

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1. Modificación de la arcilla

1.1 Rayos X

Con el propósito de verificar si el ión Na^+ fue reemplazado por los iones amonio $[(\text{C}_8\text{H}_{16}\text{NO}_2)^+]$ y $(\text{C}_{13}\text{H}_{29}\text{N})^+$ se midió la distancia basal (001) por medio de la difracción de Rayos-X de la MMT sin modificar y se comparó con la distancia interlaminar de los montmorilonatos después de la modificación.

Arcilla	Distancia entre planos (Å)
MMT	12.46
MMT-DMAEMA	16.99
MMT-C13	16.93

Tabla 12. Distancia interlaminar de la MMT

Conociendo que el espesor de las láminas de la MMT es de 1 nm y que la medida indicada por las señales de difracción en el difractograma indican la distancia entre la superficie superior de los planos (Figura 20), se puede afirmar que el espacio interlaminar de la MMT sin modificar es de 2.46 Å.

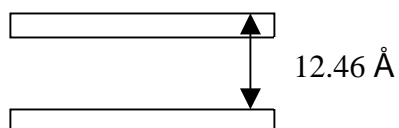


Figura 20. Distancia de la galería de la MMT pura

Al modificar la arcilla, la distancia interlaminar aumentó por 4.5 Å aproximadamente en ambos casos. A pesar de que la longitud del catión $(C_{13}H_{29}N)^+$ es mayor a la longitud del ión $(C_8H_{16}NO_2)^+$, el espacio ocupado por los iones es la misma. Esto puede deberse a que los dobles enlaces del grupo metacrilato en la DMAEMA producen una estructura rígida mientras que los enlaces simples permiten que la C13 sea flexible permitiendo así que el ión $(C_{13}H_{29}N)^+$ se acomode entre la galería ocupando el menor espacio posible. Otra posibilidad es que ambos iones hayan entrado al espacio interlaminar de lado. (Anexo 1)

1.2 Termogravimetría

La arcilla modificada con DMAEMA (MMT-DMAEMA) se mandó a un análisis termogravimétrico con el objetivo de calcular el porcentaje intercalado de la parte orgánica al observar la degradación de la misma con la temperatura. En el intervalo de 0 a 180° C, se observa la pérdida de un 7% del sólido, la cual representa agua. De 180 a 687 ° C continúa la degradación llegando a perder hasta el 20% en peso de la muestra. El 13% de pérdida en peso es el amonio degradándose con el aumento de temperatura, lo que equivale a 3.15 g de los 4.24 g de amina que se ocuparon en la intercalación (Tabla 13). El sólido fue estable a partir de los 700 ° C. (Anexo 2)

Para la MMT-C13 se llevó a cabo el mismo análisis y se atribuyó una pérdida del 2% que representa agua en el intervalo de 0-180° C. De 180-

687° C se perdió el 23% en peso de la muestra, manteniéndose después constante. El aminio representa un 21% la muestra al degradarse que equivale a 5.33 g de los 5.38 g de la C13 ocupados. (Tabla 13, Anexo 2)

La Tabla 13 muestra los gramos representados por los porcentajes de pérdida para la DMAEMA y la C13.

Sistema	MMT (g)	AMINA (g)	Pérdida de Amina (%)	Pérdida de Amina (g)
MMT-DMAEMA	20	4.24	13	3.15
MMT-C13	20	5.38	23	5.33

Tabla 13. Termogravimetría

2. Formación de Nanocompuestos

2.1 Rayos X

Al integrar el monómero UDMA con la organoarcilla MMT-DMAEMA por medio de la agitación mecánica y el Ultrasonido, se envió una muestra de cada concentración (1,2,3,4 y 5 phr) ya polimerizadas a analizar por medio de Rayos X. El propósito de este estudio fue comprobar si la señal indicando el espacio basal (001) que se encuentra en un intervalo de 0-15 ,2 Theta, se desplazaba o desaparecía.

Como se muestra en el difractograma del anexo 1, todas las concentraciones presentaron un pico indicando una distancia de 17 Å con excepción de la

muestra de 1 phr. Con el propósito de comprobar que la desaparición de la señal se atribuía a la exfoliación de la MMT y no a una deficiencia del equipo para registrar señales de cristales a muy bajas concentraciones, se analizó la señal que representa una distancia de 1.49 \AA en un ángulo de 2 Theta de 62° en la MMT. La señal en el ángulo de 62° disminuye conforme la concentración de arcilla disminuye hasta desaparecer cuando la concentración es de 1 phr.

Para el sistema de UDMA/MMT-C13, todas las concentraciones mostraron un desplazamiento de señal del espaciamiento basal (001) a una distancia de 28 \AA . Para las concentraciones de 2, 3, 4 y 5 phr se puede distinguir un segundo pico en el intervalo de $0-15^\circ 2 \text{ Theta}$ a una distancia aproximadamente de 14 \AA . Se puede observar también la desaparición de la señal característica de la MMT en el ángulo de 2 Theta de 62° para las concentraciones bajas (2 y 1 phr), por lo que se infiere que la sensibilidad del equipo no es suficiente y que la desaparición de la señal basal $d(001)$ no asegura la exfoliación de las láminas en la matriz.

2.2 Microscopía de transmisión electrónica

A través de los espectros obtenidos en RX, se decidió que la concentración más indicada para una posible exfoliación y/o intercalación de la arcilla MMT-DMAEMA en la matriz UDMA es la concentración de 1 phr. Esto es a causa de la desaparición de la señal. Sin embargo, como ya se mencionó anteriormente otra posible razón para la desaparición de la señal se puede atribuir a la poca sensibilidad del equipo.

Después de ser cortada y recubierta con carbón, se analizó la muestra en el microscopio y se encontró que la arcilla se encontraba distribuida heterogéneamente a lo largo de toda la muestra. Se observaron superficies donde la arcilla se encontraba en grumos , mientras que en muy pocos lugares existía una pequeña exfoliación de arcilla y polímero como se muestra en las figuras.

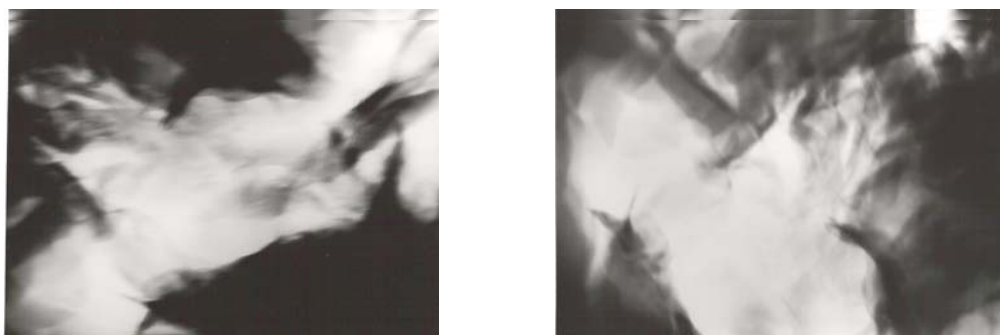


Figura 21. MMT-DMAEMA en grumos



Figura 22. MMT-DMAEMA exfoliada

Para el sistema UDMA/MMT-C13, los difractogramas de RX mostraron una posible formación de nancompuesto intercalado para todas las concentraciones. Se analizaron muestras de 1 phr y 3 phr en TEM y aunque

se encontraron sitios donde la intercalación de la arcilla era obvia , también se encontraron morfología de exfoliación y grumos de arcilla en la muestra. Esto se puede observar claramente en las figura 23,24,25, 26 y 27.

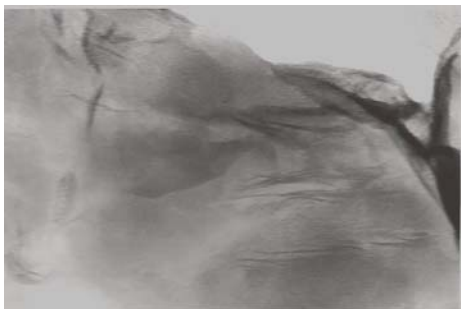


Figura 23. 1% MMT-C13 exfoliada



Figura 24. 1% MMT-C13 intercalada



Figura 25. 1% MMT-C13 en grumos

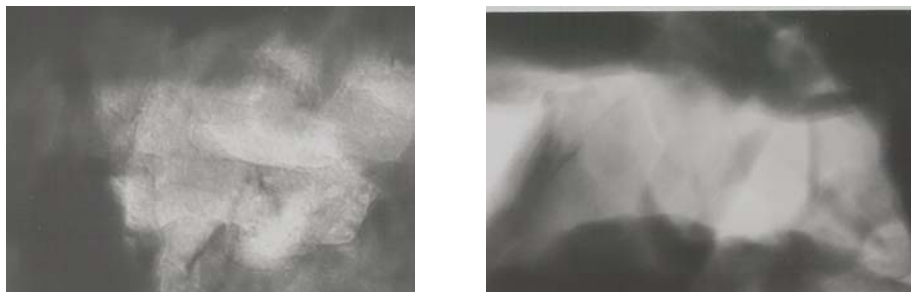


Figura 26. 3% MMT-C13 Intercalada



Figura 27. 3% MMT-C13 en Grumos

Para comprobar que las fotografías tomadas correspondían a la arcilla, se decidió sacar el patrón de difracción y así comprobar la cristalinidad .(Fig 28)



Figura 28. Patrón de Difracción de arcilla

3. Agente intercalante y catalizador DMAEMA

Como se ha mencionado anteriormente, la DMAEMA funciona como catalizador en el proceso de polimerización del UDMA. Ya que el catión $(C_8H_{16}NO_2)^+$ fue intercalado en la galería de la MMT, se quiso comprobar si su acción estaba limitada.

Al preparar las muestras y polimerizarlas se observó que las muestras que contenían DMAEMA pura, adicional al montmorillonato de DMAEMA, polimerizaron completamente. Las muestras sin DMAEMA quedaron pegajosas y flexibles, lo que indicó que el proceso de polimerización tardó más tiempo en finalizar. Esto pudo haber sido ocasionado por que el catión de amonio se unió firmemente a los grupos silicatos por lo que su efecto como catalizador se ve muy limitado durante el proceso de polimerización. Otra posible causa es que

los grupos vinilo de la DMAEMA reaccionaran entre sí durante el proceso de modificación de la arcilla por lo que acción catalítica fue anulada.

4. Medición de propiedades

4.1 Ensayo de tensión

Con el fin de tener una referencia comparativa , se midieron las propiedades mecánicas del UDMA puro. Posteriormente se prepararon probetas de ambos sistemas (UDMA/MMT-DMAEMA y UDMA/MMT-C13) para cada concentración (1,2,3,4 y 5phr) con el fin de comparar las propiedades al tener un nanocompuesto intercalado (UDMA/MMT-C13) con un compuesto cotidiano (UDMA/MMT-DMAEMA). Las Tablas muestran los resultados obtenidos en la prueba.

MMT-C13 (phr)	Esfuerzo de Cedencia (MPa)	Deformación de Cedencia (%)	Resistencia a la Tensión (MPa)	Módulo de Young (Mpa)	Deformación Máxima %	Resiliencia (kJ/m ³)	Tenacidad (kJ/m ³)
0	14.2	2.560	66.4	866.0	20.140	144.359	8110.74
1	11.5	4.320	39.9	487.3	20.160	134.659	4938.84
2	11.8	4.300	36.6	452.5	18.540	130.436	4233.80
3	10.4	6.520	36.8	432.7	21.100	108.507	4053.12
4	22.1	4.940	65.4	868.9	16.020	260.112	5060.70
5	11.8	4.180	35.2	485.7	15.300	116.609	3106.37

Tabla 14. Propiedades mecánicas de UDMA/MMT-C13

MMT-DMAEMA (phr)	Esfuerzo de Cedencia (MPa)	Deformación de Cedencia (%)	Resistencia a la Tensión (MPa)	Módulo de Young (MPa)	Deformación Máxima	Resilencia (kJ/m ³)	Tenacidad (kJ/m ³)
0	14.2	2.560	66.4	866.0	20.140	144.359	8110.74
1	17.2	4.360	59.6	761.9	19.220	210.031	7029.90
2	17.2	3.480	64.0	850.8	15.000	183.330	5696.05
3	16.6	3.640	58.2	767.9	17.280	200.907	6340.84
4	16.6	3.200	62.2	878.8	17.800	191.961	7210.90
5	14.2	2.920	56.8	822.8	11.900	127.261	4840.29

Tabla 15. Propiedades mecánicas de UDMA/MMT-DMAEMA

Al comparar cada una de las propiedades y graficarlas se observó que en general para el material con relleno inorgánico MMT-C13 el esfuerzo de cedencia es menor al compararlo con el polímero puro y con UDMA/MMT-DMAEMA. (Fig. 29 y 30)

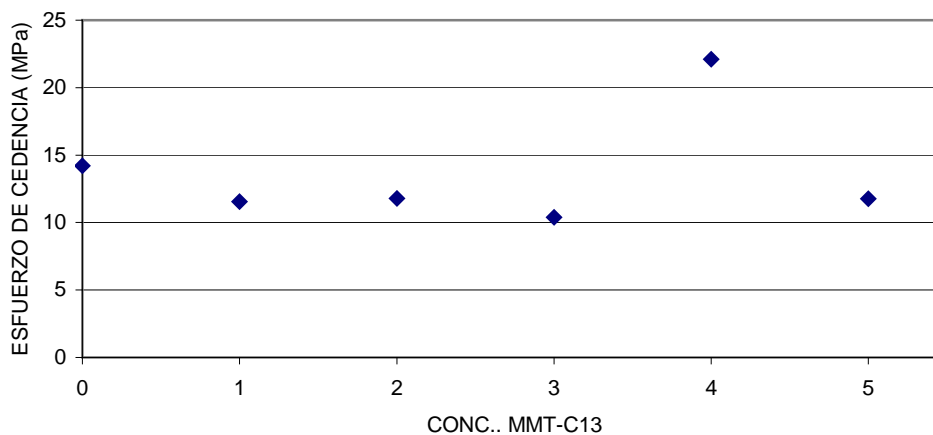


Figura 29. Esfuerzo de Cedencia para UDMA/MMT-C13

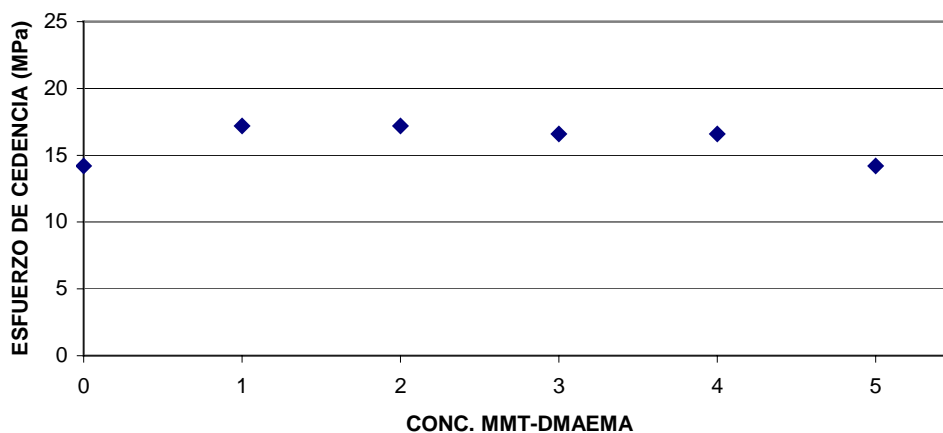


Figura 30. Esfuerzo de Cedencia para UDMA/MMT-DMAEMA

Sin embargo, la deformación que corresponde al esfuerzo de cedencia para el sistema UDMA/MMT-C13 aumentó en comparación con el material puro y el material con relleno inorgánico MMT-DMAEMA. (Fig. 31 y 32.)

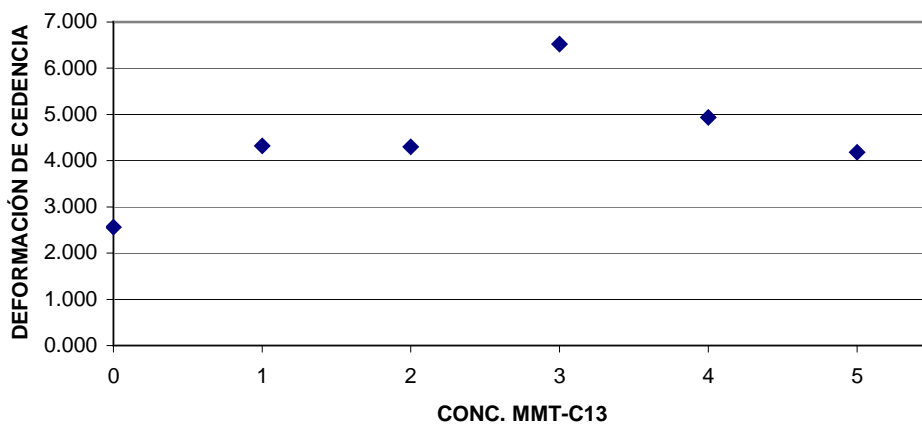


Figura 31. Deformación de Cedencia para UDMA/MMT-C13

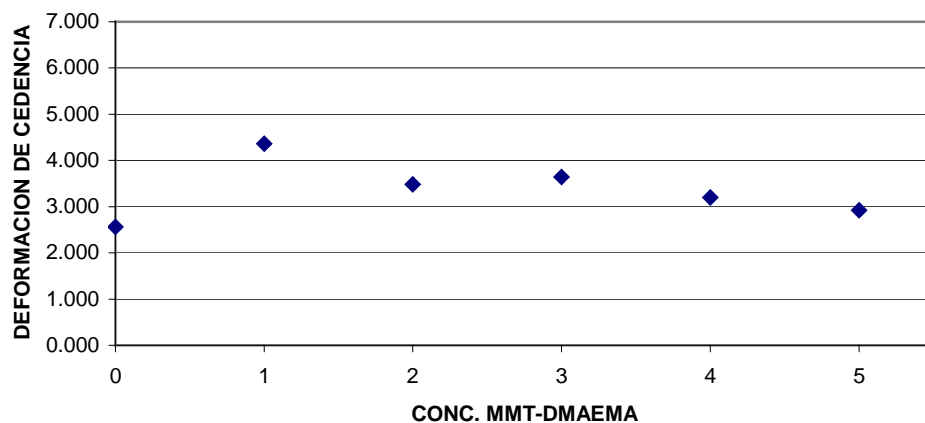


Figura 32. Deformación de cedencia para UDMA/MMT-DMAEMA

Al tener un valor menor de esfuerzo de cedencia y uno mayor para su deformación, el módulo de Young disminuye para el nanocompuesto intercalado haciendo de este un material menos rígido al compararlo con el UDMA puro y con el UDMA/MMT-DMAEMA (Figura 33 y 34). Por lo tanto, la energía necesaria para pasar el punto de cedencia (resiliencia) del material UDMA/MMT-C13 es menor. (Figura 35 y 36).

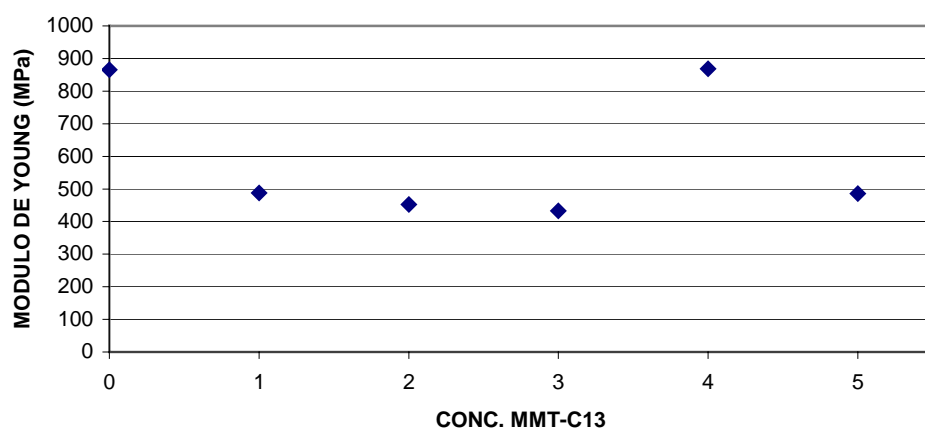


Figura 33. Módulo de Young para UDMA/MMT-C13

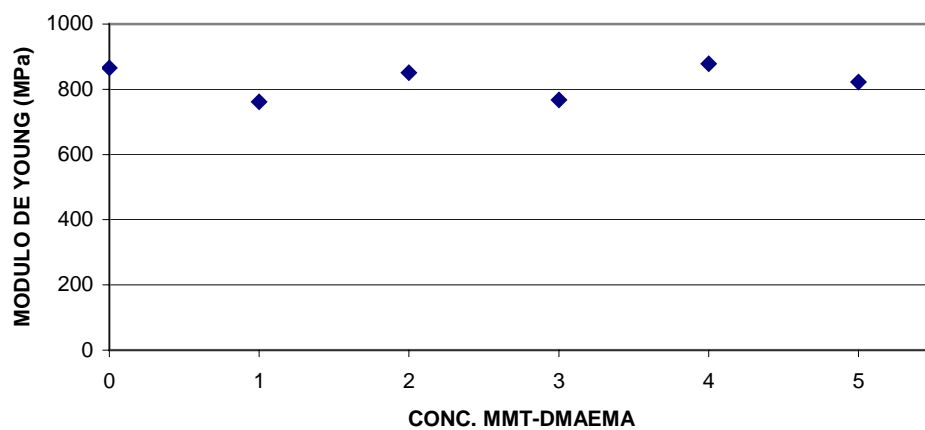


Figura 34. Módulo de Young para UDMA/MMT-DMAEMA

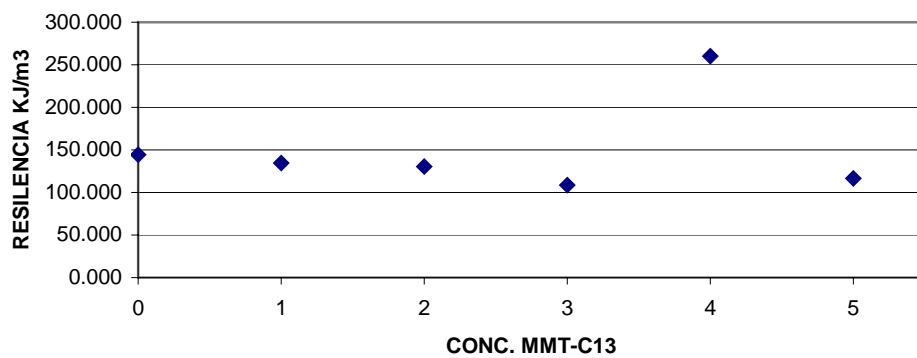


Figura 35. Resilencia para UDMA/MMT-C13

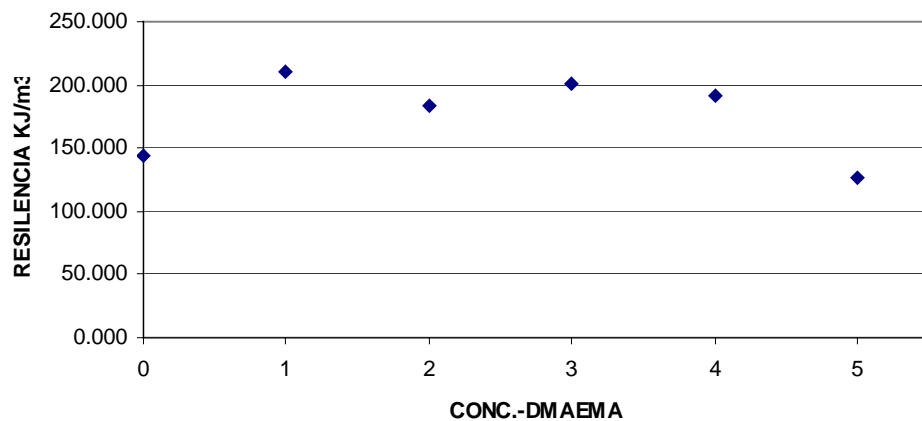


Figura 36. Resilencia para UDMA/MMT-DMAEMA

Al comparar los valores de resistencia, encontramos que el sistema que menos resiste a la tensión es UDMA/MMT-C13 mientras que el polímero puro y el material con relleno MMT-DMAEMA tienen valores aproximadamente iguales.

(Fig. 37 y 38)

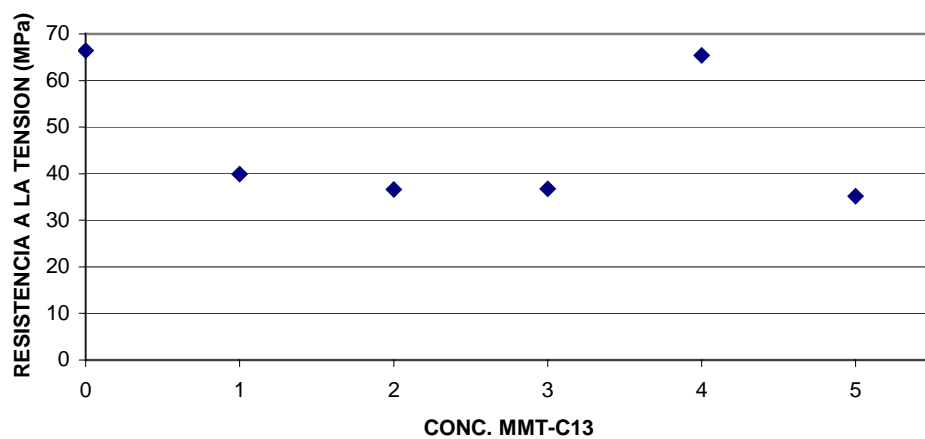


Figura 37. Resistencia Máxima para UDMA/MMT-C13

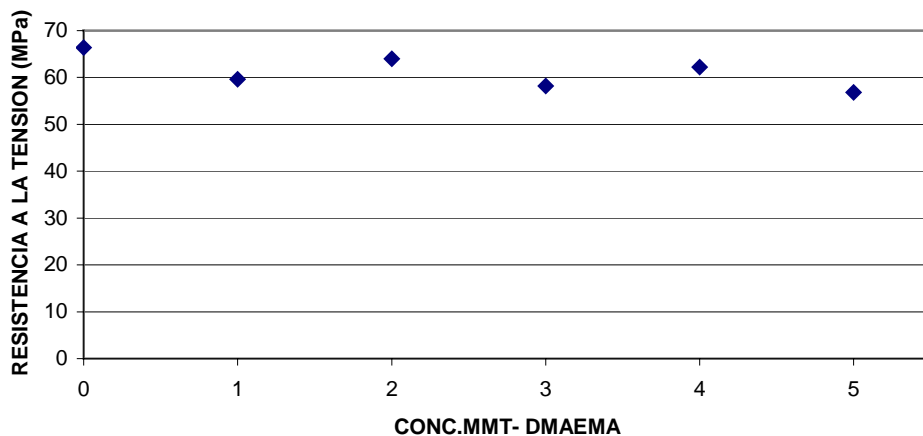


Figura 38. Resistencia Máxima para UDMA/MMT-DMAEMA

La deformación máxima para los sistemas UMDA/MMT-C13 y UDMA/MMT-DMAEMA es aproximadamente igual y menor al polímero puro. (Fig. 39 y 40), por lo que la energía necesaria para romper al UDMA (tenacidad o dureza) puro es mayor a la energía necesaria para romper al polímero con relleno. (Fig. 41 y 42)

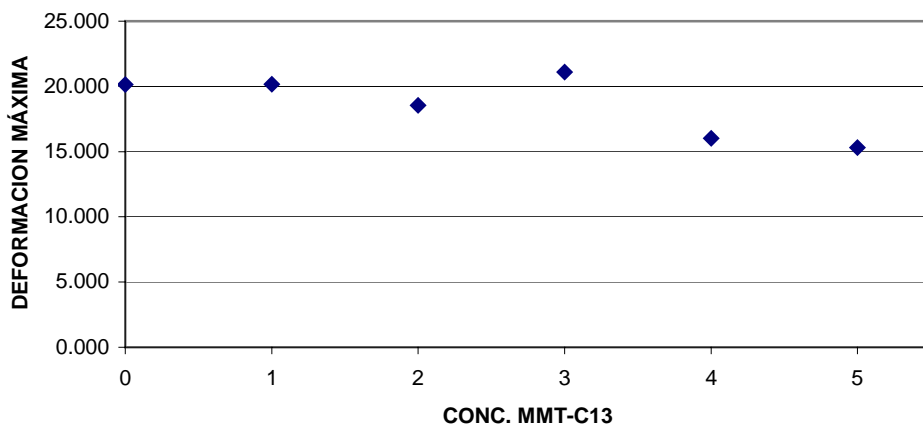


Figura 39. Deformación Máxima para UDMA/MMT-C13

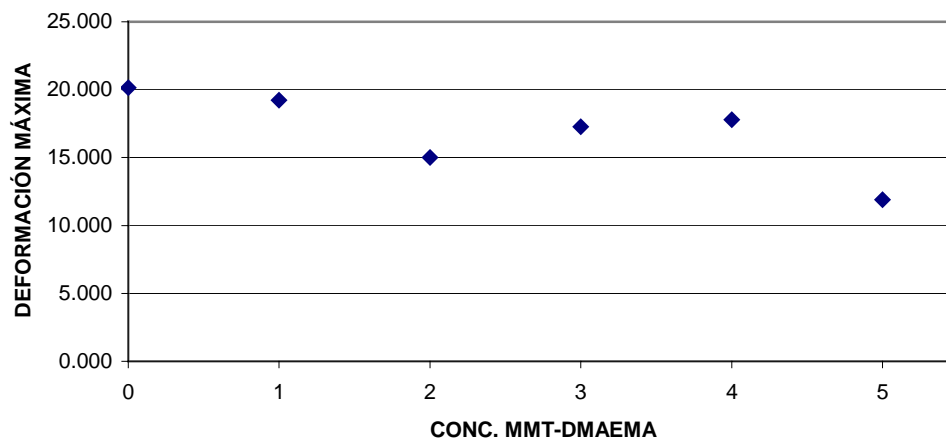


Figura 40. Deformación Máxima para UDMA/MMT-DMEAMA

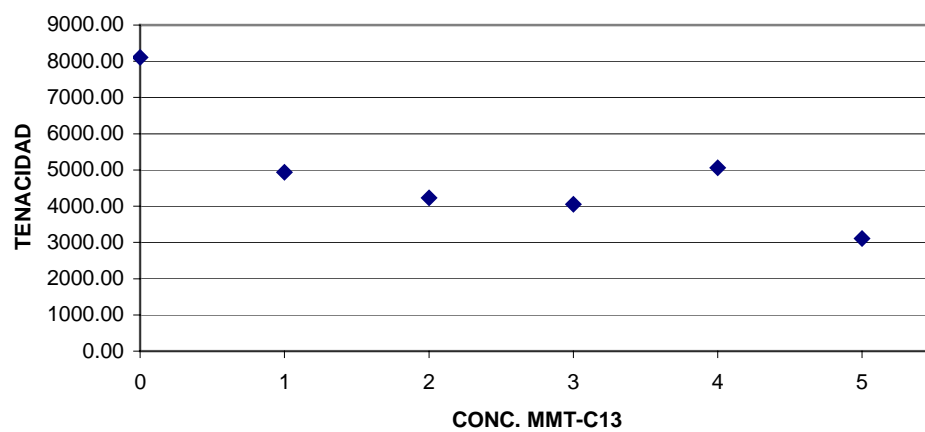


Figura 41. Tenacidad para UDMA/MMT-C13

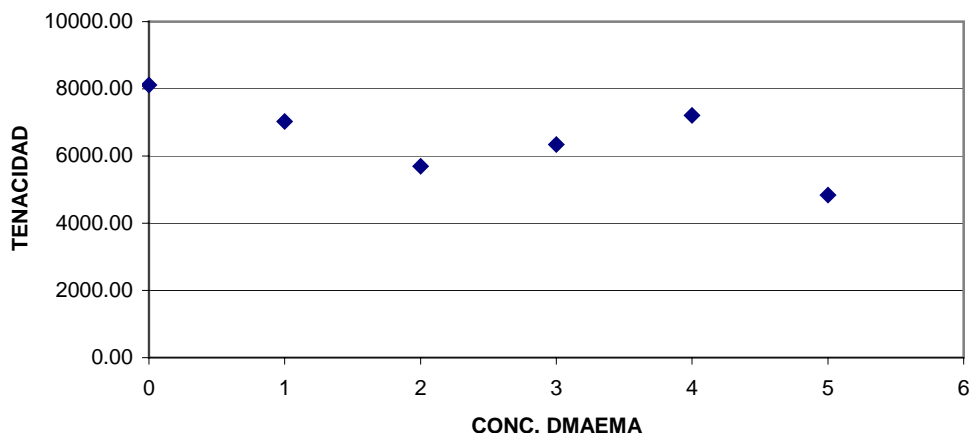


Figura 42. Tenacidad para UDMA/MMT-DMAEMA

La figura 43 muestra el comportamiento promedio de los tres diferentes materiales. Se puede observar que el sistema UDMA/MMT-C13 es el sistema menos duro al impacto al compararlo con el UDMA puro, mientras que el sistema UDMA/MMT-DMAEMA es más duro al compararlo con el polímero puro. La deformación en el punto de ruptura (ductilidad) para los dos sistemas es aproximadamente la misma pero menor al del polímero puro. Para la aplicación dental el material más útil es el sistema UDMA/MMT-C13, ya que es elástico y menos duro.

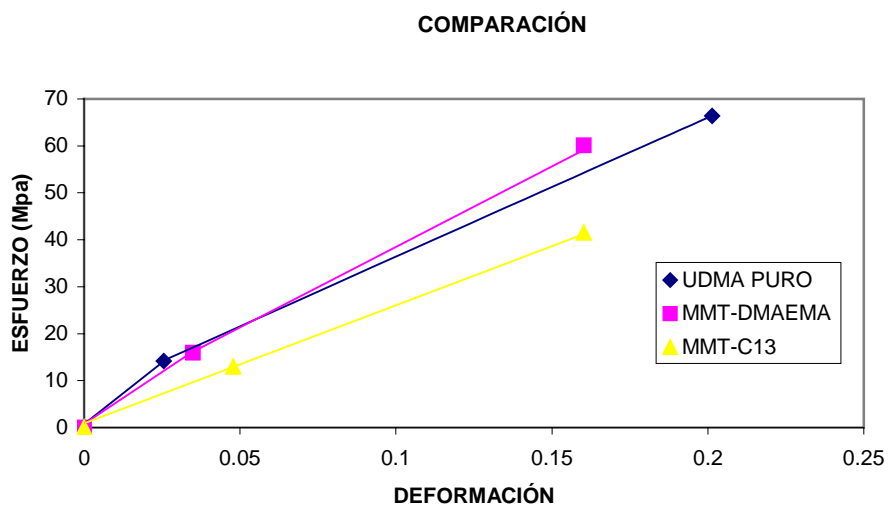


Figura 43. Esfuerzo vs. Deformación de los tres sistemas

4.2 Encogimiento y Rapidez de Polimerización

4.2.1 Encogimiento

Con el propósito de rechazar o comprobar la hipótesis sugerida de que la formación de nanocompuestos disminuiría el porcentaje de encogimiento de polimerización. Se midió la contracción del material y se determinó la rapidez de polimerización arrojando los siguientes resultados mostrados en las tablas 15 y 16 y figuras 44 y 45 .

G UDMA	g MMT-C13	[] phr	% Encogimiento
2	0	--	4.51
2	0.02	1	4.93
2	0.04	2	4.62
2	0.06	3	4.74
2	0.08	4	4.78
2	0.1	5	4.82

Tabla 15. Porcentaje de Encogimiento de UDMA/MMT-C13

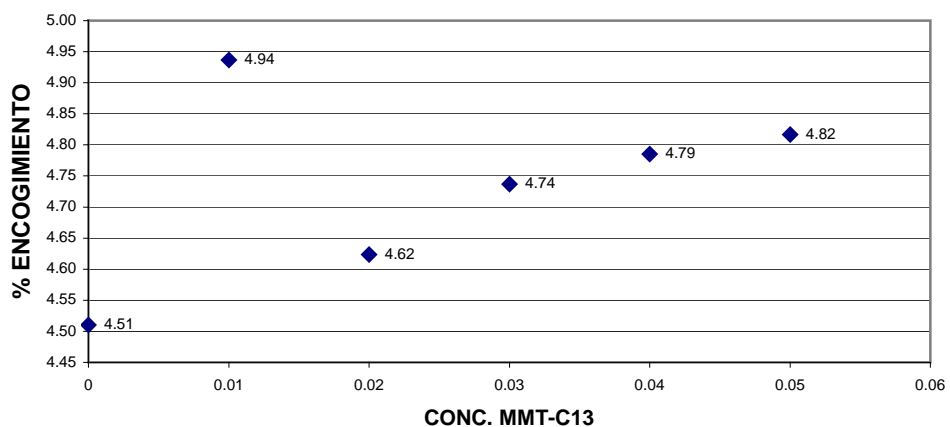


Figura 44. Porcentaje Encogimiento UDMA/MMT-C13

g UDMA	g MMT-DMAEMA	[] phr	% Encogimiento
2	0	--	4.51
2	0.02	1	4.78
2	0.04	2	4.97
2	0.06	3	4.48
2	0.08	4	4.55
2	0.1	5	5.36

Tabla 16. Porcentaje Encogimiento UDMA/DMAEMA-C13

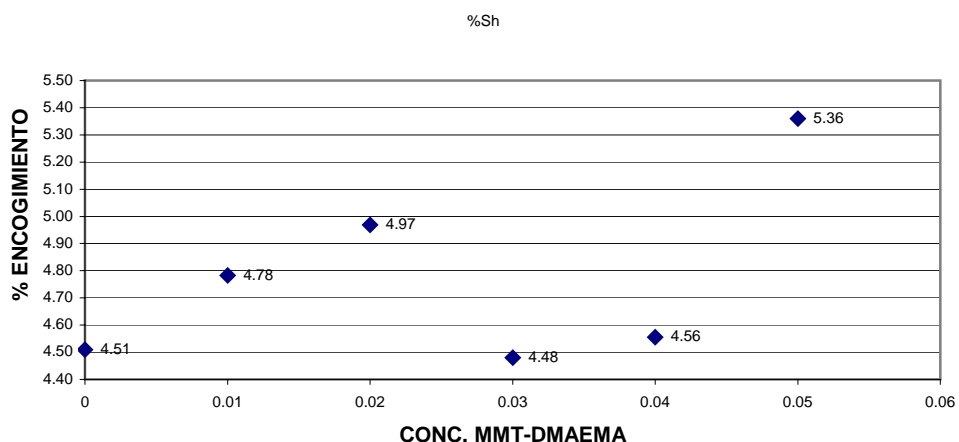


Figura 45. Porcentaje Encogimiento UDMA/MMT-DMAEMA

Al analizar los datos obtenidos con respecto al porcentaje de encogimiento se observa que éste aumenta cuando la concentración aumenta. Considerando que esta investigación es un estudio inicial, se puede inferir que las láminas nanométricas funcionan como lubricantes para ambos sistemas, permitiendo así que las cadenas poliméricas se acomoden de una mejor forma por lo que quedan más compactas y el porcentaje de encogimiento aumenta con respecto a la concentración de arcilla. Esto ya se ha observado en otros sistemas poliméricos.

4.2.2 Rapidez de Polimerización

Los valores obtenidos por la pendiente de la curva Contracción vs. Tiempo se muestran en las tablas 17 y 18 y las figuras 46 y 47 .

g UDMA	g MMT-C13	[] phr	Rap. De Polimerización
2	0	--	4.08
2	0.02	1	4.23
2	0.04	2	3.70
2	0.06	3	3.53
2	0.08	4	3.36
2	0.1	5	3.57

Tabla 17. Rapidez de Polimerización UMDA/MMT-C13

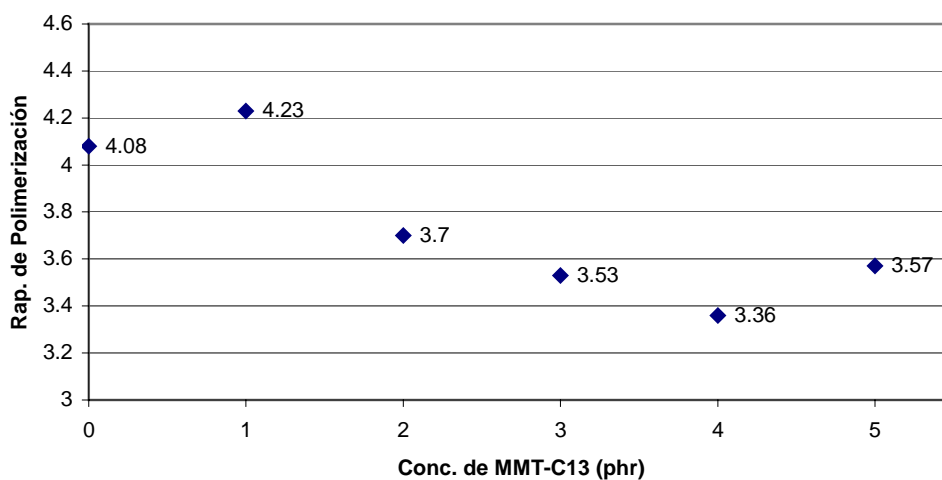


Figura 46. Rapidez de Polimerización para UDMA/MMT-C13

g UDMA	g MMT-DMAEMA	[] phr	Rap. De Polimerización
2	0	--	4.08
2	0.02	1	3.93
2	0.04	2	3.97
2	0.06	3	3.50
2	0.08	4	3.25
2	0.1	5	3.40

Tabla 18. Rapidez de Polimerización para UDMA/MMT-DMAEMA

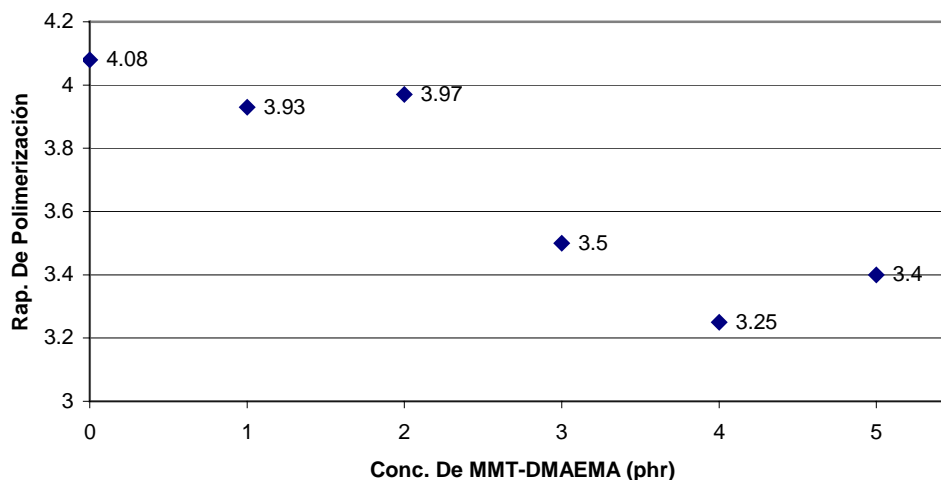


Figura 47. Rapidez de Polimerización para UDMA/MMT-DMAEMA

Se observa que conforme la cantidad de relleno en la matriz aumenta, la rapidez de reacción de cada uno de los sistemas tiene una tendencia a disminuir. Este es el efecto que causan los inhibidores los cuales impiden el paso de luz para iniciar el proceso de polimerización. Para justificar esto, se puede realizar un medición de microdureza cada cierto tiempo establecido. Se comprobará la terminación de la reacción de polimerización cuando se obtenga un valor constante de dureza.