



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

---

FACULTAD DE QUÍMICA

"MODIFICACIÓN DE LA ARCILLA MONTMORILLONITA  
PARA LA PREPARACIÓN DE NANOCOMPUESTOS  
CON POLIAMIDA 6"

**TESIS**  
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
**INGENIERA QUÍMICA**

P R E S E N T A:  
BERENICE OLVERA SPÍNDOLA



MÉXICO

2007



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	Prof. Joaquín Palacios Alquisira
Vocal	Prof. Marco Antonio Uresti Maldonado
Secretaria	Profa. Minerva Estela Téllez Ortiz
1er Sup	Prof. Francisco López Serrano Ramos
2do Sup.	Prof. Ángel Enrique Chávez Castellanos

Sitio donde se desarrollo el tema:

Laboratorio de polímeros conjunto D, Facultad de Química  
Universidad Nacional Autónoma de México

Asesor de Tema:

---

M.C. Minerva Estela Téllez Ortiz

Sustentante:

---

Berenice Olvera Spíndola

Este trabajo es dedicado a:

Mis padres Sara Spindola, Francisco Olvera, gracias por su apoyo, enseñanza y sobre todo su gran paciencia.

A mis Hermanos, Viridiana, Francisco, por los grandes momentos que hemos pasado juntos.

A mi familia, Gras, Abue, Liliana Luis, sería imposible mencionarlos a todos por formar parte importante de mi vida. A mis abuelos, por su cariño.

A mis amigas de la prepa Isa, Pera, Oly, por esos divertidos momentos que pasamos juntas. Oly gracias por presentarme a una gran persona que se me había olvidado que existía.

A mis amigas Isa, Vane, gracias sin ustedes no hubiera llegado hasta el final, son parte importante de mi vida y espero lo sigan siendo.

Liz, Laura, ya cuando es la boda?, jeje, por todo su apoyo sobre todo por su amistad.

Adrián, que puedo decir, por formar parte importante de mi vida, hasta el final me apoyaste en este trabajo. No encuentro las palabras para agradecerte ☺

A mis profesores por todas las enseñanzas que me dieron a lo largo de mi vida académica y por que no personal.

A todos los que me apoyaron a dar este último paso.

## **AGRADICIMIENTOS.**

A la Universidad Nacional Autónoma de México  
Por formarme como profesional

A la M. en C. Minerva Estela Tellez Ortiz

Por la dirección de esta tesis y por el apoyo que me brindo como para  
formarme como profesional.

Por su apoyo:

A la Q. I. María Cecilia Salcedo Luna  
en la realización de la difracción de rayos X

M. en C Graciela Martínez Ortiz  
Por las facilidades que nos presto para la separación de la arcilla

A la Q Marsela Gutiérrez Franco  
en la obtención de los espectros de infrarrojo

Al Dr. Luis Rendon  
En las pruebas mecánicas

Al I.Q. Rafael Ivan Puente Lee  
En las microscopias.

Al I.Q. Gabriel Reyes  
en los termogramas.

Al M. en C. Marco Antonio Uresti Maldonado  
en la realización de esta tesis.

Gracias, a cada uno sin ustedes este trabajo no podría realizarse

## ÍNDICE:

<b>Glosario de términos</b>	1
<b>Introducción</b>	2
<b>1. Antecedentes teóricos</b>	
1.1. Arcillas	4
1.2. Intercalación química.	10
1.2.1. Agua como agente intercalante	10
1.2.2. Compuesto orgánico como agente químico intercalante	11
1.3. Usos de las arcillas en la preparación de nanocompuestos	14
1.3.1. Preparación de nanocompuestos.	15
1.3.2. Proceso de extrusión.	16
1.3.3. Estructura en nanocompuestos.	18
1.4. Poliamidas.	19
1.4.1. Producción de Poliamida 6	20
1.5. Caracterización de los nanocompuestos.	22
1.5.1. Difracción de rayos X.	22
1.5.2. Calorimetría diferencial de barrido.	22
1.5.3. Infrarojo	23
1.5.4. Microscopia Electrónica.	25
1.5.5. Ensayos físicos	26
<b>2. Desarrollo experimental.</b>	27
2.1. Origen de la arcilla	30
2.2. Caracterización de la arcilla	32
2.2.1. Tamaño de partícula.	32
2.2.2. Difracción de rayos X.	32

2.2.3.	Determinación de la capacidad de intercambio iónico.	33
2.3.	Modificación de la arcilla.	33
2.3.1.	Dispersión de la arcilla.	35
2.3.2.	Intercalación de dodecilamina con la arcilla.	38
2.4.	Preparación de los materiales (PA6/arcilla).	39
2.5.	Caracterización de las muestras (PA6/arcilla).	41
2.5.1.	Pruebas mecánicas	41
2.5.2.	Estudio de fases por MEB.	41
2.5.3.	Análisis térmico por Calorimetría diferencial de barrido (DSC).	42
<b>3.</b>	<b>Análisis de resultados.</b>	<b>43</b>
3.1.	Caracterización de la arcilla	43
3.2.	Dispersión de la arcilla	46
3.3.	Intercalación de la dodecilamina	49
3.4.	Caracterización de los nanocompuestos	51
3.4.1.	Propiedades Mecánicas	51
3.4.2.	Estudio de dispersión de fases	52
3.4.3.	Análisis térmico.	55
<b>4.</b>	<b>Conclusiones.</b>	<b>57</b>
<b>5.</b>	<b>Bibliografía.</b>	<b>60</b>
	<b>Anexos</b>	<b>63</b>

## Glosario de términos.

<b>A3</b>	PA/Arcilla original a una concertación de 3 pph
<b>A5</b>	PA/Arcilla original a una concertación de 5 pph
<b>B3</b>	PA/Arcilla dispersa a una concertación de 3 pph
<b>B5</b>	PA/Arcilla dispersa a una concertación de 5 pph
<b>C3</b>	PA/Arcilla con DDA a una concertación de 3pph
<b>C5</b>	PA/Arcilla con DDA a una concertación de 5pph
<b>D3</b>	PA/arcilla dispersa+DDA concentración de 3pph
<b>D5</b>	PA/arcilla dispersa+DDA concentración de 5pph
<b>CII</b>	Capacidad de intercambio iónico
<b>DDA</b>	Dodecilamina
<b>DRX</b>	Difracción de rayos X
<b>DSC</b>	Calorimetría diferencial de barrido
<b>DTA</b>	Análisis térmico diferencial
<b>FT-IR</b>	Infrarrojo
<b>MEB</b>	Microscopia Electrónica de transmisión
<b>MET</b>	Microscopia Electrónica de Barrido
<b>PA</b>	Poliamida
<b>Tc</b>	Temperatura de transición vítrea
<b>Tg</b>	Temperatura de cristalización
<b>Tm</b>	Temperatura de fusión
<b>Y</b>	Módulo de Young
$\sigma$	Esfuerzo
$\epsilon$	Deformación

## **Introducción:**

Los nanocompuestos son materiales que presentan una combinación de dos o más fases que contienen diferentes composiciones o estructuras, donde al menos una de ellas está en escala nanométrica.

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.<sup>[22]</sup>

Para este trabajo se eligió trabajar con Poliamida 6 ya que tiene numerosas aplicaciones, 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 industria alimenticia se aplica a empaques para carnes y quesos al alto vacío. Sin olvidar la industria textil entre otras aplicaciones.

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 superiores a las convencionales.

En este caso se decidió trabajar con la arcilla tipo montmorillonita debido a que México cuenta con grandes yacimientos de esta arcilla, uno de ellos se encuentra en el estado de Durango.

De aquí la importancia en extender la aplicación de estas arcillas en la preparación de nanocompuestos. Para esto es necesario modificar la arcilla para tener una mayor compatibilidad con la Poliamida 6.

Una forma de modificar la arcilla, es intercalarla con dodecialamina, ya que se ha observado que de las alquilaminas es la que mejora considerablemente las propiedades mecánicas de los nuevos materiales.

En éste trabajo se modificó la arcilla con dodecilamina, para esto se sometió primero a una dispersión en un medio acuoso, para aumentar el espacio interlaminar de la arcilla y beneficiar la intercalación de la dodecilamina, con el fin de favorecer la preparación de los nanocompuestos. Y así se han establecido los siguientes objetivos.

## **1. ARCILLAS**

La palabra arcilla proviene del latín *argilla* y esta del griego *αργιλος* o *αργιλος* blanco, por el color del material. Las arcillas son cualquier sedimento o depósito mineral que es plástico cuando se humedece y consiste de un material granuloso muy fino, formado por partículas muy pequeñas cuyo tamaño es inferior a 4 micras. La textura de las arcillas implica no solo el tamaño de los gránulos, sino la forma cómo están unidos, su orientación en el espacio y compactación.

Las arcillas son utilizadas para la producción de diversos objetos ya sea como materia prima esencial o como material inerte para el proceso todo ello se debe a su estabilidad en diversas condiciones de trabajo, ya que sus propiedades físicas y químicas otorgan al producto final las características deseadas.

Las arcillas debido a sus propiedades de intercambio iónico encuentran una aplicación importante en la decoloración y desodorización de productos químicos y en la fabricación de catalizadores siendo de gran importancia su uso en la industria química, en el área de síntesis orgánica, así como las aplicaciones en materiales poliméricos compuestos, llamados nanocompuestos. Las arcillas se componen principalmente de silicoaluminatos hidratados, de los cuales se habla a continuación.<sup>[8]</sup>

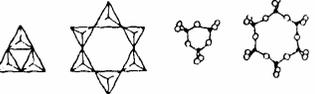
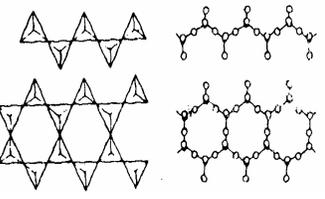
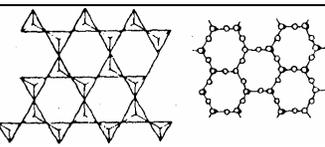
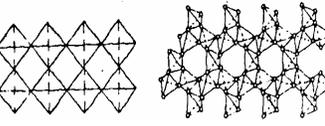
### **1.1 Silicatos**

Por su origen los minerales del suelo se pueden clasificar en: primarios y secundarios. Los minerales primarios son aquellos que no se alteran químicamente después de su génesis; se formaron a altas temperatura y fueron heredados de las rocas ígneas y metamórficas a veces a través de un ciclo sedimentario. Los minerales secundarios resultan de la descomposición de un mineral primario por reemplazo parcial de alguno de sus constituyentes o por precipitación de los productos de meteorización en un orden nuevo, sin relación estructural con el mineral que les dio origen.

Los silicatos son considerados esencialmente minerales primarios constituyen varios de los minerales mas importantes que se encuentran en la naturaleza, cerca del 95% de la corteza terrestre y casi un 80% de los minerales de las rocas ígneas y metamórficas están formados por ellos.

Su unidad básica de construcción es el ión  $(\text{SiO}_4)^{4-}$  y a partir de esta se forman estructuras de minerales arcillosos; esta unidad mínima presenta forma de un tetraedro donde el ión silicio ocupa el centro del mismo y los átomos de oxígeno sus vértices el enlace de estos elementos es de naturaleza covalente-iónica. Estas unidades al combinarse, mediante enlaces entre sus vértices, originan seis tipos de silicatos Tabla 1<sup>(1)</sup>

Tabla 1

silicatos	grupos estructurales	representación de la estructura	relación Si:O	unidad	Ejemplos
nesosilicatos	independientes		1:4	$(\text{SiO}_4)^{4-}$	Olivino
sorosilicatos	Dobles		1:7	$(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$	Arkemanita
ciclosilicatos	Anillos		1:3	$(\text{Si}_3\text{O}_9)^{6-}$ $(\text{Si}_6\text{O}_{18})^{12-}$	Bentonita Berilo
inosilictos	cadena simple  cadena doble		1:3  4:11	$(\text{SiO}_3)^{2-n}$  $(\text{Si}_4\text{O}_{11})^{6-n}$	Piroxenos Anfiboles
filosilicatos	Hojas		2:5	$(\text{Si}_4\text{O}_{10})^{4-n}$	Mica
tectosilicatos	redes tridimensionales		1:2	$(\text{SiO}_2)_n$	Cuarzo

En algunos silicatos con ión silicio ( $\text{Si}^{4+}$ ) puede ser sustituido por aluminio ( $\text{Al}^{3+}$ ) y esto da origen a los llamados aluminosilicatos. Los feldespatos, filosilicatos, zeolitas y arcillas son algunos ejemplos de estos tipos de silicato<sup>[22]</sup>

En este caso se estudiarán los filosilicatos ya que son de interés para este trabajo.

### *Filosilicatos*

Existen minerales de arcilla llamados filosilicatos, estos presentan una estructura organizada principalmente con laminas de silicio ( $\text{SiO}_4$ ) y de octaedros de alumina ( $\text{AlO}_6$ )<sub>4</sub> o  $\text{Al}(\text{OH})_6$  o algún otro catión metálico.

Estos filosilicatos se pueden dividir en dioctaedricos o trioctaedricos y estos a su vez se dividen en bilaminares (T:O) y trilaminares (T:O:T). Figura 1.<sup>[20]</sup>

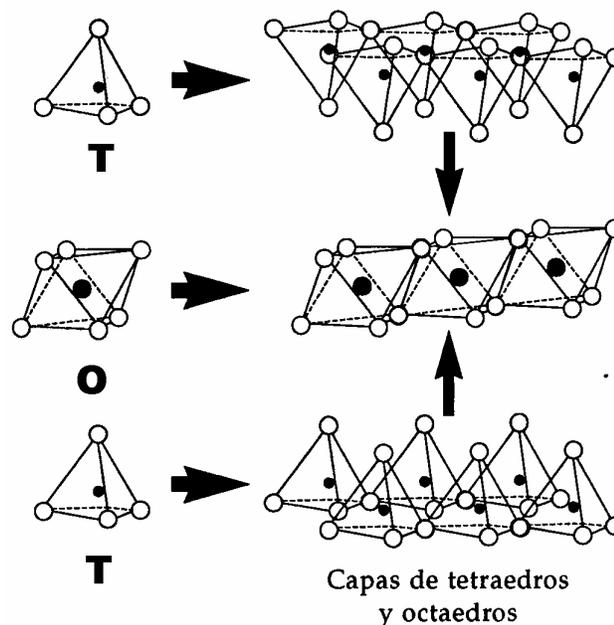


Figura 1

La unidad estructural de las arcillas es un tetraedro, el ión  $(\text{SiO}_4)^{4-}$ , esta ubicado en un mismo plano, cada tetraedro comparte los tres vértices de la base, uniéndose al tetraedro contiguo y generando hexágonos. Llamado apical se dirige en una sola dirección. A esta etapa se asocia otra formada por dos planos de  $\text{OH}^-$

arriba y debajo de un plano de  $\text{Al}^{3+}$ , quedando ocupados dos tercios de las posiciones octaédricas y si el  $\text{Al}^{3+}$  es sustituido por  $\text{Mg}^{2+}$  todas las posiciones octaédricas quedan satisfechas. Las capas tetraédricas de silicio y octaédricas de aluminio o magnesio se unen de tal manera que los oxígenos apicales de los tetraedros reemplacen dos tercios de los hidroxilos de los octaedros, dejando el resto en el centro de los hexágonos formados por los tetraedros. Figura 2<sup>[4]</sup>

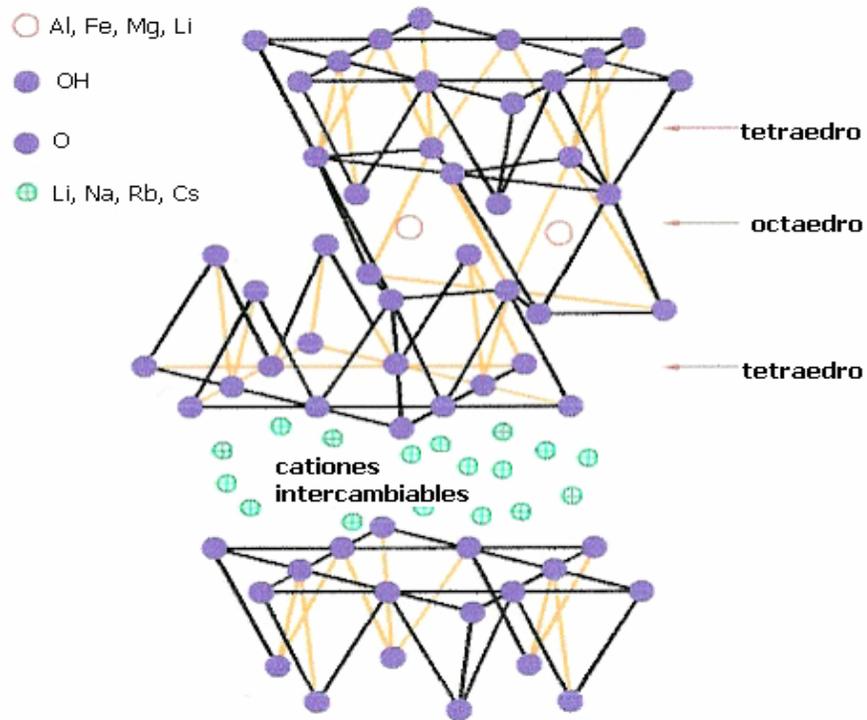


Figura 2

Las *esmeclitas*, son filossilicatos dioctaédricos-trilaminares y la montmorillonita pertenece a este grupo de esmeclitas

### 1.1.1 Montmorillonita

El nombre de montmorillonita proviene del material original, descrito por Damour y Salvétat en 1874 en la localidad de Montmorillon, Francia. Es una arcilla pegajosa y plástica, su densidad varía desde 1.6 a 2.7 g/cm<sup>3</sup>, de acuerdo al grado de hidratación.<sup>[20]</sup>

La estabilidad de los aluminosilicatos está muy relacionada al tamaño del ión que llena el espacio dejado por el apilamiento de los oxígenos en la red cristalina.

La sustitución de aluminio (hoja o) y silicio (hoja T) Figura 2 por un catión de menor carga eléctrica, origina una deficiencia de carga eléctrica responsable de algunas de las propiedades superficiales más importantes de las arcillas:

✎ *La capacidad de intercambio*, producido por es el equivalente a la medida del total de cargas negativas del mineral. Estas cargas negativas se pueden generar de tres formas:

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

En la Tabla 2 se reportan la capacidad de intercambio iónico de algunas arcillas.

**Tabla 2**

ARCILLAS	CII (meq/100g)
Caolinitas	3-5
Halloisita	10-40
Illita	10-50
Clorita	10-50
Vermiculita	100-200
montmorillonita	80-200
Sepiolita/Paligorskita	20-35

✎ *Capacidad de absorción*. La absorción de moléculas polares como el agua, así como otros compuestos orgánicos, por ejemplo las aminas, las cuales el introducirse en el espacio interlaminar causan el hinchamiento de la estructura laminar, exfoliación. La estructura y el grado de sustitución catiónica determinan en gran medida las propiedades de las arcillas.<sup>[20]</sup>

✎ *Superficie específica*: La superficie o área superficial de una arcilla expresada en m<sup>2</sup>/g, 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. Las arcillas poseen una elevada superficie específica, muy importante para ciertos usos industriales en los que la interacción sólido-flujo

depende directamente de esa propiedad. En la Tabla 3 se muestra la magnitud de la superficie específica para algunas arcillas.<sup>[22]</sup>

Tabla 3

ARCILLA	SUPERFICIE ESPECÍFICA (m <sup>2</sup> /g)
Caolinita de elevada cristalinidad	15
Caolinita de baja cristalinidad	50
Halloisita	60
Illita	50
Montmorillonita	80-300
Sepiolita	100-240

## 2. INTERCALACIÓN QUÍMICA.

Numerosas son las bondades y aplicaciones de la arcilla como producto de las modificaciones sobre su estructura laminar al ponerse en contacto con otras especies químicas, por ejemplo el agua, las moléculas orgánicas y polímeros inorgánicos de tamaño variable.

### 2.1 Agua como especie química intercalante.

El agua se asocia fácilmente a la superficie de las láminas de arcilla, extendiéndose en varias capas (hinchamiento); haciendo que la arcilla presente el fenómeno de tixotropía.

En la figura tres se muestran las etapas de secuencia de intercalación:

1. En el estado deshidratado algunos cationes son adsorbidos electrostáticamente en el espacio interlaminar.
2. Las cargas negativas en la arcilla se acumulan en las superficies planas de las láminas.

3. y 4 Las moléculas de agua son atraídas hacia la superficie plana de la lamina.
5. Las láminas se repelen entre sí separándose y expandiendo el espacio interlaminar, originando el hinchamiento (repulsión electrostática).
6. Las moléculas de agua continúan llenando el espacio interlaminar, luego el agua se elimina mediante algún proceso de secado, lo cual origina una contracción del volumen de la hojuela.
7. Alcanzando el equilibrio de hidratación, la estructura interna hace coincidir los bordes cargados positivamente con las cara planas cargadas negativamente<sup>[8]</sup>

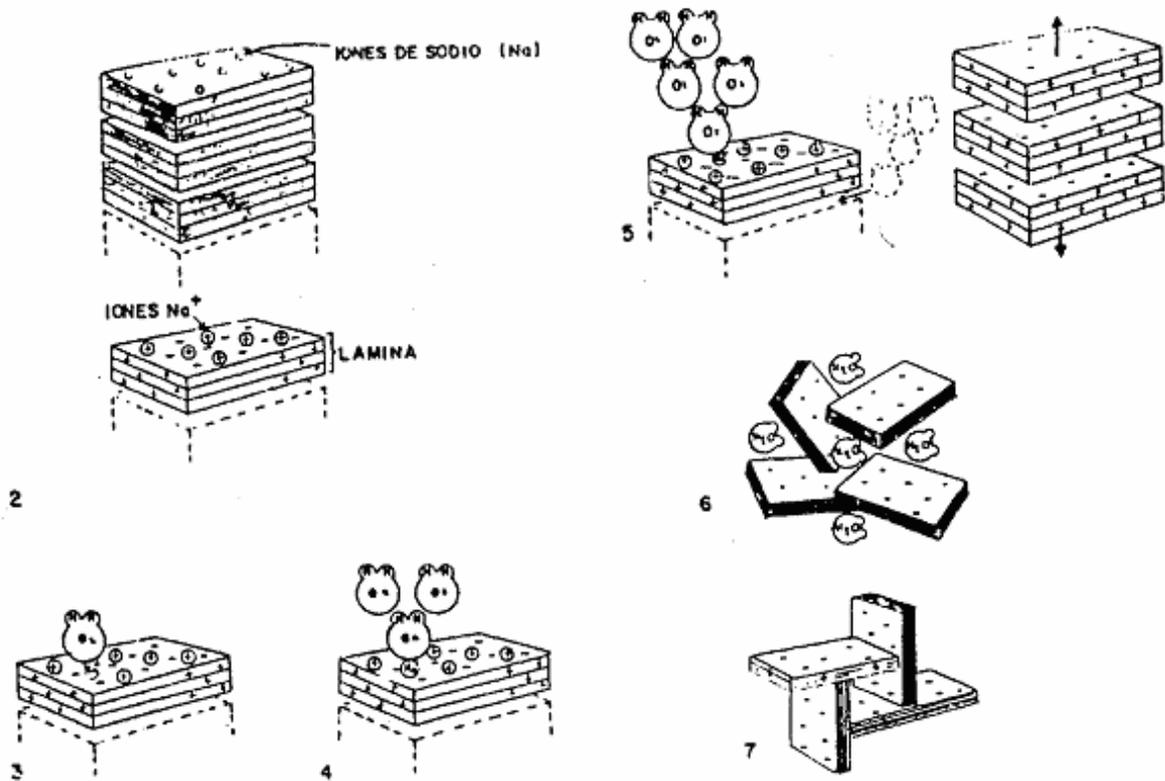


Figura 3

## 2.2 Compuestos orgánicos como especie química intercalante.

Las arcillas se utilizan como aditivos porque son materiales que están compuestos por placas de silicato que pueden ser intercaladas por moléculas

orgánicas. Las especies orgánicas que penetran en el espacio interlaminar son abundantes.

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

1. *El tamaño de la cadena orgánica (el número de átomos de carbono).*

Por ejemplo, a partir de una estructura como la esmectita sódica, cuyo espacio interlaminar tiene una separación inicial entre los centros de las dos láminas contiguas de 9.4 Å aprox, es decir, se encuentra colapsado en el estado anhidro, entonces habrá una modificación de la distancia interlaminar al intercalar moléculas orgánicas. La separación interlaminar varía según la molécula intercalante. Los cationes de amonio cuaternarios son los principales intercalantes.<sup>[22]</sup>

2. *La carga eléctrica de las láminas.*

La expansión del edificio laminar de una arcilla al intercalarse una molécula orgánica depende de la carga eléctrica de la lámina. Figura 4.

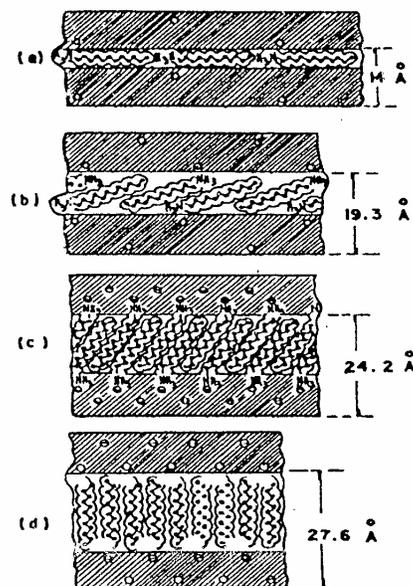


Figura 4

La posición de la molécula varía según la carga laminar de la arcilla. Así cuando la carga es baja la molécula orgánica se acomoda con sus partes planas dispuestas paralelamente a las láminas de la estructura, mientras que si se incrementa la densidad de carga entonces la cadena puede llegar a colocarse perpendicularmente a las láminas, la cual favorece la estabilidad, ya que forma enlaces por los átomos de hidrógeno del grupo  $\text{NH}_2$  y los átomos de oxígeno que se encuentran en los dos extremos mediante los anillos de seis miembros de la capa tetraédrica de la arcilla. Esto permite explicar porque no siempre las moléculas de gran tamaño inducen una variación considerable en la distancia interlaminar, mientras que otras variaciones importantes que no siempre corresponden a su tamaño y configuración.<sup>[19,20]</sup>

### **2.3 Exfoliación de arcillas.**

La exfoliación es la acción y efecto de dividir una cosa en láminas, escamas o placas. En el campo de los nanocompuestos es la transformación de un material intercalado a una dispersión de placas individuales en un fluido, como puede ser un polímero fundido, soluciones acuosas o líquidos orgánicos. Un sistema se considera exfoliado cuando no hay pico atribuible al espacio basal en un espectro de rayos X. Esto equivale a la exfoliación de más de 90% de la arcilla intercalada dispersa en partículas que no contienen más de dos capas individuales. Las capas exfoliadas pueden ser distribuidas al azar o formar pequeños apilamientos llamados tactoides.

La exfoliación de una arcilla puede producirse por alguno de los siguientes procesos:

1. Polimerización de un monómero en presencia de una arcilla modificada.
2. Formación 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, seguido de su polimerización o formación 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 hay otro factor que considerar: la alta energía de superficie de las nanopartículas. Las interacciones sólido-sólido son cerca de 100 veces más fuertes que las líquido-líquido. Debido a esto, la movilidad de las moléculas absorbidas se ve restringida. La inmovilización de estas capas causa que la viscosidad del fundido se incremente. Sin embargo, no en todos los sistemas polímero-arcilla ocurre este fenómeno.

La alta relación diámetro/ espesor y el tamaño de partícula hacen 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. De acuerdo a algunas investigaciones realizadas, la técnica de procesamiento idónea para la producción de nanocompuestos es el proceso de extrusión. La obtención de una exfoliación completa y una dispersión homogénea de las partículas de arcilla en la matriz polimérica, depende del grado del esfuerzo de corte alcanzado en el proceso.<sup>[20]</sup>

### **3. USOS DE LAS ARCILLAS EN LA PREPARACIÓN 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 ellas está en escala nanométrica. 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.

Los nanocompuestos poliméricos son una especie relativamente nueva de material en el cual como su nombre lo dice su estructura base es del orden de unos cuantos nanómetros.

Los nanocompuestos poliméricos se obtienen al añadir un nuevo tipo de carga a los polímeros, ya que para que un polímero mejore sus propiedades mecánicas se le añaden ciertas cargas como el negro de humo, fibra de vidrio o carbonato de calcio, ahora con los nanocompuestos, lo que se le agrega al polímero es una arcilla modificada con la que en menor cantidad se pueden mejorar propiedades como la dureza, el módulo de elasticidad, la permeabilidad en gases, etc. todo depende de que se desee modificar. Los resultados variarán según el tipo de arcilla, el polímero usado y el tipo de proceso que se use.

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

- Cerámicos
- Metálicos
- Poliméricos<sup>[22]</sup>

El enfoque de este trabajo va en dirección a la producción de nanocompuestos poliméricos

### **3.1 Preparación**

Hay tres formas principales de preparar los nanocompuestos poliméricos:

**3.1.1 Polimerización "in situ":** la arcilla ya modificada es hinchada por una solución del monómero, el monómero se introduce dentro de las laminas de la

arcilla y es ahí donde se lleva a cabo la polimerización ya sea por calor, radiación o algún iniciador.

**3.1.2 Método del solvente:** Al igual que la polimerización in situ la arcilla es hinchada por un solvente polar, después el polímero se dispersará en el solvente y como último paso se elimina el solvente ya sea evaporando por calentamiento o al vacío.

**3.1.3 Intercalación en fundido:** consiste en mezclar un termo plástico fundido con la arcilla.

Los nanocompuestos poliméricos normalmente se producen por extrusión.<sup>[4]</sup>

### 3.2 Proceso de extrusión

En el proceso de extrusión un polímero se funde y se hace pasar a través de un dado que le da forma. El flujo del polímero es continuo. El extrusor (Figura 5) es esencialmente un transportador de gránulos de polímero fríos hacia delante, los compacta en la sección de compresión con calor de calentadores externos y de la fricción de flujo viscoso.

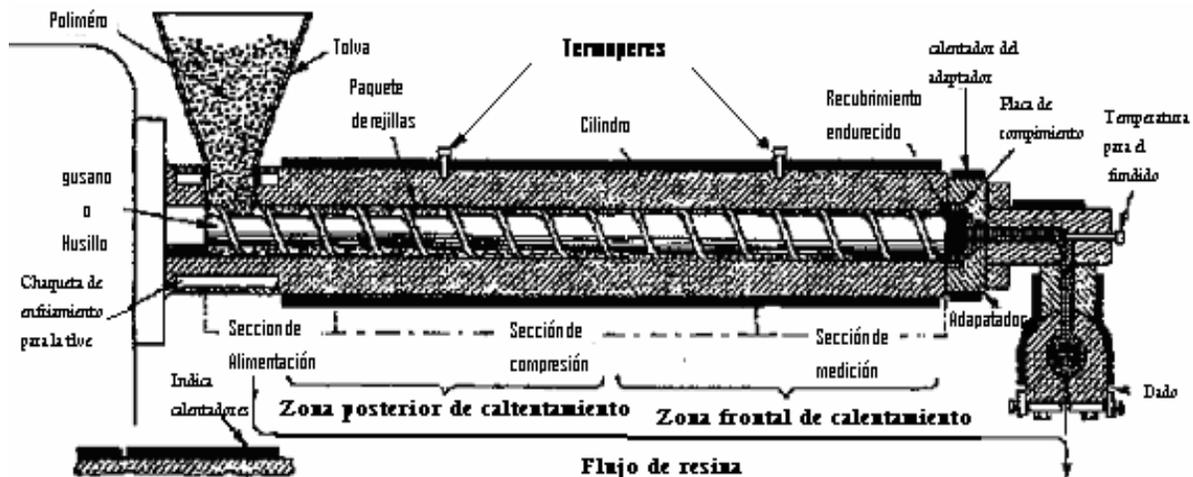


Figura 5

En general un extrusor se compone de;

- ❖ **tolva** es donde se deposita el material que se va a extruir.
- ❖ **Paquete de rejilla y la placa de rompimiento** que se encuentra entre el husillo y el dado, filtran la materia extraña y los agregados de polímero sin fundir.
- ❖ **Dado**, es el que le da forma al extruido, justo antes de que el fundido entre al dado la presión es más alta.
- ❖ **Termopares** que registran la temperatura de entrada y de salida del material.
- ❖ **Cilindro**, es donde se encuentran uno o más husillos, generalmente se especifica la relación de la longitud y diámetro L/D. Un cilindro largo da un extruido más homogéneo.
- ❖ **Husillo o tornillo**, es el que transporta el material y hace fricción con el mismo, aunque hay muchos diseños disponibles de husillos, la mayoría tiene tres zonas:
  - Alimentación
  - Compresión
  - Dosificación.

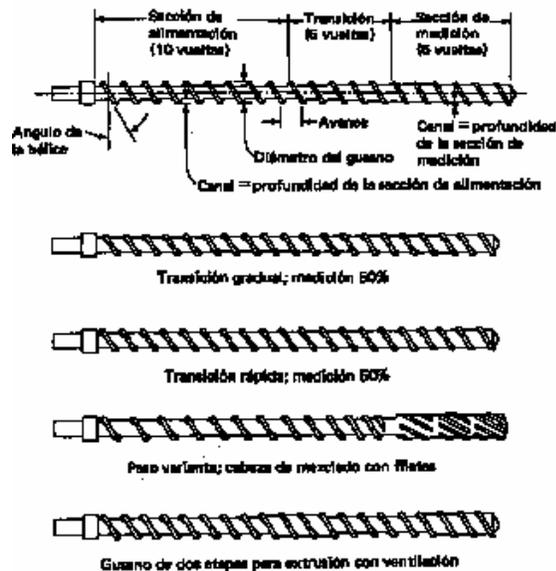


Figura 6

Cuando se extruyen termoplásticos, es necesario enfriar el extruido debajo de  $T_m$  o de  $T_g$  con el objeto de obtener estabilidad dimensional. En algunos casos esto se puede hacer por el simple paso del producto por una tanque de agua o, aún más simple, por enfriamiento con aire.

La mayoría de la energía que funde al termoplástico proviene del trabajo mecánico. Los calentadores del cilindro sirven principalmente para evitar las pérdidas de calor.<sup>[23]</sup>

### 3.3 Estructura en nanocompuestos.

Al mezclar la arcilla con el polímero se pueden obtener tres tipos de materiales compuestos, esto depende de la naturaleza de los componentes usados.

- Cuando el polímero no se puede intercalar entre las láminas del silicato se producen fases separadas (Figura 7), en esta clase de compuestos no cambian las propiedades mecánicas y en algunos casos son antagónicas.
- Las estructuras intercaladas se forman cuando las cadenas del polímero se intercalan con las láminas de los silicatos (Figura 7), mejorando las propiedades mecánicas.
- Y por último están las estructuras exfoliadas (Figura 7), donde los silicatos están completamente y uniformemente dispersos en la matriz polimérica. Este tipo de nanocompuestos presentan cambios significativos en sus propiedades mecánicas.<sup>[4]</sup>

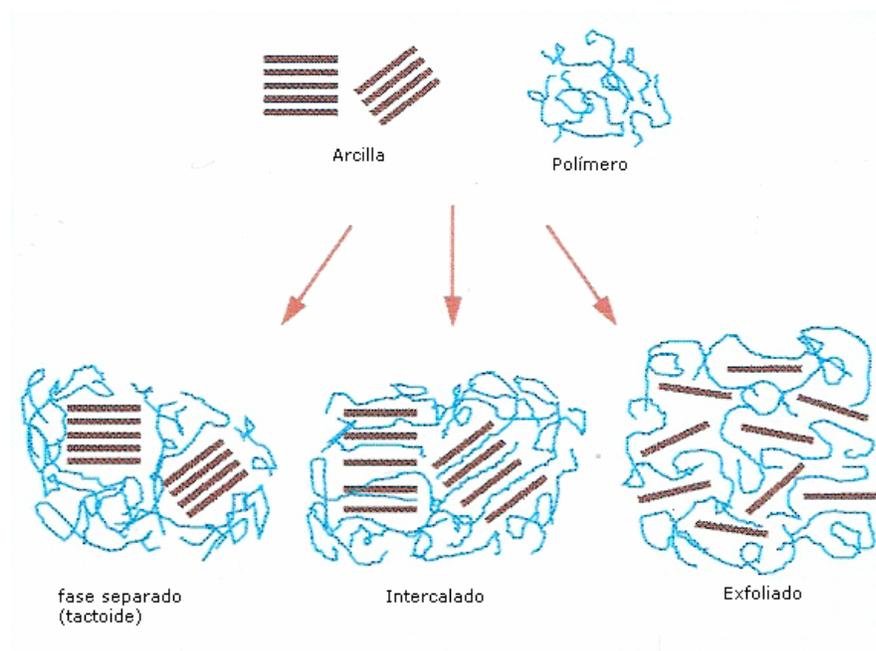


Figura 7

#### 4. POLIAMIDAS.

El punto de fusión de la Poliamida, aumenta a medida que disminuye el número de grupos metileno situados entre los grupos amida de la cadena. La estructura de la Poliamida se muestra en la Figura 8, como por ejemplo la Poliamida-ab,

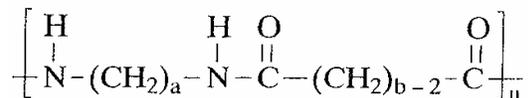


Figura 8

Donde a y b son iguales al número de carbonos en las unidades de repetición de la diamina y del ácido dicarboxílico.

La Poliamida 66 que se hace con una diada de una diamina y un diácido cada uno con seis carbonos, se comercializó antes de 1940. El primer paso para hacer las Poliamidas es la formación de una sal de amina y ácido (sin condensación). El segundo paso involucra la policondensación real. (Figura 9)

Se usa como material de recubrimiento y como un agente reactivo de curado para las resinas epóxicas en recubrimientos y en adhesivos. El nylon 66 ordinario solamente es soluble en solventes altamente polares como son el ácido fórmico al 90% o el metacresol.

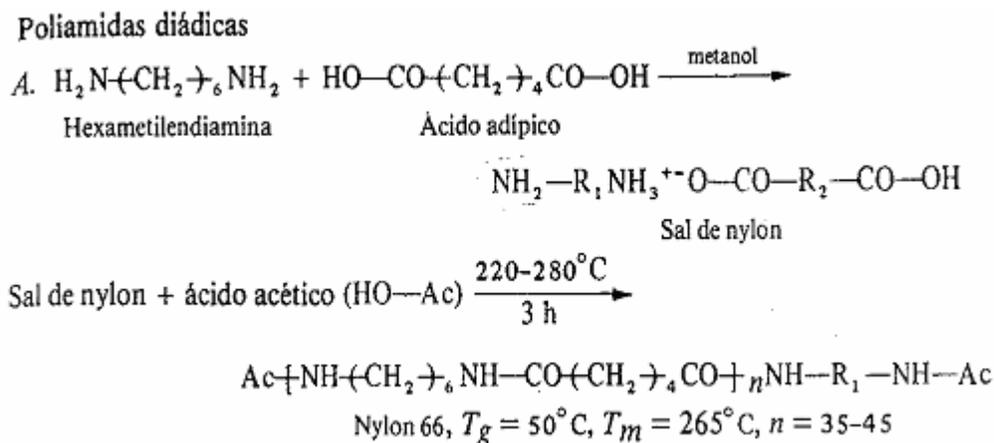


Figura 9

En la tabla 4 se muestran algunas propiedades físicas de la Poliamida 6.<sup>[23]</sup>

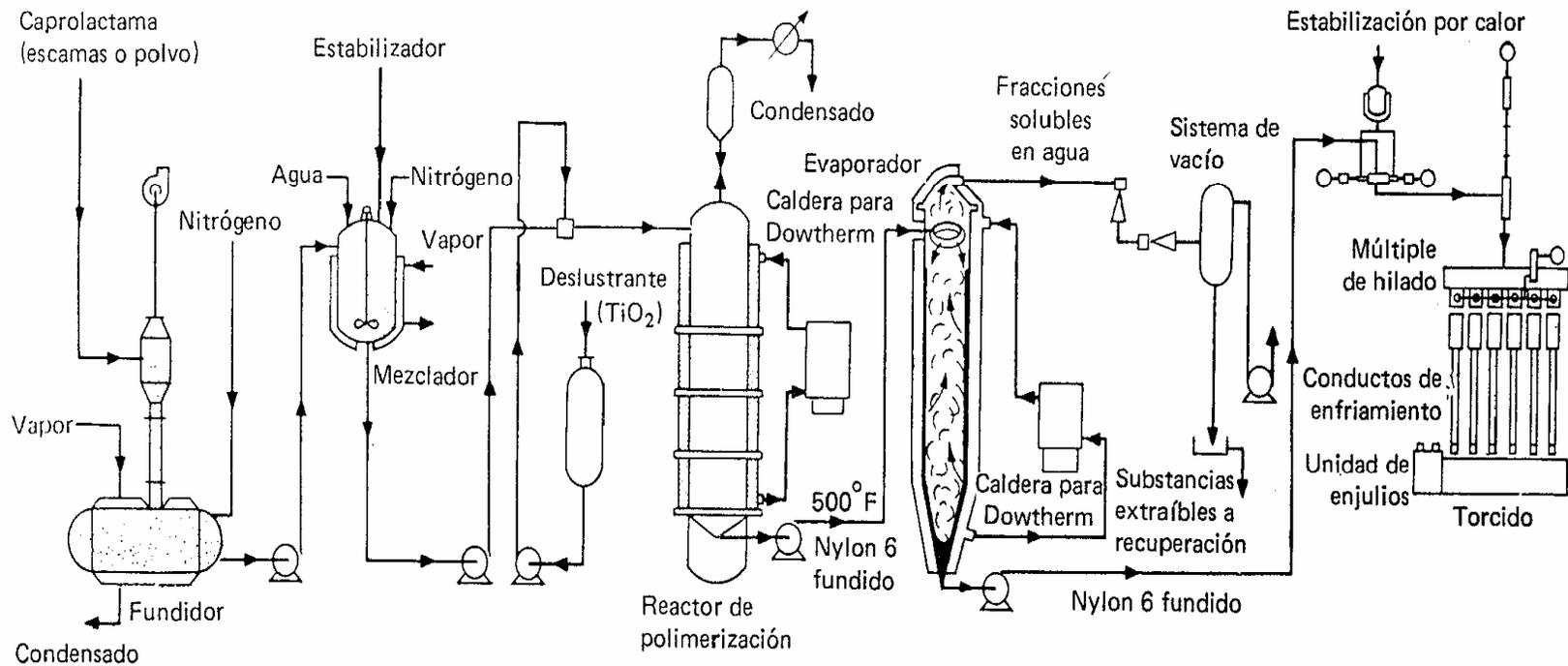
**Tabla 4**

Peso específico	<i>1.12 a 1.14</i>
Modulo de tensión psai x10 <sup>-3</sup>	<i>300</i>
Conductividad térmica cal/scmK x 10 <sup>4</sup>	<i>5.8</i>
Calor específico cal/gK	<i>0.38</i>
Medios dañinos	<i>Ácidos fuertes</i>
<i>solventes</i>	<i>Fenol y ácido formico</i>

#### 4.1 Producción de PA6.

Se pueden producir piezas grandes coladas de Poliamida 6 directamente del monómero usando como catalizador sodio metálico o un reactivo de Grignard. Se pueden tolerar pesos moleculares mucho más altos y queda mucho menos monómero sin reaccionar en la pieza moldeada cuando la temperatura se limita a un intervalo entre el punto de fusión de la caprolactama, 72 ° C y el punto de fusión de polímero, 225° C. En un ejemplo, se agreguen N- acetilcaprolactama (0.005 mol) y bromuro de metilmagnesio (0.005 mol) a una mol de caprolactama a 130 °C. La mezcla se vuelve sólida en 4 minutos. El líquido se puede vaciar en un molde y convertirse en sólido "in situ".

Otra forma y es la mas utilizada para producir fibras es en un proceso continuo que empieza con la caprolactama fundida. El dióxido de titanio se puede agregar al principio puesto que es inerte durante la reacción y sirve solamente como deslustrante en la fibra terminada. Después de un tiempo de residencia en el reactor de unas 18 h a 260 ° C, la viscosidad del fundido llega a unos 100 Pa .s. El monómero sin reaccionar (alrededor de 10% del lote) se elimina y recupera en un evaporador de película a una temperatura de 260 a 280 ° C y a una presión absoluta de 0.001 atm. (Figura 10).<sup>[18]</sup>



Producción de Poliamida 6 en fibra

Figura 10

## 5. CARACTERIZACIÓN

### *5.1 Difracción de rayos X*

El método de difracción por rayos X, es una herramienta poderosa para investigar la dispersión ordenada de los átomos o moléculas por medio de la interacción de la radiación electromagnética para producir efectos de interferencia con estructuras comparables, en el tamaño, a la longitud de onda de la radiación. Si las estructuras se disponen en un conjunto ordenado o retículo, las interacciones son nítidas, de tal manera que la radiación es dispersada o difractada sólo bajo condiciones experimentales específicas. El conocimiento de estas condiciones proporciona información, que se refiere a la geometría de las especies dispersantes.

Los rayos X se producen por bombardeo a un anticátodo metálico con un haz de electrones de alto voltaje. Esto se efectúa en el interior de un tubo al vacío, y los rayos X salen al exterior a través de una ventana de berilio o mica en forma de un rayo bien delimitado. La elección del anticátodo metálico y del voltaje aplicado determina la longitud de onda o longitudes de onda de los rayos X producidos.

Los rayos X difractados pueden determinarse por acción sobre una película o placa fotográfica, o por medio de un contador de radiación y un amplificador electrónico que alimente un registrador. Cada uno de estos métodos posee sus ventajas. El examen cualitativo de los diagramas de difracción y las medidas precisas de ángulos y distancias se obtienen de formas más adecuadas mediante un registro fotográfico, mientras que para medidas precisas de la intensidad del rayo difractado, se prefiere la técnica del conteo.

La longitud de onda de los rayos X es tan corta que pueden penetrar por entre los átomos de un sólido. Las disposiciones atómicas regulares de un cristal actúan entonces con una red de difracción de tal modo que los rayos

emergentes forman ángulos definidos con el rayo incidente. A partir de éstos puede determinarse la estructura del cristal. <sup>(4)</sup>

## 5.2 Calorimetría diferencial de barrido

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una técnica de desequilibrio en la que se mide el flujo de calor hacia y desde el polímero en función del tiempo o de la temperatura. El análisis térmico diferencial (DTA) mide la diferencia de temperaturas entre una muestra de referencia y la muestra en función de la temperatura o del tiempo.

Los equipos de DSC disponibles actualmente miden el flujo de calor manteniendo un equilibrio térmico entre la referencia y la muestra; esto se hace alterando la corriente que pasa a través de los calentadores de ambas cámaras. Por ejemplo, una muestra de referencia y una muestra se calientan a una velocidad determinada hasta que la muestra empieza a consumir o emitir calor. Si se trata de un suceso endotérmico, la temperatura de la muestra será menor que la de referencia.<sup>[18]</sup>

### ➤ Interpretación de un termograma.

El termograma típico se muestra en la figura 11, al incrementar la temperatura se puede observar que la curva da un salto brusco debido a que tenemos un mayor flujo de calor, esto significa que se tiene un incremento en la capacidad calorífica del polímero, esto sucede porque el polímero ha sufrido la transición vítrea. Esta temperatura se mide en un intervalo de temperaturas generalmente se toma como T<sub>g</sub> el punto medio de la región inclinada.

Por encima de la transición vítrea, las cadenas poliméricas poseen una mayor movilidad. Se contornean, se retuercen y nunca permanecen en una misma posición durante mucho tiempo. Cuando alcanzan la temperatura adecuada, han ganado la suficiente energía como para adoptar una disposición sumamente ordenada, esto es cristalizan. Cuando los polímeros se

disponen en esos ordenamientos cristalinos, liberan calor. Este cambio en el flujo de calor puede verse como una gran depresión en la curva de flujo de calor versus temperatura.

Esta depresión indica muchas cosas. La temperatura en el punto más bajo de la misma, se considera generalmente como la temperatura de cristalización del polímero, o  $T_c$ . También se puede medir el área de la depresión, lo cual dará la energía latente de cristalización del polímero. Pero, lo que es más importante aún, esta depresión indica que el polímero de hecho es capaz de cristalizar. Si se analiza un polímero 100% amorfo, como el [poliestireno](#) atáctico, no se obtiene ninguna depresión, ya que estos materiales no cristalizan.

Si se sigue calentando el polímero más allá de su  $T_c$ , finalmente se llegará a otra transición térmica que se denomina fusión. Cuando alcanzamos la temperatura de fusión del polímero, o  $T_m$ , los cristales poliméricos comenzarán a separarse, es decir, se funden.

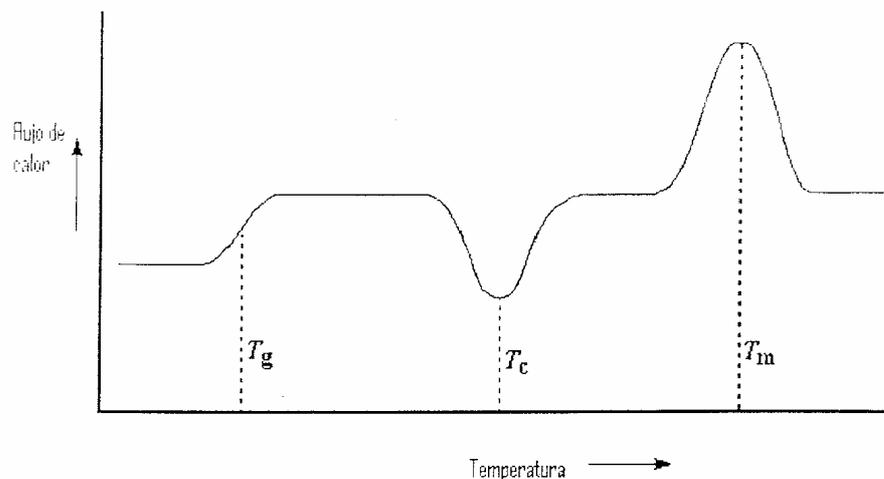


Figura 11

Entre las determinaciones posibles a partir de medidas de DSC y DTA se hallan las siguientes:

- Calor de transición
- Calor de reacción
- Calor específico
- Energía de activación

- Identificación de muestra
- Pureza de la muestra
- Temperatura de cristalización o fusión
- Retención de disolventes<sup>[23]</sup>

### ***5.3 Espectroscopia Infrarroja***

La espectroscopia infrarroja es la interacción de la radiación electromagnética de la región infrarroja con la materia.

La energía total que poseen los compuestos incluye la energía de traslación, que permite a los compuestos desplazarse en ciertos espacios, la energía rotacional que permite a los compuestos rotar sobre su centro de masa, la energía vibracional, que representa la suma de todas las vibraciones que pueden tener las diferentes uniones químicas y la energía de unión llamada energía electrónica.

La frecuencia de vibración de las diferentes uniones químicas depende de los átomos involucrados en la unión y de la constante de fuerza de cada unión, por lo que en un compuesto se tendrán tantas vibraciones diferentes como uniones químicas se encuentran vibrando en su nivel cuántico vibracional fundamental( $V_0$ ).

La energía, frecuencias y longitudes de onda que posee la radiación del infrarrojo medio coinciden con la energía que utiliza cada unión química para vibrar, de tal modo que, cuando ésta incide sobre ellos, es absorbida por las uniones químicas provocando que continúen vibrando a la misma frecuencia y a una mayor amplitud, pero ahora en niveles cuánticos superiores. <sup>[16]</sup>

Una unión química vibrando solo podrá absorber radiación IR si la vibración provoca un momento dipolo que vibre a la misma frecuencia de la radiación infrarroja absorbida. Al medir y expresar gráficamente la energía absorbida por cada unión se tiene un espectro de infrarrojo, de tal modo que,

conociendo la energía absorbida se pueda inducir la unión química que este causando esa absorción.

Los espectros de infrarrojo son un gráfico donde se representa en las abscisas, la radiación infrarrojo absorbida por las uniones químicas en términos de número de onda de la radiación (de 4000 a 200  $\text{cm}^{-1}$ ) y en las ordenadas la absorbancia o transmitancia de las mismas.

La espectroscopia infrarroja está considerada como una prueba de identidad.

Si se comparan los espectros de un compuesto registrado a una cierta concentración con el de una muestra patrón del mismo compuesto a la misma concentración los dos espectros serán idénticos, sobretodo en la zona del espectro llamada de las huellas digitales (1500-200  $\text{cm}^{-1}$ ).<sup>[16]</sup>

#### ***5.4 Microscopia electrónica***

Existen dos tipos básicos de microscopia electrónica de transmisión y de barrido.

De transmisión (MET): Similar al del microscopio óptico compuesto, sustituyendo la fuente luminosa por un haz electrónico y las lentes por una serie de electroimanes.

La fuente de electrones es un filamento de tungsteno caliente, siendo los electrones acelerados como un fino haz mediante un alto voltaje entre el filamento y el ánodo. El haz se enfoca mediante una lente electromagnética. El cañón por el que atraviesan los electrones está el vacío.

Debido a que la longitud de onda asociada a los electrones es muy corta se consigue una ampliación ( $10^5$ - $10^6$  x) y resolución útil (teórica de 0.2 nm) muy grande. Para aumentar el contraste en MET se utilizan tinciones con sales de metales pesados de elevada densidad electrónica.

De barrido (MEB): Utiliza un haz de electrones muy fino que barre la superficie del espécimen. El haz electrónico primario arranca electrones de la superficie del espécimen y los electrones secundarios son transmitidos a un colector, amplificado y utilizado para formar una imagen en una pantalla de rayos catódicos.<sup>[16]</sup>

### 5.5 Ensayos físicos.

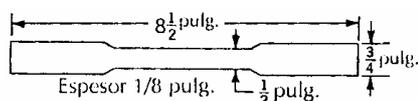
#### *Resistencia a la tracción.*

La resistencia a la tracción puede determinarse aplicando una fuerza al material de ensayo hasta que se rompa. Se define mediante la siguiente relación:

$$\text{Resistencia a la tracción} = \frac{\text{fuerza necesaria para romper la muestra}}{\text{área de la sección transversal}}$$

La resistencia a la tracción, es la medida de la capacidad de un polímero a resistir los esfuerzos de estiramiento, normalmente se mide aplicando un esfuerzo a una probeta Figura 10. De acuerdo con la norma ASTM-D638-72. Estas probetas de ensayo, deben cumplir unas condiciones normalizadas de humedad (50%) y temperatura (23° C) antes del ensayo y durante el mismo.

Para obtener las medidas típicas de la resistencia a la tracción, se sujetan los dos lados de la probeta se sujetan en las mordazas del aparato de ensayo Figura 12. Una de las mordazas está fija, mientras que la otra se desplaza en incrementos determinados. El esfuerzo y la fuerza aplicada se representan en función de la deformación y el alargamiento.



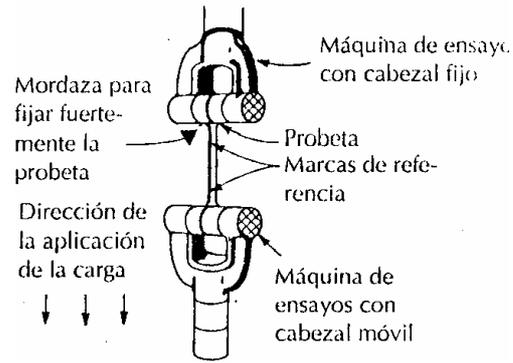


Figura 12

Carswell y Nason clasificaron los polímeros en cinco categorías.:

- Clase (a) blandos y débiles. Se caracterizan por un bajo módulo de elasticidad, un bajo punto de fluencia y un moderado alargamiento en función del tiempo. (Figura 13)
- Clase (b) duros y frágiles. Se caracterizan por un módulo de elasticidad alto, un punto de fluencia poco definido y una deformación pequeña antes de la rotura. (Figura 13)
- Clase (c) blandos y tenaces. Tienen un bajo módulo de elasticidad, gran alargamiento y un punto de fluencia bien definido. (Figura 13)
- Clase (d) duros y resistentes. Son polímeros que tienen un alto módulo de elasticidad y una alta resistencia a la fluencia. (Figura 13)
- Clase (e) duros y tenaces. Experimentan un alargamiento moderado antes del punto de fluencia seguido de una deformación irreversible. (Figura 13)

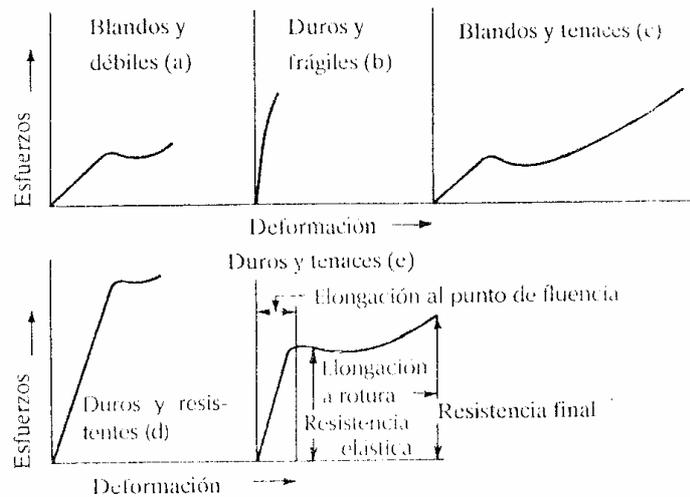


Figura 13

En general, el comportamiento de todas las clases obedecen la ley de Hooke antes del punto de fluencia. La deformación recuperable reversible antes del punto de fluencia, en el intervalo llamado elástico, es fundamentalmente el resultado de la flexión y alargamiento de los enlaces covalentes de la cadena principal del polímero.

**El módulo de Young** (también llamado módulo de tracción o módulo elástico) es la relación entre esfuerzo y deformación que se produce en el intervalo en que la relación entre esfuerzo y deformación es lineal, que se representa en la siguiente ecuación:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} [=] MPa$$

Donde :

$E$  = Módulo de Young

$$\sigma = \text{esfuerzo} = \frac{\text{fuerza}}{\text{Area}}$$

$$\varepsilon = \text{deformación} = \frac{L - L_0}{L_0}$$

$L_0$  = Longitud original

$L$  = Longitud despues del esfuerzo

La resistencia a la tracción máxima es igual al esfuerzo necesario para causar ruptura, dividida por el área de la sección transversal mínima de la probeta sujeta a ensayo.

Cuando se desee un comportamiento elástico similar al del caucho, se buscará un material que tenga alargamiento máximo elevado. Cuando se desee rigidez, será conveniente que el material experimente un cierto alargamiento, puesto que esto permitirá la absorción de choques e impactos rápidos. El área total bajo la curva esfuerzo deformación da una idea de la tenacidad del material.

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. El movimiento global de las cadenas de polímeros se denomina fluencia o deformación plástica. En este caso la deformación no es reversible, dando como resultado final una deformación, alargamiento permanente de la muestra ensayada.<sup>[22]</sup>

**Objetivo general:**

Modificación de la montmorillonita para compatibilizarla con Poliamida 6.

**Objetivos particulares:**

1. Establecer las mejores condiciones para exfoliar la arcilla.
2. Modificar la arcilla con dodecilamina como agente compatibilizante.
3. Obtener materiales de arcilla con Poliamida 6.
4. Caracterizar los materiales obtenidos, por difracción de rayos X, FT-IR, propiedades mecánicas de esfuerzo, deformación y microscopía electrónica.

**Diseño de experimento:**

Se tienen dos tipos de bentonitas, que son cálcica y sódica. Las muestras se caracterizaron por medio de la técnica de difracción de rayos X en polvos, para obtener su pureza, tipo de arcilla y distancia interlaminar.

Romo<sup>[17]</sup> propone que entre menor sea el tamaño de partícula mejor será la exfoliación de la arcillas en el polímero. En este caso se alcanza un tamaño de partícula malla 400.

Posteriormente a las arcillas se les determina la capacidad de intercambio iónico son dispersadas en dos medios, uno ácido y uno acuoso ayudado por agitación mecánica constante y por ultra-sonido.

Una vez que se tienen las muestras se analizan por difracción de rayos X seleccionando aquella que presenta un espacio interlaminar mayor, posteriormente la arcilla seleccionada así como la original son modificadas con un agente que compatibilice con la poliamida 6. Se obtienen materiales por fundido en un extrusor los que son caracterizados por pruebas mecánicas, se analizaron las fases presentes y su estabilidad térmica.

## 1. La arcilla

La arcilla que se estudia es una montmorillonita cuya fórmula química es;



Se utilizaron 2 tipos de arcilla, una cálcica y una sódica, malla 200, estas fueron donadas por la empresa VoleClay (Calzada Coltongo No 155 bodega 4 Col Trabajadores del Hierro). La cantidad donada fue de aproximadamente de 1 Kg por cada arcilla.

Cuyas propiedades físicas son:

Color	Rosa pardo
Peso específico	2.00
Punto de fusión	1900 ° C
Apariencia	Polvo fino
% Humedad	2-9
pH	7.0 a 9.0

## 2 Caracterización de la arcilla

### 2.1 Tamaño de partícula

Las muestras se tamizarán en dos mallas 270 y 400.

#### Metodología:

- Se tomó una muestra aproximada de 20 g, se colocó en la primera malla de 270, posteriormente se colocó la malla de 400.
- Una vez que una vez que se tuvo la malla en batería se colocan en el tamizador.

- Después de 10 minutos de vibración constante se separaron las muestras por mallas de 200, 270 y 400.

Se seleccionaron los materiales correspondientes al tamaño de partícula de 400 mallas.

## 2.2 Difracción de rayos X (DRX)

Las muestras fueron secadas a una temperatura de 18 °C a vacío por 24 horas, posteriormente se molieron y se preparó una pastilla.

Las muestras se analizaron en el intervalo de 1 a 40 grados de  $2\theta$  (temperatura ambiente). Los resultados se puede observar en la Figura I.

Para identificar las fases cristalinas presentes y la distancia interlamina de la arcilla se emplea un equipo de DRX Siemens D5000 con tubo de cobre con una  $K\alpha = 1.5406 \text{ \AA}$ , este se encuentra en la Unidad de servicios de análisis I (USAI), Facultad de Química.

## 2.3 Determinación de la capacidad de intercambio iónico (CII)

Material y reactivos.

- |                            |                       |
|----------------------------|-----------------------|
| * Matraz aforado de 500 mL | * Azul de metileno    |
| * Matraz Erlenmeyer 250 mL | * Agua destilada      |
| * Bureta                   | * Agua oxigenada 3%   |
| * Vaso pp                  | * Ácido sulfúrico 5 N |
| * Papel filtro             |                       |

### Metodología:

Para calcular la CII de la arcilla se utilizó el método de azul de metileno de la siguiente manera:

- Se secó una porción determinada de azul de metileno a peso constante a una temperatura de  $93 \pm 3$  °C. La solución de azul de metileno se prepara agregando 3.2 g de reactivo por 1000 mL ( 1 mL = 0.01 miliequivalentes).
- Se pesó una determinada cantidad de arcilla a analizar ( $W_s$  (g)) y se coloca en un matraz Erlenmeyer.
- Se agrego 10 mL de agua destilada, 15 mL de agua oxigenada al 3% en vol. y 0.5 mL de ácido sulfúrico 5 N (el orden de adición es muy importante) y se deja hervir aproximadamente 10 minutos. Posteriormente se diluyó a un volumen aproximado de 50 mL.
- Se tituló la solución con el azul de metileno. Después de cada adición de 0.5 mL se deben de esperar 30 segundos. Mientras los sólidos se encuentran aun suspendidos, se remueve una gota y se coloca sobre un papel filtro. El punto final de la titulación se alcanza cuando aparece un anillo azul alrededor de los sólidos pintados. Cuando el anillo azul sea detectado, se debe agitar el contenido del matraz por otros dos minutos y remover de nuevo una gota, si el anillo azul se aprecia de nuevo, se ha llegado al final de la titulación. De lo contrario, se debe continuar de manera anteriormente descrita hasta que el anillo azul sea perceptible en las dos gotas.
- La capacidad e intercambio iónico se calcula de la siguiente manera.

$$CII = \left[ \frac{(mL\ del\ titulente) * \left( 0.01 \frac{meq}{mLsol} \right)}{WS(G)} \right] * 100g_{arcilla} = \frac{meq}{100g_{arcilla}}$$

Los resultados se muestran en la Tabla II.

Para lograr una intercalación posterior exitosa, la arcilla seleccionada deberá de poseer una capacidad de intercambio iónico (CII) dentro del intervalo de los 50-200 meq/100g. Cuando el CII es menor a 50 meq/100g. el intercambio iónico, es decir, la capacidad de absorción de un agente hinchante es insuficiente. Por lo contrario, cuando el CII es mayor a 200 meq/100g el enlace entre capas es tan fuerte que no se logra una intercalación adecuada.

### 3 Modificación de la arcilla.

Para lograr modificar la arcilla primero se realizó una dispersión de esta y posteriormente una intercalación con un agente compatibilizante.

#### 3.1 Dispersión de la arcilla

La dispersión de la arcilla se llevó acabo en dos medios, ácido y acuoso con dos técnicas de agitación una mecánica y otra por medio de ultra-sonido de acuerdo al diseño experimental de la siguiente tabla;

MEDIO	TÉCNICA	TIEMPO
HCl (1M)	Agitación	25 h.
		50 h.
	Ultra-sonido	20 min.
		1 h.
		2 h
H <sub>2</sub> O	Agitación	25 h.
		50 h.
	Ultra-sonido	20 min
		1 h

**A) forma mecánica, con agitador magnético,**

*Material y reactivos.*

* Matraz aforado 1 L	* Papel filtro
* Bureta	* Papel pH
* 3 matraz Elenmeyer de 250 mL	* $\text{Ca}_2\text{CO}_3$
* 2 Vasos pp de 500 mL	* fenoftaleina
* Parrilla de agitación y agitador magnético	* HCl
* Embudo y quita salto	* Bentonita $\text{Na}^+$ y $\text{Ca}^+$
	* Agua destilada.

**Metodología:**

- Se preparó 1 L de una solución de ácido clorhídrico a una concentración de 1M, valorada con  $\text{Ca}_2\text{CO}_3$ .
- En dos vasos de pp de 500 mL se colocó 9 g de arcilla y 441 mL de solución de HCl 1M, se agitaron a velocidad constante.
- El primer vaso se agita por 25 h y se deja reposar hasta separación de fases, se tomó una alícuota cuidando de no tocar los residuos pesados que se encuentran en el fondo. Se realizó lo mismo con el segundo vaso a las 50 h.
- Las muestras fueron filtradas y lavadas con agua destilada hasta obtener un pH de 7 en el filtrado.
- Posteriormente se secaron por 24 h en la estufa de vacío, se molieron y se caracterizaron por DRX.

Para la dispersión de la arcilla en medio acuoso se realiza de la misma manera que la técnica descrita para el medio ácido.

De acuerdo a los resultados de DRX la arcilla seleccionada es la bentonita sódica ya que esta reúne los requerimientos de capacidad de intercambio iónico (CII) y distancia interplanar (d)

### **B) utilizando ultra-sonido.**

#### *Material y reactivos*

* Matraz aforado de 1 L	*
* 4 Matraz Elenmeyer	* $\text{Ca}_2\text{CO}_3$
* Bureta	* fenoftaleina
* Set-point	* HCl
* Embudo y quita salto	* Arcilla
* Papel filtro	* Agua destilada
* Papel pH	

#### **Metodología:**

- Se prepara 2 L de ácido clorhídrico a una concentración de 1 M y se valoro con  $\text{Ca}_2\text{CO}_3$ .
- En cuatro matraces Erlernmeyer se coloco 3 g de arcilla y 147 mL de HCl, se introdujeron a un baño de agua con ultra-sonido por espacio de 20 min, se repite esta operación pero a 60 y 120 min.
- Se tomaron las muestras, fueron filtradas, lavadas hasta obtener un pH de 7. Se secaron por 24 h, se molieron para posteriormente ser analizadas en DRX en un intervalo de 1 a 20 grados de  $2\theta$ . Figura III y Tabla III.

Nota: En ambas técnicas se debe de tener la precaución de tomar las muestras de la parte media, en la parte superior se encuentra el limo y en el fondo de la arcilla los materiales pesados, esto sirve como purificación. Esto se observa en el difractograma (Figura II).

### 3.2 Intercalación de dodecilamina (DDA).

Se seleccionó la muestra de arcilla con mejor dispersión de acuerdo con el análisis de DRX y la original como blanco para llevar a cabo la intercalación del DDA.

#### *Material y reactivos.*

* Termómetro	* Dodecilamina
* Parrilla de agitación y agitador magnético	* HCl
* Vaso de pp. 1000mL	* Agua destilada
* Vaso de pp 250mL	* Arcilla

#### Propiedades fisicoquímicas de la dodecilamina

Formula	$C_{12}H_{27}N$
Masa Molar	185.36 g/mol
Densidad	780 Kg/m <sup>3</sup>
Intervalo de fusión	25-28 °C
Intervalo de descomposición	247-249°C
Solubilidad	Soluble en H <sub>2</sub> O

#### Metodología:

- Se agregó 10 g de arcilla en el recipiente con agua a 80 ° C, se agitó mecánicamente.
- En un vaso de precipitado de 250 mL se colocó 50 mL de agua destilada a 80 ° C y 3.3 g de alquilamina. La mezcla se vuelve turbia. Posteriormente se agregó HCl concentrado para solubilizar la alquilamina.
- La solución de amina se vierte en el recipiente de la arcilla con agitación vigorosa y ésta se mantiene de 30 a 60 min.

- Transcurrido este tiempo se dejó reposar la solución, la arcilla intercalada con DDA queda flotando en la fase superior, esta se separó. Se filtró, lavó y secó a vacío a temperatura inferior de 18 °C.
- Se muele la muestra y se analiza por DRX, en las mismas condiciones aplicadas en la dispersión de estas, ver grafica IV y tabla IV e IR-TF. Para poder comprobar si se ha intercalado la DDA se realizan estudios de infrarrojo, en el intervalo de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ , en un equipo de la marca Perkin Elmer modelo 1600 (USAI). Las muestras se prepararon en pastilla. Ver Figura V.

**Como calcular los gramos de DDA**

P.M. equivalente de DDA= 185/1equivalente

No de Equivalentes en 1 g de DDA =1 g / P. M. equivalente de DDA =0.0054eq  
 =5.4meq en 1g de DDA

Para 100 g de arcilla se tienen 180 meq (Tabla II de análisis de resultados).

∴ en 10 g de arcilla se tienen 18 meq

Si 1 g de DDA → 5.4 meq

x → 18 meq

x= 3.3 g de dodecilamina<sup>[20]</sup>

**4. Preparación de los materiales PA6/arcilla:**

Los materiales se prepararon por fusión en un extrusor CSI Max mixing de acuerdo a la siguiente formulación.

Poliamida6/arcilla

Tipo De Arcilla	Concentración	
	3pph	5pph
Original	A3	A5
arcilla dispersada	B3	B5
arcilla con DDA	C3	C5
arcilla dispersada + DDA	D5	D5

Propiedades fisicoquímicas típicas reportadas para la PA6

Esfuerzo a la tensión	68.6 MPa
Elongación %	100
Módulo de Young	3000 MPa
Calor de fusión	70.9 J/g

**Metodología:**

Preparación de un master batch a 20 pph de arcilla.

- Se pesó 2 g de arcilla y 10 g de polímero. Fueron mezclados para posteriormente ser extrudidos.
- El extrusor, se operó a una temperatura de entrada de 195 ° C y de salida de 210° C con una velocidad de extrusión de 60 rpm.

Preparación de PA6/arcilla.

Una vez que se tiene el master batch se realizaron cálculos para obtener concentraciones de 3 y 5 pph de arcilla en PA6.

Para obtener la concentración de 3 y 5 pph de arcilla en 10 g de PA6 se pesaron 1.5 y 2.5 g de master batch respectivamente. Posteriormente se mezclaron en el extrusor en las condiciones antes mencionadas.

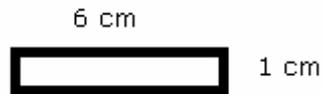
**Nota:** Se realizaron dos ciclos de mezclado en el extrusor, con la finalidad de obtener una mejor dispersión de la arcilla en la poliamida. Esto se realiza tanto para el master Bach como para la concentración de 3 y 5 pph.

Una vez que se obtienen las ocho formulaciones (Pág. 42) se prepararon las muestras para realizar su caracterización.

## 5 Caracterización de materiales (PA6/Arcilla)

### 5.1 Pruebas mecánicas:

- Se prepararon 7 probetas, por muestra, con las siguientes dimensiones:



y 3 mm de espesor

Para esto se elaboró un molde de lámina de aluminio. Se coloca una pequeña cantidad del material y se comprime a en una prensa de dos platos calentados por resistencias a una temperatura de 160 °C.

- Una vez que se tuvieron las probetas se sometieron a pruebas de esfuerzo y deformación un equipo modelo Spid ST 1300 con una celda de 50 N.
- Con los datos obtenidos se calcula el módulo de Young de acuerdo a la ecuación:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} [=] MPa$$

*Donde :*

*$\sigma$  = esfuerzo ;  $\varepsilon$  = deformación*

Los resultados se reportan en la Tabla V.

### 5.2 Estudio de fases por Microscopia electrónica de barrido (MEB).

De acuerdo a los resultados obtenidos en propiedades mecánicas se seleccionaron aquella muestra cuyo módulo de Young fue mayor, se compararon con la muestra PA6/arcilla original.

- La muestra se trabajo en película muy delgada con un espesor menor a un 1mm.

El análisis de los materiales se obtiene con un Microscopio electrónico de barrido JEOL Mod. 5900 LV que operó a 20 KV. Foto 1

### **5.3 Calorimetría diferencial de barrido.**

El análisis térmico de las materiales se llevó acabo en un equipo DSC Q100 V 9.0 obteniendo termograma de PA6 y D3, en una atmósfera inerte, el intervalo de temperaturas estudiadas es de 60 a 200 °C, las muestras se manejan en pelets. Con esta técnica se puede observar si el polímero es cristalino, amorfo o semi-cristalino analizando la presencia d su Tg, Tc y Tm. Ver Figura VI



## 1. Caracterización de las arcillas.

Las arcillas que se emplearon fueron aquellas que se separaron con tamaño de partícula de 400 mallas, de acuerdo con lo reportado en la literatura. El análisis de estas se encuentra en el tipo de arcilla, pureza y capacidad de intercambio iónico.

Las muestras analizadas por difracción de rayos X, en polvos, indican que son una mezcla de diferentes fases cristalinas, los resultados son los siguientes:

La bentonita calcica esta compuesta de;

- $\text{Na}_x(\text{Al},\text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  montmorillonita
- $\text{CaO} \cdot 2(\text{Al},\text{Mg})_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH}) \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  montmorillonita
- $\text{SiO}_2$  Cristobalita.

Y la bentonita sódica de;

- $\text{Na}_x(\text{Al},\text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  montmorillonita
- $\text{NaO} \cdot 3(\text{Al},\text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH}) \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  montmorillonita
- $\text{SiO}_2$  Cristobalita.

De lo que se puede observar que ambas arcillas están compuestas en su mayoría de la arcilla tipo montmorillonita, solo cambia el catión de sodio por el del calcio.

En el caso de la bentonita sódica después del tratamiento de agitación mecánica se puede observar en la Tabla I y Figura I que los picos característicos de cristobalita se traslapan con la correspondiente a la montmorillonita en el pico que se presenta solo la cristobalita es a los 28.5 grados de  $2\theta$  en el caso de la arcilla dispersada no se presenta por lo que, se puede decir, se realizó la purificación de la arcilla.

Tabal I

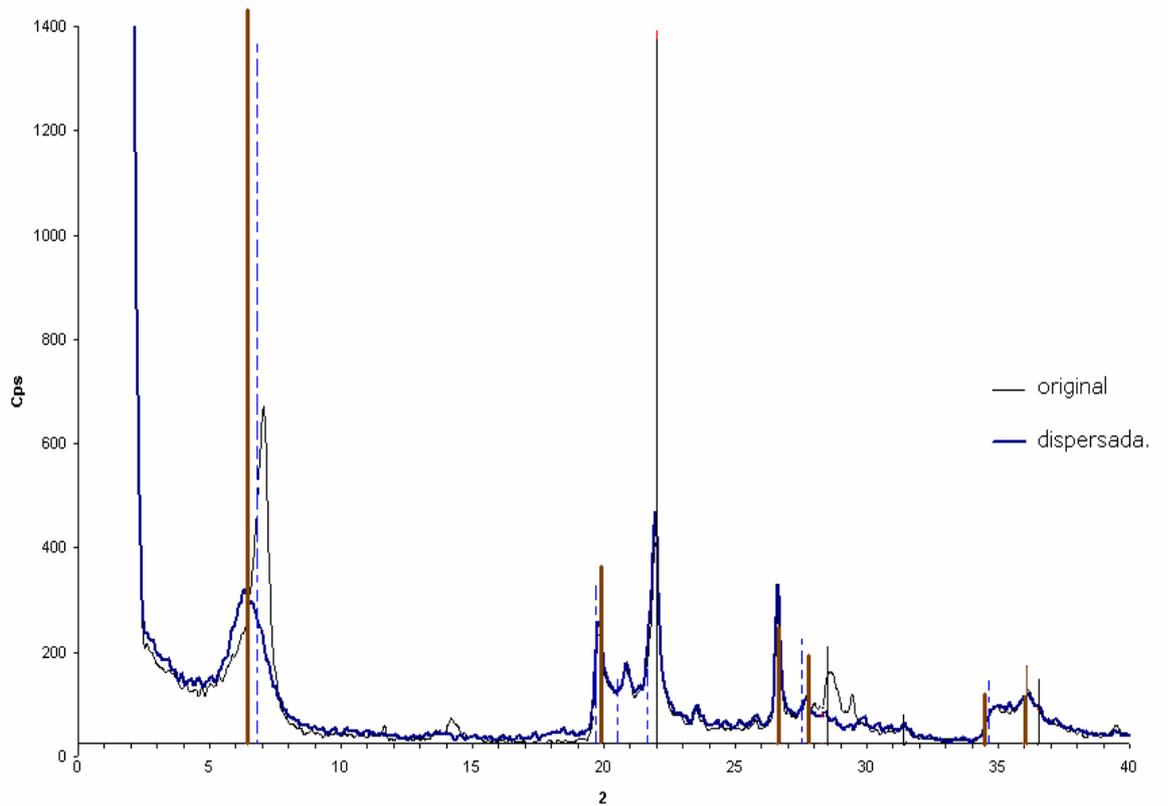
Picos característicos de la cristobalita y montmorillonita .

Cristobalita
Angulo de 2θ
22
28.5
31.5
36.6

Montmorillonita	
Angulo de 2θ	
Na <sub>x</sub>	NAO
6.4	6.8
20	19.8
26.5	20.5
27.8	21.8
34.5	27.5

Figura I

Bentonita Na.



- 39-1425 \* SiO<sub>2</sub> Cristobalite, syn (WL: 1.5406Ao)
- - - 12-0204 D Na<sub>x</sub>(Al, Mg) 2Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>.zH<sub>2</sub>O Montmorillonite (WL: 1.5406Ao)
- 13-0259 Q NaO.3(Al, Mg)2Si<sub>4</sub>O<sub>14</sub>(OH)<sub>2</sub>.xH<sub>2</sub>O Motmorillonite-14A (WL: 1.5406Ao)

En la Tabla II se observa que la bentonita sódica presenta una capacidad de intercambio iónico de 180 meq/100g<sub>de arcilla</sub>, mientras que el de la arcilla cálcica es de 110 meq/100g<sub>de arcilla</sub>. Como se mencionó anteriormente el intervalo de capacidad de intercambio iónico de 50 a 200 meq/100 g, favorece la intercalación de moléculas que propician la compatibilidad con resinas poliméricas.

**Tabla II**  
**Capacidad de intercambio iónico.**

<b>Muestra</b>	<b>CII (meq/100g)</b>
Bentonita sódica	180
Bentonita cálcica	110

## **2. Dispersión de la arcilla.**

Al analizar la distancia interlamina entre 5 y 10 ° de 2θ se observa que para la Bentonita sódica original es de 12.55 Å mientras que para la Bentonita cálcica de 12.7 Å. Después del tratamiento no se aprecia gran cambio en la distancia interlamina de la arcilla cálcica, como se puede ver en la tabla III, por lo que se decidió trabajar con la Bentonita sódica.

Como se puede observar se obtuvo una dispersión de la arcilla, consiguiéndose un incremento en la distancia interlamina en todos los casos (Tabla III) y esto depende del medio en que se trabajó.

**Tabla III**

**Bentonita cálcica en medio ácido (1M).**

Muestra	$d(\text{Å})$
original	12.73
25 h en agitación mecánica	13.25
50 h en agitación mecánica	13.95

**Bentonita sódica**

Medio	Muestra	$d(\text{Å})$
-----	original	12.55
Ácido	20min ultrasonido	15.17
	1h ultrasonido	15.77
	2 h ultrasonido	14.07
	25 h de agitación mecánica	14.09
	50 h de agitación mecánica.	15.17
Acuoso	20min ultrasonido	13.66
	1h ultrasonido	14.43
	25 h de agitación mecánica	13.95
	50 h de agitación mecánica.	15.35

En la Figura III se observa que el medio ácido es mejor dispersor que el medio acuoso. Esto se debe a que en medio ácido el HCl reacciona con los cationes de sodio presentes formando NaCl.

Aunque con agitación mecánica se obtienen buenos resultados estos son hasta las 50 horas por lo que la arcilla que tomaremos para los siguientes análisis es la arcilla en medio ácido a 1 h de agitación en ultrasonido. (Tabla III).

En la segunda hora de agitación con ultra-sonido, en medio ácido se presenta una distancia interlaminar menor que a la hora (Tabla III), esto se puede deber a que existe una gran atracción entre las laminas y se reagrupan.

Figura II

MEDIO ÁCIDO.

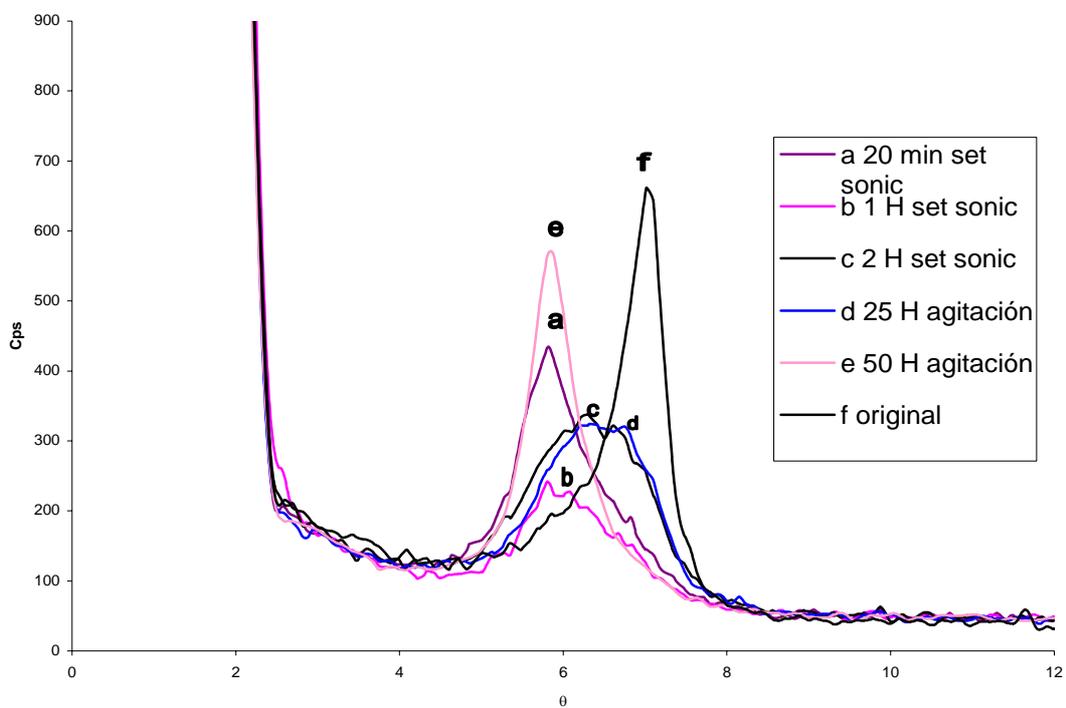
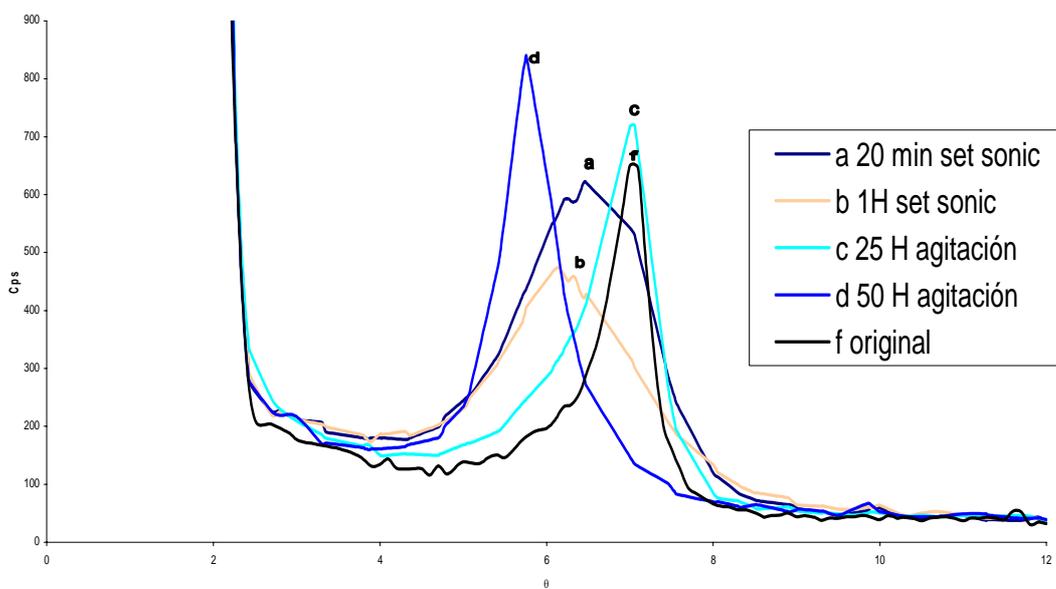


Figura III

Medio acuoso

MEDIO ACUOSO

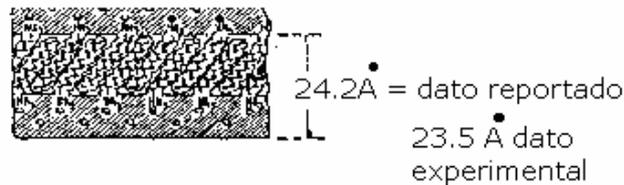


4. Intercalación del DDA.

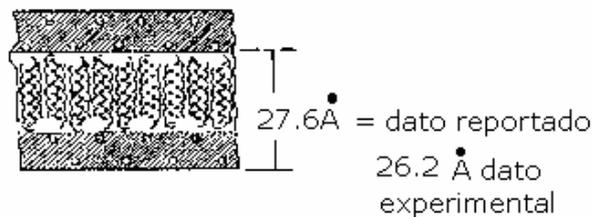
Como se mencionó en el diseño experimental sólo la arcilla mejor dispersada y la arcilla original fueron intercaladas con la dodecilaamina. Para comprobar que la dodecilaamina es intercalada se emplearon dos técnicas

**DRX:** Nos permite comprobar que la dodecilaamina fue intercalada en la arcilla. Puede presentar los arreglos en el cual la DDA entra en las láminas en forma inclinada presentando una distancia de  $24.2 \text{ \AA}$  ó bien en forma perpendicular presentando una distancia de  $27.6 \text{ \AA}$ , de acuerdo con Dominguez.<sup>[8]</sup> se considera que se realizó el siguiente arreglo en cada caso:

Arcilla original+ dodecilaamina

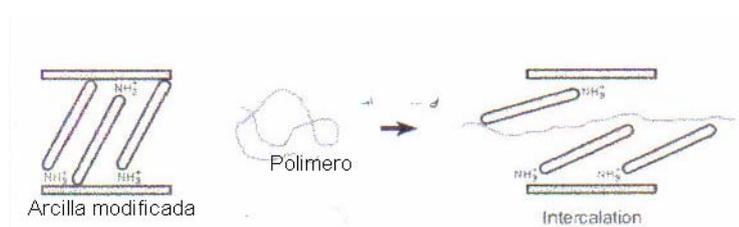


Arcilla dispersada + dodecilaamina



Comparando con el modelo propuesto por Dominguez (2002) con los valores obtenidos experimentalmente se considera haber obtenido las dos condiciones.

Al mezclar la arcilla modificada con el polímero PA6 se espera que este sea intercalado de acuerdo a la siguiente figura:



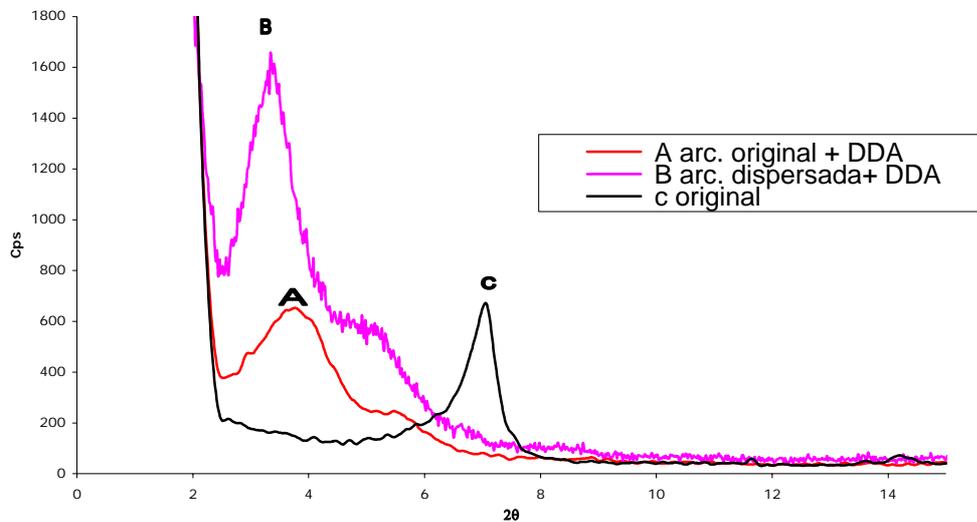
Esto es posible ya que la longitud de enlace promedio del PA6 es de 12.8  $\text{\AA}$ , permitiendo la intercalación en ambos casos.

También se puede apreciar en la Tabla IV y Figura IV que cuando existe una mayor dispersión de la arcilla fueron al intercalar la DDA.

**Tabla IV**  
Distancia interlaminar.

Muestra	distancia interlaminar ( $\text{\AA}$ )
Arcilla original	12.55
Arcilla original + DDA	23.47
Arcilla dispersada + DDA	26.23

**Figura IV**



- **TF-IR.** Como se ve en el anexo II no existe diferencia en el espectro de las arcillas original y dispersa, esto se debe a que no se realizó cambio en la composición química de la arcilla y también no fue encontrado residuo de ácido, indica que se realizó un buen lavado.

Para el estudio de la intercalación de la dodecilamina en la arcilla se seleccionaron primero los picos característicos de CH<sub>2</sub> Y NH<sub>2</sub> que se encuentran en el espectro de dodecilamina (DDA), ver Figura V.1, que no se empalmen con los de la arcilla (Figura V.2), los elegidos fueron los picos de 2918.18 y 1649 cm<sup>-1</sup> de CH<sub>2</sub> Y NH<sub>2</sub> respectivamente.

Primero se obtiene el espectro de la DDA pura y de la arcilla. Se comparan los espectros para seleccionar los intervalos donde no se traslapen a información. Para la DDA se seleccionaron el valor de 2918.18 y 1646 cm<sup>-1</sup> que corresponden al CH<sub>2</sub> y NH<sub>2</sub> respectivamente con una relación de 1:1.

Al ser intercalado el DDA en la arcilla esta relación cambia de 2:1 (anexo II), esto quiere decir que, el grupo amino es el que se intercalo en la arcilla.

#### **4. Caracterización de los materiales compuestos (PA6/Arcilla/DDA)**

##### **4.1 Propiedades mecánicas.**

El módulo de Young se calculó en la parte lineal (de 0 a 0.7 mm/mm) de la grafica esfuerzo & deformación ( Anexo III), ajustando la ecuación a una recta siendo el módulo la pendiente.

Los valores obtenidos del módulo de Young de las muestras estudiadas (Tabla V) presentaron un incremento que va de 48.48 a 74.6 MPa dependiendo de la concentración de a arcilla.

El material con la arcilla original presenta un aumento del 11. 17% del módulo recordando que la arcilla no se encuentra seca y que el agua que se encuentra entre las laminas actúan como un agente compatibilizante de la poliamida 6 considerando que el polímero es hidrofílico. (Hasegawa <sup>[9]</sup>)

En la Tabla V se puede observar como el módulo de Young cambia dependiendo de la naturaleza de la arcilla y de la concentración de la misma.

Se tomó como referencia al polímero puro donde el módulo de Young es de 53.484 MPa a concentración 3pph de arcilla se observa un aumento en el módulo de 53.484 a 59.458 MPa, mientras que el material formado de PA6/arcilla con dodecilamina el módulo es de 67.885MPa. Se puede observar que el módulo de Young a 3 pph, pero la arcilla es dispersada y tratada con dodecilamina alcanza un módulo de 74.612 MPa.

Hay que hacer notar que cuando se cambió la concentración de 3 a 5 pph hubo una disminución importante del módulo de Young en todos los casos, el ejemplo mas claro se da con la arcilla original donde su valor es 48.482 MPa.

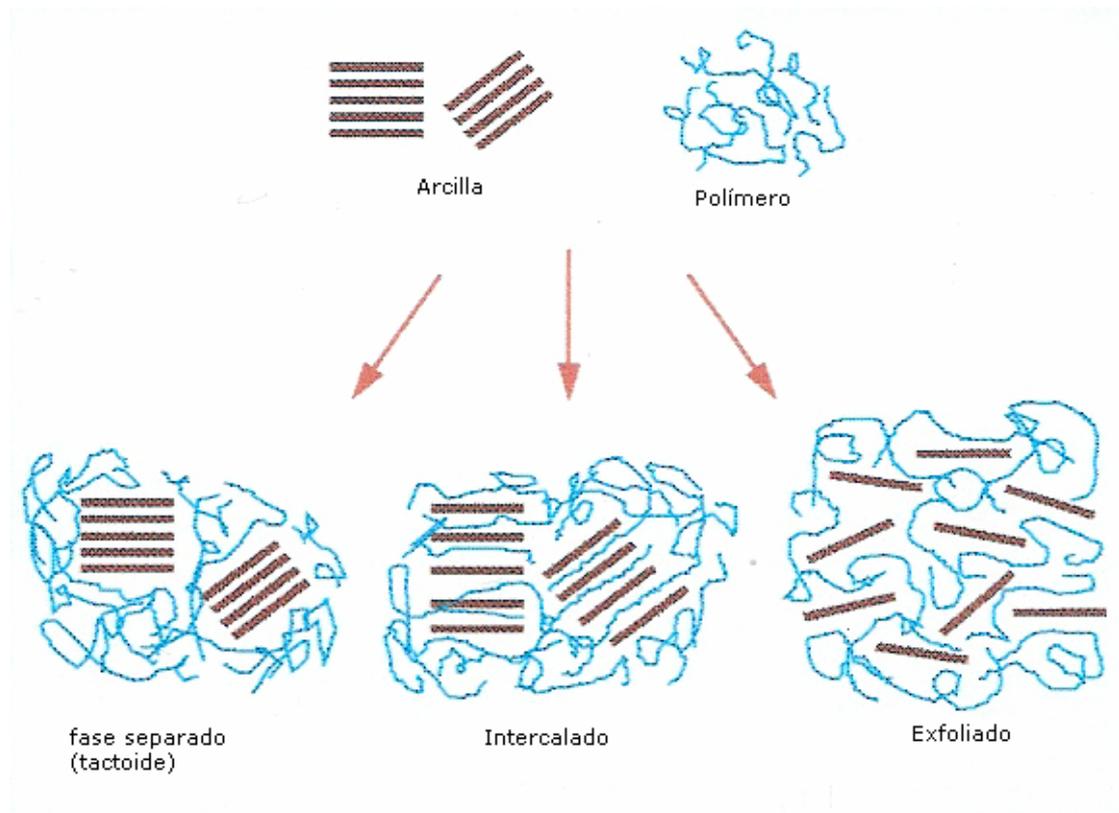
**Tabla V**

% Arcilla	PA6 (Arcilla Original)		PA6 (Arcilla Disp.)		PA6 (Arcilla/DDA)		PA6 (Arcilla Disp./DDA)	
	Módulo de Young (MPa)	% de Incre.	Módulo de Young (MPa)	% de Incre.	Módulo de Young (MPa)	% de Incre.	Módulo de Young (MPa)	% de Incre.
0	53.484	0	53.484	0	53.484	0	53.484	0
3	59.458	11.17	64.851	21.253	67.885	26.926	74.612	39.503
5	48.482	0	61.486	14.961	65.967	23.340	67.733	26.642

#### **4.2 Estudio de dispersión de fases por Microscopia electrónica de barrido (MEB).**

Esta técnica nos permite observar las fases presentes que existen en estos materiales.

De acuerdo con. Beyer, G. <sup>[4]</sup> las láminas de sílice se pueden encontrar: formando tactoides, intercalado o exfoliado, en su defecto en un mismo material se pueden encontrar los tres casos, al no presentar una homogeneidad de la muestra, de acuerdo al siguiente esquema:



Como se observa en las fotografías, el material formado de PA6/arcilla<sub>original</sub> presenta mas aglomerados que el PA6/ arcilla<sub>dispersada+DDA</sub> ; Si se pudiera maximizar estos aglomerados se observaría un arreglo de tactoides y el polímero intercalado para la arcilla original, mientras en el material con la arcilla tratada con DDA se presenta un arreglo del polímero intercalado en algunas partes una exfoliación.

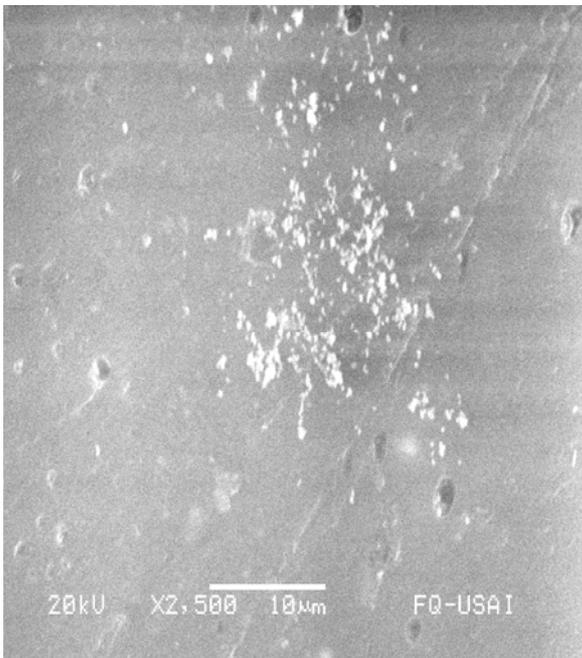
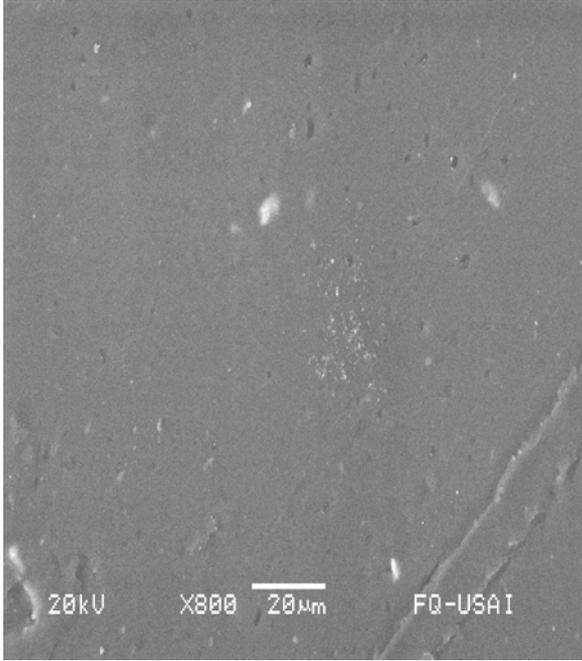
En la fotografía de PA6 / arcilla <sub>dispersada + DDA</sub> 3 pph se encuentra una mejor homogeneidad de la arcilla con la poliamida, por esta razón se mejoran las propiedades mecánicas de este material<sup>[10]</sup>.

Foto I

Nanocompuesto PA6/ arcilla original 3pph

Escala 20  $\mu\text{m}$

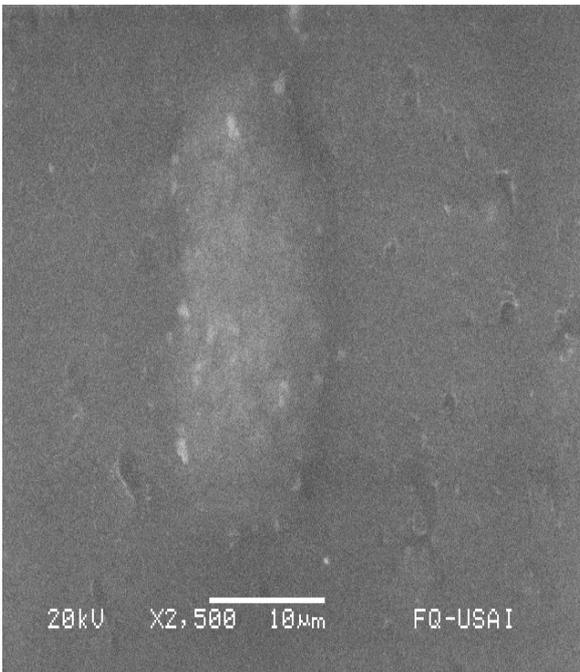
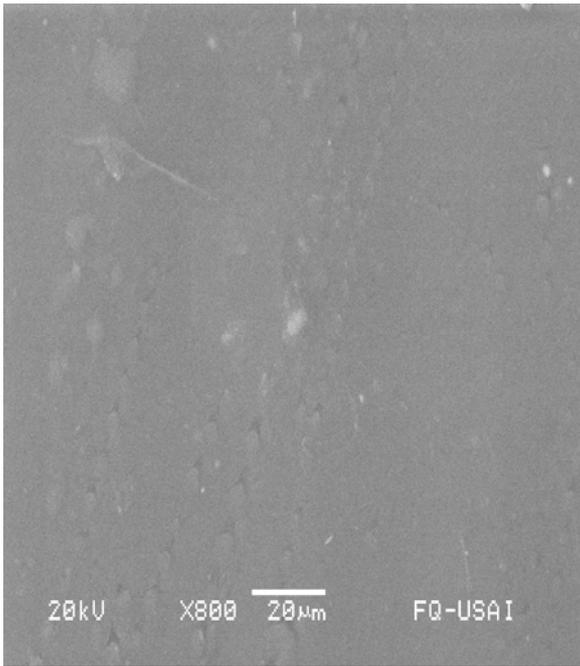
10  $\mu\text{m}$



Nanocompuesto PA6 / arcilla dispersada + DDA 3 pph

Escala 20  $\mu\text{m}$

10  $\mu\text{m}$

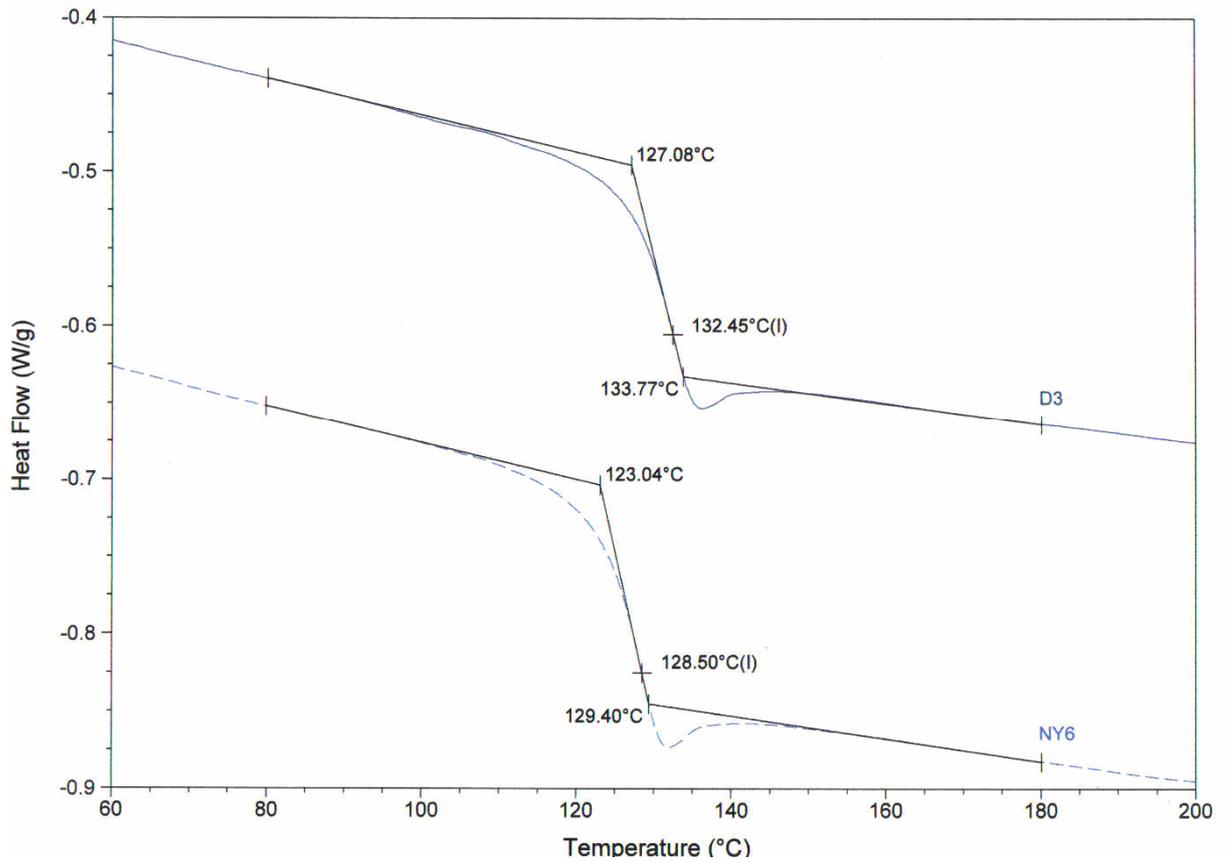


#### 4.3 Análisis térmico.

Como se aprecia en el termograma (Figura V), el polímero es amorfo. Existe un cambio de  $T_g$  ya que el blanco, es decir, la PA6 pura tiene una  $T_g$  de 128.50°C y la muestra con arcilla modificada presenta una  $T_g$  de 132.45 °C dando como resultado un incremento en la temperatura de transición vítrea de un 5%.

En algunos casos al formar compuestos poliméricos con arcillas éstas favorecen la cristalización del polímero disminuyendo sus propiedades mecánicas. Que afortunadamente no ocurre en este caso.

Figura  
V



## Conclusiones:

1. Aplicando la técnica de difracción de rayos X se encontró que las dos arcillas tipo bentonita sódica y cálcica, están compuestas en su mayoría de montmorillonita.
2. La arcilla seleccionada para este estudio fue la sódica por su capacidad de intercambio iónico - 180 meq en 100g- y su facilidad de hinchamiento, la que está de acuerdo con datos reportados en la preparación de nanocompuestos.
3. De la arcilla bentonita sódica se separa la montmorillonita por diferencia de densidades en una suspensión de la arcilla en medio acuoso ácido, eliminando la fase ligera -limo- y la fase pesada -cuarzo y otros compuestos no identificados-. Esto fue comprobado por la técnica de DRX.
4. En el estudio de exploración sobre las condiciones de dispersión, se encontró que la montmorillonita se dispersa mejor en solución acuosa ácida que en agua pura.
5. Las mejores condiciones para dispersar la arcilla fue en medio ácido (1M) con agitación por ultra-sonido por espacio de una hora. El espectro de DRX muestra una disminución el tamaño del pico y se desplaza a una menor valor de  $2\theta$ .
6. Con una hora de agitación en ultrasonido en medio ácido el espacio interlaminar es de  $15.77 \text{ \AA}$  mientras que a las 2 horas el espacio interlaminar es de  $14.07 \text{ \AA}$ , esto es debido a las atracciones que existen entre las laminas, las cuales tienden a reagruparse.
7. En las pruebas mecánicas (esfuerzo & deformación) realizadas en el compuesto A3 se obtiene un valor del módulo de Yung en 59.46 MPa mientras en A5 decae a 48.48 MPa. Para el compuesto D3 el valor del módulo es de 74.61 MPa y D5 es de 67.73 MPa.

8. Las fotografías obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido del material obtenido con mejores propiedades mecánicas – PA6/ 3 pph de arcilla dispersada + DDA- muestran menos aglomerados, que PA6/arcilla original.

#### **Recomendaciones.**

9. Para alcanzar una mejor homogenización del compuesto, se recomiendan cambios en el procesado. Un posible cambio es mezclar la arcilla con el polímero antes de extruirlo, esto puede realizarse utilizando un molino.
10. Otro cambio en el proceso que favorecería la homogeneidad de la muestra es incrementar el esfuerzo de corte en el extrusor, esto se puede lograr aumentando el número ciclos de mezclado evitando degradar el material.
11. Para un estudio más detallado sobre la dispersión y tamaño de partícula de la arcilla en PA6 se recomienda utilizar la técnica de microscopía electrónica de transmisión.

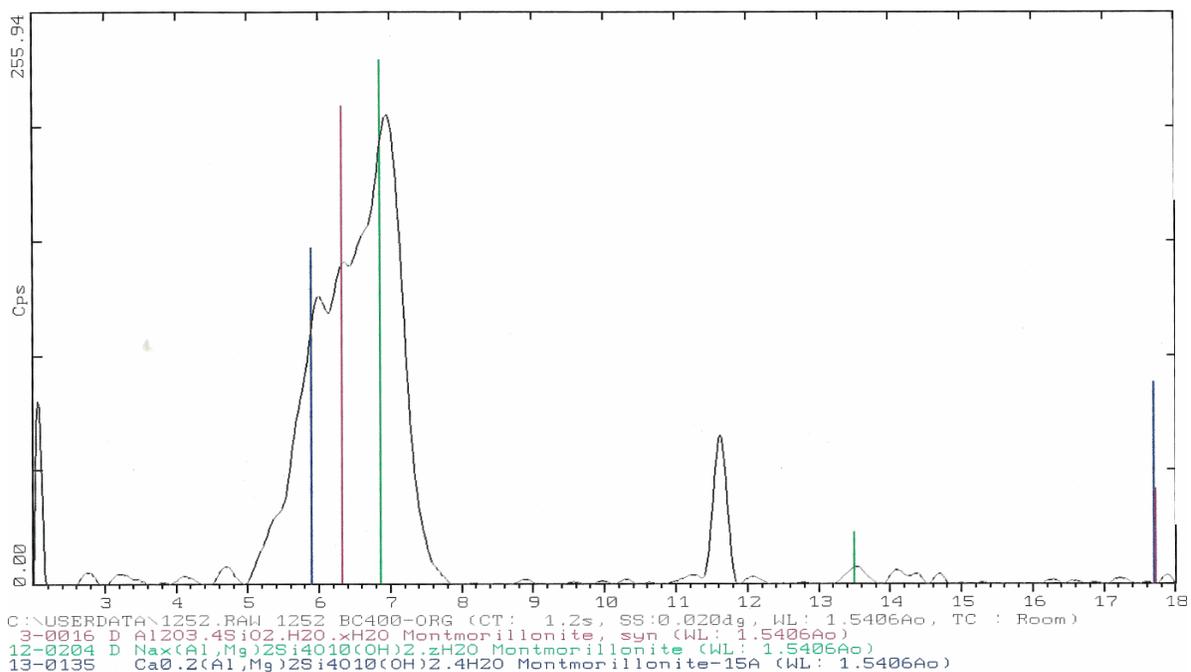
1. ASTM
2. Bafna, A., Beaucage, F., Mirabella, Mehta, S. *3D hierarchical orientation in polymer- clay nanocomposite films*. Polymer. Vol. 44, 1103-1115. 2002.
3. Besoain. E. *Minerología de Arcillas de suelos*. IICA/ Serie de libros No. 60, Barcelona. 1985.
4. Beyer, G. *Nanocomposites: a new class of flame retardants for polymer*. *Plastics Additives and Compounding*. Octubre, pag 22-282002.
5. Billmeyer, F. *Ciencia de los Polímeros*. Ed Reverte, Barcelona. 1978.
6. Chuzo, K., Kazuyuki, K., Hideyuki, T. *Preparation and electrical properties of quaternary ammonium montmorillonite-polystyrene complex*. Clay and Clay materials Vol. 29, No. 4, 249-298.2002
7. Delozier, D.M., Orwoll, R. A., Cahoon, J.F., Ladislaw, J. S., Smith J.G. Jr., Connell, J. W. *Polyimide nanocomposite prepared from high-temperature, reduced charge organoclays*. Polymer.Vol. 44, 2231-2241. 2003
8. Dominguez, J. M., Schiffer I. *Las arcillas : El barro noble*. Vol 109. Fondo de cultura Economica. México,1992.
9. Fu, X, Quitubu, S. *Polymer- clay nanocoposite: exfoliation of organophilic montmorillonite nanolayer in polystyrene*. Polymer Vol.42, 807-813. 2001.
10. Hasegawa, N., Okamoto, H. Kato, M. Usuki, A., Sato, N. *Nylon 6/Na-montmorillonite prepared by compounding Nylon 6 with Na-motmorillonite slurry*. Polymer, Vol 44, 2933-2937 2003.

11. Jun, M., Xu, J., Ren, J., Yu, Z., Mai, Y. *A new approach to polymer/montmorillonite nanocomposites*. Polymer. Vol. 44, 4619-4624. 2003.
12. Laredo Sanchez, O. *Materiales compuestos de poliestirenos funcionalizados-arcilla: obtención y caracterización*. Facultad de Química UNAM. 2005.
13. Ma, C.M. Kuo, C., Kuan, H.C., Chiang, C. *Effects of Swelling Agents on Crystallization Behavior and Mechanical Properties of Polyamide 6/Clay Nanocomposites*. Journal of Applied Polymer Science. Vol 88, 1686-1693. 2003.
14. McNally, T., Raymond Murphy, W., Lew, Chun., Turner, R., Brennan, G. *Polyamide-12 layered silicate nanocomposites by melt blending*. Polymer. Vol 44, 2761-2772. 2003
15. Moussaif, N., Groeninckx, G. *Nanocomposites based on layered silicate and miscible PVDF/PMMA blends: melt preparation, nanophase morphology and rheological behaviour*. Polymer. Vol.44, 7899-7906. 2003.
16. Piña Mondragon, S. *Síntesis y caracterización de compuestos de poliestireno-arcilla via polimerización con cloruro de 2-(acriloxi)etiltrimetilamonio*. Tesis. Facultad de Química, UNAM. 2003
17. Ray, S.S., Yamada, K., Okamoto, M., Ueda, K. *New polyactide-layered silicate nanocomposites. 2. Concurrent improvements of material properties, biodegradability and melt rheology*. Polymer, Vol. 44, 2002.
18. Rodríguez F. *Principios de sistemas de polímeros*, Editorial, El manual moderna. 1984.
19. Romo Guadarrama, A. *Nanocompuestos Poliméricos*. Tesis monográfica. Facultad de Química 2002.

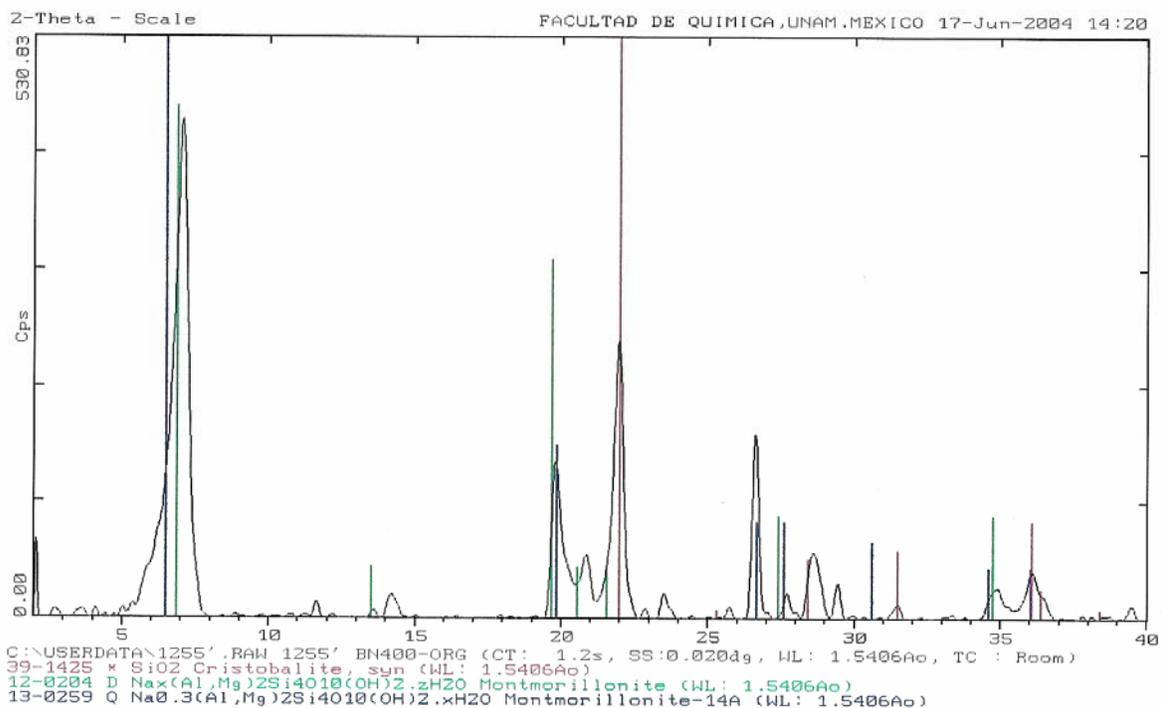
20. Romo Ibarra, I. C. *Nanocompuestos a base de PET y arcillas químicamente modificada*. Facultad de Química, UNAM. 2003
21. Salamote . *Polymeric materials enciclopedia*. CRC Press. Vol. 3. USA, 1996.
22. Saucedo Ramírez, Ma. P. *Síntesis de montmorilonita intercalada con hidróxido de aluminio*. Tesis. Facultad de Química, UNAM. 2002.
23. Seymour, R. *Polymer Chemistry and introduction*. Merce Dekker, Inc., New York.1995.
24. Shinek. *Identificación de Compuestos Orgánicos*. Mc. Graw Hill. USA. 1989.
25. Skoog. West. *Fundamentos de Química analítica*. Ed REVERTÉ. México. 1987.
26. Tjong, S. C., Meng, Y Z. *Preparation and Characterization of Melt-Compounded Polyethylene/Vermiculite Nanocomposite*. Journal of Polymer Science. Vol. 41, 1476-1484 2003.
27. Ureta, E. *Polímeros: Estructura, propiedades y aplicaciones*. Ed. Limusa. México. 1989.
28. Yao, H., Zhu, J., Morgan, A B., Wilkie, C. A. *Crow ether- Modified Clays and Their Polystyrene Nanocomposites*. Polymer engineering and science. Vol.42, No.9,1808-1814. 2002.
29. Zhang, W., Chen, D., Zhao, Q. Fang, Y. *Effects of different kinds of clay and different vinyl acetate content on the morphology and properties of EVA/ clay nanocomposites*. Polymer, Vol. 44, 7953-7961, 2003.

# ANEXO I DRX

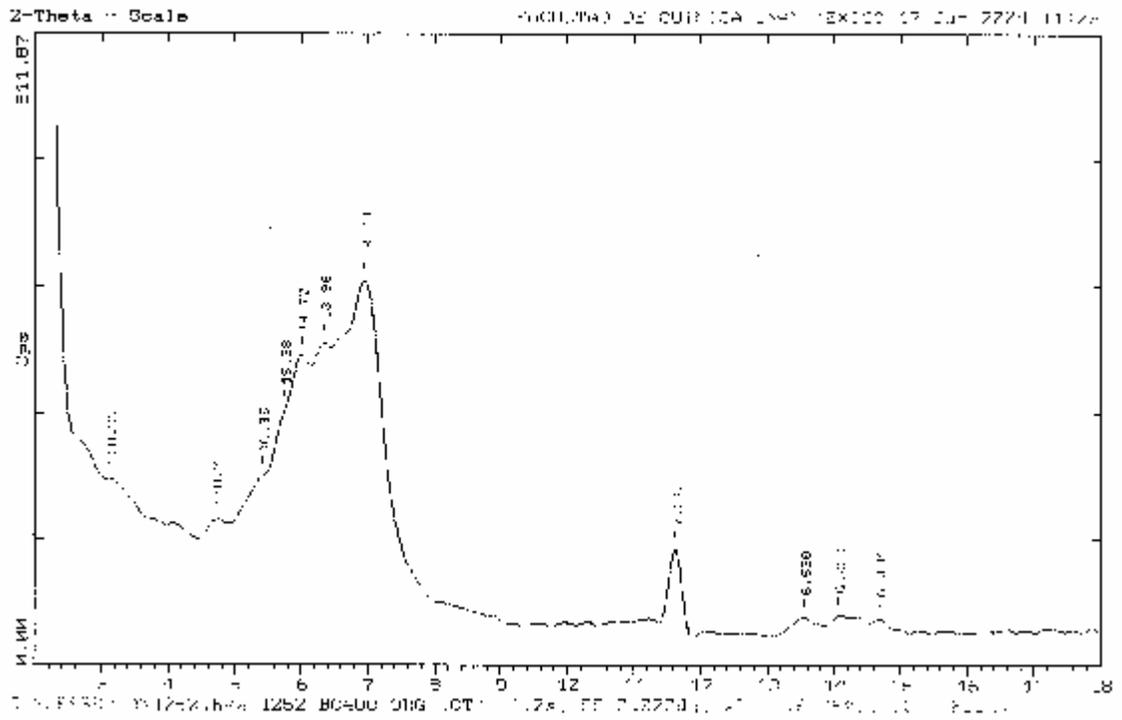
## Bentonita Calcica



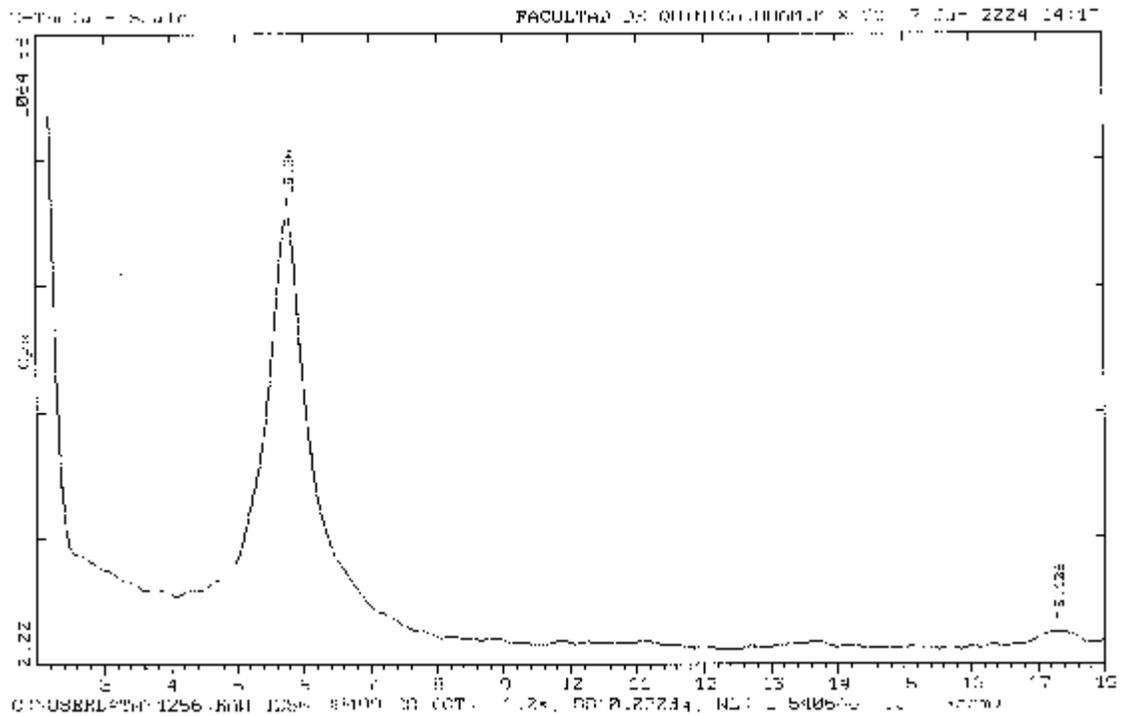
## Bentonita sódica.



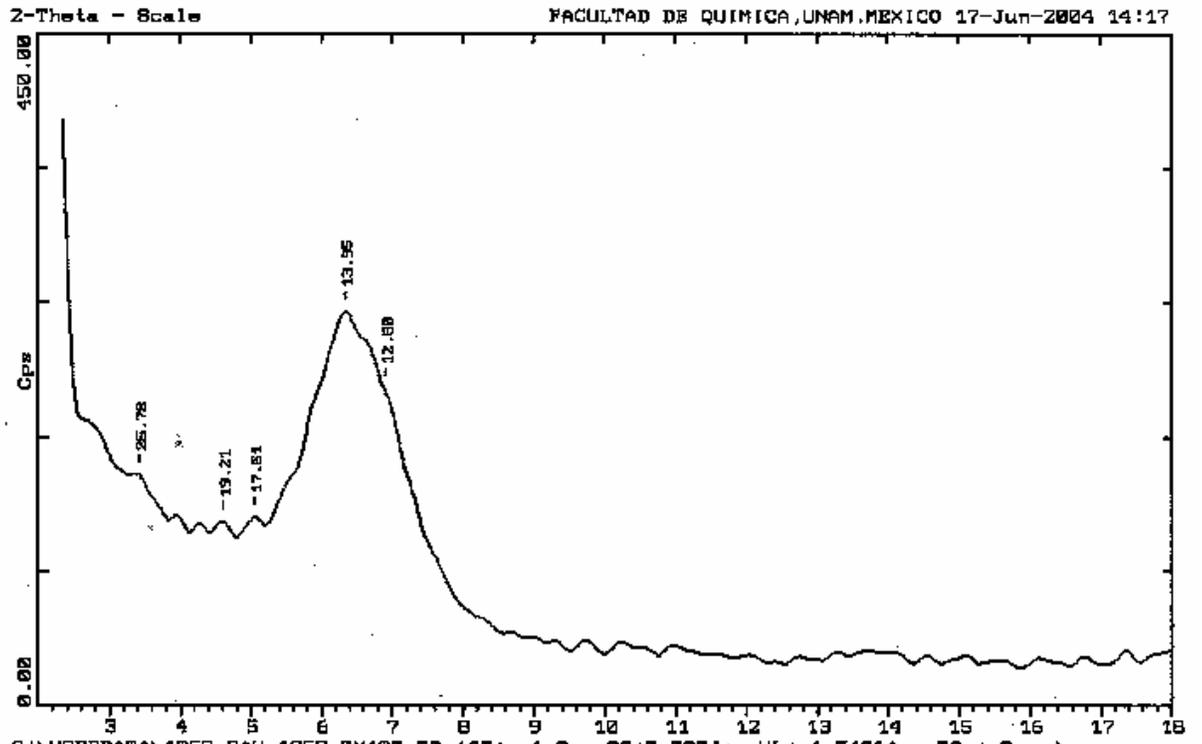
### Bentonita Calcica original



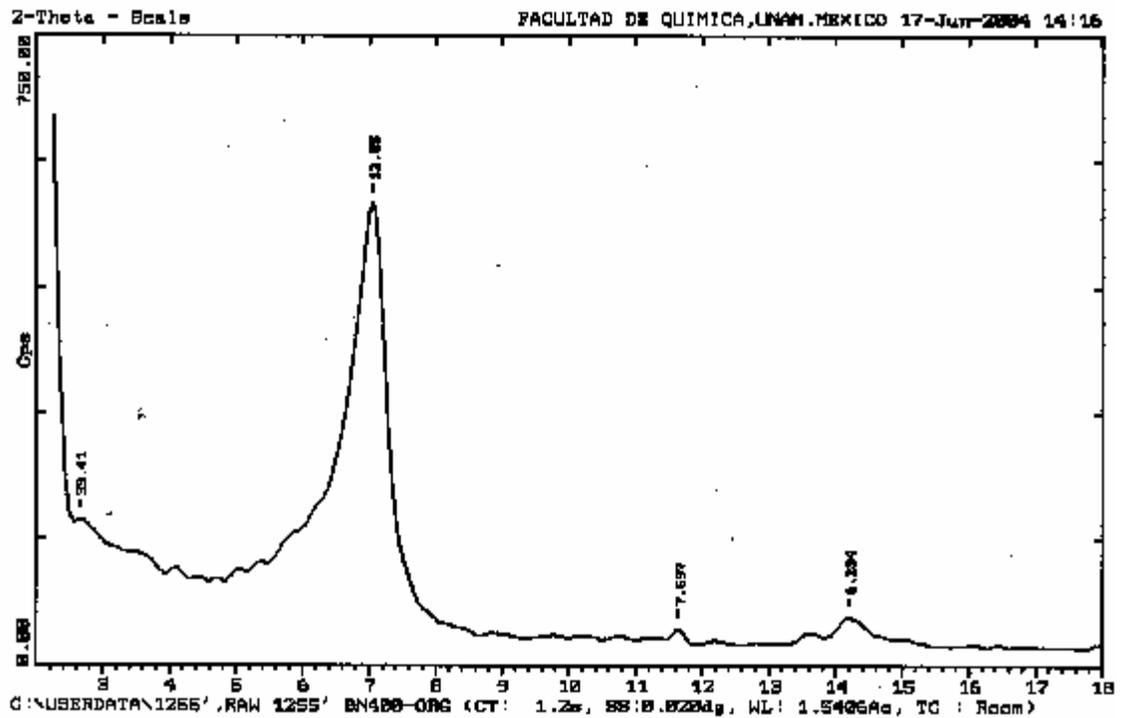
### Bentonita Calcica 25 hr de agitación mecánica



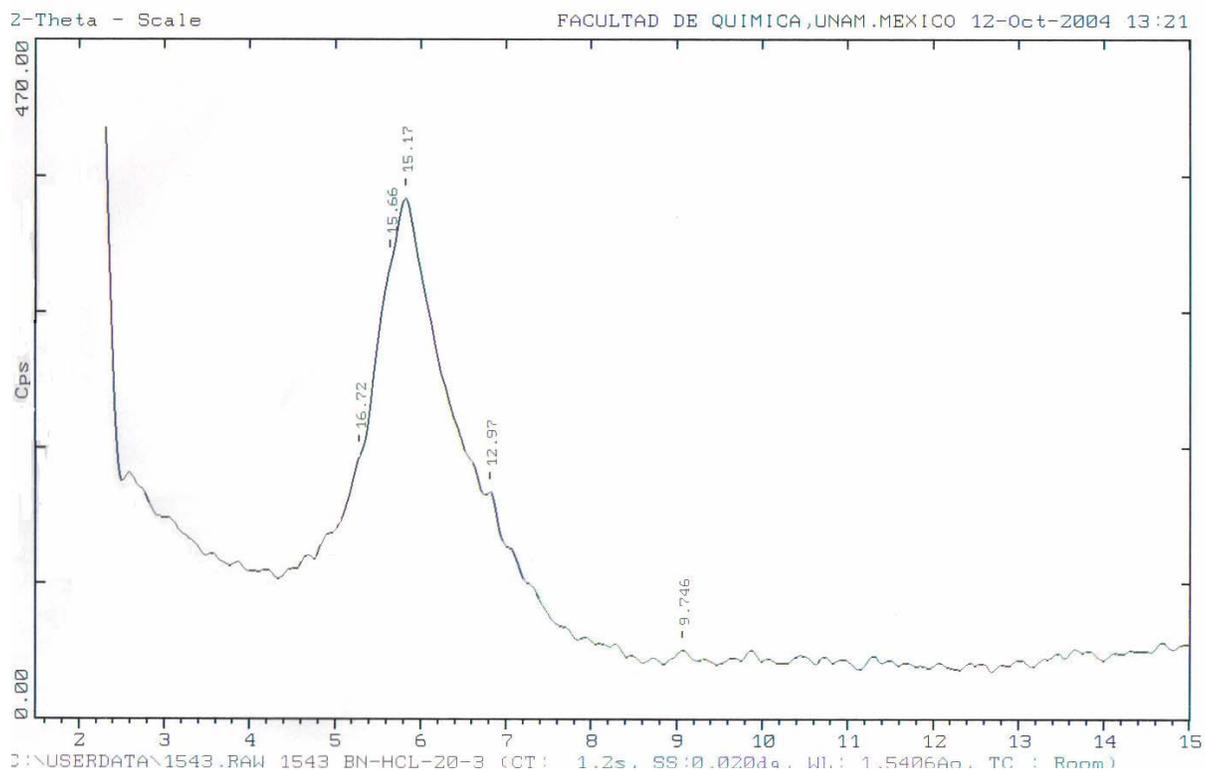
Bentonita Calcica 50 hr de agitación mecánica.



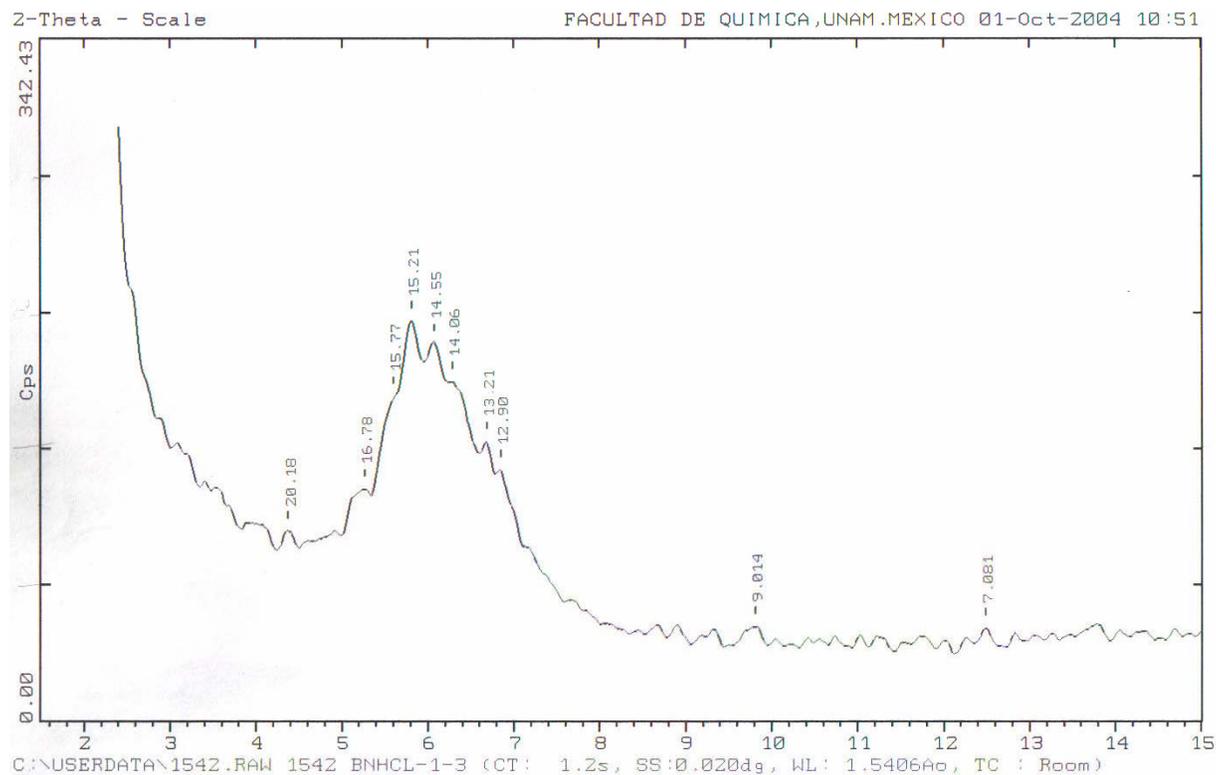
Bentonita sodica original



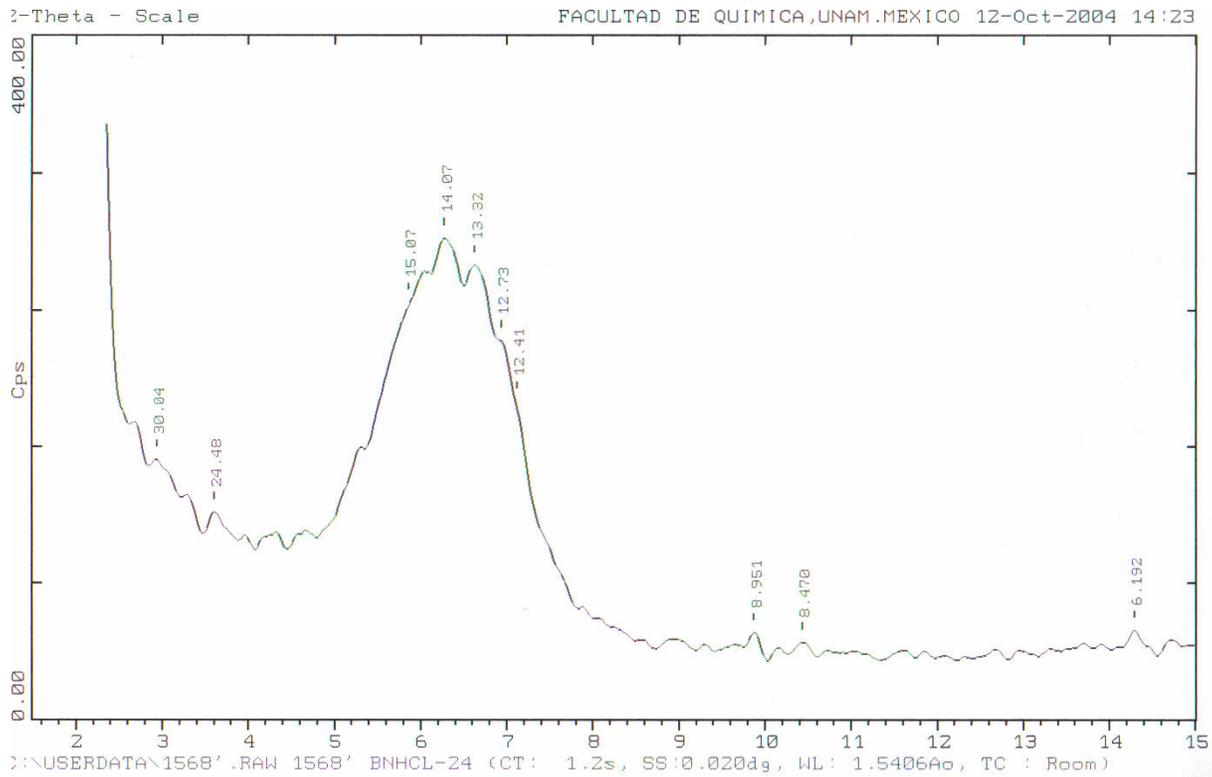
### Bentonita Sodica 20 min de ultra- sonido en medio ácido



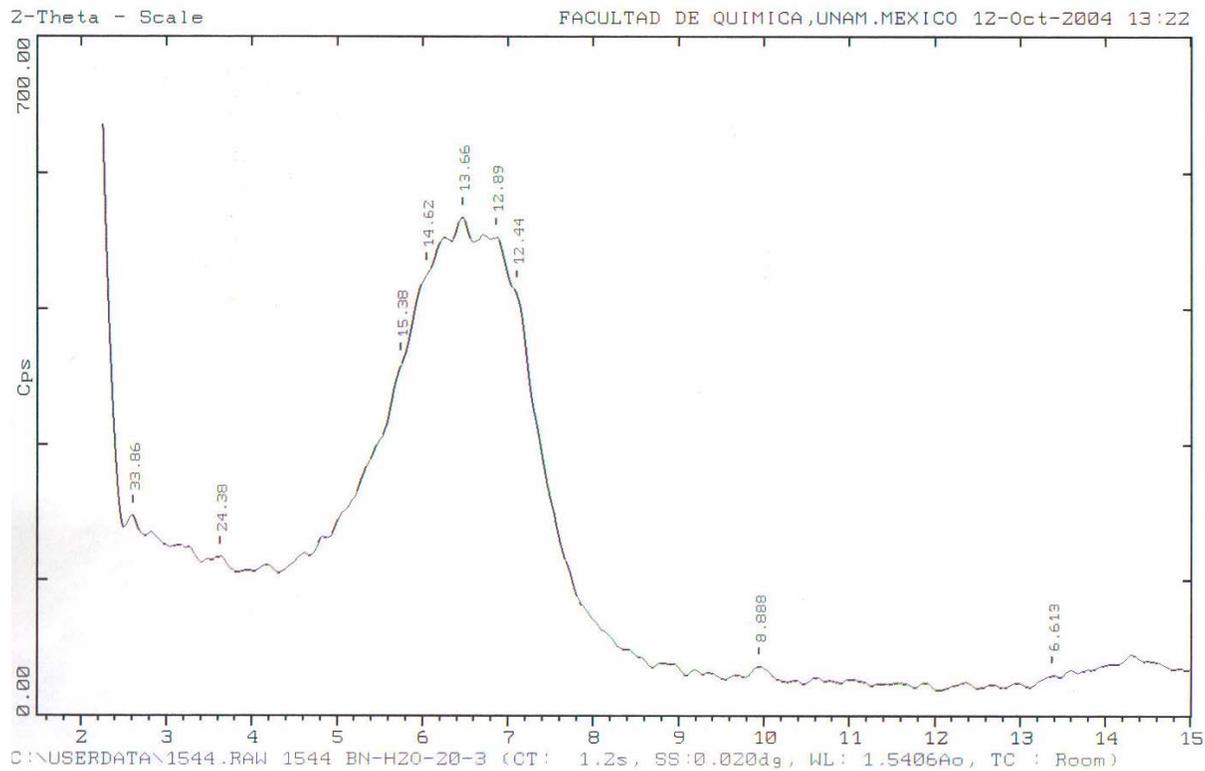
### Bentonita Sodica 1 hora de ultra- sonido en medio ácido



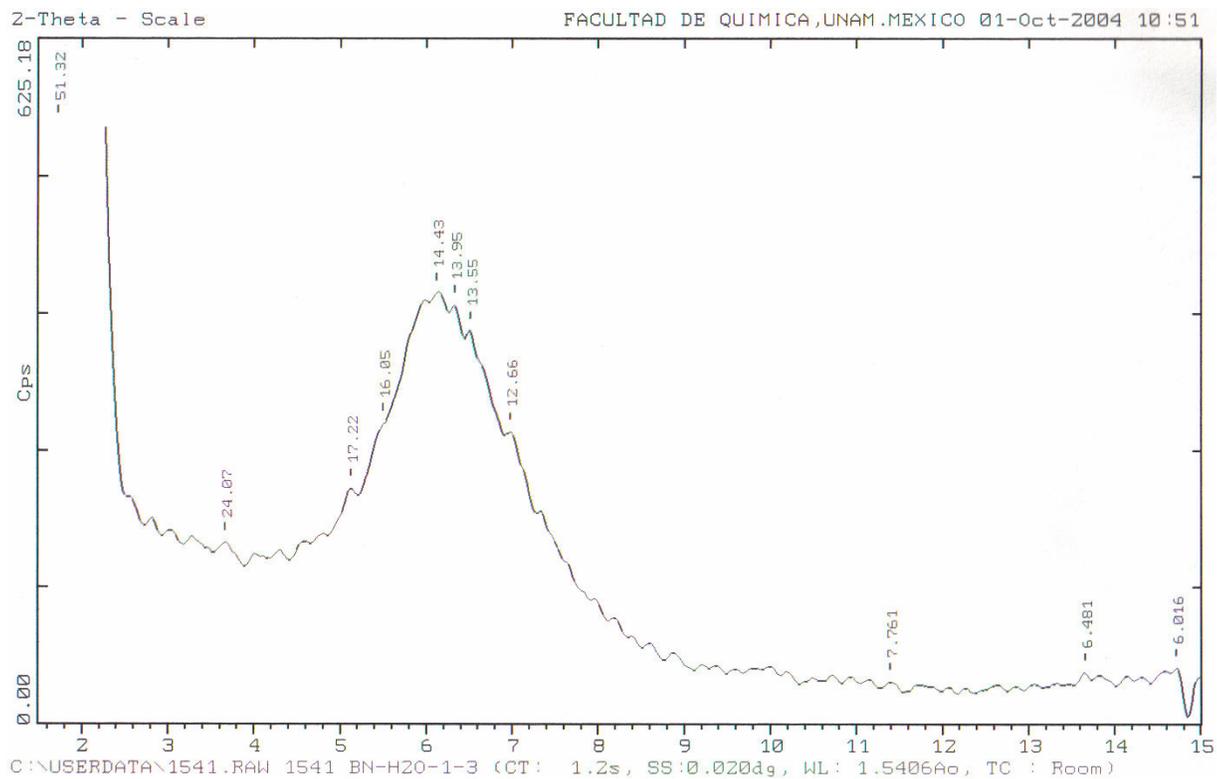
### Bentonita Sodica 2 horas de ultra-sonido en medio ácido



### Bentonita Sodica 20 min. de ultra-sonido en medio acuoso

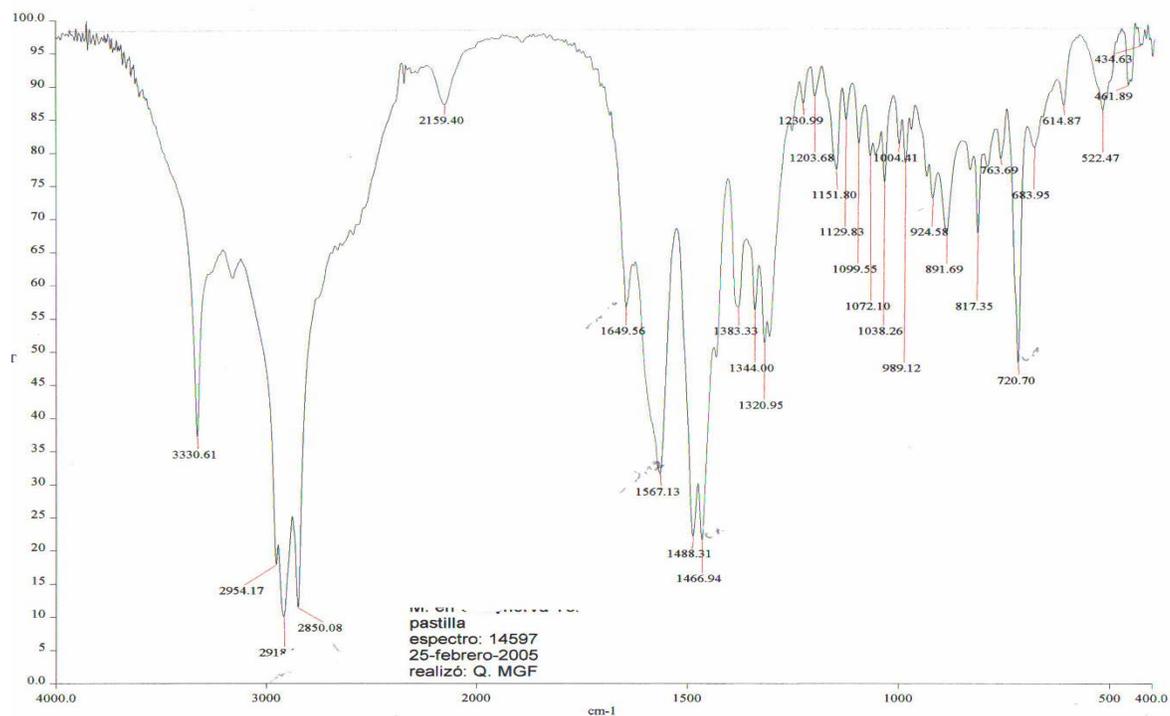


# Bentonita Sodica 1 hora de ultra- sonido en medio acuoso



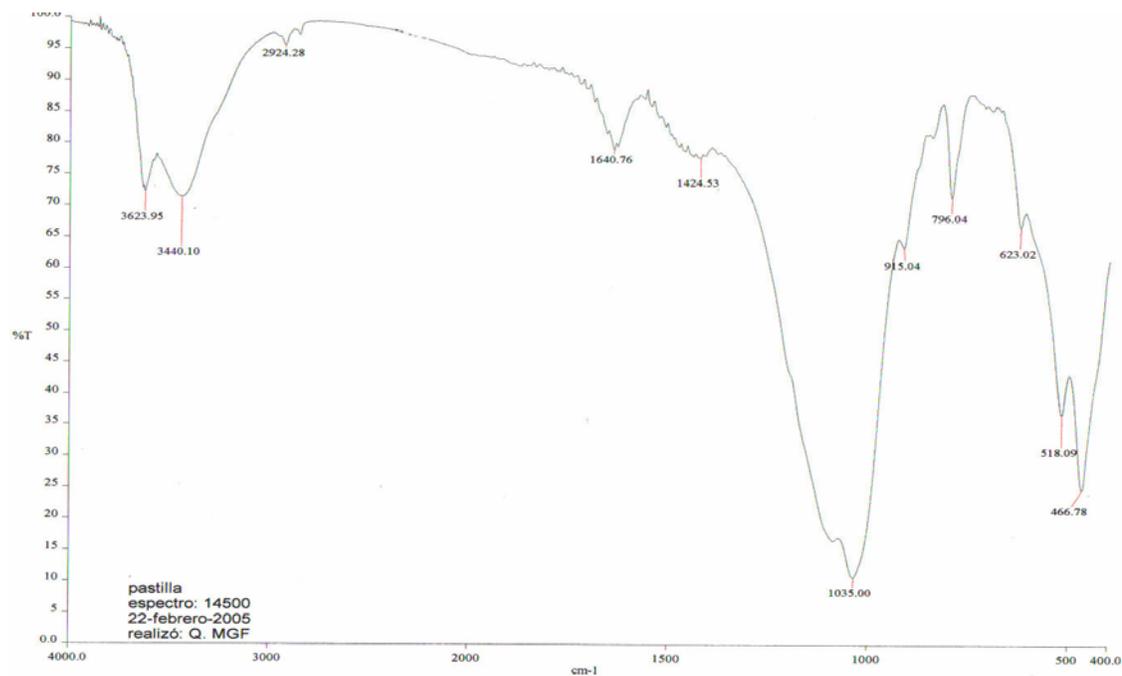
## ANEXO II FT-IR

### Dodecilamina



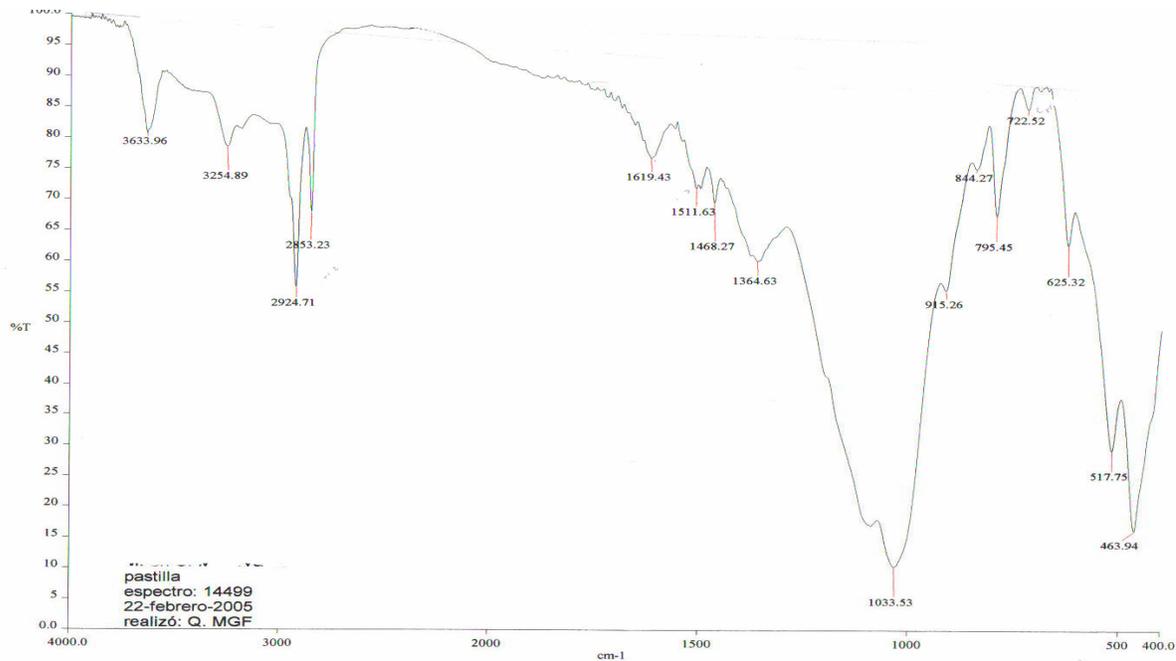
c:\pel\_data\spectra\minerva téllez\14497dodecil.sp - USAI, Facultad de Química, UNAM

### arcilla original



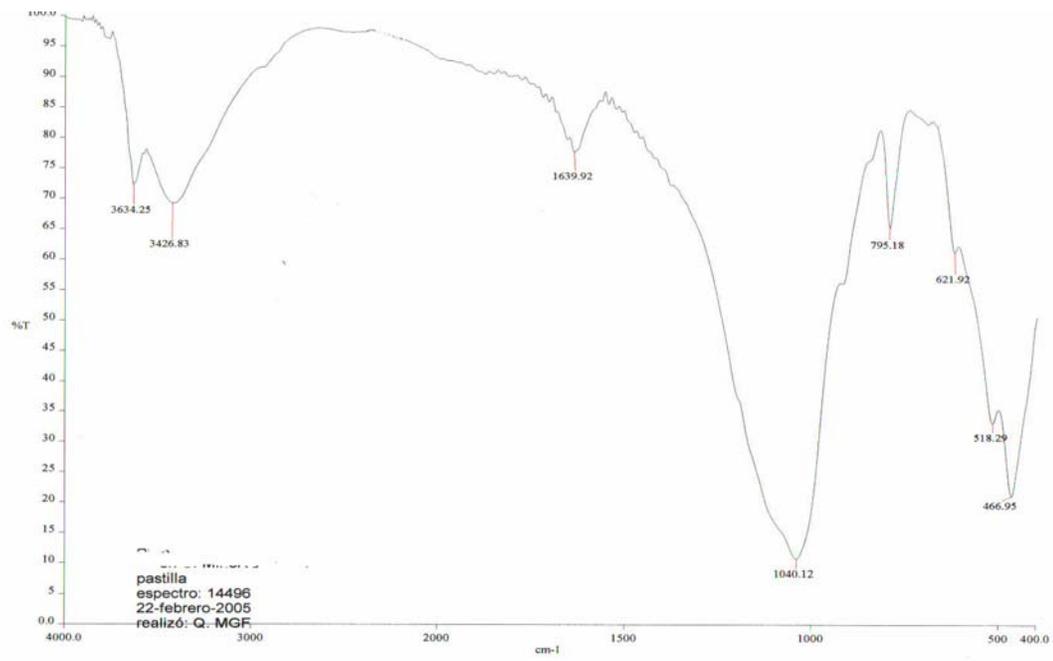
c:\pel\_data\spectra\minerva téllez\14500-aron.sp - USAI, Facultad de Química, UNAM

### Arcilla + DDA



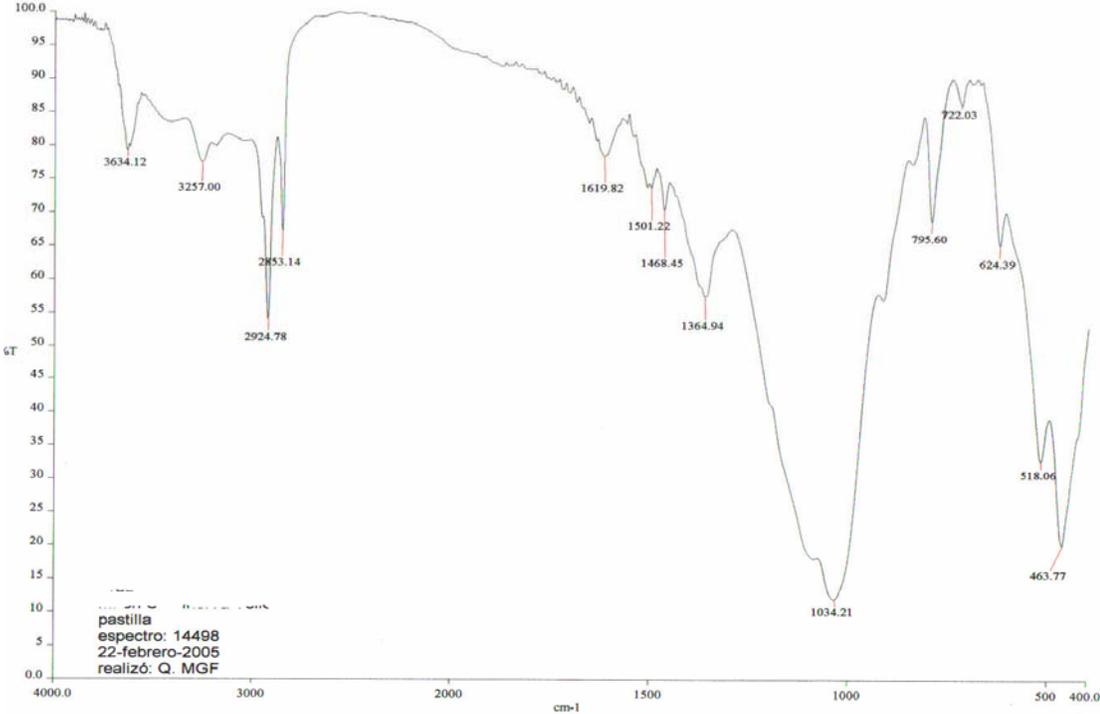
c:\pel\_data\spectra\minerva télez\14499-ard.sp - USAI, Facultad de Química, UNAM

### Arcilla dispersada



c:\pel\_data\spectra\minerva télez\14496-arex.sp - USAI, Facultad de Química, UNAM

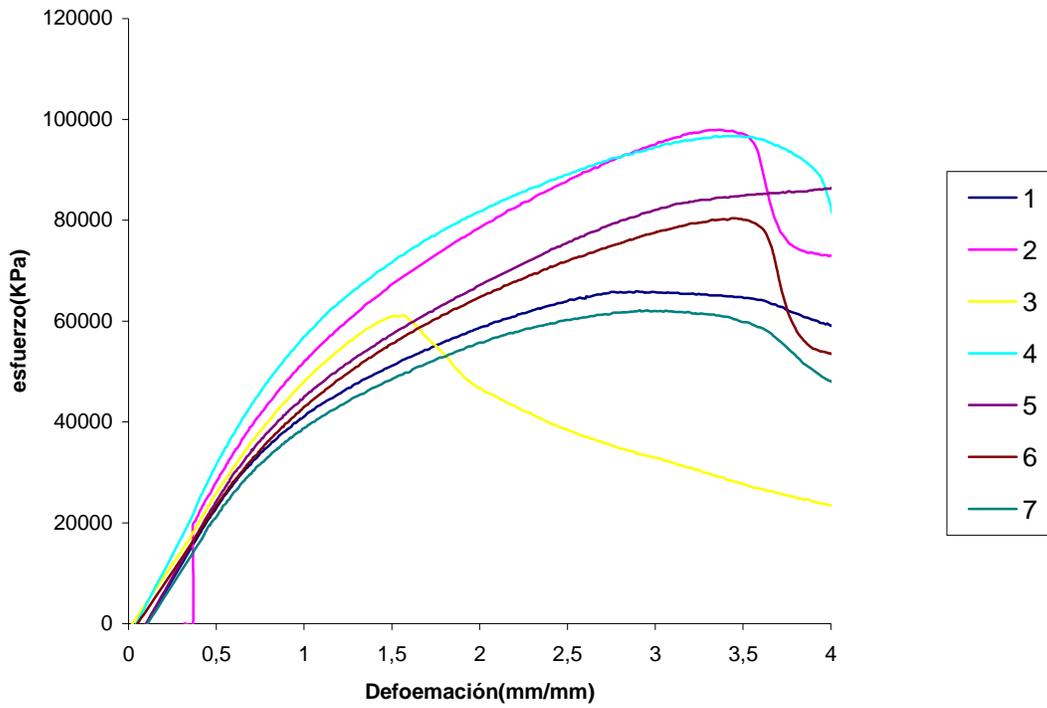
Arcilla dispersada +DDA



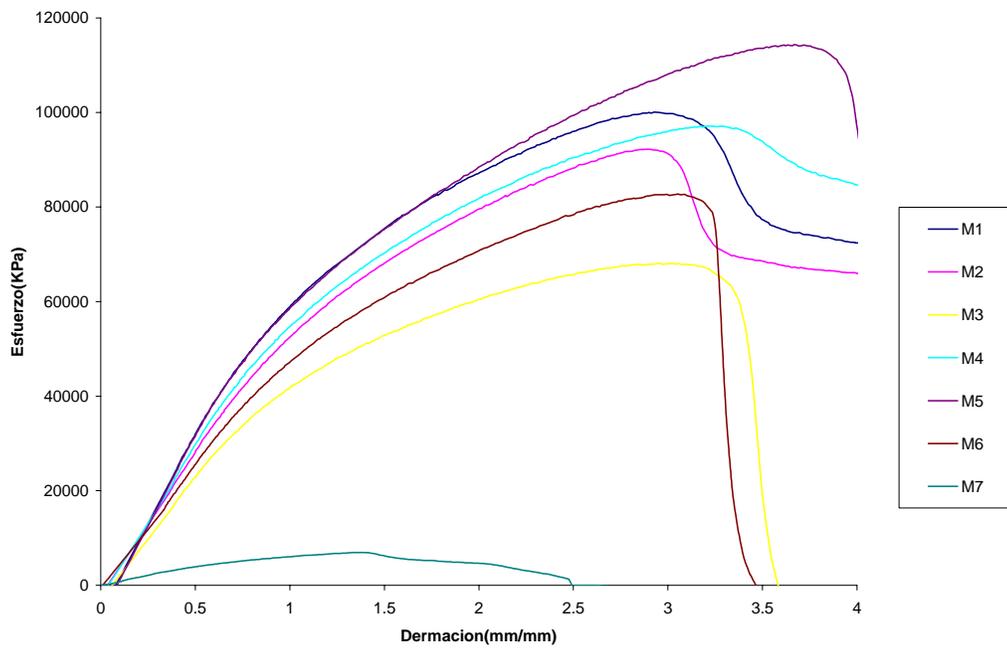
c:\pe\_data\spectra\minerva télez\14498-ared.sp - USAI, Facultad de Química, UNAM

# ANEXO III Propiedades mecánicas

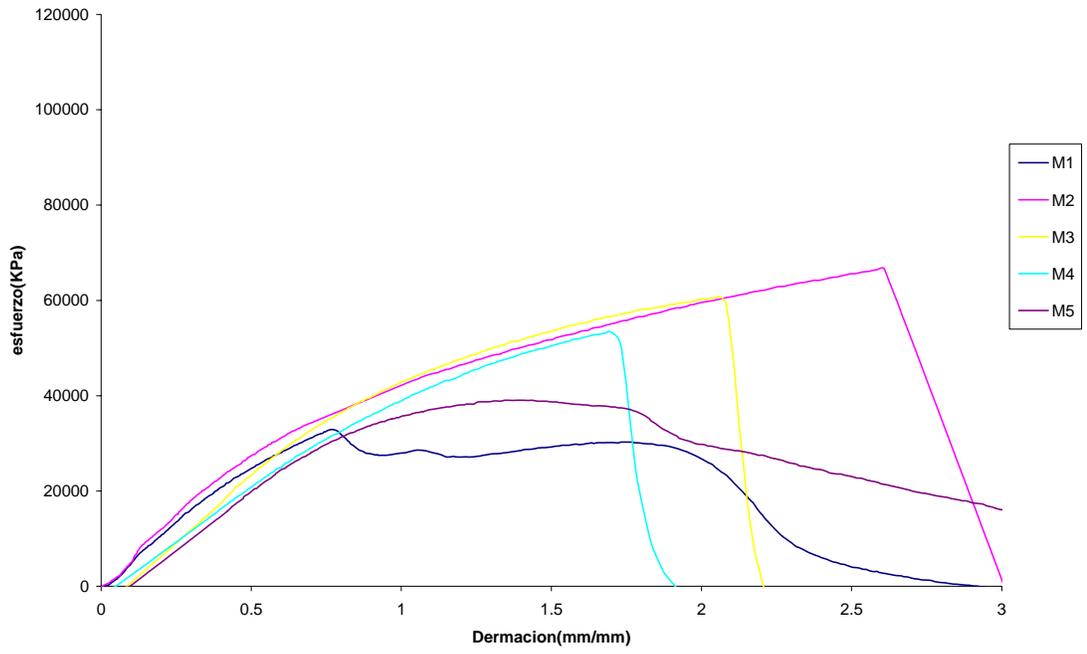
## PA6



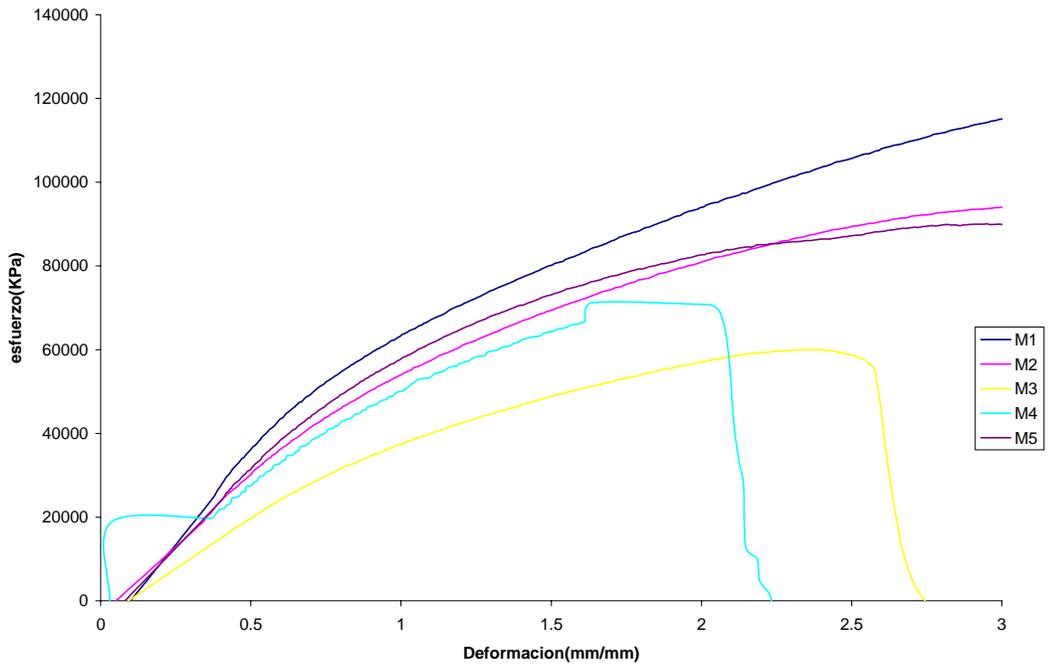
## A3



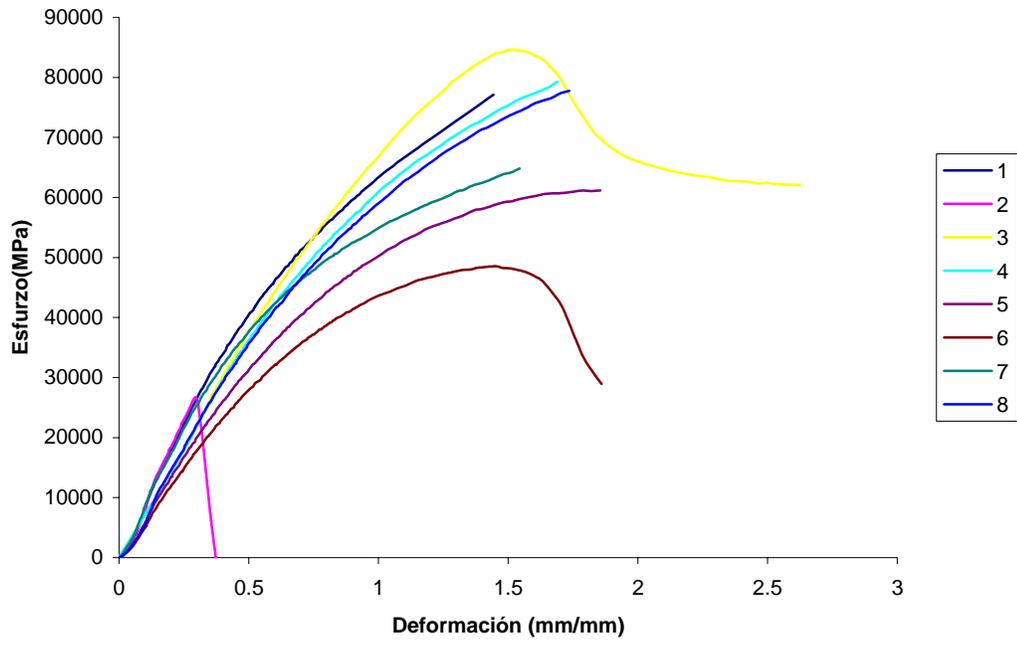
### A5



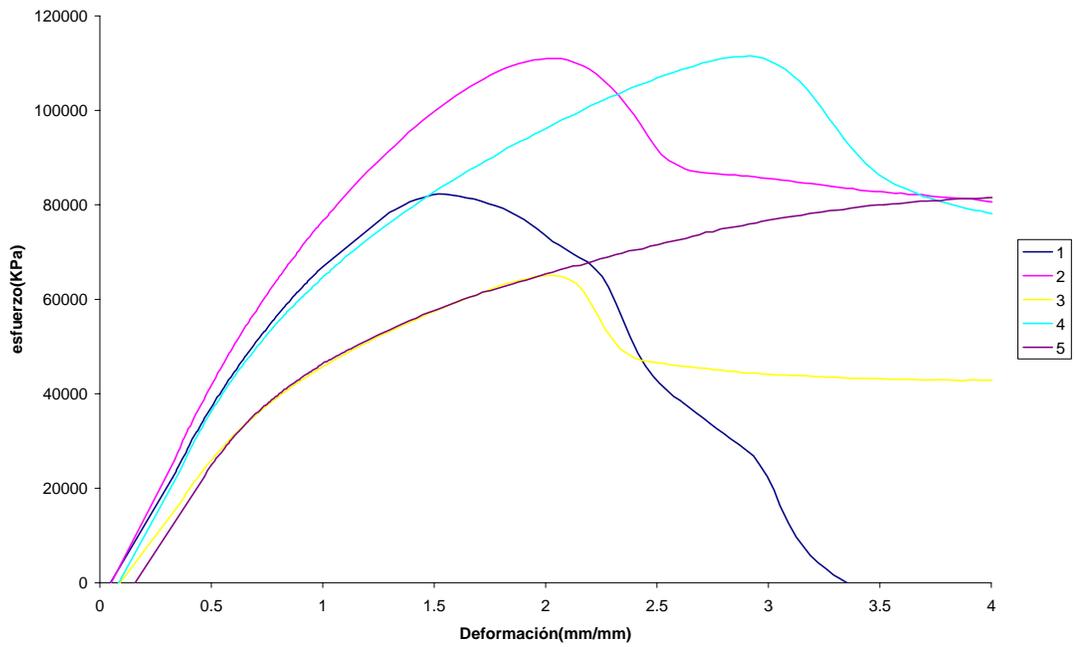
### B3



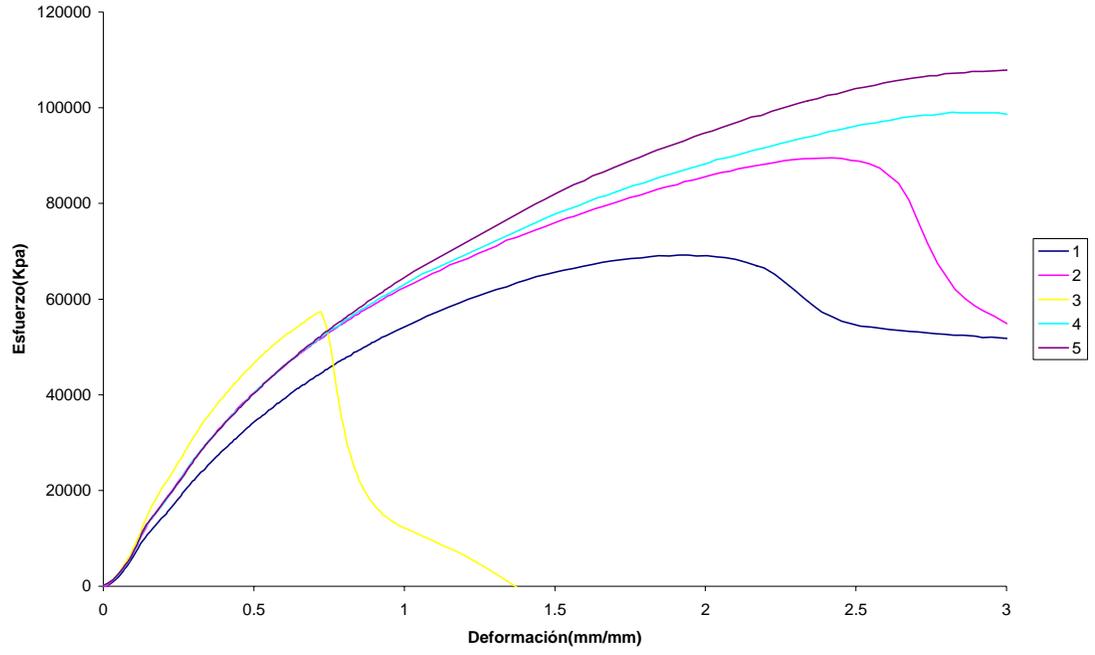
C3



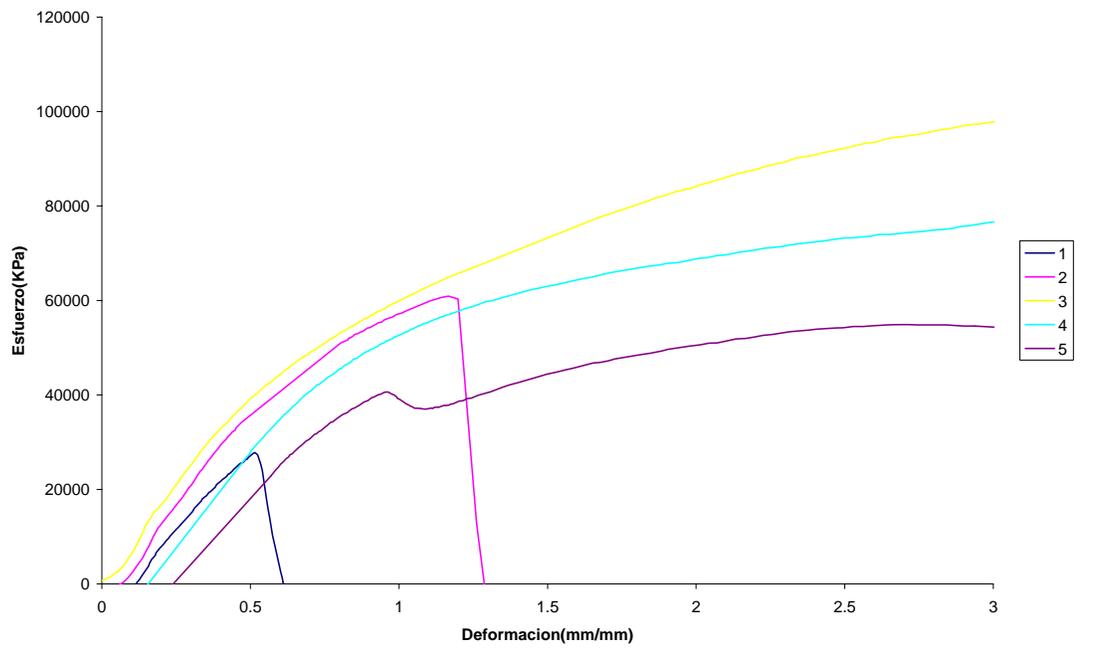
C5



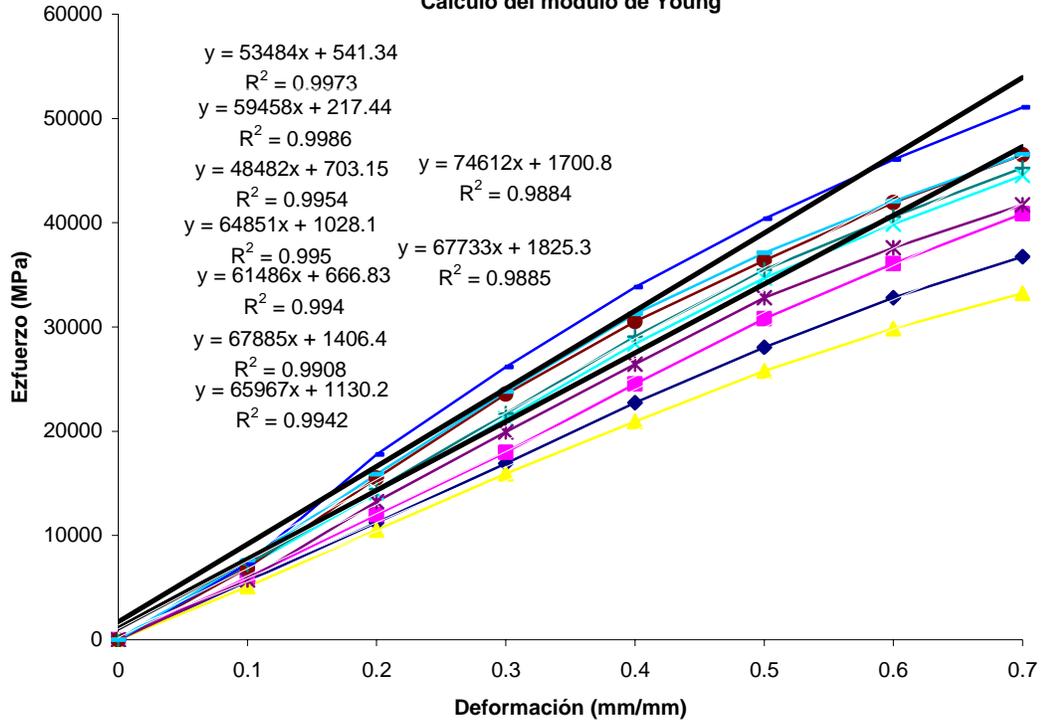
### D3



### D5



### Calculo del modulo de Young



- ◆ NY6
- A3 (arcilla original)
- ▲ A5 (arcilla original)
- ✕ B3 (arcilla dispersada)
- ◆ B5 (arcilla dispersada)
- ◆ B6 (arcilla dispersada)