

31



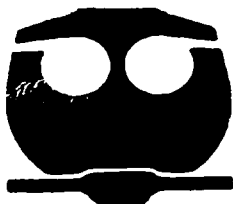
**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**NANOCOMPUESTOS CON  
POLÍMEROS**

**TRABAJO MONOGRAFICO DE ACTUALIZACION  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
QUÍMICA**

**PRESENTA:  
ALINA ROMO GUADARRAMA**



**EXAMENES PROFESIONALES  
MEXICO, D.F. FACULTAD DE QUÍMICA**

**2002**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** LENA RUIZ AZUARA.

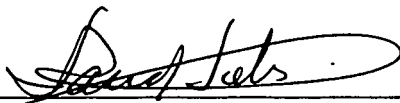
**VOCAL:** CARLOS GUZMÁN DE LAS CASAS.

**SECRETARIO:** ANTONIO SÁNCHEZ SOLÍS.

**1ER SUP.:** MARÍA ASUNCIÓN CASTELLANOS ROMÁN.

**2DO SUP.:** MARGARITA CHÁVEZ MARTÍNEZ.

**INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES.  
UNAM.**



**DR. ANTONIO SÁNCHEZ SOLÍS.**

**ASESOR.**



**ALINA ROMO GUADARRAMA.**

**SUSTENTANTE.**

Señor, amigo fiel... gracias por permitirme terminar una etapa importante en mi vida y por mantenerme firme en momentos difíciles.

Muchas gracias...

A mis padres, por todo lo que me han dado, por ser parte fundamental en mi formación, por su apoyo y por todo el amor y la admiración que han hecho crecer en mí a través de todas sus enseñanzas.

A mi hermano Guillermo, por ser un gran ejemplo en mi vida, por enseñarme siempre a ser el mejor y por ser, además, un gran amigo.

A todas las personas que han enriquecido mi vida con su amistad y del mismo modo han sido parte importante en mi crecimiento personal, en especial gracias a Katy Eri, Sony, Axel, Karina, Sandra y Melita, por compartir y apoyarme en todos los momentos de mi vida. Y también, a Víctor y Char por estar ahí cuando necesité de su ayuda.

A mi asesor, el Dr. Antonio Sánchez, por todo el apoyo recibido y por su valiosa participación y dirección en la realización de este trabajo.

A Instituto de Investigaciones en Materiales, por la oportunidad de aprender, trabajar y de conocer gente también importante en la realización del presente escrito: en especial a Kathia por su colaboración, y a Isis por su apoyo y amistad.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por todo lo que he aprendido en ella, por la formación, conocimientos y experiencias vividas durante los años que estubo en ella. Por ser una institución capaz de brindar grandes oportunidades y por el orgullo que representa para mí el pertenecer a esta gran casa de estudios.

# ÍNDICE.

	Pág.
ÍNDICE DE TABLAS.	1
ÍNDICE DE FIGURAS.	2
<b>OBJETIVOS.</b>	6
<b>INTRODUCCIÓN.</b>	7
<b>CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES.</b>	11
1.1 POLÍMEROS.	11
1.1.1 PROPIEDADES.	13
1.1.1.1 PROPIEDADES MECÁNICAS.	13
1.1.1.2 PROPIEDADES TÉRMICAS.	16
1.1.1.3 PERMEABILIDAD.	19
1.1.2 ESTRUCTURA.	19
1.1.3 DIMENSIONES.	24
<b>CAPÍTULO 2. NANOTECNOLOGÍA.</b>	30
2.1 TIPOS DE NANOCOMPUESTOS.	31
2.2 NANOPARTÍCULAS.	33
2.2.1 ARCILLAS.	34
2.2.1.1 ESTRUCTURA.	35
2.2.1.2 CLASIFICACIÓN.	37
2.2.1.3 PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS.	38
2.2.1.3.1 SUPERFICIE ESPECÍFICA.	39
2.2.1.3.2 CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO.	40
2.2.1.3.3 CAPACIDAD DE ABSORCIÓN y ADSORCIÓN.	41
2.2.1.3.4 HIDRATACIÓN E HINCHAMIENTO.	41
2.2.1.3.5 PLASTICIDAD.	42
2.2.1.3.6 TIXOTROPÍA.	42
2.2.2 SILSESQUIOXANOS POLIÉDRICOS.	43
2.2.2.1 ESTRUCTURA Y PROPIEDADES.	44

2.2.3	NANOTUBOS DE CARBÓN.	46
2.2.3.1	SÍNTESIS.	47
2.2.3.2	PROPIEDADES Y APLICACIONES.	48
2.3	CARACTERIZACIÓN DE NANOCOMPUESTOS.	49
2.3.1	DIFRACCIÓN DE RAYOS X.	51
2.3.2	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO, TRANSMISIÓN ELECTRÓNICA Y FUERZA ATÓMICA .	53
2.3.3	ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO.	56
2.3.4	RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.	58
2.3.5	ANÁLISIS TÉRMICO.	61
2.3.6	OTROS MÉTODOS.	64
<b>CAPÍTULO 3. NANOCOMPUESTOS CON POLÍMEROS.</b>		68
3.1	DISPERSIÓN DE LA ARCILLA.	68
3.1.1	PURIFICACIÓN.	71
3.2	INTERCALACIÓN.	71
3.2.1	INTERCALACIÓN POR AGUA.	76
3.2.2	INTERCALACIÓN POR CATIONES ORGÁNICOS.	77
3.2.3	INTERCALACIÓN POR MONÓMEROS U OLIGÓMEROS.	85
3.2.4	INTERCALACIÓN POR COMPUESTOS INORGÁNICOS.	87
3.3	EXFOLIACIÓN DE LA ARCILLA.	88
3.4	PRINCIPALES PROPIEDADES DE NCP.	92
3.4.1	PROPIEDADES MECÁNICAS.	92
3.4.2	PROPIEDADES DE BARRERA.	95
3.4.3	PROPIEDADES TÉRMICAS Y DE RESISTENCIA A LA FLAMA.	97
<b>CAPÍTULO 4. POLÍMEROS MODIFICADOS CON NANOPARTÍCULAS.</b>		102
4.1	NANOCOMPUESTOS CON POLIAMIDAS.	102
4.2	NANOCOMPUESTOS CON POLIOLEFINAS.	112

4.3	NANOCOMPUESTOS CON POLIESTIRENO Y SUS COPOLÍMEROS.	115
4.4	NANOCOMPUESTOS CON ETILEN-VINIL-ALCOHOL.	117
4.5	NANOCOMPUESTOS CON ACRÍLICOS.	119
4.6	NANOCOMPUESTOS CON POLIÉSTERES TERMOPLÁSTICOS.	121
4.7	NANOCOMPUESTOS CON POLICARBONATO.	124
4.8	NANOCOMPUESTOS CON POLÍMEROS LÍQUIDOS CRISTALINOS.	125
4.8	NANOCOMPUESTOS CON FLUOROPOLÍMEROS.	125
4.9	NANOCOMPUESTOS CON POLI (ETILEN-ÓXIDO).	126
4.10	NANOCOMPUESTOS CON RESINA EPOXI.	128
4.11	NANOCOMPUESTOS CON RESINAS POLIÉSTER INSATURADAS.	132
4.12	NANOCOMPUESTOS CON POLIURETANOS.	134
4.13	NANOCOMPUESTOS CON OTRAS RESINAS.	139
	<b>CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES.</b>	140
	<b>BIBLIOGRAFÍA.</b>	143
	APÉNDICE I. ABREVIATURAS.	154
	APÉNDICE II. ACRÓNIMOS.	156
	APÉNDICE III. GLOSARIO.	158

---

## ÍNDICE DE TABLAS.

### TABLA.

- I Longitud de enlace químico  $d_i$  para algunos pares de átomos.
- II Radio de Van der Waals para diferentes átomos.
- III Volumen de Van der Waals  $\Sigma \Delta V_i$ , densidad y coeficiente de empaquetamiento molecular de algunos polímeros amorfos y semicristalinos.
- IV Valores típicos de  $\sigma$  y  $C_\infty$  para algunos polímeros comunes.
- V Clasificación de los filosilicatos.
- VI Ejemplos de superficie específica de algunas arcillas.
- VII Ejemplos de capacidad de intercambio iónico de algunas arcillas.
- VIII Espaciamiento basal ( $\text{Å}$ ) de Montmorillonita intercambiada con iones alquilamonio.
- IX Comparación de las propiedades de PA-6/NC contra un material cargado de Nylon-6.
- X Comparación de las propiedades térmicas y mecánicas de un polímero respecto a su microcompuesto y nanocompuesto.
- XI Datos obtenidos del calorímetro de cono. Flujo de calor  $35\text{kW/m}^2$ . Hc, calor de combustión, HRR índice de liberación de calor; índice de pérdida de calor y área de extinción específica (SEA) y producción de CO.
- XII Propiedades mecánicas y térmicas de nanocompuestos de Nylon-6 preparados con diferentes arcillas.
- XIII Propiedades de nanocompuesto de Nylon 6 con arcilla cloisita®.
- XIV Propiedades térmicas y mecánicas de poli(MMA-co-LMA) conteniendo diversas cantidades de LMA y arcilla.
- XV Propiedades mecánicas de algunos fluoropolímeros.
- XVI Propiedades mecánicas del poliuretano conteniendo fluoromica no modificada y nanocompuestos con fluoromica intercalada.
- XVII Composición y propiedades de PU-arcilla.



---

## ÍNDICE DE FIGURAS.

### FIGURA.

- 1 Estructuras obtenidas de nanocompuestos preparados con arcillas.
- 2 Curvas de esfuerzo-deformación para varios tipos de materiales poliméricos.
- 3 Esquema de la variación del módulo elástico con la temperatura para un polímero de cadena larga.
- 4 Efecto de la cristalinidad sobre el módulo en función de la temperatura.
- 5 Representación esquemática de: (a) la interacción intermolecular (Van der Waals) y (b) el enlace químico entre dos átomos.
- 6 Estructura de un filosilicato del tipo T:O:T
- 7 Estructura generalizada de los polisilsesquioxanos.
- 8 Ejemplos de POSS.
- 9 Posibles arquitecturas de híbridos poliméricos con base en POSS.
- 10 TGA de un polímero (PP) y de un híbrido polimérico derivado de POSS en arquitectura pendiente.
- 11 Estructura de un Nanotubo de Carbón.
- 12 Estructura de un SWNT y de un MWNT
- 13 Patrón de Difracción de Rayos X para: A) una arcilla organofílica ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15} \text{NH}_3^+$  -MMT). B) la arcilla hinchada (con Epon 828). C) nanocompuesto exfoliado.
- 14 XRD de un compuesto antes y después de la polimerización, para un compuesto intercalado.
- 15 SEM de la Montmorillonita.
- 16 TEM de un nanocompuesto exfoliado de Nylon-6 con montmorillonita.
- 17 Espectro IR en la región de  $4000\text{-}2600 \text{ cm}^{-1}$  de: (a)  $\text{NH}_4^+$  - montmorillonita y (b) PEO/ $\text{NH}_4^+$  - montmorillonita.
- 18 Espectros NMR de un monómero con una estructura POSS;  $^{29} \text{Si}$  (arriba),  $^{13} \text{C}$  (en medio),  $^1 \text{H}$  (abajo).

- 
- 19 Curva de un análisis termogravimétrico de un nanocompuesto de poliuretano con distintas concentraciones de arcilla (1%, 3% y 5%), comparándolo contra en polímero puro.
  - 20 Análisis dinámico-mecánico de una muestra de nanocompuesto de poliimida con diferentes concentraciones de arcilla (0%, 2%, 5%, 7%), a diferentes temperaturas: a) módulo de almacenamiento y b) módulo de pérdida.
  - 21 Adsorción para varios gases de una muestra de sílice
  - 22 Esquema de los tres tipos posibles de morfologías de nanocompuestos polímero-arcilla.
  - 23 Patrón de difracción de rayos X de un nanocompuesto intercalado y exfoliado.
  - 24 Representación esquemática de varios métodos ( dispersión en solución, dispersión en estado fundido, polimerización *in situ*) usados para preparar nanocompuestos poliméricos con arcillas. Mostrando las morfologías intercaladas y exfoliadas.
  - 25 Estructura de la montmorillonita.
  - 26 Expansión de la arcilla debido al contenido de agua.
  - 27 Difractograma de rayos X de Na-montmorillonita y montmorillonita modificada con un ion de alquilamonio.
  - 28 Valores experimentales y simulados del espaciamiento de láminas de silicatos intercalados con iones alquilamonio a tres diferentes capacidades de intercambio catiónico.
  - 29 Patrón de XRD para una caolinita intercalada con iones alquilamonio. Mostrando una variación en el espaciamiento de acuerdo al número de carbonos de la cadena del ion.
  - 30 Conformación que adquieren las cadenas alquílicas entre las láminas de silicato.
  - 31 Orientación de las moléculas orgánicas en función de la carga eléctrica creciente.
  - 32 Representación esquemática de la intercalación de una arcilla modificada con iones de alquilamonio, por moléculas poliméricas.
  - 33 Patrón de difracción de rayos X para una arcilla pura y una arcilla hinchada con epoxi (con 20% en peso de epoxi).

- 
- 34 Etapas sucesivas de la intercalación por compuestos inorgánicos.
  - 35 Gráfica del cambio en la viscosidad para un nanocompuesto de Nylon conteniendo 2% y 5% de arcilla, comparado con el polímero puro.
  - 36 Tipo de husillos utilizados en un proceso de extrusión.
  - 37 Patrón de difracción de rayos X de nanocompuestos sometidos a distintos procesos de extrusión, obteniéndose diferentes grados de exfoliación.
  - 38 TEM de nanocompuestos con distintos grados de dispersión, utilizando distintos tipos de corte en el proceso de extrusión.
  - 39 Gráfica del análisis termomecánico de un nanocompuesto (PA-6+4% arcillas), comparándolo con un material cargado (PA-6 + 40% de carga mineral), y el polímero puro (PA-6). Mostrando que el nanocompuesto presenta un mayor módulo.
  - 40 La reducción del coeficiente de permeabilidad relativa depende del tamaño de la arcilla. El sistema es un nanocompuesto de poliimida-arcilla en vapor de agua.
  - 41 Permeabilidad relativa  $P_c/P_o$  como función del contenido de silicato, para un nanocompuesto de policaprolactona, y compuestos convencionales con cargas de silicato (A y B).
  - 42 Modelo propuesto para el patrón de difusión en zig-zag en un nanocompuesto exfoliado polímero-arcilla cuando se usa para barrera a los gases.
  - 43 Análisis termogravimétrico de PEI y sus respectivos nanocompuestos intercalado y exfoliado (con 10% en masa de arcilla).
  - 44 Dato del índice de pérdida de masa para el Nylon-6, y para el nanocompuesto con silicatos de Nylon-6 (5%), derecha; en comparación con el índice de liberación de calor para el mismo nanocompuesto, izquierda.
  - 45 TEM de una sección de un nanocompuesto de Nylon-6, que fue sometido a una combustión, formándose una pequeña capa de carbón, que sirve como aislante y barrera de transporte de masa.
  - 46 Micrografía de barrido electrónico de un nanocompuesto sometido a una prueba térmica, mostrando la formación de una capa de carbón.

- 
- 47 Propiedades mecánicas y térmicas de un nanocompuesto de Nylon-6, que varían en función de la cantidad de arcilla.
  - 48 Absorción de humedad de PA-6/NC, comparado con PA-6 a una humedad relativa del 50%.
  - 49 Relación entre el desplazamiento químico de  $^{15}\text{N-NMR}$  de un compuesto intercalado y módulo de tensión, de nanocompuestos de nylon.
  - 50 Índice de absorción de vapor de agua en función de la cantidad de arcilla.
  - 51 Efecto del índice de permeación a gases, como el  $\text{O}_2$ , con respecto a la humedad relativa.
  - 52 Módulo dinámico de almacenamiento de nanocompuestos de PS
  - 53 Representación esquemática de la conformación del polímero en un nanocompuesto de PEO/ $\text{M}^+$ -montmorillonita. (a)  $\text{M}^+ = \text{Na}^+$  (PEO en una conformación helicoidal) y (b)  $\text{M}^+ = \text{NH}_4^+$  (PEO en una conformación de doble capa en zig-zag).
  - 54 Dependencia del esfuerzo a la tensión (izquierda) y del módulo (derecha), de nanocompuestos de epoxi-arcilla, de la longitud de la cadena alquílica del catión intercalado en la arcilla. El contenido de arcilla es del 10%.
  - 55 Dependencia del esfuerzo a la tensión (izquierda) y del módulo (derecha), de nanocompuestos de epoxi-arcilla, de la cantidad de arcilla.
  - 56 Módulo de Young (E) como función de la cantidad de arcilla. Para el nanocompuesto de Poliéster insaturado-MMT
  - 57 Esfuerzo a Tensión como función de la cantidad de arcilla. Para el nanocompuesto de Poliéster insaturado-MMT.
  - 58 Parámetros de dureza ante una fractura como función de la cantidad de arcilla. Para el nanocompuesto de Poliéster insaturado-MMT.
  - 59 Propiedades mecánicas en función de la cantidad de arcilla, para nanocompuestos de poliuretano-arcilla, preparados con montmorillonita, polioliol y diisocianato. Todas la muestras fueron curadas a  $94^\circ\text{C}$  por 10h.
  - 60 Esquema de la posible interacción intermolecular entre las moléculas de PU y a) 12 COOH-mont, b) BZD-mont.

---

## **OBJETIVOS.**

El primer objetivo de este trabajo es realizar una recopilación extensa de las investigaciones que se han llevado a cabo en los materiales nanocompuestos con polímeros.

Así mismo, la información recabada pretende servir como guía y proveer los fundamentos necesarios a todas aquellas personas interesadas en el conocimiento y aplicación del área de nanocompuestos poliméricos.

---

---

# INTRODUCCIÓN.

El campo de los nanocompuestos con polímeros ha atraído considerablemente la atención mundial debido a que con este método se pueden mejorar las propiedades de los polímeros y extender sus aplicaciones, utilizando refuerzos a escala molecular más que formular microcompuestos convencionales con cargas. Se ha demostrado que, por ejemplo, para el híbrido nylon 6-arcilla se han obtenido mejoras substanciales en las propiedades mecánicas, térmicas y reológicas haciendo posible nuevas aplicaciones de este polímero [ 1 ]. También, los nanocompuestos hechos de resina epoxi-arcilla han tenido grandes mejoras en el módulo elástico y esfuerzo a tensión [ 2 ].

Los nanocompuestos son una combinación de dos o más fases, que contienen diferentes composiciones o estructuras, donde al menos una de las fases esta en la escala nanométrica. Estos materiales exhiben conductas diferentes con relación a los materiales compuestos convencionales que presentan estructuras a microescala, debido principalmente al pequeño tamaño de la unidad estructural y a la gran relación superficie-volumen [ 3 ].

Por un lado, las propiedades de materiales compuestos están influenciadas fuertemente por el grado de mezclado entre las fases y debido a que los constituyentes son inmiscibles, por lo general, se obtienen microcompuestos pobremente mezclados con fases químicamente distintas generando pequeñas, sino es que nulas, atracciones físicas entre los componentes orgánicos e inorgánicos y dando como resultado la aglomeración del material inorgánico, produciendo materiales más débiles. Además, las partículas de tamaño micrométrico actúan como concentradores de esfuerzos. Por otro lado, en nanocompuestos, los materiales químicamente diferentes son combinados a escala nanométrica y son muy pequeños para producir concentraciones de esfuerzos.

También, la estructura de los nanocompuestos depende del grado en el cual los componentes orgánicos e inorgánicos son transformados en compatibles. Teniendo interacciones más fuertes entre polímero y silicato se producen, por lo tanto, materiales con propiedades mecánicas superiores [4].

Las arcillas son usadas como aditivos porque son materiales que están compuestos por placas de silicato que pueden ser intercaladas por moléculas orgánicas. La morfología de las partículas de arcilla es bien conocida y hay una extensa literatura especializada en ellas [5, 6]. Se ha demostrado que hay varios niveles de organización en las arcillas minerales. Las partículas más pequeñas, las partículas primarias, son del orden de 10 nanómetros (10 nm) y están compuestas de apilamientos de placas paralelas, con un promedio de diez por partícula.

En la mezcla de polímeros y arcillas, la falta de afinidad entre el silicato hidrofílico y el polímero hidrofóbico hacen difícil de alcanzar una mezcla homogénea. La solución a este problema de compatibilidad entre las capas de la arcilla y el polímero se alcanza a través de reacciones de intercambio iónico, lo que incrementa la organofiliencia de la superficie de la capa de la arcilla; como consecuencia, disminuye la energía de superficie de la arcilla y se mejora el mojado con la matriz polimérica [4].

Para prevenir la aglomeración y estabilizar la superficie de estas partículas ultrafinas, las fuerzas repulsivas interparticulares son esenciales y los surfactantes iónicos son utilizados para este propósito [3].

Los silicatos que han sufrido intercambio catiónico son fácilmente dispersables en matrices orgánicas y pueden formar nanocompuestos de dos tipos: a) estructuras intercaladas en las cuales la separación entre las capas de silicato se incrementa pero es relativamente constante, o b) nanocompuestos exfoliados en los cuales capas de silicato y apilamientos están dispersos a través de todo el polímero, con orientación al azar [7].

En los nanocompuestos intercalados, las cadenas extendidas del polímero están intercaladas entre las capas de silicato, de una manera cristalográficamente repetitiva lo que produce un compuesto bien ordenado, aunque estas estructuras ordenadas tienen un ancho de pocas capas moleculares. Las capas de silicato de un nanocompuesto exfoliado están dispersas en la matriz continua del polímero, donde las capas de la arcilla están separadas por distancias promedio que dependen de la concentración de la misma [8].

La arcilla que se ha utilizado preferentemente es la Montmorillonita (MMT), compuesta de tres capas de silicatos, una octaédrica y dos tetraédricas. Estos apilamientos de 0.96 nm de espesor y con un diámetro promedio de 1000 nanómetros son las principales entidades de refuerzo de los nanocompuestos con polímeros (NCP). La constitución química de la celda unitaria de la montmorillonita ofrece dos sitios de reacción: los aniones sobre la superficie del silicato y los grupos hidroxilo (OH) sobre la capa de óxidos de Mg y Al.

El proceso para hacer compatible la arcilla involucra formar un enlace iónico entre la superficie de la arcilla y los cationes onium organofílicos, especialmente los cationes amonio cuaternarios. La ventaja de usar esta ruta es que la reacción química obliga a las partículas de arcilla a expandirse por la intercalación, que es el primer paso para lograr la dispersión total de las placas de la arcilla, y llegar así a la exfoliación. La desventaja es que el equilibrio químico del proceso puede tomar hasta semanas. Más recientemente la compatibilización se ha logrado utilizando grupos OH y se ha llevado a cabo haciéndolos reaccionar con grupos epoxi y grupos ácidos anhídridos. Sin embargo, como los grupos OH están en su mayor parte localizados en la periferia de las placas de arcilla, solo pueden reaccionar unos pocos y por lo tanto la reacción de intercalación y exfoliación no necesariamente es exitosa [9].

Ya que las interacciones sólido-sólido son 100 veces mas fuertes que las de líquido-líquido, es entonces imperativo que exista un buen enlace entre la arcilla y la matriz, de otra forma las partículas exfoliadas tenderán a agruparse nuevamente. Por



lo anterior, al parecer la mejor estrategia para lograr una arcilla exfoliada en un matriz polimérica es hacerlo por pasos: primero se colocará la arcilla Na-MMT en agua para expandir los espacios entre láminas; segundo, se intercalará un ion onium apropiado que incremente el espacio entre las láminas, aún más, y tercero, se llevará a cabo la compatibilización reactiva (procesamiento) del sistema organo-arcilla/matriz polimérica, lo cual resultará en una exfoliación estable de las placas de la arcilla en la matriz [9].

Los métodos utilizados para producir nanocompuestos han dado como resultado ambas estructuras intercaladas y exfoliadas (Figura 1). La suspensión en un disolvente tal como agua, acetonitrilo o dimetilacetamida ha generado híbridos intercalados de polietileno-óxido [10,11] y polioximetileno oligo(oxietileno) [11]. Los métodos en fundido han permitido la intercalación de poliestireno [12] y nanocompuestos exfoliados de epoxi [13] han sido hechos vía polimerización in situ. Con esta última técnica también se han producido nanocompuestos de poliestireno intercalado [14], poli ( $\epsilon$ -caprolactona) [15], y poliamida 6 [16]. Otros métodos utilizados de menor frecuencia son: el proceso de sol-gel [19,18] e injerto de monómeros en polímeros y arcilla [14]. Aunque varios enfoques y métodos han mostrado tener éxito solo lo han hecho de manera particular. Hasta ahora la principal barrera para preparar un nanocompuesto es que no todos los polímeros siguen una regla general para ser intercalados dentro de las galerías de la arcilla.

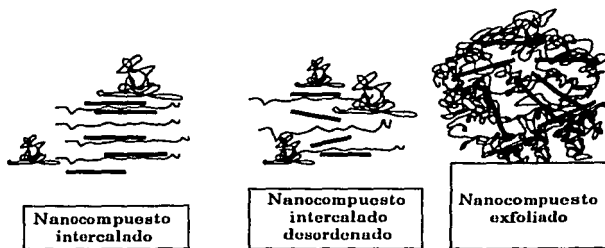


Fig. 1. Estructuras obtenidas de nanocompuestos preparados con arcillas. [73]

---

# ANTECEDENTES.

# 1

## 1.1 POLIMEROS.

La palabra polímero se deriva de las palabras griegas “*poli*” y “*meros*” que significan “mucho” y “partes” respectivamente y se refiere a una gran molécula constituida por la repetición de pequeñas unidades químicas de peso molecular bajo, en algunos casos la repetición es lineal de forma semejante a una cadena y en otros las cadenas son ramificadas o interconectadas formando redes tridimensionales. Un polímero frecuentemente no posee moléculas individuales todas del mismo peso molecular, y no es necesario que tengan todas la misma composición química y la misma estructura molecular.

Existen polímeros naturales de gran valor comercial como el algodón, formado por fibras de celulosa, la seda que es una poliamida semejante al nylon y la lana, el hule proveniente del árbol de Hevea y del arbusto del Guayule, entre otros. Sin embargo, la mayor parte de los polímeros que usamos en nuestra vida diaria son materiales sintéticos con propiedades y aplicaciones variadas.

El estudio de las propiedades de los polímeros comenzó gradualmente y lo que los distingue de los materiales que les dieron origen son sus propiedades físicoquímicas. En general, los polímeros tienen una excelente resistencia mecánica debido a que las grandes cadenas poliméricas se atraen. Las fuerzas de atracción intermoleculares dependen de la composición química del polímero y pueden ser de varias clases. Las fuerzas que se encuentran en la naturaleza se clasifican habitualmente en fuerzas primarias (interacciones mayores a 50 kcal/mol), entre

éstas se encuentran las uniones iónicas y covalentes; y fuerzas secundarias (interacciones inferiores a 10 kcal/mol). Las fuerzas intermoleculares determinan el estado de agregación del sistema bajo condiciones dadas de presión y temperatura; así como sus propiedades físicas tales como, volatilidad, viscosidad, tensión superficial, miscibilidad y solubilidad.

Por un lado, las fuerzas inductivas aparecen al poner en contacto dos tipos de moléculas, el primer tipo con un dipolo permanente, induciendo un momento dipolo en el segundo tipo de moléculas, produciendo así un desplazamiento nuclear y electrónico, el cual se conoce como polarizabilidad de la molécula.

Por otro lado, se encuentran las fuerzas de Van der Waals, también llamadas fuerzas de dispersión, presentes en las moléculas de muy baja polaridad, generalmente hidrocarburos. Son fuerzas que provienen de dipolos transitorios, como resultado de los movimientos de electrones, por lo que en cierto instante una porción de la molécula se vuelve ligeramente negativa, mientras que en otra región aparece una carga positiva equivalente, formando dipolos no-permanentes. Estos dipolos producen atracciones electrostáticas muy débiles en las moléculas de tamaño normal, pero en los polímeros, formados por miles de estas pequeñas moléculas, las fuerzas de atracción se multiplican y llegan a ser enormes.

Algunos polímeros naturales y muchos de los polímeros sintéticos son homopolímeros, esto es, polímeros obtenidos de un solo tipo de monómero, por ejemplo el polietileno, el PVC o el polipropileno. Sin embargo, existe un gran número de polímeros que contienen unidades de repetición de más de una unidad química estructural, a los cuales se les llama copolímeros. Estas combinaciones de monómeros se realizan para modificar las propiedades de los polímeros y lograr nuevas aplicaciones. Lo que se busca es que cada monómero imparta sus propiedades particulares al material final. Por ejemplo, en el terpolímero acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), el acrilonitrilo aporta su resistencia química, el butadieno su flexibilidad y el estireno imparte al material la rigidez que requiera la aplicación

particular. Evidentemente al variar la proporciones de los monómeros, las propiedades de los copolímeros van cambiando, de manera que el proceso de copolimerización permite hasta cierto punto fabricar polímeros a la medida. Además, no solo se modifican las propiedades al variar las proporciones de los monómeros, sino también al variar su posición dentro de las cadenas. Las mezclas físicas de polímeros, que no llevan uniones permanentes entre ellos, también contribuyen a la enorme versatilidad de los materiales poliméricos. Son el equivalente a las aleaciones metálicas. En ocasiones se mezclan para mejorar alguna propiedad, aunque generalmente a expensas de otra. Sin embargo, en muchos casos hay un efecto sinérgico, en el sentido de que las propiedades son mejores que las de cualquiera de los polímeros originales. Esto no es frecuente, puede ocurrir únicamente cuando existe perfecta compatibilidad ente los polímeros y por regla general no la hay, así que en la mayoría de los casos debe agregarse un ingrediente más para compatibilizar la mezcla. Para lograr esto último casi siempre se emplea un copolímero injertado, o uno de bloque que contenga unidades estructurales de los polímeros que constituyen la mezcla. Otras veces se mezcla simplemente para reducir el costo de material. En otros casos, pequeñas cantidades de un polímero de alta calidad puede mejorar la del otro, al grado de permitir una nueva aplicación [ 19-22 ].

### **1.1.1 PROPIEDADES.**

#### **1.1.1.1 PROPIEDADES MECÁNICAS.**

Cuando se compara la estructura de los polímeros con cualquier otro material se encuentra que el vidrio o los metales presentan una estructura más compacta, esto en consecuencia provoca que presenten mayor resistencia mecánica, pero también se convierten en materiales frágiles y difíciles de moldear. La diferencia radica en que los plásticos presentan una estructura molecular, mientras que los metales y el vidrio presentan una estructura atómica. Por esta razón los polímeros presentan una resistencia mecánica relativamente menor, un módulo de elasticidad menor y dependencia de las propiedades mecánicas con respecto al tiempo. Sin embargo, las

propiedades pueden ser modificadas mediante aditivos, cargas, refuerzos o la unión con otros plásticos, así como mediante variantes en los procesos de transformación. De esta forma y mediante la aplicación de nuevas tecnologías se incrementan sus propiedades mecánicas como la resistencia a la tensión o al impacto.

Se han desarrollado numerosos ensayos normalizados para poder caracterizar a los polímeros según sus propiedades, con el fin de llevar a cabo un buen control de calidad. La mayoría de los ensayos físicos requieren medidas no destructivas, o bien, que no dan como resultado el cambio químico del material.

Uno de los ensayos mecánicos que suministra más información es la determinación de la curva esfuerzo-deformación. El cociente del esfuerzo aplicado y la deformación, en la parte proporcional de la curva, se denomina Módulo de Young, también se llama Módulo de elasticidad o Módulo de tensión. Valores elevados de Módulo de Young indican que el material es rígido y resistente al alargamiento. En general, los polímeros se clasifican en 5 categorías (Figura 2). El comportamiento esfuerzo-deformación de un material depende de cómo se realice el ensayo y del estado físico del material, por ejemplo, si la prueba se realiza por encima o por debajo de la Tg del material.

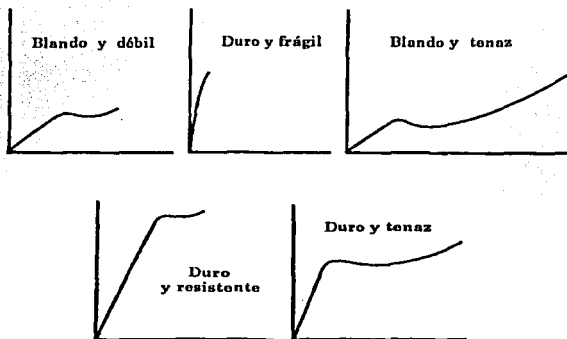


Fig. 2 Curvas de esfuerzo-deformación para varios tipos de materiales poliméricos. [19]

Otros ensayos físicos que se utilizan frecuentemente para caracterizar polímeros se describen brevemente a continuación:

La resistencia a la tensión es la capacidad que presentan los polímeros a oponerse a la deformación, determinándose por la fuerza de tensión por unidad de área transversal que resiste una muestra antes de ceder. Los valores altos indican gran resistencia.

La resistencia a la flexión o módulo de flexión es una medida del esfuerzo que soportan antes de doblarse. Con valores altos de resistencia a la flexión y módulo de flexión se tiene materiales que soportan grandes cargas y son rígidos, características necesarias para su aplicación en la fabricación de aparatos electrodomésticos, instrumentos, estuches y otros más. Para el caso de aplicaciones que se requiera flexibilidad como suelas de tenis, mangueras y empaques, son necesarios módulos de flexión bajos.

La resistencia a la compresión es la propiedad que presentan los polímeros a oponerse a una fuerza que los presiona o comprime hasta obtener su grado de ruptura o deformación. Esto se aplica en la losetas y pisos, muebles, tuberías enterradas y contenedores; los valores altos indican gran resistencia a la compresión.

La resistencia al impacto es una medida de la energía necesaria para romper una muestra; no es una medida del esfuerzo necesario para romper el material. En esta prueba se determina la resistencia a los golpes o impactos que soportarán los plásticos. Algunas aplicaciones donde se requiere resistencia al impacto es en cajas de refrescos, contenedores industriales, equipos de seguridad, cascos, lentes, etc.

La deformación a carga constante es la deformación de una probeta causada por la aplicación de cargas determinadas. Un alargamiento o deformación recuperable se llama deformación elástica, en este caso las moléculas tensionadas vuelven a ocupar sus posiciones relativas originales después de la desaparición de la fuerza aplicada.

La elongación a fractura es la máxima extensión que alcanza una probeta hasta la ruptura, reportándose en porcentaje.

### 1.1.1.2 PROPIEDADES TÉRMICAS.

Como otras propiedades, el comportamiento térmico también es función de su estructura. De acuerdo a su comportamiento térmico los polímeros se clasifican en termoplásticos y termofijos. Los polímeros termofijos son materiales que se mantienen rígidos y sólidos a temperaturas elevadas. Son materiales reticulados en todas direcciones y debido a su estructura no son moldeables, son infusibles y resisten altas temperaturas, no pueden ser disueltos y raramente se hinchan.

Los polímeros termoplásticos consisten en macromoléculas lineales o ramificadas, unidas unas con otras mediante fuerzas intermoleculares, estos materiales se caracterizan por transformarse de sólido a líquido y viceversa por acción del calor. Se disuelven o por lo menos se hinchan al contacto con solventes. A temperatura ambiente pueden ser blandos o duros, frágiles y rígidos, su comportamiento se deriva de la estructura molecular.

A temperaturas altas, los polímeros termoplásticos se vuelven líquidos y muy viscosos. Las cadenas están constantemente en movimiento cambiando su forma y deslizándose unas sobre las otras. Al enfriarse el polímero se vuelve un sólido duro, rígido y frágil; puede solidificarse formando un sólido amorfo o uno cristalino. Los polímeros con fuertes irregularidades en su estructura tienden a formar sólidos amorfos y los polímeros con cadenas muy simétricas tienden a cristalizar, por lo menos parcialmente.

Un polímero amorfo a temperaturas altas está en forma de un líquido viscoso, al enfriarlo se vuelve cada vez más elástico, hasta que llega a la *temperatura de transición vítrea* ( $T_g$ ), se convierte entonces en un sólido duro, rígido y frágil. Lo que sucede es que conforme disminuye la temperatura el polímero se contrae porque

las cadenas se mueven menos y se atraen más. Dado que va disminuyendo el volumen libre, es decir, los espacios entre las moléculas, los segmentos de las cadenas tienen cada vez menos lugar para girar, hasta que al llegar a  $T_g$ , dejan de hacerlo, el material se pone rígido y en esas condiciones se vuelve *vítreo*, es decir, frágil porque como sus cadenas aunque todavía vibran ya no pueden girar para cambiar su posición por lo que no tienen manera de amortiguar los impactos. A esta restricción del movimiento molecular también contribuye, por supuesto, la falta de suficiente energía debida a las bajas temperaturas. Evidentemente, el estado vítreo lo alcanzan diferentes polímeros a diferentes temperaturas. Los que sean más flexibles, con menos grupos voluminosos o con heteroátomos en sus cadenas, podrán girar o permanecer flexibles a temperaturas menores que los otros.

En un polímero semicristalino existen dos transiciones: una, cuando cristaliza al enfriarlo ( $T_m$ ) y la otra cuando el material resultante se vuelve vítreo ( $T_g$ ). Entre  $T_m$  y  $T_g$ , los cristalitas están embebidos en una matriz plástica o hulsosa y el material es correoso, pero abajo de  $T_g$  los cristales están dispersos en una matriz frágil. Abajo de  $T_g$ , el material es un sólido vítreo de gran rigidez, que se manifiesta por altos módulos que generalmente alcanzan los  $10^6$  psi. La única deformación posible se debe al estiramiento y doblamiento de los enlaces covalentes que unen a los átomos en la cadena, y al estiramiento de los enlaces intermoleculares, esta deformación no es permanente ni puede ser muy pronunciada.

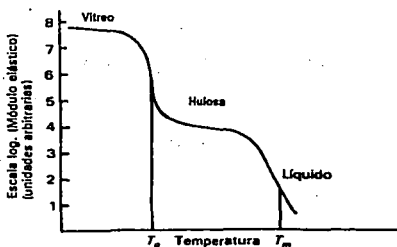


Fig. 3 Esquema de la variación del módulo elástico con respecto a la temperatura para un polímero de cadena larga. [20]



A temperaturas superiores a  $T_g$ , la deformación es más extensa y más dependiente del tiempo, porque las moléculas ya tienen mayor libertad y cambian continuamente su forma y hasta cierto punto su posición. La aplicación del esfuerzo tiende a orientar a las moléculas en favor de configuraciones que tiendan a hacer trabajo. Por ejemplo, un esfuerzo de tensión extiende a las moléculas y las orienta en la dirección del esfuerzo aplicado porque así se produce una elongación de la muestra. Si la temperatura es mayor, pero muy cercana a  $T_g$ , la deformación es prácticamente reversible y se debe al reordenamiento de segmentos cortos de las cadenas. Entre  $T_g$  y  $T_m$ , el material es huloso porque las cadenas están enmarañadas y eso dificulta su movimiento. A temperaturas cercanas a  $T_m$  y mayores, las cadenas poliméricas ya se deslizan y separan, formando un flujo viscoso.

Así como en las propiedades mecánicas también hay ensayos físicos para la determinación de las propiedades térmicas de los polímeros. Por ejemplo, la temperatura de ablandamiento Vicat, que es la temperatura que puede soportar un plástico antes de deformarse, sin que se ejerza esfuerzo mecánico alguno sobre él. Esta característica ayuda a determinar a que temperatura se ablanda o deforma el polímero, y se aplica en pruebas para envases llenados con líquidos calientes, películas, láminas y aplicaciones en exteriores.

La temperatura de deflexión, HDT por sus siglas en inglés, es aquella que soporta un material antes de deformarse cuando está sujeto a una carga continua. Esta propiedad es muy importante para aplicaciones a temperaturas altas, por que indica cuales son los plásticos que soportan más una carga a una determinada temperatura. Se utiliza por ejemplo en partes automotrices, partes eléctricas que exceden a la temperatura ambiental.

La conductividad térmica es la cantidad de calor que transmiten los materiales a través de ellos. Las unidades para la determinación de esta temperatura son: cal cm/seg cm<sup>2</sup>, con respecto al área del espécimen. Esta propiedad sirve para conocer

que polímeros tienen el mejor aislamiento térmico, siendo mejores los que presentan valores bajos en conductividad térmica.

### **1.1.1.3 PERMEABILIDAD.**

La permeabilidad es una propiedad que tienen gran importancia en la utilización de los polímeros del sector envase, por ejemplo láminas, películas y botellas. La permeabilidad frente a gases y vapor de agua es un criterio esencial para la selección del tipo de material, según el producto a envasar: alimentos, frutas secas, bebidas carbonatadas, embutidos y otros. En la mayoría de los casos se requiere que los materiales eviten el paso de determinados gases como el  $\text{CO}_2$ , el  $\text{NO}_2$ , el vapor de agua y otros. También se encuentran casos en que es importante que se permita el paso de sustancias como el  $\text{O}_2$ , por ejemplo, en el caso de legumbres para conservar una buena apariencia [ 19, 20 ]

### **1.1.2 ESTRUCTURA.**

Todos los materiales sólidos pueden clasificarse de acuerdo a su estructura molecular en cristalinos y amorfos, aunque esencialmente no se presentan estos casos. En la realidad, en los polímeros existen regiones cristalinas y amorfas. Las regiones cristalinas son aquellas en las que las cadenas se doblan varias veces en zig-zag y están alineadas formando las agrupaciones llamadas cristalitos; y otras regiones amorfas, en la que las cadenas se enmarañan en un completo desorden.

El grado de cristalinidad de los polímeros, que por su estructura regular y por la flexibilidad de sus cadenas tienen mayor tendencia a cristalizar, depende de las condiciones de la cristalización. Si el polímero cristaliza a partir del material fundido, habrá más imperfecciones porque las cadenas se enredan y el medio es muy viscoso, lo cual dificulta el ordenamiento de ellas. En cambio, si el polímero cristaliza de una solución diluida, es posible obtener cristales aislados con estructuras bien definidas,

como en el caso del polietileno en donde se distinguen las llamadas lamelas formadas por cadenas dobladas muchas veces sobre sí mismas. En estos casos, si la solución contiene menos de 0.1 % de polímero, la posibilidad de que una misma cadena quede incorporada a varios cristales se reduce o se elimina.

La cristalización a partir del polímero fundido conduce a la formación de dos fases: cristalina y amorfa, con algunas cadenas participando en varios cristalitas, actuando como moléculas conectoras. También es frecuente que los cristalitas mismos se agrupen radialmente a partir de un punto de nucleación y crezcan en él formando esferulitas. Un enfriamiento muy rápido puede reducir considerablemente el grado de cristalinidad.

Los cristalitas también pueden agruparse de otras maneras, generando fibrillas. La formación de fibrillas en lugar de esferulitas dependerá de factores tales como la flexibilidad de la cadena y las interacciones entre ellas, el peso molecular del polímero, la rapidez de enfriamiento y en muchos casos del tipo de esfuerzo al cual se somete al material durante el procesamiento. Los cristales fibrilares pueden producirse en los procesos de inyección, o de extrusión y durante el proceso de estirado de algunos materiales que se emplean en la industria textil (nylon y poliéster).

Un polímero parcialmente cristalino, generalmente tiene mayor resistencia mecánica que el mismo material con estructura amorfa. La mayor resistencia o mayor módulo se debe al gran número y espaciamiento regular de los espacios intermoleculares en las estructuras cristalinas. En los polímeros amorfos, el número de estas interacciones es menos y su espaciamiento es errático, así que al aplicarles esfuerzos, muchas secciones del polímero se extienden o deforman libremente. Como se muestra en la Figura 4.

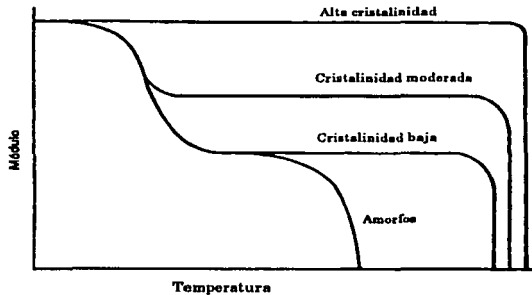


Fig. 4 Efecto de la cristalinidad sobre el módulo en función de la temperatura. [20]

La velocidad de cristalización depende de factores cinéticos como la flexibilidad de las moléculas, las condiciones de la cristalización y el grado de cristalización, que afecta la capacidad de los segmentos de cadena para acomodarse en sus posiciones dentro de la red cristalina.

- ***Flexibilidad de las moléculas.***

Para que un polímero cristalice las moléculas deben tener suficiente elasticidad, es decir, la movilidad necesaria para colocarse en posiciones precisas durante el proceso de cristalización.

Uno de los polímeros con cadenas más flexibles es el polietileno, cuyos segmentos giran fácilmente y eso explica la gran tendencia a cristalizar. En el polietileno todos los sustituyentes son átomos de hidrógenos y aunque desde luego se repelen su tamaño es pequeño lo que produce que las moléculas de polietileno sean bastante flexibles, lo cual le permite cristalizar con facilidad, especialmente cuando no tienen ramificaciones, como en el caso del polietileno de alta densidad.

Cuanto mayor es el tamaño de los átomos o grupos químicos y mayor es su polaridad, más fuerte es la repulsión, más se dificulta el giro y menos flexible es la molécula. Así, en el policloruro de vinilo (PVC) uno de los sustituyentes es cloro,

átomo de gran tamaño y alta polaridad. La resistencia al giro de los segmentos es muy grande y el PVC, por tanto, es un polímero rígido con grado de cristalinidad que rara vez sobrepasa el 20%.

• Las estructuras químicas que influyen sobre las cadenas poliméricas son:

a) Enlaces dobles. Los átomos unidos por la doble ligadura no pueden girar; sin embargo, los segmentos de cadena que le siguen gozan de gran movilidad, precisamente porque los carbonos del doble enlace tienen un sustituyente menos, que si se tratara de enlaces sencillos. Esto explica la gran flexibilidad de los hules de isopreno o de butadieno, que tienen dobles enlaces en sus cadenas. La presencia de enlaces dobles conjugados imparte rigidez a las moléculas de los polímeros, como le ocurre al PVC cuando se degrada por pérdida de ácido clorhídrico; el PVC degradado es más rígido.

b) Grupos aromáticos. Los anillos bencénicos producen rigidez en las moléculas y a veces evitan la cristalización o la reducen. Aunque esto no necesariamente es un defecto, cuando se desea transparencia en un polímero se seleccionan éstos. Por otro lado, cuando los grupos aromáticos forman parte del esqueleto, en vez de estar colgando de él, y cuando su colocación es simétrica, el material puede tener alta cristalinidad, a lo cual ayuda una elevada polaridad, como en el caso del polietilentereftalato. Las cualidades de alta polaridad y alta cristalinidad son esenciales para que un polímero forme buenas fibras. Sólo así tendrá la resistencia tensil que se requiere.

c) Heteroátomos en el esqueleto. Heteroátomos son los átomos que no son de carbono. Por ejemplo, en el caso de que en la cadena central se encuentren átomos de azufre o de oxígeno. En estos casos las cadenas son muy flexibles porque los heteroátomos no tienen sustituyentes que obstaculicen el giro de los segmentos que le siguen. El enlace más flexible que se conoce, por lo menos de los que existen en polímeros, es el de silicio-oxígeno. Por eso los silicónes forman materiales tan flexibles y retienen esa flexibilidad a temperaturas hasta 100 °C bajo cero.

d) Grupos alquilo. Los grupos metílicos del propileno estorban mucho para el giro de los segmentos y obligan a la molécula a tomar una forma helicoidal, en esta conformación se minimizan las interacciones de estos grupos metilos con otros átomos de la molécula de polipropileno. Sin embargo, esto no impide la cristalización del polipropileno cuando se trata del isotáctico o del sindiotáctico. La consecuencia es una densidad muy baja ( $0.91 \text{ g/cm}^3$ ) por el espacio libre que queda dentro de la hélice.

Si los grupos alquílicos son de mayor tamaño las moléculas adyacentes se separan, dejando entre ellas mayor volumen libre y los polímeros se vuelven más flexibles, presentando una menor temperatura de fusión y bajas densidades. Pero cuando esas cadenas laterales alcanzan longitudes considerables, con 10 a 12 átomos de carbono, y no tienen ramificaciones, vuelve a ser posible la cristalización por el ordenamiento de esas cadenas laterales, ya sea dentro de la propia molécula o entre moléculas adyacentes.

El efecto de la temperatura sobre la cristalización de los polímeros es conflictivo. Por una parte, se requieren temperaturas altas para impartir a las moléculas poliméricas suficiente energía cinética (movilidad local de los segmentos) para que puedan acomodarse en la red cristalina. Pero sólo a bajas temperaturas van a permanecer en forma estable en los cristales. El balance entre esas dos condiciones produce una rapidez máxima de cristalización a una temperatura intermedia.

- **Grado de cristalinidad.**

El grado de cristalinidad se determina por factores como la regularidad de la estructura molecular y la polaridad de las moléculas, que al aumentar la atracción entre cadenas adyacentes tiende a colocarlas ordenadamente en el cristal y mantenerlas firmemente en él. A su vez, la regularidad estructural se determina por:

a) *Simetría*: En general, aquellas moléculas con mayor simetría presentan mayor tendencia a cristalizar, por ejemplo, la presencia de anillos aromáticos en una cadena puede dar origen a distintas estructuras; una de estas es de mayor simetría y representa un polímero más cristalino que los otros.

b) *Tacticidad*: Los polímeros isotácticos y los sindiotácticos tienen regularidad estructural y son cristalinos, mientras que los atácticos son amorfos.

Los polímeros isotácticos y los sindiotácticos tienen mayor resistencia mecánica, mayor densidad, más alta temperatura de fusión, son más resistentes a la acción de los disolventes, y poseen menor transparencia, en comparación con los mismos materiales en la variedad atáctica.

d) *Configuración CIS vs. TRANS*: Existen dos tipos de hule natural que provienen del isopreno, ya que este presenta dos configuraciones posibles. La primera se llama configuración *CIS* que es irregular y les impide cristalizar, este tipo de configuración la presentan el hule de la hevea y el de Guayule que se caracterizan por su flexibilidad y su elasticidad. En cambio, la configuración *TRANS* con gran regularidad estructural, está presente en el hule de gutapercha, que es cristalino, mucho menos elástico, con alta dureza, por lo que se lo emplea como cubierta de pelotas de golf.

### 1.1.3 DIMENSIONES DE LOS POLÍMEROS.

Para poder tener una idea de las dimensiones de los polímeros debemos considerarlos como estructuras en tres dimensiones. Como una aproximación cada átomo se puede representar como una esfera de radio " $R$ ", llamado también radio de Van der Waals. Este valor es determinado por un análisis de rayos X a partir de cristales "*ideales*" de compuestos orgánicos. En un principio se diría que si dos átomos se ponen en contacto, el radio intermolecular estaría dado por  $R = l/2$ , donde  $l$  representa la distancia entre los centros de masa de los dos átomos idénticos no enlazados, los cuales son capaces de participar en una interacción intermolecular. Sin

embargo, una interacción química entre dos átomos siempre resulta en un empaquetamiento más cerrado, en donde la distancia del enlace  $d_l$  es menor que la suma de los dos radios intermoleculares. Como se observa esquemáticamente en la Figura 5.

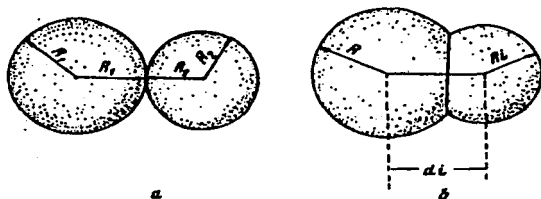


Fig. 5 Representación esquemática de: (a) la interacción intermolecular (Van der Waals) y b) el enlace químico entre dos átomos. [24]

Ahora, si conocemos el radio intermolecular de todos los átomos de una unidad repetitiva en un polímero y la distancia del enlace químico entre estos átomos, se puede entonces calcular fácilmente el volumen de Van der Waals de la unidad.

Aquí, cada átomo se considera una esfera de radio  $R_i$ . La experiencia ha mostrado que la distancia del enlace para átomos similares es prácticamente la misma en una gran variedad de compuestos orgánicos, por lo que se puede considerar este valor como constante para cada par de átomos.

TABLA I. Longitud de enlace químico  $d_l$  para algunos pares de átomos. [24]

Bond*)	$d_l$ , nm	Bond*)	$d_l$ , nm	Bond*)	$d_l$ , nm
C—C	0.154	C—F	0.134	O—P	0.161
C=C	0.148	C—F	0.131	O=N	0.120
C≡C	0.140	C—Cl	0.177	O=S	0.144
C≡C	0.134	C—Cl	0.164	O=P	0.145
C=C	0.119	C—Br	0.194	N—P	0.165
C—H	0.108	C—Br	0.185	N—P	0.163
C—O	0.150	C—I	0.221	N=P	0.158
C=O	0.137	C—I	0.205	S—S	0.210
C≡O	0.128	C—P	0.181	S—Sn	0.210
C—N	0.140	C—B	0.173	S—As	0.221
C=N	0.137	C—Sn	0.215	S=As	0.208
C≡N	0.131	C—As	0.196	Si—Si	0.232
C=N	0.127	C—Pb	0.220	P—I	0.155
C...N	0.134	H—O	0.108	P—Cl	0.201
C≡N	0.116	H—S	0.133	P—S	0.181
C—S	0.176	H—N	0.108	Bi—B	0.177
C=S	0.156	H—B	0.108	Sn—Cl	0.235
C—Si	0.188	O—S	0.176	As—Cl	0.216
C—Si	0.168	O—Si	0.164	As—As	0.242



Entonces, para calcular el volumen de Van der Waals ( $\Delta V_i$ ) se utiliza la siguiente ecuación:

$$\Delta V_i = N_A [ 4/3 \pi R^3 - \sum \pi h_i^2 (R - h_i/3) ]$$

$$h_i = R - (R^2 + d_i - R_i^2) / 2 d_i$$

Donde  $R$  es el radio de Van der Waals para cada átomo,  $R_i$  es el radio de Van der Waals del  $i$ ésimo átomo químicamente relacionado con el átomo considerado,  $d_i$  es la longitud del enlace entre el átomo  $i$ ésimo y el átomo considerado. En las Tablas I y II se encuentran algunos valores de longitud del enlace químico y de radio de Van der Waals respectivamente.

TABLA II. Radio de Van der Waals para diferentes átomos. [24]

Atom	R, nm	Atom	R, nm	Atom	R, nm
C	0.180	Cl	0.178	As	0.200
H	0.117	Br	0.195	S	0.180
O	0.136	I	0.221	P	0.190
N	0.157	Si	0.210	Pb	0.220
F	0.150	Sn	0.210	B	0.165

A partir de estas consideraciones es posible calcular el volumen de Van der Waals de una gran cantidad de polímeros. Algunos ejemplos de volumen de Van der Waals calculado por este método se encuentra en la Tabla III. El proceso consiste en la suma de todos los valores del volumen de Van der Waals  $\Delta V_i$  de todos los átomos de la unidad repetitiva de un polímero. Pero el volumen de un átomo depende de su entorno; por lo que después de hallar los incrementos para todos los átomos de las unidades repetitivas, se puede calcular la fracción de volumen ocupado en el volumen total de la matriz polimérica. El volumen ocupado está dado por la ecuación:  $V_{OC} = N_A \sum_i \Delta V_i$ ; y el volumen molar total por:  $V_m = M / \rho$ , donde  $\rho$  es la densidad del polímero,  $M$  es el peso molecular de la unidad polimérica y  $N_A$  es el número de Avogadro. En todos los casos  $V_{OC} < V_m$ . Según lo anterior, el volumen de un polímero puede dividirse en: el volumen de Van der Waals, que es el volumen que ocupa cada átomo en la matriz polimérica y el volumen no ocupado, que es la

diferencia entre  $V_m$  y  $V_{Oc}$ . El radio del volumen ocupado, o el coeficiente de empaquetamiento molecular está dado por:

$$k = V_{Oc} / V_m$$

El valor del coeficiente de empaquetamiento molecular para cada polímero depende de la temperatura y del estado físico, ya que estos factores afectan la densidad. Cálculos realizados en un gran número de polímeros amorfos semicristalinos, muestra que  $k$  es constante y prácticamente independiente de la estructura química del polímero.

Tabla III. Volumen de Van der Waals  $\Sigma \Delta V_i$ , densidad y coeficiente de empaquetamiento molecular de algunos polímeros amorfos y semicristalinos. [24]

POLÍMERO	$\Sigma \Delta V_i$ (nm <sup>3</sup> )	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$k$
Polivinilalcohol	41.60	1.200	0.684
1,4-Poliisopreno	81.50	0.920	0.664
Poliacrilonitrilo	54.00	1.110	0.681
Poli metil metacrilato	96.75	1.170	0.682
Policloruro de vinilo	49.05	1.400	0.661
Poli etileno	34.20	0.920	0.677
Poli amida 6-6	231.50	1.130	0.697
Poli estireno	109.70	1.062	0.675
Poli etileno tereftalato	169.90	1.300	0.693
Poli carbonato a base de Bisfenol A	238.85	1.195	0.677

### ▪ CONFORMACIÓN.

Otro de los grandes problemas en la ciencia de los polímeros ha sido la conformación que toman las moléculas en el espacio. Generalmente el arreglo en el espacio se determina por modelos, los cuales son importantes para obtener ecuaciones de viscosidad, difusión, elasticidad y comportamiento mecánico, entre otros.

Los polímeros están unidos entre si por enlaces covalentes y aunque se utiliza de modo general el término cadena recta o lineal, éstos se encuentran unidos por enlaces carbono-carbono donde las cadenas poliméricas rara vez se presentan extendidas a lo

largo de la longitud total, más bien, se encuentran presentes en una gran variedad de formas distintas o conformaciones.

El inicio del movimiento de los segmentos da lugar a numerosas conformaciones diferentes. La medición más simple de las dimensiones de una cadena es su longitud a lo largo del esqueleto del polímero, lo que se conoce comúnmente como longitud de contorno. La longitud de contorno total ( $nl$ ) de una cadena de polímero se obtiene multiplicando la longitud de cada monómero o unidad de repetición ( $l$ ), por el número de unidades de la cadena ( $n$ ), proporcionando un valor de la longitud de una de las posibles conformaciones del polímero presentes. Debido a esto último, el tratamiento estadístico se utiliza como una herramienta importante para deducir las conformaciones más probables. Así, tenemos la distancia media entre los extremos de la cadena del polímero  $\langle r \rangle$ . El método estadístico para esta determinación, desarrollado por L. Rayleigh (1919), puede utilizarse para calcular la distancia recorrida en una trayectoria aleatoria. Cuando se considera un polímero aislado no es posible asignar un valor único de  $\langle r \rangle$  ya que la conformación de la cadena está cambiando continuamente debido a la rotación de los enlaces. No obstante cada conformación tiene un valor característico de  $\langle r \rangle$  existiendo una distribución de conformaciones más probables que otras, por lo que se hace un promedio con respecto al tiempo. La distancia recorrida desde el principio a fin no es en línea recta medida por " $nl$ ", sino la distancia media cuadrática [ $\langle r^2 \rangle_f^{1/2}$ ] que es igual a  $ln^{1/2}$ . El subíndice  $f$  presume que la rotación del enlace es libre y que no hay ángulo entre los enlaces de las unidades estructurales adyacentes.

Por ejemplo, para determinar la distancia media cuadrática de las cadenas de polipropileno con un grado de polimerización de 1300 y conociendo que la longitud del enlace entre los átomos de carbono es de 0.154 nm, podemos calcular:  $\langle r^2 \rangle_f^{1/2}$  a través de  $\langle r^2 \rangle_f^{1/2} = ln^{1/2}$ , donde el número de grupos carbono es dos veces el grado de polimerización o el número de unidades, por lo que para este ejemplo es de 2600. Sustituyendo y realizando cálculos:

$$\langle r^2 \rangle_f^{1/2} = (0.154 \text{ nm}) (2600)^{1/2} = 7.85 \text{ nm}$$

este valor es muy inferior al de la longitud de contorno (330nm).

La otra relación estadística empleada es el radio de giro  $\langle S \rangle$ . El radio de giro es en realidad la distancia media cuadrática desde el centro de gravedad del polímero a una punta de la cadena. El valor de  $\langle S \rangle$  es más pequeño que la distancia de punta a punta  $\langle r \rangle$ . Muchas propiedades de polímeros en solución son controladas por  $\langle S \rangle$  más que por  $\langle r \rangle$  y se relacionan por la expresión:  $\langle S^2 \rangle^{1/2} = [ \langle r^2 \rangle^{1/2} ] / 6^{1/2}$ . Utilizando esta relación con los datos del ejemplo anterior calculamos una  $\langle S^2 \rangle^{1/2} = 3.2$  nm.

Este primer modelo solo sirve para iniciar la predicción de las dimensiones de una cadena, los enlaces en las cadenas poliméricas reales están sujetos a restricciones de ángulos de enlace y no rotan libremente debido a las interacciones estéricas, estos efectos incrementan el valor de  $\langle r \rangle$ . Tomando en cuenta estos factores se utiliza otra ecuación para obtener el valor de la media cuadrática de la distancia entre los extremos:

$$\langle r^2 \rangle_0 = \sigma n^2 [(1 - \cos \theta) / (1 + \cos \theta)]$$

En esta ecuación el subíndice "0" indica que la cadena polimérica está impedida para rotar en un ángulo fijo  $\theta$  y  $\sigma$  es un parámetro estérico.

A partir de estas ecuaciones se obtiene la relación  $\langle r^2 \rangle_0 / \langle r^2 \rangle_r$  que se conoce como relación característica, esto es:  $C_\infty = \langle r^2 \rangle_0 / n^2$  (los valores para  $\sigma$  y  $C_\infty$  se encuentran en la literatura, algunos ejemplos están en la Tabla IV). Es posible obtener el valor de la media cuadrática de la distancia entre extremos de un polímero real, en términos de la relación característica, usando el equivalente de una cadena sin impedimento de giro, con un número  $N$  de segmentos de una longitud  $b$ , por lo tanto  $n = Nb$  y  $\langle r^2 \rangle_0 = Nb^2$ .

TABLA IV. Valores típicos de  $\sigma$  y  $C_\infty$  para algunos polímeros comunes.

POLÍMERO	TEMPERATURA (°C)	$\sigma$	$C_\infty$
PE.	140	1.8	6.8
PP isotáctico.	140	1.6	5.2
PVC	25	1.8	6.7
PS	25	2.3	10.8
PS	70	2.1	9.2
PMMA	25	2.1	8.6
PMMA	72	1.8	6.6

---

# NANOTECNOLOGÍA.

# 2

La nanotecnología es la creación y utilización de materiales, instrumentos y sistemas a través del control de la materia en la escala nanométrica, esto es, a nivel de los átomos, moléculas y estructuras supramoleculares. La esencia de la nanotecnología es la habilidad de trabajar a este nivel y generar nuevas estructuras con una nueva organización molecular. Estas nanoestructuras son los objetos más pequeños hechos por el hombre, los cuales exhiben nuevos fenómenos y propiedades físicas, químicas y biológicas. Lo principal en la nanotecnología es aprender a explotar estas propiedades, así como emplear y manipular eficientemente estas estructuras.

La habilidad de analizar, organizar y controlar la materia en una gran variedad de escalas simultáneamente sólo ha sido posible en los últimos diez años. La habilidad de controlar los arreglos de un pequeño número de átomos dentro de las moléculas, es decir, sintetizar moléculas en una escala de menos de 1.5 nm ha revolucionado campos importantes como el diseño de fármacos y plásticos, entre otros. Con la nanotecnología se está haciendo posible abrir un puente entre la escala atómica-molecular y la microtecnología. Aumentando la importancia en el poder de diseñar nuevos materiales.

El control de la materia en nanoescala juega un papel importante en las disciplinas científicas como la física, química, ciencia de los materiales, medicina, biología, ingeniería y simulación por computadora. Por ejemplo, se ha demostrado que los nanotubos de carbón son diez veces más fuertes que el acero, pero tienen solo un sexto del peso. También, los sistemas nanométricos tienen el potencial de realizar un transporte supersónico e incrementar la eficiencia de una computadora millones de veces.

El control de la materia a nivel molecular implica la habilidad de poder modificar las propiedades fundamentales, fenómenos y procesos, exactamente al nivel donde las propiedades básicas se determinan. Además, determinando las nuevas propiedades de los materiales y sistemas a esta escala, con la nanotecnología se puede innovar en la creación de los productos hechos por el hombre; desde artículos para automóvil, hasta circuitos para computadoras, nuevas medicinas e implantes de tejidos y la invención de nuevos productos.

Los nuevos conceptos en nanotecnología son muy amplios y nos pueden llevar a varios campos en la ciencia y tecnología que son impredecibles. Hasta ahora solo hemos visto la punta de una pirámide, hablando de los beneficios que la nanotecnología puede brindar. Hoy en día ya existen muchos productos que presentan grandes avances en cuanto a sus propiedades, por ejemplo, se han elaborado medicamentos, plásticos reforzados con nanopartículas, pinturas, colorantes, etc. Sin embargo, hay muchas aplicaciones que aún están en desarrollo.

Esta nueva tecnología será una gran arma para la ciencia y la ingeniería en el nuevo siglo, ya que básicamente reestructurará la tecnología actualmente usada en medicina, medio ambiente, generación de energía, transporte, comunicación, computación, educación y defensa [30].

## **2.1 TIPOS DE NANOCOMPUESTOS.**

Los nanocompuestos son aquellos materiales que presentan una combinación de dos o más fases que contienen diferentes composiciones o estructuras, donde al menos una de las fases está en escala nanométrica. La síntesis de nanocompuestos involucra un procesos de varios pasos. El paso crítico en la elaboración de nanocompuestos con una dispersión homogénea es la comprensión de la química de superficies e interfaces, es decir, el propósito es lograr una buena compatibilización entre las fases.

Como se menciona en un principio, los materiales nanoestructurados se definen como materiales con un tamaño de grano de menos de 100 nm, es decir, cualquier material que contiene partículas, láminas o filamentos de menos de 100 nm. Dependiendo de la naturaleza de la matriz, los nanocompuestos pueden ser clasificados dentro de tres grupos principales:

- ◆ Poliméricos.
- ◆ Metálicos.
- ◆ Cerámicos.

Debido al tamaño tan pequeño de la unidad estructural (partícula, grano o fase) y a la gran relación superficie-volumen, los materiales nanoestructurados presentan un comportamiento único comparado con el de los materiales a escala micrométrica.

Las nanopartículas se pueden clasificar en: lamelares, fibrilares, esféricas y otras. Particularmente, los dos primeros tipos se han utilizado para mejorar propiedades mecánicas y de barrera.

El efecto de reforzamiento por las nanopartículas se relaciona directamente con la relación de dimensiones diámetro (o longitud) a espesor " $R$ " (*aspect ratio*) y con las interacciones con la matriz. Teóricamente se ha calculado que para valores de " $R$ " mayores de 500 el efecto de reforzamiento sería el mismo que si consideráramos una partícula infinitamente larga.

Muchas de las investigaciones en las últimas décadas se han dedicado a estos materiales nanoestructurados, debido a que han dado lugar al desarrollo de materiales avanzados con nuevas y mejores propiedades. Factores estructurales, como dimensionalidad, composición y propiedades de interfase tiene gran influencia en su comportamiento.

El primero de estos factores, la dimensionalidad, implica el tamaño y la distribución, así como la morfología. La composición química de las fases constituyentes se relaciona directamente con el uso final de los materiales, que requieren un manejo y proceso específicos. En el comportamiento del material también se deben de tomar en cuenta la composición y la pureza de las fases, así como la estequiometría en la combinación de las mismas. El tercer factor estructural importante consiste en el número y la naturaleza de las interacciones entre las fases constituyentes, ya que el número de interfases en materiales nanoestructurados suele ser elevado. Se deben considerar todos estos factores en la preparación de estos materiales.

Existen muchos procesos y métodos de síntesis que han sido utilizados para la elaboración de nanocompuestos. Estos métodos pueden ser clasificados en físicos y químicos, aunque muchos métodos de preparación se basan en más de un principio y el límite entre ellos puede ser muy difuso. Se han utilizado métodos físicos como la condensación en estado gaseoso, deposición por rocío, síntesis de plasma, entre otros. Mientras que los métodos químicos más utilizados son el proceso sol-gel, deposición química en fase vapor, pirólisis polimérica, pirólisis láser, descomposición química y sonoquímica, entre otras técnicas.

Actualmente una nueva técnica de preparar nanocompuestos polímero-cerámicos es insertar cadenas poliméricas entre pequeñas láminas de arcillas o en materiales laminados. Las arcillas son los mejores aditivos por que pueden ser intercalados con moléculas orgánicas y polímeros. Se han reportado una gran variedad de nanocompuestos polímero-cerámicos preparados por diversas técnicas de intercalación.

## **2.2 NANOPARTÍCULAS.**

Los materiales compuestos nanoestructurados orgánicos-inorgánicos típicamente exhiben propiedades mecánicas superiores a otros materiales. El tamaño de las partículas inorgánicas puede ser controlada y las propiedades interfaciales pueden ser



mejoradas provocando enlaces covalentes o interacciones entre las fases orgánica e inorgánica. Algunas nanopartículas han sido preparadas *in situ* durante el proceso, la técnica sol-gel ha sido aplicada para producir este tipo de nanocompuestos. Sin embargo, una ruta más atractiva de formación de nanocompuestos con nanopartículas es la intercalación de arcillas organofílicas. Las arcillas también se usan como una alternativa de componentes inorgánicos para la construcción de nanocompuestos híbridos ya que poseen enlaces Si-O estables y relaciones de longitud-espesor muy altos. La superficie de sus láminas puede ser modificada y su galería puede ser intercalada por polímeros. Esta es una de las tecnologías más comúnmente utilizadas por varios investigadores ya que los silicatos laminados, como las arcillas, son minerales con gran disponibilidad. [26]

No obstante, hay una gran cantidad de nanopartículas que pueden utilizarse como cargas o refuerzos en matrices poliméricas. Además de las arcillas naturales y sintéticas, se pueden encontrar nanopartículas como los silsesquioxanos poliédricos o los nanotubos de carbón. También, se ha utilizado el negro de humo, el cual tiene tamaños de partícula por abajo de 50 nm, en la formulación de llantas, tuberías, selladores, etc. Los más nuevos son polvos de metal como los óxidos, nitruros o carburos.

### 2.2.1 ARCILLAS.

Las arcillas, desde el punto de vista geológico, son minerales naturales filosilicatos en su mayor parte que se formaron hace varios millones de años y cuyas propiedades físico-químicas depende de su estructura y de su tamaño de grano muy fino (inferior a  $2\mu\text{m}$ ). Se definen como cualquier sedimento o depósito mineral que es plástico cuando se humedece y que consiste de un material granuloso muy fino, formado por partículas muy pequeñas.

Desde el punto de vista económico, las arcillas son un grupo de materiales industriales con diferentes características mineralógicas y genéticas; y con distintas propiedades tecnológicas y aplicaciones. Las arcillas son constituyentes esenciales de

gran parte del suelo y de los sedimentos debido a que son, en su mayor parte, productos finales de la hidrólisis de las cenizas volcánicas.

Se han incorporado arcillas en numerosos productos de uso cotidiano a través de nuevas tecnologías. Un ejemplo, son los nuevos materiales poliméricos que incluyen en su composición arcillas con el fin de lograr superficies suaves al tacto y mejores propiedades mecánicas, como en los juguetes, en las partes de automóviles y en otros componentes que son, además, resistentes a la flama y al desgaste [28].

### 2.2.1.1 ESTRUCTURA.

Las propiedades de las arcillas son consecuencia de sus características estructurales. Por ello es imprescindible conocer la estructura de los filosilicatos para poder comprender sus propiedades. Las arcillas, al igual que el resto de los filosilicatos, presentan una estructura basada en el apilamiento de planos. Los átomos de silicio se unen a cuatro átomos de oxígeno formando un tetraedro, cada átomo de silicio tiene cuatro cargas eléctricas positivas, mientras que cada átomo de oxígeno tiene dos cargas negativas, por tanto las esquinas del tetraedro todavía tienen una carga negativa para enlazarse a otro átomo con carga positiva, abriendo la posibilidad de que se forme una cadena de tetraedros. Los grupos tetraédricos  $(\text{SiO})_4^{4-}$  se unen compartiendo tres de sus cuatro oxígenos con otros vecinos formando capas, de extensión infinita y fórmula  $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$ , que constituyen la unidad fundamental de los filosilicatos. En ellos los tetraedros se distribuyen formando hexágonos. El silicio tetraédrico puede estar, en parte, sustituido por  $\text{Al}^{3+}$  ó  $\text{Fe}^{3+}$ . Similarmente, existen otros cuerpos poligonales que podemos unir entre si para formar cadenas, como el octaedro que es la formación típica de los compuestos de aluminio  $(\text{Al}(\text{OH})_6)$  o magnesio, de tipo gibbsita o brucita. En estas, algunos cationes  $\text{Al}^{3+}$  ó  $\text{Mg}^{2+}$ , pueden estar sustituidos por  $\text{Fe}^{3+}$  ó  $\text{Fe}^{2+}$  y más raramente por Li, Cr, Mn, Ni, Cu ó Zn. El plano de unión entre ambas capas está formada por los oxígenos de los tetraedros que se encontraban sin compartir con otros tetraedros (oxígenos apicales), y por grupos  $(\text{OH}^-)$  de la capa brucítica o gibbsítica, de forma que, en este plano, quede un  $(\text{OH}^-)$

en el centro de cada hexágono formado por 6 oxígenos apicales. El resto de los (OH<sup>-</sup>) son remplazados por los oxígenos de los tetraedros.

Una unión similar puede ocurrir en la superficie opuesta de la cara octaédrica. Así, los filosilicatos pueden estar formados por dos capas: tetraédrica (T) más octaédrica (O) y se denominan bilaminares, 1:1 ó T:O; o bien, por tres capas: una octaédrica y dos tetraédricas, denominándose trilaminares, 2:1 ó T:O:T. A la unidad formada por la unión de una capa octaédrica más una o dos tetraédricas se le denomina lámina. Este tipo de estructura la podemos observar en la Figura 6.

Esta estructura es eléctricamente neutra debido a que todas las posiciones de la hoja T se encuentran ocupadas por átomos de silicio, mientras que todas las posiciones de la capa O contienen aluminio. Ésta es la fórmula típica de la pirofilita, sin embargo, existen numerosas ramas en el árbol de las arcillas, las cuales presentan la misma estructura laminar, pero en algunos casos el aluminio sustituye al silicio parcialmente en la capa T, o bien el magnesio o el hierro sustituyen al aluminio en la capa O, e inclusive el flúor pudiera sustituir al oxígeno en la capa O. Estas diferencias de composición química hacen que las propiedades de cada arcilla mineral sean distintas.

En algunos filosilicatos (esmeclitas, vermiculitas, micas) las láminas no son eléctricamente neutras debido a las sustituciones de unos cationes por otros de distinta carga. El balance de cargas se mantiene por la presencia, en el espacio interlaminar, o espacio existente entre dos láminas consecutivas, de cationes (como por ejemplo en el grupo de las micas), de cationes hidratados (como en las vermiculitas y esmeclitas) o de grupos hidroxilo coordinados octaédricamente, similares a las capas octaédricas, como sucede en las cloritas. A éstas últimas también se les denomina T:O:T:O ó 2:1:1.

La unidad formada por una lámina más la interlámina es la unidad estructural. Los cationes interlaminares más frecuentes son alcalinos (Na<sup>+</sup> y K<sup>+</sup>) o alcalinotérreos

( $Mg^{2+}$  y  $Ca^{2+}$ ). Las fuerzas que unen las diferentes unidades estructurales son más débiles que las existentes entre los iones de una misma lámina, por ese motivo los filosilicatos tienen una clara dirección de exfoliación, paralela a las láminas. También pertenecen a este grupo de minerales la sepiolita y la paligorskita, a pesar de presentar diferencias estructurales de los filosilicatos. Estructuralmente están formadas por láminas discontinuas de tipo mica. A diferencia del resto de los filosilicatos, que son laminares, éstos son fibrosos.

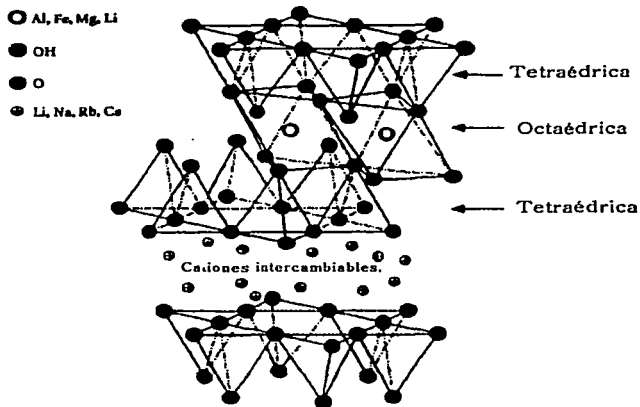


Fig. 6 Estructura de un filosilicato del tipo T:O:T [40]

### 2.2.1.2 CLASIFICACIÓN.

Los filosilicatos se clasifican de forma general en bilaminares o trilaminares y dioctaédricos o trioctaédricos.

TABLA V. Clasificación de los filosilicatos. | 27 |

	DIOCTAÉDRICOS		TRIOCTAÉDRICOS	
BILAMINARES T:O 1:1		Caolinita		Antigorita
	CANDITAS	Nacrita	SERPENTINA	Crisotilo
		Dickita		Lizardita
		Halloisita		Bertierina
TRILAMINARES T:O:T 2:1	Pirofilita		Talco	
		Montmorillonita		Saponita
	ESMECTITAS	Beidellita	ESMECTITAS	Hectorita
		Nontronita		
	Verniculitas		Verniculitas	
	Illitas			
		Moscovita		Biotita
	MICAS	Paragonita	MICAS	Flogopita
			Lepidolita	
T:O:T:O 2:1:1	CLORITAS			
FIBROSOS	Paligorskita		Sepiolita	

### 2.2.1.3 PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS.

Las importantes aplicaciones industriales de este grupo de minerales radican en sus propiedades fisicoquímicas, las cuales derivan principalmente de su extremadamente pequeño tamaño de partícula (< 2µm), de su morfología laminar (filosilicatos), y de las sustituciones isomórficas que se presentan cuando se sustituyen átomos de silicio situados en el centro del tetraedro por otros de menor carga como el aluminio, generando una deficiencia de carga positiva o un exceso de carga negativa, por lo que es necesario atraer otros cationes débilmente ligados en el espacio interlaminar para compensar la carga. Este es el mecanismo que permite a los silicatos tener propiedades superficiales únicas de acidez e intercambio iónico, tan importantes que a ellas se deben las propiedades catalíticas de las arcillas.

Como consecuencia de estos factores las arcillas también presentan un valor elevado de área superficial y la presencia de una gran cantidad de superficie activa, con enlaces no saturados. Por ello, pueden interaccionar con muy diversas sustancias en especial con compuestos polares, por lo que tienen un comportamiento plástico en mezclas arcilla-agua y son capaces de hincharse.

Por otra parte, la existencia de carga en las láminas se compensa, como ya se ha citado, con la entrada en el espacio interlamilar de cationes débilmente ligados y con estado variable de hidratación. Estos cationes pueden ser intercambiados fácilmente mediante la puesta en contacto de la arcilla con una solución saturada con otros cationes, a esta propiedad se le conoce como capacidad de intercambio catiónico y es también la base de muchas aplicaciones industriales.

### 2.2.1.3.1 SUPERFICIE ESPECÍFICA.

La superficie específica o área superficial de una arcilla se define como el área de la superficie externa más el área de la superficie interna (en el caso de que esta exista) de las partículas constituyentes por unidad de masa, expresada en  $\text{m}^2 / \text{g}$ . Las arcillas poseen una elevada superficie específica, muy importante para ciertos usos industriales en los que la interacción sólido-fluido depende directamente de esa propiedad.

**TABLA VI. Ejemplos de superficie específica de algunas arcillas.**

Arcilla	Superficie Específica ( $\text{m}^2 / \text{g}$ )
Caolinita de elevada cristalinidad	15
Caolinita de baja cristalinidad	50
Halloisita	60
Illita	50
Montmorillonita	80-300
Sepiolita	100-240
Paligorskita	100-200

### 2.2.1.3.2 CAPACIDAD DE INTERCAMBIO IÓNICO.

Es una propiedad fundamental de las arcillas. Son capaces de cambiar fácilmente los iones fijados en la superficie exterior de sus láminas, en los espacios interlaminares, o en otros espacios interiores de las estructuras por otros existentes en las soluciones acuosas envolventes. La capacidad de intercambio catiónico (CII) se puede definir como la suma de todos los cationes de cambio que un mineral puede adsorber a un determinado pH. Es equivalente a la medida del total de cargas negativas del mineral. Estas cargas negativas pueden ser generadas de tres formas diferentes:

- Por sustituciones isomórficas dentro de la estructura.
- Por enlaces insaturados en los bordes y superficies externas.
- Por disociación de los grupos hidroxilo accesibles.

El primer tipo es conocido como carga permanente y supone un 80% de la carga neta de la partícula; además, es independiente de las condiciones de pH y actividad iónica del medio. Los otros dos tipos varían en función del pH y de la actividad iónica. Corresponden a bordes cristalinos, químicamente activos y representan el 20% de la carga total de la lámina.

**TABLA VII. Ejemplos de capacidad de intercambio catiónico de algunas arcillas.**

Arcilla	CII (meq / 100g)
Caolinita	3-5
Halloisita	10-40
Illita	10-50
Clorita	10-50
Vermiculita	100-200
Montmorillonita	80-200
Sepiolita/ Paligorskita	20-35

### 2.2.1.3.3 CAPACIDAD DE ABSORCIÓN Y ADSORCIÓN.

Algunas arcillas encuentran su principal campo de aplicación en el sector de los absorbentes, ya que pueden absorber agua u otras moléculas en el espacio interlaminar (esmeclitas) o en los canales estructurales (sepiolita y paligorskita). La capacidad de absorción está directamente relacionada con las características morfológicas (superficie específica y porosidad) y se puede hablar de dos tipos de procesos que difícilmente se dan de forma aislada: absorción (cuando se trata fundamentalmente de procesos como la retención por capilaridad) y adsorción (cuando existe una interacción de tipo físico o químico entre el adsorbente, en este caso la arcilla, y el líquido o gas adsorbido, denominado adsorbato).

La capacidad de adsorción se expresa en porcentaje de adsorbato con respecto a la masa y depende, para una misma arcilla, de la sustancia de que se trate.

La absorción de agua de arcillas absorbentes es mayor del 100% con respecto al peso.

### 2.2.1.3.4 HIDRATACIÓN E HINCHAMIENTO.

La hidratación y deshidratación del espacio interlaminar son propiedades características de la esmeclitas, cuya importancia es crucial en los diferentes usos industriales. Aunque hidratación y deshidratación ocurren con independencia del tipo de catión de cambio presente, el grado de hidratación sí está ligado a la naturaleza del catión interlaminar y a la carga de la lámina.

La absorción de agua en el espacio interlaminar tiene como consecuencia la separación de las láminas dando lugar al hinchamiento. Este proceso depende del balance entre la atracción electrostática catión-lámina y la energía de hidratación del catión. A medida que se intercalan capas de agua y la separación entre las láminas aumenta, las fuerzas que predominan son de repulsión electrostática entre láminas, lo que contribuye a que el proceso de hinchamiento pueda llegar a disociar completamente unas láminas de otras. Cuando el catión interlaminar es el sodio, las esmeclitas tienen una gran capacidad de hinchamiento, pudiendo llegar a producirse



la completa disociación de láminas individuales de esmectita, teniendo como resultado un alto grado de dispersión y un máximo desarrollo de propiedades coloidales. Si por el contrario, tienen Ca ó Mg como cationes de cambio su capacidad de hinchamiento será mucho más reducida.

#### **2.2.1.3.5 PLASTICIDAD.**

Las arcillas son materiales plásticos, es decir, materiales que pueden ser moldeables (del griego *plastikos* que significa *capaz de ser moldeado*). Esta propiedad se debe a que el agua envuelve a las partículas laminares produciendo un efecto lubricante que facilita el deslizamiento de unas partículas sobre otras cuando se ejerce un esfuerzo sobre ellas. La elevada plasticidad de las arcillas es consecuencia nuevamente de su morfología laminar, del tamaño de partícula extremadamente pequeño (elevada área superficial) y de la alta capacidad de hinchamiento. En general, cuanto más pequeñas son las partículas y más imperfecta su estructura, más plástico es el material.

#### **2.2.1.3.6 TIXOTROPÍA.**

Al añadir una pequeña porción de arcilla al agua ésta permanece flotando sobre el líquido indefinidamente, alcanzando el estado coloidal. Sin embargo, si se añade aún más, el líquido se torna viscoso y se resiste a fluir. Si se agita vigorosamente esta suspensión entonces el líquido recupera su fluidez, perdiéndola nuevamente al cesar la agitación. Esta propiedad típica, denominada tixotropía, es consecuencia de la afinidad por el agua, como también lo es la capacidad de hinchamiento del espacio interlaminar, el cual puede alcanzar hasta quince veces el volumen original de la arcilla [27, 28]

## 2.2.2 SILSESQUIOXANOS POLIÉDRICOS.

Los silsesquioxanos son una clase de compuestos relacionados con los silicones, en composición y en nomenclatura. Representados por la fórmula general  $(\text{RSiO}_{1.5})_n$ , cada átomo de silicio (*sil*) se enlaza a un promedio de  $1\frac{1}{2}$  átomos de oxígeno (*sesqui*) y a un grupo hidrocarbonado (*ano*). La relación de oxígeno al silicio de 1.5 en estos materiales es intermedio entre los silicones y la sílica, lo que los hace compuestos interesantes con propiedades físicas únicas. Se conoce que existen en forma de oligómeros policíclicos y como polímeros.

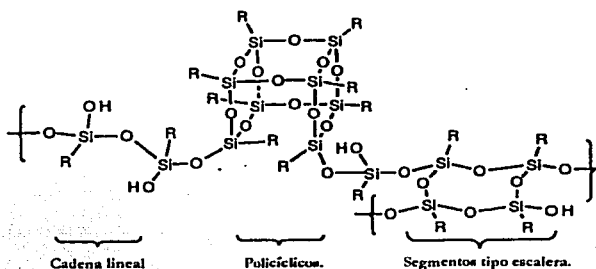


Fig. 7 Estructura generalizada de los silsesquioxanos. [29]

La nomenclatura corta que se usa para los silicones se basa en la conectividad de cada átomo de silicio y se ha usado ampliamente para describir varias estructuras de silsesquioxanos oligoméricos poliédricos (POSS-*polyhedral oligomeric silsesquioxane*); sin embargo, esta nomenclatura no se usa frecuentemente para describir las formas poliédricas de los silsesquioxanos, tal vez por el hecho de que la estructura de muchos de los polímeros de silsesquioxanos no se conoce. Esta nomenclatura se basa en la utilización de símbolos  $M_x$ ,  $D_x$ ,  $T_x$  y  $Q_x$ , los cuales denotan el número de átomos de silicio (representados por el subíndice  $x$ ) unidos a uno (M), dos (D), tres (T) y cuatro (Q) átomos de oxígeno, respectivamente. Se cree que estos polímeros consisten en una compleja mezcla de segmentos policíclicos, lineales y tipo escalera (ilustrados en la Figura 7), por lo cual la contribución de cada

uno en la composición depende principalmente del tipo de silano, a las condiciones de reacción y al grado de polimerización.

Los silsesquioxanos también se han considerado como unidades de silicato que poseen estructuras análogas encontradas en zeolitas [49].

### 2.2.2.1 ESTRUCTURA Y PROPIEDADES.

La mayoría de los POSS tiene una alta simetría, una red muy estrecha silicio-oxígeno, con un equivalente orgánico en cada átomo de silicio (Figura 8). En general, las moléculas de POSS tienen por sustituyentes grupos orgánicos inertes. Por ejemplo,  $(\text{C}_6\text{H}_{11})_8\text{T}_8$ , el cual se sustituye por ocho ciclohexilos o se funcionaliza con sustituyentes reactivos. Es raro encontrar estructuras incompletas, aunque se han hecho varios intentos por obtener estas moléculas para utilizarlas como ligandos.

Los métodos de preparación y aislamiento de ambos tipos de moléculas, completas e incompletas implica el manejo de múltiples variables de reacción. La mayoría de los métodos sintéticos se llevan a cabo por reacciones de condensación de alquilsilanos con tres grupos hidrolizables  $\text{RSiX}_3$  (R= grupo alquilo, X=Cl, OR). La habilidad de preparar estos sistemas selectivamente con un estricto control sobre la estructura, funcionalidad y rendimiento está todavía más allá de los métodos convencionales.

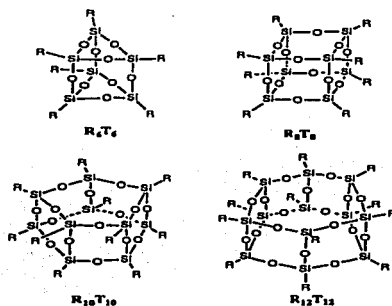


Fig. 8 Ejemplos de POSS. [29]

Las moléculas de POSS, química y estructuralmente bien definidas se han utilizado para preparar polímeros con silsesquioxanos. Cuatro arquitecturas poliméricas se han intentado realizar al incorporar POSS a segmentos lineales. Estas estructuras son: pendiente (*pendant*), cuenta o rosario (*bead*), tribloque (*triblock*) y de estrella (*star*); las cuales se muestran en la Figura 9.<sup>[29]</sup>

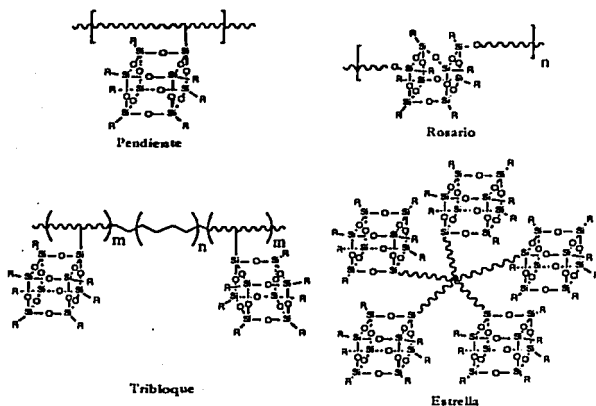


Fig. 9 Posibles arquitecturas de híbridos poliméricos con base en POSS. [29]

La habilidad de variar selectivamente la arquitectura del polímero brinda un control sobre las propiedades, además de que aumenta el interés por conocer el papel que juega la estructura en este tipo de materiales. El tamaño de una molécula de POSS es del orden de 15 Å. Controlando la cantidad de estas moléculas se pueden modificar sus propiedades térmicas y mecánicas.

Se han hecho estudios con series de materiales híbridos termoplásticos lineales. Por ejemplo, se ha sintetizado y caracterizado poliestireno con un grupo silsesquioxano pendiente a la cadena polimérica. Resultados preliminares indican que la presencia de un grupo inorgánico *pendiente* modifica drásticamente las propiedades térmicas del poliestireno [48].

Del mismo modo, investigaciones hechas en polipropileno muestran un incremento en la termoestabilidad. Por ejemplo, un híbrido de polipropileno conteniendo grupos silsesquioxanos del tipo  $T_8H_8$  presenta una mayor estabilidad térmica en el aire frente al PP, como se muestra en la Figura 10.

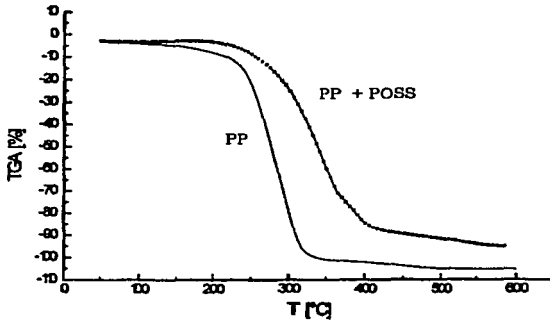


Fig. 10 TGA de un polímero (PP) y de un híbrido polimérico derivado de POSS en arquitectura pendiente. [49]

### 2.2.3 NANOTUBOS DE CARBÓN.

Un nanotubo de carbón se puede definir como una lámina de grafito enrollada para formar un cilindro. Estas estructuras fueron descubiertos en 1991, por el Dr. Sumio Iijima, mientras estudiaba las superficies de un electrodo de grafito usado en un arco eléctrico.

Las increíbles propiedades que presentan los nanotubos de carbón se deben a la combinación de tamaño, estructura y topología. El diámetro de un nanotubo es aproximadamente 1 nm y su longitud varía alrededor de 100 micras, siendo por mucho, más pequeño que los dispositivos conductores más avanzados. Por lo tanto, estas nanoestructuras son un desafío para la física del estado sólido.

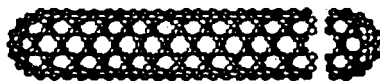


Fig. 11 Estructura de un Nanotubo de Carbón. [30]

Este descubrimiento precedido por el de los fullerenos propicia un gran interés en las propiedades electrónicas y mecánicas de estos nuevos materiales, debidas en gran medida al arreglo de estructuras hexagonales y pentagonales; y a su gran relación diámetro-longitud.

La mayoría de estas moléculas de fullereno tubulares consisten en cáscaras múltiples donde se colocan muchos tubos en forma coaxial, estas estructuras llamadas multipared (MWNT- *multi wall nanotube* ) tienen paredes más delgadas y entre cada una hay un espacio de 0.34 nm, con un diámetro interno de 1 a 8 nm y un diámetro externo de hasta 25 nm. Más tarde, en 1993 se descubrió el nanotubo de una sola pared (SWNT-*single wall nanotube* ).

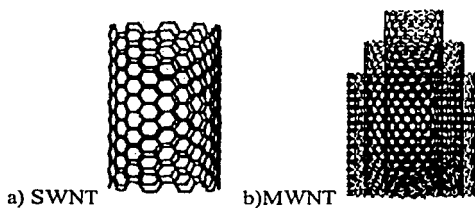


Fig. 12 El diámetro del SWNT es de unos nanómetros y el de MWNT es de unas décimas de nanómetros y de longitud algunas micras. [30]

### 2.2.3.1 SÍNTESIS.

Actualmente, existen muchas técnicas diferentes e innovadoras para la síntesis de nanotubos de carbono. Estas se dividen en dos categorías:

a) Los métodos físicos que consisten en la sublimación de un ánodo de grafito bajo condiciones especiales (controlando la presión, catálisis y el gas en la cámara de reacción). La energía necesaria para la sublimación se puede obtener de varias maneras: electricidad, láser, energía solar. Estos métodos, producen especialmente SWNT con buenas propiedades estructurales. Desafortunadamente, quedan partículas de la catálisis dentro de los nanotubos.

b) Los métodos químicos optimizan la producción de estos compuestos por medio de una reacción a partir de compuestos con carbón y con condiciones especiales de presión, temperatura y flujo.

### 2.2.3.2 PROPIEDADES Y APLICACIONES.

Uno de los aspectos más importantes de los nanotubos de carbón son sus propiedades eléctricas. Los primeros cálculos muestran que los nanotubos pueden ser metálicos o semiconductores, dependiendo de su estructura y diámetro.

Sin embargo, su comportamiento mecánico también causa gran expectación ya que estos materiales se han visto como las últimas fibras de carbón, que pueden utilizarse como refuerzos en compuestos avanzados. Los nanotubos son uno de los materiales más duros que se han encontrado. El enlace carbón-carbón es uno de los enlaces más fuertes en la naturaleza y una estructura basada en ellos y orientada a lo largo del eje del nanotubo, produce un material muy fuerte. Estudios teóricos sugieren que el SWNT tiene un Módulo de Young de 5 TPa, como comparación una lámina de grafito tiene un Módulo de Young de 1 Tpa. Para MWNT la dureza puede verse afectada por el deslizamiento de las capas. No obstante, se han informado muy pocos experimentos exitosos en la preparación de compuesto poliméricos con nanotubos. Tal vez, por que se conoce muy poco a cerca de las propiedades interfaciales entre los nanotubos y la matriz.

Una de las aplicaciones como refuerzo para compuestos poliméricos ha sido mezclarlos con resina epoxi. Se encontró un gran incremento en el módulo pero la dureza del compuesto fue menor a la que se esperaba. El éxito en el refuerzo depende

de que tan fuerte es la interfase entre los tubos y la matriz. Además, una pobre dispersión puede crear regiones débiles originando rupturas.

Otra característica interesante de estas estructuras es que el tener un hueco en el interior los hace materiales muy ligeros, su densidad varía de entre  $0.8 \text{ g/cm}^3$  para SWNT a  $1.8 \text{ g/cm}^3$  para MWNT, comparada con la del grafito que es de  $2.26 \text{ g/cm}^3$ . Esta característica es muy útil para elaborar materiales ligeros, por ejemplo para la elaboración de celdas de combustible. También la dureza específica (dureza/densidad) es por lo menos dos órdenes de magnitud mayor que la del acero, mientras que las fibras de carbón tradicionales presentan un valor 40 veces mayor al del acero. Por si fuera poco, los nanotubos de carbón tienen una buena resistencia al ataque químico y una alta estabilidad térmica.

Finalmente, otra área interesante de aplicación ha sido demostrada con SWNT ya que tiene la posibilidad de almacenar hidrógeno dentro de sus poros. El hidrógeno se condensa dentro del tubo en condiciones que tradicionalmente no inducen la adsorción en los poros en otro material de carbón.

Tomando en cuenta sus propiedades es posible encontrar a los nanotubos en aplicaciones como: refuerzo para materiales compuestos, conductores térmicos, componentes electrónicos (diodos, transistores, etc.), nuevas baterías de hidrógeno, materiales de protección y materiales biomédicos, entre otras. [30].

## 2.3 CARACTERIZACIÓN DE NANOCOMPUESTOS.

Para conocer la estructura y propiedades de estos compuestos se han desarrollado técnicas especiales, algunas se han adaptado de las tradicionales y otras ya se usan con éxito en otras ramas de la ciencia.



La caracterización molecular de un compuesto es el proceso por el cual se obtiene información acerca de:

- ◆ Su estructura química, es decir, el arreglo de los átomos involucrados en un espacio tridimensional. Este arreglo espacial se establece a través de las uniones químicas presentes.
- ◆ Peso molecular del sistema.
- ◆ La distribución de los pesos moleculares.
- ◆ El tamaño de las macromoléculas.
- ◆ La forma.
- ◆ La manera como se acomodan las macromoléculas, para producir un orden tridimensional.
- ◆ Los movimientos moleculares originados por el calentamiento del sistema.

El objetivo de un proceso de caracterización es el poder correlacionar las características y propiedades de las moléculas (microestructura), con sus propiedades macroscópicas. La información obtenida se usa para conocer y mejorar las propiedades del producto terminado y para controlar los procesos de producción.

Aunque los nanocompuestos se caracterizan por tener un bajo contenido de partículas de arcilla, en general se ha encontrado que presentan un incremento en la viscosidad, un mejoramiento en las propiedades de barrera, una reducción de la flammabilidad, un mejoramiento en las propiedades ópticas y un incremento en las propiedades mecánicas.

Por ejemplo, ha sido reportado que el esfuerzo al impacto de un polímero cristalino se reduce por la incorporación de nanopartículas. La adición de 2.2 % en peso de montmorillonita modificada al nylon-6 reduce la resistencia al impacto de 1.68 a 0.39 ft-lb/in<sup>2</sup>. Este problema está relacionado con la influencia de la arcilla en la cinética de cristalización. Sin embargo, se ha determinado que con una selección adecuada de variables de proceso la misma resistencia al impacto de un polímero puro se ha logrado obtener en un NCP <sub>157</sub>.

Durante los últimos años gran cantidad de polímeros han sido utilizados como matrices para producir nanocompuestos. También diferentes nanopartículas han sido usadas para una diversidad de aplicaciones, principalmente mejorando propiedades mecánicas, reduciendo la permeabilidad del polímero, mejorando propiedades ópticas, produciendo mejores resultados magnéticos, eléctricos o de transmisión de luz, obteniendo biocompatibilidad, presentando efectos termocrómicos, etc [23].

### 2.3.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

Los rayos X se definen como una radiación electromagnética de longitud de onda corta, producida por la desaceleración de electrones de elevada energía o por transiciones electrónicas que implican electrones de los orbitales internos de los átomos. El intervalo de longitudes de onda de los rayos X va desde aproximadamente  $10^{-5}$  Å hasta alrededor de 100 Å. La espectroscopia de rayos X abarca la región de aproximadamente 0.1 Å a 25 Å.

Al igual que con los otros tipos de radiación electromagnética, la interacción entre el vector eléctrico de la radiación X y los electrones de la materia por la que pasa da lugar a una dispersión. Cuando los rayos X son dispersados por el entorno ordenado de un cristal, tienen lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación, el resultado es la difracción.

Cuando un haz de rayos X alcanza la superficie del compuesto a cualquier ángulo  $\theta$ , una porción es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada penetra a la segunda capa de átomos, donde otra vez una fracción es dispersada y la que queda pasa a la tercera capa. El efecto acumulativo de esta dispersión desde los centros regularmente espaciados del cristal es la dispersión del haz. Los requisitos para la difracción de rayos X son: que el espaciado entre capas de átomos sea aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la radiación, y que

los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera muy regular. En 1912 W.L. Bragg estudió la difracción de rayos X, así tenemos la ecuación de Bragg:

$$\lambda = 2 d \operatorname{sen} \theta.$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda,  $d$  es la distancia entre las capas y  $\theta$  es el ángulo de incidencia.

La mayor parte de los conocimientos sobre la ordenación y el espaciado de los átomos entre los materiales cristalinos se ha deducido directamente de estudios de difracción. Estos estudios han proporcionado un entendimiento más claro de las propiedades físicas de los metales, de los polímeros y de otros sólidos. La difracción de rayos X es normalmente de importancia primordial en la elucidación de estructuras.

Este método ha sido utilizado ampliamente para caracterizar nanoestructuras. Los picos de difracción que se observan en la región de ángulos baja indican el espaciamiento  $d$  (espacio basal) de estructuras ordenadas-intercaladas y ordenadas-delaminadas de materiales nanocompuestos (ver Figura 13) [31].

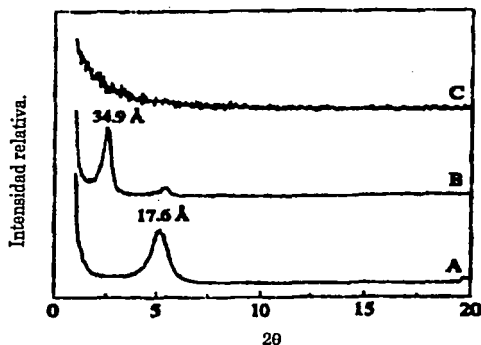


Fig. 13 Patrón de Difracción de Rayos X para: A) una arcilla organofílica ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{NH}_3^+$  - MMT), B) la arcilla hinchada (con Epon 828), C) nanocompuesto exfoliado. [31]

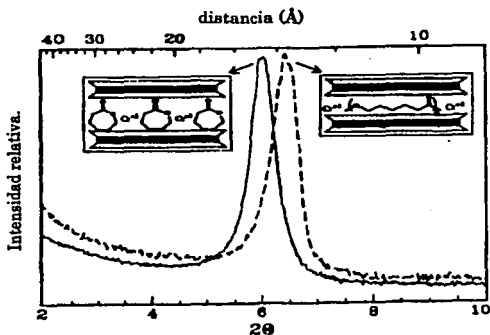


Fig. 14 XRD de un compuesto antes (izquierda) y después (derecha) de la polimerización, para un compuesto intercalado. [242]

### 2.3.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO, DE TRANSMISIÓN ELECTRÓNICA Y FUERZA ATÓMICA.

La potencia amplificadora de un microscopio óptico está limitada por la longitud de onda de la luz visible. El microscopio electrónico utiliza electrones para iluminar un objeto y dado que los éstos tienen una longitud de onda mucho menor que la de la luz pueden mostrar estructuras mucho más pequeñas. Disponen de un cañón que emite electrones que chocan contra el espécimen, creando una imagen aumentada. Se utilizan lentes magnéticas para crear campos que dirigen y enfocan el haz de electrones. El sistema de vacío es una parte relevante del microscopio electrónico ya que los electrones pueden ser desviados por las moléculas del aire.

Hay dos tipos básicos de microscopios electrónicos: el microscopio electrónico de transmisión (Transmission Electron Microscope, TEM) y el microscopio electrónico de barrido (Scanning Electron Microscope, SEM).

En un TEM se dirige un haz de electrones hacia el objeto que se desea observar, una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por el objeto y otros son transmitidos, esta porción transmitida se enfoca en el lente objetivo para formar una imagen aumentada del espécimen. Para utilizar un TEM debe cortarse la muestra en capas finas, no mayores de un par de miles de ángstrom. Se coloca una placa fotográfica o una pantalla fluorescente detrás del objeto para registrar la imagen aumentada. Las regiones más oscuras de la imagen representan aquellas áreas de la muestra en donde se transmitieron menos electrones (son mas gruesas), del mismo modo las áreas con más luz son aquellas en donde se transmitieron mas electrones (son áreas mas delgadas). Los microscopios electrónicos de transmisión pueden aumentar un objeto hasta un millón de veces.

En el microscopio electrónico de barrido el haz de electrones realiza un barrido en una rejilla. El lente objetivo enfoca el haz en el espécimen, cuando el haz toca la muestra durante unos microsegundos ocurren interacciones que son detectadas antes de que se mueva el haz al siguiente punto. El proceso se lleva a cabo hasta que se realiza el barrido completo de la rejilla y luego se repite. El barrido se puede llevar a cabo 30 veces por segundo.

El microscopio de fuerza atómica (AFM) permite ver la topografía de una muestra de casi cualquier tipo a presión atmosférica y al nivel atómico. Este es un instrumento mecano-óptico que detecta fuerzas a nivel atómico (del orden de los nanoNewtons) a través de la medición óptica del movimiento sobre la superficie, con ayuda de un instrumento muy sensible. El microscopio opera posicionando una pequeña punta de cristal de forma piramidal cerca de la superficie de la muestra y midiendo luego la fuerza atómica entre ambas, permitiendo visualizar con gran detalle las características de la superficie. La muestra es movida durante el barrido en las tres direcciones mientras la punta de cristal traza la superficie de la muestra en detalle, todos los movimientos son controlados por una computadora. La resolución del instrumento es de menos de 1 nm y la pantalla de visualización permite distinguir detalles en la superficie de la muestra con una amplificación de varios millones.

Para materiales nanocompuestos con estructura desordenada no se observan picos de difracción si se utiliza la técnica de XRD, debido a la pérdida de registro estructural de las capas o al gran espaciamiento ( $>10\text{nm}$ ), o a ambas; lo que es una desventaja de esta técnica, ya que las nanoestructuras desordenadas también pueden estar intercaladas o delaminadas. Por lo tanto, la utilización de los microscopios electrónicos combinados con XRD será de mayor ayuda para la caracterización de estos materiales [31].



Fig. 15 SEM de la Montmorillonita. [72]

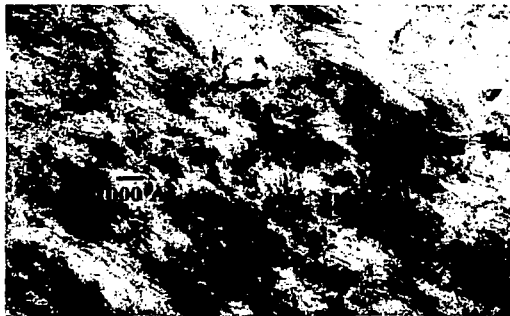


Fig. 16 TEM de un nanocompuesto exfoliado de Nylon-6 con montmorillonita. [73]

### 2.3.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO CON TRANSFORMADA DE FOURIER.

La espectroscopia infrarroja (FTIR) tiene una gran aplicación en el análisis cualitativo y cuantitativo, su principal utilización ha sido la identificación de compuestos. Por lo general se presentan espectros con numerosos máximos y mínimos que resultan útiles al efectuar comparaciones. En muchos casos el espectro de un compuesto proporciona una huella única, solo los isómeros ópticos absorben exactamente de la misma forma.

Para absorber radiación infrarroja, una molécula debe experimentar un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de su movimiento de vibración o de rotación. Sólo en estas circunstancias el campo eléctrico alternante de la radiación puede interaccionar con la molécula y causar cambios en la amplitud de alguno de sus movimientos. El momento dipolar está determinado por la magnitud de la diferencia de carga y por la distancia entre ambos centros de carga. Si la frecuencia de la radiación iguala exactamente a la frecuencia de vibración natural de la molécula, ocurre una transferencia neta de energía que da lugar un cambio en la amplitud de la vibración molecular; como consecuencia, se absorbe la radiación.

Las posiciones relativas de los átomos en una molécula no están exactamente fijas, sino que fluctúan continuamente como consecuencia de distintos tipos de vibración. Pueden distinguirse dos tipos básicos de vibraciones: de tensión y de flexión. Una vibración de tensión supone un cambio continuo en la distancia interatómica a lo largo del eje de enlace entre los dos átomos. Las vibraciones de flexión se caracterizan por un cambio en el ángulo entre dos enlaces, pueden ser: de tijereteo, balanceo, aleteo y torsión.

La identificación de un compuesto a partir de su espectro de infrarrojo, implica la determinación de los grupos funcionales que parece más probable que estén presentes.

Esta técnica, en el campo de los nanocompuestos se ha utilizado para determinar la interacción entre las placas de la arcilla, el agente intercalante y el polímero. En la Figura 17 se muestra la comparación de los espectros de  $\text{NH}_4^+$ -montmorillonita y  $\text{PEO}/\text{NH}_4^+$ -MMT [193].

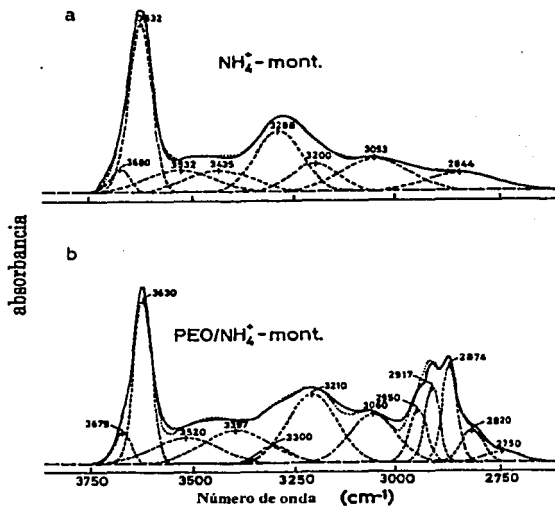


Fig. 17 Espectro IR en la región de 4000-2600  $\text{cm}^{-1}$  de: (a)  $\text{NH}_4^+$  - montmorillonita y (b)  $\text{PEO}/\text{NH}_4^+$  - montmorillonita. [193]



### 2.3.4 ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear (NMR) se basa en la medida de la absorción de radiación electromagnética en la región de las radiofrecuencias de 4 a 600 MHz. Se basa en el hecho de que los núcleos tienen espín y momento magnético y que como consecuencia de ponerlos en un campo magnético se produce un desdoblamiento de sus niveles de energía.

En las medidas de RMN con transformadas de Fourier los núcleos, que están en un intenso campo magnético, se someten periódicamente a impulsos muy cortos de una radiación de radiofrecuencia intensa. La duración de los impulsos es generalmente menor de 10  $\mu$ s, el intervalo entre los impulsos es de varios segundos. En este tiempo los núcleos retornan a sus estados originales emitiendo una señal de radiofrecuencia, que se denomina señal de *caída de libre inducción* (FID-*free induction decay*). La FID se digitaliza y se ordena en una computadora para el almacenamiento de datos. Normalmente, estas señales se suman para mejorar la relación señal/ruido.

La frecuencia de la radiación de radiofrecuencias que se absorbe por un núcleo determinado se ve afectada fuertemente por su entorno químico, esto es, por los núcleos y electrones vecinos. Como consecuencia de ello, incluso las moléculas más simples proporcionan una abundante información espectral que puede servir para elucidar sus estructura químicas.

En el análisis estructural son importantes dos efectos: el desplazamiento químico y el desdoblamiento espín-espín. Experimentalmente, los dos se distinguen con facilidad debido a que las separaciones de picos que resultan del desplazamiento químico son directamente proporcionales a la fuerza del campo o a la frecuencia del oscilador.

El desplazamiento químico se origina por los pequeños campos magnéticos que se generan debidos al movimiento de los electrones alrededor de los núcleos. Estos campos, por lo general, se oponen al campo aplicado. Como consecuencia, los núcleos se exponen a un campo efectivo algo menor (en algunos casos mayor) que el campo externo. El desplazamiento químico ( $\delta$ ) se utiliza para la identificación de grupos funcionales y como una ayuda para determinar la disposición de los grupos. Estas aplicaciones se basan en la correlación empírica entre las estructuras y el desplazamiento. Los valores exactos de  $\delta$  dependen de la naturaleza del disolvente y también de la concentración del soluto. Generalmente, no se observa una señal simple de resonancia para un núcleo dado, sino una señal múltiple. Esta multiplicidad de señales se origina por el acoplamiento espín-espín, o sea por la influencia de los estados de energía del espín.

Más de 200 isótopos poseen momento magnético, y por tanto, pueden estudiarse por RMN. Entre los más frecuentemente estudiados se encuentran:  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{109}\text{Ag}$ ,  $^{199}\text{Hg}$ . Por lo anterior, la técnica NMR es una de las herramientas más importantes para la identificación y elucidación estructural.

En el campo de los nanocompuestos la espectroscopia de  $^{15}\text{N}$  con frecuencia de 30 MHz han sido usada para caracterizar y determinar cambios químicos. Por ejemplo, se encontró que el Módulo de Young es proporcional al desplazamiento químico en el complejo amonio-arcillas (hectorita, montmorillonita, saponita y mica sintética). También se puede obtener información de la interacción producida por intercalación. [53]. En la Figura 18 se muestra el espectro de RMN de estructuras de POSS.

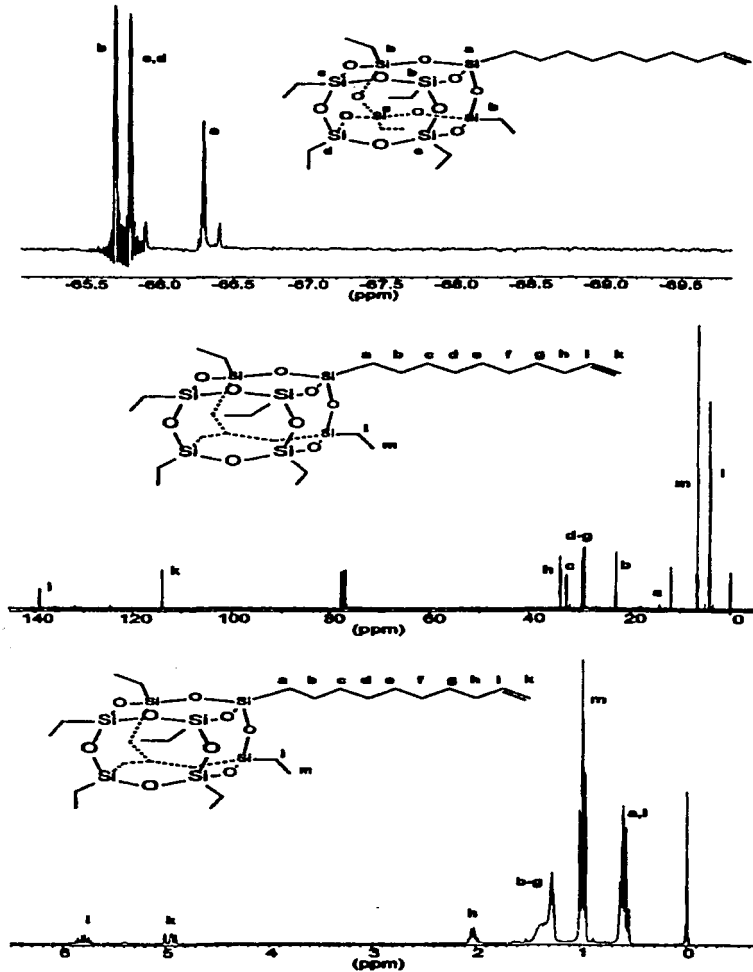


Fig. 18 Espectros NMR de un monómero con una estructura POSS;  $^{29}\text{Si}$  (arriba),  $^{13}\text{C}$  (en medio),  $^1\text{H}$  (abajo). [49]

### 2.3.5 ANÁLISIS TÉRMICO.

Los polímeros son materiales que presentan importante actividad térmica. Por ejemplo, cuando se calienta una muestra de un polímero parcialmente cristalino observamos que presenta varios eventos térmicos. Primero, a bajas temperaturas el elastómero pasa de sólido amorfo a un estado líquido viscoelástico, este evento determina lo que conocemos como Temperatura de Transición Vítrea,  $T_g$ . Si se continúa el calentamiento se presenta una liberación de calor importante cuando la muestra cristaliza denominada Temperatura de Cristalización,  $T_c$ . A mayor temperatura se presenta una absorción de calor, que se emplea para fundir al polímero, denominada Temperatura de Fusión,  $T_m$ . Si el proceso continúa a mayores temperaturas pueden darse reacciones que modifican la estructura química, como pueden ser reacciones de reticulación o reacciones en presencia de oxígeno,  $T_{ox}$ . Finalmente, se presenta una fuerte absorción de calor cuando el polímero se degrada, presentando una banda ancha en el termograma.

En los últimos años el análisis térmico ha evolucionado y por medio de él se pueden detectar transiciones de fase, calcular propiedades termodinámicas, capacidades caloríficas, degradación térmica, etc. El análisis térmico se puede definir como la técnica que nos permite medir cambios en las propiedades físicas y químicas de los sistemas como una función dinámica de la temperatura. Así, cualquier propiedad del material que cambie cuando es sometido a un programa de calentamiento puede emplearse para un estudio térmico.

Las técnicas que más se han desarrollado, debido a sus posibilidades experimentales, así como a la valiosa información que nos proporciona son las que toman como variable a: la masa (Termogravimetría (TGA)), la temperatura (Análisis Térmico Diferencial (DTA)), la entalpía (Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)) y el volumen (Análisis termomecánico (TMA) y Análisis Dinámico-Mecánico (DMA)). [23].

## • TERMOGRAVIMETRÍA.

En la termogravimetría el instrumento utilizado es la termobalanza, la cual se puede acoplar a un analizador de gases. La rapidez de cambio de la masa del sistema con respecto al tiempo ( $dm/dt$ ) se puede registrar como función de la temperatura o del tiempo. Las áreas bajo las curvas así obtenidas son proporcionales al cambio de masa. A partir de un análisis termogravimétrico podemos determinar que un nanocompuesto con un 5% de arcilla presenta una mejor estabilidad térmica que el polímero puro, como se muestra en la Figura 19.

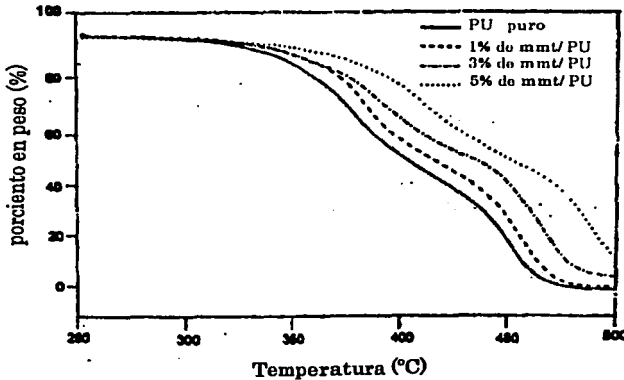


Fig. 19 Curva de un análisis termogravimétrico de un nanocompuesto de poliuretano con distintas concentraciones de arcilla (1%, 3% y 5%), comparándolo contra un polímero puro. El nanocompuesto con un contenido de 5% de arcilla tiene una mayor estabilidad térmica. [213]

## • ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL.

Cuando se compara la temperatura de la muestra con la temperatura de un material de referencia, el cual debe ser inerte (no presenta eventos térmicos en un amplio intervalo de temperatura), se obtiene un termograma el cual presenta bandas de

absorción o liberación de calor. El parámetro a medir es  $\Delta T = T_s - T_r$ , la diferencia de temperatura entre la muestra y el material de referencia.

#### • CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO.

En ésta técnica la muestra y la referencia se mantiene siempre a la misma temperatura, aplicando la cantidad de energía necesaria para que esto ocurra, al mismo tiempo que el sistema se somete a un calentamiento controlado. Se registra el flujo de calor  $dH/dt$  (mcal/seg) como función de la temperatura. Si medimos el área bajo la curva en un termograma de DSC, se puede calcular el cambio de la entalpía que acompaña al evento térmico correspondiente.

#### • ANÁLISIS TERMOMECAÁNICO.

En este caso se mide el cambio que ocurre en la longitud o el volumen de la muestra como función de la temperatura. Los materiales poliméricos tienen cambios importantes en sus dimensiones cuando sufren transiciones de fase de 1° ó 2° orden. El aparato utilizado es un dilatómetro instrumentado.

#### • ANÁLISIS DINÁMICO-MECÁÁNICO.

El DMA involucra la medición del cambio mecánico y viscoelástico de los polímeros. Determina el módulo elástico (o módulo de almacenamiento  $G'$ ) y el módulo de pérdida ( $G''$ ), como función de la temperatura, frecuencia o tiempo. Identifica regiones de transición en plásticos, como la transición vítrea. Este análisis es particularmente útil para la medición de transiciones que no pueden ser detectadas por otras técnicas. Por ejemplo, se pueden detectar pequeñas transiciones que son muy difíciles de observar por DSC, pero que son muy importantes en la determinación de la resistencia al impacto del polímero. En la Figura 20 podemos observar el DMA de nanocompuestos formulados con poliimida y arcilla.

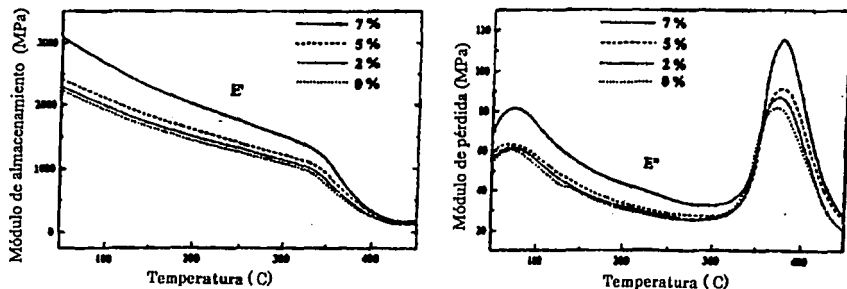


Fig. 20 Análisis dinámico-mecánico de una muestra de nanocompuesto de poliimida con diferentes concentraciones de arcilla (0%, 2%, 5%, 7%), a diferentes temperaturas: a) módulo de almacenamiento (izquierda) y b) módulo de pérdida. (derecha) [223]

### 2.3.6 OTROS MÉTODOS.

La cromatografía de gases es usada para determinar el calor de reacción (entalpía de adsorción de hidrocarburos sobre la matriz de arcilla) involucrado en la formación de complejos intercalados [55].

La movilidad electroforética también ha dado importantes aportaciones sobre las cargas en la superficie de las partículas de arcilla. En este aspecto, se han reportado grandes variaciones de las cargas en la superficie de la arcilla como función del pH. Esta información ha sido utilizada para optimizar el proceso de intercalación [56].

### MEDICIÓN DE ÁREAS SUPERFICIALES.

El método más común para la medición de áreas superficiales se basa en la adsorción de un gas en la superficie sólida. Generalmente se determina la cantidad de nitrógeno o argón gaseoso adsorbido en equilibrio, en un intervalo de presiones inferior a 1 atm. Bajo estas condiciones se pueden adsorber consecutivamente varias

capas de moléculas sobre la superficie. Para poder determinar el área es necesario identificar la cantidad adsorbida que corresponde a una capa monomolecular.

Uno de los fenómenos superficiales más importantes es la adsorción, esto es, cuando un compuesto en fase gaseosa o disuelto (adsorbato) entra en contacto con una superficie sólida (adsorbente). Parte del mismo se une a la superficie formando una o más capas de moléculas asociadas al adsorbente. Si la interacción entre el adsorbato y la superficie del adsorbente se debe sólo a las fuerzas de Van der Waals se trata de adsorción física. Las moléculas adsorbidas están ligadas débilmente a la superficie y el calor de adsorción es bajo. Si las moléculas adsorbidas reaccionan químicamente con la superficie el fenómeno se denomina adsorción química. Como en este caso se forman y rompen enlaces, el calor de adsorción tiene intervalos de valores análogos a los de una reacción química. La adsorción química no va más allá de la formación de una monocapa en la superficie. En este caso se puede utilizar una isoterma de Langmuir que predice una monocapa.

*Brunauer, Emmett y Teller* desarrollaron un modelo para la adsorción en capas múltiples (BET). Este proceso está normalizado y los resultados son reproducibles. Cabe mencionar que el área superficial medida de esta manera puede no ser la efectiva para la catálisis, ya que algunas partes de la superficie, por ejemplo los centros activos, pueden ser efectivos para una quimisorción de un reactante mientras que el nitrógeno puede ser físicamente adsorbido en una extensión superficial mucho mayor.

El área real de cualquier superficie sólida es sustancialmente mayor que su área geométrica aparente, debido a que incluso una superficie pulida tiene colinas y valles en la escala atómica.

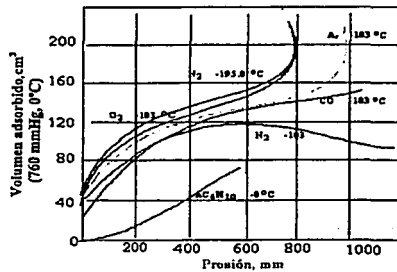
Para la determinación de áreas superficiales se usa un equipo para medir el gas adsorbido en una muestra de material sólido. El equipo opera a presiones bajas que varían desde casi cero hasta un a atmósfera. La temperatura de operación es del orden de magnitud del punto de ebullición normal. Los datos obtenidos son volúmenes



observados. Normalmente se practican determinaciones a 0°C y 1 atm (temperatura y presión normal) y se grafican en función de la presión en milímetros, o en función de de la relación entre la presión y la presión de vapor.

En la Figura 21 se muestran los resultados para la adsorción de diversos gases en una muestra de sílice. Para simplificar el procedimiento experimental clásico se ha desarrollado un método de flujo en el cual pasa continuamente, sobre la muestra del sólido, una mezcla de Helio (u otro gas no adsorbido) y gas adsorbible (N<sub>2</sub> ó Ar, por ejemplo). La presión total de operación es constante y la presión parcial del gas se hace variar cambiando la posición de la mezcla. Como se observa en la figura las curvas son similares a presiones bajas y a presiones mayores presentan una conducta diferente, indicando la gran influencia de la presión en las determinaciones.

Fig. 21 Adsorción para varios gases de una muestra de sílice.



En el método de BET la determinación del área superficial es a partir de una ecuación obtenida de la isoterma de Langmuir, para aplicarla a una adsorción de capas múltiples, llegando a la siguiente ecuación:

$$P/V(P_0-P) = 1/V_m C+(C-1)P/CV_m P_0$$

Donde P es la presión, V el volumen adsorbido, V<sub>m</sub> volumen por mol del gas alimentado, P<sub>0</sub> es la presión de vapor o de saturación y C es una constante para cada temperatura y cada sistema gas-sólido. De acuerdo a esta ecuación una gráfica de P/V(P<sub>0</sub>-P) vs. (P/P<sub>0</sub>) produce una línea recta y a partir de la pendiente se puede

calcular  $V_m$ . Así, el volumen puede convertirse fácilmente al número de moléculas adsorbidas. Sin embargo, para determinar el área absoluta es necesario seleccionar un valor para el área cubierta por una molécula adsorbida. Si esta área por molécula es  $\alpha$ , el área de superficie total (S) está dada por la relación:

$$S = (V_m N_A / V) \alpha$$

Donde  $N_A$  es el número de avogadro y  $V$  es el volumen de gas a las condiciones de  $V_m$ .

---

# NANOCOMPUESTOS CON POLÍMEROS.

# 3

## 3.1 DISPERSIÓN DE LA ARCILLA .

La dispersión de arcillas en una matriz polimérica puede dar como resultado la formación de tres tipos de materiales compuestos. El primer tipo es el compuesto convencional, es decir, el que contiene arcilla en forma de tactoides que son capas o láminas aglomeradas de la arcilla, sin intercalación. En este caso, los tactoides se dispersan como una fase segregada, obteniéndose propiedades mecánicas pobres del material resultante. El segundo tipo es un nanocompuesto intercalado polímero-arcilla el cual se forma por la inserción de una o más capas moleculares del polímero en la galería de la arcilla, en este, la distancia entre las capas de silicato se incrementa pero se mantiene relativamente constante. El tercer tipo es un nanocompuesto polímero-arcilla exfoliado, caracterizado por un bajo contenido de arcilla y una estructura monolítica en el cual las láminas de arcilla están altamente dispersadas en la matriz polimérica, con una distancia y orientación al azar. El nanocompuesto exfoliado es especialmente deseable para mejorar las propiedades, debido a la homogénea dispersión de la arcilla y la gran área interfacial que se logra entre el polímero y la arcilla [32].

En la Figura 22 se presentan esquemáticamente varios tipos de dispersión de la arcilla en la matriz polimérica [ 72 ]. En la Figura 23 se puede observar el patrón de difracción de rayos X para un compuesto intercalado que presenta señal, mientras que un compuesto exfoliado no la presenta, debido a la distancia entre las láminas del silicato.



Fig. 22 Esquema de los tres tipos posibles de morfologías de nanocompuestos polímero-arcilla. [33]

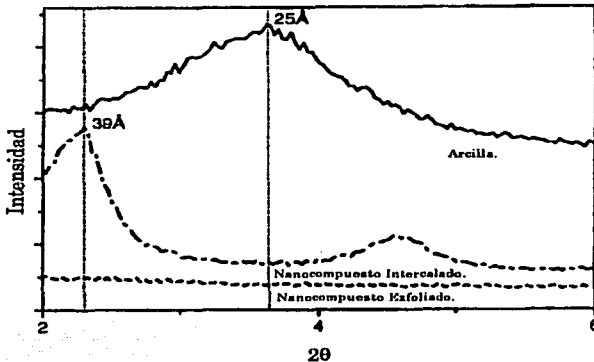


Fig. 23 Patrón de difracción de rayos X de un nanocompuesto intercalado y exfoliado. [34]

Los métodos para obtener la dispersión de la arcilla durante la preparación del nanocompuesto son:

- 1.- **Polimerización "in situ".** Se lleva a cabo la polimerización una vez que el monómero está en contacto con la arcilla. Es posible introducir al monómero dentro de la galería de la arcilla una vez que esta ha sido hinchada y/o modificada. Por esta técnica se han preparado nanocompuestos de Nylon a partir de caprolactama, intercalando el monómero y luego favoreciendo la polimerización. [47, 53] También algunos nanocompuestos de poliolefinas se han preparado agregando las arcillas

suspendidas y exfoliadas en tolueno al monómero, en una atmósfera de argón, y después se lleva a cabo la polimerización catalizada por metallocenos. [51,147]

2.- Procesamiento en el estado fundido de un polímero con una arcilla intercalada, o con una arcilla expandida por un disolvente. También se han preparado compuestos de nylon por este método utilizando un extrusor de doble husillo a 180°C [87, 128] -

3.- Procesamiento en el estado fundido de un polímero con una suspensión de arcillas exfoliadas por ultrasonido

La Figura 24 presenta un esquema de los métodos de obtención de un nanocompuesto [74].

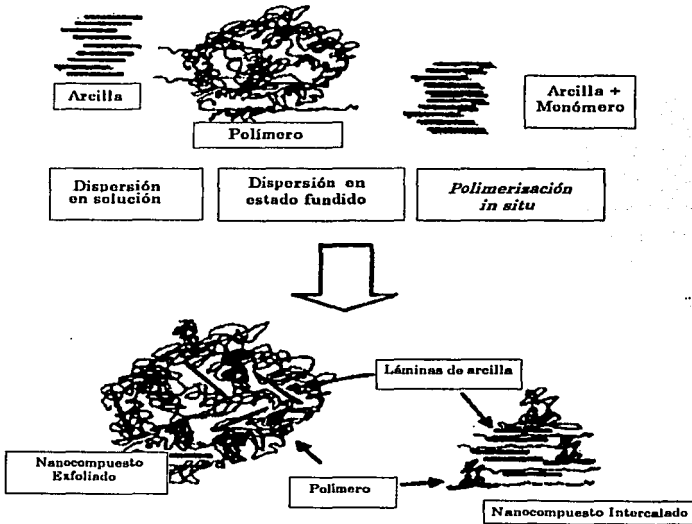


Fig. 24 Representación esquemática de varios métodos ( dispersión en solución, dispersión en estado fundido, polimerización *in situ*) usados para preparar nanocompuestos poliméricos con arcillas. Mostrando las morfologías intercaladas y exfoliadas. [89]

### 3.1.1 PURIFICACIÓN DE LA ARCILLA.

El primer paso en la preparación de arcillas para la elaboración de nanocompuestos poliméricos es la purificación de las mismas, para después continuar con el proceso de intercalado.

La bentonita es la roca donde se encuentran en su mayor parte arcillas de tipo esmectitas, que incluyen principalmente: Na-montmorillonita y Ca-montmorillonita; y es el término común utilizado para describir al mineral industrial. Las bentonitas son obtenidas de distintos yacimientos y es necesaria su purificación ya que sus propiedades pueden ser distintas. Por ejemplo, las bentonitas en las cuales la Na-montmorillonita es el principal constituyente tienen una gran capacidad de hinchamiento. Los más grandes depósitos de esta bentonita se localizan en Dakota, Wyoming y Montana, y se llaman generalmente, bentonitas del oeste y/o de Wyoming (Wy). Mientras que las bentonitas en las que la Ca-montmorillonita está en mayor proporción tienen una pobre capacidad de hinchamiento, se llaman generalmente, bentonitas del sur o subbentonitas.

Se recomienda que la arcilla tenga menos de 5% en peso de impurezas ya que una pequeña sección que esté contaminada afecta las propiedades. Por lo anterior las arcillas son sometidas a un proceso de purificación previo a su uso. Arcillas que usualmente contiene más del 50% de Ca-MMT y otras impurezas, después del tratamiento de purificación e intercambio iónico se obtienen con más del 95 % de Na-MMT [95].

### 3.2 INTERCALACIÓN DE LA ARCILLA.

Las arcillas tienen una única combinación de propiedades de intercalación y de intercambio iónico. Estas propiedades se pueden explotar para modificar y funcionalizar sus propiedades físicas y mecánicas.

En las arcillas, las láminas se mantienen unidas por medio de fuerzas dipolares débiles o por fuerzas de Van der Waals formando galerías, debido principalmente a sustituciones isomórficas de silicio por aluminio en la estructura. Esta sustitución crea una deficiencia de carga que es balanceada por cationes entre las láminas. Estos cationes pueden ser intercambiados por casi cualquier otro catión (orgánico o inorgánico) por una simple reacción de intercambio iónico. Dando la posibilidad de introducir moléculas cargadas de gran tamaño [36].

La intercalación de las arcillas comenzó en los años 30's para aplicaciones hidrofílicas con arcillas denominadas por sus nombres de zonas, como arcillas de Georgia, Sandersville y Dry blanch [76]. Para los años 50's las aplicaciones eran hidrofóbicas con arcillas intercaladas con sales de amonio, las cuales fueron utilizadas en una amplia variedad de aplicaciones científicas e industriales. Por ejemplo, para modificar la viscosidad de líquidos orgánicos (grasas, pinturas, lubricantes, removedores de pintura, etc.) [77].

En este aspecto es preciso señalar que este método de intercalación tiene dos inherentes desventajas: la inestabilidad térmica de las arcillas modificadas por arriba de los 200 °C y el efecto plastificante que reduce la HDT.

Recientemente, las arcillas modificadas con iones alquilamonio han sido utilizadas como membranas artificiales, sensores químicos y como refuerzos en compuestos de matrices poliméricas. En todos estas aplicaciones el comportamiento y las propiedades de los híbridos dependen, en gran medida, de la estructura y del entorno molecular de la fase orgánica entre las láminas [37].

El primer uso con polímeros utilizando arcillas intercaladas con sales de amonio fue hecho a mediados de los 70's en Toyota Research Corporation (actualmente Toyota Central R & D Laboratories, Inc ). En los siguientes años algunas patentes fueron registradas, por ejemplo, la polimerización de caprolactama en la presencia de partículas de arcilla intercaladas [78, 79]. En 1989 Toyota Laboratories registra la

primera patente para compuestos basados en polímeros vinílicos-arcillas [ 80 ]. Un proceso de exfoliación de arcillas en nylon 6 (fase gama) fue desarrollado a inicios de los 90's por la compañía Allied Signal [ 81 ]. Esta misma compañía patenta el proceso con organo-silanos (1998) y tiempo después con aminas cuaternarias (1996), [ 81, 82 ].

En los años siguientes un método general de preparación de NCPs fue reportado; el cual consistía en la incorporación de un ion onium a la arcilla y la integración en solución de los monómeros o polímeros [ 84 ]. En este último paso la resina podía ser una mezcla de polímeros. Esta patente lista como posibles candidatos a polímeros vinílicos. Los mismos autores de la patente reportaron que utilizando PP modificado con anhídrido maléico se conseguía la intercalación total de la arcilla, sin embargo, encontraron que con bajos valores ácidos del PP-MAH no se conseguía la intercalación [ 69 ].

Ya que una de las limitaciones de las sales de amonio intercaladas es su baja estabilidad a la temperatura (250°C), la Cia. Raychem Corporation (1996) utiliza cationes organofosfonio (bromuro de hexadecil-tributil-fosfonio) los cuales permanecen estables hasta temperaturas de 370 °C, pudiéndose utilizar en compuestos fluorados, poliésteres, polifeniléteres, etc. [ 85 ].

En este mismo año (1996), se obtuvieron nanocompuestos con resinas epoxi y arcillas que presentaban grandes mejoras en el esfuerzo y módulo de tensión [ 86 ], con poliuretanos y MMT (1998) [ 82 ] y NCPs a base de PP, PP-MAH y arcillas intercaladas con estearilamonio [ 87 ]. En años más recientes, Dow Chemical reporta un método general para fabricar nanocompuestos [ 88 ].

#### *Consideraciones:*

Para lograr una intercalación exitosa, la arcilla seleccionada deberá de poseer una capacidad de intercambio iónico (CII) dentro del intervalo de los 50-200 meq/100 g. Cuando el CII es menor a 50 meq/100 g el intercambio iónico, es decir, la capacidad de absorción de un agente hinchante es insuficiente. Por el contrario, cuando el CII es



mayor a 200 meq/100 g el enlace entre capas es tan fuerte que no se logra una intercalación adecuada [ 84 ]. Las esmectitas y vermiculitas teóricamente tienen una capacidad de intercambio iónico de 139 meq/100 g, sin embargo experimentalmente han presentado capacidades de 80 a 120 meq/100 g. El caolín tienen una CII de menos de 10 meq/100 g, mientras que la mica, illita, atapulgita y sepiolita de aproximadamente 20 meq/100 g.

Por lo anterior, la montmorillonita, saponita y hectorita son las arcillas mas viables que pueden ser utilizadas para la fabricación de NCPs. Sin embargo, como la MMT es la mas abundante en la naturaleza y tienen un relación diámetro o longitud/espesor mayor, esta arcilla es la que se utiliza preferentemente. Su nombre deriva de Montmorillon, lugar de Francia donde se encontró esta arcilla en 1874. En la Figura 25 se muestra la estructura de la montmorillonita. La composición química de una arcilla esmectita, tipo montmorillonita es la siguiente:

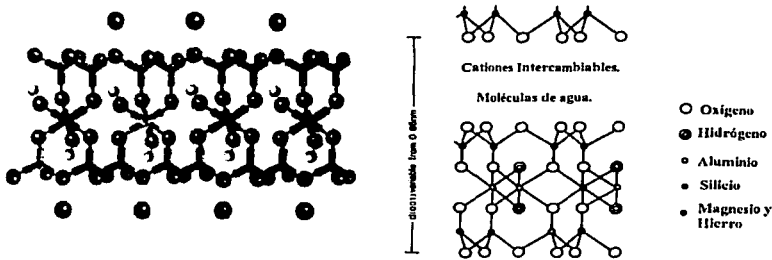
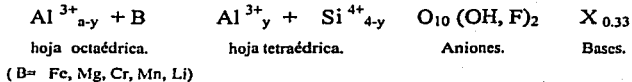


Fig. 25 Estructura de la montmorillonita. [ 59 ]

Hay que mencionar que las arcillas intercaladas pueden ser usadas en la mejora de una variedad de procesos, por ejemplo:

- a) Incrementar su habilidad para actuar como espesantes base agua o aceite.

- b) Facilitar la liberación de compuestos cosméticos y medicamentos activos como antibacteriales, fungicidas, protectores de UV, entre otros [91]. También en el campo de la agricultura con pesticidas e insecticidas [92].
- c) La inherente conducta tixotrópica que presentan y que puede ser aprovechada con la utilización de resinas termofijas [93, 94].
- d) Para facilitar la interdifusión de macromoléculas que eventualmente podrían coadyuvar a la exfoliación [78].

La primera aplicación que se le dio a las arcillas intercaladas fue reológica, como espesante. La intercalación y exfoliación para la dosificación de productos químicos es la utilización más reciente.

La intercalación de la arcilla se lleva a cabo por difusión y el agua es el más común de los intercalantes, pero no es el único. La eficiencia de la intercalación está relacionada con el balance entre el momento dipolo que impulsa el proceso y el tamaño molecular que restringe el movimiento. El proceso se dificultará enormemente a menos que las capas de la arcilla sean previamente separadas.

La compañía Southern Clay, a este respecto indica que la interdifusión o intercalación de moléculas se facilita con la reducción del tamaño de la partícula de arcilla. En esta reducción se provocan grandes esfuerzos mecánicos que no únicamente reducen el diámetro de la arcilla sino que dividen el apilamiento, reduciendo la fuerza necesaria para la intercalación. Es importante hacer notar que la reducción del diámetro de partícula afecta al control de las propiedades de barrera, pero que puede no ser esencial para otras propiedades. Una vez obtenida la arcilla intercalada se necesita prevenir un reestructuramiento, por lo que es deseable que el intercalante este unido a la superficie de la arcilla.

Varias rutas se han utilizado para intercalar arcillas. Las principales han sido utilizando:

- El hinchamiento natural por agua.
- Cationes orgánicos de amonio, fosfonio o sulfonio.
- Monómeros u oligómeros.
- Compuestos inorgánicos que forman apilamientos entre capas
- Métodos de intercalación en fundido.

### 3.2.1 INTERCALACIÓN POR AGUA.

Como se mencionó anteriormente, una de las características de las arcillas es que al ponerlas en contacto con agua pueden hincharse. Las arcillas de tipo montmorillonita y algunas de tipo vermiculita se expanden fácilmente.

En un principio la arcilla se encuentra en un estado deshidratado, con algunos iones de sodio ( $\text{Na}^+$ ), potasio ( $\text{K}^+$ ) o calcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) adsorbidos en el espacio interlaminar. Las cargas negativas en las arcillas se acumulan en las superficies planas de las laminillas, mientras que los bordes acumulan cargas positivas. Al ponerse en contacto con la arcilla, las moléculas de agua son atraídas fuertemente hacia las superficies planas. Las moléculas de agua se hacen más polares atrayendo a otras moléculas de agua. La carga negativa en la superficie de las laminillas se incrementa conforme las moléculas de agua interaccionan unas con otras aumentando su polarización. Llega un momento en que la carga superficial es tal que las láminas se repelen entre si separándose unas de otras, por lo que el espacio interlaminar se expande ocasionando el hinchamiento característico de las arcillas. Las moléculas de agua continúan llenando el espacio interlaminar, neutralizando parcialmente las superficies expuestas y manteniendo las láminas apartadas unas de otras. Este proceso se muestra en la Figura 26, en donde se observa que la distancia interlaminar aumenta con el contenido de agua. Este proceso es reversible, es decir, si el agua es eliminada mediante algún proceso de secado se origina la contracción de la galería de láminas de la arcilla.

Las láminas pueden separarse mediante una agitación vigorosa de la suspensión, pero tienden a juntarse nuevamente si se suspenden los esfuerzos mecánicos. Este efecto se debe a que se mantiene la fuerza electrostática que las atrae.

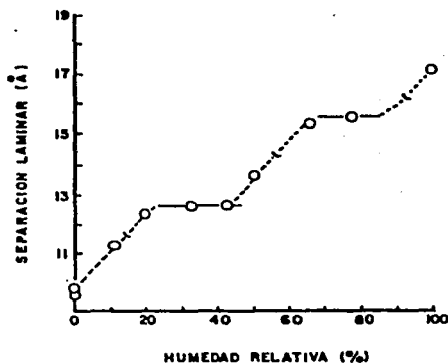


Fig. 26 Expansión de la arcilla debido al contenido de agua. [28]

### 3.2.2 INTERCALACIÓN POR CATIONES ORGÁNICOS.

Los cambios de propiedades que pueden producirse por la intercalación de especies orgánicas en el espacio interlaminar son variados. Por ejemplo, las propiedades tixotrópicas mejoran y dan origen a formulas diversas de pinturas o de cosméticos.

La intercalación de especies orgánicas como hidrocarburos en el espacio interlaminar se realiza de manera muy fácil. Uno de los sistemas más estudiados es el compuesto por arcilla y derivados orgánicos del amonio y fosfonio.

Este método ha sido el preferido por 60 años. Los cationes de amonio cuaternario son los principales intercalantes [76].

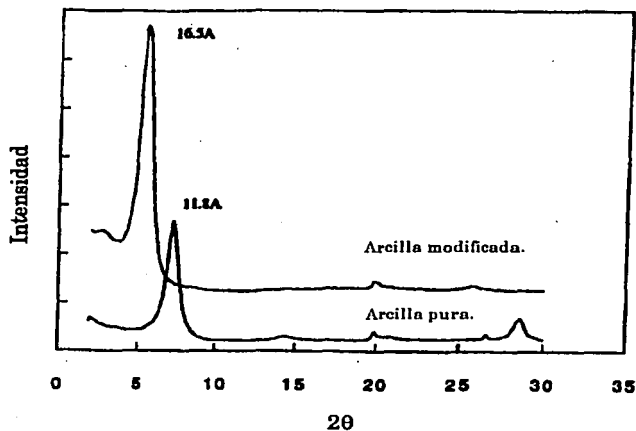


Fig. 27 Diffractograma de rayos X de Na-montmorillonita y montmorillonita modificada con un ion de alquilamonio. [177]

Aprovechando la capacidad de intercambio iónico que poseen las arcillas, es fácil el intercambio de los iones interlaminares por iones de amonio. Así, en este caso, la Na-MMT puede sufrir un intercambio iónico con  $RNH_3^+Cl^-$  para producir MMT modificada. En la Figura 27 se observa que al intercambiar los cationes de la arcilla, por los cationes de alquilamonio, se incrementa el espacio interlaminar.

El proceso de intercalación es un proceso de equilibrio químico lento:



La intercalación en medio acuoso a temperaturas de 80 °C toma de 5 min. [69] a 1 hora [70] y en medio no acuoso (triethyl fosfato) puede tardar hasta 15 días [71].

Se ha descubierto que las moléculas orgánicas se acomodan entre las láminas de la arcilla produciendo un efecto de expansión que varía según dos factores principales :

- a) El tamaño de la cadena orgánica (o el número de átomos de carbono) y la capacidad de intercambio iónico.
- b) La carga eléctrica de las láminas.

Se ha encontrado en algunos informes, que el espacio interlaminar de arcillas intercalas con sales de alquilamonio depende de la longitud de los radicales alquilo, así como de la capacidad de intercambio iónico, como se muestra en la Figura 28 [98]. Además, utilizando espectroscopias de  $^{29}\text{Si}$  y  $^{13}\text{C}$  se ha determinado que para arcillas como la caolinita, el espacio basal se incrementa en 0.255 nm por átomo de carbono. (Figura 29)

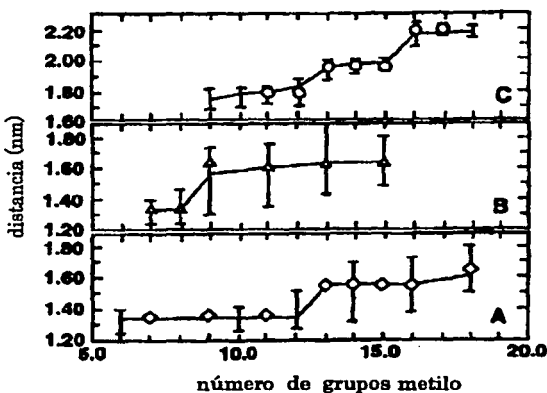


Fig. 28 Valores experimentales (barras verticales) y simulados (símbolos) del espaciamiento de láminas de silicatos intercalados con iones alquilamonio a tres diferentes capacidades de intercambio catiónico (CEC): (A) SWy2-mmt, CEC=0.8meq/g; (B) AMS-mmt (Nanocor), CEC= 1.0meq/g; (C) fluorohectorita (Dow-Corning), CEC= 1.5 meq/g. [225]

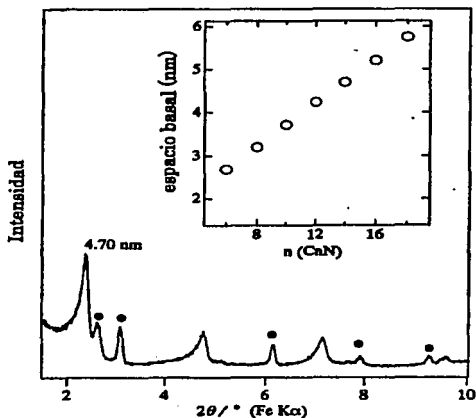


Fig. 29 Patrón de XRD para una caolinita intercalada con iones alquilamonio. Mostrando una variación en el espaciamento de acuerdo al número de carbonos de la cadena del ion. [54]

La Tabla VIII muestra el espaciamento entre láminas, el cual se promueve al intercalar los iones alquilamonio y al intercalar el monómero. En esta tabla podemos observar que el espacio interlaminar se incrementa al aumentar la longitud de la cadena alquíllica, es decir, al aumentar la cantidad de grupos metilenos en la cadena.

TABLA VIII. Espaciamento basal (A) de Montmorillonita intercambiada con iones alquilamonio. [33]

Tipo de Cation Intercalado.	Orientación Inicial de la Cadena del Cation.	Espaciamento de la arcilla. *	Intercalación del monómero. (epoxi)	Valor Calculado.
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3 \text{NH}_3^+$	<i>monocapa</i>	13.5	16.5	19.6
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7 \text{NH}_3^+$	<i>monocapa</i>	13.8	27.2	24.7
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9 \text{NH}_3^+$	<i>monocapa</i>	13.8	30.0	27.2
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11} \text{NH}_3^+$	<i>bicapa</i>	15.6	31.9	29.8
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15} \text{NH}_3^+$	<i>bicapa</i>	17.6	34.1	34.9
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17} \text{NH}_3^+$	<i>bicapa</i>	18.0	36.7	37.4

\*Arcilla intercalada con el ion alquilamonio y secada con aire caliente.

También se han diseñado modelos simples de intercalación, como se muestran en la Figura 30. El modelo fue hecho en base a modelamiento molecular y mediciones de FTIR [60].

El efecto de la carga eléctrica de las láminas se ilustra en la Figura 31, en la cual se muestra la expansión del edificio laminar de una arcilla al ser intercalada con una molécula orgánica que contiene el mismo número de átomos de carbono. La posición de la molécula varía según la carga laminar de la arcilla, es decir, cuando la carga es baja la molécula orgánica se acomoda paralelamente a las láminas de la estructura, mientras que si se incrementa la densidad de carga entonces la cadena comienza a levantarse hasta llegar al caso extremo en que se coloca perpendicularmente a las láminas. Esta última situación es idónea en cuanto a estabilidad se refiere, ya que en esta posición la molécula forma enlaces por los dos extremos mediante los átomos de hidrógeno del grupo NH y los átomos de oxígeno que se encuentran en los anillos de seis miembros de la capa tetraédrica de la arcilla. Lo anterior, nos permite explicar como la intercalación de compuestos de gran tamaño induce solo una pequeña variación de la distancia interlaminar, mientras que otras provoca variaciones importantes que no siempre corresponden a su tamaño y configuración.

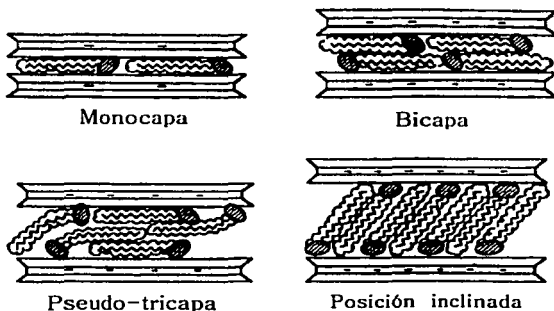


Fig. 30 Conformación que adquieren las cadenas alquílicas entre las láminas de silicato. [38]



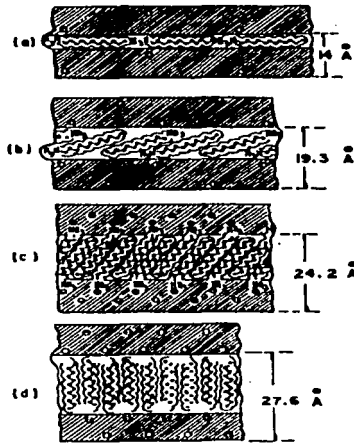


Fig. 31 Orientación de las moléculas orgánicas en función de la carga eléctrica creciente. [28]

Una de las primeras aplicaciones de las arcillas organofílicas fue como agente espesante de líquidos de baja viscosidad. Tales gelantes debían de tener una buena dispersabilidad en sistemas acuosos u orgánicos. Debido al carácter hidrofílico de las arcillas, el desarrollo de gelantes para solventes orgánicos y soluciones era mucho más que un reto.

Además, para minimizar la cantidad de arcilla necesaria para obtener los efectos deseados, dos condiciones tenían que cumplirse: a) que la arcilla tuviera la relación diámetro o longitud/espesor lo más grande posible y b) que la arcilla modificada debía ser miscible con la matriz líquida. En otras palabras, la arcilla tenía que ser exfoliada.

Considerando lo anterior, en 1978 se patentó (NL Industries) el proceso de preparación de una arcilla utilizando una grasa hidrogenada de metil- bencil-dialquil amonio. Esta grasa natural era obtenida de aceites de maíz, soya, algodón o de aceites

y grasas animales. Esta arcilla intercalada se utilizó como aditivo en grasas lubricantes, lodos base aceite, pinturas base aceite, removedores de pintura, pinturas, como agente de unión de arenas para fundición, etc. La arcilla intercalada con un cloruro de amonio cuaternario se utilizó para espesar recubrimientos que contenían solventes de baja polaridad (tolueno y xileno), pero para solventes polares (DMF, metanol y etanol) presentaba baja eficiencia [99].

Como una solución al anterior problema, la compañía Amcol desarrollo (1992) una arcilla organofílica intercalando iones hidroxipolioxietilnalquil-amonio. Esta arcilla ha sido utilizada como gelante en la producción de recubrimientos, productos plásticos, películas, adhesivos, etc [100]. También patenta una arcilla modificada con sales de amonio cuaternario que puede ser utilizada con solventes parcialmente aromáticos (1978) [101].

Poco tiempo después, NL industries intercala en sus arcillas cationes de sales de amonio, fosfonio, sulfonio y sus mezclas. Postula que como anión orgánico pueden ser usado cualquier grupo que provea el anión en hidrólisis como los ácidos anhídridos, incluyendo anhídrido acético, anhídrido maléico y anhídrido ftálico [102].

Es la compañía Southern Clay products Inc, la primera que reporta mejoras en la intercalación por el efecto de someter a la arcilla a una molienda en húmedo y su posterior extrusión con 25-40% de humedad. Este proceso redujo el tamaño de la partícula de 475 nm a 276 nm. De acuerdo al comportamiento exponencial del proceso de difusión, la reducción en el diámetro por la mitad tienen un efecto significativo en el tiempo requerido para que en el centro de la partícula se liberen las placas. Además, el alto esfuerzo cortante ayuda a mover las placas de su apilamiento [103, 103].

Tiempo después, un nuevo método en seco para intercalar arcillas es reportado [105]. Este método no utiliza agua sino que mezcla los componentes en seco a grandes presiones. Para facilitar el proceso se utiliza un agente dispersante. El proceso puede

ser llevado a cabo en lotes o de manera continua. Se determinó que la relación de arcilla al intercalante cuaternario es independiente de la cantidad de agente dispersante. Por ejemplo, para 100 gramos de arcilla la cantidad de agente intercalante es de 40-60 gramos y la relación de agente dispersante, tomando en base el peso de la arcilla-intercalante es de 3-15% en peso. El proceso de manera general se lleva de la siguiente manera: se mezcla la arcilla, la sal cuaternaria y el agente dispersante y se pasa esta mezcla por un dispositivo a altas presiones 3000-8000 psi. El autor reporta que la temperatura debe de mantenerse alrededor de 80°C. El producto es después molido a un tamaño de partícula idóneo para ser usado. El material (10% de órgano-arcilla) primeramente fue utilizado para formular recubrimiento de cables. Dos años después el autor refina su método utilizando una mezcla de dos cationes cuaternarios [106].

Otros compuestos polares orgánicos de bajo peso molecular han sido utilizados para obtener una máxima dispersabilidad e hinchamiento (o gelificación). Tales compuestos son llamados activadores dispersantes polares, ayudas de dispersión o agentes solvatantes. Dentro de estos compuestos se encuentran los organosilanos del tipo  $R_nSiX_{4-n}$ . Donde,  $n$  es de 1 a 3,  $R$  es el radical orgánico que tiene un enlace C-Si y  $X$  es el grupo hidrolizable alcoxi, acriloxi, amino o halógeno [107].

El método de intercalación por iones de alquil amonio o fosfonio es uno de los más empleados para la preparación de nanocompuestos. En este, una vez modificada la arcilla para inducir afinidad con los compuestos orgánicos, es posible dispersarla en la matriz polimérica a fin de obtener un compuesto intercalado o exfoliado (Figura 32).



Fig. 32 Representación esquemática de la intercalación de una arcilla modificada con iones de alquilamonio, por moléculas poliméricas. [32]

### 3.2.3. INTERCALACIÓN POR MONÓMEROS U OLIGÓMEROS.

Amcol Int. Corp. ha publicado varias patentes en este campo donde la arcilla es intercalada con monómeros u oligómeros y alcanza a incrementar el espaciamiento desde 0.5 hasta 10 nm. Estos intercalantes son solubles en agua y tienen grupos hidroxilo, carboxilo, amino, amida, éter y éster. Tales intercalantes tienen la suficiente afinidad por la arcilla y se mantienen unidos a ella sin la necesidad de utilizar agentes de acoplamiento o agentes de hinchamiento, tales como iones amonio o agentes acoplantes silano [91, 92, 108]

Los polímeros solubles en agua preferidos para intercalar arcillas son: polivinil pirrolidona, polivinilalcohol y sus mezclas [108]. Se ha reportado que la relación de pesos del intercalante polimérico al peso de una bentonita debe ser de 1:5-1:3. El espacio entre placas se incrementa en pasos. Cuando la concentración del intercalante contiene menos de 16% en peso, una monocapa es adsorbida entre las capas de la arcilla, incrementando el espacio por 1 nm. Cuando la composición está en el intervalo de 16-35 %, la distancia entre capas se incrementa de 1-1.6 nm. Con 35-55 % en peso, la distancia entre capas se incrementa de 2.0- 2.5 nm, que corresponden a tres capas adsorbidas de intercalante, entre las capas de arcilla. A concentraciones de 55-80% en peso, la distancia entre capas se incrementa 3.0-3.5 nm, que corresponde a 4 ó 5 capas de material adsorbido intercalado. Las capas exfoliadas tienen a las moléculas intercaladas formando un complejo con su superficie. Tales espaciamientos no han sido alcanzados por la intercalación directa de un monómero, oligómero o molécula de polímero, sin la ayuda anterior de un agente adsorbido onium o agente silano de acoplamiento. Este nuevo método permite alcanzar la completa exfoliación más fácilmente. Las composiciones exfoliadas, especialmente las de los geles de altas viscosidades, son particularmente útiles para la dosificación de compuestos activos tales como agentes de oxidación en lociones de pelo, drogas, cosméticos, fluidos de perforación base aceite, pinturas, lubricantes, etc.

Una importante característica de la invención de Arncol es que las composiciones intercaladas pueden ser manufacturadas en forma concentrada, esto es en "master bach" teniendo, por ejemplo, una arcilla intercalada o exfoliada en un intervalo de 20-80% en peso y un disolvente o vehículo en un 20-80%. Otra importante consideración es que la exfoliación no se obtiene si al menos la formulación no contiene 10% en peso de agua. El desarrollo de esta tecnología de intercalación [108], se ha continuado por el evidente registro de patentes [91, 109, 114].

En el año 2000, un novedoso método ha sido reportado [89], y los autores consideran que puede ser aplicado a cualquier polímero. La clave de este método es la adición de 2% en peso de un monómero de epoxi derivado del diglicidil éter de bisfenol A, el EPON 825 de Shell. El procedimiento para la obtención del NCP es el siguiente: una arcilla esmectita intercalada con  $C_{12}$  ó  $C_{16}$ -cloruro de amonio se mezcla con el EPON 825 y se adiciona al polímero en estado fundido a velocidades de mezclado de 40 a 60 rpm durante 10 minutos por dos horas. El epoxi es entonces capaz de hinchar la arcilla tratada (el epoxi solo no podría hincharla), y entonces permitir virtualmente a cualquier monómero o polímero interdiferirse entre la arcilla (ver Figura 33). Sin embargo, como en todo proceso los resultados están en función de las variables y en este caso hay que poner énfasis en: el peso molecular del polímero, concentración de epoxi, velocidad y tiempo de mezclado, tipo de ion alquilamonio, entre otras variables.

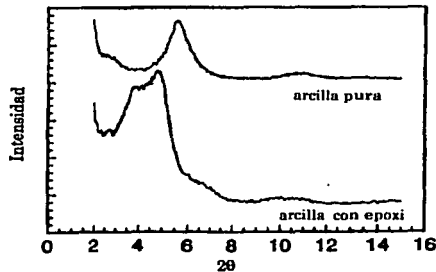


Fig. 33 Patrón de difracción de rayos X para una arcilla pura y una arcilla hinchada con epoxi (con 20% en peso de epoxi). [89]

### 3.2.4 INTERCALANTES INORGÁNICOS.

Los materiales orgánicos son inestables con respecto a la temperatura, así que en algunos casos se ha optado por utilizar materiales inorgánicos, por ejemplo complejos de aluminio. Además del aluminio se ha utilizado el circonio, el cual forma iones complejos en solución por ejemplo  $Zr(OH)_2 \cdot 4H_2O^{8+}$ , que compone unidades tetraméricas. Otros complejos menos comunes se pueden obtener a partir de las sales de titanio, cromo, galio, hierro y zinc.

Estos iones se intercambian dentro del espacio interlaminar y se procede a transformar al precursor del pilar en una especie más estable. La transformación a un pilar más estable de la especie intercalada se logra mediante un tratamiento térmico a temperaturas elevadas, lo cual provoca la descomposición del precursor y la transición hacia una nueva fase inorgánica. La expansión de las láminas aumenta por efecto de la intercalación, pasando de  $9.4 \text{ \AA}$  en el estado deshidratado hasta  $18.8 \text{ \AA}$ , una vez que el material se ha estabilizado. Cuando se utiliza  $ZrOCl_2$  el espacio intercapas alcanza  $2.2 \text{ nm}$  [115]. Un método complementario de expandir la estructura laminar a distancias mayores, se logra mediante la intercalación de especies formadas por distintos cationes metálicos. (Figura 34)

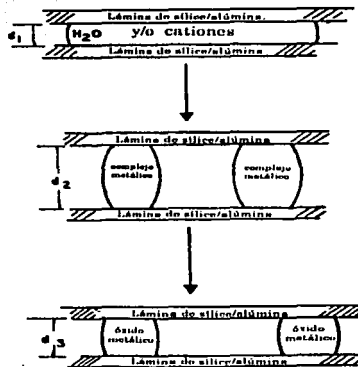


Fig. 34 Etapas sucesivas de la intercalación por compuestos inorgánicos. [28]

Estas arcillas intercaladas son sujetas aun tratamiento térmico, a temperaturas de 600°C, y son principalmente utilizadas en procesos de catálisis, donde la estabilidad térmica es esencial. Comercialmente, Dow es la única compañía que aplica el método de intercalación inorgánica directamente para la producción de nanocompuestos [88].

### 3.3 EXFOLIACIÓN DE ARCILLAS.

Por definición la exfoliación es la acción y efecto de dividir una cosa en láminas, escamas o placas. Particularmente en el campo de nanocompuestos es la transformación de un material intercalado a una dispersión de placas individuales en un líquido, como puede ser un polímero fundido, soluciones acuosas o líquidos orgánicos. En este caso, un sistema se considera exfoliado cuando no hay pico atribuible al espacio basal  $d_{(001)}$  en un espectro de rayos X (XRD). De acuerdo a la literatura esto equivale a la exfoliación de más del 90% de la arcilla intercalada dispersa en partículas que contienen no más de dos capas individuales. Las capas exfoliadas pueden ser distribuidas al azar o formar pequeños apilamientos llamados tactoides.

La exfoliación puede producirse por alguno de los siguientes procesos:

1. Polimerización de un monómero en la presencia de una arcilla modificada. Por ejemplo, caprolactama.
2. Formulación de compuestos poliméricos en fundido con una arcilla modificada
3. Suspensiones exfoliadas, por medio de ultrasonido, de arcillas modificadas en líquidos polares de bajo peso molecular (en general se utiliza agua), seguido de su polimerización o formulación en fundido.
4. Condiciones del proceso de extrusión.
5. Otros métodos.

En la física de los sistemas cargados la medición de las partículas dispersas es muy importante. Los factores críticos son: la forma, la relación diámetro/espesor y la concentración. Las partículas con relaciones de diámetro/espesor grandes son más eficientes que las que tienen esta relación baja. La necesidad de una alta concentración de partículas en un compuesto disminuye conforme se incrementa la relación diámetro/espesor. Sin embargo, para nanocompuestos hay otro factor que considerar, la alta energía de superficie de las nanopartículas. Para darse cuenta de la importancia de esto, basta decir que los coeficientes de tensión superficial de los sólidos están en el intervalo de los 500-2000mN/m, mientras que las de los líquidos, incluyendo agua van de los 20-70 mN/m. Como se observa, las interacciones sólido-sólido son cerca de 100 veces más fuertes que las de líquido-líquido. Debido a esto, la movilidad de las moléculas adsorbidas se ve restringida [117]. La inmovilización de estas capas causa que la viscosidad del fundido se incremente [126] (Figura 35). Sin embargo, no en todos los sistemas polímero-arcilla ocurre este fenómeno. Por ejemplo, en el nanocompuesto PET-arcilla la viscosidad del fundido disminuye cuando se utiliza de 1% a 2% de arcilla en peso. Debido a lo anterior, la tendencia comercial es utilizar la menor cantidad de nanopartículas (2 % en peso o 0.7% en volumen), sin embargo aún a mínimas cantidades el mejoramiento en propiedades mecánicas es impresionante, como se muestra para PA-6 [127].

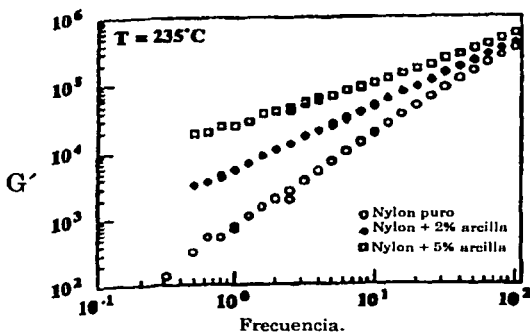


Fig. 35 Gráfica del cambio en la viscosidad para un nanocompuesto de Nylon conteniendo 2% y 5% de arcilla, comparado con el polímero puro. [117]



Ambos factores, la alta relación diámetro/espesor y el tamaño de partícula hacen que sea necesaria una adecuada exfoliación. La eficiencia de un nanocompuesto está basada en la uniformidad de la dispersión de las placas a través de la matriz. Por lo tanto, para algunas aplicaciones la eficiencia también depende del alineamiento de las placas, el cual será más fácil de conseguir cuanto más grande sea la relación diámetro/espesor. Por otro lado, la inmovilización molecular por la alta energía de superficie de la arcilla afecta la cinética de cristalización de la matriz polimérica, ya que los nanocompuestos son conocidos por su alto módulo, esfuerzo y deflexión a la temperatura. En polímeros de matriz cristalizable, la arcilla promueve una mayor cristalinidad, lo cual genera un mejoramiento en la resistencia a la humedad y disolventes, pero frecuentemente va acompañado de una reducción en la resistencia al impacto. Sin embargo, se ha reportado (PA-6) que la fragilidad de la matriz cristalizable puede ser modificada optimizando las temperaturas de proceso y composición de los ingredientes reactivos [57].

De acuerdo a algunas investigaciones realizadas, la técnica de procesamiento idónea para la producción de NCP es el proceso de extrusión. En éste, la obtención de una exfoliación completa y una dispersión homogénea de las partículas de arcilla en la matriz polimérica, depende del grado del esfuerzo a corte alcanzado en el proceso.



Fig. 36 Ejemplos de tipos de husillos utilizados en un proceso de extrusión; un husillo en el lado izquierdo y doble husillo en el derecho. [72]

En la Figura 36 se ilustran algunos de los tipos de husillos utilizados en el proceso de extrusión. Como se observa en la Figura 37, el patrón de difracción de rayos X

indica que el grado de exfoliación va aumentando conforme el corte se incrementa, hasta lograr un material totalmente exfoliado. Las morfologías de los materiales con mayor y menor grado de exfoliación dependen del proceso de extrusión y se muestran en la Figura 38.

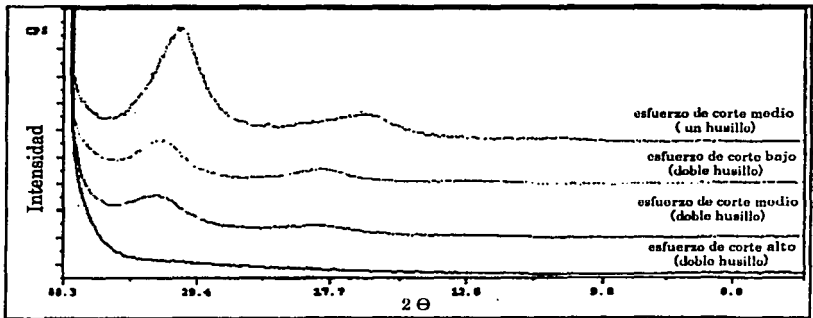
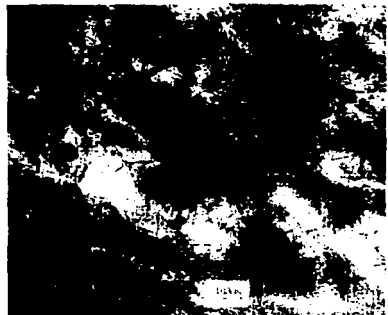


Fig. 37 Patrón de difracción de rayos X de nanocompuestos sometidos a distintos procesos de extrusión, obteniéndose diferentes grados de exfoliación. [72]



(a)



(b)

Fig. 38 TEM de nanocompuestos con distintos grados de dispersión, utilizando distintos tipos de corte en el proceso de extrusión, a la izquierda se observa un compuesto intercalado (a) y a la derecha un compuesto exfoliado (b). [72]

### 3.4 PRINCIPALES PROPIEDADES DE NCPs.

Como se ha mencionado anteriormente los NCPs son una clase emergente de los plásticos cargados, los cuales son utilizados ampliamente en la industria. Las mejoras obtenidas del polímero con la adición de arcillas son significativas y repercuten en las propiedades mecánicas, térmicas, de barrera y de retardancia a la flama. Actualmente los NCPs apenas están saliendo al mercado y la tendencia es de un crecimiento rápido, debido a que pueden ser utilizados directamente en el sector automotriz (componentes del sistema de gasolina, tanques de gasolina, puertas, consolas., etc), en la industria del embalaje (contenedores, películas para alimentos, empaquetamiento), artículos para el hogar, industria de la construcción, industria eléctrica y electrónica, herramientas, etc. Potencialmente los NCPs pueden ser producidos con cualquier termoplástico o termofijo.

#### 3.4.1 PROPIEDADES MECÁNICAS.

En la actualidad la mayoría de los polímeros se emplean con cargas o rellenos, para mejorar la resistencia mecánica y reducir el costo de los productos. Un relleno o refuerzo se define como un material relativamente inerte que se incorpora al polímero para modificar su resistencia mecánica, estabilidad, propiedades de uso y para reducir su precio. Un material reforzado es un polímero con propiedades de resistencia muy superiores a las de la resina básica. Desde hace mucho tiempo se han empleado una cantidad de cargas como el aserrín, la celulosa, el almidón, tierra de diatomáceas. Destacan también la fibra de vidrio y los silicatos naturales y sintéticos.

Incorporando la nanotecnología es posible obtener aún mayores mejoras que las que se obtienen utilizando fibra de vidrio o cargas minerales como refuerzos. Como se muestra en la Figura 39 y el la Tabla IX las propiedades de los nanocompuestos son superiores a las presentadas por los compuestos reforzados con rellenos convencionales.

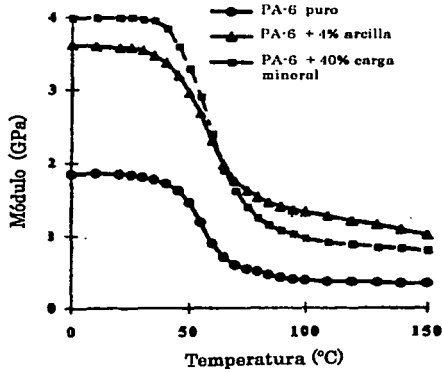


Fig. 39 Gráfica del análisis termomecánico de un nanocompuesto (PA-6+4% arcilla) *triángulos*, comparándolo con un material cargado (PA-6+40% de carga mineral) *cuadros*, y el polímero puro (PA-6), *círculos*. Mostrando que el nanocompuesto presenta un mayor módulo. [74]

TABLA IX. Comparación de las propiedades de PA-6/NC contra un material cargado de Nylon-6. [74]

	PA-6	PA-6/NC (4% arcilla)	PA-6 + 40% carga mineral.	PA-6/NC + 15% fibra de vidrio.	PA-6 + 25% de carga mineral+15% fibra de vidrio.
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	1.1	1.14	1.49	1.24	1.48
Módulo de flexión (Gpa) <i>seco</i> .	2.4	4.7	4.8	7.9	7.6
Módulo de flexión (Gpa) <i>en equilibrio a 50% RH.</i>		2.9	2.2	4.7	3.7
Esfuerzo a la flexión (MPa) <i>seco</i> .		152	138	180	178
Esfuerzo a la flexión (MPa) <i>en equilibrio a 50%RH.</i>		100	63	130	116
Elongación a la fractura (%) <i>seco</i> .	12	5	4	4	4
Elongación a la fractura (%) <i>en equilibrio a 50%RH.</i>		200	24	5	5
HDT 1.8 MPa (°C)	57	130	120	195	195
Prueba de Impacto Izod (J/m)	38	38	38	52	49

En la preparación de nanocompuestos se aprovechan dos características que presentan las partículas formadas por placas de silicatos. La primera es la habilidad de poder modificar la superficie química a través de reacciones de intercambio con cationes orgánicos e inorgánicos, y la segunda, el hecho de que las partículas de silicato pueden ser dispersadas en capas individuales, con espesores de aproximadamente un nanómetro. Esta última característica es un factor determinante en el incremento de las propiedades, es decir, no se obtienen las mismas propiedades aunque se utilice el mismo tipo de arcilla en el mismo tipo de polímero si no se logra una delaminación de la arcilla y su completa dispersión en la matriz polimérica. Esto se puede distinguir en la Tabla X donde se comparan las propiedades de un nanocompuesto de Nylon-6 con un compuesto convencional en el que las partículas están en escala micrométrica, preparados con la misma arcilla. Se observa que las propiedades del nanocompuesto en general son mejores que las del compuesto convencional. La gran superficie que presenta la nanopartícula comparada con el volumen le permite una gran eficiencia de reforzamiento; por ejemplo, incremento en los módulos, en el esfuerzo a tensión y la temperatura de deflexión a alta temperatura.

En matrices poliméricas cristalizables, las placas de la arcilla provocan una más rápida y más alta cristalinidad, resultando en un incremento de la resistencia a disolventes y humedad. Los nanocompuestos presentan buena procesabilidad y un mejor ciclo de moldeo, baja densidad y mejoramientos en las propiedades mecánicas.

TABLA X. Comparación de las propiedades térmicas y mecánicas de un polímero respecto a su microcompuesto y nanocompuesto. [38]

Tipo de Compuesto	Cantidad de arcilla (% en peso)	Esfuerzo a tensión (MPa)	Módulo de tensión (GPa)	Impacto (kJ/m <sup>2</sup> )	HDT (°C) (18.5 kg/cm <sup>2</sup> )
Nanocompuesto Exfoliado	4.2	107	2.1	2.8	145
Microcompuesto	5.0	61	1.0	2.2	89
Polímero puro	0	69	1.1	2.3	65

### 3.4.2 PROPIEDADES DE BARRERA.

Las propiedades de barrera son muy importantes sobre todo en el sector de envase y empaque, donde se necesita impedir el paso de algunos gases, como oxígeno, nitrógeno o  $\text{CO}_2$ .

Los nanocompuestos debido a su estructura de láminas de silicato dispersas en la matriz polimérica, hacen posible una reducción en la permeabilidad. Tres aspectos importantes deben ser tomados en consideración para la obtención de este efecto: la dispersión de las placas debe estar orientada en el sentido del flujo del material, la relación de longitud/espesor de las placas y el tipo de arcilla, y por último la reducción del volumen libre. [75].

En las Figuras 40 y 41 se muestran los resultados de la permeabilidad al vapor de agua de una poliimida (PI) reforzada con 2% de arcilla intercalada (como función de la relación de dimensiones). La línea sólida fue calculada con el modelo de tortuosidad de la Figura 42. [70].

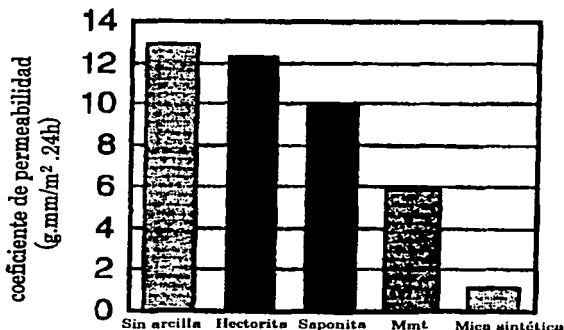


Fig. 40 La reducción del coeficiente de permeabilidad relativa depende del tamaño de la arcilla. El sistema es un nanocompuesto de poliimida-arcilla en vapor de agua. Cada compuesto contiene 2% de contenido de arcilla y la relación de volumen para la hectorita, saponita, montmorillonita y mica sintética son 46,165,218 y1230 respectivamente. [38]

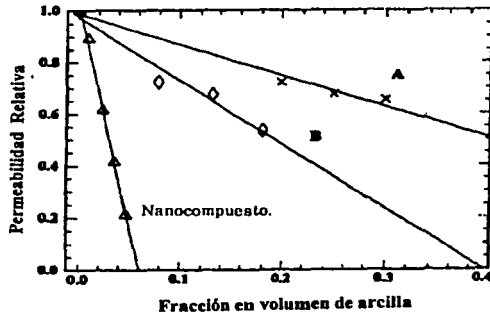
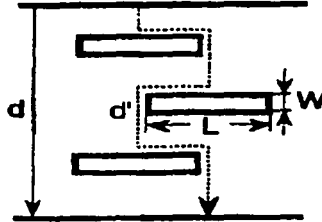
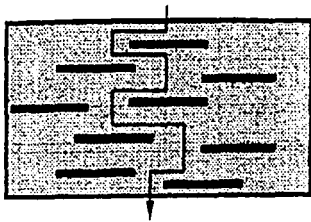


Fig. 41 Permeabilidad relativa  $P_c/P_o$  como función del contenido de silicato, para un nanocompuesto de policaprolactona, y compuestos convencionales con cargas de silicato (A y B).



Patrón de difusión de un gas.

- $d' = d + d L Vf / 2 W$
- $d'$ : espesor de la lámina + espacio interlamina.
- $L$ : longitud de la lámina.
- $W$ : anchura de la lámina.
- $Vf$ : fracción volumen de la arcilla.

Factor de tortuosidad.

$$t = d' / d$$

$$= 1 + L Vf / 2W$$

Coefficiente de permeabilidad.

$$P_c = P_p / t$$

$$= P_p / (1 + L Vf / 2W)$$

$P_p$ : coeficiente de permeabilidad de una matriz polimérica.

Fig. 42 Modelo propuesto para el patrón de difusión en zigzag en un nanocompuesto exfoliado polímero-arcilla cuando se usa para barrera a los gases.[38]

El coeficiente de permeabilidad relativa se calcula como:

$$P_R = d / d' = (1 + pf / 2)^{-1}$$

donde  $f$  es la fracción volumen de placas y  $p$  es la relación longitud/ espesor,

$$p = L / e.$$

### 3.4.3 PROPIEDADES TÉRMICAS Y RESISTENCIA A LA FLAMA.

Durante el desarrollo experimental de nanocompuestos se encontró un aspecto que no era del todo obvio, un extraordinario mejoramiento en la resistencia a la flama. En 1965 se reportó que la presencia de MMT incrementaba la temperatura de descomposición térmica del PMMA en 40-50°C [118]. Resultados similares se reportaron 30 años más tarde para el polidimetilsiloxano (PDMS) y arcilla montmorillonita [119].

Debido a que muchos polímeros se utilizan como materiales para tiendas de campaña, ropa, tejidos, etc, es fundamental que tengan una buena resistencia a la flama. Los nanocompuestos preparados a partir de polímeros y arcillas son materiales que en la mayoría de los casos han mejorado las propiedades térmicas. Además, todos los sistemas nanocompuestos reportados han presentado propiedades de retardancia a la flama. Los compuestos delaminados e intercalados mejoran algunas de las propiedades físicas, aunque aún no se ha determinado cual de las dos estructuras presenta las mejores propiedades de retardancia de flama. En un nanocompuesto de PEI, como se muestra en la Figura 43, es el intercalado el que presenta mejores propiedades térmicas. Sin embargo, se han encontrado nanocompuestos convencionales y exfoliados que han mejorado dichas propiedades.

La caracterización de las propiedades de flamabilidad de una variedad de nanocompuestos de polímeros con arcillas, se han determinado utilizando un calorímetro de cono. Este calorímetro mide propiedades relevantes como el índice de liberación de calor (heat release rate, HRR) y producción de monóxido de carbono, entre otras.



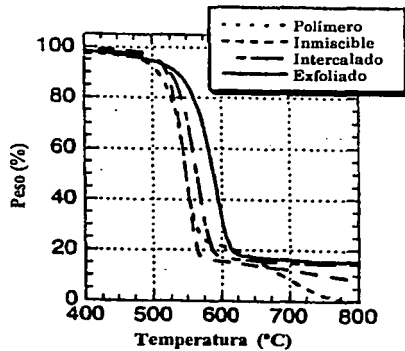


Fig. 43 Análisis termo gravimétrico de PEI y sus respectivos nanocompuestos intercalado y exfoliado (con 10% de arcilla). [122]

Una combustión incompleta se refleja en un calor de combustión específico bajo ( $H_c$ ) y en una alta producción de CO. El primer parámetro responsable del decremento del HRR de un nanocompuesto es el índice de pérdida de masa (Mass loss rate, MLR) durante la combustión. El MLR de un nanocompuesto se reduce significativamente. La Figura 44 muestra las curvas de MLR y HRR para un nanocompuesto de Nylon-6 y Nylon-6 puro. La curva de MLR se parece mucho a la de HRR, lo que indica que la reducción en el HRR para el nanocompuesto se debe a la reducción de pérdida de masa y, por ende, a la disminución del índice de suministro de combustible de la fase gaseosa.

Cada uno de los nanocompuestos termoplásticos que se han analizado por este método presentan un comportamiento semejante al del Nylon-6. También se descubrió que cuando el MLR de un NCP de Nylon-6 disminuye, en comparación con el polímero puro, la superficie del nanocompuesto se encuentra alrededor del 50% carbonizada, formando una capa aislante. Este experimento mostró que es la formación de esta capa lo que mantiene al MLR y controla la flamabilidad. En la Tabla XI se muestran algunos datos obtenidos con el calorímetro de cono de algunos polímeros y NCPs.

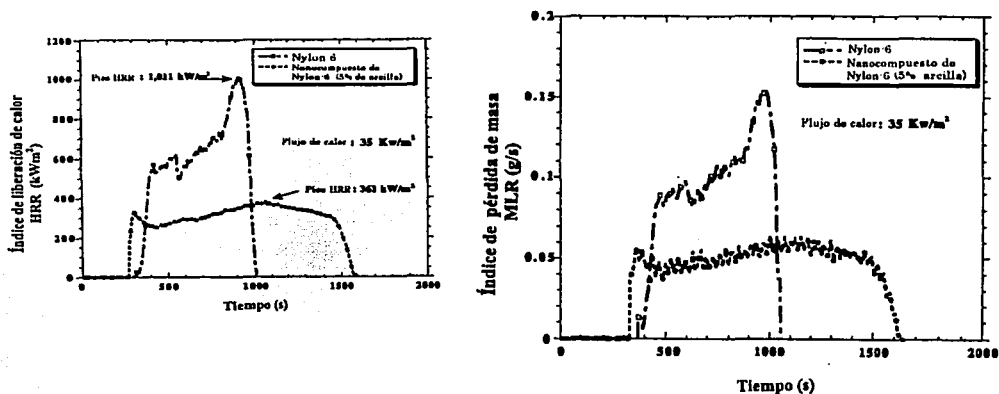


Fig. 44 Datos del índice de pérdida de masa para el Nylon-6, y para el nanocompuesto de Nylon-6 (5% de arcilla), derecha; en comparación con el índice de liberación de calor para el mismo nanocompuesto, izquierda. [122]

TABLA XI. Datos obtenidos del calorímetro de cono. Flujo de calor 35kW/m<sup>2</sup>. Hc, calor de combustión, HRR índice de liberación de calor; índice de pérdida de calor y área de extinción específica (SEA) y producción de CO. [123]

Muestra (estructura)	HRR (Δ%) (kW/m <sup>2</sup> )	Hc (MJ/kg)	SEA (m <sup>2</sup> /kg)	Producción de CO. (kg/kg)
Nylon-6	1010	27	197	0.01
Nanocompuesto de Nylon-6 2% delaminado	686 (32%)	27	271	0.01
Nanocompuesto de Nylon-6 5% delaminado	378 (63%)	27	296	0.02
Nylon-12	1710	40	387	0.02
Nanocompuesto de Nylon-12 2% delaminado	1060 (38%)	40	435	0.02
PS	1120	29	1460	0.09
PS mezcla de silicato. 3% inmiscible.	1080	29	1840	0.09
Nanocompuesto PS 3% intercalado	567 (48%)	27	1730	0.08
PS/ Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 30%	491 (56%)	11	2580	0.14
PP	1525	39	704	0.02
Nanocompuesto PP 2% intercalado	450 (70%)	44	1028	0.02

Una evidencia adicional de la retardancia a la flama son los análisis por microscopía de transmisión electrónica (TEM) y XRD de la combustión del nanocompuesto. En la Figura 45 se muestra una estructura de silicato multilaminar. Obsérvese que aún después de la combustión las láminas de 1nm de espesor forman un arreglo. Esta estructura de láminas de silicato actúan como un excelente aislante y barrera de transporte de masa, limitando el escape de productos volátiles generados durante la descomposición del nanocompuesto.

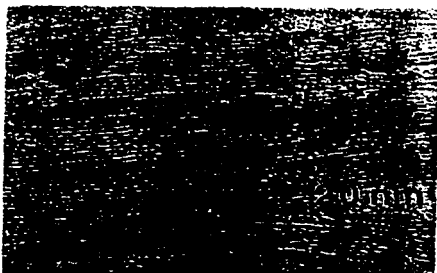


Fig. 45 TEM de una sección de un nanocompuesto de Nylon-6, que fue sometido a una combustión, formándose una pequeña capa de carbón, que sirve como aislante y barrera de transporte de masa.

Por lo anterior, a partir de 1997 se llamó a los nanocompuestos “los nuevos y revolucionarios retardantes de flama”.

En este mismo año, un modelo matemático es propuesto para tratar de explicar este fenómeno en el sistema grafito-PP [121]. También, en experimentos con gasificación radioactiva se encuentra que la masa perdida por combustión pasa a través de un mínimo. Este hecho se presenta cuando la distancia de las láminas de arcilla en la capa de carbón formado en la combustión es de 1.3nm.[122].

De igual forma, se reporta que la presencia de material exfoliado (mica) no altera la cinética de descomposición térmica de primer orden, sino que el efecto de

retardancia a la flama se relaciona directamente con la formación de una capa de carbón en la superficie de combustión. Los autores postulan que este efecto es general para cualquier tipo de nanocompuesto. Ver Figura 46. [123].

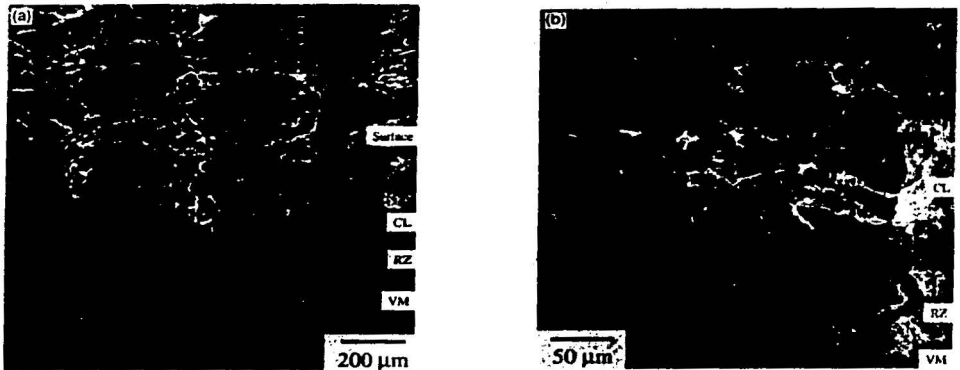


Fig. 46 Micrografía de barrido electrónico de un nanocompuesto sometido a una prueba térmica, mostrando la formación de una capa de carbón, (VM: material virgen, RZ: zona de reacción, CL: capa de carbón) [123]

Otro trabajo que también relaciona lo anterior, demostró que durante la degradación del material una capa de material protector es formado y que debido a esto la difusión de combustible se ve disminuida [124].

Así mismo, nanocompuestos de arcilla que utilizan en su preparación dos sales de amonio y una de fosfonio, se sometieron a un tratamiento térmico a elevadas temperaturas. Se mostró que el nanocompuesto que contiene arcillas intercaladas con sales de fosfonio es más estable térmicamente que los preparados con sales de amonio. Para este compuesto se determinó que la temperatura de degradación se incrementa 50°C y el índice de liberación de calor, así como el índice de pérdida de masa, se reducen del 27 al 58%, dependiendo de la cantidad de arcilla [125].

---

# POLÍMEROS MODIFICADOS CON NANOPARTÍCULAS.

# 4

## 4.1 NANOCOMPUESTOS CON POLIAMIDAS.

El grupo de las poliamidas (PA) generalmente conocido como "Nylon" es una de los más variados. Dependiendo del proceso utilizado para la obtención, así como el tipo de materias primas, se pueden lograr innumerables grados de estos polímeros. Por ejemplo, la poliamida más utilizada comercialmente es la poliamida 6, obtenida por un proceso de adición a partir de caprolactama. Se denomina PA-6 por que la caprolactama contiene 6 átomos de carbono. La poliamida 6/6 se obtiene por un proceso de condensación a partir de una diamina (hexametilendiamina) y de un ácido graso (ácido adípico). Del mismo modo se denomina PA 6/6 por que tanto la diamina como el ácido graso contienen 6 átomos de carbono.

Aunque las poliamidas son materiales con un buen balance de propiedades mecánicas y químicas, se han elaborado desde hace varios años materiales modificados con cargas minerales y fibras de vidrio, lográndose propiedades de resistencia al impacto y técnicas superiores a las convencionales. Las numerosas aplicaciones de las PA incluyen una gran variedad de componentes mecánicos como engranes, bujes, levas e incluso carcasas completas de aparatos de uso rudo. En la industria automotriz se utilizan en tapones para la gasolina, depósitos de aceite, mangueras y cables. En la de empaques para carnes y quesos envasados al alto vacío. Así como en hilados y tejidos en la industria textil, entre otras aplicaciones.

La primera patente de nanocompuestos de poliamida fue otorgada en 1988 a los laboratorios de Toyota Research Corporation [178]. En esta patente, además de describir el método clásico de reforzamiento de polímeros con materiales inorgánicos, trata las cargas con un agente acoplante. Los autores aseguran que el intercambio iónico de la arcilla es esencial ya que los cationes  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  y  $\text{Mg}^+$  no son apropiados. Las capas de filosilicato cargadas negativamente forman enlaces iónicos con los grupos cargados positivamente de los iones amonio ( $-\text{NH}_3^+$ ), trimetilamonio ( $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ ), o cationes que pueden ser expresados como  $-\text{NX}^+$ , en los cuales X es  $\text{H}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ó  $\text{Al}^{3+}$ . El proceso consiste básicamente en poner en contacto la arcilla con un agente hinchante, posteriormente se mezcla la arcilla con monómero de PA ( caprolactama, caprilolactama o dodecanolactama) y un aminoácido (6-amino-n-caprónico o ácido 12-amino-dodecanónico) o una sal (adipato de hexametilendiamina). Por último, se calienta la mezcla hasta la temperatura de polimerización con agitación hasta la dispersión de la mezcla en el monómero.

Esta patente fue mejorada y registrada cinco años después por Ube. Industries y Toyota Research Corporation [169]. La clave de la tecnología de Toyota es el uso de un doble intercalante: el  $\omega$ -amino ácido dodecanónico y la  $\epsilon$ -caprolactama [47].

En 1989, una patente del grupo Toyota describe el desarrollo y modificación de nanocompuestos basados en PA y otros polímeros. La principal desventaja de procesos anteriores era que se requería una gran cantidad de equipo y se tenía una baja eficiencia. Sin embargo, tres aspectos novedosos fueron presentados en esta patente: la intercalación podía ser llevada a cabo en medios no acuosos (etanol, DMF), no se necesitaba secar ni moler la arcilla intercalada y la patente estipulaba que podía ser usada para una variedad de polímeros (PI, PPS, POM, PPE, PC , entre otros) [79].

En un principio son dos las principales rutas para la preparación de nanocompuestos de poliamida. La primera consiste en la polimerización *in situ* del monómero de PA en presencia de un complejo arcilla-ácido aminoalcanónico. La

segunda ruta consiste en fundir la poliamida y agregar un complejo arcilla-ion organoamonio, realizando posteriormente el proceso de extrusión.

El intercalante orgánico juega el papel de agente de dispersión debilitando la adhesión entre láminas y promoviendo la compatibilidad con las cadenas de poliamida por medio de fuertes interacciones polares. Además que el proceso de extrusión favorece la delaminación o exfoliación de la arcilla. En estos compuestos debido al grado de dispersión logrado el módulo de flexión y el HDT de la PA-6 son significativamente mejores, utilizando cantidades menores del 5% en peso de la arcilla.

La gran mayoría de los autores señalan que las propiedades mecánicas y térmicas se mejoran incrementando la cantidad de arcilla, pero siempre utilizando pequeños porcentajes. El HDT se incrementa rápidamente al aumentar la cantidad de arcilla, de 0 a 5%, pero después su aumento es más lento. El módulo a tensión también aumenta rápidamente cuando se agrega una cantidad de arcilla de 0 a 15%. Sin embargo, el esfuerzo al impacto se mantiene prácticamente constante hasta una cantidad de arcilla de alrededor de 17% (Ver Figura 47).

Se cree que la gran área superficial de las láminas de silicato y su afinidad química por las cadenas de poliamida inducen a la nucleación y a un efecto de ordenación laminar. Estos fenómenos incrementan la cristalinidad elevándola hasta el 50%. Esto contrasta con el comportamiento normal de la PA-6 que presenta niveles bajos de cristalinidad (< 18%).

La poliamida es un polímero multicristalino que cristaliza principalmente en dos estructuras: la "α" en donde las cadenas están en una conformación de zig-zag y la "γ" en donde las cadenas forman pequeñas hojas. Generalmente la forma "α" es la más estable, mientras que la forma "γ" es la más cristalina. En el nanocompuesto, aparentemente la arcilla interactúa con las cadenas de poliamida-6 favoreciendo la cristalización de la poliamida en la forma "γ", ya que es la forma predominante

[129,138]. La alta cristalinidad y la presencia de un gran número de delgadas láminas inorgánicas en el compuesto contribuye a que exista un bajo índice de absorción de humedad. Lo anterior se observa en la Figura 48.

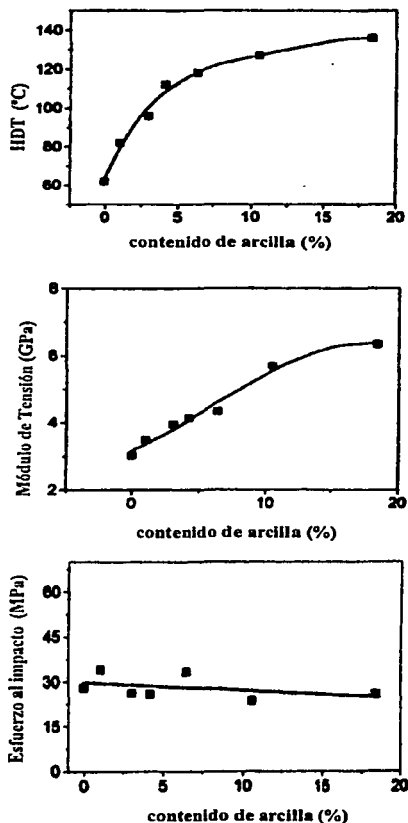


Fig. 47 Propiedades mecánicas y térmicas de un nanocompuesto de Nylon-6, que varían en función de la cantidad de arcilla. HDT (arriba), módulo a tensión (en medio), esfuerzo al impacto (abajo) [128].



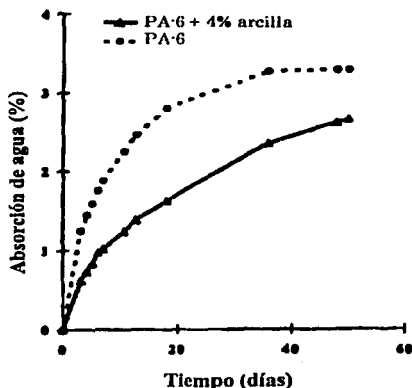


Fig. 48 Absorción de humedad de PA-6/NC, comparado con PA-6 a una humedad relativa del 50%. [74]

El nanocompuesto reduce la absorción de humedad y mejora considerablemente el módulo, tan solo al adicionar 3-4 % en peso de arcilla. Los resultados son mejores que si se agregara el 40% de carga mineral o 10-15% de fibra de vidrio. Esto proporciona una ventaja en densidad, útil para elaborar productos más ligeros. Por ejemplo, partes para automóviles, recubiertas, herramientas, equipos para jardín, teléfonos celulares, etc [74].

En otro estudio se prepararon nanocompuestos de PA cuyas propiedades mecánicas y térmicas se incrementan. Por ejemplo el HDT del nanocompuesto, conteniendo solo el 4% en peso de montmorillonita es de 152°C, que es 87° C más alto que el de Nylon-6 puro. El índice de absorción de agua en este compuesto disminuye el 40%. Las excelentes propiedades mecánicas en estos nanocompuestos pueden considerar su origen en la enorme área superficial y los enlaces iónicos entre el polímero y las láminas de arcilla. Las moléculas de PA tienen como grupos terminales, en la misma proporción,  $\text{NH}_2$  y  $\text{COOH}$ . Sin embargo, se determinó que en

el nanocompuesto existe una mayor concentración de grupos COOH, lo que indica que los grupos  $\text{NH}_2$  corresponden a los grupos  $\text{NH}_3^+$  del nanocompuesto, y que este grupo está enlazado ionicamente a las láminas de silicato (Ver Figura 49). De la misma manera, utilizando cuatro arcillas distintas se demostró que la montmorillonita es la más efectiva en el mejoramiento de las propiedades. Lo anterior se debe a que la montmorillonita forma un enlace más fuerte con el polímero. Esto último se comprobó por medio de  $^{15}\text{N}$ -RMN, donde los átomos de nitrógeno en la montmorillonita aparecen a más bajo campo, es decir, tienen una polarización más positiva e interactúan más fuertemente con las láminas de silicato cargadas negativamente. Es claro que el enlace entre la arcilla y el polímero a nivel molecular promueve mejoras en las propiedades mecánicas de estos materiales. [53] En la Tabla XII se muestra como las propiedades térmicas y mecánicas de los nanocompuestos de Nylon-montmorillonita son mejores que utilizando otras arcillas.

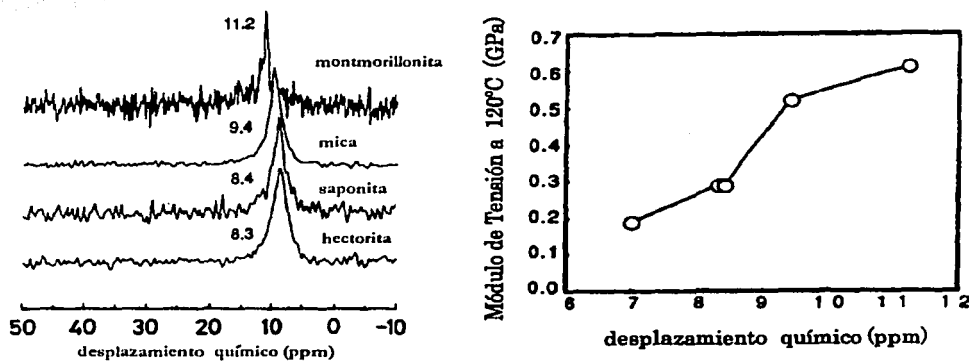


Fig. 49. Relación entre el desplazamiento químico de  $^{15}\text{N}$ -NMR de un compuesto intercalado y módulo de tensión, de nanocompuestos de nylon. [53]

TABLA XII . Propiedades mecánicas y térmicas de nanocompuestos de Nylon-6 preparados con diferentes arcillas. [53]

Propiedades	Tipo de Arcilla.				
	Montmorillonita	Mica	Saponita	Hectorita	Nylon 6
<b>Esfuerzo a la tensión (MPa)</b>					
23°C	97.2	93.1	84.7	89.5	68.6
120°C	32.3	30.2	29.0	26.4	26.6
<b>Elongación (%)</b>					
23°C	7.3	7.2	>100	>100	>100
<b>Módulo de tensión (GPa)</b>					
23°C	1.87	2.02	1.59	1.65	1.11
120°C	0.61	0.52	0.29	0.29	0.19
<b>Temperatura de deflexión (°C)</b>	152	145	107	93	65
<b>Calor de fusión (J/g)</b>	61.1	57.2	51.5	48.4	70.9

Por parte de la compañía Allied Signal también se han reportado importantes desarrollos en la tecnología de producción de nanocompuestos de PA. En contraste con las patentes anteriores, esta nueva invención involucra la exfoliación de la arcilla en un polímero en estado fundido [81]. Enfatiza la formación de la fase "γ" de PA-6 con la arcilla, ya que esta fase es resistente a la reconversión a la fase "α". Los materiales obtenidos muestran un mejoramiento en la rigidez y resistencia al agua mientras que retienen la tenacidad, la brillantez de la superficie y la resistencia a la abrasión.

La arcilla sin tratamiento que contiene cationes de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  no se delamina en polímeros fundidos ya que el espacio entre capas es menor a 0.4 nm y la energía cohesiva es muy fuerte, sin considerar que los cationes metálicos producen interacciones repulsivas con el polímero fundido. Por las razones anteriores, la arcilla debe primero ser intercalada para incrementar la distancia intercapas a más de 1.5 nm. El agente intercalante puede ser una molécula orgánica neutral o una especie iónica capaz de intercambiarse con los cationes que están entre las capas, y de suficiente tamaño para incrementar el espacio entre capas, requerido para una posterior exfoliación. Las especies iónicas incluyen  $\text{NH}_3 \text{R}^+$ ,  $\text{NH}_2 \text{R}^+$ ,  $\text{NHR}^+$ ,  $\text{R}^2 \text{R}^+$ ,  $\text{NR}^+$

$R^2 R^3 R^{4+}$ , donde  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  pueden ser el mismo o diferente sustituyente orgánico.

Para facilitar la delaminación y prevenir la reestructuración de las capas de arcilla éstas deben ser compatibles con el polímero. Los agentes de compatibilización constan de una porción que se une a la superficie de la arcilla y otra que interactúa favorablemente con el polímero. La compatibilización permite mejorar la dispersión de las placas y tener una alta proporción de placas delaminadas con espesores menores a 5.0 nm.

Esta misma compañía (Allied Signal) revisa su proceso anterior y reporta mejoras que involucran el tratamiento de arcillas con organosilanos, organotitanatos y organo zirconatos; así como también propone la utilización de un precursor (monómero mas arcilla intercalada compatible) en la polimerización [ 82 ]. Así, esta compañía cubre la tecnología de exfoliación en fundido y el método de polimerización. La clave, según ellos es el uso de silanos específicos que unen a la arcilla y al polímero.

En estudios más recientes, Amcol ha patentado el sistema PA (80%)-Na-MMT el cual fue mezclado bajo atmósfera de nitrógeno [112]. También, NCPs de PA-6/arcilla modificada ha sido producidos [128] y membranas porosas a partir de nanocompuestos de poliamida han sido obtenidas [167].

Southern Clay Products, Inc., ha preparado nanocompuestos a base de arcillas modificadas *cloiste*®. Estas arcillas presenta un área superficial de 750 m<sup>2</sup>/ g, y una gran relación diámetro-espesor (de 200 a 1000). Se lograron incrementos en retardancia a la flama, en el módulo, en las propiedades de barrera y en la estabilidad dimensional. El material es un termoplástico reciclable, con un aumento en la claridad, un incremento en HDT y con baja densidad. Algunas de las propiedades anteriores se ilustran en las Figuras 50 Y 51. También se presenta una comparación entre las propiedades de un nanocompuesto de Nylon-6 y el Nylon-6 puro en la Tabla XIII.

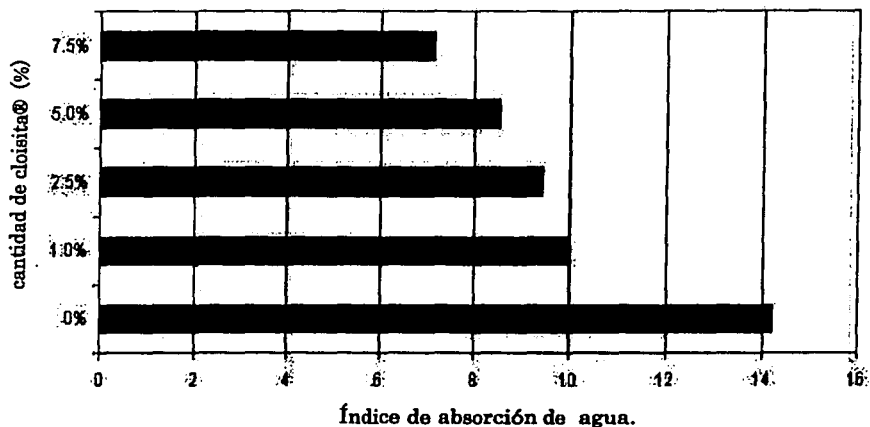


Fig. 50. Índice de absorción de vapor de agua en función de la cantidad de arcilla. [73]

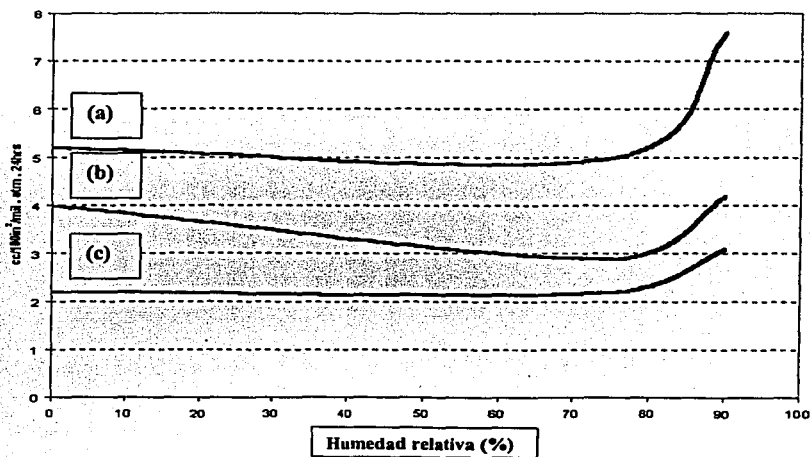


Fig. 51 Efecto del índice de permeación a gases como el O<sub>2</sub>, con respecto a la humedad relativa: (a) Nylon puro, (b) Nylon con 2.5% de arcilla y (c) Nylon con 7.5% de arcilla. Se observa que el Nylon con un mayor contenido de arcilla es menos permeable. [73]

TABLA XIII. Propiedades de nanocompuesto de Nylon 6 con cloisita. [73]

	Nylon 6	Nanocompuesto con 5% de cloisita
Esfuerzo a Tensión (MPa)	82	101
Módulo de Tensión (MPa)	2756	4657
Módulo de Flexión (MPa)	2431	3780
Impacto Izod (J/m)	38	27
HDT (°C)	57	96
Elongación (%)	12	8

El enriquecimiento de material inorgánico en la matriz y la correspondiente intercalación de láminas de silicato en la superficie, hace posible crear un recubrimiento en el nanocompuesto que retarda significativamente la penetración de oxígeno, de este modo se mejora la permanencia del material ante un ambiente agresivamente oxidativo [150].

Como se ha enunciado, otro aspecto importante en este tipo de nanocompuestos es la flamabilidad. Por esto se investigó el compuesto de PA-6/arcilla, utilizado como fibra textil. Este compuesto se preparó por mezclado en estado fundido (melt blending) adquiriéndose una estructura exfoliada, y posteriormente fue procesado vía "melt spinning" para fabricar estambres multifilamentados. Los resultados mostraron que el índice de liberación de calor se redujo un 40%. Estos resultados ofrecen una ruta promisorio para la elaboración de textiles con retardancia a la flama, pero lo más interesante es que presentan un efecto permanente (resistencia al lavado) a un costo relativamente bajo y manteniendo las propiedades básicas de las fibras textiles [139].

## 4.2 NANOCOMPUESTOS CON POLIOLEFINAS.

El grupo de las poliolefinas está formado por los polímeros más importantes en el ámbito comercial y su fórmula química consiste en átomos de carbono e hidrogeno exclusivamente, sin la presencia de anillos. El polietileno (PE), así como el polipropileno (PP) son polímeros de alto consumo en muchos aspectos.

A pesar de la gran importancia de estos polímeros en un principio no hubo nanocompuestos de poliolefinas con arcillas, ya que las láminas de silicato tienen dentro de su estructura grupos polares hidroxilo que son incompatibles con la poliolefinas. Posteriormente, se pensó en agregar un oligómero como compatibilizador. Se hicieron varios intentos de refuerzo del PP con nanoalambres y combinaciones de nanoalambres con microfibras y se consiguió una inusual combinación de alta rigidez y alto esfuerzo al impacto. No obstante, las aplicaciones comerciales se limitaron debido a la poca disponibilidad de los nanoalambres, la pobre dispersión de las partículas y problemas de toxicidad en el manejo de las materias primas.

Debido a que el PP no tiene ningún grupo polar en su estructura, se pensó que la distribución homogénea de la arcilla en la matriz de PP no se llevaría a cabo. Sin embargo, a partir de 1996 se prepararon los primeros nanocompuestos con arcilla agregando anhídrido maléico (MAH) como compatibilizador. En este caso, el módulo del NCP es 1.3 veces mayor que el del PP y el esfuerzo a tensión fue más o menos equivalente al PP [141, 142].

Al agregar MAH como compatibilizador al PP y PE, se encontró que el grado de intercalación o de exfoliación dependía de la hidrofilicidad del polímero injertado con MAH y a la longitud de la cadena del ion organofílico en la arcilla. Cuando el número de grupos metileno es mayor a 16 se obtienen compuestos exfoliados [143]. En estos compuestos se presenta una mejora en las propiedades mecánicas y térmicas.

Existe un incremento del 35% en el módulo de tensión y un 10% en el esfuerzo a tensión, la temperatura de degradación aumenta de 270°C a 400°C [144, 145].

En 1997 se utilizó un ion de diestearildimetilamonio (DSDM) y un oligómero de poliolefina con grupos OH polares, como compatibilizadores. En el proceso se forman puentes de hidrógeno entre los grupos OH<sup>-</sup> de los oligómeros y los oxígenos de los silicatos. El espacio interlaminar se incrementa y se debilita la interacción entre láminas. Mezclando el complejo formado por la arcilla modificada con DSDM-oligómero con el polipropileno se obtiene un nuevo compuesto con una muy buena dispersión. Para conseguir lo anterior se debe asegurar que los oligómeros sean miscibles con PP. En estos compuestos el mejor efecto de refuerzo es en módulo de almacenamiento (storage moduli) [87].

Las primeras patentes de materiales de poliolefinas son del grupo de Toyota Research [80]. En general involucran también polímeros vinílicos, resinas termofijas, poliésteres y hules; aunque su principal objetivo era el refuerzo de hules con negro de humo. Este último producto fue utilizado para la producción de partes automotrices y aviones, materiales para la construcción, así como espesante de pinturas y grasas. La patente utiliza la preparación de nanocompuestos por la polimerización de monómeros olefinicos en la presencia de arcillas intercaladas.

De la misma compañía se reporto otra ruta para la obtención de NCPs. La más importante característica de esta nueva ruta es el uso de moléculas polares, las cuales pueden formar puentes de hidrogeno entre las capas de la arcilla iónicamente unidas a iones amonio. Se determinó que la distancia entre las capas depende de la longitud de cadena de la molécula de amonio utilizado. Sin embargo, la presencia de una molécula polar expande aún más la distancia intercapas. Así, la arcilla puede ser exfoliada y dispersada uniformemente sin el peligro de una reagregación. Mientras más se expandan, el área superficial de las arcillas se incrementa, mejorando las propiedades del nanocompuesto, especialmente las de barrera. Ya que la vinculación del polímero a la arcilla restringe el movimiento molecular el esfuerzo a la tensión, el



módulo elástico y la resistencia al "creep" (deformación bajo carga constante) presentan importantes incrementos [ 84, 87, 141 ].

También se han producido nanocompuestos con arcilla hectorita modificada a través de la exfoliación en fundido con HDPE. En este caso, se encontró que la dispersión en fundido era menos efectiva, en comparación que cuando se polimeriza en presencia de arcilla. Los mejores resultados se obtuvieron cuando se utilizaron polímeros con ramificaciones cortas en lugar de polímeros totalmente lineales (LLDPE). Además, se reportó que algunas arcillas modificadas interferían con la polimerización catalizada por metallocenos [ 147 ].

De igual forma, la Compañía Exxon patenta NCPs donde la matriz está compuesta por dos elastómeros amorfos, no polares, miscibles y uno de más bajo peso molecular que el otro. La arcilla es una MMT modificada con una sal de amonio. Se logra una alta propiedad de barrera y propiedades mecánicas [ 148 ].

En 1997-98, se reporta en la literatura un método para la preparación de NCPs que utiliza aminosilanos y PE o PP carboxilados o injertados con MAH. Las nanopartículas utilizadas incluyen arcillas naturales y modificadas, precipitadas, aerogeles, tierras diatomáceas, mica, wollastonita, etc [ 149, 154 ].

También compuestos de polipropileno-MMT se prepararon por polimerización intercalada, dando lugar a un compuesto exfoliado. Estos nanocompuestos muestran un módulo de almacenamiento mucho más alto que el PP puro, especialmente a temperaturas mayores que la  $T_g$ . El módulo de almacenamiento es tres veces mayor agregando sólo 8.1% de arcilla. Además, se presenta un aumento en el HDT y la temperatura de descomposición aumenta 44°C, con un contenido de 10% de arcilla. [150, 152].

Un interesante compuesto de PP se preparó en estado fundido utilizando un nuevo tipo de arcilla organofílica co-intercalada con un monómero insaturado. Esta arcilla

co-intercalada presenta un espacio interlaminar mayor que una arcilla intercalada solamente con un ion alquilamonio. El espacio interlaminar y la fuerte interacción entre el monómero injertado y la matriz polimérica mejora el efecto de dispersión de las láminas de silicato en la matriz de PP. Se incrementa el módulo de almacenamiento, lo que se refleja en la dureza y se presenta un decremento en  $T_g$ . Además, las láminas de la arcilla actúan como agentes nucleantes para la cristalización del polipropileno [153].

#### **4.3 NANOCOMPUESTOS CON POLIESTIRENO Y SUS COPOLÍMEROS.**

En este grupo se clasifican una gran variedad de homopolímeros y copolímeros de similar estructura química. La característica es la presencia del anillo bencénico proveniente del monómero de estireno, base de estos polímeros. Dichos materiales presentan una amplia variedad de grados que corresponden a diferentes métodos de fabricación y formulación con diversos tipos de aditivos. Principalmente existen tres tipos de poliestireno (PS): PS cristal, PS impacto (HIPS), PS expansible. El primero se compone del homopolímero que se obtiene directamente de la polimerización del estireno. Es de estructura amorfa, se considera uno de los plásticos de mayor transparencia y brillo superficial; sin embargo presenta alta rigidez y fragilidad. El segundo tipo corresponde a un copolímero del estireno con polímeros elastoméricos, principalmente butadieno. El poliestireno expansible se prepara agregando un agente expansor, frecuentemente el n-pentano, para formar un producto espumado en el procesamiento que involucra el uso de vapor de agua saturado. Esta espuma presenta buenas propiedades de aislamiento térmico, acústico y tiene muy baja densidad.

El método para la producción de nanocompuestos de PS es por emulsión, solución o polimerización en masa del estireno (y otros comonómeros), en la cual se encuentra dispersa la arcilla modificada. Ya que la intercalación usualmente se lleva a cabo en agua, la polimerización en emulsión es un proceso natural. Por ejemplo, se han hecho NCP a base de SBR preparado por polimerización en emulsión, dando como

resultado mejores propiedades de barrera y mecánicas [155]. También, se han preparado NCPs basados en copolímeros de estireno-acrilonitrilo con Na-MMT por dos diferentes técnicas; una por polimerización en emulsión con Na-MMT y agua; y la otra por polimerización en solución, utilizando una MMT organofílica y ciclohexanona, ambas bajo las mismas condiciones de polimerización. En este caso, la comparación de las propiedades y la morfología de los productos indica claramente que la elección del método de síntesis afecta en gran medida en el material resultante. Muchas propiedades fisicoquímicas, así como la cantidad de polímero en la región interlamina de la arcilla, la expansión de la galería, la estabilidad térmica, propiedades mecánicas y la dispersabilidad de la arcilla en la matriz polimérica del producto por emulsión son mejores que las propiedades del producto por solución [155]. La polimerización en masa fue usada para preparar NCPs basados en PS -MMT. En este último caso se obtienen incrementos del 70 % en el módulo con una concentración de arcilla de 7.6% en peso.

Por otro lado, se sintetizaron compuestos de PS-arcilla por mezclado en estado fundido utilizando un copolímero de viniloxazolina. El módulo de tensión con 5% de arcilla es 1.4 veces mayor que el del copolímero de poliestireno. Sin embargo, el esfuerzo de tensión y la elongación son menores que la matriz polimérica [187].

En investigaciones más recientes (2000), se sintetizó un surfactante catiónico que contiene un grupo aromático polimerizable, el cual tiene una buena estabilidad con el estireno. Este surfactante se utilizó en la funcionalización de la MMT para la preparación de NCP exfoliados de PS-MMT. El surfactante, cloruro de vinilbencildimetildodecilamonio (VDAC) se puede homopolimerizar, así como copolimerizar con otros monómeros, en un medio orgánico. El nanocompuesto presenta una mayor estabilidad térmica comparada con el PS debido a la interacción entre la fase orgánica y la inorgánica, y a la copolimerización entre el estireno y el VDAC-MMT. Además, el módulo dinámico se incrementa con la cantidad de MMT. Sin embargo, la temperatura de transición vítrea de la matriz de PS decrece cuando aumenta la cantidad de MMT. Este decremento puede atribuirse a la alta viscosidad

de la dispersión estireno-MMT organofílica, que afecta la movilidad y propagación de las moléculas durante la polimerización [157].

También, se han preparado nanocompuestos de PS-arcilla y PS-grafito. Se ha estudiado la presencia de hierro en la estructura y se determinó que incrementa significativamente la temperatura de degradación. Los nanocompuestos intercalados mostraron este efecto, sin embargo, es menor en los sistema exfoliados. Los nanocompuestos de grafito no mostraron diferencia entre los nanocompuestos con o sin hierro, debido a que el hierro no se dispersa en el grafito [158 - 164].

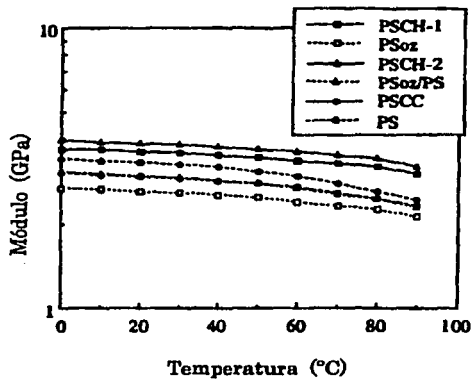


Fig. 52 Módulo dinámico de almacenamiento de nanocompuestos de PS. PSCH-1 (93%PSz y 7% mmt), PSz (PS con metilviniloxazolina), PSCH-2 (46.5%PSz, 46.5% de PS y 7% mmt), PSz/PS (50%PSz, 50% de PS), PSCC (93% de PS y 7% mmt). [87]

#### 4.4 NANOCOMPUESTOS CON ETILEN-VINIL-ALCOHOL.

Varias patentes han sido registradas [165-169] en la producción de NCPs con EVOH. Estos materiales se utilizan especialmente como barrera para gases en películas para alimentos, contenedores de bebidas, tanques de combustible, etc. También pueden ser

utilizados como modificadores reológicos en cosméticos, fluidos para barrenar base aceite, pinturas, lubricantes (especialmente en aceites y grasas grado alimenticio).

En este campo, se han reportado en la literatura NCPs con Na-MMT y Li-MMT [170, 171], con PVP, PVOH y PEG, [172, 173] en patentes con EVOH-MMT [108, 109] y NCPs de EVOH-arcillas utilizando intercalantes solubles en agua [111]. Esta última patente utiliza como intercalante PVP, PVOH, copolímeros de vinil acetato y pirrolidonas. Se encontró que cuando la concentración del intercalante en la suspensión de arcilla era de 10-15% el intercalante adsorbido formaba una monocapa acomplejada entre la arcilla, cuando la cantidad variaba de 16-35%, 35-55% y 55-80% en peso, el intercalante era adsorbido en dos, tres y 4-5 capas; incrementando el espacio entre las láminas de arcilla en 1.0-1.6nm, 2.0-2.5nm y 3.0-3.5nm respectivamente. La arcilla exfoliada se separa en capas individuales teniendo moléculas del intercalante acomplejadas en la superficie. De la misma compañía (Amcol International Corporation), se tiene una patente muy amplia que cubre una gran variedad de polímeros y hules [112].

Así mismo, mediante un proceso de intercalación en estado fundido se preparó un nanocompuesto de un copolímero de EVOH-arcilla. Se demostró que tanto la cantidad de arcilla como el tiempo de procesamiento afectan la viscosidad del compuesto. Esto es, a mayores cantidades de arcilla y tiempos más largos de procesamiento el compuesto es más viscoso, lo cual se debe a la interacción entre la matriz polar de EVOH y las láminas de silicato. Bajo un proceso dinámico de altos esfuerzos de corte el polímero penetra en los agregados. El análisis térmico muestra que la temperatura de fusión y la temperatura de cristalización bajan drásticamente al incrementar la cantidad de arcilla y el tiempo de procesamiento. Sin embargo, no se observan cambios en la  $T_g$ , lo que se puede atribuir a las interacciones entre polímero-arcilla y al efecto plastificante de los cationes orgánicos de bajo peso molecular [174].

## 4.5 NANOCOMPUESTOS CON ACRÍLICOS.

Existe un gran número de polímeros de tipo acrílico, sin embargo, el polimetilmetacrilato (PMMA) es el único polímero de toda la serie que presenta una  $T_g$  para formar un plástico moldeable. Los demás tipos de polímeros acrílicos se emplean como adhesivos y pinturas o bien como elastómeros. La más conocida y sobresaliente propiedad del PMMA es su excelente transparencia.

El objetivo en el desarrollo de nanocompuestos de acrílico es el reforzamiento mecánico de la matriz polimérica y el incremento de la dureza, estabilidad térmica y retardancia a la flama. Se requiere lo anterior pero sin sacrificar la procesabilidad, propiedades ópticas y tenacidad. La adición de retardantes de flama con fósforo y cargas especiales afectan las propiedades ópticas y mecánicas. Del mismo modo, la mayoría de los refuerzos convencionales dispersan la luz, reduciendo la transmitancia.

Los primeros intentos de obtener nanocompuestos de PMMA fueron funcionalizando montmorillonita con copolímeros de metilmetacrilato conteniendo cationes de amonio al final de la cadena. En este aspecto se ha reportado: la utilización de una arcilla sintética con PMMA, mejorando la  $T_g$  de la matriz de 134°C a 139°C, con tan solo la adición de 0.1% en peso de arcilla modificada [175]. También, se han preparado NPCs por polimerización en masa de PMMA-arcilla MMT modificada y PMMA-arcilla-PS [176].

Muchas familias de nanocompuestos de acrílico se han preparado por polimerización por radicales libres de MMA o copolímeros de MMA. Por ejemplo, se han sintetizado nanocompuestos de MMA con dodecilmetacrilato (DMA-laurilmetacrilato). El monómero de MMA, es incapaz de hinchar a la arcilla, según los resultados mostrados por la técnica de difracción de rayos X, ya que se muestra una distancia entre láminas de 0.8-2nm, similar a la de la arcilla modificada, en este caso bentonita modificada con DDM (N,N,N,N-dioctadecildimetilamonio) en

ausencia de MMA. Cuando se agrega LMA junto con MMA la distancia interlaminar se incrementa drásticamente (entre 4.8 a >15 nm); esto se debe a que el grupo n-dodecil es mucho más compatible con la arcilla modificada con DDM. Se obtiene un nanocompuesto de poli(MMA-co LMA)-bentonita-DDM en el cual es posible encontrar un buen balance entre la dureza y la tenacidad sin sacrificar el esfuerzo al impacto, transmitancia y procesamiento. Con un contenido de 5% del silicato organofílico, el módulo de Young se incrementa de 2200 a 4370 MPa. Estos resultados se muestran en la Tabla XIV.

En cuanto a propiedades ópticas, los NCPs de PMMA y MMA/LMA con un 15% en peso o más de bentonita-DDM son opacos. Los coeficientes de transmitancia de la luz de 0 a 1.0 muestran claridad óptica, valores mayores de 1 indican la presencia de estructuras muy grandes que dispersan la luz. Sin embargo, se encontró que la adición de LMA es importante en el desarrollo de nanocompuestos translúcidos. Además, se obtuvieron mejoras importantes en la  $T_g$  y en la dureza debido a que las cadenas de dodecil se inmovilizan en la superficie del silicato y previenen la plastificación de la matriz [177, 178].

TABLA XIV. Propiedades térmicas y mecánicas de poli(MMA-co-LMA) conteniendo diversas cantidades de LMA y arcilla. [178]

Copolímero / Nanocompuesto	LMA (% peso)	LMA (% peso)	Arcilla (% peso)	T <sub>g</sub> ( °C )	Módulo de Young (MPa)	Impacto Izod (KJ/m <sup>2</sup> )	Coefficiente de Transmitancia (cd/m <sup>2</sup> lx)
PMMA	100	0	0	110	3300	1.3±0.2	0
P5	95	5	0	85	2500	6.7±0.3	0
P10	90	10	0	72	2200	8.1±0.3	0
NC 8/5	87	8	5	78	4370	0.7±0.1	0.8
NC 10/2	88	10	2	75	3620	1.0±0.2	0.6
NC 10/5	85	10	5	76	3890	0.9±0.1	0.6
NC 10/10	80	10	10	80	4030	0.9±0.2	0.9
NC 15/15	70	15	15	74	3750	0.6±0.2	8.2

También, se han preparado nanocompuestos de PMMA por medio de las técnicas de polimerización en suspensión y emulsión, ambas dan como resultado morfologías exfoliadas. Comparando los resultados con un microcompuesto de PMMA, el nanocompuesto de PMMA preparado por las técnicas mencionadas, presenta una  $T_g$  15°C mayor y una temperatura de degradación 60°C mayor que el polímero virgen. [179, 181].

#### 4.6 NANOCOMPUESTOS CON POLIÉSTERES TERMOPLÁSTICOS.

La característica de esta familia de polímeros es la presencia de eslabones éster (-CO-O-). Estos grupos pueden destruirse con la presencia de moléculas de agua a elevadas temperaturas generando una reacción de hidrólisis. A temperatura ambiente no son afectados por la humedad y en particular la baja absorción de agua contribuye a su buena estabilidad dimensional. Algunos de los materiales importantes de esta familia son: polibutilen tereftalato (PBT), polietilen naftalato (PEN) y polietilen tereftalato (PET). Este último es muy utilizado como fibra textil e industrial y como envase de alimentos y bebidas carbonatadas por el buen balance de propiedades a gases como  $CO_2$ ,  $O_2$  y  $N_2$ , aunada a su resistencia química y mecánica.

En general los NCPs con poliésteres presentan mejoras en las propiedades mecánicas, térmicas, de barrera y retardancia a la flama sin pérdida significativa de tenacidad o claridad, y casi todos están formulados con MMT.

En 1999 las compañías Eastman y Nanocor llegan a un acuerdo para utilizar la tecnología de nanocompuestos para mejorar las propiedades de barrera y estabilidad térmica de PET. Sin embargo, este acuerdo no fructificó y cambió por la posibilidad de utilizar una película multicapa, en donde una capa de nanocompuesto de PA-arcilla está entre dos capas de PET.



No obstante, un NCP con PET ha sido preparado por polimerización en presencia de una arcilla modificada; en este artículo la velocidad de cristalización es tres veces más rápida que en el polímero puro, el HDT es 20-50°C mas alto (con 5% de arcilla) y el módulo es tres veces mayor [182].

En 1999 se patenta un proceso para utilizar poliésteres termoplásticos en la fabricación de contenedores que retengan el CO<sub>2</sub> y no permitan la entrada de O<sub>2</sub>. En este proceso se producen botellas multicapas de EVA, PA y PEN. También, se utilizan mezclas de PET/PEN o PET recubierto con una capa de PVDC [183]. Pequeñas cantidades de arcilla proveen un incremento sustancial en las propiedades de barrera. Además, las placas de arcilla mejoran la estabilidad térmica y propiedades mecánicas; ambas propiedades son de tomar en consideración para procesos de llenado en caliente. La rigidez del contenedor se incrementa sin afectar prácticamente la transparencia. La producción de contenedores con este NCP se puede hacer por moldeo por inyección, con moldeo por inyección-estiramiento-soplado, moldeo por extrusión-soplado o termoformado. El método preferido es inyección-estiramiento-soplado.

La Compañía Eastman patenta también un proceso para la obtención de NCPs basados en PET para bebidas carbonatadas. La clave de la tecnología es el método de intercalación de la MMT. Primero se intercala la arcilla con un ion alquil amonio y después es tratada con un agente de expansión, el cual separa la arcilla aglomerada en placas individuales o pequeños tactoides. Esta separación permite una mejor interfase entre el poliéster y la arcilla. Los agentes de expansión utilizados son PEG, PCL y poliésteres de un ácido dibásico y glicol. La arcilla modificada es entonces adicionada al PET en la poli condensación o adicionada en el proceso de extrusión, ambos seguidos por una polimerización en estado sólido para incrementar el peso molecular. Por este método se encontró que la presencia de la arcilla en la polimerización afecta el proceso y se obtienen polímeros de bajo peso molecular con intervalos de viscosidad de 5-12 kPa.s, que no son útiles para la producción de botellas [184].

Debido a esto, Eastman reporta otra patente mejorada [ 185 ] donde obtiene por polimerización en fundido un PET con 0.01 a 25% en peso de arcilla y viscosidades intrínsecas o inherentes (I.V.) mayores de 0.55 dl/g, viscosidad del fundido (a bajas rapidezces de corte) de 30 kPoise y una permeabilidad a los gases al menos 10% mas baja que el polímero puro. Por otro lado, se encontró que la mezcla en fundido de PET con una cantidad mayor a 2.0 % en peso de arcilla causa una severa degradación al polímero. Las botellas producidas con este polímero de bajo peso molecular tienen propiedades muy pobres. Además, el efecto nucleante de la arcilla produce una rápida cristalización de la preforma, por lo cual la botella es imposible de ser soplada. Debido a esto, se propuso que un proceso posterior de polimerización en estado sólido del sistema poliéster-arcilla podría funcionar. La polimerización en estado sólido involucra el calentamiento del polímero peletizado a una temperatura T donde  $T_g < T < T_m$ . Aquí la presencia de agua no degrada la resina. El tiempo de polimerización debe ser mayor a 12 horas bajo atmósfera de gas inerte (Ar ó N<sub>2</sub>). Por este proceso se logra un incremento de la I.V. de 0.1 dl/g a 0.6-1.2 dl/g. En otras palabras, los compuestos por extrusión no tienen las propiedades suficientes para ser aplicados en la manufactura de botellas, sin embargo, el proceso de formulación (compounding) por extrusión seguido por polimerización en estado sólido sí las presenta [ 185 ].

Actualmente en nanocompuestos fabricados con poliésteres se están llevando a cabo estudios con PET y PEN, utilizando arcilla montmorillonita químicamente modificada con intercalantes como MAH, pentaeritritol y aminas, para incrementar la compatibilidad entre arcillas y polímeros. Los resultados indican que aún a pequeñas cantidades de arcillas ( $\leq 2\%$ ) las propiedades reológicas presentan una disminución importante (viscosidad y tiempo de relajación ) mientras que las propiedades mecánicas a tensión se incrementan (esfuerzo y módulo). La combinación de estos dos efectos repercuten en el procesamiento de estos materiales

## 4.7 NANOCOMPUESTOS CON POLICARBONATO.

El policarbonato como un poliéster de ácido carbónico presenta una estructura amorfa y una baja tendencia a la cristalización. Sus características principales son su tenacidad y resistencia al impacto, las cuales son superiores a las de la mayoría de los plásticos rígidos transparentes sin modificar. El policarbonato de uso general es autoextinguible y existen grados especiales considerados como no flamables. Al igual que otros plásticos se puede modificar con fibras y cargas minerales que proporcionan gran variedad de grados. Entre sus numerosas aplicaciones se encuentran ventanas de seguridad, domos, mamparas, luminarias de la vía pública y faros automotrices.

Dentro de las investigaciones en esta área se hallan las de la Compañía General Electric, en la década de 1980, la cual desarrolló un método de polimerización que involucra la formación de un oligómero cíclico que sirve posteriormente como intermediario para la producción de compuestos altamente cargados con arcilla [187,188]. También utilizaron un ciclómero y MMT modificada [189].

En el año 2000, se hicieron algunos intentos para obtener nanocompuestos exfoliados de policarbonato. Se sintetizó Bisfenol A a partir de la polimerización por apertura de anillo de oligómeros cíclicos. Una importante ventaja de usar estos oligómeros para preparar policarbonato es la baja viscosidad, que facilita el proceso. Otras ventajas son la baja volatilidad, un mejor control del peso molecular, ciclos más rápidos de polimerización y el potencial de preparar polímeros funcionales. Los oligómeros cíclicos de policarbonato tienen una viscosidad más baja comparada con el polímero correspondiente. El índice de intercalación así como el índice de dispersión es mayor para los oligómeros que para los polímeros lineales. La intercalación, después de un tratamiento térmico a 180°C, de un oligómero ocurre rápidamente, mientras que la de los polímeros lineales dura varias horas. La diferencia entre oligómeros y polímeros lineales es la arquitectura química y el peso molecular. Esta diferencia en la arquitectura molecular (linear vs. Cíclica) y la presencia de

grupos terminales altera las interacciones entre el polímero-arcilla-disolvente. Si los nanocompuestos se preparan con intercalación en solución o intercalación en estado fundido se obtienen nanocompuestos intercalados. Pero si se preparan intercalando primero al oligómero en la arcilla y luego se realiza la polimerización de apertura de anillo, se obtiene un nanocompuesto exfoliado [189 - 191]

#### **4.8 NANOCOMPUESTOS CON POLÍMEROS LÍQUIDOS CRISTALINOS. (LCP)**

Los nanocompuestos que contienen LCP hacen uso de la característica que poseen estos polímeros de obtenerse orientados dentro de dominios relativamente rígidos. Los LCP y mezclas de LCP pueden ser utilizados en sistemas reforzados en escala nanométrica. Por ejemplo: mezclas de PET/LCP reforzadas con fibras o láminas individuales han sido preparadas. Se encontró que el principal factor que afecta el esfuerzo a tensión y módulo de Young son las temperaturas del dado, el contenido de LCP y la relación de extensión [194].

Otro tipo de NCPs basados en LCP fueron producidos y patentados. Básicamente el proceso es la polimerización de un monómero líquido cristalino liotrópico dentro de una fase hexagonal, en la presencia de un segundo polímero [150].

#### **4.9 NANOCOMPUESTOS CON FLUOROPOLÍMEROS.**

La preparación de NCPs con compuestos de flúor, tiene además de todos los problemas inherentes al procesamiento, la alta inmiscibilidad que presentan. En este campo la Cia. Dupont ha patentado la preparación de compuestos para recubrimientos. Estos NCPs se aplican en artículos que requieren durabilidad, baja constante dieléctrica, resistencia a la abrasión, resistencia química, lubricidad, que sean antireflejantes, etc [195]. La Corporación Xerox patenta también un proceso para preparar NCPs con fluoroelastómeros y mica [196]. En esta área Raychem Corporation patenta también un método para obtener NCPs procesables en fundido y utiliza una

arcilla modificada con cationes organofosfonio, los cuales tienen estabilidad térmica hasta los 370 °C [197]. De esta última compañía, en la Tabla XV se muestran las propiedades de compuestos con ETFE, FEP y PFA sin y con 10% de arcilla hectorita modificada.

**TABLA XV. Propiedades mecánicas de algunos fluoropolímeros.**

	<b>Módulo de Young (MPa)</b>	<b>Deformación a la fractura (%)</b>	<b>Esfuerzo a tensión. (MPa)</b>
<b>ETFE</b>	490	486	54
<b>ETFE + 10% arcilla</b>	883	250	27
<b>FEP</b>	359	440	29
<b>FEP + 10% arcilla</b>	483	400	24
<b>PFA</b>	428	400	28
<b>PFA + 10% arcilla</b>	600	300	19

#### 4.10 NANOCOMPUESTOS CON POLI(ETILEN-ÓXIDO).

Los nanocompuestos de poli(etilen óxido) (PEO) representan una nueva clase de compuesto polimérico electrolito. Estos compuestos poseen nuevas propiedades mecánicas y eléctricas que los hacen materiales interesantes para múltiples aplicaciones, como baterías, instrumentos electroquímicos, sensores, etc. El PEO se puede intercalar o insertar reemplazando total o parcialmente las moléculas de agua situadas entre las láminas. Este proceso puede ser completado por intercalación en estado fundido, en el cual una mezcla de PEO/silicato seco es calentado por arriba de la temperatura de fusión del PEO; y en este punto se intercala espontáneamente, lo cual se observa por XRD. También, se puede preparar por solución acuosa, resultando en una estructura similar. En los nanocompuestos, PEO forma la matriz de un electrolito en estado sólido cuya conductividad es principalmente catiónica, ya que los aniones son las láminas de silicato. El nanocompuesto presenta una conductividad catiónica mucho mayor respecto al sistema PEO/sal alcalina. Además, las cadenas poliméricas en el nanocompuesto presentan una movilidad significativa, incluso por debajo de la temperatura de fusión. Las cadenas poliméricas y las láminas presentan una estructura con un espaciamiento periódico de 18 Å, del cual 9.7 Å corresponde a la lámina de silicato. Las interacciones entre los cationes alcalinos, la lámina de

silicato cargada negativamente y el polímero son importantes para entender la estructura y la conductividad [198]. La intercalación del polímero en las galerías de arcilla disminuye en gran medida la tendencia a cristalizar, lo cual es importante ya que la formación de cristalitas impide severamente la movilidad iónica, y por ende, decrece la conductividad [192].

Por ejemplo, la conductividad del nanocompuesto PEO/Li-MMT, con un 40% de la arcilla, es  $1.6 \times 10^{-6}$  S/cm a 30°C, lo que representa una mayor conductividad iónica comparado con el electrolito LiBF<sub>4</sub>/PEO, lo que lo convierte en un prometedor material electrolítico [171].

Bajo el supuesto de que la intercalación de PEO en M<sup>n+</sup>-montmorillonita produce un incremento significativo en la conductividad eléctrica asociado con los cationes de la región interlaminar, especialmente cationes de metales alcalinos, se esperaba que un compuesto de PEO/NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-esmeclita presentara un comportamiento similar. Sin embargo, la intercalación de PEO en NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-esmeclita produce nanocompuestos con grandes interacciones entre el polímero y los cationes amonio intercambiables. Hay un cambio en la conformación del PEO, así como en la simetría de los iones NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. La conformación del PEO cambia de helicoidal a una conformación de zig-zag, permitiendo que los cationes interactúen con el PEO formando puentes de hidrógeno (Figura 53). Debido a esta gran interacción del PEO con los iones NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, la conductividad del nanocompuesto PEO/NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-esmeclita es varios órdenes de magnitud menor que el nanocompuesto similar, preparado con la esmeclita intercambiada con iones de metales alcalinos [193].

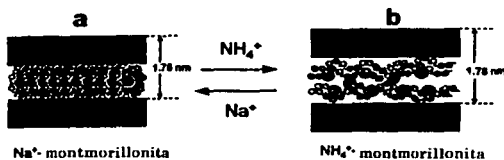


Fig. 53 Representación esquemática de la conformación del polímero en una nanocompuesto de PEO/M<sup>n+</sup>-montmorillonita. (a) M<sup>n+</sup>=Na<sup>+</sup> (PEO en una conformación helicoidal) y (b) M<sup>n+</sup>=NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (PEO en una conformación de doble capa en zig-zag). [193]

## 4.11 RESINAS EPOXI.

Los sistemas epóxicos son una clase de las resinas termofijas y son el resultado de la reacción entre la epiclohidrina y ácidos multifuncionales, aminas o alcoholes. La más común de estas resinas está basada en Bisfenol-A. El curado puede llevarse a temperatura ambiente o a temperaturas elevadas e indistintamente requiere de agentes de endurecimiento o catalizadores. Las propiedades de las resinas epoxi dependen de su composición química, forma de curado y aplicación final. Se considera que estas propiedades son superiores a otros sistemas menos costosos, por ejemplo, los de resina poliéster. La resina epoxi se conoce como un material resistente que combina alta rigidez y alto HDT con una excelente estabilidad. Se puede aplicar como adhesivo o cubiertas para aislantes térmicos. Un importante objetivo en la preparación de nanocompuestos de resina epoxi es mejorar su dureza sin sacrificar su fácil procesamiento y su alta tenacidad, HDT y estabilidad térmica.

Desde 1994 se han reportado la preparación de nanocompuestos exfoliados de resina epoxi obteniéndose buenos resultados. Una gran cantidad de nanocompuestos de resina epoxi con base en Bisfenol A y diglicidil éter con anhídrido hexahidroftálico como agente curante; con arcillas organofílicas, (utilizándose principalmente fluoromica, montmorillonita y hectorita) se han reportado desde entonces.

Como consecuencia del tipo y cantidad de arcillas, así como el tipo de modificador de la arcilla (aminas), es posible alterar la estructura del nanocompuesto. Es viable entonces establecer una relación entre la estructura y las propiedades térmicas y mecánicas, como la relación dureza/tenacidad, reflejado en el módulo de Young y en el factor de intensidad de esfuerzo crítico ( $K_{Ic}$ ). Este último es una excelente prueba para calcular la disipación de energía en la punta de una fractura, que viaja a través del nanocompuesto.

Los nanocompuestos con aminas protonadas y aminas terciarias funcionalizadas, presentan una  $T_g$  significativamente menor que aquellos nanocompuestos con arcillas modificadas con aminas cuaternarias no funcionalizadas. Lo anterior debido a que las primeras afectan la intercalación y la interacción interlamina, influenciando una pobre reticulación de la resina epoxi y disminuyendo la  $T_g$ . Sin embargo, el decremento en  $T_g$  no afecta en la dureza del material, ya que se presenta un incremento en el módulo de Young y en el  $K_{1c}$  al incrementar el contenido de arcilla, pero acompañado en un decremento en el esfuerzo de tensión. Las pérdidas en el esfuerzo a tensión se encuentran cuando aumenta la cantidad de arcilla organofílica, lo cual podría indicar que la densidad de la red de la resina no es homogénea. Aunque el único material totalmente exfoliado se consiguió utilizando hectorita, no es con este con el que se consiguen las mejores propiedades [202].

La conformación de los iones intercalados entre las láminas es un factor importante para promover la exfoliación en una matriz epoxi. La conformación más favorable es cuando las cadenas alquílicas de los iones se acomodan de modo perpendicular a las láminas de arcilla, la concentración de iones onium en la galería es suficiente para impartir un ambiente hidrofóbico y permitir la intercalación del monómero, sin interferir en gran medida en la formación de la red del polímero. Las propiedades de transparencia del compuesto, junto con las propiedades de barrera de estos materiales, los hace especialmente atractivos para utilizarlos en la industria del empaque, como películas protectoras, por ejemplo [86].

En intentos posteriores se prepararon compuestos de epoxi con base en Epon 828, *n*-fenilendiamina como un agente curante y arcilla montmorillonita intercalada con un ion alquilamonio. La presencia de la arcilla incrementa el esfuerzo a tensión y el módulo, incrementándose en proporción directa con el contenido de arcilla, como se muestra en la Figura 54. El refuerzo de la matriz también es dependiente de la longitud de la cadena de los iones alquilamonio intercalados en la arcilla, como se observa en la Figura 55.



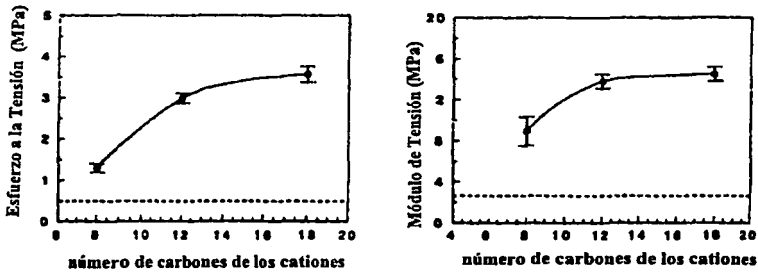


Fig. 54 Dependencia del esfuerzo a la tensión (izquierda) y del módulo (derecha), de nanocompuestos de epoxi-arcilla, de la longitud de la cadena alifática del catión intercalado en la arcilla. El contenido de arcilla es del 10%. [203]

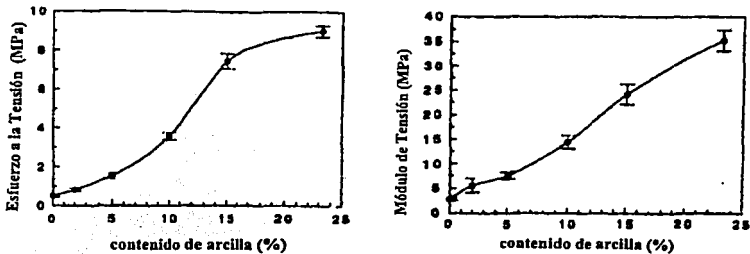


Fig. 55 Dependencia del esfuerzo a la tensión (izquierda) y del módulo (derecha), de nanocompuestos de epoxi-arcilla, de la cantidad de arcilla. [203]

Las propiedades mecánicas se incrementan al incrementarse el grado de exfoliación de la arcilla. El grado de exfoliación es mayor mientras mayor sea el espacio interlamilar alcanzado al hinchar o modificar a la arcilla. Es importante mencionar que el esfuerzo a ruptura de todos los compuestos es el mismo que el polímero puro, sugiriendo que las partículas de arcilla no interfieren en la continuidad de la matriz polimérica.

Además, la alineación de las láminas bajo tensión contribuye al refuerzo en un compuesto exfoliado. La elongación bajo tensión de la matriz hulosa de epoxi, en este caso, es de 40- 60%, mientras que en la región vítrea es de 5-8%. Las láminas de la arcilla se alinean parcialmente en la dirección de la superficie de la matriz cuando una tensión se aplica en dirección paralela a la superficie donde las partículas de arcilla actúan como fibras<sub>[203]</sub>. Este reforzamiento mecánico debido a las láminas de arcilla exfoliadas es mucho más significativo en la región hulosa que en la región vítrea, ya que el módulo dinámico de un nanocompuesto conteniendo un 4% en peso de arcilla es 1.58 veces mayor en la región vítrea y 4.5 veces mayor en la región hulosa.<sub>[204]</sub>

De igual manera, se han realizado estudios de: MMT modificada con un agente onium y resina epoxi. El producto obtenido a altas temperaturas es un polvo más que un sólido <sub>[198]</sub>. En 1994 se registra una patente para elaborar NCPs con epoxi-silicatos (Na-MMT). La exfoliación de la arcilla se estudió por XRD y se confirmó por TEM <sub>[199]</sub>. En 1995 un método de producción de sistemas epoxi-arcillas es patentado para mejorar la resistencia a la tensión y a los solventes. Estos NCPs son utilizados para la fabricación de selladores, recubrimientos decorativos, concreto polimérico, materiales reforzados, botes, propelas, etc. <sub>[200, 201]</sub>.

En 1999 se publica un trabajo de investigación que presenta correlaciones básicas entre la morfología del polímero, estructura de la arcilla,  $T_g$ , dureza y tenacidad. Estos NCPs basados en resinas epoxi utilizan varias arcillas (fluoromica sintética, bentonita de sodio purificada y hectorita sintética). Los autores encuentran que el espacio interparticular se incrementa con la longitud de la cadena del intercalante (sal de aquil amonio), y que las aminas primarias incrementan el espacio intercapas más que las cuaternarias. Los autores proponen que las partículas producen nanohuecos que inician procesos de cedencia de corte, lo que provoca una mejora en la tenacidad del material sin sacrificar la dureza <sub>[202, 205, 206]</sub>.

En este mismo año, se patenta un método que utiliza intercalantes fosfonio y que según el autor puede ser utilizado con resinas termofijas y termoplásticas <sub>[88]</sub>.

#### 4.12 RESINA POLIÉSTER INSATURADAS.

El principal componente de las resinas Poliéster Insaturadas, llamadas también simplemente "resinas poliéster", consiste en cadenas poliméricas relativamente pequeñas resultantes de la reacción controlada entre un ácido bifuncional o anhídrido y un alcohol de tipo glicol. Los enlaces que forman son de tipo éster de donde proviene su nombre. Los ácidos utilizados son: anhídrido maléico, ácido fumárico o anhídrido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico y ácido adípico. Los glicoles incluyen el etilenglicol, dipropilenglicol y glicerina. Además de los componentes principales mencionados anteriormente, las resinas poliéster contienen en su formulación un monómero capaz de reaccionar con los grupos insaturados o dobles enlaces de las cadenas para generar la reticulación tridimensional del polímero. Las principales aplicaciones incluyen sistemas usados en combinaciones con fibra de vidrio para la construcción de embarcaciones, chasis de autos, tinacos, albercas, diversos artículos ornamentales como macetas y muebles. Aunque la naturaleza de estos materiales los hace fácilmente flamables, es posible formular grados retardantes a la flama. Su resistencia química es elevada y sus propiedades mecánicas dependen directamente de las materias primas empleadas en la formulación.

Con respecto a la resina poliéster insaturada, en 1998 se publica un estudio de esta resina con MMT. Algunos de los datos se muestran en las Figuras 56 y 57. Se observa que el módulo de Young aumenta en proporción directa con el contenido de arcilla, El esfuerzo a tensión es prácticamente invariable, pero decrece cuando el contenido de montmorillonita es más de 5% en volumen. Los parámetros  $G_Q$  y  $K_Q$  como función del contenido de MMT se muestran en la Figura 58. Adicionando solo una pequeña cantidad de arcilla, 1.5% en volumen  $G_Q$  dobla su valor mientras que agregando 5% de MMT  $K_Q$  ha incrementado al doble y  $G_Q$  ha incrementado tres veces su valor con respecto al valor del UP. [207].

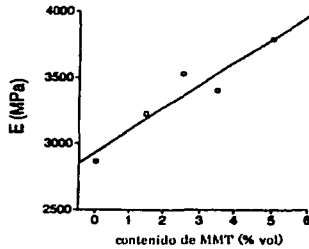


Fig. 56 Módulo de Young (E) como función de la cantidad de arcilla. Para el nanocompuesto de Poliéster insaturado-MMT [207].

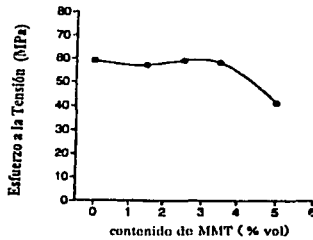


Fig. 57 Esfuerzo a Tensión como función de la cantidad de arcilla. Para el nanocompuesto de Poliéster insaturado-MMT [207].

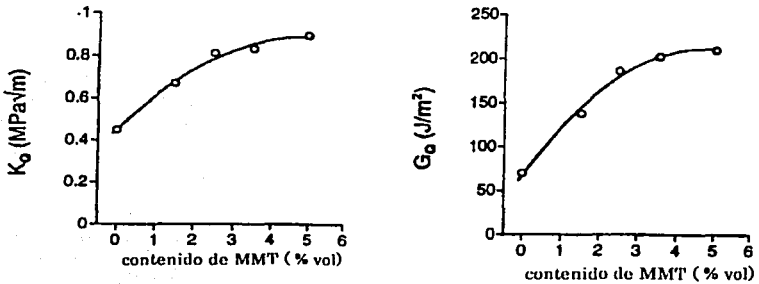


Fig. 58 Parámetros de dureza ante una fractura como función de la cantidad de arcilla. Para el nanocompuesto de Poliéster insaturado-MMT [207].

#### 4.13 NANOCOMPUESTOS CON POLIURETANOS.

El poliuretano elastómero es un copolímero termoplástico con excelentes propiedades químicas y mecánicas. En términos simples, la formación de la macromolécula de poliuretano (PU) ocurre por la reacción que se genera al combinar un poliol y un poliisocianato. Los poliuretanos son ampliamente utilizados en cubiertas, adhesivos, fibras, espumas, etc. Un importante objetivo en el desarrollo de compuestos de PU es el logro de mejoras en la resistencia a la tensión, sin sacrificar la deformación a ruptura.

La estructura lineal del segmento de PU es de la forma  $(A-B)_n$ . La región B o segmento suave es normalmente un macrogel de poliéster o poliéter de peso molecular entre 1000 y 3000 g/ mol. La región A o segmento duro esta compuesta por dioles o diaminas de bajo peso molecular, con diisocianato [213].

Con resinas de poliuretano se han elaborado compuestos con partículas de metal [208], con partículas de sulfito de cadmio [209] y con arcillas [80, 88, 108, 112, 210]. En una de las patentes generales mas recientes (2000), la arcilla es convertida a su forma ácida de Na-MMT a  $H^+$ -MMT, para después ser intercalada y mezclada con la resina. La conversión de la arcilla se lleva por medio de acidificación, intercambio iónico y pirolisis [211].

Los compuestos convencionales de poliuretano son formulados premezclando el componente inorgánico con el alcohol precursor y después curando la mezcla con el diisocianato. Una primera aproximación de formar nanocompuestos de poliuretano se centra en la idea de adicionar las organoarcillas a los polioles. Se encontró que la montmorillonita intercalada con iones de largas cadenas alquílicas ( $nC > 12$ ) son fácilmente dispersas en un gran numero de polioles, que son comúnmente utilizados en los PU como agentes reticulantes, incluyendo etilenglicol, polietilenglicol, etc. Estos nanocompuestos reportaron una mejora en la elasticidad así como en el módulo. Con el 10% de arcilla la dureza, el módulo y la deformación al rompimiento se

incrementan más del 100%. Como se observa en la Figura 59. El incremento en elasticidad puede deberse en parte al efecto plastificante que ofrecen las arcilla. Otra propiedad significativa de los NCP de PU-arcilla es una elevada transparencia óptica. Además se reduce la permeabilidad y se mejora la resistencia a los disolventes [210].

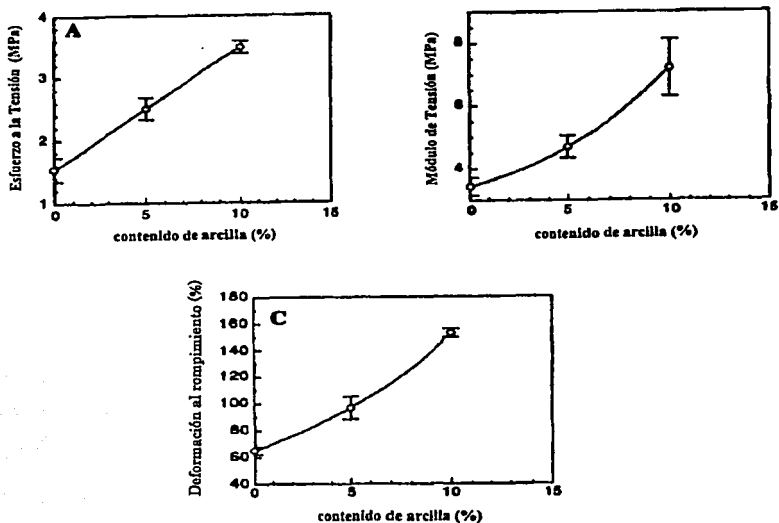


Fig. 59 Propiedades mecánicas en función de la cantidad de arcilla, para nanocompuestos de poliuretano-arcilla, preparados con mmt (C18A-SW<sub>y</sub>), polirol (V230-238) y diisocianato (R9272). Las muestras fueron curadas a 94°C por 10h. [210]

Del mismo modo, las propiedades mecánicas de compuestos convencionales de poliuretano con cargas de mica no modificada se compararon con las de nanocompuestos de PU con una cantidad equivalente de mica organofílica. En contraste con los primeros compuestos, en los NCPs de PU con una concentración de arcilla de 2.5 a 10% en peso el módulo a tensión decrece, pero el esfuerzo a tensión y la elongación al punto de ruptura se incrementan hasta en un 330% y 500% respectivamente, como se muestra en la Tabla XVI. Este refuerzo a la matriz

polimérica es resultado de la excelente interacción interfacial entre la mica intercalada y la matriz de poliuretano debido a las reacciones de los grupos isocianato con los grupos hidroxilo de la mica, la que a su vez esta enlazada iónicamente a los iones alquilamonio [212].

TABLA XVI. Propiedades mecánicas del poliuretano conteniendo fluoromica no modificada (F) y nanocompuestos con fluoromica intercalada (NC) [212]

Muestra	Tipo de arcilla	Contenido de arcilla (% peso)	Módulo de Young (MPa)	Esfuerzo a Tensión (MPa)	Elongación al punto de ruptura (%)	Dureza en la orilla (A)
PU	-	0	3.6	0.8	65	45
F1	fluoromica	2.5	2.7	0.9	95	45
F2	fluoromica	5.0	3.5	1.1	97	45
F3	fluoromica	7.5	3.4	1.1	87	48
F4	fluoromica	10.0	4.2	1.4	95	49
NC1	Fluoromica intercalada*	2.5	2.9	1.3	150	44
NC2	Fluoromica intercalada*	5.0	2.7	1.7	210	40
NC3	Fluoromica intercalada*	7.5	1.5	2.2	330	31
NC4	Fluoromica intercalada*	10.0	2.8	2.7	200	46

\* la fluoromica fue intercalada con cloruro de bis(hidroxietil)metil dodecilamonio.

En otro trabajo con poliuretanos se utiliza un nanocompuesto basado en policaprolactona (PCL) como intermediario. Primero se modifica la MMT con ácido 12-amino láurico y después se dispersa en  $\epsilon$ -caprolactona y se polimeriza a 170 °C. El NCP con PU presenta propiedades de tensión que se incrementan conforme se aumenta la concentración de arcilla, pero la elongación al rompimiento disminuye [213]. También, se encontró que la cristalinidad así como las propiedades mecánicas

del compuesto PU-arcilla están fuertemente influenciadas por la cantidad de policaprolactona. En las propiedades mecánicas, con un 1.4% de PCL hay un incremento en la elongación del nanocompuesto PU-arcilla. Este comportamiento indica que este nanocompuesto de PU puede ser transformado de un elastómero a un termoplástico en función de la concentración de PCL [213].

TABLA XVII. Composición y propiedades de PU-arcilla [213]

Composición <sup>a</sup>	Contenido de PCL (%mol)	Contenido de Arcilla (% peso)	T <sub>g</sub> (°C)	ΔH (J/g)	Esfuerzo a Tensión (MPa)	Elongación bajo tensión (%)	
PU-0	0 / 1.7 / 2.2 / 0.3	0	-	-27.0	0	0.27	103
PU-1	0.06 / 1.7 / 2.2 / 0.24	1.4	0.74	-31.8	13.6	0.93	690
PU-2	0.12 / 1.7 / 2.2 / 0.18	2.8	1.30	-32.0	27.5	1.34	57.5
PU-3	0.18 / 1.7 / 2.2 / 0.12	4.2	1.70	-32.0	38.0	1.69	3.3

<sup>a</sup> La composición corresponde a (PCL/4,4'-difenilmetano diisocianato/1,4-BG)

En una siguiente publicación, los mismos autores preparan un NCP base PU pero utilizando una arcilla tratada con bencidita (BZD) y otra con ácido 12-amino laúrico. La Figura 60 muestra una representación de las posibles interacciones de los iones intercalados con las láminas de arcilla. Se observa en las propiedades mecánicas que el mejoramiento en la resistencia es por un factor de dos y el de la elongación por un factor de 2.8. La diferencia de resultados entre las dos arcillas se le atribuye a los grupos terminales (-NH<sub>2</sub> y NCO-). Además, ambos compuestos presentan una absorción de agua menor a la del PU [214].



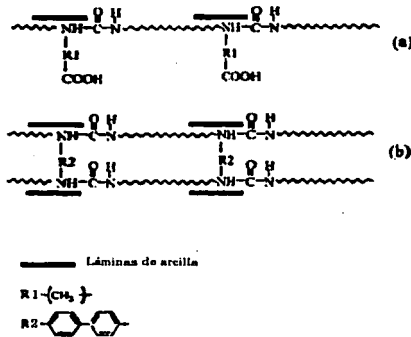


Fig. 60 Esquema de la posible interacción intermolecular entre las moléculas de PU y a) 12 COOH-mont, b) BZD-mont. [214]

Por último, una de las más claras y entendibles patentes es la registrada para la preparación de espumas rígidas de PU. En esta, la arcilla se utiliza como un espesante y la espuma obtenida es de baja densidad con un buen grado de retardancia a la flama [71].

Otro nuevo tipo de PU se preparó con montmorillonita, se sintetizó utilizando 4,4'-di-fenilmetilato diisocianato (M-MDI) y poliéter polioliol modificado (MPP) como agente hinchante para la  $\text{Na}^+$ -Montmorillonita. Los resultados experimentales indican que con el incremento en la cantidad de arcilla, la fuerza y la tensión al rompimiento se incrementan, aunque la conductividad térmica disminuye ligeramente. El módulo de almacenamiento, por debajo de la  $T_g$  del segmento suave del poliuretano se incrementa más de un 350% [215].

También, un nanocompuesto de PU basado en poli(propilén glicol), glicerol propoxilato y toluendiisocianato, se sintetizó por polimerización intercalativa. Se encontró que el esfuerzo a la tensión aumenta dos veces y la elongación a la fractura aumenta cinco veces. Además se mejoran las propiedades térmicas [216, 218].

#### 4.14 NANOCOMPUESTOS CON OTRAS RESINAS.

Entre otros muchas investigaciones se pueden citar las siguientes: se patenta un producto que es preparado por la disolución de un copolímero de óxido de etileno-óxido de polipropileno mezclado con arcilla por la Cia Rhône-Poulenc (1998) [ 219 ]. Utilizando N-vinilcarbazol (NVC) polimerizado con MMT se logró una conductividad eléctrica 10 veces mayor que el polímero puro [ 220 ]. Se lleva a cabo la polimerización de NVC en la presencia de arcilla modificada con  $FECl_3$  que también modifica la conductividad eléctrica del polímero [ 221 ]. Se preparan NCPs utilizando polidiacetenos con mica, MMT y vermiculita [ 222 ]. Por último se utilizan poliimididas y MMT modificada con p-fenilenediamina para la producción de NCPs [223] que presentan un alto módulo y gran estabilidad térmica.

---

## CONCLUSIONES.

# 5

Antes que nada, quiero decir que el tema de nanocompuestos poliméricos me ha resultado muy interesante. Creo que es el inicio de una nueva etapa en el conocimiento y tecnología que puede ser aplicada en infinidad de áreas para el bienestar de la humanidad.

Aquí solo se exponen algunas de las conclusiones más importantes; sin embargo, habrá que leer la literatura específica para encontrar, en muchos de los casos, la explicación de los fenómenos que se presentan en estos materiales.

Las propiedades de la materia en la escala nanométrica no son necesariamente predecibles a partir de las observadas a escalas macroscópicas. Existen importantes diferencias en el comportamiento de estos materiales, causadas no sólo por las modificaciones químicas, sino también por la predominancia del fenómeno interfacial debido a los tamaños de partícula. Una vez que es posible controlar el tamaño y la forma, es posible también mejorar las propiedades de los materiales más allá de lo que está establecido. Actualmente, muchas estructuras nanométricas (algunas reales y otras teóricas) con aplicaciones potenciales, como nanotubos de carbón, proteínas, transistores de un electrón, forman parte de una época revolucionaria en la ciencia y tecnología.

Como conclusiones de este trabajo de actualización se pueden mencionar los siguientes puntos:

A pesar de que existe una gran variedad de nanopartículas, las más utilizadas en la formulación de nanocompuestos con polímeros son las arcillas, debido

principalmente a su disponibilidad, abundancia y bajo costo en el mercado. Las arcillas poseen características que presentan múltiples ventajas en este tipo de compuestos, como son su capacidad de intercambio iónico y de hinchamiento, entre otras. A partir de las investigaciones con diversos tipos de arcillas se ha encontrado que las más utilizadas son las de la clase montmorillonita. Los nanocompuestos preparados con estas arcillas presentan mejores propiedades mecánicas, térmicas y de barrera. También se ha determinado que la capacidad óptima de intercambio iónico de las arcillas debe estar entre los 90 y 120 meq/100g.

Se deben observar cuidadosamente los factores que son determinantes en la producción de nanocompuestos. Entre estos se encuentran, principalmente, la compatibilidad entre las fases y la relación diámetro/espesor (aspect ratio). Mientras mayor es esta última se obtienen mejores resultados. Excelentes propiedades se han obtenido con relaciones diámetro/ espesor entre 500 y 1300.

La intercalación es un proceso en el cual las moléculas de intercalante se difunden entre las placas individuales de la galería de la arcilla. Este proceso depende del balance de fuerzas. Por un lado las atractivas, que inducen a la molécula del intercalante a unirse con la superficie sólida, y por otro las restrictivas que impiden el proceso, y que dependen de la geometría. Es aquí entonces relevante la distancia inicial entre capas, el tamaño y forma de la molécula intercalante y la viscosidad de la matriz.

Una eficiente estrategia de intercalación involucra la reducción del tamaño del apilamiento seguida de un proceso paulatino de apertura de placas. Regularmente este proceso comienza con la dispersión de las partículas de arcilla en agua, y después con la intercalación de cationes amonio por medio del intercambio iónico con cationes  $\text{Na}^+$ , aunque también se realiza con monómeros u otros compuestos orgánicos. Los cationes más utilizados son los cationes amonio. En casos específicos los cationes de sales de amonio primarias han dado mejores resultados; por ejemplo, donde el grupo amonio puede reaccionar con las cadenas de polímero en crecimiento, como resinas

epoxi. La principal desventaja del intercalante de amonio es su estabilidad térmica, porque comienza a degradarse a los 200°C. Como una solución al problema anterior se ha propuesto el uso de cationes de sales de fosfonio (las cuales son estables hasta 370°C), o el uso de compuestos inorgánicos de estructuras apiladas.

En un principio es posible producir nanocompuestos con cualquier matriz polimérica termoplástica, termofija, o bien, utilizando elastómeros. Sin embargo, solo hay algunos nanocompuestos que han sido comercializados. Actualmente, se están investigando y desarrollando nanocompuestos con una amplia variedad de polímeros, entre los cuales sobresalen las poliamidas, PET y poliolefinas.

La presencia de nanopartículas en una matriz cristizable afecta la microestructura y en muchos casos incrementa la cristalinidad y fragilidad del polímero.

Las ventajas de un nanocompuesto en comparación con el polímero virgen son, entre otras: el incremento en el módulo y el esfuerzo al rompimiento, la reducción de la permeabilidad a los gases y vapores, el incremento de la resistencia a la flama y la conservación de la transparencia. Ésta prácticamente no se ve afectada aunque se obtiene la coloración de la arcilla y en algunos casos del intercalante.

Las desventajas de los nanocompuestos están relacionadas con el flujo. En general, se incrementa la viscosidad y el esfuerzo a la cedencia a altos contenidos de arcilla, afectando la elongación al rompimiento, que disminuye. No obstante, con algunos polímeros cristalizables como PET y mezclas de PET-PEN, la adición de arcillas modificadas con anhídrido maléico provoca un incremento en la tasa de cristalización y propiedades mecánicas; mientras que las viscosidades y tiempos de relajación disminuyen considerablemente.

---

# BIBLIOGRAFÍA.

# 6

1. Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Karauchi, O. Kamigaito. *J. Journal of Material Research*, 8, 1185. 1993.
2. Zhen Wang, Tie Lan, Tomas J. Pinnavaia. *Chemistry of Materials*, 8(9), 2200-2204. 1996.
3. K. Gonsalves, X. Chen. *Materials Research Society. Symposia Proceedings*. Warrendale, PA, vol. 435, 55. 1996.
4. Emmanuel P. Giannelis. *Advanced Materials*, 8(1), 29- 35. 1996.
5. Richard. A. Vaia, Klaus. D. Jandt, Edward. J. Kramer, Emmanuel. P. Giannelis. *Macromolecules*, 28(24), 8080-8085. 1995.
6. Akelah, N. Salahuddin, A. Hiltner, E. Baer, A. Moet. *Nanostructured Mater.* 4, 965. 1994.
7. Kathleen A. Carrado, Langqiu. Xu. *Chemistry of Materials*, 10(5), 1440-1445. 1998.
8. Tie. Lan, Thomas. J. Pinnavaia. *Chemistry of Materials*, 6(12), 2216-2219. 1994.
9. L. A. Utracki. *Polymeric Nanocomposites*. Internal Report. Industrial Materials Institute. National Research Council Canada (IMI-NRC). Boucherville, Quebec.,p. 4. 2000.
10. Richard. A. Vaia, Bryan. B. Sauer, Oliver. K. Tse, Emmanuel. P. Giannelis. *Journal of Polymer Science. Parte B: Polymer Physics*, 35(1), 59-67. 1997.
11. J. Wu, M. M. Lerner. *Chemistry of Materials*, 5, 835. 1993.
12. Richard. A. Vaia, Klaus. D. Jandt, Edward. J. Kramer, Emmanuel. P. Giannelis. *Chemistry of Materials*, 8(11), 2628-2635. 1996.
13. Muh. S. Wang, Thomas. J. Pinnavaia. *Chemistry of Materials*, 6(4), 468-474. 1994.
14. Akelah, A. Moet. *Journal of Materials Science*, 31(13), 3589-3696. 1996.
15. Phillip. B. Messersmith, Emmanuel. P. Giannelis. *Chemistry of Materials*. 5(8), 1064-1066. 1993.
16. Y. Fukushima, A. Okada, M. Kawasumi, T. Karauchi, O. Kamigaito. *Clay Miner.* 23, 27. 1988.
17. Bruce. M. Novak, Mark W. Ellsworth, Celine Verrier. *ACS Symposium series*, 585, 86-96. 1995.
18. Bruce M. Novak, Mark W. Ellsworth, Celine Verrier. *Special Publications of the Royal Society of Chemistry*, 139, 41-45. 1994.
19. Billmeyer, Fred W. *Ciencia de los Polimeros*. Ed Reverté. 1978.
20. Ureta Ernesto. *Polimeros: estructura, propiedades y aplicaciones*. Ed Limusa. 1989.
21. Boening H.V. *Structure and Properties of Polymers*. Georg Thieme Verlag, Stuttgart. Germany. 1973.
22. Seymour R. *Polymer Chemistry an Introduction*. Marcel Dekker, Inc. New York. 1995.
23. Craver, C.D; Provder, T. *Polymer Characterization*. American Chemical Society. Washington, D.C. 1990.
24. Askadskii A. *Physical Properties of Polymers Prediction and Control*. Gordon and Breach Publishers. 1996.
25. D. W. van Krevelen. *Properties of Polymers*. 3ra edicion. Ed Elsevier. London, UK. 1990.
26. Dietsche F, Thomann Y, Thomann R, Müllhaupt. *Journal of Applied Polymer Science*. Vol 75, 396-405. 2000.

27. Haydn H.M. *Industrial Inorganic Chemicals and Products*. Vol 2. 1389-1431. Wiley-VCH. 1998.
28. Domínguez J.M, Schifter I. Las arcillas: el barro noble. Vol 109. Fondo de Cultura Económica. S.A. de C.V. 1992.
29. Lichtenhan, Joseph. *Polymeric Materials Encyclopedia*. Vol 10. 7768-7776. Ed. CRC Press. 1996.
30. Ajayan P.M. *Handbook of Nanostructures Materials and Nanotechnology*. Vol 1 y Vol.5 (375-403). 2000.
31. Skoog. *Análisis Instrumental*. Mc Graw-Hill. 1994.
32. X. Fu, S. Qutubuddin. *Polymer*, 42(2), 807-813. 2001.
33. Pinnavaia TJ, Lan T, Wang Z, Shi H, Kaviratna PD. *American Chemical Society*. V. 622. 250-261. 1996.
34. Burnside, S.D; Giannelis, E.P; *Journal of Polymer Science*. V.38. 1595-1604. 2000.
35. Jeffrey W. Gilman, Catheryn L. Jackson, Alexander B. Morgan, Richard Harris Jr, Evangelos Manias, Emmanuel P. Giannelis, Melanie Wuthenow, Dawn Hilton, Shawn, H. Phillips. *Chemistry of Materials*, 12(7), 1866-1873. 2000.
36. Giannelis, E. *American Chemical Society*. 260-281. 1995.
37. Richard A. Vaia, Rachel K. Teukolsky, Emmanuel P. Giannelis. *Chemistry of Materials*. 6(7), 1017-1022. 1994.
38. LeBaron P, Wang Z, Pinnavaia T. *Applied Clay Science*. 15. 11-29. 1999.
39. Blumstein, A. Liu, H. Triplay, S. *Polymer Reprints*. V. 39. 701-703. 1998.
40. Giannelis E.P, Krishnamoorti R, Manias E. *Advances in Polymer Science*. Vol 138. 107-149. 1999.
41. Kashiwagi T, Gilman JW, Nyden MR, Lomakin SM. *Special Publications of the Royal Society of Chemistry*. V. 224. 175-193. 1998.
42. Pinnavaia T, Lan T, Kaviratna D, Wang MS. *Materials Research Society Symposia Proceedings*. V. 346. 81-88. 1994.
43. Porter D, Metcalfe E, Thomas M. *Fire and Materials*. V 24. 45-52. 2000.
44. L. A. Utracki. *Rheological Fundamentals of Polymer Processing. Capitulo: The Rheology of Multiphase Systems*, p 113-137. NATO ASI Series. Serie E, Applied Sciences, No. 302. ISBN0792337921. Kluwer Academic Publishers. 1995.
45. R. G. Horn, J. N. Israelachvili. *Macromolecules*, 21, 2836-2841. 1988.
46. J. E. Marck. *Polymer Engineering and Science*, 36(24), 2905-2920. 1996.
47. Akane Okada, Arimitsu Usuki. *Materials Science and Engineering*, C3, 109-115. 1995.
48. Joseph D. Lichtenhan, Yoshiko A. Otonari, Michael J. Carr. *Macromolecules*, 28, 8435-8437. 1995. Timothy S. Haddad, Joseph D. Lichtenhan. *Macromolecules*, 29, 7302-7304. 1996.
49. Akira Tsuchida, Carsten Bolln, Friedrich G. Sernetz, Holger Frey, Rolf Mulhaupt. *Macromolecules*, 30, 2818-2824. 1997.
50. Douglas L. Gin, Walter M. Fischer, David H. Gray, Ryan C. Smith. *Patente # 5849215*. USA. 1998. *University of California*.
51. Johannes Heinemann, Peter Reichert, Ralf Thomann, Rolf Mulhaupt. *Macromol. Rapid Commun*, 20, 423-430. 1999.
52. Emmanuel P. Giannelis. *Advanced Materials*, 8(1), 29-35. 1996.
53. Arimitsu Usuki, Akihiko Koiwai, Yoshitsugu Kojima, Masaya Kawasumi, Akane Okada, Toshio Kurauchi, Osami Kamigaito. *Journal of Applied Polymer Science*, 15. 119-123. 1995.
54. Yoshihiko Komori, Yoshiyuki Sugahara, Kazuyuki Kuroda. *Applied Clay Science*, 15. 241-252. 1999.
55. T. J. Bruno, A. Lewandowska, F. Tsvetkov, H. J. M. Hanley. *Journal of Chromatography. A*, 844. 191-199. 1999.
56. O. C. Wilson Jr., T. Olorunyolemi, A. Jaworski, L. Borum, D. Young, A. Siriawat, E. Dickens, C. Oriakhi, M. Lerner. *Applied Clay Science*. 15. 265-279. 1999.

57. Nanocomposite suppliers see promise for custom solutions. *Modern Plastics*, 76(6), 37-45. June 1999.
58. B. K. G. Teng. *The Chemistry of Clay-Organic Reactions*. ISBN0470858524. Ed. John Wiley and Sons., p. 9-10. 1974.
59. Ralph E. Grim. *Clay Mineralogy*. International Series in The Earth and Planetary Sciences. ISBN0070248362. Ed. Mc. Graw-Hill, Inc., p. 86. 1968.
60. Hofmann U, Endell K, Wilm D. *Kristal struktur and Montmorillonits*. Z. Krist, 98, 299-323. 1933.
61. Cloisite Na<sup>+</sup>. Technical Bulletin. *Southern Clay Products*. USA. 2001.
62. Cloisite 15A. Technical Bulletin. *Southern Clay Products*. USA. 2001.
63. Cloisite 10A. Technical Bulletin. *Southern Clay Products*. USA. 2001.
64. Cloisite 20A. Technical Bulletin. *Southern Clay Products*. USA. 2001.
65. Cloisite 25A. Technical Bulletin. *Southern Clay Products*. USA. 2001.
66. Cloisite 30B. Technical Bulletin. *Southern Clay Products*. USA. 2001.
67. Cloisite 93A. Technical Bulletin. *Southern Clay Products*. USA. 2001.
68. Cloisite 6A. Technical Bulletin. *Southern Clay Products*. USA. 2000.
69. Makoto Kato, Arimitsu Usuki, Akane Okada. *Journal of Applied Polymer Science*. 66. 1781-1785. 1997.
70. Kazuhisa Yano, Arimitsu usuki, Akane Okada. *Journal of Applied Polymer Science A: Polym. Chem.* 25. 2289-2294. 1997.
71. Shin Kuwabara, Kazuhisa Nagata, Yasuo Imashiro, Eiji Sasaki. *Patente # 5779775*. USA. 1998. *Nisshinbo Industries, Inc.*
72. Peter C. Le Baron, Zhen Wang, Thomas J. Pinnavaia. *Applied Clay Science*, 15(1), 11-29. 1999.
73. H.R. Dennis, D.L. Hunter, J.W. Cho, D.R. Paul, D. Chang, S. Kim, J.L. White. *ANTEC 2000*, [www.nanoclay.com/publications](http://www.nanoclay.com/publications).
74. M. K. Akkapeddi. *Polymer Composites*, 21(4), 576-585. 2000.
75. R. Simha, L.A. Utracki, A. Garcia-Rejon. *VIII International Conference on Composites Interfaces*. Case Western Reserve university, Clevelenad, Ohio. USA. p 11-14. 2000.
76. William T. Maloney. *Patente # 2158987* USA. 1939 *Georgia Kaolin Company*.
77. Ernst A. Hauser. *Patente # 2531427* USA. 1950. *NL Industries*.
78. Akane Okada, Yoshiaki Fukushima, Masaya Kawasumi, Shinji Inagaki, Arimitsu Usuki, Shigetoshi Sugiyima, Toshio Kurauchi, Osami Kamigaito. *Patente #4739007* USA. 1998. *Kabushiki Kaisha Toyota*.
79. Masaya Kawasumi, Masao Kohzaki, Yoshitsugu Kojima, Akane Okada, Osami Kamigaito. *Patente # 4810734* USA. 1989. *Kabushiki Kaisha Toyota*.
80. Arimitsu Usuki, Tadashi Mizutani, Yoshiaki Fukushima, Megumi Fujimoto, Kenzo Fukumori, Yoshitsugu Kojima, Norio Sato, Toshio Kurauchi, Osami Kamigaito. *Patente # 4889885*. USA. 1989.
81. MacRae Maxfield, Brian R, Christiani, Sanjeeva N. Murthy, Harold Tuller. *Patente # 5385776*. USA. 1995. *Allied Signal Inc.*
82. MacRae Maxfield, brian R. Christiani, Vinod R. Sastri. *Patente # 5514734* USA 1996. *Allied Signal Inc.*
83. Brian R. Christiani, MacRae Maxfield. *Patente # 5747560* USA. 1998. *Allied Signal Inc.*
84. Arimitsu Usuki, Makoto Kato, Akane Okada. *Patente # 5973053* USA. 1999.
85. Mark W. Ellsworth. *Patente # 5962553* USA. 1999. *Raychem Corporation*.
86. Zhen Wang, Tie Lan, Tomas J. Pinnavaia. *Chemistry of Materials*, 8(9), 2200-2204. 1996.
87. Masaya Kawasumi, Naoki Hasegawa, Makoto Kato, Arimitsu Usuki, Akane Okada. *Macromolecules*, 30, 6333-6338. 1997.
88. Kevin L. Nichols, Chai-Jing Chou. *Patente # 5952093* USA. 1999. *The Dow Chemical Company*.



89. Hsuo Ishida, Sandi Campbell, John Blackwell. *Chemistry of Materials*. 12, 1260-1267 . 2000.
90. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. "Clays, Survey", T. Dombrowski, Engelhard Corporation. Article on line, <http://jws-edck.wiley.com:8095/articles/survdomb.a01/sect11.html>. John Wiley and Sons, Inc. 1993.
91. Gary W. Beall, Semeon Tsipursky, Anatoly Sorokin, Anatoly Goldman. *Patente #5760121 USA*. 1998. *Amcol International Company*.
92. Gary W. Beall, Semeon Tsipursky, Katherine R. Turk. *Patente # 5955094 USA*. 1999. *Amcol International Company*.
93. Alexander M. Kuritzkes. *Patente # 3422185 USA*. 1969.
94. Robert A. Burns. *Patente # 3795650 USA*. 1974. *Engelhard Minerals and Chemicals Corporation*.
95. Mark Clarey, James Edwards, Semeon J. Tsipursky, Gary W. Beall, Don D. Eisenhour. *Patente # 6050509 USA*. 2000. *Amcol International Company*.
96. John B. Buffett. *Patente # 3205082 USA*. 1965. *Minerals and Chemicals Philipp Co*.
97. E. Hackett, E. Manias, E. P. Giannelis. *Journal of Chemical Physics*, 108(17), 7410-7415. May 1998.
98. E. Hackett, E. Manias, E.P. Giannelis. *Chemistry of Materials*, 12(8). 2161-2167 2000.
99. Claude Malcom Finlayson, John W. Jordan. *Patente # 4105578 USA*. 1978.
100. Takashi Iwasaki, hiromichi Hayashi, Kazuo Torri, Takahiro sekimoto, Toshikazu Fujisaki, Motoyuki Ikegami, Yutaro Ishida. *Patente # 5376604 USA*. 1994. *CO-OP Chemical Co*.
101. Claude M. Finlayson. *Patente # 4208218 USA*. 1980.
102. Claude M. Finlayson, Wilbur S. Mardis. *Patente # 4412018 USA*. 1983. *NL Industries*.
103. Milburn I. Knudson Jr., Thomas R. Jones. *Patente # 4569923 USA*. 1986. *Southern Clay Products*.
104. Milburn I. Knudson Jr., Thomas R. Jones. *Patente # 5110501 USA*. 1992. *Southern Clay Products*.
105. Frank W. Jordan. *Patente # 5334241 USA*. 1994. *T.O.W. Inc*.
106. Frank W. Jordan. *Patente # 5576257 USA*. 1996.. *T.O.W Inc*.
107. Donald R. Elliot, Gary W. Beall. *Patente # 4874728 USA*. 1989. *United Catalyst Inc*.
108. Gary W. Beall, Semeon Tsipsursky, Anatoly Sorokin, Anatoly Goldman. *Patente # 5552469 USA*. 1996. *Amcol International Company*.
109. Gary W. Beall, Semeon Tsipsursky, Anatoly Sorokin, Anatoly Goldman. *Patente # 5578672 USA*. 1996. *Amcol International Company*.
110. Robert Matthew Ferraro, Charles Randolph Landis, Gary W. Beall, Semeon Tsipsursky, Anatoly Sorokin, Anatoly Goldman. *Patente # 5837763 USA*. 1998. *Amcol International Company*.
111. Fernando Serrano, Steven J. Engman, Gary W. Beall. *Patente # 5844032 USA*. 1998. *Amcol International Company*.
112. Gary W. Beall, Semeon Tsipursky, Anatoly Sorokin, Anatoly Goldman. *Patente # 5877248 USA*. 1999. *Amcol International Company*.
113. Semeon Tsipursky, Vladimir Dolinko, Vasilii Psihogios, Gary W. Beall. *Patente #5998528 USA*. 1999. *Amcol International Company*.
114. Tie Lan, Gary W. Beall, Semeon Tsipursky. *Patente # 6057396 USA*. 2000. *Amcol International Company*.
115. David e. W. Vaughan, Roger J. Lussier, John S. Magee Jr. *Patente # 4176090 USA*. 1979. *W.R. Grace and Company*.
116. Ascenso V. de Siqueira, Colin Lobban, Neal T. Skipper, Graham D. Williams, Alan K. Soper, Rob Done, John W. Dreyer, Robin J. Humphreys, John A. R. Bones. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 11(47), 9179-9188. 1999.

117. Ramanan Krishnamoorti, Emmanuel P. Giannelis. *Macromolecules*, 30(14), 4097-4102. 1997.
118. Alexandre Blumstein. *Journal of Polymer Science: Parte A*, 3, 2665-2672 1965.
119. Shelly D. Burnside, Emmanuel P. Giannelis. *Chemistry of Materials*, 7(9), 1597-1600. 1995.
120. Jeffrey W. Gilman, Takashi Kashiwagi, Joseph D. Lichtenhan. *SAMPE Journal. Society for the Advancement of Materials and Process Engineering*, 33(4), 40-46. 1997.
121. Marc R. Nyden, Jeffrey W. Gilman. *Computational and Theoretical Polymer Science*, 7(3), 191-198. 1997.
122. Jeffrey W. Gilman. *Applied Clay Science*, 15, 31-49. 1999.
123. Richard A. Vaia, Gary Price, Patrick N. Ruth, Hieu T. Nguyen, Joseph Lichtenhan. *Applied Clay Science*, 15, 67-92. 1999.
124. Francois Dabrowski, Serge Bourbigot, Rene Delobel, Michel Le Bras. *European Polymer Journal*, 36(2), 273-284. 2000.
125. Zhu J, Morgan AB, Lamelas FJ, Wikie CA. *Chemistry of Materials*. Vol 13. 10. 3774-3780. 2001.
126. *Technical Data T-12*. Nanocor. Epoxy nanocomposite using Nanomer 1.28E. 2000.
127. *Technical Data T-10*. Nanocor. Epoxy nanocomposite using Nanomer 1.22E. 2000.
127. *Ube Industries, Ltd. Nylon Resin Department. High Performance Nylon Resin Technical Data. Molding Applications*. March. 2000.
128. Limin Liu, Zongneng Qi, Xiaoguang Zhu. *Journal of Applied Polymer Science*, 71(7), 1133-1138. 1999.
129. Liu LM, Qi ZN, Zhu XG. *Journal of Applied Polymer Science*. Vol 71, 7. 1133-1138. 1999.
130. Wu TM, Liao CS. *Macromolecular Chemistry And Physics*. Vol 201, 18. 2820-2825. 2000.
131. Lincoln DM, Vaia RA, Wang ZG, Hsiao BS. *Polymer*. Vol 42, 4. 1621-1631. 2001.
132. Shelly JS, Mather PT, DeVries KL. *Polymer*. Vol 42, 13. 5849-5858. 2001.
133. Liu XH, Wu QJ, Berglund LA, Fan JQ, Qi ZN. *Polymer*. Vol 42, 19. 8235-8239. 2001.
134. Medellin-Rodriguez FJ, Burger C, Hsiao BS, Chu B, Vaia R, Phillips S. *Polymer*. Vol 42, 21. 9015-9023. 2001.
135. Lincoln DM, Vaia RA, Wang ZG, Hsiao BS, Krishnamoorti R. *Polymer*. Vol 42, 25. 9975-9985. 2001.
136. VanderHart DL, Asano A, Gilman JW. *Chemistry of Materials*. Vol 13. 10. 3796-3809. 2001.
137. VanderHart DL, Asano A, Gilman JW. *Chemistry of Materials*. Vol 13. 10. 3781-3795. 2001.
138. Fong H, Liu WD, Wang CS, Vaia RA. *Polymer*. Vol 43, 3. 775-780. 2002.
139. Bourbigot S, Devoux E, Flambard X. *Polymer Degradation and Estability*. Vol. 75. 2. 397-402. 2002.
140. L. P. Cheng, D.J. Lin, K.C. Yang. *Journal of Membranes Science*, 172, 157. 2000.
141. Hasegawa N, Kawasumi M, Kato M, Usuki A, Okada A. *Journal of Applied Polymer Science*. Vol 67, 87-92. 1998.
142. Usuki A, Kato M, Okada A, Kurauchi T. *Journal of Applied Polymer Science*. V. 63. 137-139. 1997.
143. Wang KH, Choi MH, Koo CM, Choi YS, Chung II. *Polymer*. Vol 42, 24. 9819-9826. 2001.
144. Kodgire P, Kalgaonkar R, Hambir S, Bulakh N, Jog JP. *Journal of Applied Polymer Science*. Vol 81, 7. 1786-1792. 2001.
145. Nam PH, Maiti P, Okamoto M, Kotaka T, Hasegawa N, Usuki A. *Polymer*. Vol 42, 23. 9633-9640. 2001.

146. Makoto Kato, Arimitsu Usuki, Akane. Okada. *Journal of Applied Polymer Science*, 66(9), 1781-1785. 1997.
147. Johannes Heinemann, Peter Reichert, Ralf Thomann, Rolf Mulhaupt. *Macromolecular Rapid Communications*, 20(8), 423-430. 1999.
148. Chester W. Elspass, Dennis George Peiffer. *Patente # 6034164 USA*. 2000. *Exxon Research and Engineering Company*.
149. Steven David Hudson. *Patente # 5910523. USA*. 1999.
150. Fong H, Vaia RA, Sanders JH, Loncoln D, Vreugdenhil AJ, Liu WD, Bultman J, Chen CG. *Chemistry of Materials*. Vol 13. 11. 4123-4129. 2001.
151. Ma JS, Qi ZN, Zhang SF, Wang X, Chen SJ, Hu YL. *Chemical Journal of Chinese Universities-Chinese*. Vol 22. 10. 1767-1770. 2001.
152. Ma JS, Qi ZN, Hu YL. *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 82. 14. 3611-3617. 2001.
153. Liu XH, Wu QJ. *Polymer*. Vol 42, 25. 10013-10019. 2001.
154. H. G. Jeong, H.T. Jung, S.W. Lee, S.D. Hudson. *Polymer Bulletin*, 41(1), 107-113. 1998.
155. Chester W. Elspass, Dennis G. Peiffer, Edward Nathan Kresge, Dong-Tasi Hsieh, James Joseph Chludzinski, Keng S. Liang. *Patente # 5883173. USA*. 1999. *Exxon Research and Engineering Company*.
156. Myung Hwan Noh, Dong Choo Lee. *Journal of Applied Polymer Science*, 74(12), 2811-2819. 1999.
157. Fu X, Qutubuddin S. *Materials Letters*. V 42. 12-15. 2000.
158. Zhu J, Uhi FM, Morgan AB, Wilkie CA. *Chemistry of Materials*. Vol 13. 2. 4649-4654. 2001.
159. Zhu J, Wilkie. *Polymer International*. Vol 49, 10. 1158-1163. 2000.
160. Hoffmann B, Dietrich C, Thomann R, Friedrich C, Mulhaupt R. *Macromolecular Rapid Communications*. Vol 21, 1. 57-61. 2000.
161. Tseng CR, Wu JY, Lee HY, Chang FC. *Polymer*. Vol 42, 25. 10063-10070. 2001.
162. Tseng CR, Lee HY, Chang FC. *Journal of Polymer Science Part B- Polymer Physics*. Vol 39, 17. 2097-2107. 2001.
163. Il Park C, Park OO, Lim JG, Kim HJ. *Polymer*. Vol 42, 17. 7465-7475. 2001.
164. Yoon Jt, Jo WH, Lee MS, Ko MB. *Polymer*. Vol 42, 1. 329-336. 2001.
165. Gary W. Beall, Semeon Tsipsursky, Anatoly Sorokin, Anatoly Goldman. *Patente # 5552469. USA*. 1996. *Amcol International Company*.
166. Gary W. Beall, Semeon Tsipsursky, Anatoly Sorokin, Anatoly Goldman. *Patente # 5578672. USA*. 1996. *Amcol International Company*.
167. Gary W. Beall, Semeon Tsipsursky, Anatoly Sorokin, Anatoly Goldman. *Patente # 5698624. USA*. 1996. *Amcol International Company*.
168. Semeon Tsipsursky, Gary W. Beall, Anatoly Sorokin, Anatoly Goldman. *Patente # 5721306. USA*. 1996. *Amcol International Company*.
169. Gary W. Beall, Semeon Tsipsursky, Anatoly Sorokin, Anatoly Goldman. *Patente # 5760121. USA*. 1996. *Amcol International Company*.
170. Phillip B. Messersmith, Emmanuel P. Giannelis. *Chemistry of Materials*, 5(8), 1064-1066. 1993.
171. Richard A. Vaia, S. Vasudevan, Wlodzimierz Krawiec, Lawrence G. Scanlon, Emmanuel P. Giannelis. *Advanced Materials-Weinheim*, 7(2), 154-156. 1995.
172. Rachel Levy, C.W. Francis. *Journal of Colloid and Interface Science*, 50(3), 442-450. 1975.
173. D.J. Greenland. *Journal of Colloid Science*, 18, 647-664. 1963.
174. Artzi N, Nir Y, Wang D, Narkis M, Siegmann A. *Polymer Composites*. Vol 22. 5. 710-720. 2001.

175. C.D. Muzny, B.D. Butler, H.J.M. Hanley, F. Tsvetkov, D.G. Peiffer. *Materials Letters*. 28(4), 379-384. 1996.
176. Masami Okamoto, Satoshi Morita, Hideyuki Taguchi, Yong Hoon Kim, Tadao Kotaka, Hiroshi Tateyama. *Polymer*, 41(10), 3887-3890. 2000.
177. Tabtiang A, Lumlong S, Venables RA. *Polymer Plastics Technology and Engineering*. V. 39. 239-250. 2000.
178. F. Dietsche, R. Mulhaupt. *Polymer Bulletin*, 43(4-5), 395-402. 1999.
179. Huang XY, Brittain WJ. *Macromolecules*. Vol 34, 10. 3255-3260. 2001.
180. Meneghatti P, Qutubuddin S. *Chemical Engineering Communications*. Vol 188. 81-89. 2001.
181. Zeng CC, Lee LJ. *Macromolecules*. Vol 34, 12. 4098-4103. 2001.
182. Yangchuan Ke, Chenfen Long, Zongneng Qi. *Journal of Applied Polymer Science*, 71(7), 1139-1146. 1999.
183. Peter Frisk, Jaques Laurent. *Patente # 5876812*. USA. 1999. *Tetra Laval Holdings and Finance S.A.*
184. Robert Boyd Barbee, James Christopher Matayabas, Jack Wesley Trexler, Rodney Layne Piner. *Patente # 6034163*. USA. 2000. *Eastman Chemical Company*.
185. James Christopher Matayabas, Sam Richard Turner, Bobby Jones Sublett, Gary Wayne Connell, Jhon Walker Gilmer, Robert Boyd Barbee. *Patente # 6084019*. USA. 2000. *Eastman Chemical Company*.
186. Sánchez-Solis A, García-Rejón A, Manero O. *Advances Polymer Technology*. 2002. (en prensa)
187. Niles R. Rosenquist, Kenneth F. Miller. *Patente # 4701538*. USA. 1987. *General Electric Co.*
188. Niles R. Rosenquist, Kenneth F. Miller. *Patente # 4786710*. USA. 1988. *General Electric Co.*
189. Xinyu Huang, Stewart Lewis, William J. Brittain, Richard A. Vaia. *Macromolecules*, 33(6), 2000-2004. 2000.
190. Huang X, Lewis S, Brittain WJ, Vaia RA. *Polymer Reprints*. V. 41. 589-590. 2000.
191. Huang XY, Lewis S, Brittain WJ, Vaia RA. *Macromolecules*. Vol 33, 6. 2000-2004. 2000.
192. Vaia RA, Sauer BB, Tse O, Giannelis EP. *Journal of Polymer Science*. V. 35. 59-68. 1997.
193. Pilar Aranda, Eduardo Ruiz-Hitzky. *Applied Clay Science*, 15, 119-135. 1999.
194. C.H. Song, A.I. Isaycy. *Journal of Polymer Engineering*, 18(6), 417-450. 1998.
195. Michael Joseph Michalczyk, Kenneth George Sharp, Charles Winfield Stewart. *Patente # 5726247*. USA. 1998. *E.I. Du Pont de Nemours and Co.*
196. Badesha Santokh S., Henry Arnold W, Maliborski James B., Eddy Clifford O. *Patente # 5840796*. USA. 1998. *Xerox Corporation*.
197. Mark W. Ellsworth. *Patente # 5962553*. USA. 1999. *Raychem Corporation*.
198. Muh S. Wang, Thomas J. Pinnavaia. *Chemistry of Materials*, 6(4), 468-474. 1994.
199. Emmanuel P. Giannelis, Phillip B. Messersmith. *Patente # 5554670*. USA. 1996. *Cornell Research Foundation Inc.*
200. Thomas J. Pinnavaia, Tie Lan. *Patente # 5760106*. USA. 1998. *Michigan State University*.
201. Thomas J. Pinnavaia, Tie Lan. *Patente # 6017632*. USA. 2000. *Claytec, Inc.*
202. Carsten Zilg, Rolf Mulhaupt, Jurgen Finter. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 200(3), 661-670. 1999.
203. Lan T, Pinnavaia TJ. *Chemistry of Materials*. V. 6. 2216-2220. 1994.
204. Pinnavaia TJ, Lan T, Wang Z, Shi H, Kaviratna PD. *Chemistry of Materials*. V 622. 250-261. 1996.

205. Kang JH, Lyu SG, Sur GS. *Polymer-Korea*. Vol 24, 4. 571-577. 2000.
206. Kang JH, Lyu SG, Choi HK, Sur GS. *Polymer*. Vol 25, 3. 414-420. 2001.
207. X. Kormmann, L. A. Berglund, J. Sterte, E. P. Giannelis. *Polymer Engineering and Science*, 38(8), 1351-1358. August 1998.
208. L. Chen, K. Liu, C.Z. Yang. *Polymer Bulletin*, 37(3), 377-383. 1996.
209. Takayuki Hirai, Masanori Miyamoto, Isao Komasawa. *Journal of Materials Chemistry*, 9(6) 1217-1219. 1999.
210. Zhen Wang, Thomas J. Pinnavaia. *Chemistry of Materials*, 10(12), 3769-3771. 1998.
211. Thomas J. Pinnavaia, Tie Lan. *Patente # 6017632*. USA. 2000.
212. Carsten Zilg, Ralf Thomann, Rolf Mulhaupt, Jurgen Finter. *Advanced Materials*, 11(1), 49-52. 1999.
213. T.K. Chen, Y.I. Tien, K.H. Wei. *Journal of Applied Polymer Science; Part A: Polymer Chemistry*, 37(13) 2225-2233. 1999.
214. T. K. Chen, Y.I. Tien, K.H. Wei. *Polymer*, 41(4), 1345-1353. 2000.
215. Yao KJ, Song M, Hourston DJ, Luo DZ. *Polymer*. Vol 43. 3. 1017-1020. 2002.
216. Wang Z, Pinnavaia T.J. *Chemistry of Materials*. Vol 10, 12. 3796. 1998.
217. Chen TK, Tien YI, Wei KH. *Polymer*. Vol 41, 4. 1345-1353. 2000.
218. Ma JS, Zhang SF, Qi ZN. *Journal of Applied Polymer Science*. Vol 82, 6. 1444-1448. 2001.
219. Gilles Spenleuhauer, Didier Bazile, Michel Veillard, Cheistian Prud'Homme, Jean-Paul Michalon. *Patente # 5766635* USA. 1998. *Rhone-Poulenc Rorer S.A.*
220. Mukul Biswas, Suprakash Sinha Ray. *Polymer*, 39(25), 6423-6428. 1998.
221. Suprakash Sinha Ray, Mukul Biswas. *Journal of Applied Polymer Science*, 73(14), 2971-2976. 1999.
222. Toemsak Sriksirir, Abdelsamie Moet, Jereme B. Lando. *Polymers for Advanced Technologies*, 9(8), 491-503. 1998.
223. Horn-Long Tyan, Yau-Cheng Liu, Kung-Hwa Wei. *Chemistry of Materials*, 11(7), 1942-1947. 1999.
224. Reinhard Hentschke. *Macromolecular Theory and Simulations*, 6(2), 287-316. 1997.
225. E. Hackett, E. Manias, E.P. Giannelis. *Journal of Chemical Physics*, 108(17), 7410-7415. 1998.
226. Kazuhiko Fukui, Bobby G. Sumpter, Mike D. Barnes, Donald W. Noid, Joshua U. Otaigbe. *Macromolecular Theory and Simulations*, 8(1), 38-45. 1999.
227. Kazuhiko Fukui, Bobby G. Sumpter, Mike D. Barnes, Donald W. Noid. *Macromolecules*, 33(16), 5982-5987. 2000.
228. D. Shia, Y. Hui, S.D. Burnside, E.P. Giannelis. *Polymer Composites*, 19(5), 608-617. 1998.
229. H.R. Fisher, L.H. Gielgens, T.P.M. Koster. *Polymer*. 50, 122-126, 1999.
230. Arunee Tabtieng, Saisamorn Lumlong, Richard A. Venables. *European Polymer Journal*. 36. 2529-2568. 2000.
231. Richard A. Vaia, Emmanuel P. Giannelis. *Macromolecules*. 30. 7990-7999. 1997.
232. E. Manias, H.Chen, R. Krishnamoorti, J. Genzer, E. J. Kramer, E.P. Giannelis. *Macromolecules*. 33. 7955-7966. 2000.
233. A. Moet, A. Akelah, N. Salahuddin, A. Hiltner, E. Baer. *Materials Research Society*. 351. 163-170. 1994.
234. F. Berger, I. Dekany, K. Beneke, G. Lagly. *Clay Materials*. 32. 331-339. 1997.
235. Josh H. Golden, Francis. J.Di Salvo, Jean M. J. Fréchet, John Sicox. *Science*. 273. 782-784. 1996.
236. Eric J. Nelson, Edward T. Samulski. *Material Science And Engineering*. C2. 133-140. 1995.

237. Marc W. Weimer, Hua Chen, Emmanuel P. Giannelis, Dotsevi Y. Sogah. *Journal of American Chemical Society*. 121. 1615-1616. 1999.
238. Richard Vaia, Klaus Jandt, Edward Kramer, Emmanuel Giannelis. *Chem. Mater.* 8. 2628-2635. 1996.
239. Javier Cuadros, Emilia Caballero, Javier Huertas, Jose Linares. *Clays And Clay Minerals*. 47 (6). 769-776. 1999.
240. K. Fukui, B.G. Sumpter, M.D. Barnes, D.W. Noid. *Computational And Theoretical Polymer Science*. 9. 245-254. 1999.
241. K.A. Carrado, L. Xu, D.M. Gregory, K. Song, S. Seigfert, E. Botto. 12. 3052-3059. 2000.
242. P.B. Messersmith, E. Giannelis. *Chem. Mater.* 5. 1064-1066. 1993.
243. B.M. Novak, M. W. Ellsworth, C. Verrier. *Special Publications Of The Royal Society Of Chemistry*. 39. 41-45. 1994.
244. Jae Young Lee, Arlette Baljon, Dotsevi Sogah, Roger Loring. *Journal Of Chemical Physics*. 112 (20). 9112-9120.
245. A. Aróstegui, M. Gaztelumendi, J. Názabal. *Polymer*. 42. 9565-9574. 2001.
246. Dimitri V. Kuznetsov. *Journal of Chemical Physics*. 112 (9). 4365-4375. 2000.
247. Claus Feldman. *Advanced Materials*. 13 (17). 2001.
248. Takeichi T, Zeidam R, Apag T. *Polymer*. Vol 43. 1. 45-53. 2002.
249. Wu YP, Zhang LQ, Wang YQ, Liang Y, Yu DS. *Journal of Applied Polymer Science*. Vol 82. 11. 2842-2848. 2001.
250. Wang CY, Zhao T. *Chinese Chemical Letters*. Vol 12. 10. 935-936. 2001.
251. Chang JH, Park KM, Cho DH, Yang HS, Ihn KJ. *Polymer Engineering and Science*. Vol 41. 9. 1514-1520. 2001.
252. Alexandre M, Beyer G, Henrist C, Cloots R, Rulmont A, Jerome R, Dubois P. *Macromolecular Rapid Communications*. Vol 22. 8. 643-646.
253. Ma JS, Qi ZN, Zhang SF. *Acta Polimerica Sinica*. 3. 325-328. 2001.
254. Kim JP, Lyu SG, Bae KS; Sur. *Polymer-Korea*. Vol 25. 2. 263-269. 2001.
255. Gloaguen JM, Lefebvre JM. *Polymer*. Vol 42, 13. 5841-5847. 2001.
256. Zhou W, Mark JE, Unroe MR, Arnold FE. *Journal of Macromolecular Science- Pure and Applied Chemistry*. Vol 38, 1. 1-9. 2001.
257. Kommann X, Lindberg H, Berglund LA. *Polymer*. Vol 18, 1. 21-25. 2001.
258. Agag T, Koga T, Takeichi T. *Polymer*. Vol 42, 8. 3399-3408. 2001.
259. Bala P, Samantaray BK, Srivastava SK, Haeuseler H. *Zeitschrift fur Kristallographie*. Vol 215, 4. 235-239. 2000.
260. Lee CU, Bae KS, Choi HK, Lee JH; Sur GS. *Polymer-Korea*. Vol 24, 2. 228-236. 2000.
261. Gilman JW. *Applied Clay Science*. Vol 15, 1-2, 31-49. 1999.
262. Krishnamoorti R, Yurekli K. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*. Vol 41, 12. 2226-2230. 2001.

## BIBLIOGRAFÍA COMPLEMENTARIA.

- Alexandre M, Beyer G, Henrist C, Cloots R, Rulmont A, Jerome, R, Dubois P. *Chemistry of Materials*. Vol 13, 3830. 2001.
- Balazs AC; Singh C, Zhulina E, Lyatskaya Y. *Accounts of Chemical Research*. Vol 32, 8. 651-657.
- Barber GD, Storey RF, Moore RB. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*. Vol 218, 148. 1999.
- Chang YW, Yang YC, Nah C. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*. Vol 221, 325. 2001.
- Choi HJ, Kim SG, Hyun YH, Jhon MS. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*. Vol 220, 96. 2000.
- Choi HJ, Kim SG, Hyun YH, Jhon MS. *Macromolecular Rapid Communications*. Vol 22, 5. 320-325. 2001.
- Choi HK, Park YH, Lyu SG, Kim BS, Sur GS. *Polymer-Korea*. Vol 23, 5. 724-730. 1999.
- Davis RD, Jarret WL, Mathias LJ. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*. Vol 219, 202. 2000.
- Davis RD, Mathias LJ, Jarret WL. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*. Vol 221, 326. 2001.
- Dennis HR, Hunter DL, Chang D, Kim S, White JL, Cho JW, Paul DR. *Polymer*. Vol 42, 23. 9513-9522. 2001.
- Fong H, Vaia RA, Sanders JH, Lincoln D, Vreugdenhil Aj, Jerome, R, Dubois P. *Chemistry of Materials*. Vol 13, 11. 4123-4129. 2001.
- Galgali G, Ramesh C, Lele A. *Macromolecules*. Vol 34, 4. 852-858. 2001.
- Gao F, Chen S, Hull JB. *Journal of Materials - Science Letters*. Vol 20, 19. 1807-1810. 2001.
- Gilman JW, Harris RH, Jackson CL, Morgan AB, Brassell LD, Hunter DL. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*. Vol 219, 217. 2000.
- Ginzburg VV, Gendelman OV, Manevitch LI. *Physical Review Letters*. Vol 86, 22. 5073-5075. 2001.
- Giza E, Ito H, Kikutani T, Okui N. *Journal of Macromolecular Science Physics*. Vol B39, 4. 545-559. 2000.
- Gram KT, Sue HJ. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*. Vol 219, 223. 2000.
- Hambir S, Bulakh N, Kodgire P, Kalgaonkar R, Jog JP. *Journal of Polymer Science Part-B Polymer Physics*. Vol 39, 4. 446-450. 2001.
- Itagaki T, Komori Y, Sugahara Y, Kurodaka K. *Journal of Materials Chemistry*. Vol 11, 12. 3291-3295. 2001.
- Jing CH, Zhang GL, Qi ZN. *Acta Polimerica Sinica*. 6. 765-769. 1999.
- Ke YC, Lu JK, Yi XS, Zhao J, Qi ZN. *Journal of Applied Polymer Science*. Vol 78, 4. 808-815. 2000.
- Kim DW, Blumstein A, Tripathy SK. *Chemistry of Materials*. Vol 13, 5. 1916-1922. 2001.
- Kormmann X, Lindberg H, Berglund LA. *Polymer*. Vol 42, 4. 1303-1310. 2001.
- Kuznetsov DV, Balazs AC. *Journal of Chemical Physics*. Vol 112, 9. 4365-4375. 2000.
- LeBaron PC, Pinnavaia TJ. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*. Vol 222, 41. 2001.

- Lee A, Lichtenhan JD, Reinert WA. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*. Vol 219, 128. 2000.
- Lee TW, Park OO, Hong JM, Kim DY, Kim YC. *Thin Solid Films*. Vol 393, 1-2. 347-351. 2001.
- Lee TW, Park OO, Kim JJ, Hong JM; Kim YC. *Chemistry of Materials*. Vol 13, 6. 2217-2222. 2001.
- Li XC, Kang TY, Cho WJ, Lee JK, Ha CS. *Macromolecular Rapid Communications*. Vol 22, 16. 1306-1312. 2001.
- Liang L, Liu J, Gong XY. *Langmuir*. Vol 16, 25. 9895-9899. 2000.
- Lim YT, Park OO. *Korean Journal of Chemical Engineering*. Vol 18, 1. 21-25. 2001.
- Lin JJ, Cheng JJ, Wang RC, Lee RJ. *Macromolecules*. Vol 34, 26. 8832-8834. 2001.
- Lyu SG, Park DY, Bae KS, Sur GS. *Polymer-Korea*. Vol 25, 3. 421-426. 2001.
- Mathias LJ, Davis RD, Jarrett WL. *Macromolecules*. Vol 32, 23. 7958-7960. 1999.
- McCarthy PA, Huang JY, Yang SC, Wang HL. *Langmuir*. Vol 18, 1. 259-263. 2002.
- Morgan AB, Gilman JW, Harris RH, Jackson CL, Wilkie CA, Zhu J. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*. Vol 220, 64. 2000.
- Morgan Ab, Gilman JW, Jackson CL. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*. Vol 219, 201. 2000.
- Oriakhi CO. *Journal of Chemical Education*. Vol 77, 9. 1138-1146. 2000.
- Strawhecker KE, Manias E. *Macromolecules*. Vol 34, 24. 8475-8482. 2001.
- Sukpirom N, Lerner MM. *Chemistry of Materials*. Vol 13, 6. 2179-2185. 2001.
- Swearingen CB, Fitch A. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*. Vol 222, 202. 2001.
- Tanaka G, Goettler LA. *Polymer*. Vol 43, 2. 541-553. 2002
- Tequeichi T, Zeidam R, Agag T. *Polymer*. Vol 43, 1, 45-53. 2002.
- VanderHart DL, Asano A, Gilman JW. *Macromolecules*. Vol 34, 12. 3819-3822. 2001.
- Wang DY, Parlow D, Wilkie CA. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*. Vol 222, 482. 2001.
- Wang KH, Xu M, Choi YS, Chung JJ. *Polimer Bulletin*. Vol 46, 6. 499-505. 2001.
- Weimer MW, Chen H, Giannelis EP, Sogah DY. *Journal of the American Chemical Society*. Vol 121, 7. 1615-1616. 1999.
- Wu SH, Wang FY, Ma CCM, Chang WC, Kuo CT, Kuan HC, Chen WJ. *Materials Letters*. Vol 49, 6. 327-333. 2001.
- Xu W, Ge M, He P. *Journal of Applied Polymer Science*. Vol 82, 9. 2281-2289. 2001.
- Yeh JM, Liou SJ, Lai CY, Wu PC. *Chemistry of Materials*. Vol 13, 3. 1131-1136. 2001.
- Zerda AS, Lesser AJ. *Journal of Polymer Science Part-B Polymer Physics*. Vol 39, 11. 1137-1146. 2001.



# APÉNDICE I.

## ABREVIATURAS.

AFM	Microscopía de fuerza atómica.
b	Longitud de un segmento polimérico.
BET	Isoterma de Brunauer-Emmett-Teller
BZD	Bencidina
$C_{\infty}$	Relación característica para polímeros.
CII	Capacidad de intercambio iónico.
CO	Monóxido de carbono.
DDM	N,N,N,N-dioctadecildimetil amonio.
$d_i$	Distancia del enlace químico entre dos átomos.
DMA	Análisis Dinámico-Mecánico.
DMF	Dimetilformamida.
DSC	Calorimetría diferencial de barrido.
DTA	Análisis térmico diferencial.
$f$	Fracción de volumen de empaquetamiento máximo.
FTIR	Espectroscopía de Infrarrojo con transformada de Fourier.
$G_Q$	Rigidez de un polímero.
$H_c$	Calor de combustión.
IIDT	Temperatura de deflexión.
IIRR	Índice de liberación de calor.
$k$	Coefficiente de empaquetamiento molecular.
$K_{ic}$	Factor de intensidad de esfuerzo crítico.
$K_Q$	Factor de rigidez de un polímero
l	Distancia entre los centros de masa de dos átomos.
$l$	Longitud del monómero.
LMA	Lauril metacrilato.
M	Peso molecular.
MAH	Anhídrido maleico
MDI	4-4'-di- fenilmetilato diisocianato.
MLR	Índice de pérdida de masa.
MMA	Metil metacrilato
MINT	Montmorillonita.

MWNT	Nanotubo de carbón multipared.
n	Número de unidades.
N	Número de segmentos poliméricos.
$N_A$	Número de Avogadro.
NC	Nanocompuesto.
NCP	Nanocompuesto polimérico.
P	Presión
$P_0$	Presión de vapor.
PA-6/NC	Nanocompuesto de Nylon-6 o poliamida-6.
POSS	Silsesquioxanos poliédricos oligoméricos.
R	Radio de Van der Waals para un átomo.
$R_i$	Radio de Van der Waals para el iésimo átomo.
RMN	Espectroscopia de resonancia magnética nuclear.
S	Superficie total.
SEA	Área de extensión específica.
SEM	Microscopia de barrido electrónico.
SWNT	Nanotubo de carbón de una pared.
$T_c$	Temperatura de cristalización.
TEM	Microscopia de transmisión electrónica.
$T_g$	Temperatura de transición vítrea.
TGA	Análisis termogravimétrico.
$T_m$	Temperatura de fusión.
TMA	Análisis termomecánico.
VDAC	Vinilbencildimetil amonio.
V	Volumen
$V_i$	Volumen de Van der Waals.
$V_m$	Volumen molar total y/o volumen por mol
$V_{oc}$	Volumen ocupado.
XRD	Difracción de rayos X
$\alpha$	Área por molécula.
$\rho$	Densidad del polímero.
$\sigma$	Parámetro estérico.
$\theta$	Ángulo entre enlaces.
$\langle r \rangle$	Distancia entre los extremos de una cadena polimérica.
$\langle r^2 \rangle_0$	Distancia media cuadrática entre los extremos de una cadena polimérica con impedimento en la rotación.
$\langle r^2 \rangle_f$	Distancia media cuadrática entre los extremos de una cadena polimérica con rotación libre.
$\langle S \rangle$	Radio de giro de un polímero.

# APÉNDICE II.

## ACRÓNIMOS.

La denominación de los polímeros se basa en los monómeros que se utilizaron en su fabricación, es decir, en sus materias primas. Los nombres químicos de los polímeros con frecuencia son muy largos y difíciles de utilizar. Para aligerar este problema se introdujeron las siglas o acrónimos. Los principales acrónimos se encuentran listados en la siguiente tabla.

<b>Acrónimo.</b>	<b>Polímero.</b>
ABS	Acrilonitrilo butadieno estireno.
ASA	Estireno acrilonitrilo acrilato.
CA	Acetato de celulosa.
EP	Resina epóxica.
EPS	Poliestireno expansible.
ETFE	Etilen- Tetrafluoroetileno.
EVA	Etil vinil acetato.
FEP	Tetrafluoroetileno-Hexafluoropropileno.
HDPE o PEAD	Polietileno de alta densidad.
LDPE o PEBD	Polietileno de baja densidad.
MF	Melamina formaldehído.
PA	Poliamida.
PB	Polibutadieno.
PBT	Polibutilen tereftalato.
PC	Policarbonato.
PCL	Polímeros Líquidos Cristalinos.
PDMS	Polidimetil siloxano.
PEG	Poli(etilenglicol).
PEI	Poli(esterimida).
PEN	Poli(etileno naftaleno).
PES	Poli(estersulfona).

PET	Poliétilen tereftalato.
PEO	Poliétilen óxido.
PF	Fenol formaldehído.
PFA	Perfluoroalquilvinil éter.
PI	Poliimida.
PMMA	Polimetil metacrilato.
POM	Polióxido de metileno.
PP	Polipropileno.
PPE	Poliifenilén éter.
PPO	Polióxido de fenileno.
PPS	Poliifenilensulfona.
PS	Poliestireno.
PSU	Polisulfona.
PTFE	Poli tetrafluoroetileno.
PU	Poliuretano.
PVC	Cloruro de polivinilo.
PVDC	Policloruro de vinilideno.
PVP	Poli (-N-vinilpirrolidona).
PVOH	Polivinilalcohol.
SAN	Estireno-acrilonitrilo.
SB	Estireno butadieno.
SBR	Hule de estireno-butadieno.
TPE	Elastómero termoplástico
TPU	Poliuretano termoplástico
UHMWPE	Poliétileno de ultra alto peso molecular
UF	Urea formaldehído
UP	Resina de poliéster insaturado.

---

# APÉNDICE III.

## GLOSARIO.

- ◆ **ABSORCIÓN.** Fenómeno de retención de un gas o de un líquido por un sólido en los poros intersticiales.
- ◆ **ÁCIDO, ANHÍDRIDO DE.** Óxido de un elemento no metálico o de un radical orgánico que puede formar un ácido cuando se le hace reaccionar con el agua, o que puede formarse por anhidrización de los ácidos. Puede unirse con los óxidos básicos para formar sales.
- ◆ **ADSORCIÓN.** Adherencia de los átomos, iones o moléculas de un gas o líquido a la superficie de otra sustancia, llamada adsorbente y se utilizan, en general, para eliminar colores, olores y vapor de agua.
- ◆ **ALQUILAMINA.** Compuesto que consiste en un grupo alquilo unido al nitrógeno de una amina.
- ◆ **AMINA.** Tipo de compuesto orgánico de nitrógeno, pueden considerarse como derivados del amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) sustituyendo 1 ó más átomos de nitrógeno por grupos alquílicos. Todas las aminas son básicas por naturaleza y suelen combinarse fácilmente con ácidos para formar sales.
- ◆ **AMONIO CUATERNARIO, SAL DE.** Tipo de compuesto de nitrógeno orgánico cuya estructura molecular contiene un átomo central de nitrógeno unido a cuatro grupos orgánicos (el catión) y también a un radical ácido de carga negativa (el anión). Todos son compuestos tensoactivos y tienen tendencia a adsorberse en las superficies.
- ◆ **AMORFOS.** Los termoplásticos amorfos se caracterizan por que sus moléculas filamentosas y ramificadas están en completo desorden. Este arreglo molecular permite el paso de la luz, razón por la cual los plásticos amorfos son transparentes o translúcidos generalmente.
- ◆ **BENTONITA.** Es el término común utilizado para describir el mineral industrial cuyos componentes principales son esmectitas, en su mayoría, Na-montmorillonita y/o Ca-montmorillonita.
- ◆ **CALORÍMETRO DE CONO.** La prueba de calorímetro de cono es uno de los métodos más avanzados para determinar el comportamiento de los materiales ante el fuego. El método

- ◆ sigue los procedimientos de acuerdo a la norma ISO 5660-1:1993(E). Esta prueba da la posibilidad de evaluar factores como: Ignición, Combustión, Producción de humo y Producción de gases tóxicos. La prueba consiste en colocar la muestra en un nivel constante de irradiación de calor ( $0-100\text{kW/m}^2$ ) de un calentador de forma cónica, los gases volátiles de la muestra calentada son quemados y los gases de combustión son recolectados para analizarlos.
- ◆ **CONDUCTIVIDAD TÉRMICA.** Es la cantidad de calor que transmiten los materiales plásticos a través de ellos. Las unidades para la determinación de ésta temperatura son:  $\text{cal cm/seg cm}^2$ , con respecto al área del espécimen.
- ◆ **COMPATIBILIDAD.** La facultad de 2 o más materiales de estar en cerrada y permanente asociación por un periodo indefinido. Los líquidos son compatibles si son miscibles en todas las proporciones y no padecen una separación de fase con el tiempo. Líquidos y sólidos son compatibles si el sólido es soluble en el líquido. Los sólidos son compatibles si pueden estar en contacto íntimo durante largos periodos de tiempo sin efectos perjudiciales de unos a otros.
- ◆ **DIFUSIÓN.** Mezcla espontánea de una sustancia con otra cuando entran en contacto o están separadas por una membrana permeable o una barrera microporosa. El nivel de difusión se da con facilidad en los gases, no tan fácilmente en los líquidos y aún menos en los sólidos.
- ◆ **DUREZA.** Es la resistencia a ser mellados o rayados en su superficie.
- ◆ **ELASTÓMEROS.** Son materiales elásticos que recuperan casi totalmente su forma original después de liberar alguna fuerza que se encuentre aplicada sobre ellos. Son insolubles y no pueden fundir mediante aplicación de calor, es decir, pueden descomponerse químicamente cuando se calientan más allá de su temperatura máxima de servicio. El comportamiento de estos materiales se debe a que las macromoléculas de elastómeros están entrecruzadas por enlaces químicos.
- ◆ **ELASTÓMEROS TERMOPLÁSTICOS.** Este grupo de materiales combinan propiedades especiales de los elastómeros con las propiedades de transformación de los termoplásticos. Son copolímeros en bloque y aleaciones entre polímeros que poseen propiedades elásticas dentro de cierto rango de temperatura. Las propiedades elásticas se deben a la existencia de enlaces físicos provocadas por fuerzas intermoleculares secundarias, tales como puentes de hidrógeno. Cuando se calientan arriba de ciertos intervalos de temperatura los enlaces intermoleculares desaparecen y se restituyen después de que se enfrían, para desarrollar sus propiedades elastoméricas. Estos materiales pueden ser procesados e incluso reciclados.

- ◆ **ELECTROFORÉISIS.** Técnica utilizada para separar moléculas orgánicas eléctricamente cargadas; en particular, proteínas y aminoácidos. La mezcla que se desea separar se coloca en un gel o papel de pH controlado, y se aplica un potencial eléctrico en los extremos del sistema. Las moléculas cargadas negativamente emigran hacia el electrodo positivo, y las cargadas positivamente lo hacen hacia el electrodo negativo.
- ◆ **ELONGACIÓN.** Es la máxima extensión que alcanza un polímero en forma de probeta, hasta llegar el momento de su ruptura, después de someterla a un estiramiento. La medición se reporta en porcentaje.
- ◆ **ENLACE DE HIDRÓGENO.** Atracción débil (5Kcal/mol) entre un átomo de hidrógeno unido a un elemento electronegativo y un par de electrones no compartido de otro átomo. Estos enlaces, también son llamados puentes de hidrógeno.
- ◆ **ENLACE IÓNICO.** Enlace entre dos iones debido a la atracción eléctrica de cargas opuestas. Los enlaces iónicos se forman entre elementos fuertemente electronegativos y elementos fuertemente positivos.
- ◆ **EXFOLIAR.** En un cristal, romper, separar a lo largo de determinados planos definidos por la estructura molecular; puede exfoliarse en una dirección, como en la mica, o en varias.
- ◆ **EXTRUSIÓN.** Es un proceso continuo en el que la resina es fundida por la acción de temperatura y fricción, es forzada a pasar por un dado que le proporciona forma definida, y enfriada finalmente para evitar deformaciones permanentes. Se fabrican por este proceso: tubos, películas, mangueras, láminas, filamentos y pellets, entre otras cosas.
- ◆ **FASE.** Es aquella región del sistema, la cual es completamente uniforme no solo en cuanto a su composición química, sino también en cuanto a su estado y propiedades fisicoquímicas.
- ◆ **FLUIDO NEWTONIANO.** Un fluido Newtoniano responde de manera uniforme a la fuerza que lo provoca y en el mismo sentido en que se aplica, sin modificar sus viscosidad.
- ◆ **FLUIDO NO NEWTONIANO.** Los fluidos no newtonianos tienen la característica de cambiar su viscosidad cuando se aplica una fuerza. Éste es el caso de los polímeros fundidos, los cuales varían su viscosidad cuando se aplica un esfuerzo cortante.
- ◆ **HIDROFÍLICO.** Que tiene afinidad, atrae, adsorbe, absorbe agua.
- ◆ **HIDROFÓBICO.** Que carece de afinidad por, repele, no adsorbe, ni absorbe agua.
- ◆ **HIDRÓLISIS.** Reacción química en la que el agua actúa sobre otra sustancia para formar una o más sustancias enteramente nuevas. Esto implica la ionización de la molécula de agua y la división del compuesto hidrolizado.
- ◆ **HOMOGÉNEO.** Relativo a una sustancia que tiene una composición o estructura uniforme.
- ◆ **HOMOPOLÍMERO.** Es un polímero obtenido de un solo tipo de monómero.

- ◆ **ÍNDICE DE FLUIDEZ.** Se define como la capacidad de un material plástico para desplazarse en estado fundido o reblandecido siendo sometido a calor y presión. Se conoce como MFI (Melt Flow Index). Valores altos de índice de fluidez significan bajo peso molecular y valores bajos, alto peso molecular. Un índice de fluidez (MFI) constante, puede favorecer condiciones uniformes de operación.
- ◆ **ÍNDICE DE REFRACCIÓN.** Propiedad que tienen los materiales de desviar la luz cuando ésta se hace pasar a través de ellos. Suele ser utilizado para diferenciar plásticos.
- ◆ **INFLAMABILIDAD.** Es la capacidad que presentan los plásticos para arder con mayor o menor intensidad cuando son expuestos a la flama, de acuerdo a su estructura química y dependiendo de la rapidez con que se consuma.  
**INJERTADOS, polímeros.** Son también llamados copolímeros de Graft, se obtienen fijando sobre la cadena macromolecular de un polímero (-A-A-A-A-), cadenas laterales de un homopolímero (-B-B-B-). La preparación de los copolímeros injertados se puede realizar utilizando medios químicos, fotoquímicos, radioquímicos o incluso mecánicos, para crear sobre una cadena macromolecular, lugares reactivos que serán utilizados para fijar las cadenas laterales del segundo polímero.
- ◆ **MÓDULO DE FLEXIÓN.** Se determina calculando la relación entre el esfuerzo aplicado y la flexión alcanzada antes de fracturarse el polímero.
- ◆ **MOMENTO DIPOLO.** En muchas moléculas los átomos, sus electrones y núcleos están dispuestos de tal modo que una parte de la molécula constituye un pequeño imán o dipolo. Cuando la molécula está sometida a campos eléctricos o magnéticos variables, éstos interactúan con el dipolo y la molécula está sometida a fuerzas de rotación de deformación. El momento dipolar se define como la distancia en centímetros que existe entre las cargas multiplicada por la cantidad de carga medida en unidades electrostáticas.
- ◆ **NANO.** Prefijo que significa  $10^{-9}$  unidades.
- ◆ **NANÓMETRO.**  $10^{-9}$  m.
- ◆ **ORGANOFÍLICO.** Que tiene afinidad por los compuestos orgánicos.
- ◆ **PERMEABILIDAD.** Es la cantidad de vapor de agua o gas que se difunde a través del espesor de pared de los plásticos. Los gases como el oxígeno, nitrógeno o  $\text{CO}_2$  y el vapor de agua son medidos bajo condiciones normales de presión y temperatura en un metro cuadrado de película de un espesor determinado.
- ◆ **PLASTIFICANTE.** Compuesto orgánico que se añade a un alto polímero para facilitar el proceso y para aumentar la flexibilidad y dureza del producto final por modificación interna (solvatación) de la molécula del polímero. Las moléculas se mantienen unidas por enlaces de



valencia secundaria; el plastificante sustituye algunos de estos enlaces con enlaces plastificante-polímero. Facilitando así el movimiento de los segmentos de la cadena polimérica. Los plastificantes se clasifican en primarios (gran compatibilidad) y secundarios (compatibilidad limitada). Entre los plastificantes más importantes se hallan los líquidos orgánicos no volátiles y los sólidos de bajo punto de fusión. Por ejemplo, ésteres de ftalatos, dietilenglicol y sus derivados, aceite de ricino, etc.

- ◆ **POLARIDAD.** La polaridad de los compuestos orgánicos se debe a l desplazamiento de los electrones compartidos entre los átomos de dos distintos elementos que constituyen la molécula, debido principalmente a las diferencias de número atómico. A medida que aumenta la polaridad, aumentan también los valores de las propiedades como resistencia mecánica, dureza, rigidez, resistencia a la deformación por calor, absorción de agua y humedad, resistencia a solventes y aceites minerales, permeabilidad al vapor de agua, agua adhesividad y adherencia sobre piezas metálicas y la cristalinidad. Por otro lado, cuando la polaridad aumenta disminuyen las propiedades de dilatación térmica, poder de aislamiento eléctrico, la tendencia a acumular cargas electrostáticas, permeabilidad a gases no polares  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$ .
- ◆ **REOLOGÍA.** La reología es la ciencia que estudia la deformación y flujo de los materiales desde el punto de vista de esfuerzo, tensión y tiempo. Mediante el estudio reológico es posible determinar el comportamiento de los polímeros cuando son sujetos a una deformación. Los plásticos en estado fundido presentan un comportamiento singular deferente al de otras sustancias comunes como el agua. De acuerdo con ciertas leyes físicas los fluidos se pueden clasificar en : Fluidos Newtonianos y No Newtonianos.
- ◆ **RESINA EPÓXICA.** Son resinas termofijas cuyo grupo característico se conoce como grupo "epóxido". Son el resultado de la reacción entre la epiclorhidrina y ácidos multifuncionales, aminas o alcoholes. La más común de estas resinas está basada en Bisfenol-A. El curado puede llevarse a cabo a temperatura ambiente o a temperaturas elevadas e indistintamente requiere de agentes de endurecimiento o catalizadores. Sus propiedades dependen de su composición química , forma de curado y aplicación final. Los productos moldeados con sistemas epóxicos, pueden ser duros tenaces y resistentes a la fatiga. Se conocen por sus excelentes propiedades de adhesión a la mayoría, incluyendo metales. Las aplicaciones incluyen recubrimientos de protección a la corrosión de metales, por ejemplo para latas de envase de alimentos y pinturas anticorrosivas. También, se fabrican diversos dispositivos eléctricos y electrónicos, aglomerantes y adhesivos.

- ◆ **RESISTENCIA AL CALOR CONTINUO.** Es la capacidad que tienen los materiales plásticos de soportar una alta temperatura en un lapso de tiempo, sin ningún esfuerzo mecánico, hasta llegar a su degradación.
- ◆ **RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN.** Es la propiedad que presentan todos los plásticos a oponerse a una fuerza que los presiona o comprime hasta obtener su grado de ruptura o deformación. La fuerza de compresión de un material es calculada en Kg/cm<sup>2</sup> requeridos para la ruptura de la pieza o la deformación de la misma.
- ◆ **RESISTENCIA A LA FLEXIÓN.** Es la propiedad que tiene los materiales plásticos de soportar un esfuerzo sobre ellos antes de doblarse. La medición se reporta en Kg/cm<sup>2</sup>.
- ◆ **RESISTENCIA AL IMPACTO.** Es la propiedad que presentan los plásticos a resistir un golpe o prolongar una fractura. También se define como la propiedad de resistir la ruptura física o prolongar una fractura cuando se aplica una fuerza rápidamente.
- ◆ **RESISTENCIA A LA TENSIÓN.** Es la capacidad que presentan los plásticos a oponerse a la deformación, determinándose por la fuerza de tensión por unidad de área. Se define como la máxima carga de tensión por unidad de área que resiste una muestra antes de deformarse.
- ◆ **SEMICRISTALINOS.** El orden molecular de los plásticos semicristalinos es relativamente bueno. En él se observa cierto paralelismo dentro de los filamentos moleculares y sus ramificaciones más cortas. El ordenamiento de los tramos de macromoléculas paralelas equivale al ordenamiento de átomos o moléculas en forma de cristales, los cuales se oponen al paso de la luz provocando una apariencia lechosa o traslúcida.
- ◆ **SILANO, COMPUESTOS DE.** Compuestos de silicio e hidrógeno de fórmula (Si<sub>n</sub> H<sub>2n+2</sub>) análogos a los alcanos o hidrocarburos saturados. El SiH<sub>3</sub> es llamado Sililo (análogo al metilo) y el Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> es el disilano (análogo al etileno). Silanos organofuncionales son conocidos por su habilidad para enlazar sistemas de polímeros orgánicos o sustratos orgánicos.
- ◆ **SILICONES.** Los silicones son materiales sintéticos constituidos por combinaciones del silicio, con una estructura química fundamental de silicio-oxígeno.



Existen una gran cantidad de productos de Silicón que se suministran en forma de aceites, resinas y elastómeros. De estos productos básicos se derivan otros compuestos, como pastas, agentes espumantes, grasas, agente de impregnación, agentes desmoldantes, agentes de acoplamiento como los silanos y aditivos.

- ◆ **TACTICIDAD.** El termino tacticidad se refiere al ordenamiento espacial de las unidades estructurales.
- ◆ **TEMPERATURA DE ABLANDAMIENTO.** Es la temperatura que puede soportar un plástico antes de deformarse, sin que ejerza esfuerzo mecánico alguno sobre él.
- ◆ **TEMPERATURA DE DEFLEXIÓN.** La temperatura de deflexión, HDT (por sus siglas en ingles), es aquella que soporta un material antes de deformarse cuando está sujeto a una carga continua.
- ◆ **TEMPERATURA DE FRAGILIZACIÓN.** Temperatura a la cual los plásticos no reforzados pierden tenacidad, aumenta su rigidez y pierde resistencia al impacto.
- ◆ **TERMOFIJOS.** Los plásticos que se mantienen rígidos y sólidos a temperaturas elevadas se denominan termofijos. Se obtienen por reticulación de productos líquidos de bajo peso molecular. Están reticulados en todas direcciones y debido a su estructura no son moldeables plásticamente, son infusibles y resisten altas temperaturas, no pueden ser disueltos y muy raramente se hinchan. A temperatura ambiente, generalmente son duros y frágiles. Debido a que no se funden, no son reciclables.
- ◆ **TERMOPLÁSTICOS.** Los termoplásticos se caracterizan por transformarse de sólido a líquido y viceversa por acción del calor, se disuelven o por lo menos se hinchan al contacto con solventes. En estado sólido pueden deformarse permanentemente después de aplicar una fuerza, esto se debe a que sus macromoléculas están libres o sueltas unas de otras y pueden deslizarse entre si ante la aplicación de calor. A temperatura ambiente pueden ser blandos o duros, frágiles y rígidos. Una de sus ventajas es que pueden moldearse por calor, además, pueden soldarse y sus desechos son reciclables.
- ◆ **TRANSMITANCIA.** Cantidad de luz que deja pasar un cuerpo; indica la reducción de intensidad de un rayo luminoso por fenómenos de absorción y reflexión. Los valores se reportan en porcentaje.
- ◆ **VISCOSIDAD.** Resistencia interna a fluir que presenta un líquido. La relación entre fuerza y la velocidad de deslizamiento.