

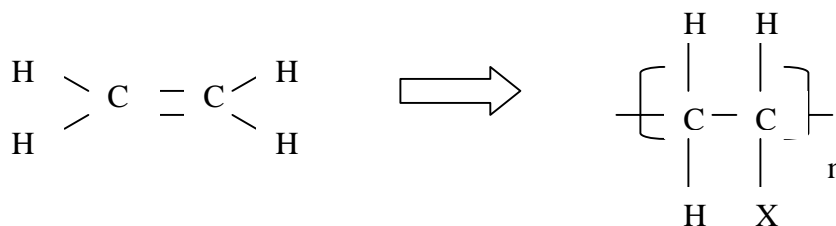
I. ESTUDIO BIBLIOGRÁFICO

1. Polímeros

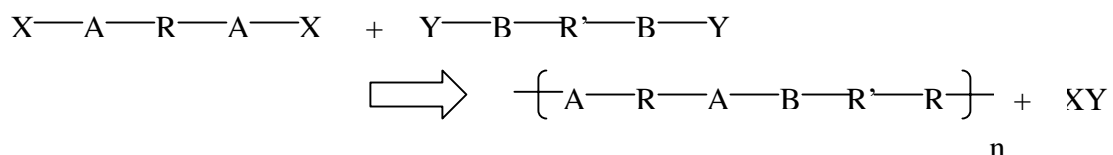
La palabra polímero se deriva del griego poli que significa mucho y meros que significa partes . Los polímeros o macromoléculas están formados por pequeñas unidades químicas de bajo peso molecular conocidas como monómeros. Estos monómeros reaccionan químicamente para formar una gran molécula. La repetición de unidades de monómero puede presentarse en forma lineal, ramificada o interconectada, para formar redes tridimensionales. Los polímeros se pueden separar en homopolímeros, compuestos de una sola unidad repetitiva de monómero, y los heteropolímeros o copolímeros, compuestos de diferentes unidades de monómeros.

1.1 Tipo de Polimerización

En general se pueden definir dos tipos de reacción de polimerización: condensación y adición. Los términos polímeros de condensación y de adición fueron sugeridos por primera vez por Carothers, basándose en si la unidad de repetición del polímero contiene los mismos átomos que el monómero o no. Un polímero de adición tiene los mismo átomos en el monómero y en la unidad de repetición. Los átomos del esqueleto del polímero son normalmente átomos de carbono.



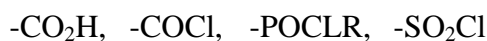
Los polímeros de condensación contienen menos átomos en la unidad de repetición del polímero que en los reactivos, ello es debido a la formación de productos secundarios durante el proceso de polimerización, y el esqueleto de polímero contiene normalmente átomos de más de una clase de elementos.



donde A-X podrían ser



Y-B podrían ser



y XY



Las reacciones correspondientes pueden llamarse polimerización de adición (polimerización en cadena de radicales libres) y polimerización de condensación, respectivamente.

La mayoría de los plásticos, los elastómeros y algunas fibras se fabrican por polimerización de radicales libres, siendo éste el método de mayor importancia desde el punto de vista comercial. Para que se lleva a cabo la reacción, se utilizan iniciadores químicos, fotoquímicos y térmicos para la formación del primer radical libre. La formación de radicales libres depende de fuerzas de alta energía o de la existencia de enlaces covalentes débiles. La iniciación de una cadena de radicales libres se produce por adición de un radical libre a una molécula de vinilo. ^[23]

Cuando el monómero es polimerizado la densidad aumenta. Este cambio de densidad causa una contracción volumétrica o encogimiento. El encogimiento de monómeros de bajo peso molecular es mayor comparado con el de los monómeros de alto peso molecular. ^[17]

1.2 Tipo de Polímeros

Todos los polímeros están formados por moléculas de gran tamaño. Estas moléculas se encuentran unidas intermolecularmente mediante enlaces débiles, ya sea por fuerzas de Van der Waals o por puentes de hidrógeno. Pueden presentarse entrecruzamientos covalentes entre las moléculas, lo cual significa un aumento adicional en las fuerzas de enlace. Según su estructura los polímeros se pueden dividir de la siguiente forma.

1.2.1 Termoplásticos

“Este tipo de polímeros no presentan entrecruzamiento entre sus moléculas. Debido a lo anterior, al calentar el polímero tiende a ablandarse y el polímero fluye como un líquido viscoso. De esta manera la mayoría de los materiales termoplásticos pueden moldearse muchas veces, aunque la degradación química llegará a limitar el número de ciclos de moldeo.”^[30]

“A temperatura ambiente son un material rígido. Un ejemplo de este tipo de polímeros es el PVC. Su estructura está conformada por cadenas parcialmente entrecruzadas (Figura 1). Esto proporciona rigidez al polímero ya que el movimiento de las cadenas es imposibilitado a causa del entrelazamiento de las mismas. Cuanto más largas sean las cadenas más alto será el grado de entrecruzamiento y el material tendrá mayor rigidez”.^[30]

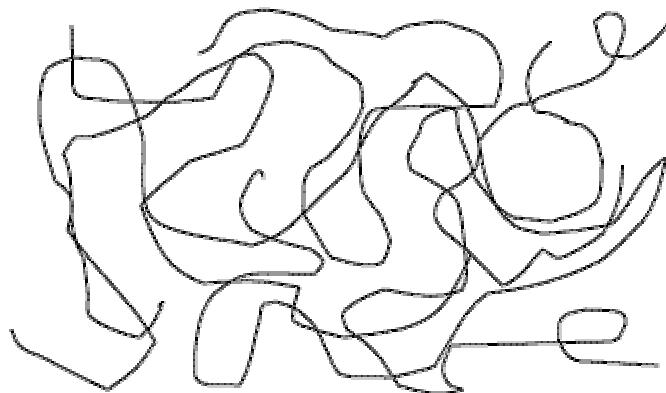


Figura 1. Estructura de un polímero termoplástico ^[30]

“Existe una temperatura definida a la que las cadenas adquieren suficiente energía para desplazarse con respecto a otras. Esta temperatura es la temperatura de transición del estado vítreo conocida con las siglas **T_g** por su nombre en inglés *glassy temperature*. Termodinámicamente, se puede representar tal transición como un cambio de fase en la que la temperatura del polímero permanece constante ante un aporte de calor. Los polímeros termoplásticos son rígidos por debajo de la T_g y deformables por encima de esta temperatura. Es importante tener presente que si la aplicación del polímero exige que posea rigidez a temperatura ambiente (por ejemplo si va a utilizarse para construir tuberías o envases), debe cumplirse que $T_g > T_{\text{ambiente}}$. No obstante, si la T_g del polímero es demasiado grande esto dificultaría el procesado del polímero.”^[30]

“Un grado de complejidad adicional para los termoplásticos es que presentan normalmente un determinado porcentaje de cristalinidad. Es decir, en determinadas zonas las moléculas de polímero no están distribuidas al azar sino que presentan cierto orden (Figura 2). El grado de cristalinidad es importante, pues informa sobre el modo en que ha sido procesado el polímero (una solidificación lenta se traducirá en un mayor grado de cristalinidad), así como de la presencia de aditivos en el polímero.”^[30]

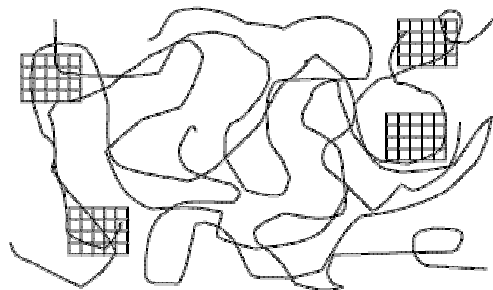


Figura 2. Cristalinidad en un polímero termoplástico ^[30]

1.2.2 Elastómeros

“En los elastómeros, también conocidos como hules, las cadenas que forman el polímero están unidas a otras por enlaces químicos y no sólo por interacciones estéricas como en el caso de los termoplásticos. Un elastómero debe poseer una temperatura de transición vítrea inferior a la ambiente (contrariamente a los termoplásticos) para poder ser aplicado.

Su estructura está representada en la Figura 3.” ^[30]

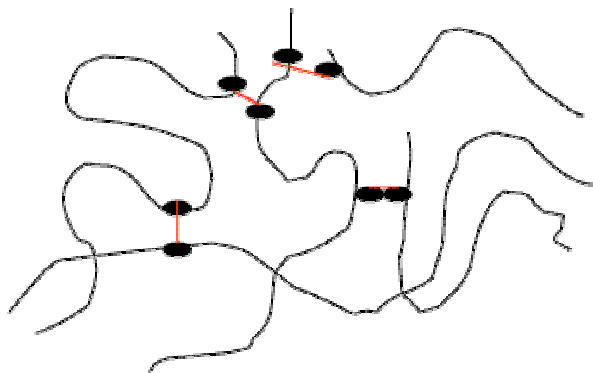


Figura 3. Elastómero ^[30]

“Esta estructura peculiar es la que proporciona elasticidad al material. Las cadenas pueden ser deformadas ante un esfuerzo externo pero tenderán a volver a su estado inicial. En los polímeros termoplásticos, al no existir estas uniones entre cadenas por encima de T_g el comportamiento es más bien plástico o viscoso.”^[30]

1.2.3 Termoestables o Termofijos

“Este tipo de polímeros es un caso extremo de los elastómeros. El grado de entrecruzamiento en modo de enlaces químicos entre las cadenas es tan alto que la estructura permanece rígida (Figura 4). Es decir, son materiales que una vez calentados reaccionan irreversiblemente, de manera que las aplicaciones subsecuentes de calor y de presión, no originan que se ablanden y fluyan. En este tipo de polímeros carece de sentido hablar de una T_g . Las cadenas sólo podrán adquirir movimiento cuando los enlaces químicos se rompan, lo cual quiere decir que habrá que destruir el polímero para hacer que éste fluya.”^[30]

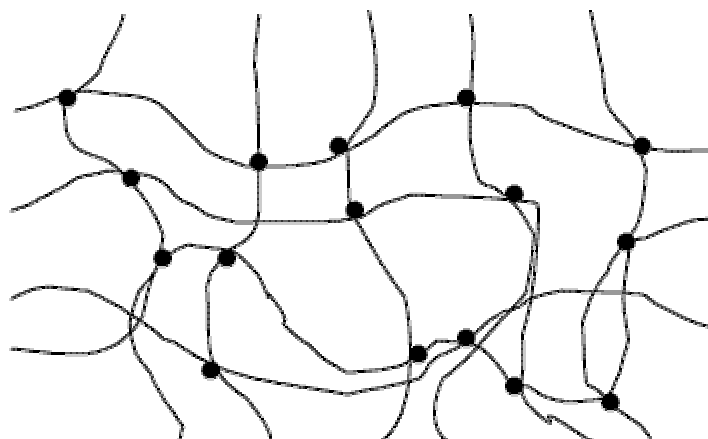


Figura 4. Termofijos o termoestables ^[30]

1.3 Caracterización de Polímeros

La American Society for Testing and Materials (ASTM), ha desarrollado numerosos ensayos normalizados a los que deberán referirse todos los fabricantes y usuarios de materiales poliméricos. El ensayo de materiales puede basarse en la existencia o no existencia de cambios químicos en el material ensayado. Los ensayos no destructivos son aquellos que no dan como resultado el cambio químico del material. Dentro de los ensayos no destructivos se incluyen la determinación de numerosas propiedades eléctricas, el análisis de los espectros infrarrojo y ultravioleta, determinaciones sencillas del punto de fusión, determinaciones del color y la densidad y las propiedades mecánicas. Los ensayos destructivos son aquellos que dan como resultado el cambio químico de al menos una parte del material ensayado. Como ejemplos se pueden citar las determinaciones de propiedades de inflamabilidad y los

ensayos de resistencia química en los que el material no es resistente al agente atacante.

Las propiedades mecánicas de los polímeros dependerán de la temperatura, humedad, velocidad de prueba e historia de las muestras. Las propiedades pueden ser modificadas mediante aditivos, cargas, refuerzos o la unión con otros plásticos, así como mediante variantes en los procesos de transformación. ^[23]

1.3.1 Comportamiento esfuerzo-deformación típico

Se pueden describir tres tipos de medidas de esfuerzos mecánicos, como se ve en la Figura 5. El cociente del esfuerzo aplicado y la deformación se denomina módulo de Young. Esta relación también se llama módulo de elasticidad y módulo de tracción.

Un valor elevado del módulo de Young indica que el material es rígido, resistente al alargamiento y estirado. Muchos polímeros sintéticos tiene su módulo de Young comprendido en el intervalo general alrededor de 10^5 psi (148 GPa), el cuarzo fundido tiene un módulo de Young de 10^6 psi (1480 GPa), la fundición de hierro, el wolframio y el cobre tienen valores del orden de 10^7 psi (14800 GPa) y el diamante de alrededor de 10^8 psi (148000 GPa).

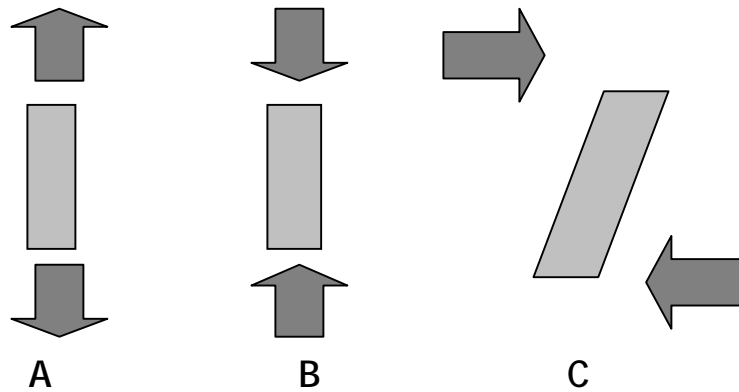


Figura 5. Principales tipos de ensayos de esfuerzos. A. Ensayo de tensión, B. Ensayo de compresión, C. ensayo de cizalla.

1.3.2 Clasificación de los polímeros

Carswell y Nason clasificaron los polímeros en 5 categorías.

- Polímeros blandos y débiles. Se caracterizan por un bajo módulo de elasticidad, un bajo punto de fluencia o punto de cedencia y un moderado alargamiento en función del tiempo. Un ejemplo de éstos es el poliisobutileno.
- Polímeros duros y frágiles. Esta clase de polímeros se caracterizan por un módulo de elasticidad alto, un punto de fluencia poco definido y una deformación pequeña antes de la rotura. Este es el caso del poliestireno.
- Polímeros blandos y tenaces. Los polímeros blandos y tenaces, como el PVC plastificado, tienen un bajo módulo de elasticidad, gran alargamiento y un punto de fluencia bien definido. Puesto que este tipo de polímeros se alargan después del punto de cedencia, el área bajo la

curva de esfuerzo-deformación que representa la tenacidad será mayor que para los polímeros duros y frágiles.

- Polímeros duros y resistentes. El PVC rígido es un exponente de este tipo de polímeros. Éstos tienen un alto módulo de elasticidad y una alta resistencia a la fluencia.
- Polímeros duros y tenaces. Se caracterizan por experimentar un alargamiento moderado antes del punto de fluencia seguido de una deformación irreversible. Este es el caso de los copolímeros ABS.

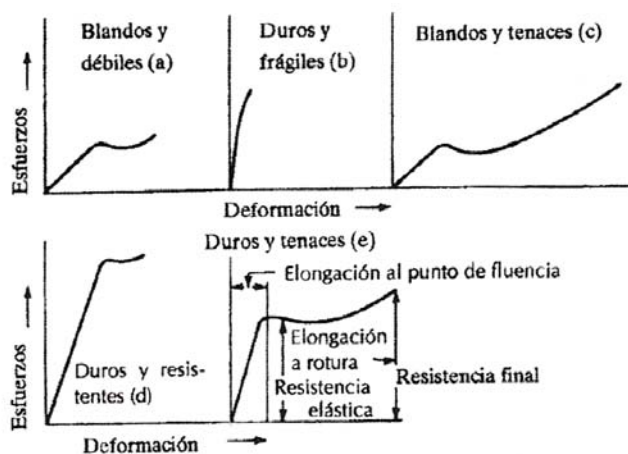


Figura 6. Clasificación de polímeros ^[23]

La deformación recuperable reversible antes del punto de fluencia, en el intervalo llamado elástico es fundamentalmente el resultado de la flexión y alargamiento de los enlaces covalentes de la cadena principal del polímero. Esta parte de la curva de esfuerzos-deformaciones puede también comprender el desenrollamiento recuperable de algunas cadenas del polímero. Después del punto de fluencia, el mecanismo predominante es el deslizamiento

irreversible de las cadenas del polímero. Esta zona se determina como zona plástica del polímero.^[23]

2. Nanocompuestos

Un nanocompuesto es una mezcla de dos o más fases en donde al menos una de estas fases se encuentra en escala nanométrica en alguna de sus tres dimensiones. Cualquier material que contiene partículas, láminas o filamentos de menos de 100 nm se puede definir como material nanoestructurado.

Dependiendo de la naturaleza de la matriz, los nanocompuestos pueden ser clasificados dentro de tres grupos principales: ^[21]

- Poliméricos
- Metálicos
- Cerámicos

2.1 Nanocompuestos de matriz Polimérica

Con el propósito de mejorar algunas propiedades de los polímeros es común que se rellenen con materia inorgánica, como la fibra de vidrio, formando así materiales compuestos o compositos. Las propiedades que normalmente se buscan mejorar son la dureza, resistencia al fuego e ignición o

simplemente la reducción de costos. No obstante, el relleno puede producir que el polímero se torne opaco y frágil.^[1]

En los materiales compuestos , el polímero y los aditivos no se dispersan homogéneamente a nivel nanométrico sino a nivel micrométrico. Los nanocompuestos son una nueva forma de materiales compuestos. El polímero se rellena con partículas que tienen al menos una dimensión en el intervalo nanométrico. Se pueden distinguir tres tipos de nanocompuestos, dependiendo del número de dimensiones de la partícula a dispersar que estén en el orden nanométrico. Si las tres dimensiones de la partícula son nanométricas, la nanopartícula se define como isodimensional. Ejemplos de esto son, los POSS (silsesquioxanos), las nanopartículas de sílice esféricas [¹⁶, ²⁰], nanogrupos semiconductores^[11] y otros ^[20]. Si dos dimensiones están en la escala de nanómetros, formando así una estructura alargada , lo que se tienen son nanotubos o “whiskers”, que traducido es pelo o bigote. Por ejemplo , los nanotubos de carbono ^[6] o los “whiskers” de celulosa ^[6,8] los cuales son ampliamente estudiados como nanorellenos ya que permiten una mejora excepcional de las propiedades del material. El tercer tipo de nanocomposito se caracteriza al tener solo una dimensión en la escala nanométrica. En este caso el relleno está presente en forma de sábanas o láminas con espesor de uno o pocos nanómetros mientras que mide de cientos a miles de nanómetros en su longitud. Esta familia de compositos es conocida como nanocompositos de polímero con cristales laminares. Un ejemplo son las arcillas como la montmorilonita y la hectorita.

Los nanocompuestos son materiales obtenidos al intercalar el polímero (o monómero) dentro de la galería de las láminas cristalinas. La química de intercalación en las láminas en el polímero ya es conocida y ha sido estudiada; sin embargo, el interés en este aspecto ha aumentado recientemente. Existen dos descubrimientos que estimularon el interés en los nanocompuestos de matriz polimérica. El primero fue la formación del nanocomposito de Nylon-6 (N6)/Montmorilonita (MMT) realizado por Kojima y colegas en los laboratorios de investigación de Toyota.^[5] El nuevo material (N6/MMT) presentaba una mejora significativa en las propiedades mecánicas y térmicas al tener cargas muy bajas de arcilla; por ejemplo el módulo de Young aumentaba un 50%. Al comparar el nanocomposito con los materiales compuestos convencionales y con el polímero puro, sus propiedades fueron substancialmente incrementadas (Tabla 1). El segundo descubrimiento fue realizado por Vaia^[25] al observar que era posible mezclar polímeros fundidos con arcilla y así evitar el uso de solventes.

Propiedades	Nanocompositos		Composito		Nylon 6 Puro
Tipo de Relleno	Láminas de Silicio		Talco		- - - -
Relleno (%peso)	4	6	4	35	- - - -
Gravedad Específica	1.15	1.17	1.15	1.42	1.14
Prop. Mecánicas					
% Elongación	4	4	4	4	100
Esfuerzo Flexural (GPa)	158	176	125	137	108
Modulo Felxural (GPa)	4.5	5.6	3	6	3
DTUL (A 1.8 MPa) (° C)	152	158	70	172	70

*DTUL (Distortion Temperature under load)

Tabla1. Propiedades típicas del nanocompuesto N6/MMT^[5]

2.2 Arcilla (*Silicatos laminares*)

2.2.1 Estructura y propiedades de los silicatos laminares

Los silicatos laminares utilizados para la formación de nanocompuestos de matriz polimérica pertenecen a la familia de estructura 2:1 de filosilicatos. Su red cristalina consiste de láminas bidimensionales donde una sábana central octaédrica de alúmina o magnesia está unida a dos tetraedros de sílice por la punta. Así los iones de oxígeno de la sábana octaédrica también pertenecen a la sábana tetraédrica. El espesor de la lámina es aproximadamente 1 nm y las dimensiones laterales de ésta pueden variar entre 300 Å a varias micras dependiendo del silicato en particular. Estas láminas están unidas por fuerzas de van der Waals formando así un espacio interlaminar o galería cuya distancia es de 2 Å. Sustituciones isomorfas dentro de las láminas (por ejemplo, Al^{3+} reemplazado por Fe^{2+} o Mg^{2+} reemplazado por Li^+) generan cargas negativas que son equilibradas por cationes alcalinos o alcalinotérreos situados en el espacio interlaminar. Como las fuerzas que unen las láminas son relativamente débiles, la intercalación de pequeñas moléculas entre las mismas es fácil [25]. Con el fin de cambiar la naturaleza hidrofílica de estos filosilicatos a hidrofóbica, el catión hidratado localizado en la galería, Na^+ , puede ser intercambiado por cationes de sales de alquilaminas. La arcilla modificada (organoarcilla) es hidrofóbica lo que permite la compatibilización con polímeros orgánicos a causa de la disminución de energía superficial. Los polímeros serán capaces de ser intercalados entre las galerías bajo condiciones experimentales suaves.

La montmorilonita, la hectorita y la saponita son los silicatos laminares más usados. Su estructura se muestra en la Figura 7, y su fórmula química en la Tabla 2.

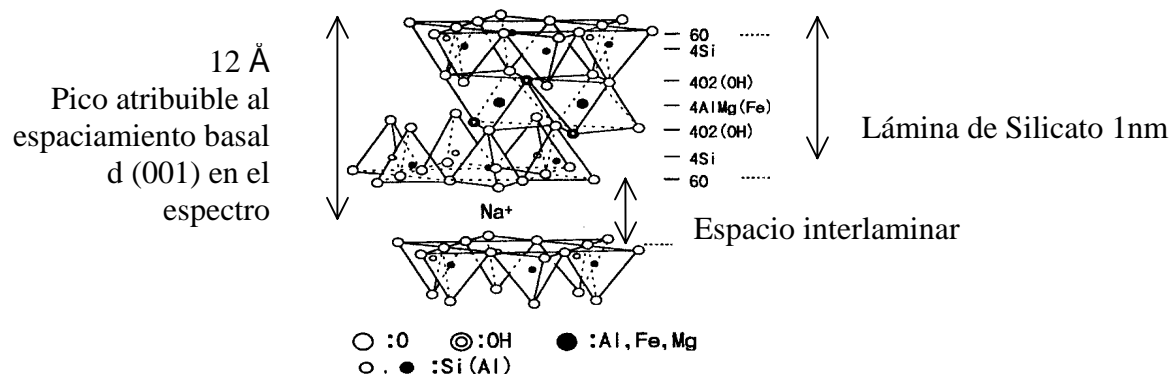


Figura 7. Estructura molecular de la montmorilonita.

2:1 Filosilicatos	Fórmula General
Montmorilonita	$M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$
Hectorita	$M_x(Mg_{6-x}Li_x)Si_8O_{20}(OH)_4$
Saponita	$M_xMg_6(Si_{8-x}Al_x)O_{20}(OH)_4$

M = catión monovalente; x = grado de sustitución isomorfa (entre 0.5 y 1.3)

Tabla 2. Estructura Química de los 2:1 Filosilicatos ^[1]

Este tipo de arcilla se caracteriza por una carga superficial negativa conocida como la capacidad de intercambio catiónico, CEC, y se expresa en meq/100 g. Esta carga no es constante, sino que varía de lámina en lámina, y debe ser considerada como un valor promedio de todo el cristal. Los valores promedios CEC de la montmorilonita, hectorita y saponita se muestran en la Tabla 3.

2:1 Filosilicatos	CEC meq/100g
Montmorilonita	110
Hectorita	120
Saponita	86.6

Tabla 3. CEC de los 2:1 Filosilicatos ^[1]

Las láminas de silicato tienen un valor de dureza de 170 GPa aproximadamente y al formar una relación de longitud/espesor (aspect ratio) su rango puede ir de 100-1000. Esto proporciona una superficie de 750 m² por gramo de material. Su gravedad específica es de 2.5. Su distancia interlaminar es de 1.85 nm antes de ser procesadas con polímeros.^[15]

2.2.2 Arreglo de los iones entre las láminas

Con el fin de describir la estructura del espacio interlaminar de la arcilla modificada, es importante mencionar que como la carga negativa es originada en la lámina de silicato, la cabeza del catión de la molécula de alquilamonio se depositará preferentemente en la superficie de la lámina, dejando así la cola orgánica “colgando” de la superficie laminar. A una temperatura dada, dos parámetros son los que definen el equilibrio de espacio laminar: la capacidad de intercambio catiónico y la longitud de la cola orgánica. Con base a los resultados de análisis de difracción de Rayos X, se piensa que las cadenas orgánicas pueden situarse paralelamente a las láminas de silicatos o apartarse lo más posible de la superficie laminar. Si las cadenas se arreglan en forma paralela, éstas pueden formar mono o bicapas. Si las cadenas se apartan de la

superficie de la lámina lo que forman son arreglos mono o bimoleculares ladeados. La figura 8 muestra los arreglos posibles.

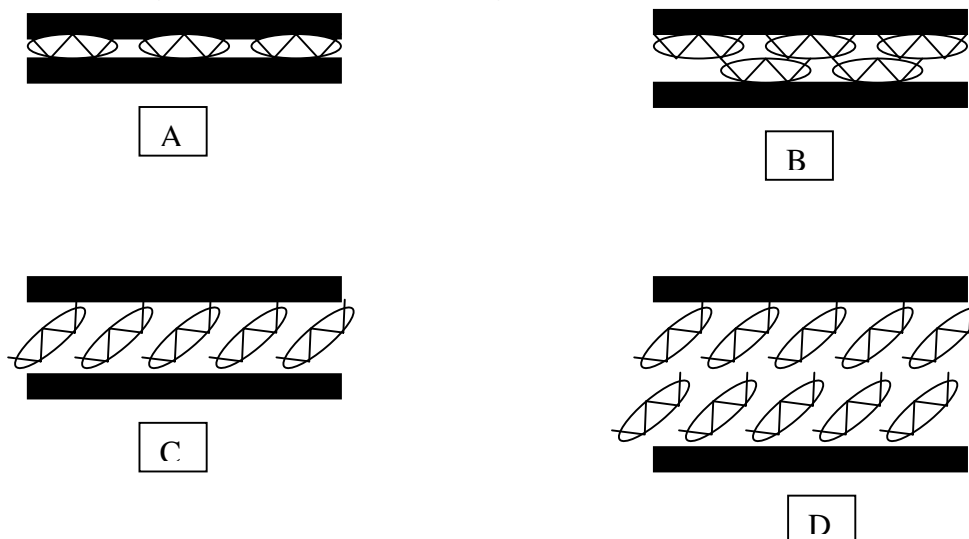


Figura 8. Arreglo de los iones de la sal de aquilaminio formando A.

Monocapa lateral, B. Bicapa lateral, C. Monocapa ladeada, D. Bicapa ladeada.

Vaia , propuso una descripción más realista ^[28] basado en experimentos de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier. Al monitorear los cambios en frecuencia de los estiramientos asimétricos y vibraciones del enlace CH_2 se encontró que las cadenas intercaladas existen en estados con varios grados de orden. En general, conforme la longitud de las cadenas decrece, la cadena intercalada adopta una estructura más desordenado y parecida a su fase líquida. Cuando la superficie accesible por molécula está dentro de un cierto rango, las cadenas no están completamente desordenadas sino que retienen un orden de orientación similar al estado líquido del cristal.

2.3 Estructuras de Nanocompositos

Dependiendo de la naturaleza de los componentes utilizados (láminas de silicato, cationes orgánicos y la matriz polimérica) y del método de preparación, hay tres tipos de nanocompositos que se pueden obtener al asociar alguna arcilla con un polímero.

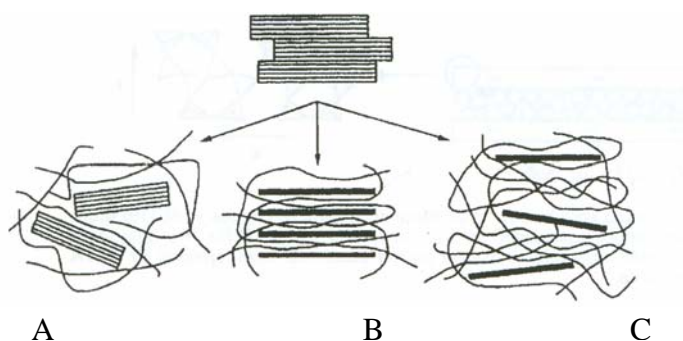


Figura 9. Tipos de nanocompuestos. A) Material Compuesto Convencional, B) Nanocompuesto Intercalado, C) Nanocompuesto exfoliado

Cuando el polímero es incapaz de intercalarse entre las láminas de silicato, lo que se obtiene es un compuesto con fases separadas. Las láminas se encuentran en tactoides o grumos y las propiedades del material permanecen en el rango tradicional de los microcompositos, Figura 9.a. Si una o más cadenas poliméricas son intercaladas dentro del espacio interlaminar con un espaciamiento fijo, lo que se obtiene es un nanocompuesto intercalado, (Figura 9.b). Los nanocompositos exfoliados (Figura 9.c) se forman cuando las nanoláminas están individualmente dispersas en la matriz polimérica y su distancia entre las capas depende de la carga de arcilla. La distancia entre las

láminas de silicato exfoliadas puede ser uniforme (regular) o variable (desordenada). Los nanocompuestos exfoliados muestran una mayor homogeneidad de fases al ser comparados con los intercalados. Cada nanolámina exfoliada contribuye a las interacciones interfaciales con la matriz. Esta distinción estructural es la razón principal de que la arcilla exfoliada es especialmente efectiva al mejorar y reforzar las propiedades del material. Durante los experimentos de Toyota, el material de N6/MMT presentaba una distribución exfoliada de la arcilla en la matriz polimérica. Como ya fue mencionado anteriormente ésta fue una de las razones principales del interés en los nanocompositos.

Comúnmente lo que se obtiene es un nanocompuesto con arcilla parcialmente intercalada y parcialmente exfoliada (Figura. 10). Una ventaja de esto es que los nanocompuestos con esta estructura intercalada y exfoliada tienen una mejora en sus propiedades termomecánicas.^[15]

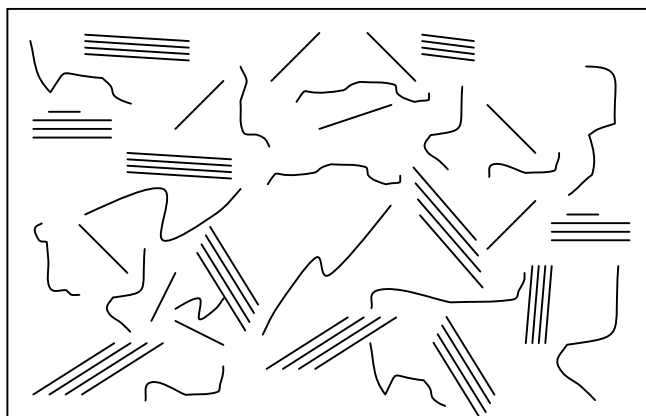


Figura 10. Nanocompuesto parcialmente intercalado/exfoliado

2.4 Métodos de síntesis de nanocompuestos

Varias estrategias han sido consideradas para la preparación de los nanocompositos con láminas de silicatos. Éstos se pueden dividir en tres grupos principales dependiendo de la materia prima y las técnicas de procesamiento:

- Intercalación de polímero o pre-polímero en solución. Este método está basado en un sistema de disolvente en donde el polímero o pre-polímero es soluble y en donde las láminas tienen la capacidad de hincharse. Primeramente, las láminas se hinchan en un disolvente (ej. agua, tolueno, cloroformo). Cuando el polímero y la solución de las láminas se mezclan, las cadenas poliméricas se intercalan y desplazan al disolvente localizado entre la galería de la arcilla. Después de removerlo, la estructura de intercalación permanece y da como resultado un nanocomposito de matriz polimérica con relleno orgánico.

El proceso termodinámico en este método se describe a continuación. Durante el proceso, el polímero es intercambiado con el disolvente previamente intercalado en la galería y esto requiere una variación negativa de la energía libre de Gibbs. La fuerza motriz para la intercalación polimérica entre las láminas de silicato es la entropía producida por la desorción de las moléculas del solvente, que compensa el decremento de entropía de las cadenas intercaladas^[26,27].

Este método permite la intercalación de ciertos pares de polímeros/disolventes. En especial, este método es apropiado para la

intercalación de polímeros con poca o nula polaridad en las láminas de silicatos. Sin embargo, desde el punto de vista comercial, este método se basa en el uso de grandes cantidades de solventes orgánicos. Esto implica grandes problemas ambientales y no es viable económicamente hablando.

- Método de polimerización In situ. En este método, las láminas de silicato se hinchan con el monómero líquido o con una solución del mismo. Así la polimerización ocurrirá en el espacio laminar. La polimerización puede ser iniciada por medio de calor o con un iniciador orgánico o fotoquímico. Este método fue utilizado durante la investigación de Kojima y sus colegas. Ellos reportaron la habilidad de los α,ω -amino ácidos ($\text{COOH}-(\text{CH}_2)_{n-2}-\text{NH}_2^+$, con $n=2,3,4,5,6,8,11,12,18$) modificados con MMT-Na^+ para hincharse por el monómero ϵ -caprolactama a 100°C y subsecuentemente iniciaron la polimerización para obtener el nanocomposito de N6/MMT, Figura 11. Para la intercalación del monómero, escogieron el catión de la sal de amina del ω -amino ácido porque estos ácidos catalizan la ruptura del anillo del monómero y permiten la polimerización.

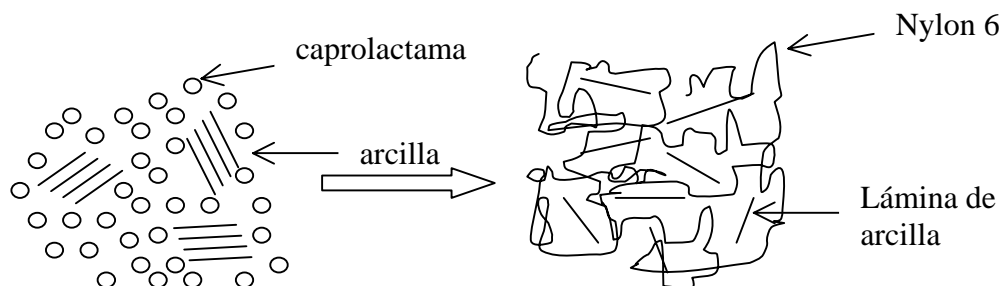


Figura 11. Representación de la síntesis del nanocompuesto N6/MMT

- Método de fusión. Este método incluye el templado, un esfuerzo de corte, y una mezcla de la arcilla modificada con el polímero arriba del punto de ablandamiento del polímero, Figura 12. Este método tiene grandes ventajas sobre los dos previamente mencionados. Una de estas ventajas es la ausencia del disolvente y la mayor ventaja es que este método puede ser aplicado en la industria. Lo que se realiza para lograr la intercalación y/o exfoliación de la arcilla en la matriz es el uso de extrusores variando la temperatura y la velocidad. También es una alternativa para mejorar de propiedades de los polímeros que no pueden ser tratados por los métodos anteriores.^[18]

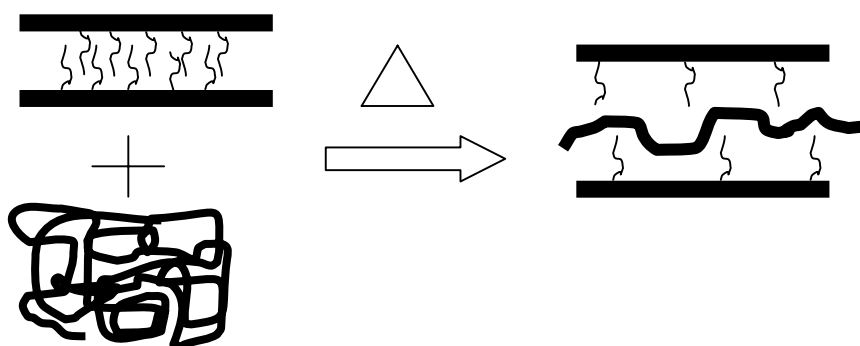


Figura 12. Representación esquemática del proceso de formación de nanocompuestos utilizando el método de fusión y arcilla modificada.

2.5 Técnicas de caracterización para los nanocompuestos

Generalmente, la estructura de los nanocompuestos se establece por medio del uso de la Difracción de Rayos- X (XRD) y la microscopía de transmisión electrónica. Dado a su facilidad la XRD es utilizada comúnmente para comprobar la estructura del nanocomposito ^[20] y ocasionalmente se utiliza para estudiar la cinética de intercalación del polímero fundido^[11]. La estructura del nanocomposito puede ser establecida al monitorear la posición, forma e intensidad de las reflexiones basales de las láminas de silicatos distribuidas. Por ejemplo, en un nanocompuesto exfoliado, la separación de la lámina asociada con la lámina original en la matriz polimérica resulta en la desaparición de la difracción de rayos-X de la lámina distribuida. Por otro lado, en un nanocompuesto intercalado, la separación de la lámina asociada con la lámina original en la matriz polimérica resulta en un desfaseamiento de la señal del plano (001) que indica una distancia mayor entre las capas.

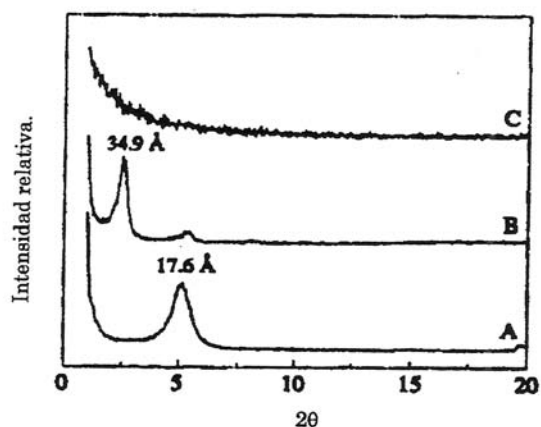


Figura 13. Patrón de Difracción de RX . A) Organoarcilla,
B)Nanocompuesto intercalado C) Nanocompuesto exfoliado

La efectividad del proceso de formación y la calidad de la microestructura de los nanocompuestos son analizados por medio de la microscopía de transmisión electrónica (TEM). El TEM permite observar la estructura de las láminas dentro de la matriz.

3. UDMA

El UDMA (1,6-bis-[2- metacriloletoxicarbonilamino]-2,4,4-trimetilhexano) es un monómero con grupos metacrilatos que polimeriza por medio de una reacción de adición formando así un plástico termofijo. La aplicación de este material es principalmente en la restauración dental.

3.1 Materiales de restauración dental: Materiales Compuestos

El término material compuesto puede definirse como una mezcla de dos o más materiales diferentes con propiedades superiores o intermedias a las de los constituyentes individuales. El desarrollo de los materiales de restauración compuestos dentales se inició a finales de la década de 1950 y principios de la de 1960. Se desarrolló la molécula de Bis-GMA, la cual cumple con muchos requisitos de la matriz de resina para los compuestos dentales. Con este logro , los materiales compuestos rápidamente reemplazaron a los cementos de silicato y a las resinas acrílicas para restauración estética de dientes. ^[4]

Los materiales modernos de restauración contienen un número de componentes. Los principales constituyentes son la matriz orgánica y las partículas inorgánicas de relleno. La mayor parte de los materiales compuestos para restauración dental usan como matriz orgánica monómeros con grupos metacrilatos. Los más comúnmente utilizados son el 2,2-bis-[4-(2-hidroxi-3-metacrilóiloxipropil)fenil]propano (Bis-GMA), 1,6-bis-[2-metacrilóil-etoxicarónilamino]-2,4,4-trimetilhexano (UDMA) y el dimetacrilato de trietilenglicol (TEGDMA). Figura 14.

Estos monómeros siguen una reacción de adición al polimerizar. Durante la polimerización por radicales libres una red tridimensional se forma. La selección del monómero influye fuertemente la reactividad, viscosidad y el encogimiento de polimerización del composito; así como también influye las propiedades mecánicas entre otras. El encogimiento de polimerización de los monómeros de bajo peso molecular es mayor comparado con el de monómeros de alto peso (Tabla 4). Sin embargo, los monómeros de alto peso molecular, particularmente el Bis-GMA, son mucho más viscosos a temperatura ambiente (Tabla 5). ^[17]

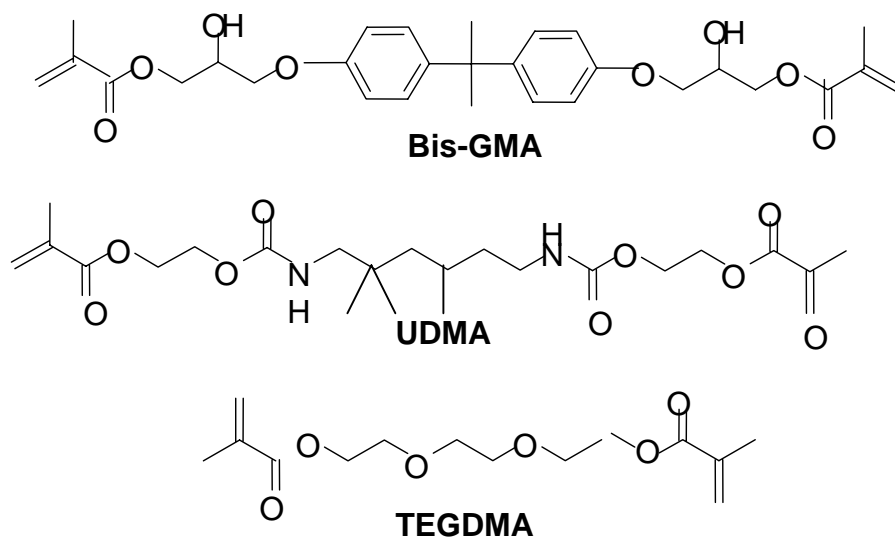


Figura 14. Dimetacrilatos mayormente utilizados en materiales compuestos de restauración.

Monómero	$\rho_{\text{mon}} (\text{g/cm}^3)$	$\rho_{\text{poli}} (\text{g/cm}^3)$	$\Delta V_p (\%)$
TEGDMA	1.072	1.250	-14.3
UDMA	1.110	1.190	-6.7
Bis-GMA	1.151	1.226	-6.1

Tabla 4. Encogimiento de polimerización (ΔV_p) de monómeros dentales ^[23]

Monómero	PM (g/mol)	Viscosidad (mPa.s)
TEGDMA	286	100
UDMA	470	5,000-10,000
Bis-GMA	512	500,000-800,000

Tabla 5. Correlación entre el PM y la viscosidad de monómeros dentales ^[23]

Existe una correlación entre el encogimiento por polimerización, la carga de relleno y la viscosidad del composito. Por lo tanto, es común que se utilice una mezcla de monómeros de alto peso molecular y diluyentes con diferentes rellenos. Usualmente el Bis-GMA y el UDMA se usan como monómeros base, mientras que el TEGDMA se utiliza como diluyentes para reducir la viscosidad de las resinas, en particular del Bis-GMA. El relleno tiene una grande influencia en las propiedades físicas de los materiales compuestos de restauración, por lo que los compositos se clasifican por el tipo de relleno utilizado y el tamaño de la partícula. En general, se pueden definir dos tipos de materiales compuestos: (1) Compositos de microrelleno y (2) Compositos híbridos. Los compositos de microrelleno están formados por partículas que tienen un intervalo de tamaño entre 10 y 250 nm. La parte inorgánica de los compositos híbridos está formada de un 70- 80% de fibra de vidrio y de un 20-30% de relleno nanométrico. ^[17]

3.2 Mejora en los materiales de restauración dental

El ciclo de vida para un material compuesto de restauración dental es aproximadamente de cuatro años, mientras que las amalgamas que tienen la misma función duran un tiempo aproximado de ocho años. Para mejorar el comportamiento de los materiales compuestos se están realizando investigaciones con los siguientes temas de interés:

- Reducción del porcentaje de encogimiento para mejorar la adaptación del material y evitar caries recurrentes;

- Desprendimiento de fluoruro y otras sustancias para reducir las caries recurrentes;
- Mejoramiento de propiedades mecánicas;
- Mejoramiento de la biocompatibilidad al reducir la elusión de los componentes.

3.3 *Bis-GMA, UDMA y TEGDMA*

Como ya se mencionó anteriormente, el Bis-GMA es ampliamente utilizado como monómero base en los materiales poliméricos dentales. Las ventajas de usarlo comparadas con monómeros de más bajo peso molecular incluyen una menor volatilidad y difusión a los tejidos y un menor porcentaje de encogimiento. No obstante, el Bis-GMA también aporta desventajas tales como una alta viscosidad que impide el manejo del material y una baja conversión del grupo vinilo durante el proceso de la polimerización. Con el objetivo de minimizar estas desventajas se utiliza el diluyente TEGDMA formando así un comonómero con una viscosidad baja que permita su manejo. Desafortunadamente, la adición de TEGDMA, el cual tienen un menor tamaño, incrementa el encogimiento de polimerización propiciando así la formación de espacios entre el diente y el material de restauración que permiten la generación de caries nuevamente.

A pesar de que el Bis-GMA y el UDMA son comparables en tamaño, éstos difieren en su estructura química y sus características las cuales afectan

grandemente las propiedades de los materiales como la viscosidad, difusividad, polimerización, conversión vinílica, encogimiento, absorción de agua, y propiedades mecánicas. (Tablas 6 y 7) ^[14]

Propiedad	Bis-GMA vs UDMA
Viscosidad	Bis-GMA>UDMA
Conversión Vinílica	Bis-GMA <UDMA
Encogimiento	Bis-GMA>UDMA
Absorción de Agua	Bis-GMA>UDMA
Resistencia a la Flexión	Bis-GMA <UDMA

Tabla 6. Ventajas del UDMA sobre el Bis-GMA

Propiedad	UDMA	Bis-GMA	TEGDMA
Absorción de Agua (mg/mm ³)	29.46	33.49	69.51
Solubilidad (mg/mm ³)	6.62	10.44	2.41
Módulo de Young (GPa)	1.405	1.427	0.744
Conversión Vinílica (%)	69.6	39	75.7

Tabla 7. Bis-GMA, UMDA y TEGDMA ^[24]

Como se muestra en las tablas, se puede considerar a el UDMA como un monómero que podrá reemplazar gradualmente al TEGDMA en la copolimerización con el Bis-GMA , permitiendo así la formación de resinas más flexibles con una absorción menor de agua y valores más altos de solubilidad.^[24] Para efectos de la presente experimentación se prefirió UDMA a Bis-GMA.