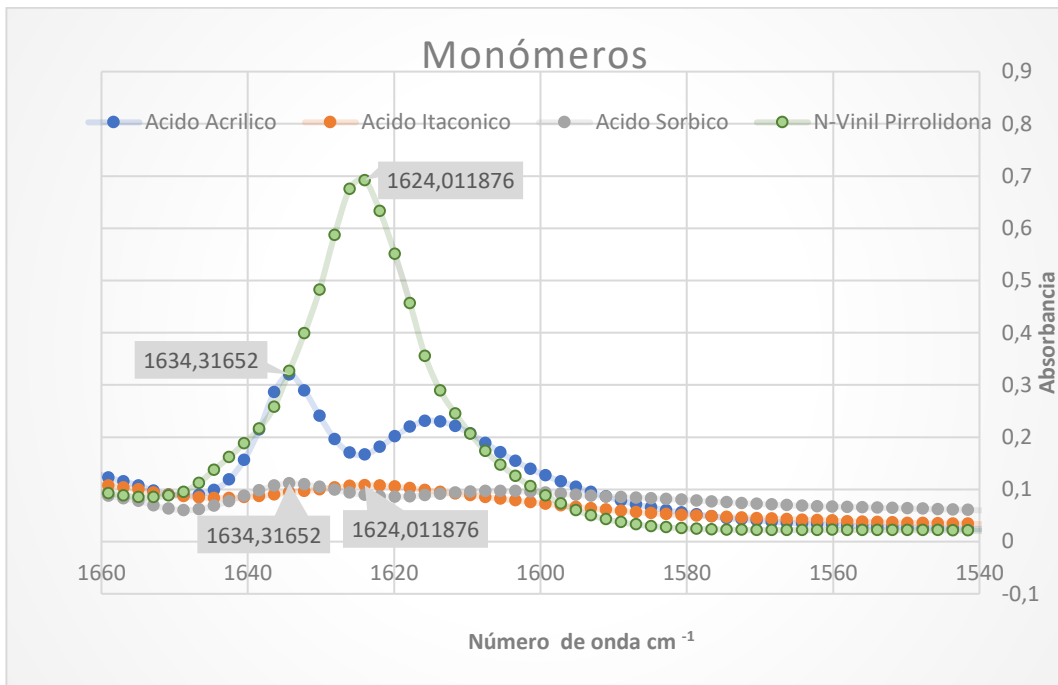


Ilustración 37 Espectros monómeros

En la Ilustración 38, se muestran los espectros de los monómeros AA-AS-NVP sintetizados con 0.3 %wt y 0.5% wt de persulfato de amonio, respectivamente después de realizar los procesos de lavado para remover los monómero residuales.

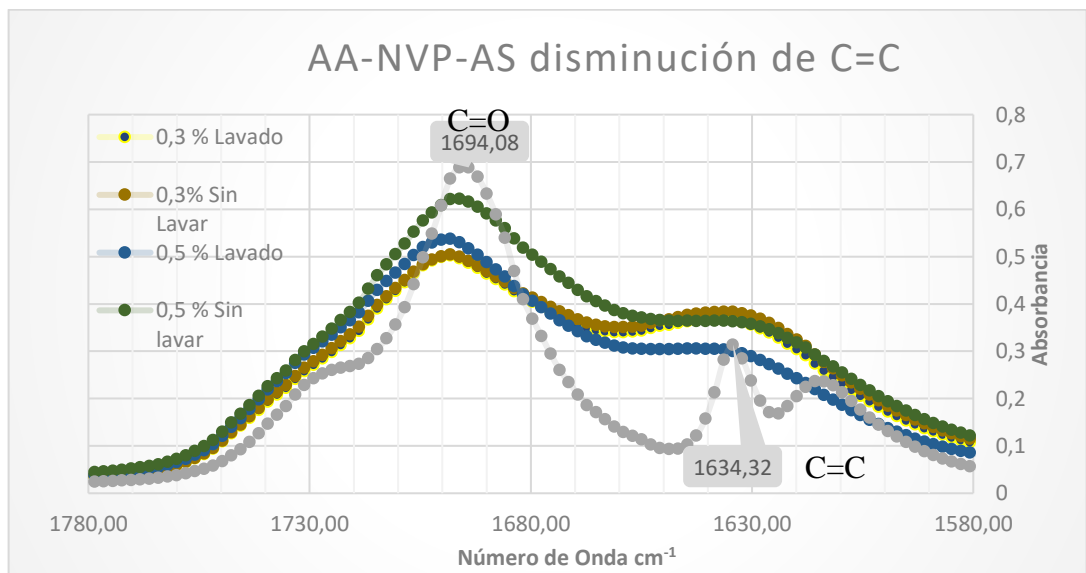


Ilustración 38. Espectro comparativa AA-NVP-AS

De acuerdo con la Ilustración 38. Espectro comparativa AA-NVP-AS, se muestran que la banda correspondiente al enlace doble de C=C, ubicada al número de onda 1634.32 cm^{-1} baja el valor de absorbancia luego del proceso de lavado del terpolímero en cada tratamiento (0.3Wt% y 0.5Wt%), se evidencia que la síntesis que utilizó 0.5 Wt% de Persulfato presenta una gran disminución del doble enlace Carbono-Carbono a comparación de los demás poliácidos en un 23%, además para cada uno de los poliácidos, el pico del doble C=C enlace disminuyó, lo cual indica que sí hubo eliminación de monómeros residuales después de los respectivos lavados, se asegura que si polimerizaron todos los monómeros en la síntesis.

De la Ilustración 39. Espectro comparativa AA-AI-NVP, destacamos que se redujeron los dobles enlaces C=C, ya que estos monómeros tienen una insaturación, que al polimerizar debieron romper su doble enlace C=C. Adicional para los poliácidos después del lavado asegurando que se eliminaron monómeros residuales que no reaccionaron en la polimerización.

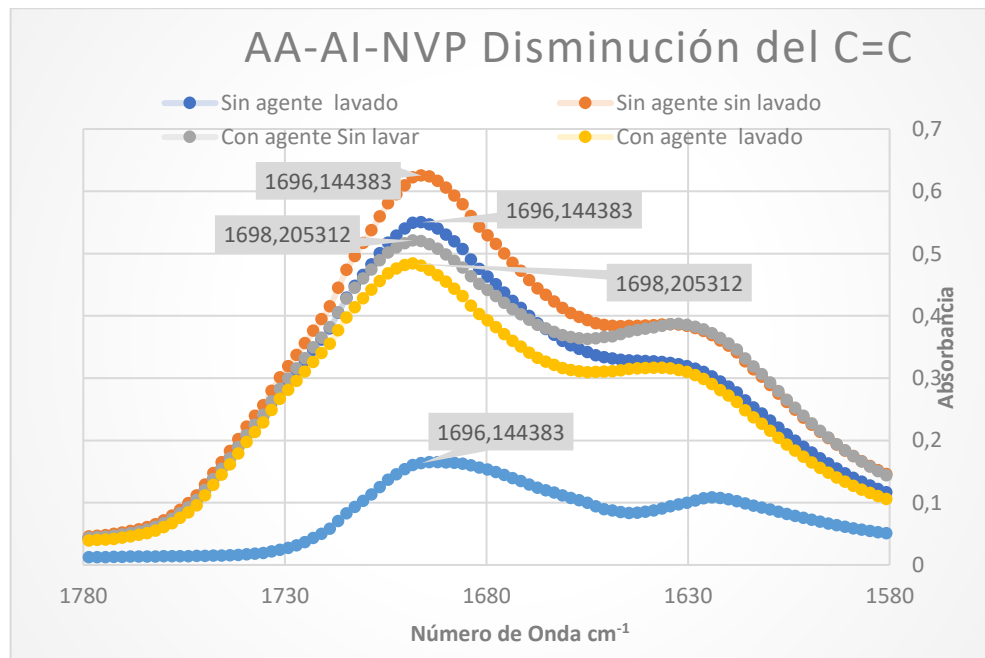


Ilustración 39. Espectro comparativa AA-AI-NVP

La Ilustración 40. Espectros poliácidos sinterizados y poliácido Fuji II, la presencia del grupo amida en los terpolímeros, muestra el desplazamiento de las bandas de cada

poliácido como el resultado del ambiente químico generado en el proceso de polimerización. Es posible mencionar que los espectros de los poliácidos sintetizados al ser comparados con el espectro del poliácido Fuji II, coinciden en diferentes puntos lo cual indica que se logró obtener un polímero con características similares al poliácido comercial Fuji II.

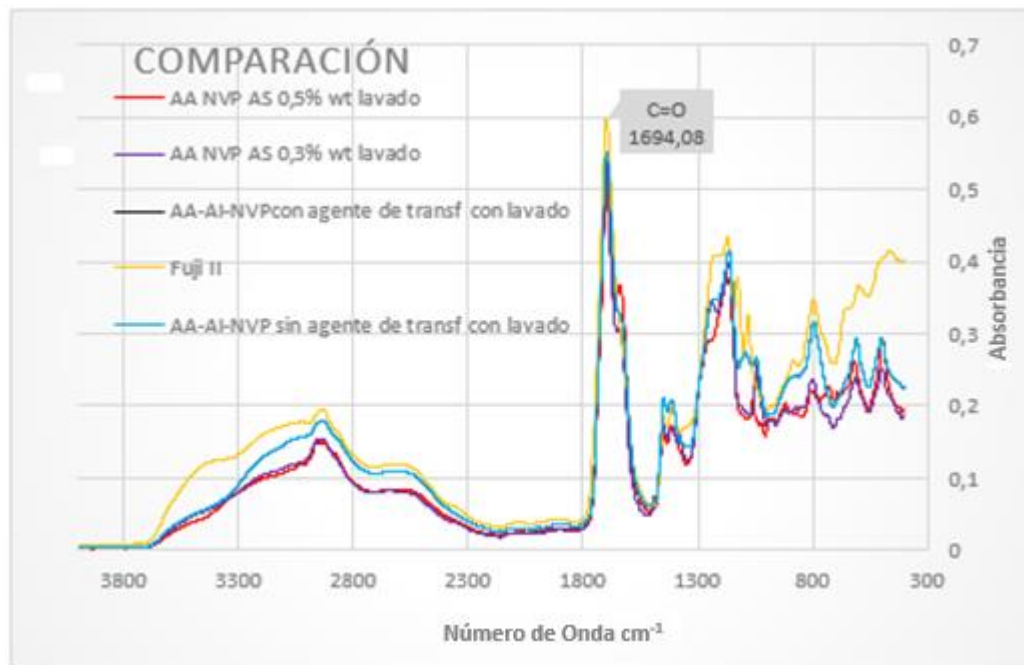


Ilustración 40. Espectros poliácidos sinterizados y poliácido Fuji II

Con la eliminación de los monómeros residuales en el poliácido de AA-AS-NVP, realizados por las series de lavados a las que fueron sometidos, se disminuyó también el pico de doble enlaces $\text{C}=\text{C}$ presentes, ya que el ácido sórbico por tener dos insaturaciones (doble enlaces de $\text{C}=\text{C}$), si estos dos enlaces son reactivos al polimerizarse van a generar un doble enlace en el poliácido resultante.

En la Ilustración 41. Detalle Fuji y terpolímero AA-AS-NVP, se puede observar en la región $1636,38 \text{ cm}^{-1}$, una concentración de enlace doble $\text{C}=\text{C}$, lo cual hace referencia a ser generado por la polimerización o que se generó un doble enlace lateral en la cadena estructural del poliácido de no haberse presentado ruptura en los dos dobles enlaces,

asegurando que el ácido sórbico reacciona y hace parte de la estructura polimérica del poliácido además esta banda no la genera el poliácido de fuji II.

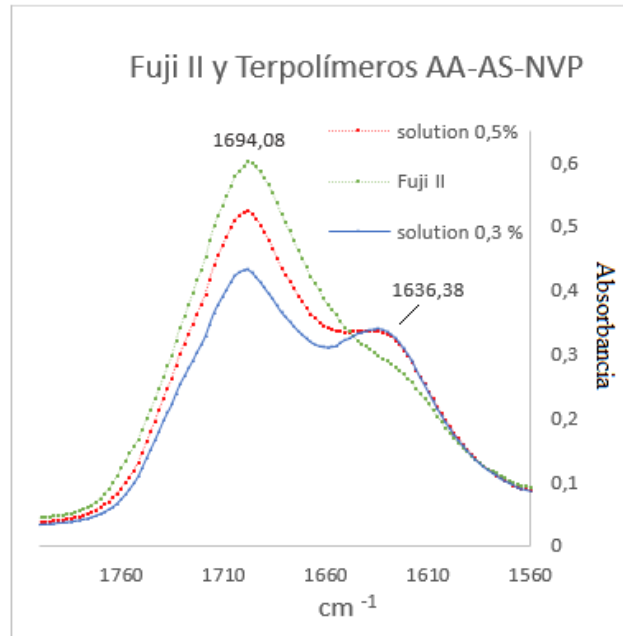


Ilustración 41. Detalle Fuji y terpolímero AA-AS-NVP

3.6. Caracterización viscosidad

En la Ilustración 42 Comparativo viscosidad, evidencia que el poliácido Fuji II presenta una viscosidad inferior a 2 Pascales que se mantiene constante respectivamente de la velocidades de corte al que fue sometido, presentando un comportamiento newtoniano (cuya viscosidad se considera constante en el tiempo), mientras que los poliácidos a concentraciones de 0,5 %wt y 0,3% wt persulfato de amonio, presentan altos valores de viscosidad entre 9.9 y 11.6 Pascales a velocidades de corte inferiores a 2 s^{-1} y a velocidades de corte mayores la viscosidad se reduce y se estabiliza entre 6 y 8 Pascales, su comportamiento es similar al de un fluido no newtoniano (muestra un cambio de su viscosidad en el tiempo, cuanto más es sometido a esfuerzos de corte, más disminuye su viscosidad.)

Los poliácidos sintetizados presentan mayor viscosidad que el Fuji II este comportamiento puede favorecer los resultados de resistencia mecánica a la compresión de dichos polímeros respecto al polímero Fuji II.

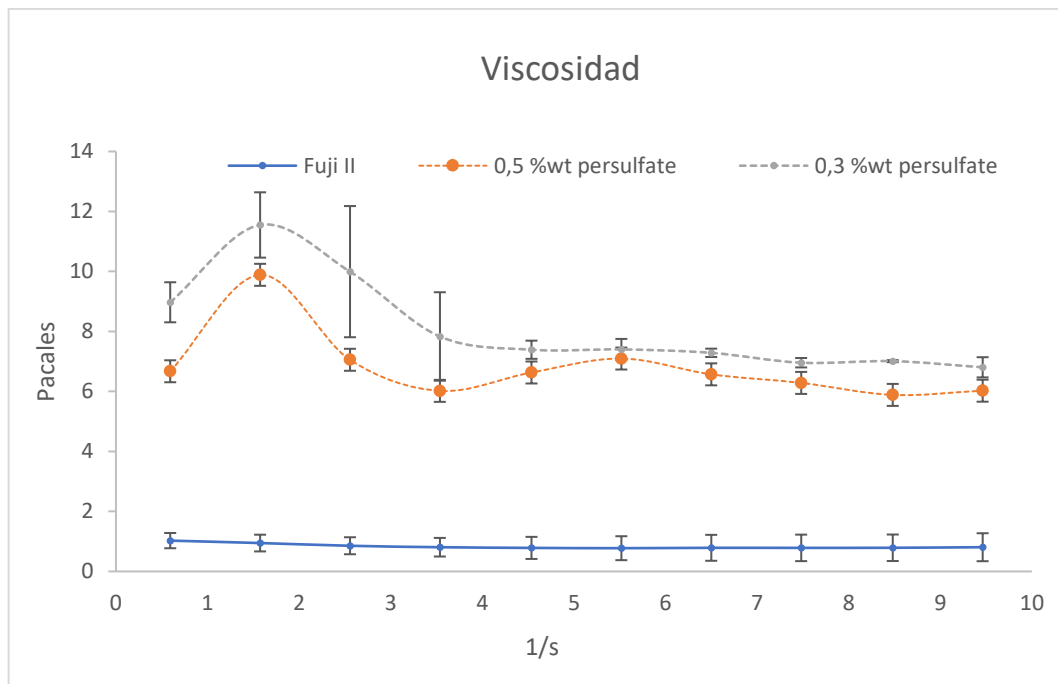


Ilustración 42 Comparativo viscosidad

Fuente este estudio

La mayor viscosidad de los poliácido sinterizados a concentraciones de 0,5 %wt y 0,3% wt de Persulfato, respecto al de Fuji II, puede deberse a que estos dos poliácidos estaban concentrados al 75% masa/masa en agua, mientras que el polímero comercial que se tiene Fuji II, presenta una concentración habitual entre los polímeros de cemento dental ionómero de vidrio que corresponde a 50% masa/masa en agua.

4. CONCLUSIONES

- Fue posible polimerizar el ácido Sorbico como componente nuevo para la elaboración de poliácido, de la mano del ácido acrílico y la n-vinilpirrolidona. El ácido Sorbico al ser un ácido carboxílico, tiene en su estructura un grupo funcional OH, su utilización en la industria de alimentos y cosméticos, la hacen buen candidato para sustituir monómeros ya evaluados en investigaciones de Yamazaki.
- Se realiza la polimerización del poliácido AA-AS-NVP, sin agente de transferencia, ya que no hay limitación en las cadenas poliméricas en la reacción, lo que resulta mayor peso molecular y mayor resistencia mecánica a la compresión, como se verifico en los resultados del ensayo de compresión.
- Se realiza la polimerización del poliácido AA-AS-NVP, siguiendo la mejor combinación de relación molar, ya evaluados en investigaciones de Yamazaki.
- En la caracterización por la técnica de cromatografía se pueden evidenciar señales que eluyeron de las especies poliméricas de los poliácidos con el poliácido de Fuji II, donde el poliácido con una concentración de 0.5% wt de persulfato, presenta mayor fracción en peso molecular respecto a los demás poliácidos, generando que este tenga mejores propiedades mecánicas a la compresión un 21% sin envejecer y un 35% envejecidas.
- La mayor resistencia mecánica a la compresión la presentó el terpolímero AA-AI-NVP sin el agente de Transferencia con 77.75 MPa. Esto se puede atribuir que, al no tener el agente en la polimerización, no hubo limitación en el crecimiento en las cadenas, además presento mayor disminución de enlace C=C en un 10% como se verifica en el ensayo FTIR.
- Todos los cementos de poliácidos sintetizados sobrepasaron los valores en la prueba de ensayo de compresión comparados con el cemento de ionómero de vidrio Fuji II.
- Para los cementos que fueron sometidos a envejecimiento y sin envejecer, demostraron que el terpolímero con 0.5% Wt, mostro la mejor resistencia a compresión a 61.44 Mpa un 21% sin envejecer y 112.53 Mpa un 35% envejecida, respecto a los valores obtenido del cemento comercial Fuji II.

- La superficie de fractura del terpolímero AA-AS-NVP con Persulfato al 0,5 % Wt, evidenciada en la técnica de SEM, presenta menor agrietamiento, en las dos condiciones tanto envejecida y sin envejecer, comparado con los demás cementos.
- Los valores de viscosidad en los terpolímeros fueron mayores que los presentados por el poliácido de Fuji II en un 90%, mostrando un comportamiento no newtoniano, a esto también se le puede relacionar los valores de resistencia a la compresión de los cementos, ya que existe una relación directamente proporcional a la viscosidad.
- El proceso del lavado por destilación al vacío de los poliácidos, eliminó monómeros residuales, esto se evidenció por el menor valor de absorbancia en la banda ubicada a $1634,32 \text{ cm}^{-1}$ en la técnica FTIR, en comparaciones de lavados y sin lavar y la mayor eliminación de monómeros residuales durante este proceso de lavados se logró en el terpolímero de AA-AI-NVP sin agente de transferencia y al terpolímero AA-AS-NVP con 0.5 % Wt de Persulfato de amonio.

5. RECOMENDACIONES

- El proceso de polimerización se realizó con agua desmineralizada, sin embargo, no se tomaron en cuenta propiedades como la dureza, pH, conductividad, Sílice y TOC, al utilizar agua purificada para el proceso se podría probar que el TOC no intervenga en la polimerización por sus enlaces de carbono y la conductividad permita formar enlaces nuevos.
- Realizar pruebas de citotoxicidad a la resina para evaluar biocompatibilidad y comprobar que el efecto de cancerígeno de la N-Vinilpirrolidona se halla suprimido después de la polimerización.
- Si se desea que los poliácidos sinterizados tengan una menor viscosidad o una más parecida al poliácido comercial fuji II, se debe agregar más agua en el proceso de polimerización de los poliácidos.
- Realizar pruebas con diferentes proporciones de mezcla de ionómero de vidrio con el poliácido esto para verificar si tiene un comportamiento similar al poliácido del Fuji II.

6. BIBLIOGRAFÍA

- A. Khan, M. H. (2013). Nanoparticles, properties, and applications in glass ionomer cements. En *nanobiomaterials in clinical dentistry* (págs. 93-108).
- Alireza Moshaverinia, N. R. (May 2009). Effects of N-vinylpyrrolidone (NVP) containing polyelectrolytes on surface properties of conventional glass-ionomer cements (GIC). *dental materials*.
- Astrobiología, C. d. (2016). Espectrometría Infrarroja. *LSAP*, 1.
- C.A. Costa, J. H. (2003). In vitro cytotoxicity of five glass-ionomer cements, *Biomaterials. Orthodontic Applications of Biomaterials*, 3853- 3858.
- Carrasquero, F. L. (2004). *FUNDAMENTOS DE POLÍMEROS*. Venezuela: VI Escuela Venezolana.
- CARRASQUERO, F. L. (2004). *FUNDAMENTOS DE POLÍMEROS*. Venezuela: Escuela Venezolana. Obtenido de https://www.researchgate.net/profile/Francisco_Lopez-Carrasquero/publication/262639386_FUNDAMENTOS_DE_POLIMEROS/links/00b4953851077bb65f000000/FUNDAMENTOS-DE-POLIMEROS.pdf
- celanese. (2000). *Ácido Acrílico*. Mexico: Elf Atochem North America, Inc.: Union Carbide Corporation .
- celanese. (2000). *Ácido Acrílico*. Elf Atochem North America, Inc.: Union Carbide Corporation .
- CHANG, R. (2002). QUÍMICA. MEXICO: Mc GRAW-HILL.
- Combe, E. C. (1990). materiales dentales . *Journal of Dentistry*.
- Culbertson., B. (August 2005). New polymeric materials for use in glass-ionomer cements. . *The Ohio State University, College of Dentistry Columbus*.
- dentaltix. (15 de 06 de 2016). *dentaltix.com*. Obtenido de www.dentaltix.com/blog/todo-lo-que-debes-saber-cementos-dentales-iv-cemento-ionomero-vidrio
- F. B. Armstrong, F. B. (1982). Bioquímica. Barcelona: Reverte .
- Fernández, C. S. (2012). *patologiasconstruccion.net*. Obtenido de <https://www.patologiasconstruccion.net/2012/12/la-microscopia-electronica-de-barrido-sem-i-concepto-y-usos/>

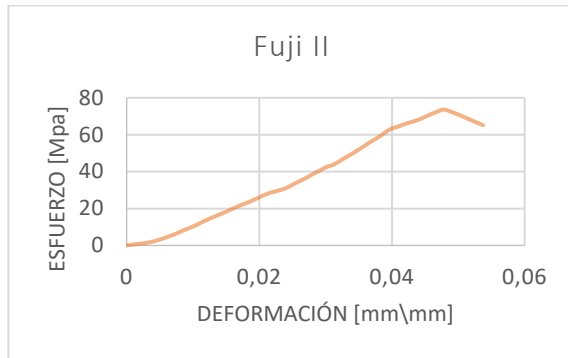
- Fernández, G. (26 de Mayo de 2012). *Química Organica*. Obtenido de <http://www.quimicaorganica.net/destilacion.html>
- GARCÍA, C. G. (25 de Mayo de 2015). *dentalgalindo.com*. Obtenido de <https://www.dentalgalindo.com/materiales/toxicidad-de-las-amalgamas-dentales/>
- Gavilanes, J. (2017). *scribd*. Obtenido de <https://es.scribd.com/document/220338302/ACIDO-ITACONICO>
- González, A. P. (24 de junio de 2014). *Mecapedia*. Obtenido de http://www.mecapedia.uji.es/ensayo_de_compresion.htm
- Hidalgo, U. A. (2015). *Uaeh.edu.mx*. Obtenido de <https://www.uaeh.edu.mx/scige/boletin/prepa3/n8/m9.html>
- J. L. Mier, R. A. (1997). *Síntesis de Polímeros. Pesos moleculares*. Universidade da Coruña. Obtenido de http://ruc.udc.es/dspace/bitstream/handle/2183/9638/CC_32_art_1.pdf;sequence=1
- jenck. (2018). *jenck.com*. Obtenido de <https://www.jenck.com/productos/producto/phenomprox>
- L.G. Wader, J. (2011). *Química Orgánica (Vol. 2)*. Mexico: Pearson Educación.
- LOPEZ, A. (2014). *repositorio.com*. Obtenido de <http://repositorio.unac.edu.pe/bitstream/handle/UNAC/911/126.pdf?sequence=1>
- MACCHI, R. (2007). *Materiales Dentales*. Buenos Aires: Medica Panamericana. Obtenido de <https://drive.google.com/file/d/0B4QejCTvIXTVWmdWoeZEaGpvREU/view>
- MALVERN. (MARZO de 2017). Obtenido de <http://www.malvern.com/es/products/measurement-type/rheology-viscosity/>
- Marcilla, M. B. (2013). *polimeros39*. Obtenido de <https://polimeros39.webnode.com.ar/definicion-y-clasificacion/>
- mathias, I. (2016). *pslc.ws*. Obtenido de <http://pslc.ws/macrog/sec.htm>
- Matyjaszewski, D. (2002). *HANDBOOK OF RADICAL POLYMERIZATION*. New York: Wiley-Interscience.
- MERCK. (2012). *FICHA DE DATOS DE SEGURIDAD N-vinilpilorridona*. ALEMANIA .
- MERCK. (2018). *Is now Merck* . Obtenido de http://www.merckmillipore.com/CO/es/product/Acrylic-acid,MDA_CHEM-800181
- MerckSór. (2018). *merckmillipore.com*. Obtenido de http://www.merckmillipore.com/CO/es/product/Sorbic-acid,MDA_CHEM-100662

- Merino, F. R. (1989). *Hola Química, tomo 2*. Medellín : Susaeta Ediciones .
- mncn. (2016). *mncn.csic.es*. Obtenido de http://www.mncn.csic.es/docs/repositorio/es_ES/investigacion/cromatografia/principios_de_cromatografia.pdf
- O'Brien, W. J. (2002). *Dental Materials and Their Selection* (Tercera ed.). Michigan: Quintessence Publishing Co, Inc.
- Quesada, G. (2008). *rua.es*. Obtenido de <https://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/3626/1/tema5RUA.pdf>
- Quesada, G. (2008). *rua.es*. Obtenido de <https://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/3626/1/tema5RUA.pdf>
- quimicayalgomas. (15 de Mayo de 2011). *quimicayalgomas.com*. Obtenido de <https://quimicayalgomas.com/quimica-organica/hidrocarburos/alcanos-alquenos-y-alquinos/>
- SANTAS. (Octubre 2015). A reemplazar las amalgamas. *Revista Bienestar SANTAS*.
- SHAVAN, M.-I. 9.-1. (2008). DENTISTRY - WATER-BASED CEMENTS. India .
- STEPHEN CRISP, B. E. (June 1980). Glass-ionomer Cement Formulations.II. The Synthesis of Novel Polycarboxylic Acids. *Laboratory of the Government Chemist, Cornwall House, Stamford Street, London*, 1-9.
- Stevens, M. P. (2000). *Polymer Chemistry: An Introduction* (Tercera ed.). New York: Oxford University Press.
- Tomoko Yamazaki, W. B. (January 2005). The measure of wear in N-vinyl pyrrolidinone (NVP) modified glass-ionomer cements. *Wiley InterScience*, 1-4.
- Tomoko Yamazaki, W. B. (January 2005). The measure of wear in N-vinyl pyrrolidinone (NVP) modified glass-ionomer cements. *Wiley InterScience*, 1-4.
- VWR-ITA. (2018). *www.es.vwr.com*. Obtenido de <https://es.vwr.com/store/product/3001064/merc8-04812>
- Wiley, J. (2008). *Characterization and Analysis of Polymers*. New Jersey: Wiley Interscience.
- Wilson AD, K. B. (1971). The glass-ionomer cement: a new translucent dental filling material. *J Appl Chem Biotechnol*.
- Wilson AD, N. J. (1993). Acid–base cements: their biomedical and industrial applications. *Glass polyalkenoate cements*, p. 90–196. .

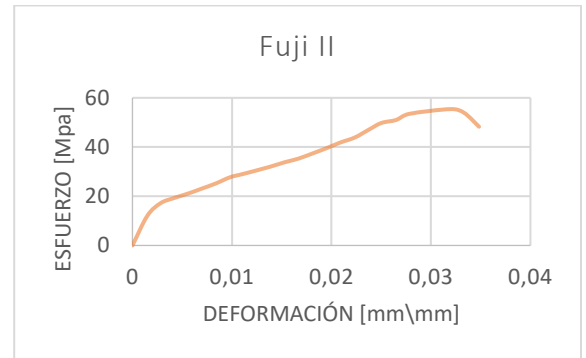
7. ANEXOS

7.1. ANEXO 1. Ilustraciones Pruebas De Compresión Sin Envejecer.

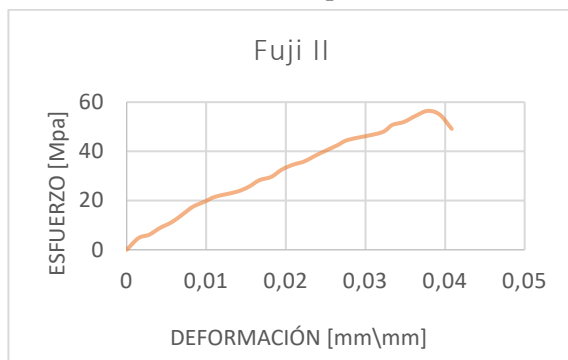
- Muestras Fuji II, sin Envejecer ilustración 25(a-e).



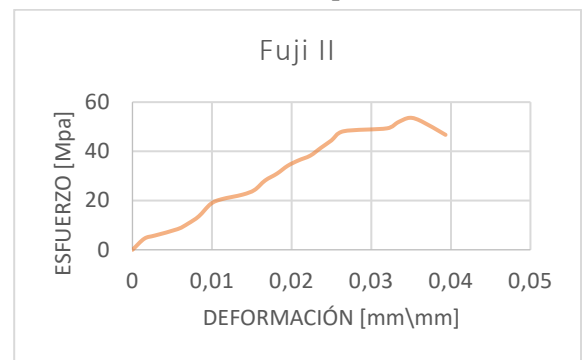
Esfuerzo Máximo 73,45 Mpa



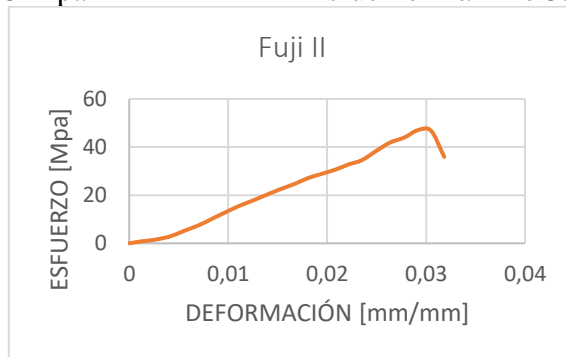
Esfuerzo Máximo 55,41 Mpa



Esfuerzo Máximo 56,45 Mpa



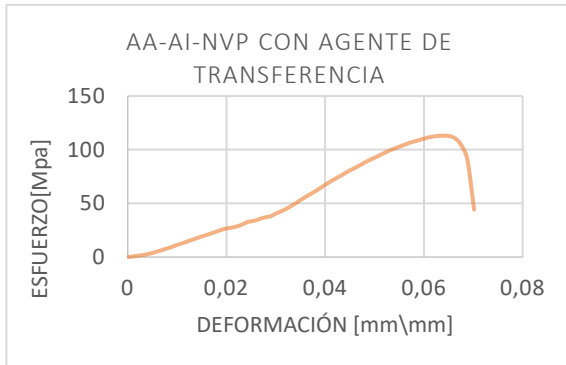
Esfuerzo Máximo 53,6387 Mpa



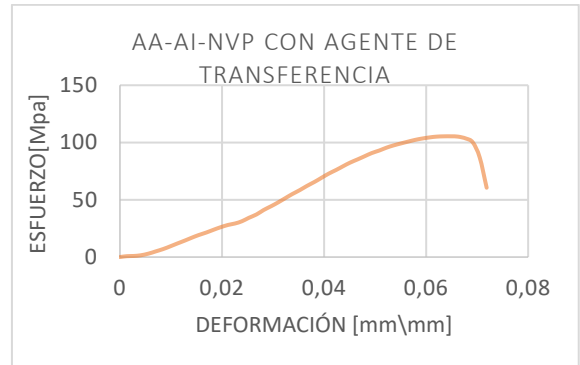
Esfuerzo Máximo 47,0303 Mpa.

Ilustración 25. Muestras de compresión Fuji II.

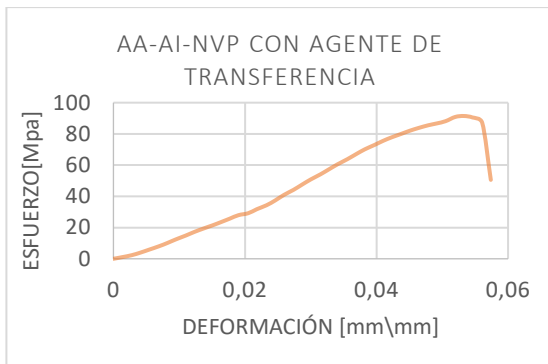
- Ilustración 43. Muestras de compresión AA-AI-NVP Con Agente de Transferencia (10ml 2-Propanol (a-e))



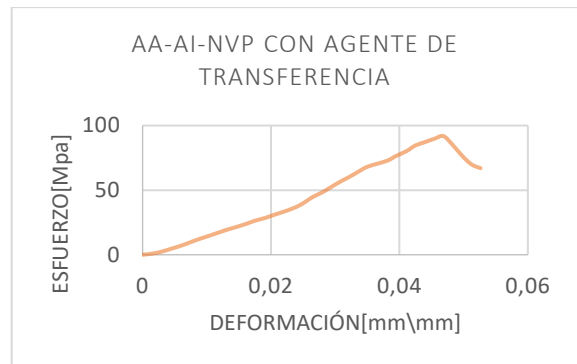
a) Esfuerzo Máximo de 112,98 Mpa.



b) Esfuerzo Máximo de 105,414 Mpa.



c) Esfuerzo Máximo de 91,471 Mpa.



d) Esfuerzo Máximo de 91,83 Mpa.



e) Esfuerzo Máximo de 65,65 Mpa

Ilustración 43. Muestras de compresión AA-AI-NVP Con Agente de Transferencia (10ml 2-Propanol)

- Ilustración 44. Muestras de compresión AA-AI-NVP sin Agente de Transferencia (a-e)



a) Esfuerzo Máximo de 70,02 Mpa



b) Esfuerzo Máximo de 80,5059 Mpa.



c) Esfuerzo Máximo de 91,75 Mpa.



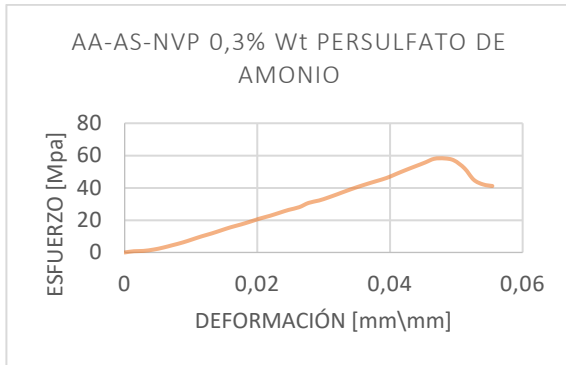
d). Esfuerzo Máximo de 72,99 Mpa.



e). Esfuerzo Máximo de 73,50 Mpa.

Ilustración 44. Muestras de compresión AA-AI-NVP sin Agente de Transferencia

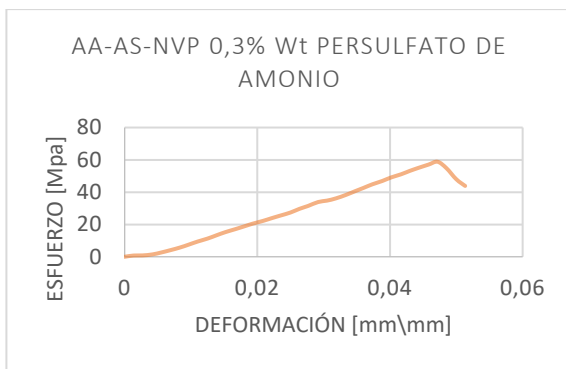
- Ilustración 45. Muestras de compresión AA-AS-NVP 0.3% wt Persulfato de Amonio(a-e)



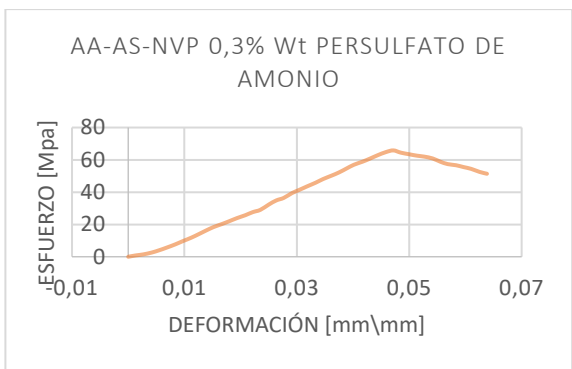
a) . Esfuerzo Máx. De 58,19 Mpa



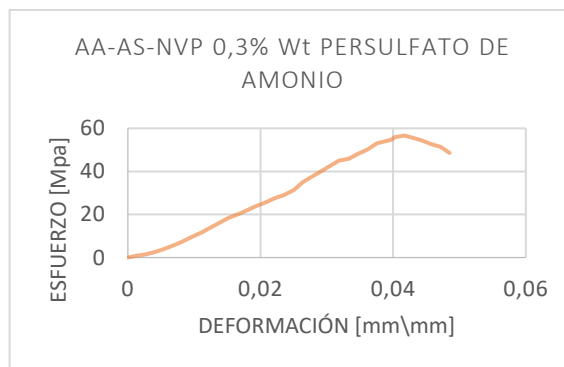
b) Esfuerzo Máx. De 59,28Mpa.



c) Esfuerzo Máx. De 58,82Mpa.



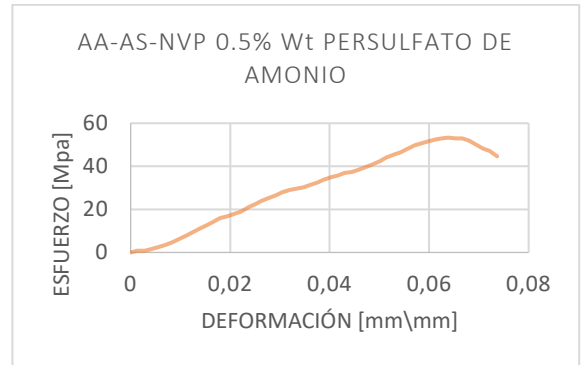
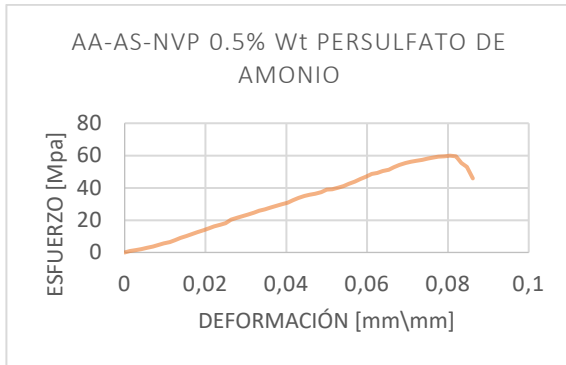
d) Esfuerzo Máx. De 65,83Mpa.



e). Esfuerzo Máx. De 56,65Mpa.

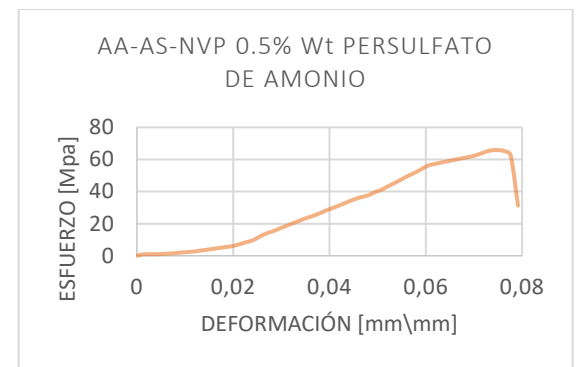
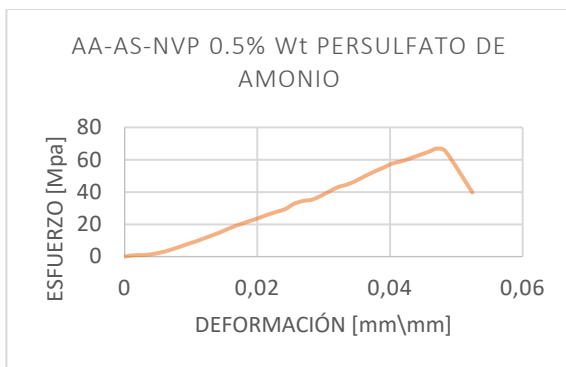
Ilustración 45. Muestras de compresión AA-AS-NVP 0.3% wt Persulfato de Amonio.

- Ilustración 46 Muestras de compresión AA-AS-NVP 0.5% Wt Persulfato de Amonio(a-e)



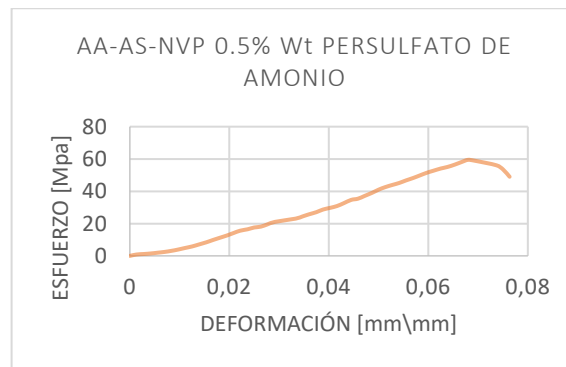
a) *Esfuerzo Máx. De 59,92Mpa.*

b) *Esfuerzo Máx. De 53,31Mpa.*



c) *Esfuerzo Máx. De 66,84Mpa.*

d) *Esfuerzo Máx. De 65,83Mpa.*

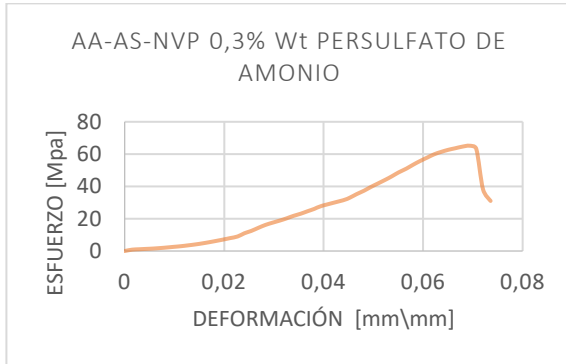


e) *Esfuerzo Máximo de 59,47 Mpa*

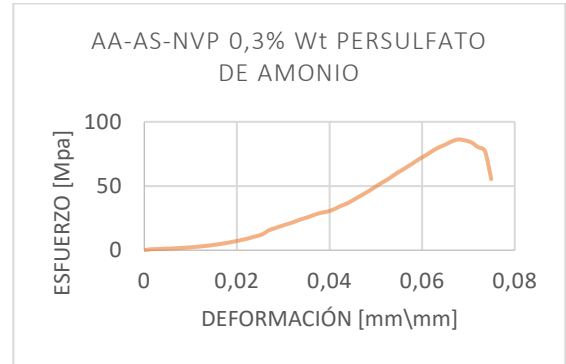
Ilustración 46 Muestras de compresión AA-AS-NVP 0.5% Wt Persulfato de Amonio

7.2. ANEXO 2. Pruebas compresión con envejecimiento

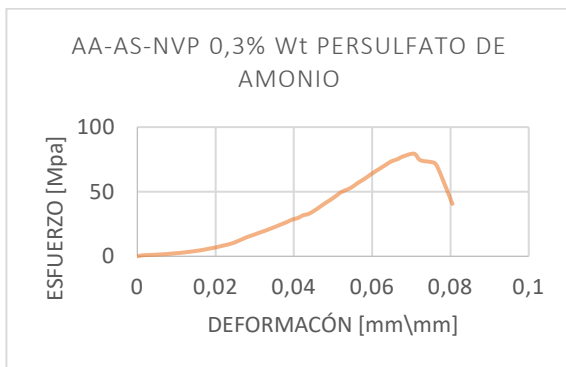
- Ilustración 47. AA-AS-NVP con 0.3 Wt% de Persulfato de Amonio Envejecida.(a-e).



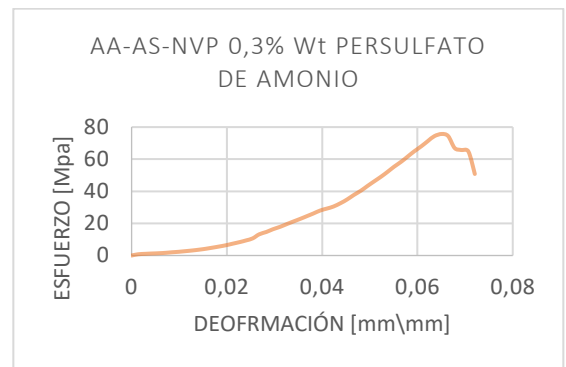
a) Esfuerzo Máx. de 65,17 Mpa.



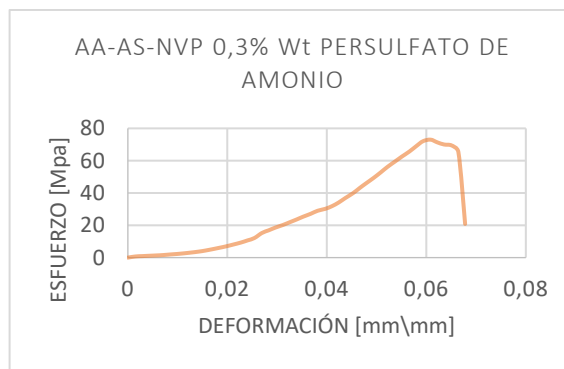
b) Esfuerzo Máx. De 86,20Mpa.



c) Esfuerzo Máx. De 79,41Mpa.



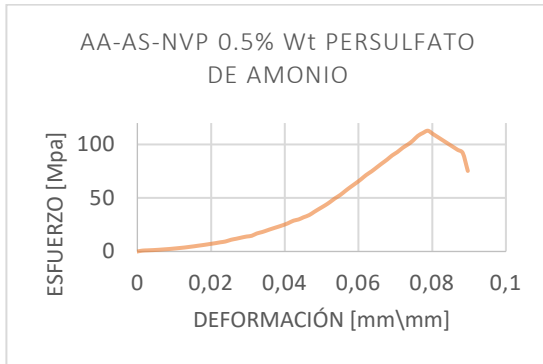
d) Esfuerzo Máx. De 75,70 Mpa.



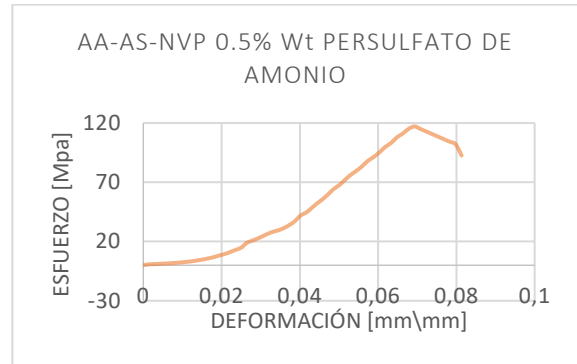
e) Esfuerzo Máximo de 73,02 Mpa

Ilustración 47. AA-AS-NVP con 0.3 Wt% de Persulfato de Amonio Envejecida.

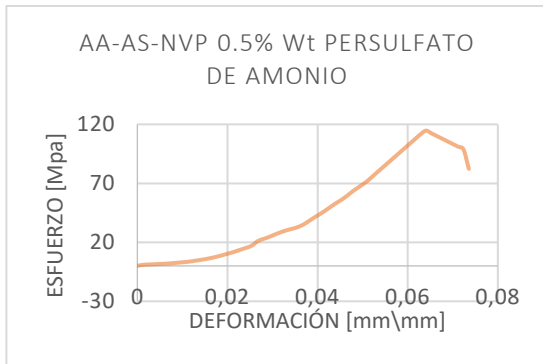
- Ilustración 48 .AA-AS-NVP 0.5 wt% de Persulfato de amonio envejecida.(a-e).



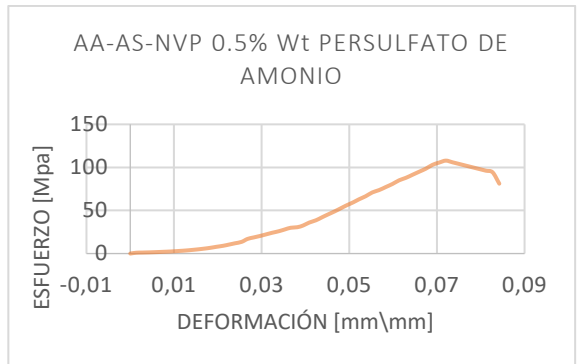
a) Esfuerzo Máx. De 112,81 Mpa.



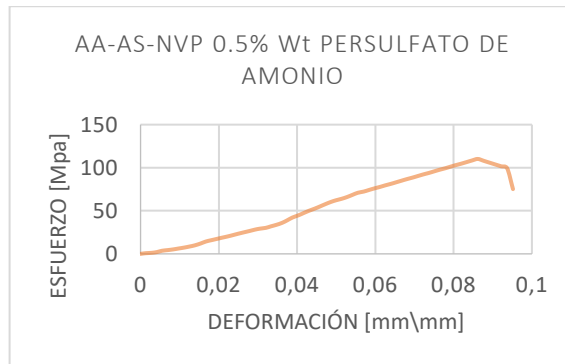
b) Esfuerzo Máx. De 117,14 Mpa.



c) Esfuerzo Máx. De 114,67 Mpa.



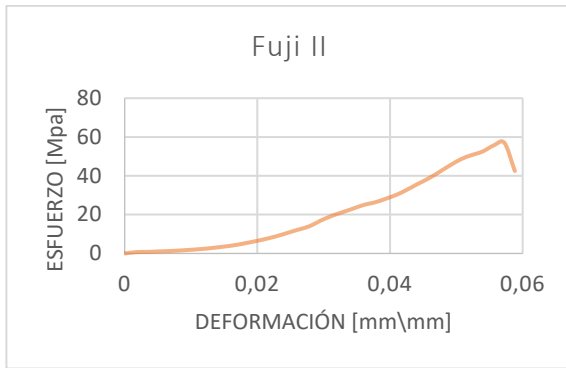
d) Esfuerzo Máx. De 107,87 Mpa.



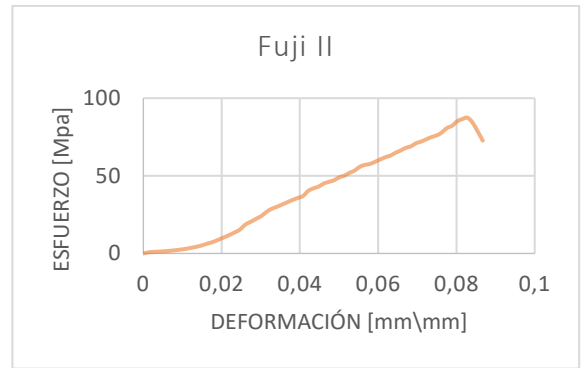
e) Esfuerzo Máx. De 110,1606 Mpa.

Ilustración 48 .AA-AS-NVP 0.5 wt% de Persulfato de amonio envejecida.

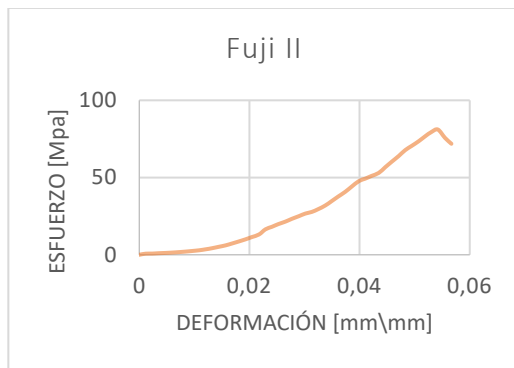
- Ilustración 49. Fuji II Envejecida.(a-e).



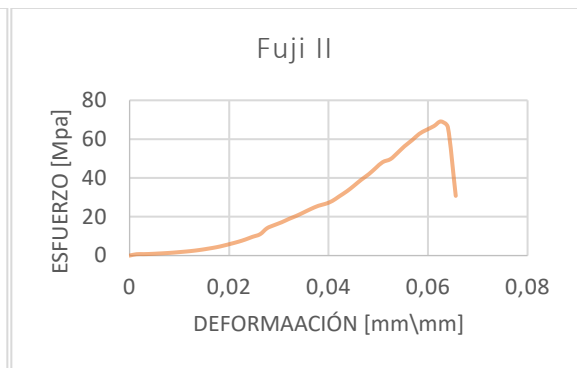
a) *Esfuerzo Máximo 56,97 Mpa*



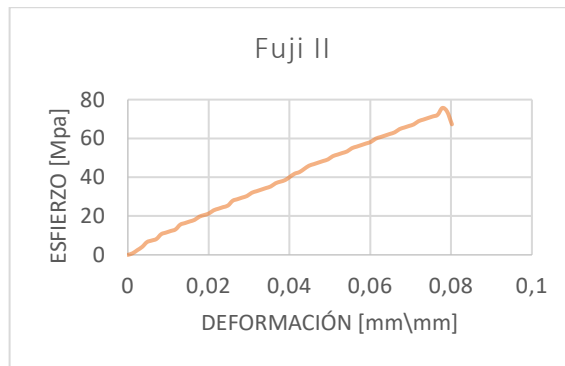
b) *Esfuerzo Máximo 87.45 Mpa.*



c) *Esfuerzo Máximo 69,10 Mpa*



d) *Esfuerzo Máximo 81.09 Mpa.*

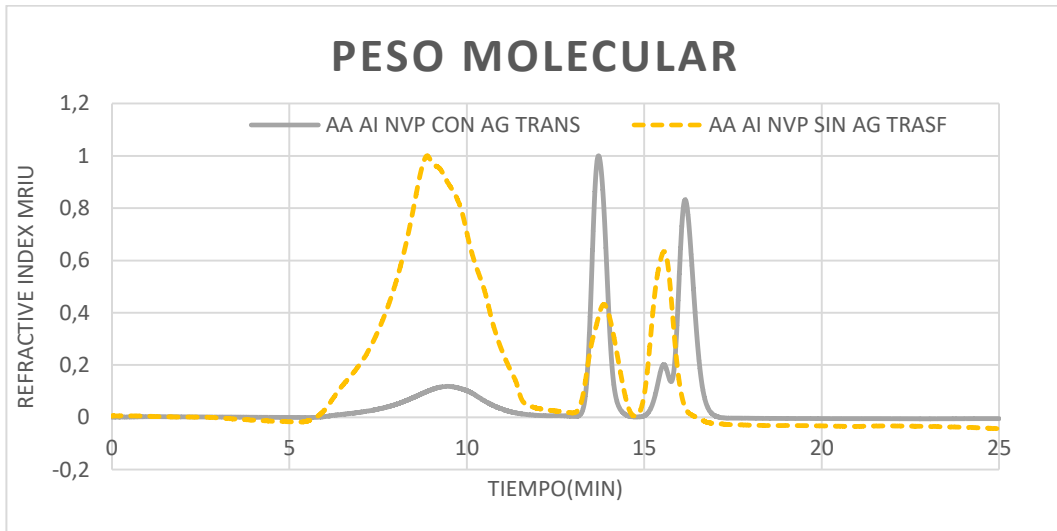


e) *Esfuerzo Máximo 75,69 Mpa.*

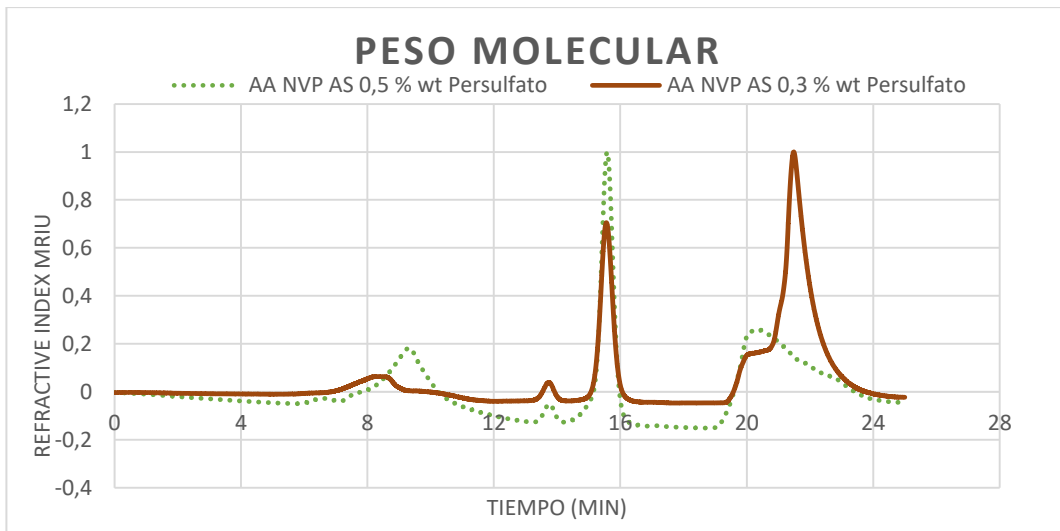
Ilustración 49. Fuji II Envejecida.

7.3. ANEXO 3. Peso Molecular

Se muestran en comparación de todas las combinaciones de terpolímeros con el políacido de Fuji II y comparación de cada grupo de terpolímeros. Ilustración 50 (a-b)



b) comparación AA-AI-NVP



c) Comparación AA-AS-NVP.

Ilustración 50 Peso Molecular Terpolímeros Y Fuji II.

7.4. ANEXO 4: Infrarrojo por transformada de Fourier

Se muestran los espectros del terpolímero sintetizado de AA-AS-NVP con 0.3 %wt y 0.5% wt de Persulfato de amonio, respectivamente después de realizar el proceso de lavado para remover los monómero residuales, comparado con el patrón. Ilustración 51. Infrarrojo por transformada de Fourier AA-AS-NVP y Fuji II

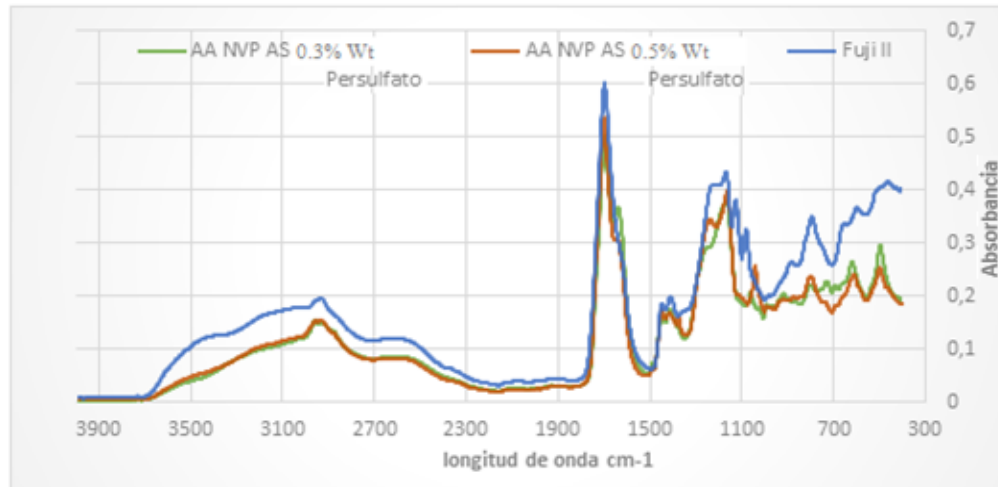
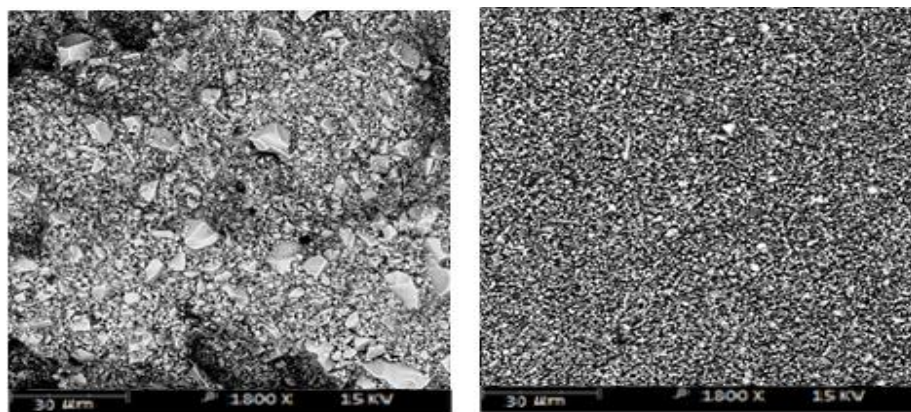


Ilustración 51. Infrarrojo por transformada de Fourier AA-AS-NVP y Fuji II

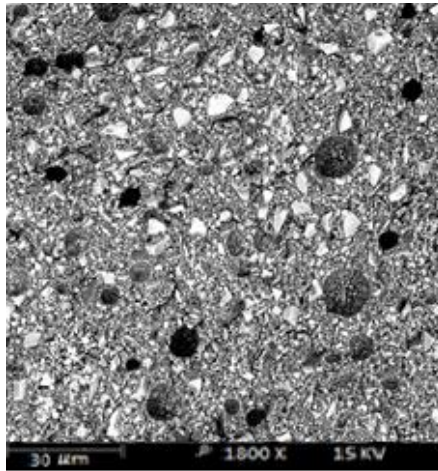
7.5. ANEXO 5: Fotografías SEM

En las muestras se evidencia que donde se utiliza el agente de transferencia la superficie presenta una mayor uniformidad y los cristales de vidrio presentan un menor tamaño y menos grietas después de la fractura. Se muestran graficas de todos los terpolímeros. Ilustración 52 Muestras SEM(a-f)

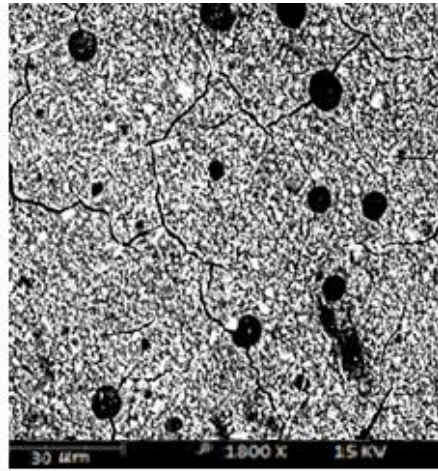


a) AA-AI-NVP con Agente de Transferencia.

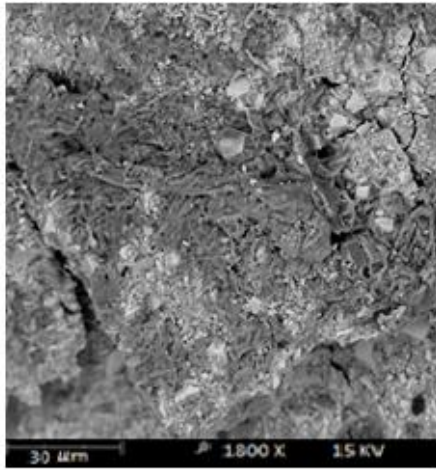
b) AA-AI-NVP sin Agente de Transferencia



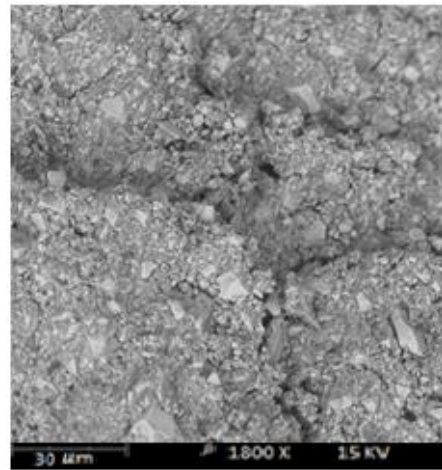
c) AA-AS-NVP con 0.3wt de Persulfato.



d). AA-AS-NVP con 0.5%wt Persulfato



e) AA-AS-NVP con 0.3% wt Persulfato envejecida



f) AA-AS-NVP con 0.5% wt Persulfato envejecida

Ilustración 52 Muestras SEM