

III. MATERIALES Y METODOLOGÍA

1. Materia prima y Material

- Arcilla montmorilonita (MMT): Capacidad de intercambio catiónico (CEC, Cation Exchange Capacity) de 135meq/100g; relación diámetro espesor 300-500; color canela; % humedad 12; Ph 12-15; Espacio Interlaminar del plano (001) de 2.96 Å. Grado polimérico o de alta pureza de Nanocor.
- Ácido clorhídrico (HCl), al 37% peso, de J.T. Baker.
- Canforoquinona (CQ) Fotoiniciador, 98 % pureza . Aldrich (Anexo 3).
- Dimetilaminoetilmetacrilato (DMAEMA), 98 % pureza, Aldrich (Anexo 3).
- Tridecilamina (C13), 98% pureza, Aldrich (Anexo 3).
- 1,6-bis (metacrililoil oxi etoxi carbonil amino) 2, 4,4-trimetil hexano (UDMA), PM 470.57, de Aldrich (Anexo 3).
- Acetona ,de J.T. Baker.
- Tamiz con malla de 37 micrones No. 400, de Mont Inox México.

2. Equipo

- Agitador mecánico CAFRAMO Swiarton, tipo RZR1, Ont. Canada

- Equipo de Ultrasonido(US) Modelo 452E de Cole-Parmer Instrument Company
- Molino eléctrico, modelo A10S2, de Janke & Kunkel GMBH & Co. KG, Alemania
- Balanza analítica modelo OHAUS GA2000 y analítica plus modelo AP110, de OHAUS Suiza.
- Equipo de Difracción de Rayos X (XRD) Brucker Axs Mod. D8 Advance. Base de datos ICDD (International Centre for Diffraction Data), PDF 1 y 2 (Powder Diffraction Files 1, 2)
- Lámpara de luz halógena, de luz visible de 500nm Visilux2 de 3M.
- Microscopio de Transmisión de Electrones (TEM), de Jeol
- Máquina de pruebas mecánicas universal modelo 5567 INSTRON
- Equipo para medición de contracción por polimerización.
- Equipo Hi-Res TGA 2950 Thermogravimetric Analyzer TA Instruments.
- Ultra microtomo Reichert Austria Om U2, Nr. 328268.
- Parrilla-agitador magnético modelo PC-320 Corning Inc., USA.

3. Metodología

3.1 Modificación de la arcilla

El Ion Sodio (Na^+), que se encuentra entre las láminas de silicatos de la arcilla, fue remplazado por los cationes orgánicos de los clorohidrato formados por la DMAEMA y HCl $[(\text{C}_8\text{H}_{16}\text{NO}_2)^+]$ y C13 y HCl $[(\text{C}_{13}\text{H}_{29}\text{N})^+]$ con el fin de cambiar la naturaleza hidrofílica de la MMT a hidrofóbica y hacerla compatible con la matriz polimérica.

3.1.1 Cálculos

Se realizó el cálculo de la amina y HCl necesarios para la modificación de 20 g de MMT como se describe a continuación:

$$\text{CCE}_{\text{MMT}}=135 \text{ eq}/100\text{g MMT}; \text{PM}_{\text{DMAEMA}}=158.22; \text{PM}_{\text{HCl}}=36.5$$

MMT

$$20\text{gMMT} \left[\frac{135\text{eq}}{100\text{gMMT}} \right] = 0.027\text{eq}$$

DMAEMA

$$\left(\frac{157.22\text{g}}{\text{molDMAEMA}} \right) \left(\frac{1\text{molDMAEMA}}{1\text{eq}} \right) = \frac{157.22\text{g}}{\text{eq}}$$

$$0.027\text{eq} \left(\frac{157.22\text{g}}{\text{eq}} \right) = 4.245\text{gDMAEMA}$$

Solución de HCl

$$\left(\frac{36.5g}{1molHCl} \right) \left(\frac{1molHCl}{1eq} \right) = \frac{36.5g}{1eq}$$

$$0.027 eq \left(\frac{36.5g}{eq} \right) \left(\frac{100gsol}{37gHCl} \right) \left(\frac{1.20ml}{gsol} \right) = 2.25ml$$

3.1.2 Intercalación del catión (C₈H₁₆NO₂)⁺ en la galería de la arcilla

Se pesaron 20g de MMT y se mezclaron con un litro de agua destilada a una temperatura de 80° C hasta lograr una mezclado homogéneo. En un vaso de precipitado de 2 litros, se incorporaron los 4.245 g DMAEMA a 0.5 L de agua destilada. Posteriormente se adicionaron 2.25 ml HCl a la solución a temperatura ambiente con agitación.

Se integró la solución de la sal formada a la MMT suspendida en agua por medio de un agitador mecánico. La agitación duró aproximadamente una hora a 80° C.

Después de este tiempo, la solución se filtró y lavó hasta la eliminación completa del cloro. Esto se comprobó al no observar precipitado blanco al añadir AgNO₃ al agua de lavado. El sólido fue secado por 2 días a 46° C. Subsigientemente se molió y tamizó.

3.1.3 Intercalación del catión (C₁₃H₂₉N)⁺ en la galería de la arcilla

Se repitió el procedimiento anteriormente descrito para el cálculo de la tridecilamina (C13) y HCl necesarios para la modificación de 20 g de MMT (C13=5.38 g y HCl al 37%=2.7 g)

3.1.4 Caracterización

Los polvos resultantes se enviaron a analizar por medio de RX y TGA para confirmar la presencia de los cationes de las sales en el espacio interlaminar de la arcilla.

3.2 *Integración de la MMT modificada en el monómero UDMA*

Se buscó intercalar y/o exfoliar la fase inorgánica en la matriz UDMA por medio de dos métodos de mezclado: la agitación mecánica y el Ultrasonido^[28]. El monómero fue fotopolimerizado al utilizar una lámpara de luz halógena. Se ocupó la CQ como iniciador y la DMAEMA como catalizador en el proceso.

Se realizaron cinco muestras de la mezcla de arcilla y UDMA a diferentes composiciones (1% CQ y DMAEMA = 0.02 g y 2g de UDMA):

Muestra	MMT-DMAEMA (g)	phr MMT-DMAEMA
1	0.02	1
2	0.04	2
3	0.06	3
4	0.08	4
5	0.1	5

Tabla 8. UDMA/MMT-DMAEMA

Muestra	MMT-C13 (g)	phr MMT-C13
1	0.02	1
2	0.04	2
3	0.06	3
4	0.08	4
5	0.1	5

Tabla 9. UDMA/MMT-C13

3.2.1 Procedimiento de Mezclado

Se pesó el monómero y se dejó calentar hasta 40° C . Mientras tanto, se disolvió el fotoiniciador CQ, en el catalizador DMAEMA. Se incorporó el UDMA con la mezcla de CQ y DMAEMA. Se agregó la cantidad de arcilla indicada y se mezcló en un agitador mecánico por 15 minutos a la máxima velocidad. Posteriormente, la mezcla se expuso a Ultra Sonido por 15 minutos a 50-55°C.

3.2.2 Caracterización

Las muestras se colocaron en moldes circulares de 3mm de profundidad y 1.5 cm de diámetro y se polimerizan con luz halógena abarcando toda la superficie de la muestra. Esto se logró a través de ocho puntos de contacto con un tiempo de exposición de luz de 20 segundos por punto. Las muestras fueron analizadas por Rayos X, barriendo el intervalo de 2-65 de 2Theta.

Para comprobar la morfología del polímero, se cortaron películas en el ultra micro tomo y se observaron en el TEM. Las muestras fueron cortadas con

el Ultra Microtomo , logrando un espesor de muestra de menos de media micra. Se decidió cubrir las muestras con carbón en vez de oro ya que el carbón es amorfo y así se evita el confundir el patrón de difracción del oro con el de la arcilla durante el análisis.

3.3 *Agente Intercalante DMAEMA*

Se verificó si la DMAEMA intercalada en la arcilla cumple el propósito como catalizador durante la polimerización en el sistema UDMA/MMT-DMAEMA o si, por estar unida iónicamente a la arcilla, su acción está limitada o eclipsada.

3.3.1 Procedimiento

Se prepararon cinco muestras de la siguiente composición:

UDMA (g)	MMT-DMAEMA (g)	CQ (g)
1	0.02	0.01

Tabla 10. Formulación sin catalizador DMAEMA

y cinco muestras con:

UDMA (g)	MMT-DMAEMA (g)	CQ (g)	DMAEMA (g)
1	0.02	0.01	0.01

Tabla 11. Formulación con catalizador DMAEMA

3.3.2 Caracterización

Las diez muestras fueron colocadas en moldes de 6 mm de diámetro y 0.5 mm de profundidad. Fueron expuestas a la luz halógena por 40 segundos cada una. Se observó que las muestras con DMAEMA quedaron completamente rígidas, mientras que las muestras sin DMAEMA quedaron flexibles después de exponerlas a la luz.

3.4 *Medición de propiedades*

Se procedió a comprobar la variación de algunas propiedades del material tales como porcentaje de encogimiento, rapidez de polimerización, punto de cedencia, resistencia a la tensión, módulo de Young, deformación máxima, elasticidad y tenacidad al añadir el relleno inorgánico a bajas concentraciones. Se varió la concentración de arcilla modificada en un intervalo de 1 a 5 phr (per hundred resine) con respecto a la matriz polimérica UDMA y se midieron las propiedades como se describe a continuación.

3.4.1 Encogimiento y Rapidez de Polimerización

Se utilizó el instrumento de medición de contracción por fotopolimerización para comprobar o rechazar la hipótesis sugerida de que la formación de nanocompuesto disminuiría el porcentaje de encogimiento. Al analizar la velocidad de polimerización para cada concentración se podrá ver la influencia de las láminas nanométricas durante el proceso.

Se prepararon cinco muestras de cada concentración (0, 1, 2 3 y 5 phr) una hora antes de la medición. La temperatura a la que se realizaron las mediciones varió en un intervalo de 21 a 23 ° C . Se pesaron aproximadamente 0.10 g de la mezcla del monómero con las distintas concentraciones de MMT-DMAEMA y MMT-C13. Las muestras fueron expuestas a un tiempo de 40 segundos a la luz halógena y se permitió que la reacción de polimerización continuara hasta alcanzar 600 s. Se capturaron los datos de Voltaje vs. tiempo . Mediante un programa (PICO-LOG) y con ayuda de la curva de calibración de Voltaje vs. distancia, se obtuvieron los cambios de longitud (contracción). Se obtuvieron gráficas de Contracción vs. tiempo para los dos sistema (UDMA/MMT-DMAEMA y UDMA/MMT-C13). El porcentaje de encogimiento (% Sh) se calculó usando las siguientes expresiones:

$$\% \text{ Sh} = 100 \Delta L / L_0; \Delta L = L_0 - L_t \text{ y } L_t = (V_t - V_{t=0}) / K$$

donde $L_0 = 1.24 \text{ mm}$; L_t = espesor del material en tiempo t ; V_t = Voltaje en tiempo t y $V_{t=0}$ Voltaje inicial en tiempo cero.

Se calculó la pendiente de la parte lineal para así obtener la rapidez por polimerización. ^[3]

3.4.2 Ensayo de Tensión

Se realizó el ensayo de tensión para observar la variación de propiedades de la matriz polimérica UDMA, con respecto a la integración de la arcilla. Cinco muestras de cada concentración (0, 1, 2 3 y 5 phr) se

prepararon 48 horas antes de la medición para los dos sistemas . La mezcla de monómero y arcilla se colocó en un molde para la realización de probetas de las siguientes dimensiones cada una según la Norma D1708-96 para pruebas de tensión ^[29,30].

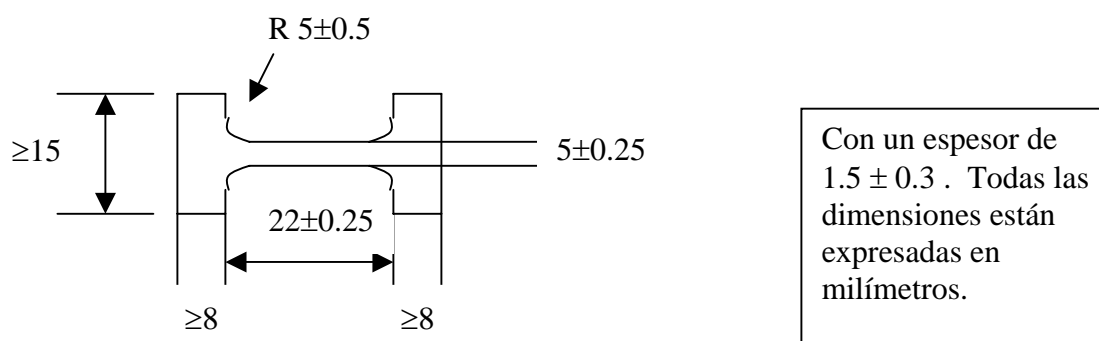


Figura 19. Microprobeta para pruebas mecánicas

Durante la realización de las muestras se intentó eliminar el mayor número de burbujas al exponer la mezcla durante 30 minutos en el instrumento de Ultrasonido a una temperatura de 50°C. Es importante mencionar que la espuma originada fue removida constantemente.

Las muestras fueron probadas en la máquina de pruebas mecánicas con una velocidad de carga de 1mm/min usando una celda de carga de 5 kN a una temperatura de aproximada de 23 °C.

Se obtuvo la variación de la fuerza aplicada en función de la deformación. El esfuerzo de tensión se calculó con la siguiente expresión matemática:

$$\sigma = F/A_0$$

donde σ = Esfuerzo (MPa); F=fuerza aplicada (Newton) y A_0 =Area transversal

Se construyó la gráfica σ vs. ε (deformación) ingenieril para cada muestra ensayada. Se determinaron las siguientes propiedades:

- Módulo de Young
- Punto de Cedencia
- Resistencia a la Tensión
- Deformación Máxima
- Resilencia
- Tenacidad