



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

NANOCOMPUESTOS DE POLINORBORNENO-
MONTMORILLONITA VÍA METÁTESIS DE APERTURA DE
ANILLO CON CATALIZADORES DE ALQUILIDENOS DE
RUTENIO

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:
ANA VERÓNICA REYES MARTÍNEZ



MÉXICO, D.F.

2011



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: Profesor: MARCO ANTONIO URESTI MALDONADO

VOCAL: Profesor: JOSÉ GUADALUPE PÉREZ RAMÍREZ

SECRETARIO: Profesor: ALFREDO MACIEL CERDA

1er. SUPLENTE: Profesor: FERNANDO CORTÉS GUZMÁN

2° SUPLENTE: Profesor: JOSÉ NORBERTO FARFÁN GARCÍA

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, UNAM.

ASESOR DEL TEMA: ALFREDO MACIEL CERDA

SUPERVISOR TÉCNICO: MIKHAIL M. TLENKOPATCHEV

SUSTENTANTE: ANA VERÓNICA REYES MARTÍNEZ

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quisiera mostrar mi más sincero agradecimiento al Dr. Alfredo Maciel Cerda quien siempre estuvo al pendiente de los avances para dirigir el proyecto desde el inicio, especialmente por su amistad, paciencia y aportación en su labor para que este trabajo haya sido posible.

Al Dr. Mikhail Moukhamed Tlenkopatchev por la confianza, supervisión y apoyo continuo en este estudio.

Para Arlette Santiago y Selena Gutiérrez por la asesoría teórica-experimental y amistad brindadas, especialmente a Joel Vargas por toda su ayuda, al cual debo agradecer principalmente que me iniciara en esta tesis, y por sus comentarios científicos.

Por la colaboración en las determinaciones realizadas en el desarrollo de este trabajo a Alejandrina Acosta, Adriana Tejeda, Ernesto Sánchez, Salvador López, Esteban Fregoso, Miguel A. Canseco, Gerardo Cedillo, Gustavo Gómez, Carlos Flores, Patricia Santiago, Pedro Mexía, Mario Monroy y Jesús Arenas.

A CONACYT y PAPIIT por el apoyo recibido para la realización de este trabajo.

Dedicado al 100% a mis padres que con tanto esfuerzo y apoyo han logrado que mis objetivos profesionales se sigan cumpliendo, además de que me dieron las bases del conocimiento y aprendizaje de la vida. De todo corazón agradezco su paciencia y amor, que ha sido la fuerza para que siga adelante.

A mi hermana Grisell que en todo momento se mantiene como una gran compañía, y por su preocupación hacia mis estudios. Especialmente agradezco su atención y los consejos que me han ayudado a superarme en todos los aspectos.

A Hugo quien ha estado conmigo desde los inicios de estos frutos, agradezco su cariño y el tiempo dedicado durante mi carrera profesional y nuestra estancia como universitarios.

A mis mejores amigos Moisés F., Erika G., Rafael L., Luis A., Noé G., Eduardo R., Diana, y Joel Esparza por su constante apoyo y alegría compartida. Sé que siempre contaré con ellos de forma académica pero lo más importante es que tendré su amistad incondicional.

***Para todos los seres queridos que siempre han estado conmigo y me han
hecho crecer, GRACIAS!!!***

INDICE

	Pág.
GLOSARIO	1
ÍNDICE DE FIGURAS	2
ÍNDICE DE TABLAS	4
I. INTRODUCCIÓN	5
II. OBJETIVOS	8
III. HIPÓTESIS	8
IV. ANTECEDENTES	
• NANOCOMPUESTOS	9
• NANOCOMPUESTOS DE POLÍMERO -ARCILLA	9
• INTERCALACIÓN DE COMPUESTOS: SILICATOS LAMINADOS – POLÍMERO	10
• MÉTODOS DE SÍNTESIS DE NANOCOMPUESTOS Y PROPIEDADES	12
• APLICACIONES INDUSTRIALES DE NANOCOMPUESTOS POLIMÉRICOS	16
• ARCILLAS	20
• MONTMORILLONITA	25
• POLIMERIZACIÓN CATALÍTICA DE OLEFINAS	28
• DEFINICIÓN Y REACCIÓN ROMP	29
• SÍNTESIS DE NORBORNENO Y NORBORNENO SUSTITUIDO	36
• SISTEMAS CATALÍTICOS ROMP	37
• NORBORNENO	45
• CARACTERIZACIÓN DE NANOCOMPUESTOS POLIMÉRICOS	
A) DIFRACCIÓN DE RAYOS X	48
B) RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR	55

C) ESPECTROSCOPIA INFRARROJA	61
D) CROMATOGRAFIA DE PERMEACION EN GEL	64
E) ANALISIS TERMICO	66
F) PROPIEDADES MECANICAS	69
G) MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION	73
V. PARTE EXPERIMENTAL	
• MATERIALES	76
• EQUIPO	76
• DISEÑO EXPERIMENTAL	77
• PROCEDIMIENTO	
A) PREPARACION DE ARCILLA MODIFICADA, MMT-ODA	78
B) SINTESIS DE NANOCOMPUESTOS DE POLINORBORNENO Y MONTMORILLONITA	79
C) CARACTERIZACION DE LOS NANOCOMPUESTOS	81
D) TRATAMIENTO DE DATOS	
✓ DIFRACCION DE RAYOS X	83
✓ ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO	83
✓ RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR	84
✓ CROMATOGRAFIA DE PERMEACION EN GEL	85
✓ ANALISIS TERMICO	85
✓ PROPIEDADES MECANICAS	85
VI. ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS	
• CARACTERIZACION DE MMT-ODA	86
A) DIFRACCION DE RAYOS X	86
B) ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO	87
• CARACTERIZACION DE POLINORBORNENO	
A) DIFRACCION DE RAYOS X	89

B)	RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR	90
C)	ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO	91
D)	PESO MOLECULAR POR GPC	92
•	CARACTERIZACIÓN DE NANOCOMPUESTOS-PNB-MMT	
A)	DIFRACCIÓN DE RAYOS X	93
B)	ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO	96
C)	RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR	98
D)	CROMATOGRAFÍA DE PERMEACIÓN EN GEL	99
E)	ANÁLISIS TÉRMICO	100
F)	PROPIEDADES MECÁNICAS	102
G)	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN	103
VII.	CONCLUSIONES	105
VIII.	REFERENCIAS	107
	ANEXO	111

GLOSARIO

ROMP	polimerización vía metátesis con apertura de anillo
TMA	análisis termomecánico
TGA	análisis termogravimétrico
GPC	cromatografía de permeación en gel
DRX	difracción de rayos X
TEM	microscopía electrónica de transmisión
PNB	Polinorborneno
PNB-(1, 5, 10, 30, 40)	polinorborneno con 1, 5, 10, 30, 40 % arcilla
MMT	Montmorillonita
ODA	Octadecilamina
MMT-ODA	montmorillonita modificada con octadecilamina
DCE	1,2- dicloroetano
CDCl ₃	cloroformo deuterado
Cy	Ciclohexilo
Ph	Fenilo
M _n	peso molecular promedio en número
M _w /M _n	índice de polidispersidad
n	número de moles ó unidades repetitivas
RMN- ¹ H	resonancia magnética nuclear de protón
IR	Infrarrojo
T _g	temperatura de transición vítrea

INDICE DE FIGURAS

FIGURA		Pág
1	Estructura fundamental de la montmorillonita.	9
2	Métodos de preparación para compuestos de intercalación polimérica.	10
3	Polimerización en presencia de montmorillonita.	12
4	Estructura de silicatos.	20
5	Estructura laminar de arcilla tipo 6T.	22
6	Lámina de tetraedros T.	22
7	Hoja de octaedros O.	22
8	Lámina T-O-T.	22
9	Composición de la lámina T-OT.	23
10	Ubicación de Montmorillonita en árbol de las arcillas y su composición.	24
11	Estructura de la montmorillonita modelo de Hoffman.	25
12	Modelo en perspectiva de la estructura de la montmorillonita.	26
13	Estructura de la montmorillonita según Edelman y Favejee.	27
14	Polimerización de cicloolefinas.	28
15	Polimerización de metátesis por apertura de anillo.	29
16	Estereoconfiguración <i>trans</i> y <i>cis</i> de enlaces dobles.	29
17	Relación configuracional de los anillos sucesivos: isotáctica, sindiotáctica y atáctica.	29
18	Estereoconfiguraciones de cicloolefina sustituida.	30
19	Polímeros entrecruzados insaturados.	31
20	Oligómeros formados en ROMP.	31
21	Monómeros de Norbornenos sustituidos para ROMP.	33
22	Monómeros sustituidos con grupos funcionales usados en ROMP.	34
23	Monómeros fluorados para ROMP.	35
24	ROMP de monómeros exo-N-fenil-7-oxanorbornilen-5, 6-dicarboxiimida 1 ^a , exo-N-cicloexil-7-oxanorbornilen-5, 6-dicarboxiimida 1b y exo-N-adamantil-7-oxanorbornilen-5, 6-dicarboxiimida 1c.	35
25	Catalizadores de penta carbonilmetalcarbeno.	39
26	Complejo de Ru-carbeno, ligandos: PPh ₃ .	39
27	Complejo de Ru-carbeno, ligandos: PCy ₃ y PCyp ₃ .	40
28	Polimerización de norborneno saturado e insaturado.	46
29	Esquema de un tubo de rayos X incandescente.	48
30	Espectro rayos X emitido por un tubo de R-X.	50

31	Producción del espectro de rayos X.	50
32	Difracción de rayos X por planos de cristal.	52
33	Esquema de un difractómetro y un difractograma.	54
34	Estados de espín ante un campo magnético.	55
35	Gráfica de energía vs. Campo magnético.	56
36	Espectrómetro de RMN.	57
37	Región IR del espectro electromagnético.	61
38	Tipos de vibraciones moleculares.	62
39	Esquema de espectrofotómetro FTIR.	63
40	Cromatografía de columna en GPC.	65
41	Termogramas: diferencial y convencional.	67
42	Esquema de diseño de termobalanza.	67
43	Esquema de aparato en TMA.	68
44	Curva de penetración en PE obtenida por TMA.	68
45	Ensayo de tracción.	69
46	Máquina de ensayos mecánicos.	70
47	Parámetros de curva esfuerzo-deformación.	70
48	Clasificación de los polímeros en términos de su comportamiento mecánico.	72
49	Esquema de microscopio electrónico de transmisión.	73
50	Catalizador de Grubbs 2 ^a .generación con base en rutenio utilizado en la síntesis del polímero.	80
51	Patrón de difracción de rayos X (MMT-ODA).	87
52	Espectro IR de Montmorillonita modificada (MMT-ODA).	88
53	Espectro R-X Polinorborneno, estructura amorfa.	89
54	Espectro RMN ¹ H de PNB.	90
55	Espectro FT-IR de polinorborneno puro.	91
56	GPC de PNB.	92
57	Espectro DRX de PNB-10.	94
58	Espectro DRX de PNB-5 f(tiempo de interacción).	96
59	Comparativo Espectros IR de PNB y PNB-30.	97
60	GPC PNB-10.	99
61	TMA de PNB y PNB-1.	101
62	Gráfica módulo de Young vs %arcilla.	102
63	TEM PNB-30.	103

ANEXO

A1-A6	Espectros DRX de nanocompuestos PNB-1, -5, -10, -30, -40.	111
A7-A11	Espectros IR de nanocompuestos PNB-1, -5, -10, -30, -40.	114
A12-A17	Espectros RMN de PNB, y nanocompuestos, PNB-1, -5, -10, -30, -40.	119
A-18	Análisis termogravimétrico de nanocompuestos y PNB.	125
A-19	Análisis termomecánico de nanocompuestos y PNB.	126

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA		Pág.
1	Lista de proveedores de nanocompuestos.	19
2	Rendimientos de Polinorborneno en diferentes disolventes. Polimerización de norborneno con sales de metales de transición en	43
3	medio polar.	47
4	Desplazamiento químico de ^1H .	60
5	Distancias interlaminares de montmorillonita en nanocompuestos.	83
6	Distancias interlaminares de montmorillonita en PNB-5.	83
7	Datos obtenidos en espectroscopía de infrarrojo.	83
8	Pesos moleculares de PNB y nanocompuestos.	85
9	Propiedades térmicas de PNB y nanocompuestos.	85
10	Propiedades mecánicas de PNB y nanocompuestos.	85

I. INTRODUCCIÓN

Entre los materiales poliméricos, las poliolefinas constituyen una clase de productos que son considerados únicos debido a su versatilidad en propiedades y aplicaciones y que pueden ser usados en diversos campos en forma de fibras, películas y partes moldeadas. Sin embargo, la dispersión de rellenos orgánicos e inorgánicos en la matriz polimérica pura ha logrado incrementar las propiedades del material polimérico.

Muchos han sido los reportes de la mejora en las propiedades de materiales nanocompuestos poliméricos con arcilla, que consisten en materiales híbridos de una matriz polimérica orgánica así como el Nylon-6 y de la forma laminar de una arcilla como la montmorillonita⁹. Éstos han inspirado a los investigadores para producir nanocompuestos con arcilla y poliolefinas¹³.

Los sistemas polímero-arcilla consisten de capas de silicatos, tales como la montmorillonita, de uno a pocos nanómetros de espesor y varias micras de longitud dispersadas en un polímero. Estos sistemas, o nanocompuestos poliméricos en una dimensión, han despertado en los últimos años un gran interés científico y tecnológico debido a sus excepcionales propiedades físico-mecánicas. En un nanocompuesto polimérico, el polímero puede intercalarse entre las capas de silicatos y/o las capas de silicatos pueden exfoliarse en la matriz polimérica.

Las propiedades que se han logrado mejorar al adicionar arcilla son la resistencia a la flama, el módulo elástico, la dureza, así como el decrecimiento del coeficiente de expansión térmica, entre otras⁴. Debido a los efectos sinérgicos que resultan de agregar una pequeña cantidad de aluminio-silicatos, la síntesis y caracterización de nanocompuestos poliméricos ha sido investigada intensamente en la última década²⁴.

Las poliolefinas, como polietileno y polipropileno, abarcan la mayor parte de la industria de los polímeros en el mundo. Debido a la falta de grupos polares en las

poliolefinas, se han hecho muchos intentos para lograr la dispersión de rellenos inorgánicos como la arcilla, la sílica y la alúmina, etc., dentro de la matriz poliolefínica para una preparación efectiva de los respectivos nanocompuestos¹⁶.

Los silicatos laminares utilizados para la formación de nanocompuestos de matriz polimérica, pertenecen a la familia de estructura 2:1 de filosilicatos. La montmorillonita, la hectorita y la saponita son los silicatos más usados.

Para optimizar la intercalación en polímeros insolubles en agua, la arcilla debe ser modificada orgánicamente con el fin de convertir su superficie hidrofílica en organofílica. Un compuesto polimérico común es una combinación de un polímero y un relleno.

Las arcillas se han utilizado a través del tiempo como sistemas adsorbentes por su alta área superficial específica y por su capacidad de adsorción de moléculas orgánicas, que son solubles en agua y en otras sustancias polares o de actividad catiónica baja; definiendo así su naturaleza hidrofílica.

En este trabajo, el polímero que forma la matriz del nanocompuesto es el polinorborneno, el cual es obtenido por una polimerización vía metátesis por apertura de anillo, ROMP.

La polimerización de cicloolefinas vía ROMP es una forma de sintetizar polímeros insaturados. De todas las cicloolefinas susceptibles para polimerizarse por ROMP, el norborneno es probablemente el monómero más estudiado. De hecho, el polinorborneno fue el primer polialquenamero que se comercializó bajo el nombre de Norsorex.

La palabra polinorborneno comprende polímeros con diferentes microestructuras con una gran variabilidad en pesos moleculares y sus distribuciones, pero con diferentes propiedades.

Este estudio se centra en el tratamiento orgánico de una arcilla natural; la montmorillonita (MMT) y su dispersión en tamaño nanométrico en una matriz de polinorborneno. Esta arcilla está compuesta por capas de silicatos que contienen fundamentalmente filosilicatos. A partir de la montmorillonita modificada orgánicamente, la cual es llamada organoarcilla (OMMT), y de norborneno se sintetizaron nanocompuestos poliméricos con diferentes porcentajes de organoarcilla. Se caracterizaron los diferentes nanocompuestos obtenidos y el polímero puro por medio de técnicas de difracción de rayos X (XRD), espectroscopia de infrarrojo (IR), microscopía de transmisión electrónica (TEM), cromatografía de permeación en gel (GPC), resonancia magnética nuclear (RMN), análisis termogravimétrico (TGA), análisis termomecánico (TMA) y propiedades mecánicas.

Para ello se ha establecido el siguiente objetivo e hipótesis de trabajo.

II. OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Obtener un nanocompuesto con matriz orgánica (polinorborneno) y relleno inorgánico (montmorillonita).

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Sintetizar nanocompuestos de polinorborneno-montmorillonita vía ROMP con un catalizador de alquilideno de rutenio.

Modificar la montmorillonita con un catión amonio proveniente de la octadecilamina, que permita la separación interlaminar.

Exfoliar y/o intercalar la montmorillonita modificada (organoarcilla) en la matriz polimérica.

Caracterizar los materiales obtenidos.

Determinar la influencia de la arcilla sobre el polímero con diferentes porcentajes de masa de montmorillonita.

III. HIPÓTESIS

Los nanocompuestos poliméricos en general han demostrado la mejora en propiedades mecánicas de los compuestos. La intercalación y/o exfoliación de arcilla montmorillonita en la matriz polimérica de polinorborneno permitirá la obtención de nanocompuestos que presenten propiedades físicas superiores al polímero puro.

IV. ANTECEDENTES

NANOCOMPUESTOS

Los nanocompuestos son materiales formados por dos o más fases donde al menos una de estas fases tienen una de sus tres dimensiones en escala nanométrica. Los nanocompuestos a base de polímero y silicatos laminados han atraído la atención a causa de sus sorprendentes propiedades mecánicas y térmicas con respecto a polímeros puros y materiales compuestos con relleno convencional. Éstas están en función de la organización de las láminas de la matriz polimérica, formando así diferentes tipos de morfología: intercalados, exfoliados o ambos. La morfología o estructura de los nanocompuestos depende no sólo de la compatibilidad de la fase orgánica e inorgánica sino del método de mezclado y de su dispersión.

NANOCOMPUESTOS DE POLÍMERO- ARCILLA

Una arcilla mineral es un aditivo potencial a nanoescala porque está compuesta de láminas de silicatos cuya estructura fundamental es de 1 nm de espesor, como se muestra en la figura 1 para la montmorillonita.

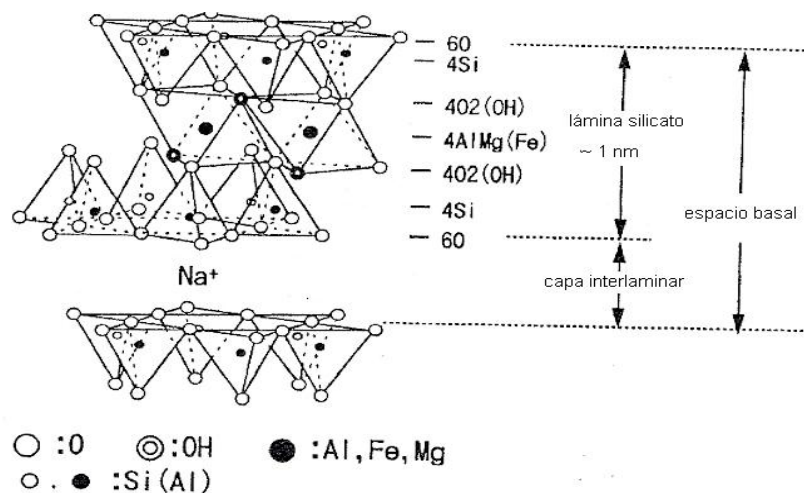


Fig. 1 Estructura de la montmorillonita.

También este mineral sufre intercalación con varias moléculas orgánicas, así como el tolueno y la anilina. La intercalación causa un incremento en la distancia entre las capas de silicato, la cual es dependiente del tamaño de la molécula orgánica.

INTERCALACIÓN DE COMPUESTOS: SILICATOS LAMINADOS - POLÍMERO

Existen dos maneras de preparar sistemas poliméricos con láminas inorgánicas. La figura 2 muestra las reacciones de intercalación de polímero dentro de los espacios interlaminares.

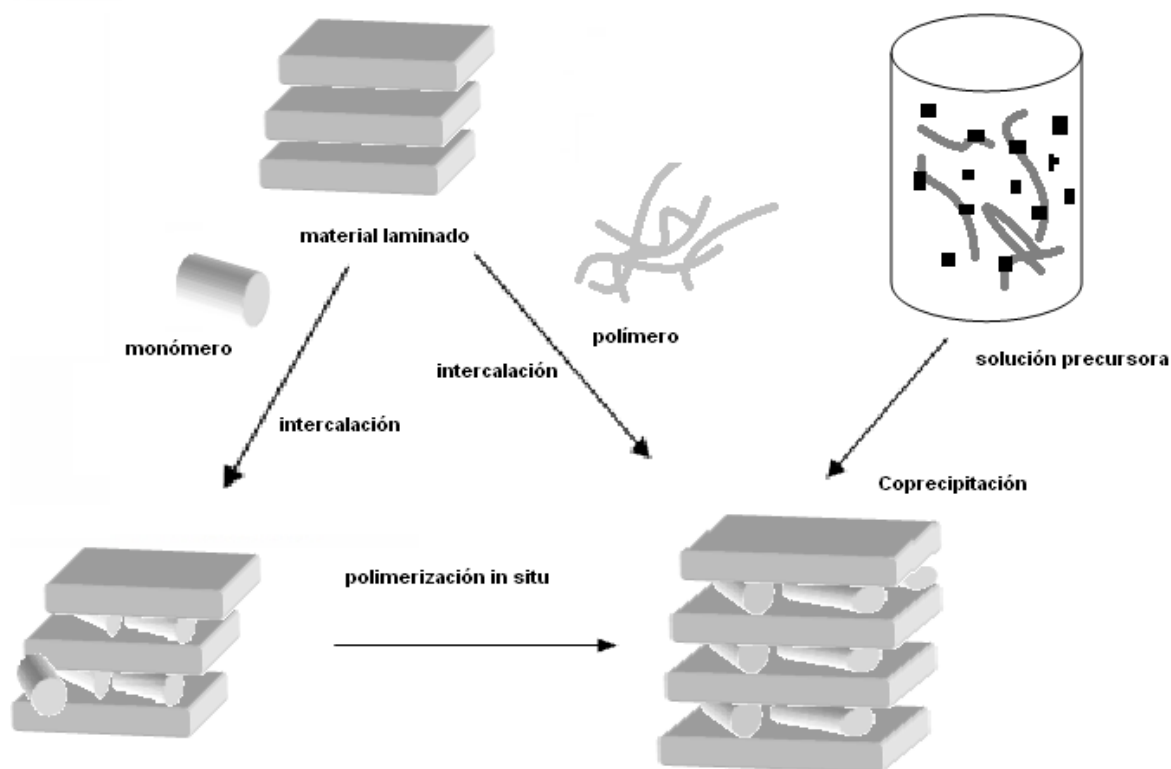


Fig. 2 Métodos de preparación para compuestos de intercalación polimérica.

Algunos polímeros son intercalados directamente y otros son intercalados in situ por polimerización de monómeros preintercalados entre las capas de la arcilla que actúa como el material anfitrión. Debido a que el tipo de polímeros que son intercalados directamente es limitado, el uso de polímeros preintercalados es importante, aunque el control del peso molecular de los polímeros formados in situ

normalmente es difícil. Un método de coprecipitación es también efectivo en algunos casos.

Los compuestos de polímero intercalado con capas inorgánicas tienen las siguientes características únicas:

- a) Son sintetizados por la combinación de una gran variedad de materiales anfitriones (arcillas) y de polímeros.
- b) Los polímeros pueden ser acomodados en la región interlaminar, conservando las características estructurales de las láminas de arcilla, y producen nanocompuestos poliméricos anisotrópicos.
- c) Los espacios interlaminares son adaptables al tamaño de los polímeros huésped.
- d) Las especies poliméricas que se integran a los espacios interlaminares son influenciadas por las características de las láminas de la arcilla adyacentes, y las propiedades son controladas por la interacción entre arcilla y polímero además de sus propiedades individuales.
- e) Se espera una mayor estabilidad estructural, química y térmica debida a los elementos inorgánicos rígidos.

Entre los materiales que cuentan con capas inorgánicas que proporcionan la capacidad de intercalación, los silicatos con estructuras interlaminares son uno de los más comunes, debido a la posibilidad para llevar a cabo en su interior reacciones. En particular, el grupo de las esmectitas, como la montmorillonita, tienen una excelente capacidad de intercalación.

MÉTODOS DE SÍNTESIS DE NANOCOMPUESTOS Y PROPIEDADES

Las capas de silicato de una arcilla mineral pueden ser dispersadas en tamaño nanométrico en un polímero. Se conocen cuatro métodos para la obtención de nanocompuestos de polímero- arcilla:

1. Método de intercalación de monómero.
2. Método de modificación de monómero.
3. Método de disolvente común.
4. Método de intercalación de polímero fundido.

1. Método de Intercalación de Monómero.

La figura 3 ilustra el concepto del método de intercalación de monómero.

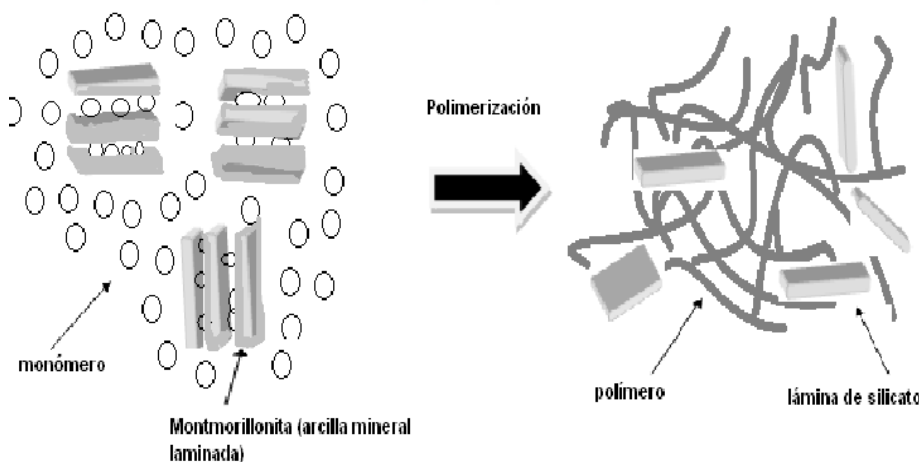


Fig.3 Polimerización en presencia de montmorillonita (arcilla mineral laminada).

La polimerización de un monómero ocurre en la zona interlaminar de la arcilla mineral, dando como resultado, al final de la polimerización, una distancia interlaminar expandida, así como láminas de silicato dispersadas homogéneamente a nivel nanométrico en la matriz polimérica.

El Nylon 6 (policaprolactama) es el ejemplo más común en la ingeniería de los polímeros por sus buenas propiedades mecánicas y fue el primer nanocompuesto

polimérico sintetizado con arcilla en una matriz de nylon 6, a través del método de intercalación de monómero por el grupo Toyota CRDL, Central Research and Development Laboratories. Ellos encontraron que la montmorillonita organofílica iónicamente intercambiada con ácido 12-aminododecanoico podía ser hinchada por ϵ -caprolactama¹.

Los materiales del híbrido nylon 6-arcilla (NCH, por sus siglas en inglés, Nylon 6-clay hybrid), mejoran en propiedades mecánicas, térmicas, y de barrera a los gases, con solo 2-5 % en peso de montmorillonita^{5,1}. El efecto más notable fue observado en el incremento en la temperatura de deflexión, HDT. La HDT del nanocompuesto NCH con 5% de montmorillonita fue 152°C, la cual es 87° C más alto que el del Nylon 6. La resistencia al agua también fue mejorada. La velocidad de absorción de agua en NCH fue disminuida por 40% comparado con la del nylon 6 y el compuesto de nylon 6-arcilla, NCC. El NCC es un compuesto convencional preparado mediante el mezclado de nylon 6 y montmorillonita en un extrusor de doble husillo. La película de Nylon 6 es usada para empacar alimentos. El NCH tiene una propiedad alta de barrera de gas a causa de la dispersión a nivel nanométrico de las láminas de silicato. Debido a su alto módulo y su alta temperatura de deflexión, fueron probadas para hacer cubiertas de cinturón por inyección, las cuales fueron usadas en la ingeniería automotriz de Toyota.

2. Método de Modificación de Monómero.

Esta ruta consiste en la formación *in situ* del silicato en una disolución acuosa que contiene disuelto al polímero. Dicha ruta ha sido ampliamente utilizada en los nanocompuestos de LDH (hidróxidos de doble capa o hidrotalcitas). En esta técnica basada en las fuerzas de atracción del polímero y la nanocarga, el polímero ayuda a la nucleación y al crecimiento de cristales de la carga inorgánica, y consigue atraparlos dentro de la matriz, conduciendo a una estructura exfoliada. Las resinas acrílicas son polímeros útiles para elaborar tintas y pinturas, las cuales son sintetizadas por copolimerización de metacrilato de metilo. La acrilamida es

uno de los monómeros más importantes para la producción de pinturas de resina acrílica que contienen agua, debido a la solubilidad de la sal cuaternaria de amonio de acrilamida en ésta. Una sal cuaternaria de amonio de N-[3-(dimetilamino)propil]acrilamida (CA) tiene un catión intercambiable con los cationes de sodio de la montmorillonita, y es un ion que puede enlazarse a las láminas de los silicatos.

De acuerdo a la composición para formar el nanocompuesto con 90 %mol de acrilato de etilo (AE), 9%mol de ácido acrílico (Aa) y 1% de acrilamida (CA), se observó que estas resinas, junto con la sal de amonio, CA, son copolimerizados por radicales libres²⁵.

3. Método de Disolvente Común.

Esta ruta consiste en disolver el polímero y suspender la arcilla en un disolvente común, en el cual ambos componentes sean solubles. El mecanismo de formación de nanocompuestos por ésta técnica abarca dos pasos: 1) el hinchamiento de las laminillas de arcilla y 2) la intercalación de las cadenas poliméricas en la galería interlaminar de la arcilla expandida por el disolvente, desplazando las moléculas de disolvente fuera de la galería. Después de esto, el sistema es calentado para evaporar todo el disolvente. Una vez eliminado el disolvente, el sistema de arcilla intercalada queda intacto y se obtiene el nanocompuesto.

Aunque esta ruta puede ser utilizada para polímeros no polares, su uso industrial está limitado ya que requiere del empleo de disolventes orgánicos peligrosos en gran cantidad, como el xileno, lo cual es negativo para el medio ambiente y la salud.

El grupo Toyota CRDL hizo un reporte de la síntesis y propiedades de los nanocompuestos poliimidas-arcilla. Se encontró que cuando un ion de dodecilamonio fue usado como el reactivo intercalante, la montmorillonita se dispersó homogéneamente en la dimetilacetamida (DMAC). La montmorillonita fue

dispersada en DMAC con ácido poliámico. Mediante la eliminación de la amida se obtuvo el nanocompuesto de poliimida-montmorillonita¹⁰.

4. Método de Intercalación de Polímero Fundido.

Esta ruta se basa en el mezclado de la arcilla con el polímero en estado fundido. Bajo estas condiciones si las láminas de arcilla son lo suficientemente compatibles con el polímero, las cadenas poliméricas pueden insertarse en la región interlaminar y formar un nanocompuesto intercalado y/o exfoliado. En esta técnica no se requieren disolventes. La forma habitual para preparar los nanocompuestos mediante esta ruta es su procesado en una extrusora de doble husillo. El calor y la fricción generados por los husillos de la extrusora facilitan la intercalación o la exfoliación de la arcilla.

El polipropileno, PP, es uno de los polímeros poliolefínicos más comúnmente usados. Este ha sido el atractivo principal para sintetizar nanocompuestos de PP y montmorillonita por esta técnica debido a que no se ha encontrado la intercalación adecuada del monómero ni la exfoliación de la montmorillonita a nivel nanométrico seguido de la polimerización en solución. El segundo problema es que el PP no tiene ningún grupo polar en su cadena principal, por lo que es uno de los polímeros más hidrofóbicos. Así que, un nanocompuesto de PP podría ser formado mediante el calentamiento de una mezcla del polímero y la montmorillonita organofílica a una temperatura arriba de la temperatura de fusión del PP (160°C).

El grupo Toyota CRDL preparó oligómeros de polipropileno modificados con anhídrido maléico (PP-MA-1001, valor ácido = 26mg KOH/g y PP-MA-1010, valor ácido = 52mg KOH/g) para preparar dicho nanocompuesto polimérico. Para mezclas de montmorillonita tratada con octadecilamonio (C18-MMT) y oligómeros PP-MA's formados en estado fundido, los picos de difracción de C18-MMT alrededor de $2\theta = 4^\circ$ son desplazados a ángulos más bajos independientemente del tipo de PP-MA. Esto indica claramente la fuerte capacidad de intercalación del polipropileno modificado en las láminas de silicato²⁹.

APLICACIONES INDUSTRIALES DE NANOCOMPUESTOS POLIMÉRICOS

Los nanocompuestos ya no son materiales de laboratorio o de aplicación especializada, sino que están posicionándose como opciones competitivas de mercado, con resultados tangibles en ahorro de costos e incremento de desempeño y con un abanico creciente de proveedores.

Pese a que hace cinco o diez años se preveía que los nanocompuestos serían protagonistas de una nueva era en plásticos, es posible que nadie haya acertado a imaginar la celeridad con la que han entrado a formar parte de aplicaciones comercialmente exitosas. Una eficacia extraordinaria en la transferencia de tecnología, guiada sin duda por la promesa económica subyacente, ha hecho posible que hoy se vean multiplicados los casos de implementación de nanotecnología en plásticos. Todo esto en beneficio de la resistencia, propiedades de barrera, peso y costo de los productos moldeados.

Algunos de los nanocompuestos que ya están dentro del comercio son:

Naturalnano, en Rochester, N.Y, se encuentra en el proceso de comercializar sus masterbatches de nanotubos Pleximer, empleados para incrementar la resistencia y flexibilidad de aplicaciones de nylon y polipropileno, a la vez que reducen el peso y los costos necesarios de capital. Son nanotubos de arcilla del tipo halloisita, funcionalizados, concentrados, y mezclados con varios materiales poliméricos, empleando un proceso propietario de la compañía. Con el uso de este material se eliminarían los problemas tradicionales de exfoliación asociados a los nanocompuestos.

En Europa entre **BASF** y **Solvay**, se lanzó el nanocompuesto NanoVin, que combina PVC y nanopartículas de arcilla para mejorar las propiedades de viscosidad, flujo y plasticidad del material. De acuerdo con la empresa el NanoVin es un "material inteligente", pues su viscosidad se reduce cuando se aplica un

esfuerzo cortante e incrementa cuando el esfuerzo se remueve. Estas propiedades son interesantes para aplicaciones en contacto con el cuerpo humano en cojinería o tapicería de la industria automotriz, o en aplicaciones de imitación de cuero. El material viene listo para usar.

El nanocompuesto de polipropileno, PP, y poliestireno, PS, Elan XP, producido por la empresa alemana Putsch GmbH, estuvo considerado entre los finalistas en la edición 2007 de premios automotrices de la Sociedad de Ingenieros Plásticos, SPE. De acuerdo con el jurado, el material proveía un acabado mate uniforme, muy buena resistencia a las rayaduras y un encogimiento en molde inferior al 1%. El compuesto reemplaza partes automotrices interiores hasta ahora moldeadas con polímeros estirénicos y ahorra costos hasta en 50%.

Nanocor, uno de los pioneros en suministro de nanocompuestos, presentó sus masterbatches de poliolefina conteniendo de 40% a 60% de las nanoarcillas montmorillonitas Nanomer, desarrolladas por la empresa. La empresa asegura que los masterbatches pueden mejorar las propiedades mecánicas entre 8 y 12%, al igual que la resistencia a la llama. Pueden emplearse en PP, TPO, PEBD y EVA.

Una de las poliolefinas más conocidas en la industria es el polietileno. Los nanocompuestos de polietileno son utilizados en la producción de películas stretch para el embalaje y uso en invernaderos, ya que soporta el esfuerzo provocado por fuertes vientos. Además se usa en la producción de la parte plástica de una válvula cardíaca. Ahora esta parte es radio-opaca, lo que significa que se puede observar claramente en una radiografía normal de rayos-X.

El polietileno de alta densidad es un termoplástico fabricado a partir del etileno, se aplica para la producción de envases para: detergentes, lavandina, aceites automotor, shampoo, lácteos, bolsas para supermercados, bazar y menaje, cajones para pescados, gaseosas y cervezas, baldes para pintura, helados,

aceites, tambores, caños para gas, telefonía, agua potable, minería, drenaje y uso sanitario, macetas, bolsas tejidas.

El Polietileno de Baja Densidad, por su transparencia, flexibilidad, tenacidad y economía hacen que esté presente en una diversidad de envases, sólo o en conjunto con otros materiales y en variadas aplicaciones así como en bolsas de todo tipo: supermercados, boutiques, panificación, congelados, industriales, etc; películas para: Agro (recubrimiento de Acequias), envasamiento automático de alimentos y productos industriales (leche, agua, plásticos, etc.).

Otra de las aplicaciones de los nanocompuestos con arcillas se encuentra en la industria de la automatización, donde se obtienen piezas con mejores propiedades termomecánicas y acabado superficial. Se obtienen recubrimientos para cables con mejores propiedades mecánicas e ignífugas. También los podemos encontrar en la superficie de autopartes, botes de cerveza y en aplicaciones de descarga electrostática (ESD).

En la tabla 1 se muestran diversos nanocompuestos de matrices poliméricas, entre ellas el PP, el EVA, y el nylon.

Las nanopartículas están cobrando también importancia en la catálisis de los procesos de polimerización. Empresas como **Dow Química**, Mitsubishi Chemical y **Univation Technologies** han llevado a cabo catálisis metalocénica y de sitio simple con partículas de arcilla y otros materiales de tamaño nanométrico, obteniendo resinas más eficientes y de mejor desempeño a un costo de producción menor. El uso de nanopartículas como catalizadores incrementa la actividad de catálisis notablemente, con lo que se requieren menos cargas de catalizadores, e incluso puede eliminarse la necesidad de activadores. Los polímeros resultantes son en sí nanocompuestos listos para ser usados en películas, aplicaciones de moldeo por inyección o productos extrudidos.

TABLA 1. LISTA PARCIAL DE PROVEEDORES DE NANOCOMPUESTOS

PROVEEDOR Y NOMBRE COMERCIAL	MATRIZ POLIMÉRICA	OBJETIVO COMERCIAL
BAYER AG (DURETHAN LPDU)	NYLON 6	PELÍCULAS DE BARRERA
CLARIANT	PP	EMPAQUETADO
HONEYWELL (AEGIS)	NYLON 6	MULTI PROPÓSITOS
	NYLON DE BARRERA	BOTELLAS Y PELÍCULAS
KABELWERK EUPEN OF BELGIUM	EVA	RECUBRIMIENTO Y CABLE
NANOCOR (IMPERM)	NYLON 6	MULTI PROPÓSITOS
	PP	MOLDURA
	NYLON MDX6	BOTELLAS CERVEZA/PET
POLYMERIC SUPPLY	POLIESTER INSATURADO	MARINA, TRANSPORTACIÓN
RTP	NYLON 6, PP	MULTI PROPÓSITOS, CONDUCTOR ELÉCTRICO
Ube (Ecobesta)	Nylon 6, 12	MULTIPROPÓSITOS
	Nylon 6, 66	AUTO COMBUSTIBLES
UNITIKA	NYLON 6	MULTIPROPÓSITOS
YANTAL HAILI IND. & COMMERCE OF CHINA	UHMWPE	AUTO BLINDAJE

ARCILLAS

Desde hace varios miles de años, la arcilla sirvió al hombre como materia prima en la construcción de múltiples objetos. Entre las tantas aplicaciones de la arcilla, se encuentra la industria del caucho y del plástico. Un ejemplo son los nuevos materiales poliméricos que incluyen en su composición las arcillas minerales, con el fin de lograr superficies suaves al tacto y propiedades mecánicas mejoradas, además de ser resistentes a la flama y al desgaste.

¿Qué son las arcillas?

En edafología y sedimentología, se consideran arcillas si tienen un tamaño menor a $2\ \mu$ y es un material heterogéneo, compuesto de minerales propios de la arcilla y otras sustancias, incluyendo fragmentos de roca, óxidos hidratados, geles y sustancias orgánicas. Las arcillas son un producto natural, formado por la meteorización de las rocas, cuyas partículas son, generalmente, de tamaño inferior a 2μ , constituido principalmente por aluminosilicatos de origen secundario (minerales propios de la arcilla) y con componentes adicionales primarios, secundarios u orgánicos, en los cuales radica gran parte de la actividad fisicoquímica del suelo. El término arcilla no indica una sustancia única. La arcilla tiene la cualidad de ser resistente a la descomposición química.

Árbol genealógico: los silicatos

Mediante técnicas de rayos X y microscopía electrónica se sabe que los silicatos están formados por cristales regulares y, si vamos a una escala más pequeña, veríamos que estos cristales tienen a su vez una unidad básica: el tetraedro, fig. 4.

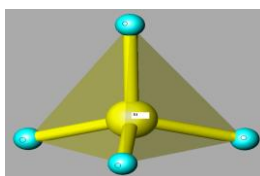
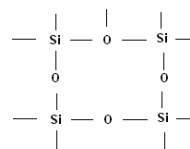


Fig. 4 Estructura de silicatos.



Cada átomo de silicio tiene 4 cargas positivas, mientras que por los cuatro oxígenos hay 8 cargas negativas, por lo que las esquinas quedarían todavía cargadas negativamente, con una posibilidad de unirse a otro átomo con carga positiva formando cadenas o hasta redes, y si se coloca una red encima de otra se forman arreglos tridimensionales. En particular, las redes de tetraedros que se extienden a lo largo y a lo ancho formando hojas completas, constituyen el grupo de filosilicatos o estructuras laminares, del que forman parte las arcillas.

Una propiedad extraordinaria de estas estructuras es su capacidad de sustituir el átomo de silicio, situado en el centro de los tetraedros, por otro de menor carga como el aluminio (Al^{3+}). Esto genera una deficiencia de carga positiva o un exceso de carga negativa en el tetraedro, la cual necesita atraer a otros cationes para compensarse, por ejemplo Na, K, Ca, etc. La estructura debe quedar eléctricamente neutra, es decir, que dos tetraedros de aluminio sólo pueden enlazarse mediante otro tetraedro intermedio a base de silicio.

Este es el mecanismo que permite a los silicatos tener propiedades superficiales únicas de acidez e intercambio iónico, tan importante que a ellas se deben las propiedades catalíticas de las arcillas.

Estructura de las arcillas

La unión de varios tetraedros genera hojas que se extienden a lo largo y a lo ancho, dando origen a las estructuras laminares al unir los vértices para formar anillos tipo 6T (seis tetraedros). En la fig. 5, vemos que las puntas de los tetraedros se encuentran a la misma altura formando un plano. De igual manera ocurre con los átomos de silicio situados en el centro de los tetraedros y con los de oxígeno situados en las bases. Al unir dos hojas invertidas de este tipo (T) se forma una lámina tetraédrica, fig. 6.

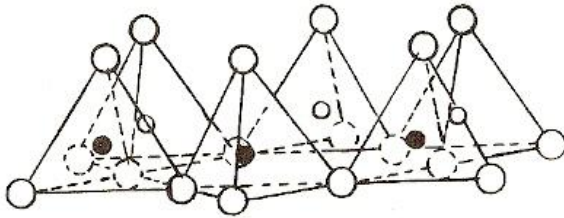


Fig.5 Estructura laminar tipo 6T

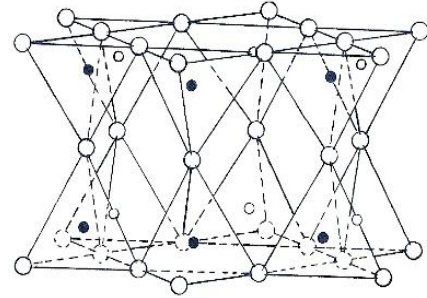


Fig. 6 Lámina de tetraedros T

Similarmente, existen otros cuerpos poligonales que podemos unir entre sí para formar cadenas, tal y como ocurre con el octaedro, fig. 7. Esta estructura es típica de los compuestos de aluminio, por ejemplo $\text{Al}(\text{OH})_6$, o del magnesio. Este arreglo es una hoja octaédrica tipo (O).

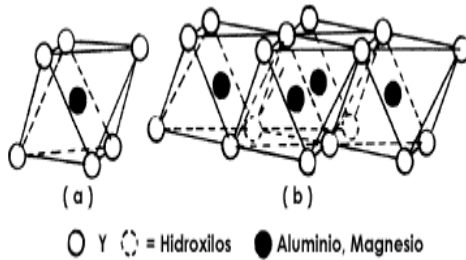


Fig. 7 Hoja de octaedros O.

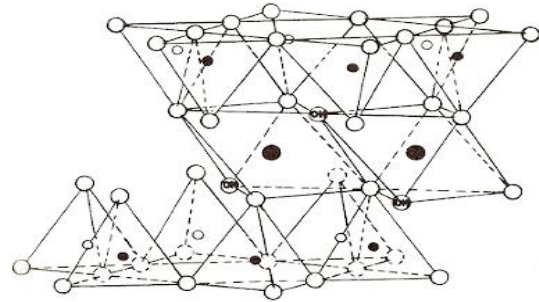


Fig. 8 Lámina T-O-T

La unión de una hoja del tipo T, con otra del tipo O, genera una lámina T-O, o lámina 1:1. Al agregar una tercera hoja tipo T a la lámina T-O se muestra la lámina T-O-T o estructura de sándwich, fig. 8, la cual tiene dos hojas T y una hoja O. Esta lámina es del tipo 2:1, y es la más completa por lo que no acepta una nueva adición, debido a la saturación de enlaces.

Grupo 2:1, Las esmectitas

La familia de las esmectitas está formada por todas aquellas arcillas que presentan una estructura de sándwich. La fórmula estructural típica de estas arcillas es la siguiente:



Esta estructura es eléctricamente neutra debido a que todas las posiciones en la hoja T se encuentran ocupadas por átomos de silicio, mientras que todas las posiciones de la capa O contienen aluminio. Entre todas las esmectitas, la rama de las arcillas di-octaédricas presenta propiedades muy interesantes, derivadas, por supuesto, de su estructura laminar, de su espacio interlaminar y de la carga residual. La figura 9 ilustra la composición de las láminas T-O-T para todas las arcillas del tipo esmectita, laminas tipo 2:1.

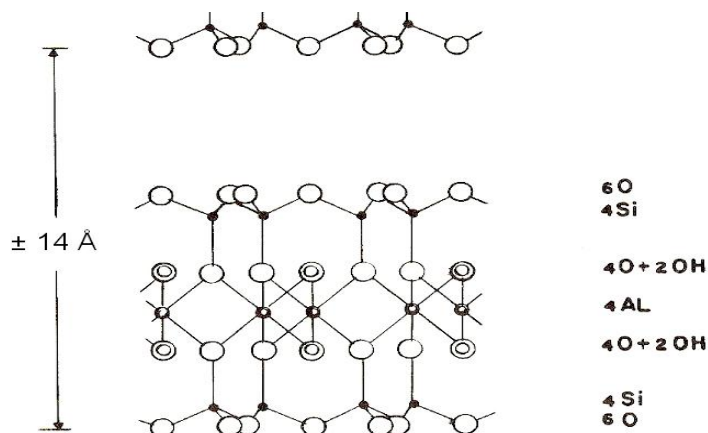


Fig. 9 Composición de la lámina T-O-T.

Entre ellas destaca la montmorillonita (MMT), cuyo nombre se deriva del francés Montmorillon, lugar de Francia en que se encontró esta arcilla típica. Su composición química y su lugar en el árbol de las arcillas se muestran a continuación:

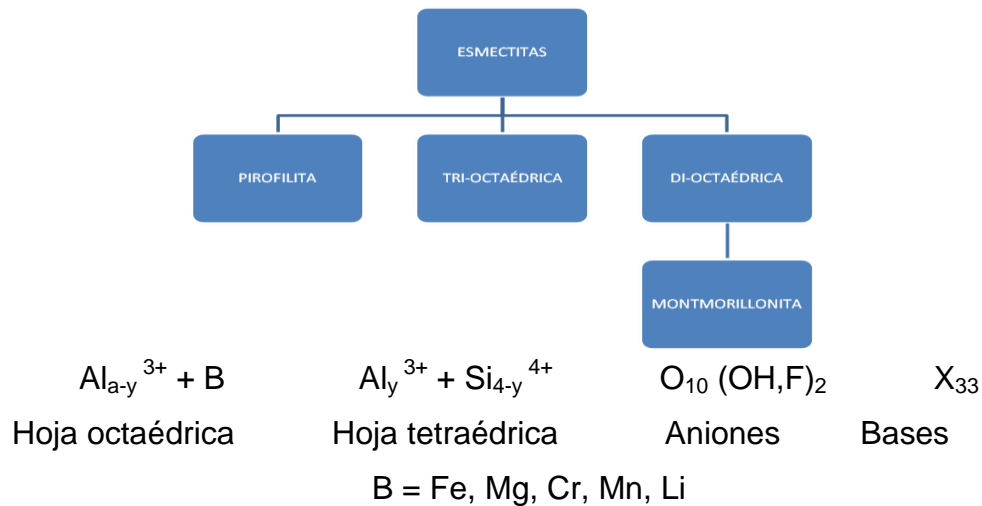


Fig. 10 Ubicación de la montmorillonita en árbol de las arcillas y su composición.

La composición de las hojas indican la gran variedad de arcillas tipo esmectita que se pueden conseguir al cambiar el catión de la hoja octaédrica y manteniendo la hoja T con Si y Al, para cada caso, fig. 10.

Por supuesto, la sustitución de aluminio en la estructura octaédrica (O) y de silicio en la estructura tetraédrica (T), por un catión de menor carga eléctrica, por ejemplo Mg, origina una deficiencia de carga eléctrica que es responsable de algunas de las propiedades superficiales más importantes de las arcillas: la capacidad de intercambio, la absorción de moléculas polares como el agua, así como de otros compuestos orgánicos, por ejemplo las aminas, las cuales al introducirse en el espacio interlaminaar causan el hinchamiento de la estructura laminar de las arcillas.

En la siguiente fórmula estructural de la arcilla MMT se aprecian las sustituciones que se realizan en las hojas descritas anteriormente:

Carga: $E+ = 0.33$

Composición: octa (Al 1.67, Mg 0.33); tetra Si_4 ; $O_{10}(OH)_2$

En resumen, las características principales de las arcillas son: a) están formados por cristales muy pequeños, b) tienen la capacidad de intercambiar iones, c) son

capaces de variar su composición química interna, d) pueden alojar moléculas en el interior de su espacio interlaminar, e) la superficie de la láminas presenta una actividad química considerable y f) los cambios físicos de la estructura laminar, por ejemplo el hinchamiento, son reversibles.

MONTMORILLONITA

La montmorillonita fue caracterizada en Francia, por Damour y Salvétat en 1847. La fórmula base para el grupo es $Al_4Si_8O_2(OH)_4 \cdot nH_2O$, fig. 11.

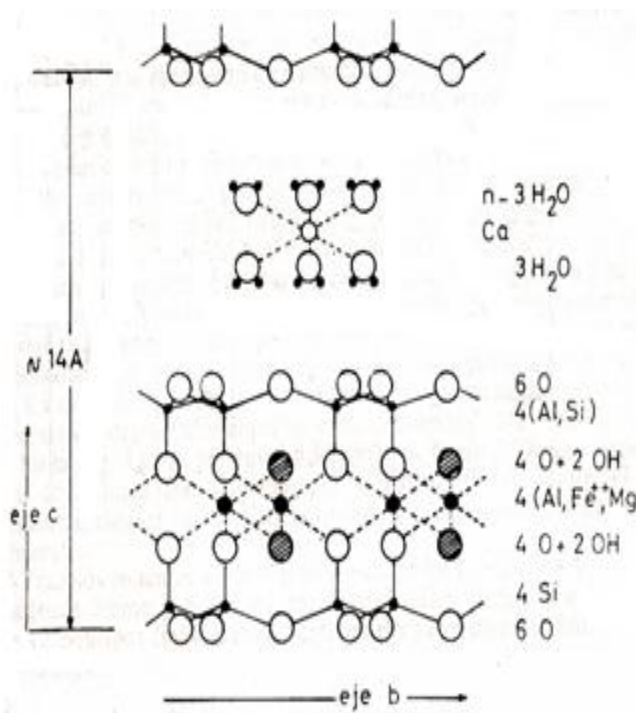


Fig.11 Estructura de la montmorillonita vista a lo largo del eje a, basada en el modelo de Hofmann, Endell y Wilm.

Frecuentemente, las partículas de estos minerales son de tamaño muy pequeño (10-20 nm) y hasta ahora es difícil obtener datos de difracción de rayos X en un cristal único. Sin embargo, estudios de difracción de electrones en áreas seleccionadas permitieron el análisis de cristales únicos con diámetros máximos de alrededor de 100 nm, con lo cual se precisaron los parámetros de las celdas unitarias.

Las esmectitas son minerales expansibles. La admisión de moléculas polares entre las capas determina una expansión en la dirección del eje c, que es función del tamaño de la molécula introducida.

Existe una deficiencia de carga positiva (o exceso de carga negativa) por sustitución parcial de iones Al por cationes divalentes en posición octaédrica o sustitución parcial de iones Si por Al en posición tetraédrica. Este déficit de carga

es la base de la elevada capacidad de intercambio de cationes, (CIC), en la montmorillonita, que fluctúa entre 80-150 meq/100g.

La descripción de las especies esmectitas se basa en la estructura y la composición de la capa elemental. Cada capa es semejante a un cristal biperiódico. Los dos periodos a y b son ortogonales y la relación $b/a=3$ casi siempre se cumple. La celda unitaria de las esmectitas es, por eso, siempre orto hexagonal.

ESTRUCTURA DE LA MONTMORILLONITA

La estructura de la montmorillonita la determinó un grupo de investigadores alemanes, Hoffman, Endell y Wilm, quienes describieron el modelo que, con ligeras modificaciones, se acepta universalmente.

En las figuras 11 y 12 se observa el modelo representado por dos hojas de tetraedros de sílice, cuyos oxígenos apicales apuntan hacia la misma dirección y encierran una hoja octaédrica de aluminio. Las hojas tetraédrica y octaédrica se combinan de forma que las puntas de los tetraedros de cada hoja de sílice y los dos planos de OH de la hoja octaédrica forman planos comunes.

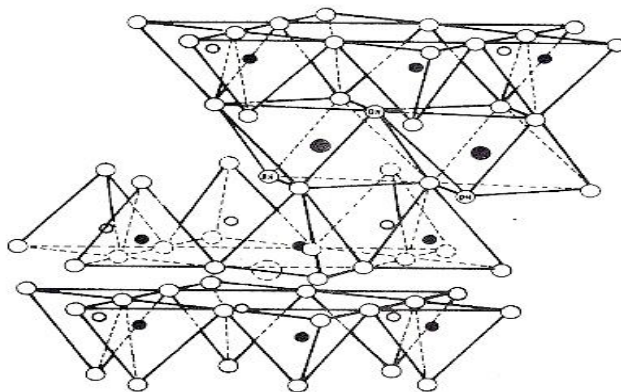


Fig. 12 Modelo en perspectiva de la estructura de montmorillonita.

El modelo es eléctricamente neutro y no explica el hinchamiento en presencia de agua ni la CIC. Para explicar la elevada CIC se presenta otro modelo en la figura 13.

A diferencia de los otros modelos, los tetraedros de SiO_4 se encuentran invertidos de manera alternada y se substituye el oxígeno libre, que queda sin neutralizar, por grupos OH. En este modelo, la hoja tetraédrica tiene una composición $\text{O}_2\text{Si}_4\text{O}_6(\text{OH})_2$ y la del mineral total es $(\text{OH})_{12}\text{Si}_8\text{Al}_4\text{O}_{16} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. El valor CIC se debe a la disociación de H^+ proveniente de los grupos OH libres. Este modelo es de Edelman y Favejee³⁰, el cual tiene un valor CIC que excede seis veces el valor que realmente exhibe la montmorillonita. Además, los análisis de difracción de rayos X y mapas de densidad electrónica por síntesis de Fourier cuidadosas rechazan el modelo categóricamente.

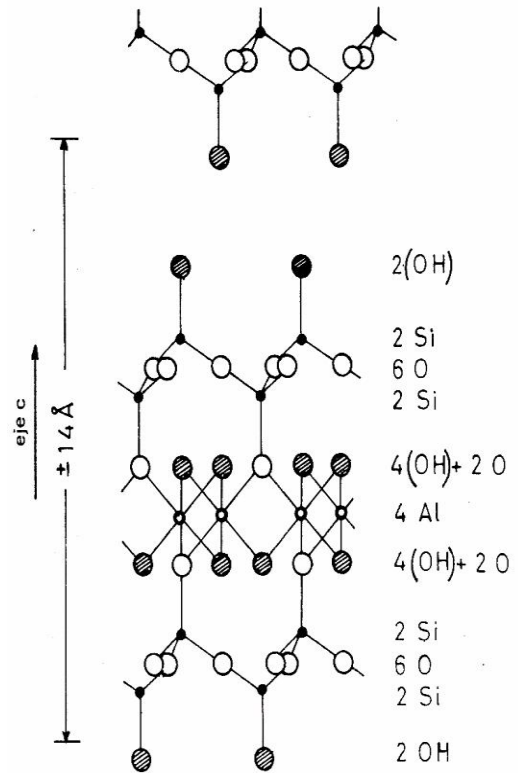


Fig. 13 Estructura de montmorillonita según la concepción de Edelman y Favejee.

Frazen y colaboradores "admiten una estructura formada por dos hojas tetraédricas sucesivas, sobre las cuales se dispone la hoja octaédrica"³⁰. Así, el agua puede colocarse directamente entre una hoja tetraédrica y una octaédrica, de capas sucesivas, a través de enlaces de hidrógeno. Los reemplazos de Si por Al no se restringen a la hoja tetraédrica más externa sino a la hoja tetraédrica central. Este modelo satisface el problema de la CIC pero se trata de un modelo no simétrico que contradice los valores de difracción de rayos X. En cuanto a sus propiedades, la montmorillonita se presenta en forma de masas compactas, de color gris, blanco, teñido a veces, con coloraciones marrones, verdosas o amarillentas. Su fractura es concoidal y es una arcilla muy pegajosa y plástica, su densidad varía desde 1.6 a 2.7, de acuerdo al grado de hidratación.

POLIMERIZACIÓN CATALÍTICA DE OLEFINAS

En general, las cicloolefinas o cicloalquenos, en presencia de sistemas catalíticos específicos sometidos a una polimerización vinílica y una metátesis de apertura de anillo, dan lugar a policicloalquenos y polialquenámeros, respectivamente, fig.14.

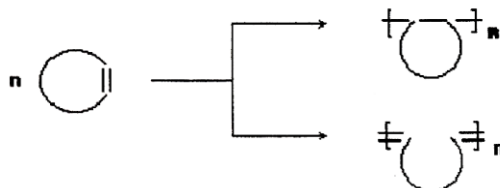


Fig. 14 Polimerización de cicloolefina

Los polialquenámeros producidos por polimerización vía metátesis por apertura de anillo son también llamados poli (1-alquencileno)s.

Por lo regular, la polimerización vinílica de cicloolefinas es iniciada por catalizadores catiónicos, aniónicos y Ziegler – Natta, mientras que la polimerización por apertura de anillo es promovida por catalizadores ROMP, por sus siglas en inglés, ring opening metathesis polymerization, como los complejos de metal – alquilideno a base de rutenio, por mencionar una de las aportaciones más importantes de Grubbs³⁵.

Mientras que en la polimerización vinílica se han encontrado varias aplicaciones en la manufactura de resinas de hidrocarburos y, recientemente, en la producción de copolímeros de cicloolefinas, la polimerización vía metátesis por apertura de anillo ha llegado a ser un método versátil para la síntesis de una extensa clase de polímeros, en la cual se obtienen las propiedades fisicoquímicas deseadas. En particular, tienen características mecánicas, eléctricas y ópticas tan buenas como la resistencia a la intemperie y al calor.

DEFINICIÓN Y REACCIÓN DE ROMP

En la polimerización de metátesis de apertura de anillo (ROMP), fig.15, la cicloolefina se abrirá en el enlace doble de C-C, formando polímeros insaturados en el cual el grado de insaturación es conservado en toda la cadena polimérica.



Fig. 15 Polimerización de metátesis por apertura de anillo.

En este proceso, la cadena polimérica crece por un mecanismo tipo inserción que involucra una multiplicación de especies de metalcarbeno.

La reacción ROMP puede dar como resultado la formación de estereoconfiguraciones *trans* o *cis* de los enlaces dobles en la cadena polimérica, fig.16. Esto depende principalmente de las condiciones de reacción y de la estructura del monómero.

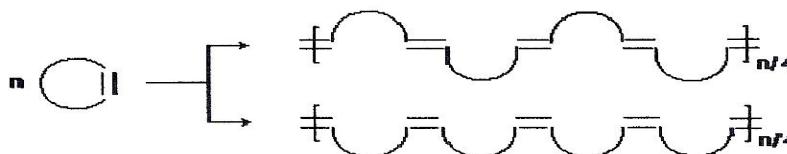


Fig. 16 Estereoconfiguración *trans* y *cis* de enlaces dobles

En el caso de poliolefinas cíclicas, el ciclo incorporado en la cadena polimérica dará lugar a estructuras donde los anillos sucesivos se encuentran en relación configuracional isotáctica (*m*) o sindiotáctica (*r*). Fig.17.

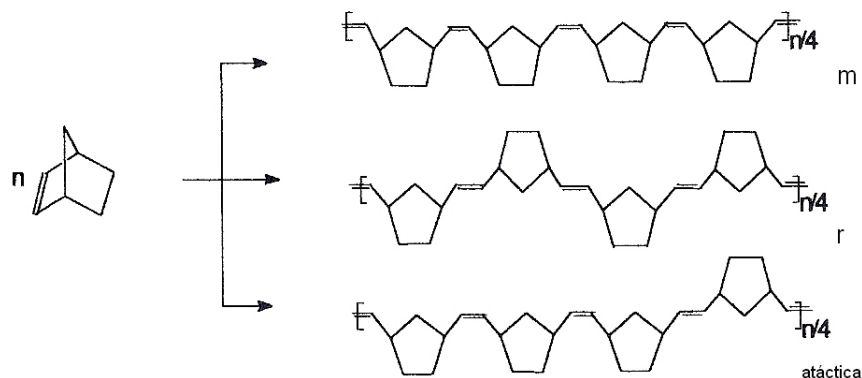


Fig. 17 Relación configuracional de los anillos sucesivos de polinorborneno: isotáctica (*m*), sindiotáctica (*r*) y atáctica.

Además, cuando la cicloolefina tiene sustituyentes en ciertas posiciones o es quiral, pueden surgir polímeros con estructura cabeza – cabeza (HH), cabeza – cola (HT), o cola-cola (TT), cada una de ellas con configuración *m* o *r* y con enlaces dobles *cis* o *trans* a lo largo de la cadena polimérica, fig. 18.

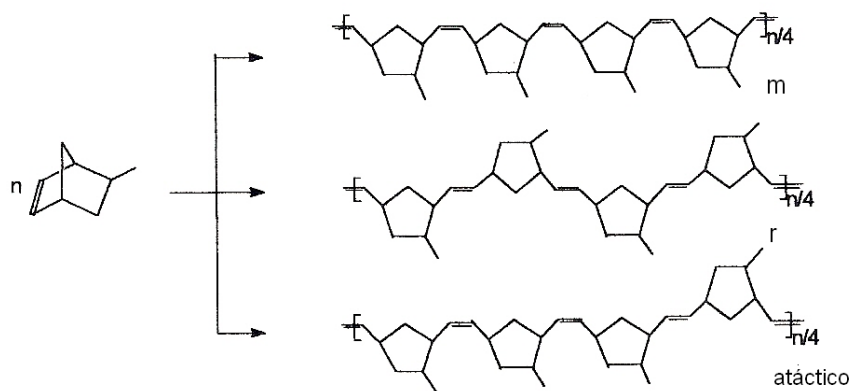


Fig. 18 Estereoconfiguraciones de cicloolefina 5-metilnorborneno sustituido.

Los polímeros entrecruzados se pueden formar también cuando el monómero tiene dos o más ordenes de insaturación.

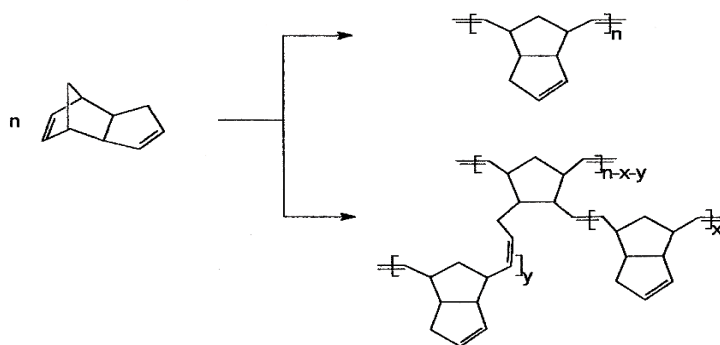


Fig. 19 Polímeros entrecruzados insaturados de poli-diciclopentadieno.

Durante una ROMP de cicloolefinas se pueden formar oligómeros o macrociclos con polímeros lineales, Fig. 20, dependiendo de la naturaleza del monómero, el sistema catalítico y los parámetros de reacción.

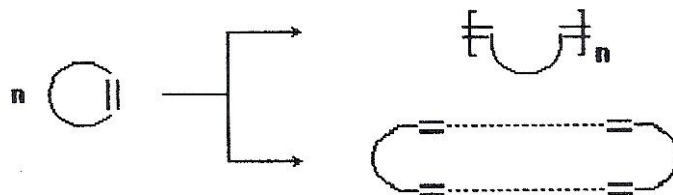


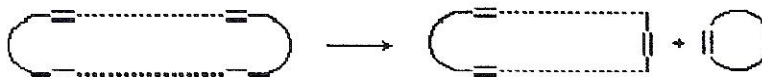
Fig.20 Oligómeros formados en ROMP

La formación de oligómeros cíclicos, que van desde simples dímeros, trímeros, etc., hasta estructuras macrocíclicas, ocurre bajo la acción del sistema catalítico con un control termodinámico más severo.

Formalmente, en la oligomerización de metátesis, la cicloolefina formará a dímeros cíclicos u oligómeros cíclicos más altos con una estructura macrocíclica y un alto grado de insaturación.



Los macrociclos obtenidos pueden ser partidos por reacciones de metátesis intramolecular formando macrociclos más pequeños y cicloolefinas.



De forma similar, los polímeros lineales insaturados pueden ser cerrados a través de una metátesis intramolecular. Con ello darán lugar a nuevos macrociclos con estructuras dependientes del material inicialmente empleado.



MONÓMEROS DE CICLOOLEFINAS EN ROMP

Un gran número de cicloolefinas han sido usados como monómeros en las reacciones ROMP con diferentes sistemas catalíticos. Los monómeros pertenecen a olefinas monocíclicas, bicíclicas y policíclicas, con o sin sustituyentes.

Si tomamos en cuenta los diferentes tipos de catalizadores que pueden ser empleados en la polimerización de cicloolefinas, los monómeros son agrupados para varias clases de polimerización: a) catiónica, b) aniónica, c) coordinación Ziegler y Natta, y d) metátesis por apertura de anillo³².

Hasta ahora una amplia gama de cicloolefinas sustituidas y no sustituidas han sido empleadas como monómeros en ROMP. Las cicloolefinas generalmente pertenecen a estructuras monocíclicas, éstas poseen uno o más grados de insaturación o pueden ser de una arquitectura más compleja de tipo bicíclica o policíclica. Los sustituyentes primarios son un grupo hidrocarburo como alquil, cicloalquil o radicales arilo. Cuando se usan los catalizadores adecuados, también son posibles como sustituyentes los grupos funcionales en la cicloolefina madre unidos al radical hidrocarburo. Tomando en cuenta la naturaleza cíclica de la olefina inicial y el tipo de sustituyentes, los monómeros para ROMP se dividen en: a) olefinas monocíclicas, b) olefina bicíclicas y policíclicas y c) monómeros con grupos funcionales.

OLEFINAS BICÍCLICAS Y POLICÍCLICAS

Debido a su alta reactividad en este tipo de reacción, el norborneno y norbornenos sustituidos representan un gran grupo de olefinas bicíclicas que han sido aplicadas extensamente en ROMP.

Se han obtenido diversos polímeros con diferentes estructuras y propiedades debido a que los radicales alquilo (metil, etil, butil, etc.) son atacados en varias

posiciones de la estructura de norborneno, según el tipo de sustituyente que esté enlazado.

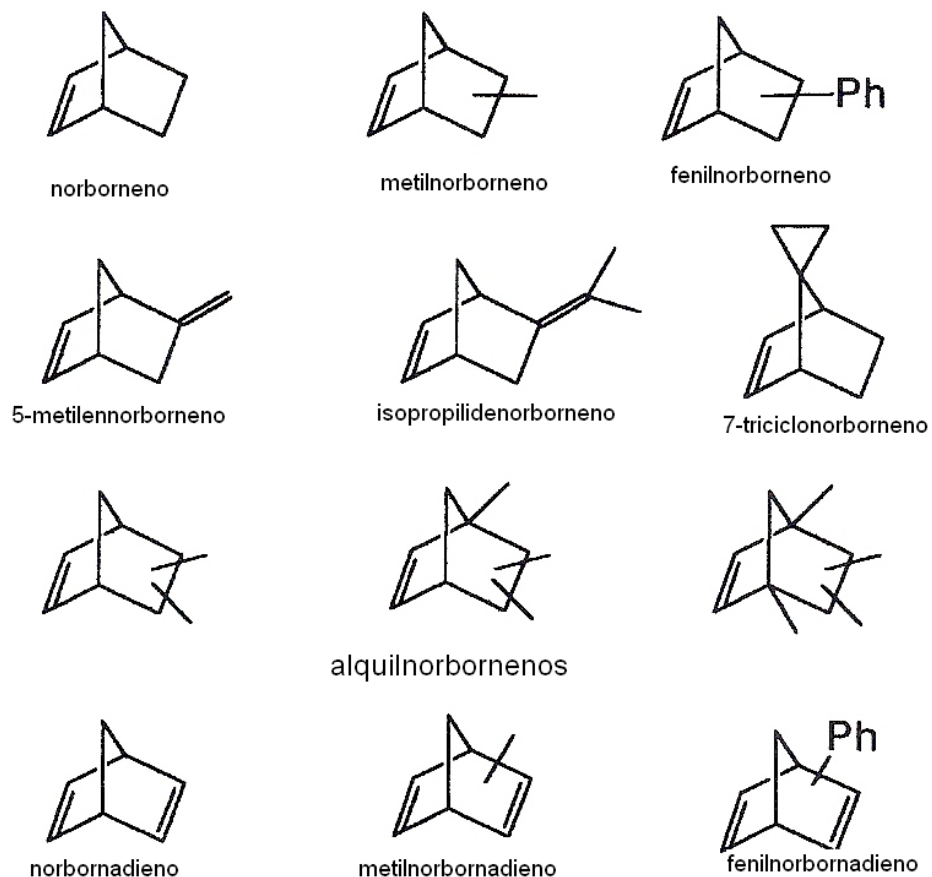


Fig. 21 Monómeros de Norbornenos sustituidos para ROMP

La reactividad del norborneno sustituido cambiará sustancialmente en función de la naturaleza y posición del sustituyente. De la misma forma, norbornadieno y norbornadienos sustituidos, fig. 21, ofrecen otro grupo de monómeros para ROMP que proporcionan polímeros relacionados con el alto grado de insaturación, los cuales pueden ser procesados y transformados en nuevos productos con propiedades físicas totalmente diferentes.

Un gran número de monómeros con norborneno disponibles para ROMP pueden ser obtenidos por el método de Diels-Alder para dienos sustituidos y no sustituidos²¹, y norbornadieno. Con esta clase de monómeros se pueden preparar muchos polímeros de apertura de anillo, con excelentes propiedades ópticas y mecánicas.

MONÓMEROS CON GRUPOS FUNCIONALES

Cuando las cicloolefinas presentan grupos funcionales, estos proporcionan nuevos sitios de afinidad en los catalizadores. Bajo estas circunstancias, sólo un número limitado de catalizadores permitirá que ocurra el proceso de polimerización.

En varias exploraciones hechas en ROMP, la reacción ha sido llevada a cabo, exitosamente, con muchos monómeros que tienen grupos funcionales específicos como ésteres, nitrilo, halógenos, etc. Fig. 22.

Los monómeros de norborneno sustituidos con grupos éster, ciano, o halógenos en la posición 5- o 7-, han sido usados frecuentemente en ROMP en presencia de varios sistemas catalíticos.

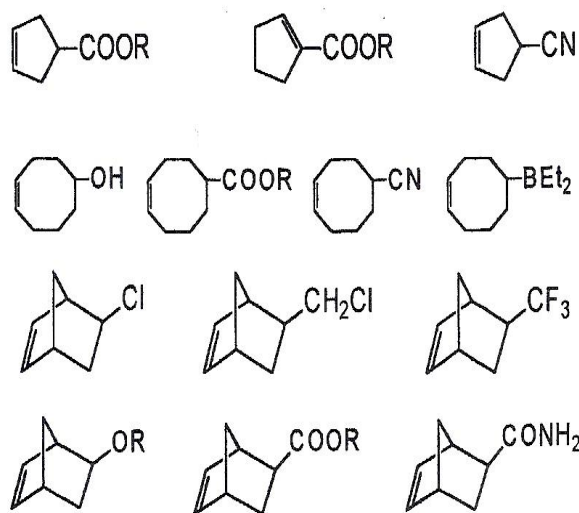
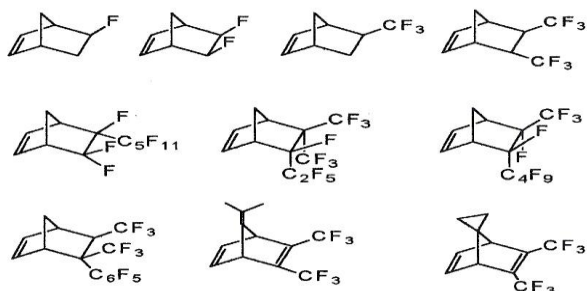


Fig. 22 Monómeros sustituidos con grupos funcionales usados en ROMP

Al mismo tiempo, en las cicloolefinas monocíclicas con grupos funcionales en posiciones distantes al doble enlace C-C, esas funcionalidades no impedirán el acceso del doble enlace polimerizable en el centro activo.

Las olefinas policíclicas con grupos funcionales constituyen una clase especial de monómeros para ROMP.

La mayoría de este grupo de cicloolefinas tiene una estructura como el norborneno y, a menos que la presencia del grupo funcional afectara el doble enlace C=C y el centro catalítico, el grado de polimerización será bastante alto, debido al alivio de tensión y la disminución del impedimento estérico. Así, una serie común de norbornenos sustituidos de flúor y olefinas cíclicas afines, han sido empleadas como monómeros en ROMP, fig. 23.



Los polímeros fluorados han presentado buenas propiedades físicas y mecánicas, además de que se han encontrado interesantes aplicaciones prácticas.

Fig. 23 Monómeros fluorados para ROMP.

En el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM se han sintetizado y polimerizado, exitosamente por metátesis, nuevos derivados de norbornileno con grupos imida laterales a base de catalizadores de nueva generación de rutenio-carbeno, fig.24. Los polímeros de norbornileno con grupos funcionales imida presentan mejores propiedades térmicas que los polímeros de norbornileno sin funcionalizar. Estas propiedades son de gran interés no solo para la separación de gases, en particular para la separación de H₂S y CO₂ del gas natural, sino también para la separación de diferentes hidrocarburos comercialmente importantes en la industria petroquímica²¹.

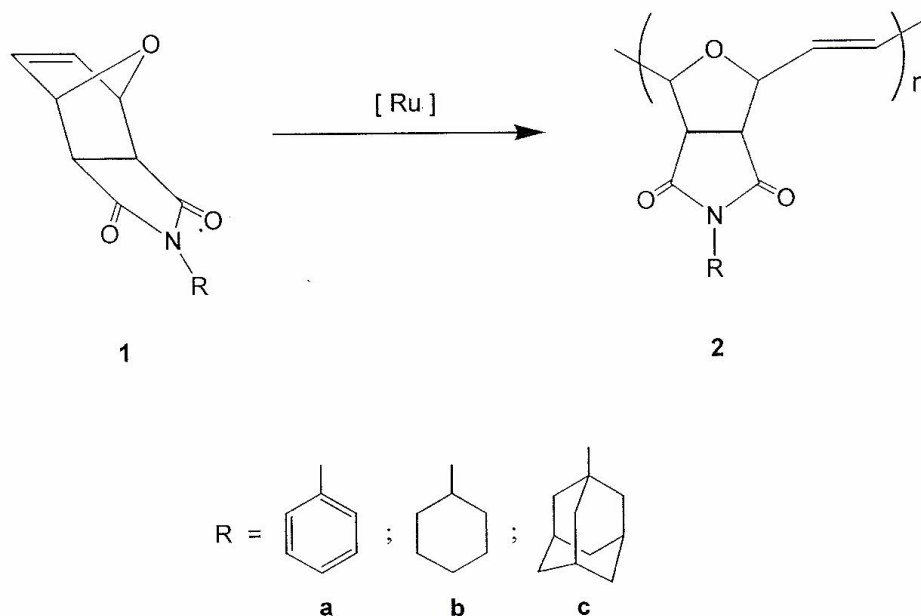


Fig. 24 ROMP de monómeros *exo-N-fenil-7-oxanorbornileno-5, 6-dicarboxiimida 1^a*, *exo-N-cicloexil-7-oxanorbornileno-5, 6-dicarboxiimida 1b* y *exo-N-adamantil-7-oxanorbornileno-5, 6-dicarboxiimida 1c*.

SÍNTESIS DE NORBORNENO Y NORBORNENO SUSTITUIDO

El norborneno y norbornenos sustituidos son hechos directamente por condensación de ciclopentadieno con etileno o etileno sustituido por el método de Diels – Alder.

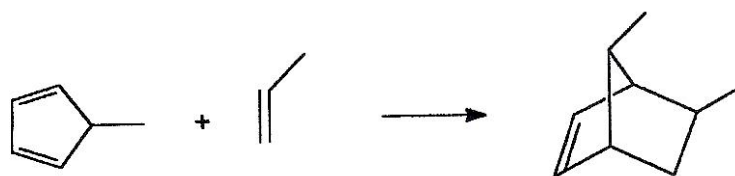
Se obtienen buenos rendimientos de norborneno a partir de ciclopentadieno a unas condiciones de alta presión y con un exceso de etileno.



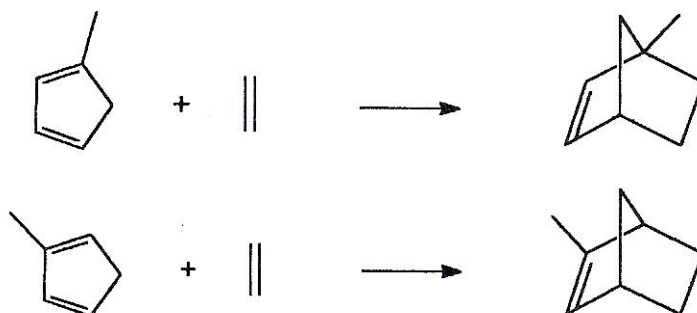
Las olefinas sustituidas reaccionan fácilmente con ciclopentadieno, pero los rendimientos dependen de la naturaleza y volumen de los sustituyentes atacados.



También el ciclopentadieno sustituido da lugar a reacciones con olefinas para producir norbornenos sustituidos en varias posiciones.



Un gran número de norbornenos sustituidos han sido preparados por ésta ruta versátil. Por ejemplo, Alder y Ache prepararon 1-metil- y 2-metilnorborneno por reacción de metilciclopentadieno con etileno³².



El 2-metilennorbornano se forma como subproducto de esta reacción.

SISTEMAS CATALÍTICOS

Existe una gran variedad de sistemas catalíticos homogéneos y heterogéneos que se emplean para polimerizar cicloolefinas, los cuales pueden consistir de uno, dos, tres o más componentes catalíticos y muestran diferentes actividades de catálisis, dependiendo de la naturaleza de esos componentes. En general, los catalizadores son clasificados en:

- Catiónicos: ácidos de Bronsted o Lewis
- Aniónicos: incluyen metales alcali: Li, K y Na, compuestos como amidas, hidróxidos, alcóxidos, o compuestos organometálicos.
- Ziegler-Natta: derivados de metales de transición IV-VII asociados con compuestos organometálicos.
- ROMP: complejos de $M(CO)_3X_2L_2$ ($M=Mo$ o W , $X=Cl$ o Br , $L=PPh_3$ o $AsPh_3$).

CATALIZADORES ROMP

El primer catalizador usado para ROMP de cicloolefinas fue propuesto por H. S. Eleuterio en 1957³⁵. Desde este descubrimiento, esta clase de catalizadores se fue desarrollando rápidamente durante las últimas tres décadas, debido a su potencial sin precedentes para crear nuevos polímeros con extensas aplicaciones y tecnología moderna.

Dall'Asta y Carella fueron los primeros en observar la actividad de los sistemas catalíticos homogéneos constituidos por WCl_6 , WBr_6 o $WOCl_4$ en la polimerización de apertura de anillo de cicloolefinas³⁴. Obtuvieron polialquenameros por medio de la reacción de olefinas como ciclobuteno, ciclopenteno, cicloocteno y ciclododeceno en la presencia de esos catalizadores. Los rendimientos reportados fueron bajos pero la estereoespecificidad del polímero fue alta³⁴.

Tiempo después, Oshika y Tabuchi³⁸ usaron WCl_6 y $MoCl_5$ ^{36, 37} en las reacciones de polimerización de norborneno, exo-trimetilennorborneno y endo-diciclopentadieno, con lo que obtuvieron los polialquenameros correspondientes con altos rendimientos. Cabe mencionar que a lo largo de la polimerización de norborneno se observó la formación de dímeros y oligómeros con polinorbornenamero. Es importante hacer notar que la actividad de estos catalizadores complejos se mantuvo en presencia de aire y humedad.

Una categoría interesante de catalizadores ROMP son los compuestos representados por los halogenuros de metales de transición como el $RuCl_3$, $OsCl_3$ y $IrCl_3$. Natta y Dall'Asta usaron $RuCl_3$ en un medio polar fuerte, como el agua o el etanol en la polimerización de ciclobuteno y 3-metilciclobuteno con los que se obtuvieron buenos rendimientos de los polialquenameros³³.

Otro reporte importante es el de Michelotti y Keaveney, donde muestran que los hidratos de $RuCl_3$, $OsCl_3$ y $IrCl_3$ en etanol son particularmente activos en la

polimerización de norborneno. La actividad catalítica decrece en el siguiente orden: $\text{Ir}^{3+} > \text{Os}^{3+} > \text{Ru}^{3+}$ 33,32.

Una clase de catalizadores de un componente para reacción de ROMP de cicloolefinas derivan de complejos de metalcarbeno, fig. 25. Los metalcarbenuos se muestran como una nueva clase de catalizadores para el proceso de metátesis de olefinas con un nuevo potencial.

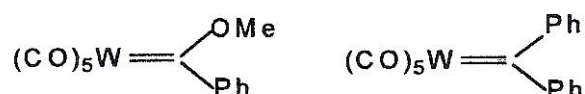


Fig. 25 Catalizadores de penta carbonilmetalcarbeno. OMe: metoxi, Ph: fenilo.

En comparación con los catalizadores clásicos de metátesis, los metalcarbenuos llegaron a ser de mucho interés debido a sus características particulares que poseen, como la estereoselectividad y la alta actividad, la tolerancia a los grupos funcionales en una polimerización viva que ofrece una distribución de peso molecular monomodal y pequeña, y la posibilidad de producir copolímeros en bloque, así como la facilidad para manufacturarlos y para la aplicación en procesos de polimerización.

Recientemente, Grubbs y colaboradores describieron la polimerización de apertura de anillo de norborneno catalizada por un compuesto complejo de carbeno y rutenio³⁴, fig. 26.

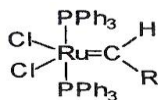


Fig. 26 Complejo de rutenio carbeno, $\text{Ru}(\text{=CHR})(\text{Cl})_2(\text{PPh}_3)_2$ (R= Me, Et, Ph).

Otras olefinas cíclicas que son muy tensionadas, como ciclobuteno y *trans*-cicloocteno, fueron también polimerizadas fácilmente por este complejo de carbeno y rutenio, pero este no funcionó en olefinas cíclicas menos tensionadas y en metátesis acíclica. Por esta razón se intercambiaron los ligandos de trifenilfosfina (PPh_3) por triciclohexilfosfinas (PCy_3) o triciclopentilfosfinas (PCyp_3), dando como resultado catalizadores más activos, fig. 27.

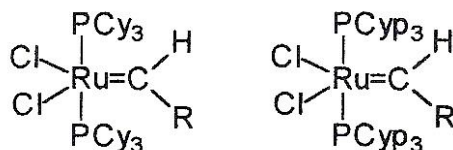


Fig. 27 Complejo de rutenio carbeno, $Ru(=CHR)(Cl)_2(PCy_3 / PCyp_3)_2$ ($R= Me, Et, Ph$).

CONDICIONES DE REACCIÓN

El proceso de polimerización catalítica de cicloolefinas es sensible a varios parámetros. La reacción puede ocurrir en fase heterogénea, preferentemente a altas temperaturas, o en fase homogénea, a temperaturas bajas moderadas ambas tienen un disolvente como medio de reacción. A lo largo de la reacción, la naturaleza del monómero y del catalizador, la pureza del disolvente y la presencia de otras sustancias como activadores o inhibidores influyen considerablemente. Además, la concentración del monómero, la temperatura de reacción, el tiempo, la presión, la agitación y la proporción de reactivos son parámetros esenciales que influyen significativamente en la conversión y rendimiento del polímero.

La concentración de monómero es un factor importante que rige la velocidad de polimerización de la cicloolefina, así como la estructura y peso molecular del polímero.

Es obvio que una concentración alta en monómero favorecerá una velocidad de reacción alta y, con mayor razón, será efectiva en polimerización de monómeros menos reactivos.

Generalmente, la concentración del catalizador determinará el número de centros activos y tendrá una influencia, sobre todo, en la actividad catalítica y la conversión de monómero. La naturaleza de los disolventes y la presencia de inhibidores o activadores se ven también afectadas por la concentración de catalizador.

Un incremento en la concentración de catalizador da lugar a un incremento en la velocidad de reacción y, al mismo tiempo, disminuye el peso molecular del polímero. Comúnmente se usan concentraciones de catalizador de 10^{-3} a 10^{-6} mol/L y dependen, en gran medida, de la actividad catalítica y de la reactividad del monómero. Para los catalizadores más activos se han empleado concentraciones más bajas de entre 10^{-6} y 10^{-7} mol/L, con lo que se logran altos rendimientos con buena reproducibilidad.

A.Pacreau y M. Fontanille³⁹ estudiaron la influencia de la proporción catalizador/monómero sobre la actividad en el sistema de dicitlopentadieno con $\text{ReCl}_5/\text{Me}_4\text{Sn}$. Observaron que la cantidad de polímero producida incrementa gradualmente con la proporción catalizador/monómero; sin embargo, la mayor parte del monómero reacciona incluso si se tienen bajas cantidades de catalizador, es decir, el complejo es muy eficiente.

La secuencia de adición de los componentes de reacción (monómero, componentes del catalizador, activador o promotor, regulador de peso molecular e inhibidor) tiene un efecto sobre la reacción de polimerización. Las reacciones de polimerización se pueden llevar a cabo en solución o en masa, ya sea con un catalizador preparado in situ o por pre complejación. En ambos casos, es de suma importancia la secuencia de adición de catalizador y monómero, para generar los centros activos encargados de que la mayor parte de la polimerización se lleva a cabo.

La temperatura juega un papel muy importante en la polimerización de cicloolefinas, ya que rige la entalpía de reacción. Esta afecta, en gran medida, la velocidad de reacción y las propiedades del polímero. Un incremento en la temperatura de reacción incrementará la velocidad de polimerización, según la naturaleza del monómero y del catalizador o del disolvente. Con el incremento de la temperatura de reacción, el peso molecular disminuirá como resultado de

reacciones secundarias, por transferencia al monómero y al disolvente o por las reacciones de degradación y la despolimerización.

La polimerización ROMP permite que la reacción se lleve a cabo a temperatura ambiente y algunas por debajo de 0°C. El efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción y la microestructura de los polímeros obtenidos por ROMP a partir de cicloolefinas tiene un interés particular. Para este tipo de polimerización por apertura de anillo, el efecto del control de la temperatura es especialmente dependiente del sistema catalítico, del monómero y del disolvente.

La polimerización catalítica de cicloolefinas en un medio homogéneo requiere de un disolvente apropiado para la cicloolefina inicial, el complejo catalítico, los productos e intermediarios de la reacción. Los disolventes deben cumplir con ciertas condiciones para no afectar el proceso de reacción:

1. El disolvente no debe reaccionar en presencia del sistema catalítico o con el monómero.
2. Debe ser cuidadosamente purificado de trazas de humedad, aire, compuestos polares orgánicos, oxígeno, azufre, y compuestos con nitrógeno que puedan actuar como inhibidores para el sistema catalítico.
3. El disolvente debe tener un alto poder de solvatación para intermediarios y productos de peso molecular alto.
4. Debe alejar fácilmente los productos de la reacción de los centros activos, para evitar la formación de depósitos alrededor del complejo catalítico.

Entonces, el disolvente juega un papel muy importante para poder mantener una alta selectividad y actividad del catalizador por un largo periodo del tiempo de reacción.

Los principales tipos de disolventes empleados en la polimerización ROMP de cicloolefinas son los hidrocarburos alifáticos y aromáticos no polares, los

ligeramente polares, y los halogenados. Algunos ejemplos de estos disolventes son heptano, hexano, ciclohexano, benceno, tolueno, xileno, cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, tricloroetileno, tetracloroetileno, monoclorobenceno, m y p-diclorobenceno, 1,2,3-triclorobenceno, etc. Algunos disolventes altamente polares como agua y alcoholes se han usado con catalizadores derivados de los metales de transición³².

Bencze y colaboradores llevaron a cabo la polimerización de norborneno con el catalizador $W(CO)_3Cl_2(AsPh)_3$, el cual mostró ser extremadamente dependiente del disolvente.

TABLA 2. *Comparación de rendimientos de polinorborneno en diferentes disolventes*

Disolvente	Rendimiento Polímero%	Producto
Benceno	42	Polinorborneno
Tolueno	29	Polinorborneno
Clorobenceno	24	Polinorborneno
Octano	53	Polinorborneno
Tetracloruro de carbono	-	Telómeros saturados
Nitrobenceno	0	-
Acrilato de etilo	0	-

De acuerdo a la tabla 2, el benceno es un disolvente aceptable para esta polimerización: ya que disuelve fácilmente al catalizador y al polímero, y es fácil separarlo del producto. El tolueno presentó un rendimiento bajo. La solubilidad del polímero en clorobenceno es relativamente pequeña a un inicio de la reacción. Con el nitrobenceno no se llevó a cabo la polimerización. Los hidrocarburos alifáticos, como el octano, no disuelven al catalizador, aunque sí se presenta la polimerización al elevar la temperatura. Además, se obtienen rendimientos aceptables.

Recientemente, el agua y los disolventes próticos han sido empleados, exitosamente, como disolventes para la polimerización vía apertura de anillo de cicloolefinas en presencia de sales con metales de transición. La polaridad del

disolvente tiene gran influencia sobre la polimerización de cicloolefinas en presencia de sistemas catalíticos como los compuestos derivados de rutenio, osmio e iridio.

Es importante saber que la polimerización catalítica de cicloolefinas en sistemas homogéneos se lleva a cabo comúnmente a presión atmosférica o en vacío. En muchos casos donde se usan catalizadores clásicos, la ausencia de humedad y oxígeno es una condición necesaria. La eliminación de trazas de esas impurezas en el medio de reacción se puede alcanzar en una atmósfera inerte, a presión normal o en alto vacío.

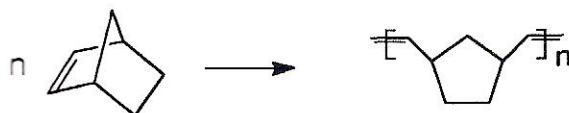
La estereoselectividad de las reacciones ROMP pueden depender sensiblemente de las condiciones de reacción y del catalizador usado, y existen muchos donde el cambio de estos factores pueden alterar radicalmente la proporción *cis/trans* en el polímero resultante. Esta correlación tiene una importancia particular para la aplicación de polimerización de cicloolefinas en los procesos a nivel industrial.

Se sabe que una adecuada agitación de la mezcla de reacción produce un contacto mejor y más uniforme entre reactivos y catalizador, además de que se logra un calentamiento y una transferencia de masa óptimos. También se logra un aumento de la conversión del monómero y del rendimiento de la polimerización.

NORBORNENO

Por más de tres décadas, la polimerización vía metátesis por apertura de anillo de cicloolefinas ha sido una de las áreas más atractivas y productivas en la química de los polímeros. La reacción tiene importancia desde el punto de vista teórico y práctico para el conocimiento y la aplicación de la química de los dobles enlaces. De esta manera, es posible manufacturar una extensa clase de homopolímeros, copolímeros en bloque y polímeros entrecruzados con una gran utilidad en varias tecnologías.

La polimerización por apertura de anillo del norborneno, bajo la influencia de un catalizador de metátesis, da lugar fácilmente al polinorborneno o poli(1,3-ciclopentilenvinileno) con un alto peso molecular.



H. S. Eleuterio fue el primero en reportar que el norborneno abre su anillo en presencia de catalizadores heterogéneos formados por óxidos de cromo, molibdeno, tungsteno o uranio, reducidos con hidrógeno y acompañados de alumina, titania, o zirconia. Eleuterio preparó polinorborneno amorfo por apertura de anillo en disolventes de hidrocarburos a temperatura ambiente. Por medio de rayos X y espectroscopía IR encontró las estereoc configuraciones *cis* y *trans* en los dobles enlaces.

Más tarde, Truett y colaboradores investigaron la polimerización de norborneno con el sistema catalítico $(C_7H_{15})_4AlLi/TiCl_4$. Demostraron que la polimerización de norborneno, bajo la influencia de este catalizador, se obtienen polímeros saturados por polimerización vinílica, o por apertura de anillo del ciclo insaturado. También se obtienen polímeros insaturados a partir del mismo sistema catalítico, al igual que los saturados, se obtuvieron por adición al doble enlace¹⁶, fig. 28.

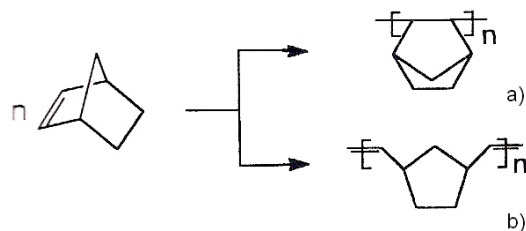


Fig. 28 Polimerización de norborneno a) insaturado, b) saturado.

En esta reacción se observó que a una relación molar de Al:Ti <1 la polimerización vinílica prevalece, mientras que a una relación de Al:Ti >1 dan lugar a polímeros saturados por polimerización de apertura de anillo. En la adición, se observó que los polímeros insaturados tienen mejores propiedades elastoméricas y una cristalinidad más alta, comparados con los saturados.

La polimerización de norborneno con catalizadores que consisten de sales de metales de transición en medios polares fue reportada cerca de 1965. Así mismo, Michelotti y Keaveney llevaron a cabo la polimerización de norborneno bajo lo influencia de cloruros de Ru, Os, e Ir en etanol, en los cuales se obtuvieron altos rendimientos. Por medio de esos experimentos se encontró el siguiente orden de actividad de los catalizadores: IrCl₃ > OsCl₃ > RuCl₃¹⁹.

Los polímeros obtenidos con esos catalizadores usados a las mismas condiciones de reacción, tienen propiedades físicas diferentes entre sí. Se observó que a un inicio de la polimerización, los sistemas catalíticos eran homogéneos, y que el sistema cambiaba gradualmente a heterogéneo, lo cual altera la actividad del catalizador y cambia la cinética de la reacción.

Los resultados de la polimerización del norborneno y el punto de reblandecimiento del producto con esos sistemas catalíticos se presentan en la tabla 3.

TABLA 3. Polimerización de norborneno con sales de metales de transición en medio polar

Catalizador	Tiempo de reacción	Conversión de monómero %	Punto de reblandecimiento °C
OsCl ₃	4 h	55	58-90
RuCl ₃	6.5 h	60	72-90
IrCl ₃	7 min	73	90-115

En estos experimentos se observó que el polinorborneno obtenido con catalizadores de osmio tiene el punto de reblandecimiento más bajo y el contenido de estereoconfiguración *cis* más alta, mientras que el polímero obtenido con catalizador de iridio tuvo el punto de reblandecimiento y estereoconfiguración *trans* más altos.

Por otro lado, también se prepararon polímeros de norborneno, polialquenameros y vinílicos, en presencia de complejos de rutenio con ligandos de fosfinas²¹.

Entre todos los catalizadores usados en la polimerización de norborneno, los complejos de rutenio carbeno, Ru(=CHR)Cl₂(PPh₃)₂ (R = Me, Et, Ph) y Ru(=CHCH=CPh₂)(Cl)₂(PR₃)₂ (R = Ph, ciclohexil), mostraron ser muy activos y eficientes en la polimerización ROMP para este polímero.

CARACTERIZACIÓN DE NANOCOMPUESTOS

A) DIFRACCIÓN DE RAYOS X

El fundamento de esta técnica reside en el fenómeno conocido como dispersión “scattering” de una radiación X cuando incide sobre la materia. Este fenómeno consiste en que parte de la radiación X incidente se desvía de su dirección original por interacción con el material irradiado.

Producción de rayos X. Tubos de rayos X

El método más habitual y práctico de producción de rayos X, se basa en el hecho de que cuando una partícula, con masa muy pequeña y dotada de una gran energía cinética, choca contra un material, una pequeña parte de dicha energía se invierte en la producción de rayos X.

Las partículas más utilizadas para este bombardeo son los electrones, y el dispositivo instrumental utilizado se conoce con el nombre de tubo de rayos X. Existen distintos tubos de rayos X, pero los más utilizados son los de cátodo incandescente, cuyo esquema se muestra en la figura 29.

Los elementos básicos de este tipo de tubos son: un filamento capaz de emitir electrones por calentamiento, que hace de cátodo, y un ánodo metálico, situados ambos dentro de una ampolla de vidrio en la que se ha hecho un elevado vacío.

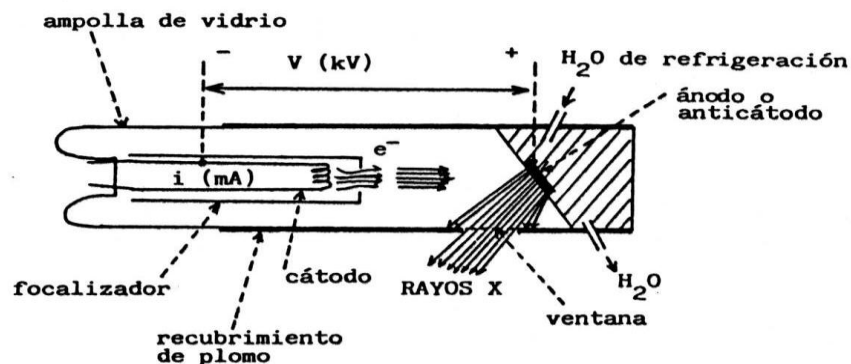


Fig. 29 Esquema de un tubo de rayos X de un cátodo incandescente.

El calentamiento del cátodo, normalmente un espiral de wolframio, se logra haciendo pasar una corriente eléctrica de intensidad i (10 – 60 mA). Si entre el filamento y el ánodo se aplica una diferencia de potencial de varios kV (10 – 60 kV), los electrones emitidos por el filamento incandescente son fuertemente acelerados hacia el ánodo, produciendo, en el choque con él, la emisión de rayos X en todas las direcciones.

La mayor parte de la energía cinética de los electrones se invierte en la producción de calor en el ánodo, y sólo una pequeña porción de la misma (menos del 1%) se invierte en la producción de rayos X. El considerable calor que se produce en el ánodo sería suficiente para fundirlo en un corto espacio de tiempo. Esto hace que sea necesario refrigerarlo, suele hacerse mediante una circulación forzada de agua, y además restringe mucho el tipo de materiales que se pueden utilizar como ánodo.

Debido al grave peligro que representa la radiación X, la ampolla de vidrio se encuentra recubierta por una envoltura de plomo que absorbe la radiación producida en la mayoría de las direcciones, saliendo ésta al exterior del tubo a través de una o más ventanas, realizadas con un material muy transparente a la radiación (normalmente berilio). El filamento que hace de cátodo suele estar rodeado de una pantalla metálica llamada focalizador, abierta sólo en la dirección de salida de los electrones hacia el ánodo y mantenida a potencial negativo con objeto de repeler los electrones que van en otras direcciones y dirigirlos hacia el ánodo.

El espectro de rayos X emitido por estos tubos, fig. 30, está constituido por radiaciones de distintas longitudes de onda que se extienden de forma continua en un amplio intervalo espectral (espectro continuo, no depende del elemento que forma el ánodo), y superpuestas a éstas aparecen unos máximos de intensidad que corresponden a las líneas características de rayos X del elemento que forma el ánodo (espectro característico).

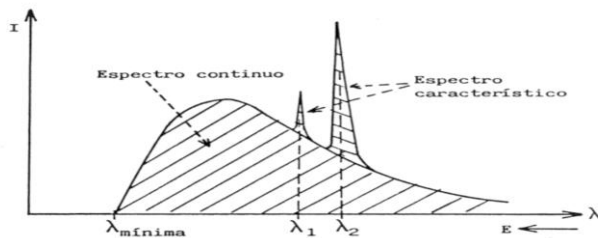


Fig. 30 Espectro de rayos X emitido por un tubo de rayos X.

La posición de la longitud de onda mínima sólo depende de la diferencia de potencial aplicada al tubo, mientras que su intensidad total sólo depende de la diferencia de potencial y de la intensidad de corriente aplicadas. Espectro característico: la posición de sus distintos máximos de intensidad ($\lambda_1, \lambda_2, \dots$) sólo dependen del elemento que forma el ánodo del tubo; su intensidad depende también de la diferencia de potencial y de la intensidad de corriente aplicadas.

Origen del espectro característico de rayos X

El proceso de producción del espectro característico, puede esquematizarse del modo siguiente, fig. 31:

Excitación: el choque de un electrón incidente (procedente del cátodo) con un electrón de las capas internas de un átomo (del elemento al que corresponde el ánodo), produce la expulsión de dicho electrón quedando el átomo en estado excitado.

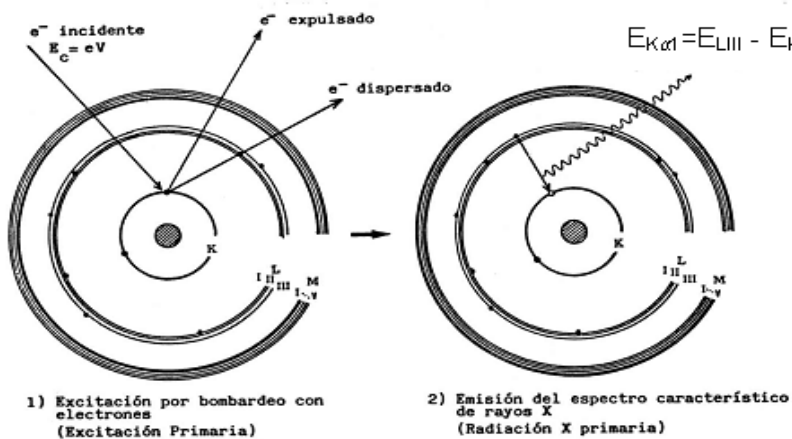


Fig. 31. Producción del espectro característico de rayos X

Emisión: este átomo en estado excitado tiende a volver inmediatamente a su estado fundamental, para lo cual se producen saltos de electrones de niveles más externos para cubrir el hueco producido. En este proceso hay un desprendimiento de energía, igual a la diferencia de energía entre los dos niveles en los que se produce el salto electrónico, en forma de radiación electromagnética correspondiente a la región de los rayos X. A esta excitación producida por el bombardeo de partículas se la denomina excitación primaria, y a la radiación así obtenida se la llama radiación X primaria. Al ser, las energías de los distintos niveles electrónicos características para cada tipo de átomos, la radiación X emitida será característica para cada elemento, y, en principio, no dependerá de la sustancia química en la que se encuentre, ya que, en general, estas radiaciones están originadas por transiciones entre los niveles electrónicos internos, cuyas energías no se ven afectadas por el tipo de enlace existente.

Dispersión de los rayos X. Técnicas

Un mecanismo responsable de la atenuación de la radiación X al incidir ésta sobre la materia es el de la dispersión, que consiste en que el fotón incidente es desviado de su dirección original de propagación con igual (dispersión elástica) o menor (dispersión inelástica) energía, por colisión con un electrón. En la dispersión elástica se basa el fenómeno de la difracción de rayos X por los cristales.

Los fenómenos de difracción se producen cada vez que la luz pasa a través de una estructura periódica que posee características que se repiten regularmente o cuando la luz es reflejada por una estructura de esta clase. Para que la difracción sea observable, la distancia que se repite en la estructura periódica debe ser aproximadamente igual a la longitud de onda de la luz utilizada.

Analicemos qué ocurre cuando los rayos X de longitud de onda λ inciden sobre dos planos de átomos paralelos de índices de Miller (hkl), como en la figura 32, y son difractados en un ángulo θ . Las ondas difractadas producirán intensidad

máxima en un detector si ambos llegan en fase al detector (con una cresta o con un valle), es decir si la diferencia entre las trayectorias de los rayos es un número entero de veces la longitud de onda de los rayos X empleados, $n\lambda$, donde n es un número entero. La figura 32 ilustra cómo puede derivarse la condición necesaria para obtener una intensidad difractada máxima. En dicha figura vemos que la diferencia del recorrido de las dos ondas es $2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta$, donde d_{hkl} es la distancia entre los dos planos de la familia con índices de Miller (hkl).

Así tenemos: $n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta$ para la condición que debe cumplirse a fin de obtener un máximo de intensidad difractada. A esta ecuación se la llama **ecuación de Bragg**. Luego si se representa la intensidad de radiación que llega al detector, frente al ángulo θ , aparecerá un pico cuando se cumpla la condición de Bragg, a dicha representación se la denomina diagrama de difracción o difractograma.

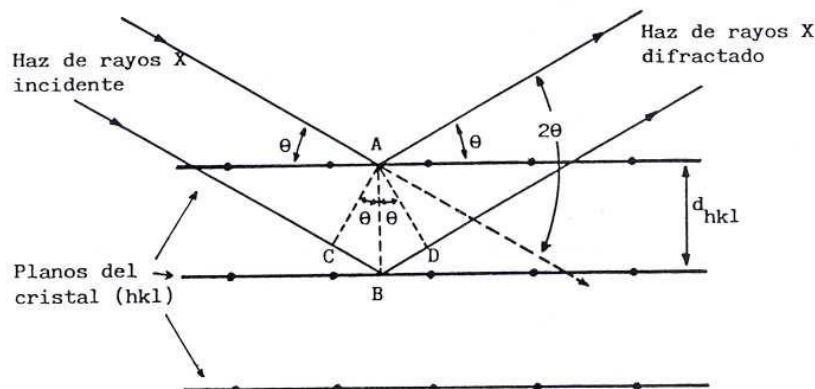


Fig. 32. Difracción de los rayos X por los planos de un cristal.

La dirección en la que sale el haz difractado forma también un ángulo θ con la superficie de la familia de planos que difractan, es decir, un ángulo 2θ con la dirección de incidencia del haz de rayos X. Además, la dirección del haz incidente y la dirección del haz difractado están contenidas en un plano que es perpendicular a la familia de planos que difractan.

Como en un cristal hay distintas familias de planos, con distintos espaciados, existirán también distintas direcciones de difracción. Al ser el conjunto de espaciados de un cristal característico para cada especie cristalina, si decíamos que no existen dos sustancias cristalinas que tengan un diagrama de difracción

idéntico. Se dice que el diagrama de difracción es como una huella dactilar de las sustancias cristalinas

En la obtención de la información que nos proporciona la difracción de rayos X pueden distinguirse dos aspectos claramente diferenciados y complementarios: por una parte, la geometría de las direcciones de difracción, que está condicionada únicamente por el tamaño y la forma de la celdilla unidad del cristal. Conociendo estas direcciones será posible averiguar el sistema cristalino y las dimensiones de la celdilla. El otro aspecto viene dado por las intensidades de estos rayos difractados, que están íntimamente relacionadas con la naturaleza de los átomos y con las posiciones que éstos ocupan en la red cristalina, de forma que su medida constituye un procedimiento para obtener información tridimensional acerca de la estructura interna del cristal.

Método del polvo policristalino.

Es el método más general y sus aplicaciones son muy variadas; puede citarse por ejemplo, la identificación de sustancias cristalinas, así como el análisis cuantitativo de éstas, el estudio de soluciones sólidas metálicas, estudio de texturas, determinación del tamaño de los cristalitas, determinación de coeficientes de dilatación térmica, estudios de compuestos y reacciones a alta y baja temperatura, etc.

Este método también es utilizado para aplicaciones de tipo más específicamente cristalográficas, como pueden ser la asignación de índices a las reflexiones y la determinación de los parámetros de celdilla, que en algunos casos sencillos conducen a la resolución de la estructura cristalina. Los rayos X de una sola longitud de onda chocan con una muestra constituida por un polvo o agregado policristalino. Esta muestra debe estar integrada por un número muy elevado de pequeñísimos fragmentos cristalinos idealmente desorientados al azar unos respecto a otros, de forma tal que no exista ningún tipo de correlación en la orientación. La muestra se sitúa sobre una plataforma giratoria. Se detecta la

radiación difractada por la ionización que ella produce en la cámara. Cuando se coloca la muestra a un ángulo arbitrario con respecto al rayo X incidente, muy poca radiación difractada alcanza el detector, ya que es posible que a este ángulo no haya plano de la red cristalográfica que satisfaga la condición de Bragg para que haya una intensidad difractada máxima. Sin embargo, a medida que se hace rotar la muestra, algunos grupos de planos eventualmente llegan a estar alineados a un ángulo θ que satisface la ecuación de Bragg, y una señal fuerte aparece en el detector, fig. 33. A medida que se va rotando la muestra, esta señal desaparece, pero a otro ángulo θ' puede aparecer otra señal de difracción cuando una nueva serie de planos de la red satisfaga la ecuación de Bragg. Como muestra la red de la figura 32, hay muchas series de planos paralelos en una malla, y así la radiación difractada se observa desde muchos ángulos.

Sin embargo, sólo los planos de la red que contienen un gran número de átomos reflejarán los rayos X apreciablemente, por lo cual en la práctica se observa solamente la difracción de los planos reticulares más importantes.

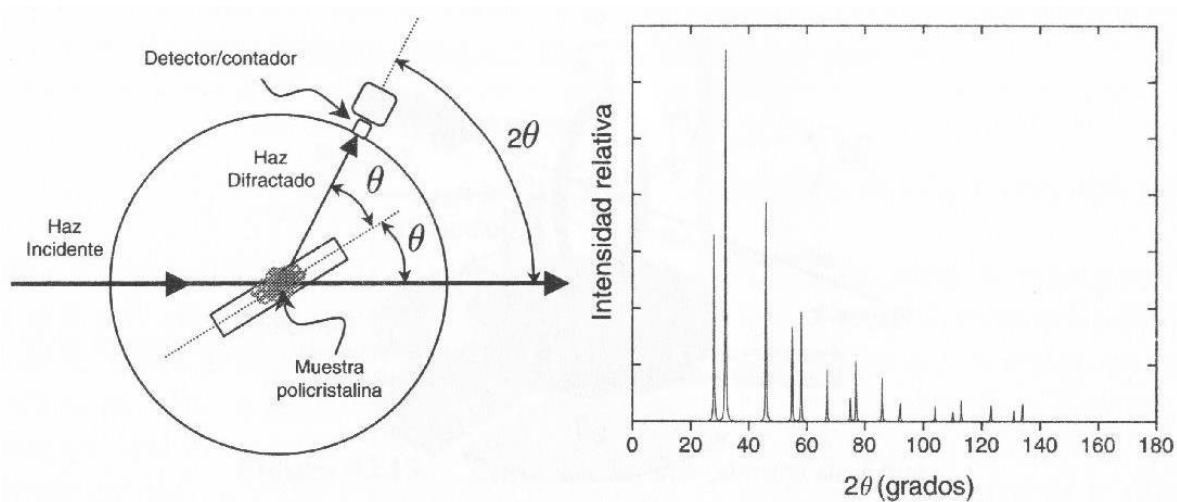


Fig. 33. Diagrama esquemático de difractómetro y difractograma de AgCl de una muestra de cobre.

B) RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

La espectroscopia de RMN fue desarrollada a finales de los años cuarenta para estudiar los núcleos atómicos. En 1951, los químicos descubrieron que la espectroscopia de resonancia magnética nuclear podía ser utilizada para determinar las estructuras de los compuestos orgánicos. Esta técnica espectroscópica puede utilizarse sólo para estudiar núcleos atómicos con un número impar de protones o neutrones (o de ambos). Esta situación se da en los átomos de ^1H , ^{13}C , ^{19}F y ^{31}P . Este tipo de núcleos son magnéticamente activos, es decir poseen espín, igual que los electrones, ya que los núcleos poseen carga positiva y poseen un movimiento de rotación sobre un eje que hace que se comporten como si fueran pequeños imanes.

En ausencia de campo magnético, los espines nucleares se orientan al azar. Sin embargo cuando una muestra se coloca en un campo magnético, tal y como se muestra en la figura 34, los núcleos con espín positivo se orientan en la misma dirección del campo, en un estado de mínima energía denominado estado de espín α , mientras que los núcleos con espín negativo se orientan en dirección opuesta a la del campo magnético, en un estado de mayor energía denominado estado de espín β .

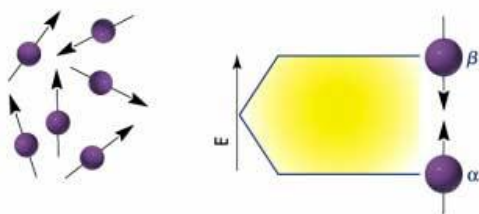


Fig. 34. Estados de espín ante campo magnético.

Existen más núcleos en el estado de espín α que en el β pero aunque la diferencia de población no es enorme sí que es suficiente para establecer las bases de la espectroscopia de RMN.

La diferencia de energía entre los dos estados de espín α y β , depende de la fuerza del campo magnético aplicado H_0 . Cuanto mayor sea el campo magnético, mayor diferencia energética habrá entre los dos estados de espín. En la siguiente gráfica, fig. 35, se representa el aumento de la diferencia energética entre los estados de espín con el aumento de la fuerza del campo magnético.

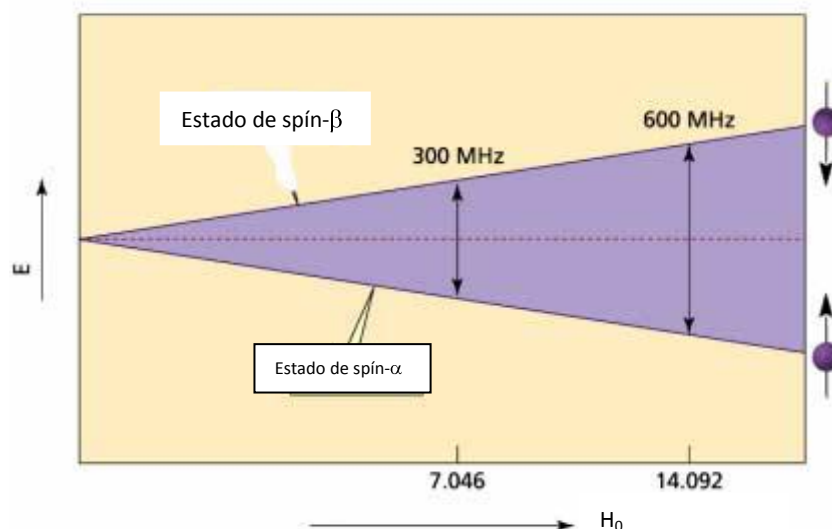


Fig. 35. Gráfica Energía vs. Campo magnético

Cuando una muestra que contiene un compuesto orgánico es irradiada brevemente por un pulso intenso de radiación, los núcleos en el estado de espín α son promovidos al estado de espín β . Esta radiación se encuentra en la región de las radiofrecuencias (rf) del espectro electromagnético por eso se le denomina radiación rf. Cuando los núcleos vuelven a su estado inicial emiten señales cuya frecuencia depende de la diferencia de energía (ΔE) entre los estados de espín α y β . El espectrómetro de RMN detecta estas señales y las registra como una gráfica de frecuencias frente a intensidad, que es el llamado espectro de RMN. El término resonancia magnética nuclear procede del hecho de que los núcleos están en resonancia con la radiofrecuencia o la radiación rf. Es decir, los núcleos pasan de un estado de espín a otro como respuesta a la radiación rf a la que son sometidos. La siguiente ecuación muestra la dependencia entre la frecuencia de la señal y la fuerza del campo magnético H_0 (medida en Teslas, T).

$$\Delta E = h\nu = \frac{h\gamma}{2\pi} H_0 \quad \text{donde } \gamma = \text{radio giromagnético}$$

El valor del radio giromagnético depende del tipo de núcleo que se está irradiando; en el caso del ^1H es de $2.675 \times 10^8 \text{ T}^{-1}\text{s}^{-1}$. Si espectrómetro de RMN posee un imán potente, éste debe trabajar a una mayor frecuencia puesto que el campo magnético es proporcional a dicha frecuencia. Así por ejemplo, un campo magnético de 14.092 T requiere una frecuencia de trabajo de 600 MHz. Hoy en día los espectrómetros de RMN trabajan a 200,300, 400, 500 y 600 MHz.

Espectrómetro de resonancia magnética nuclear.

A continuación, se muestra de forma esquemática los principales componentes de un equipo para medidas de resonancia magnética nuclear.

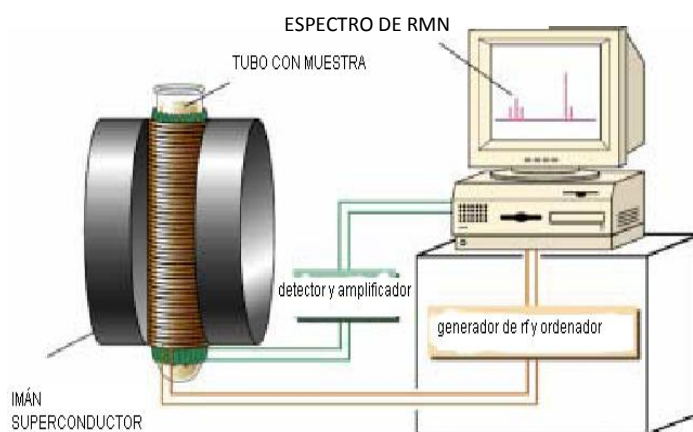


Fig. 36. Espectrómetro de RMN

Para obtener un espectro de RMN, se coloca una pequeña cantidad del compuesto orgánico disuelto en medio mililitro de disolvente en un tubo de vidrio largo que se sitúa dentro del campo magnético del aparato. El tubo con la muestra se hace girar alrededor de su eje vertical.

En los aparatos modernos el campo magnético se mantiene constante mientras un breve pulso de radiación rf excita a todos los núcleos simultáneamente. Como el corto pulso de radiofrecuencia cubre un amplio rango de frecuencias los protones individualmente absorben la radiación de frecuencia necesaria para entrar en resonancia (cambiar de estado de espín). A medida que dichos núcleos vuelven a su posición inicial emiten una radiación de frecuencia igual a la diferencia de

energía entre estados de espín. La intensidad de esta frecuencia disminuye con el tiempo a medida que todos los núcleos vuelven a su estado inicial. Un ordenador recoge la intensidad respecto al tiempo y convierte dichos datos en intensidad respecto a frecuencia, esto es lo que se conoce con el nombre de transformada de Fourier (FT-RMN). Un espectro FT-RMN puede registrarse en 2 segundos utilizando menos de 5 mg de muestra.

Resonancia Magnética Nuclear de ^1H

En cualquier molécula la nube electrónica que existe alrededor de cada núcleo actúa como una corriente eléctrica en movimiento que, como respuesta al campo magnético externo, genera una pequeña corriente inducida que se opone a dicho campo. El resultado de este hecho es que el campo magnético que realmente llega al núcleo es más débil que el campo externo, por tanto, se dice que el núcleo está protegido o apantallado. Este **apantallamiento** es muy importante desde el punto de vista experimental ya que el campo magnético efectivo (H_{ef}) que siente un protón dentro de una molécula es siempre menor que el campo externo, y por lo tanto, para que el núcleo entre en resonancia dicho campo externo debe ser mayor. Si todos los protones (^1H) de una molécula orgánica estuvieran apantallados de igual forma, todos entrarían en resonancia con la misma combinación de frecuencia y campo magnético. Sin embargo, los protones se hallan dentro de entornos electrónicos diferentes y, por tanto, se encuentran diferentemente protegidos o apantallados.

Por lo general, los efectos de protección, o apantallamiento, de las nubes electrónicas que rodean a cada protón son diferentes, lo que provoca diferentes frecuencias de emisión. El resultado es un espectro de diversas frecuencias donde cada conjunto de núcleos específicos da origen a una señal única de RMN. Así pues, un espectro de RMN es una gráfica de la intensidad de señal en función de la frecuencia de la energía electromagnética que liberan los diversos núcleos de una muestra.

Las variaciones en las frecuencias de absorción de resonancia magnética nuclear, que tienen lugar debido al distinto apantallamiento de los núcleos, reciben el nombre de **desplazamientos químicos** (unidades δ ó ppm).

En la práctica es difícil medir el campo magnético al que un protón absorbe con suficiente exactitud para distinguir protones individuales ya que las absorciones sólo varían en unas pocas milésimas. Un método más exacto para expresar desplazamientos químicos es determinar el valor respecto a un compuesto de referencia que se añade a la muestra. La diferencia en la intensidad del campo magnético necesario para la resonancia de los protones de la muestra y de los protones de referencia se puede medir, ahora sí, con mucha exactitud.





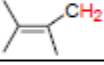







$$\delta \text{ (ppm)} = \frac{v_{\text{muestra}} - v_{\text{referencia}}}{v_{\text{referencia}}} \times 10^6$$

El compuesto de referencia más común en resonancia magnética nuclear es el tetrametilsilano (TMS, $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$). Como el silicio es menos electronegativo que el carbono, los grupos metilo del TMS son relativamente ricos en electrones, es decir, sus protones están fuertemente apantallados. Como consecuencia de este apantallamiento, estos protones absorben a una intensidad de campo mayor que el resto de protones enlazados al carbono o a otros elementos, de manera que casi todas las señales de resonancia magnética nuclear aparecen a campos más bajos (hacia la izquierda de la señal del TMS). Además todos los protones del TMS absorben con el mismo desplazamiento químico dando una única absorción intensa.

La escala más común de desplazamiento químico es la escala δ (delta) en la que la absorción del tetrametilsilano (TMS) se define como 0.00 δ . La mayor parte de los protones absorben a campos menores que el TMS, de modo que la escala aumenta hacia los campos menores. La mayoría de las señales de protones (^1H) varían entre 0 y 12 δ , mientras que las señales del ^{13}C varían del 0 a 250 δ .

Como el desplazamiento químico de un protón está determinado por su entorno se han construido tablas con valores representativos:

TABLA 4. Desplazamiento químico de 1H

tipo de protón	Despl.químico (δ)	tipo de protón	Despl.químico (δ)
$-CH_3$	0.7-1.3		9.5-10.0
$-CH_2-$	1.2-1.4		10.0-12.0
	1.4-1.7		1.0-6.0
	1.5-2.5		3.3-4.0
	2.1-2.6		1.5-4.0
$-C\equiv C-H$	2.5-3.1		3.0-4.0
$Ar-H$	6.0-9.0		2.5-4.0
	4.5-6.5		2.0-4.0

C) ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

La interacción entre las moléculas y la radiación electromagnética con longitud $\lambda > 800$ nm es la base de la espectroscopía infrarroja. Cuando una molécula absorbe energía de la radiación infrarroja o microondas ve alterado su estado dinámico: la molécula vibra cuando absorbe radiación infrarroja y rota si se trata de radiación microondas.

La región infrarroja del espectro electromagnético se extiende entre la zona del visible y la de las microondas, figura 37.

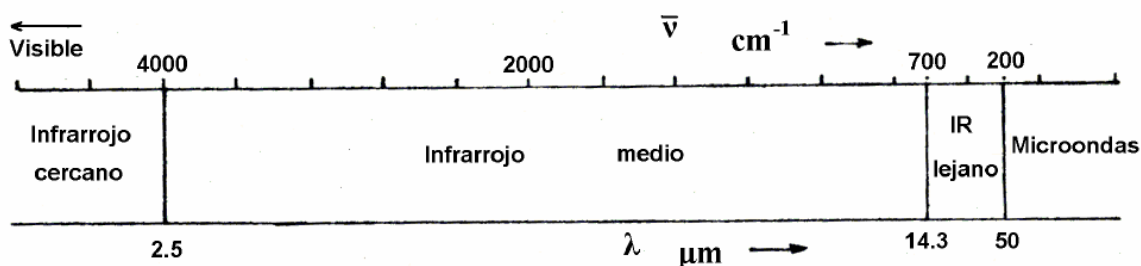


Fig. 37 Región infrarroja del espectro electromagnético.

La sección de mayor utilidad práctica de la extensa región IR es la que se extiende entre 4000 y 650 cm^{-1} denominada región infrarroja media. La utilización de la región IR lejana, entre 650 y 200 cm^{-1} , se ha ampliado considerablemente en los últimos decenios, sobre todo para el estudio de compuestos órgano-metálicos o inorgánicos (átomos pesados, enlaces débiles). La región IR cercana, entre 12500 y 4000 cm^{-1} , accesible a la óptica de cuarzo, donde se presentan las bandas armónicas, ha sido utilizada para determinaciones cuantitativas.

Una molécula relativamente sencilla puede dar lugar a un espectro de absorción IR muy complejo. El espectro IR caracteriza a una estructura molecular, es decir, dos moléculas diferentes deben mostrar espectros IR diferentes (a excepción de los isómeros ópticos). Esta propiedad ha sido utilizada ampliamente en la caracterización de compuestos orgánicos. La existencia de extensas bases de datos de espectros infrarrojos permite el uso de esta técnica acoplada a sistemas

cromatográficos en la identificación y determinación rápida de componentes de mezclas orgánicas.

Aunque el espectro infrarrojo caracteriza a cada compuesto, se encuentra que ciertas agrupaciones atómicas dan lugar siempre a bandas en un determinado intervalo de frecuencias, independiente de la naturaleza del resto de la molécula. La existencia de estas bandas, características de grupos funcionales, permite una amplia utilización de la espectroscopia infrarroja en la determinación estructural.

Cualquier pequeña oscilación de los enlaces de una molécula poliatómica se puede describir como una combinación de los modos normales de vibración. Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: de tensión y de flexión. Las vibraciones de tensión son cambios en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión están originadas por cambios en el ángulo que forman dos enlaces. En la figura 38 se representan los diferentes tipos de vibraciones moleculares.



Fig. 38 Tipos de vibraciones moleculares

Espectrofotómetro FTIR

La figura 39 representa un esquema del camino óptico de un espectrofotómetro FTIR. Un generador de IR (un material cerámico) produce un haz infrarrojo policromático que se separa en dos haces al 50% al pasar por un separador. Uno de los haces hijo se refleja en un espejo inmóvil mientras que el segundo haz hijo se refleja en un espejo móvil y recorre así una distancia Δx . Una vez reflejados, ambos haces hijo se superponen e inciden sobre la muestra que absorbe parte de la radiación IR. La intensidad del haz transmitido se registra con un detector de IR (material piroeléctrico).

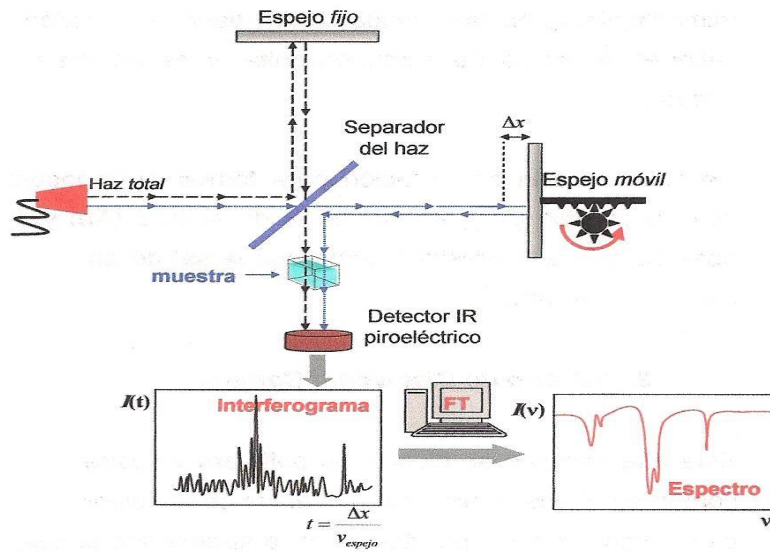


Fig. 39 Esquema espectrofotómetro FTIR

El conjunto del camino óptico del espectrofotómetro recibe el nombre de interferómetro. Y es que en el tiempo que dura un experimento (unos 200 ms), el espejo móvil recorre unos 0.50-2.0 cm, de modo que la intensidad total del haz transmitido fluctúa ampliamente según se dé interferencia constructiva o destructiva de los haces hijo. La curva resultante de intensidades frente a tiempo $I(t)$ es el interferograma de la muestra. El interferograma debe contener toda la información de la radiación absorbida por la muestra para todas las frecuencias del haz inicial. Ahora bien, el espectro IR sería la curva $I(\nu)$, es decir la intensidad transmitida en función de la frecuencia. Afortunadamente, el interferograma puede transformarse en el espectro mediante una compleja operación matemática, la transformada de Fourier. Sin entrar en detalles, debemos advertir que la Transformada de Fourier requiere de una considerable cantidad de memoria y potencia de cálculo por lo que todos los espectrofotómetros FTIR incorporan un ordenador.

D) CROMATOGRAFÍA DE PERMEACIÓN EN GEL

Se denomina también cromatografía de exclusión o filtración en gel. Es una clase de cromatografía sólido-líquido que permite la separación de moléculas en función de su tamaño.

En este tipo de cromatografía la fase estacionaria es un gel, que se introduce en una columna como soporte cromatográfico. El gel está constituido por partículas esféricas que tienen poros de un determinado tamaño. Las moléculas de pequeño tamaño se introducen a través de los poros de las partículas del gel y por ello son retardadas en su paso por la columna. Las moléculas grandes no entran en los poros de las partículas del gel y por ello eluyen rápidamente en lo que se denomina “volumen vacío” de la columna, se dice que son excluidos del gel. De esta forma, las moléculas se separan en función de su tamaño, eluyendo en orden decreciente de peso molecular.

Para GPC se definen los siguientes parámetros:

Intervalo de fraccionamiento de un determinado tipo de gel son los valores extremos (máximo y mínimo) de pesos moleculares entre los cuales el gel tiene capacidad de separar.

Volumen de elución es el volumen necesario para eluir un compuesto de una columna.

Volumen de exclusión de la columna es el volumen al que eluyen las moléculas de tamaño superior al intervalo de fraccionamiento del gel.

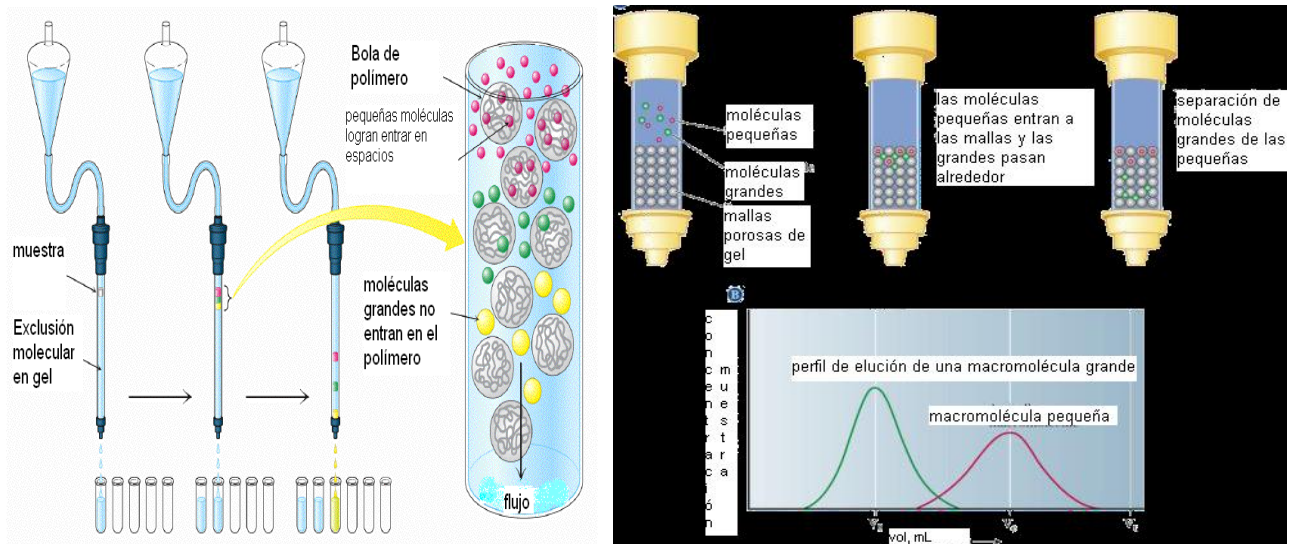


Fig. 40 Cromatografía de columna en GPC

Actualmente, la cromatografía de permeación en gel, es la técnica más utilizada para la separación de las moléculas de una muestra polimérica en función del tamaño molecular. La fig. 40 representa un esquema de la consecuencia de la diferente penetración de las macromoléculas a través de los poros de un gel dispuesto en el interior de una columna cromatográfica. Los materiales de relleno son principalmente poliestireno poroso (entrecruzado e hinchado) y vidrio poroso.

E) ANÁLISIS TÉRMICO

La definición generalmente aceptada de análisis térmico abarca al grupo de técnicas en las que se mide una propiedad física de un sistema (sustancia o un material) en función de la temperatura mientras se le somete a un programa de temperatura controlado. Se pueden distinguir más de una docena de métodos térmicos que difieren en las propiedades medidas y en los programas de temperatura.

Los efectos del calor sobre los materiales pueden ser varios y producir cambios en muchas de sus propiedades. En el análisis térmico, los cambios de peso configuran la base de la termogravimetría (TG), mientras que la medida de los cambios de energía constituye la base del análisis térmico diferencial (ATD) y de la calorimetría diferencial de barrido (DSC). Así por ejemplo, la termogravimetría nos dice la cantidad y el momento en que una muestra pierde o gana peso, mientras que el ATD y el DSC nos dice si una reacción o cambio físico es endotérmico o exotérmico, y a menudo es capaz de medir la variación de calor. Estas técnicas se pueden aplicar al estudio de casi cualquier sustancia; sin embargo, existe otra serie de propiedades que también pueden ser medidas aunque las técnicas a las que dan lugar sean de aplicación más limitada. Por ejemplo, el análisis termomecánico (TMA), mide los cambios en las dimensiones de un material en función de la temperatura.

Análisis termogravimétrico

En un análisis termogravimétrico se registra, de manera continua, la masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada, o bien en función de la temperatura, o en función del tiempo. En el primer caso, experimento dinámico, la temperatura de la muestra va aumentando de manera controlada normalmente de forma lineal con el tiempo, y el segundo, es un experimento isotérmico. La

representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo o de la temperatura se denomina termograma o curva de descomposición térmica. Existen otros tipos de análisis denominados de termogravimetría diferencial donde se registra la variación de masa con respecto a la temperatura o al tiempo dependiendo de que el experimento sea dinámico o isotérmico respectivamente. En la figura 41 se representan estos dos tipos de termograma.

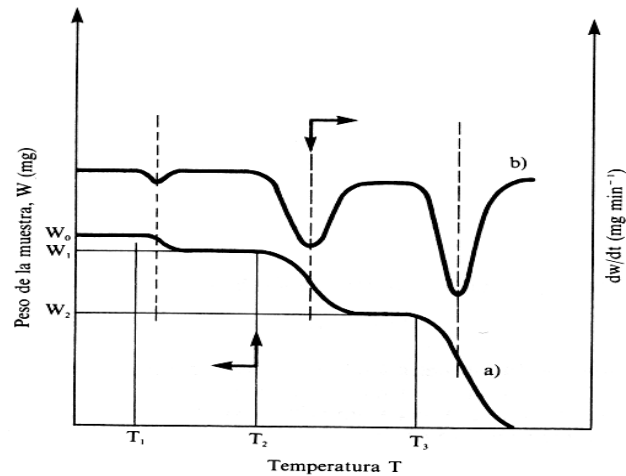


Fig. 41. Termogramas: diferencial (curva superior, eje derecho) y convencional (curva inferior, eje izquierdo).

Los instrumentos comerciales modernos empleados en termogravimetría constan de: i) una balanza analítica sensible; ii) un horno; iii) un sistema de gas de purga para proporcionar una atmósfera inerte o algunas veces reactiva y iv) un microprocesador/microordenador para el control del instrumento, la adquisición y la visualización de datos, fig. 42.

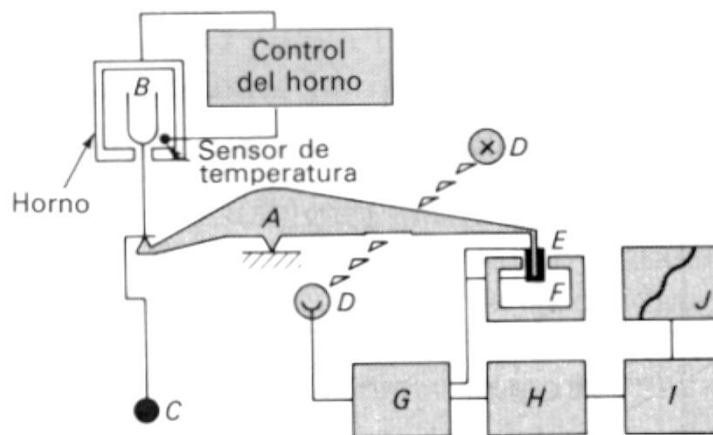


Fig. 42 Esquema de un diseño de termobalanza: A) brazo; B) copa y soporte de muestra; C) contador de peso; D) lámpara y fotodiodos; E) bobina; F) imán; G) control del amplificador; H) calculador de tara; I) amplificador; J) registro.

Análisis termomecánico

En esta técnica la variable que se mide es el cambio en las dimensiones de una probeta sometida a una fuerza de extensión o compresión en función de la temperatura, fig. 43.

Un cabezal de cuarzo se apoya o sujeta sobre la parte superior de la muestra a estudiar, este cabezal se continúa mediante una varilla que penetra a través del cuerpo de un transductor lineal de desplazamiento, para medir los cambios en las dimensiones de la probeta. En la parte superior de todo este sistema se aplica una determinada fuerza o carga.

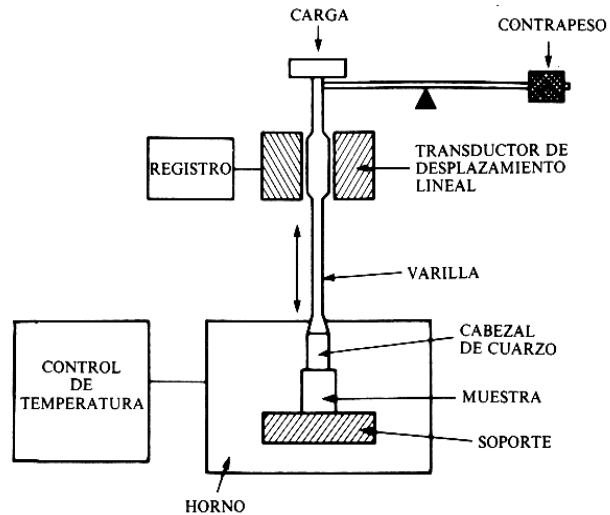


Fig. 43 Esquema del aparato en TMA

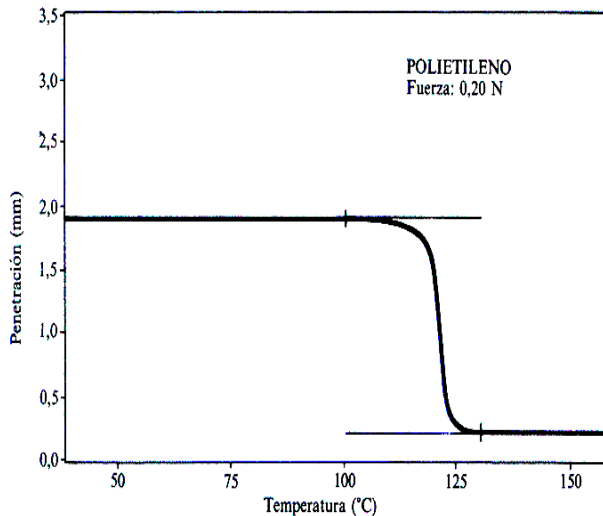


Fig. 44 Curva de penetración del cabezal de cuarzo con la temperatura obtenida mediante un experimento mediante análisis termomecánico de polietileno.

La parte inferior del montaje, que contiene la probeta, está recubierta por un horno para controlar y medir la temperatura.

La carga aplicada puede hacerse manualmente, colocando pesas apropiadas, o se puede realizar de forma automática. La figura 44 muestra un ejemplo de la gráfica obtenida en la técnica.

F) PROPIEDADES MECÁNICAS

Muchos materiales cuando están en servicio están sujetos a fuerzas o cargas. En tales condiciones es necesario conocer las características del material para diseñar el instrumento donde va a usarse de tal forma que los esfuerzos a los que vaya a estar sometido no sean excesivos y el material no se fracture. El comportamiento mecánico de un material es el reflejo de la relación entre su respuesta o deformación ante una fuerza o carga aplicada.

Esfuerzo y deformación

Su definición se hace estableciendo previamente la forma y tamaño del material en estudio, con la intención de hacer estas magnitudes independientes de las dimensiones de dicho material y que, por tanto, estén asociadas a las características intrínsecas del material.

Sobre un determinado sólido se pueden aplicar dos tipos de fuerzas. Por una parte, la gravedad o las fuerzas de inercia, que inciden directamente sobre todas las partículas que constituyen el material. Por otra, las fuerzas superficiales o de contacto que actúan desde el exterior sobre la superficie del sólido, siendo su efecto transmitido al resto de las partículas constituyentes a través de los enlaces atómicos y moleculares.

Consideremos una barra de material de longitud inicial l_0 , en un **experimento de tracción**, en el que es estirada mediante la aplicación de una fuerza F , sobre una de sus caras, de sección A , fig. 45. Se define el esfuerzo σ aplicado mediante la expresión: $\sigma = \frac{F}{A}$

La aplicación del esfuerzo anterior hará que la longitud del material se incremente una cierta cantidad, Δl .

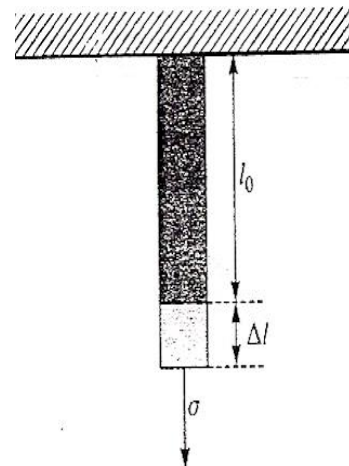


Fig. 45 Ensayo de tracción

La deformación unitaria que sufre el material está definida como:

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0}$$

Cuando se realizan experimentos de tracción, las magnitudes de deformación y esfuerzo no son independientes, sino que existe dicho factor conocido como el módulo de Young, E, o módulo de elasticidad, y a la expresión que vincula esfuerzo y deformación unitaria se le denomina ley de Hooke:

$$E = \frac{\text{Esfuerzo}}{\text{Deformación unitaria}}$$

El módulo de Young, al menos a bajas deformaciones, nos da información acerca de cómo se comporta el material ante una carga estática externa. Por otra parte, en esta aproximación se supone que las pequeñas modificaciones que sufre el sólido son recuperables, es decir, el material se comporta de forma elástica y por tanto, cuando cesa el esfuerzo, el material recupera su forma inicial devolviendo la energía que le fue suministrada.

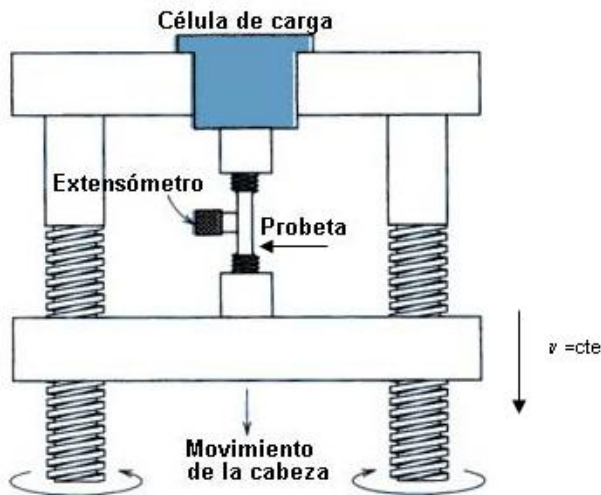


Fig. 46 Máquina de ensayos mecánicos.

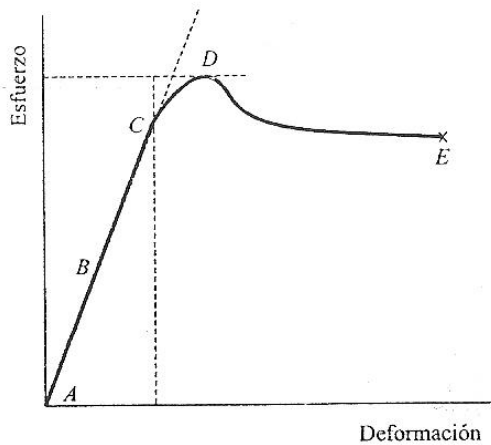
Como se mencionó antes, el ensayo de tracción consiste de una probeta, con sus extremos sujetos por las mordazas de la máquina de ensayos, fig. 46. La máquina está diseñada de forma que pueda alargar la probeta a una velocidad constante, v , mientras se mide la carga instantánea aplicada y la deformación resultante. Si tomamos en cuenta las dimensiones originales

de la probeta es sencillo obtener la denominada curva esfuerzo-deformación. El ensayo dura un cierto tiempo, que lógicamente depende de la velocidad de deformación, y es destructivo, ya que habitualmente la muestra se deforma por encima de su límite de elasticidad y a menudo el ensayo se lleva hasta la ruptura.

Del estudio de las curvas esfuerzo-deformación se puede obtener una serie de parámetros de especial importancia en la caracterización mecánica de cada polímero. En la fig. 47 se resumen esquemáticamente algunas de ellos.

El *módulo de Young*, E , es característico de la zona de respuesta lineal y se determina a través de la pendiente de la curva en la zona inicial (entre los puntos A y B en la figura).

El *límite de proporcionalidad*, C, marca el punto en el que la respuesta no se ajusta a una línea recta, es decir, deja de verificar la ley de Hooke.



En el comportamiento mecánico de los polímeros semicristalinos por encima de la T_g aparece un punto de la curva para el que el esfuerzo alcanza un valor máximo; a dicho punto se le llama *punto de fluencia*, D, y se caracteriza por los valores del esfuerzo y de la deformación en dicho punto, esfuerzo de fluencia y deformación de fluencia.

Fig. 47 Parámetros de curva esfuerzo-deformación.

La importancia técnica de este punto en el diseño de piezas es fácilmente comprensible si se tiene en cuenta que a partir de él el material se sigue deformando manteniendo el esfuerzo constante. Así pues, el punto de fluencia está relacionado con el máximo esfuerzo en tracción a que un material puede ser sometido. A partir de este valor de la deformación aparece la denominada deformación plástica, estado de deformación que no se recupera cuando cesa el esfuerzo.

El momento en el que la pieza se rompe determina el denominado punto de rotura, E. Al esfuerzo al que se da dicha rotura se le denomina esfuerzo de ruptura y a la correspondiente deformación se le llama elongación de ruptura²⁸.

Los ensayos esfuerzo-deformación también suministran una manera rápida y relativamente sencilla de clasificar los materiales poliméricos en términos de su respuesta mecánica, fig. 48.

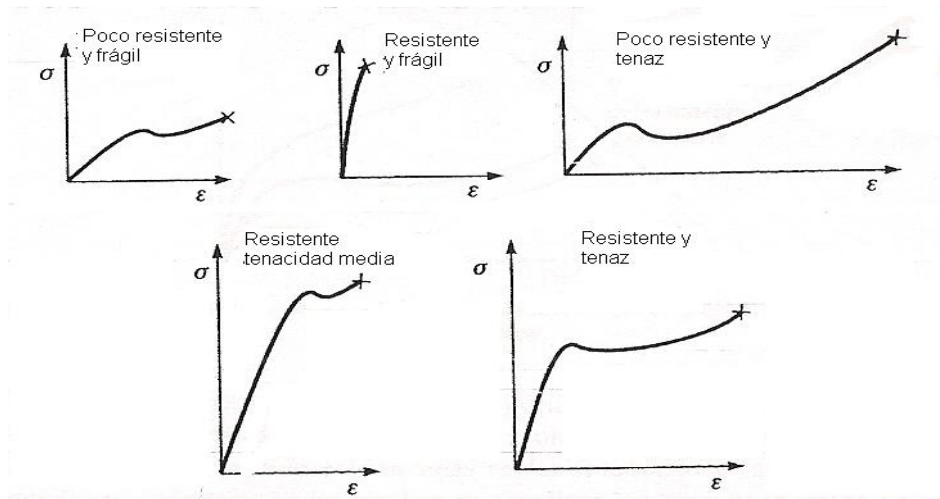


Fig. 48 Clasificación de los polímeros en términos de su comportamiento mecánico.

G) MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

Hoy en día la *Microscopía Electrónica* es una poderosa herramienta que permite la caracterización de materiales utilizando para ello un haz de electrones de alta energía que interactúa con la muestra.

El fundamento de la microscopía electrónica de transmisión, TEM, se basa en los electrones difractados que al pasar a través de la muestra generan un difractograma que puede ser transformado directamente en imagen mediante lentes magnéticas que es la proyección de la estructura cristalina a lo largo de la dirección de los electrones. Tanto el difractograma de electrones como la imagen reconstruida se pueden proyectar en una pantalla. El esquema se muestra en la figura 49. Difractogramas de monocristal, microcristal, fotografías de precesión de R-X, se pueden obtener orientando los microcristales de pequeño espesor ($< 1\ \mu\text{m}$).

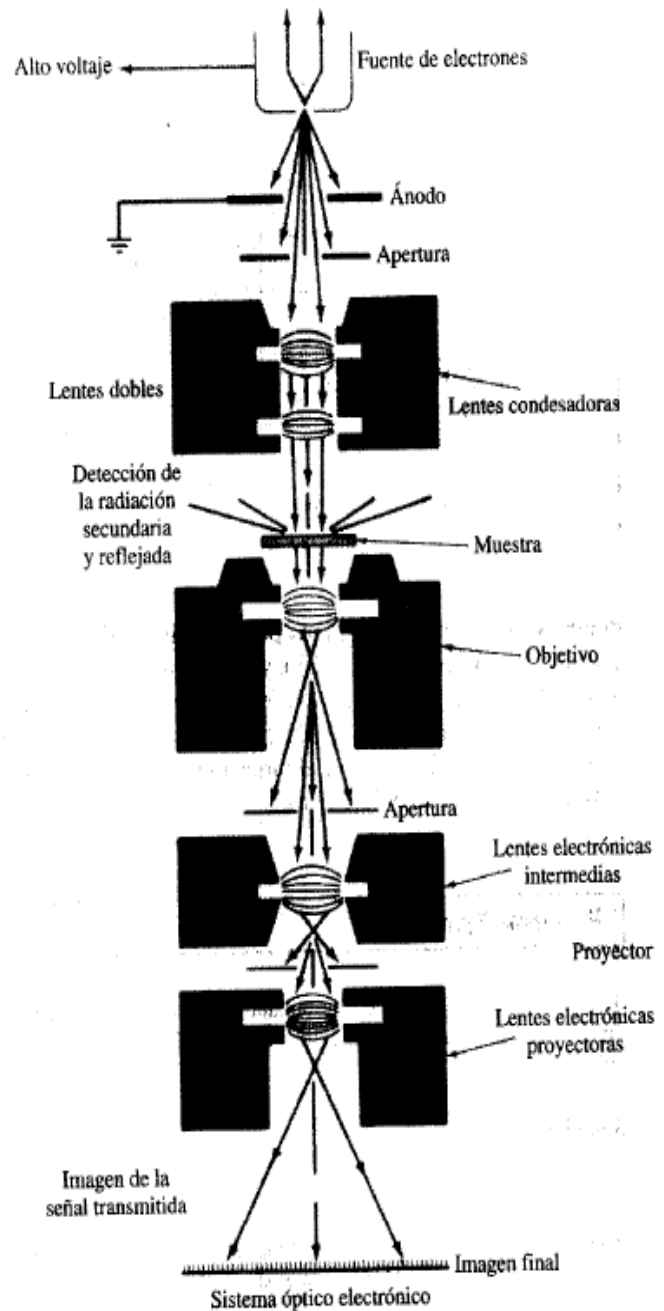


Fig. 49 Esquema de un microscopio electrónico de transmisión.

Uno puede seleccionar un microcristal de la muestra y obtener el difractograma de ese microcristal embebido dentro de la muestra lo cual es una ventaja al estudiar muestras polifásicas ya que la difracción de neutrones y de R-X no permiten seleccionar la fase deseada sino que siempre se obtiene la superposición de los difractogramas de todas las fases presentes en la muestra.

El poder de resolución depende de la longitud de onda y de la calidad de las lentes del objetivo (la que producen la primera imagen) siendo $d_{\min} \propto C_s^{1/3} \lambda^{2/3}$, donde d_{\min} es el diámetro mínimo de apertura, C_s es el coeficiente de aberración esférica de las lentes del objetivo y λ es la longitud de onda del haz de electrones. En las mejores condiciones con aparatos buenos se puede obtener una resolución de aproximadamente 1.5 Å.

Las imágenes se pueden producir a partir de los electrones difractados (imágenes de campo oscuro) o a partir de los electrones directos que han atravesado la muestra sin interacción (imágenes de campo claro/brillante). Hay que tener en cuenta el espesor de la muestra y de las condiciones de focalización. Microcristales muy delgados son los ideales (espesor < 500 Å) y se deben tomar varias fotos con diferentes condiciones de focalización. Las imágenes se pueden comparar con las generadas/calculadas a partir de una estructura modelo y de unas condiciones de focalización determinadas. La imagen viene dominada por la presencia de átomos pesados ya que el factor de dispersión de los electrones varía mucho con el número atómico. También es importante recordar que la imagen que se graba es la proyección de la estructura a lo largo de la dirección del haz lo que conlleva problemas a la hora de la interpretación de las imágenes. No hay una forma directa de reconstruir la estructura tridimensional de un material a partir de una proyección determinada a lo largo de un eje. Por esto, los métodos para obtener las estructuras de compuestos a partir de imágenes TEM se basan en la comparación entre las imágenes observadas y las calculadas mediante un modelo estructural, para unos tamaños/espesores de cristal y condiciones de focalización dadas.

Se debe partir de un modelo estructural bastante aproximado y la optimización de las coordenadas atómicas dan errores mucho mayores que los métodos basados en difracción de R-X y de neutrones. El contraste que se observa en la microfotografía TEM se debe a las diferencias en el potencial electrostático en el cristal. Otra limitación de la técnica TEM es que muchos materiales no sobreviven a las condiciones que existen en la cámara del microscópico: a) alto vacío y b) impacto de electrones acelerados. Muchas muestras se transforman ya que pueden perder el agua de hidratación o las moléculas orgánicas se pueden volatilizar o reaccionar. Sin embargo, esta técnica tiene una ventaja fundamental ya que permite mostrar los defectos en los materiales lo que es muy difícil de estudiar con otras técnicas²⁸.

V. PARTE EXPERIMENTAL

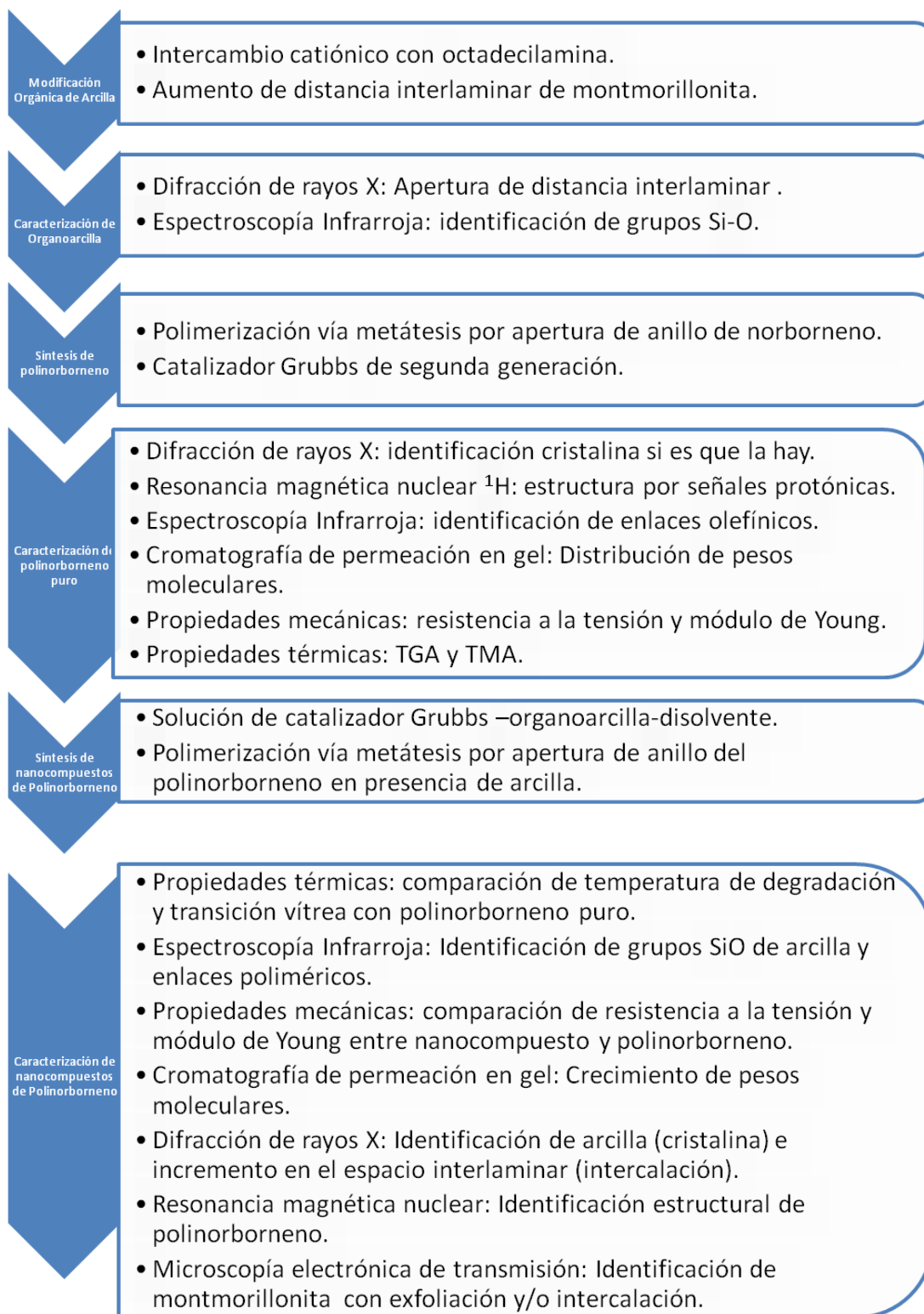
MATERIALES

Para poder realizar el presente trabajo se utilizaron los siguientes reactivos: El tolueno (cód. 9460-03) y el 1,2-dicloroetano (cód. 9140-03), de J.T. Bayer, se secaron con CaH_2 y se destilaron. El cloroformo (cód. 9180-03) y el metanol (cód. 9014-029) de J.T. Bayer, se utilizaron sin purificación alguna. El norbornileno (cód. N3,240-7), y el catalizador se usaron tal y como se recibieron de Aldrich. La montmorillonita PGN pura se obtuvo de Nanocor y se modificó con octadecilamina. Tanto la arcilla como la amina se utilizaron tal y como se recibieron de los proveedores.

EQUIPO

- Difracción de Rayos X: Siemens Diffractometer D5000.
- Resonancia Magnética Nuclear: Varian modelo Unity 300 y Bruker modelo Avance 400.
- Espectroscopía de Infrarrojo: espectrofotómetro de infrarrojo FT-IR Nicolet modelo 510P.
- Análisis Termomecánico: TA Instrument modelo 2940.
- Análisis Termogravimétrico: Du Pont modelo 951.
- Cromatografía de Permeación en Gel: Waters modelo 510C.
- Pruebas Mecánicas: equipo universal marca Instron modelo 5500 R.
- Microscopía Electrónica de Transmisión: Jeol 100-CX.

DISEÑO EXPERIMENTAL



PROCEDIMIENTO

A) PREPARACIÓN DE ARCILLA MODIFICADA CON OCTADECILAMINA

La organomontmorillonita se sintetizó por una reacción de intercambio catiónico con octadecilamina, ODA, en solución acuosa. Se tomaron 5 g de montmorillonita y 1.12 g de la amina. La reacción se llevó a cabo con agitación y temperatura constante de 80°C. A continuación se lavó varias veces con abundante agua, se secó durante 24 horas en un horno de vacío y se almacenó para su análisis por rayos X.

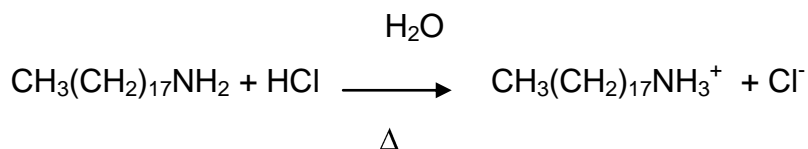
Para modificar la NaMMT con octadecillamina nos basamos en la hoja de datos de la arcilla, de acuerdo a su capacidad de intercambio catiónica, CEC, por sus siglas en inglés, que es $120 \pm 10\%$ (meq/100g). Se utilizan 5 g de NaMMT que se modificaron de acuerdo al cálculo siguiente:

$$5g \text{ NaMMT} \times \frac{120 \text{ meq}}{100g} \text{ NaMMT} = 6 \text{ meq}$$

$$6 \text{ meq} \times \frac{269 \text{ g}}{1 \text{ meq}} \text{ octadecilamina} = 1.614 \text{ g octadecilamina}$$

La relación de número de equivalentes entre la amina y el HCl es 1:1. Para asegurar una modificación completa de la arcilla, se agrega un 10% de exceso de amina.

En el procedimiento se utilizaron 100 mL de agua a 80°C y 8 mL de HCl concentrado. El clorhidrato de octadecilamonio se disuelve muy rápido formando una solución translúcida blanca.



Los 5 g de arcilla se dispersan en 1 L de agua a 80°C y ambas soluciones se dejan en agitación vigorosa alrededor de 30 min.

Una vez transcurrido el tiempo, a la solución de la arcilla se le añade la solución de clorhidrato de octadecilamonio. Este orden es de suma importancia. El aspecto viscoso de la solución de arcilla se termina cuando esta se precipita y la solución se torna transparente. Se deja enfriar esta solución, se filtra a vacío y se lava constantemente con 1 L de agua a temperatura ambiente.

Una vez que se secó esta organoacilla mediante un horno a vacío con temperatura menor a 80°C, se caracterizó por difracción de rayos X y por espectroscopía de infrarrojo. Ver discusión de resultados.

B) SÍNTESIS DE NANOCOMPUESTOS DE POLINORBORNENO Y MONTMORILLONITA

La síntesis del nanocompuesto con arcilla MMT se llevó a cabo con el catalizador de Grubbs de segunda generación mostrado en la figura 50. Este catalizador es un complejo de rutenio-carbeno, con ligandos cíclicos de bis amino carbeno (ligandos de Arduengo), el cual acelera la disociación del ligando fosfina para generar el intermedio reactivo.

Esta polimerización se realizó a una concentración 1M en un tiempo de reacción de 5 a 20 min., aproximadamente, y a una temperatura de 40 a 50 °C, con una relación de 1 mol de catalizador/1000 moles de monómero.

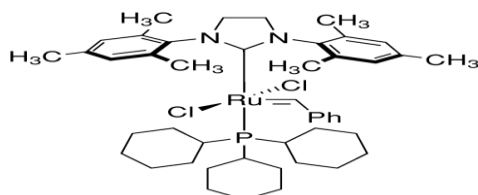
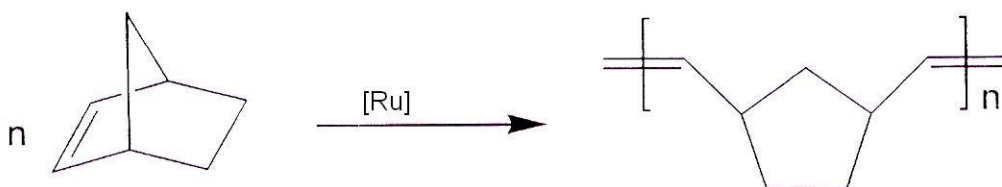


Fig. 50 Catalizador de Grubbs 2^a.generación con base en rutenio utilizado en la síntesis del polímero.

La reacción de polimerización que se lleva a cabo entre el catalizador y norborneno es la siguiente:



Se presenta a continuación el método de preparación del nanocompuesto obtenido a diferentes porcentajes en peso de arcilla.

En un matraz, con atmósfera de nitrógeno, se mantiene en agitación la arcilla en 1mL de dicloroetano con 0.67 mL (0.00106 mmol) del catalizador en solución a 45°C por 4 h aproximadamente, hasta ver un hinchamiento de la arcilla, es muy notorio el aumento en volumen de la montmorillonita en la solución. En otro matraz, con atmósfera de nitrógeno, se disuelve 1 g (10.6 mmol) de monómero de norborneno en 8.8 mL de dicloroetano, el monómero es muy soluble.

Ya listos los dos matraces, se agrega la solución de monómero disuelto al matraz con arcilla. Ya que logra integrarse la arcilla y que termina la reacción de monómero-catalizador (20 a 30 min con hidroquinona y metacrilato de metilo en bajas proporciones), se precipita el polímero formado, con aspecto de gel, en un vaso de precipitados con metanol. Se purifica disolviéndolo en tolueno a una cantidad razonable, 50 mL, en la cual el polímero quede bien disuelto a una temperatura de 40°C y se reprecipita en metanol. Finalmente se filtra y se seca en vacío. El polímero es de color blanco y aspecto fibroso, soluble en cloroformo y tolueno.

Este procedimiento se repitió para 1, 5, 10, 30 y 40% de arcilla con 1 g de norborneno a una concentración 1M de este monómero.

C) CARACTERIZACIÓN DE LOS NANOCOMPUESTOS

La caracterización de los nanocompuestos, así como del polinorborneno, se realizó mediante difracción de rayos X, resonancia magnética nuclear, espectroscopía de infrarrojo, análisis térmico, cromatografía de permeación en gel, ensayos mecánicos y microscopía electrónica de transmisión.

Las espectroscopías de RMN ^1H se obtuvieron por medio de muestras de polinorborneno y nanocompuestos disueltas en cloroformo deuterado (CDCl_3) con tetrametilsilano (TMS) como estándar interno. La estructura química del polímero y su interacción con la arcilla se obtuvieron a partir de los espectros de RMN. Para ello se utilizaron las señales que aparecen en la región de los protones olefínicos.

En cuanto a la espectroscopía de infrarrojo, las muestras de los polímeros se prepararon en forma de películas.

Las determinaciones de las temperaturas de transición vítrea se llevaron a cabo a través del análisis termomecánico (TMA). Las muestras se analizaron en forma de película cuyos espesores variaban entre 0.05 y 0.1 mm, a una velocidad de calentamiento de 10 °C por minuto, en atmósfera de nitrógeno.

Las determinaciones de análisis termogravimétrico (TGA) se realizaron a una velocidad de calentamiento de 5 °C por minuto, en atmósfera de nitrógeno y con una cantidad de muestra entre 2 y 5mg.

El análisis de los pesos moleculares y la polidispersidad se realizó por cromatografía de permeación en gel (GPC), con tetrahidrofurano como disolvente. Se utilizaron estándares de poliestireno como referencia.

Para determinar la resistencia a la tensión σ_u y el módulo de Young E, se prepararon películas a partir de una solución del polímero en tolueno por

evaporación del disolvente a temperatura ambiente y, posteriormente, por secado en un horno a vacío a 75°C. A partir de estas películas se cortaron especímenes de acuerdo con la norma ASTM D 1708. Las mediciones se realizaron a 25°C y a una velocidad de deformación de 1 mm/min en el equipo de pruebas mecánicas.

Las imágenes de TEM se obtuvieron de las películas de nanocompuesto formadas con 30% de arcilla a diferentes ampliaciones.

D) TRATAMIENTO DE DATOS

✓ Difracción de Rayos X

Tabla 5. *Distancias interlaminares de montmorillonita en nanocompuestos.*

Compuesto	$d_{\text{interlaminar}} (\text{Å})$
MMT pura	10.3539
MMT-ODA	19.3539
PNB-1%	42.2564
PNB-5%	>17.4501
PNB-10%	36.0349
PNB-30%	>12.9113
PNB-40%	>13.1813
PNB-puro	4.8619 (amorfo)

Posteriormente se analizó el nanocompuesto de polinorborneno con 5% de arcilla con mayor tiempo de interacción entre estos dos compuestos durante la polimerización.

Tabla 6. *Distancias interlaminares de montmorillonita en nanocompuesto PNB-5.*

$t_{\text{interacción}} (\text{min})$	$d_{\text{interlaminar}} (\text{Å})$
20	21.3621
40	29.4804
60	30.9087

✓ Espectroscopía de Infrarrojo

Vibraciones y tensiones a identificar en los nanocompuestos al tomar como referencia los espectros de montmorillonita modificada y polinorborneno puro.

Tabla 7. *Datos obtenidos de la caracterización de espectroscopía IR.*

Vibraciones	OH	NH ₂	CH ₃	NH	CH ₂	C-N	Si-O
MMT	3629	3369 y 3298	2918 y 2849	1654	1469	1130	1004, 917, 850 Y 798

Vibraciones	C=C-H (Tensión)	C-H (Tensión)	C=C	C-H (def.)	C=C-H (def.)	C-C
PNB-puro	3364	2940 y 2863	1709	1445	1173	1029,966 Y 891

✓ Resonancia Magnética Nuclear ^1H ,

RMN- ^1H (300MHz, CDCl_3):

PNB-puro: H-C=C *trans*, 2H (5.34 ppm), H-C=C *cis*, 2H (5.24 ppm), H-C-C=C *cis*, 2H (2.774 ppm), H-C-C=C *trans*, 2H (2.425 ppm), =C-C-CH₂-C-C=, 2H (1.86 ppm) y H-C-C-C=, 4H (1.3-1.8 ppm). Mediante esta medición se observa que el % *trans* es del 50%.

PNB-1: H-C=C *trans*, 2H (5.34 ppm), H-C=C *cis*, 2H (5.19 ppm), H-C-C=C *cis*, 2H (2.79 ppm), H-C-C=C *trans*, 2H (2.45 ppm), =C-C-CH₂-C-C=, 2H (1.8) y H-C-C-C=, 2H (1.0-1.56 ppm). Mediante esta medición se observa que el % *trans* es del 45%.

PNB-5: H-C=C *trans*, 2H (5.34 ppm), H-C=C *cis*, 2H (5.22 ppm), H-C-C=C *cis*, 2H (2.79 ppm), H-C-C=C *trans*, 2H (2.44 ppm), =C-C-CH₂-C-C=, 2H (1.8 ppm) y H-C-C-C=, 2H (1-1.5 PPM). % *trans* = 45%.

PNB-10: H-C=C *trans*, 2H (5.34 ppm), H-C=C *cis*, 2H (5.21 ppm), H-C-C=C *cis*, 2H (2.79 ppm), H-C-C=C *trans*, 2H (2.43 ppm), =C-C-CH₂-C-C=, 2H (1.8 ppm) y H-C-C-C=, 2H (1-1.35). % *trans* =45%.

PNB-30: H-C=C *trans*, 2H (5.28 ppm), H-C=C *cis*, 2H (5.14 ppm), H-C-C=C *cis*, 2H (2.74 ppm), H-C-C=C *trans*, 2H (2.36 ppm), =C-C-CH₂-C-C=, 2H (1.74 ppm) y H-C-C-C=, 2H (0.8-1.5). % *trans* =50%.

PNB-40: H-C=C *trans*, 2H (5.34 ppm), H-C=C *cis*, 2H (5.21 ppm), H-C-C=C *cis*, 2H (2.79 ppm), H-C-C=C *trans*, 2H (2.43 ppm), =C-C-CH₂-C-C=, 2H (1.8 ppm) y H-C-C-C= (1-1.5). % *trans* = 50%.

✓ Cromatografía de Permeación en Gel

Tabla 8. Pesos moleculares de PNB y nanocompuestos.

Polímero	PDI	Mn x 10 ⁻⁴	Mw x 10 ⁻⁴	Rendimiento %
PNB	2.32	4.38	10.17	97
PNB-5	3.62	15.11	54.7	95
PNB-10	3.14	23.22	72.91	96
PNB-30	3.61	16.45	59.38	94

✓ Análisis Térmico

Tabla 9. Propiedades térmicas de PNB y nanocompuestos.

Polímero	TGA (°C)	TMA (°C)
PNB puro	405	51.65
PNB-5	404	53.28
PNB-10	407	50.75
PNB-30	385	45.64
PNB-40	387	46.87

✓ Propiedades Mecánicas

Tabla 10. Propiedades mecánicas de PNB y nanocompuestos.

Polímero	Módulo Young (MPa)	Resistencia a la tensión (MPa)
PNB	885	34.85
PNB-5	917	35.07
PNB-10	961	39.62
PNB-30	1539	44.4

VI. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Las experimentaciones con montmorillonita y compuestos orgánicos, así como la incorporación de aminas, se han llevado a cabo con diversos polímeros con la finalidad de obtener nanocompuestos y, de esta forma, mejorar las propiedades, principalmente físicas, de dichos polímeros.

El polinorborneno sintetizado por ROMP tiene aplicaciones industriales muy importantes, una de ellas es la recuperación de petróleo derramado y la fabricación de materiales antisonoros y antivibrantes.

En este trabajo se reporta la síntesis de un nuevo nanocompuesto de polinorborneno con montmorillonita modificada con octadecilamina, por medio del catalizador de alquilideno de 2ª generación con base en rutenio (catalizador de Grubbs).

Para ello, se caracterizó la MMT-ODA y el polinorborneno por separado.

CARACTERIZACIÓN DE MMT -ODA

A) DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

El espectro de DRX de la montmorillonita modificada con la amina, fig. 51 exhibe la presencia de la fase cristalina de la montmorillonita^{8,30}. El primer pico, con intensidad del 100%, se asigna para d_{001} con un valor de 19.5338 Å (2 nm), que muestra un corrimiento típico de las montmorillonitas que después de ser modificadas con una amina, su espacio interlamina presenta un corrimiento respecto al original que es de 10.3539 Å, el cual se debe a un proceso de adsorción-intercalación debido a la difusión de las moléculas de octadecilamina en la galería de la arcilla, producto de una reacción de intercambio catiónico de los iones Na^+ de la montmorillonita con los iones amonio de la sal. Con este resultado

se puede afirmar que el método para la modificación con la sal cuaternaria de amonio, es el adecuado para promover el proceso de exfoliación-intercalación.

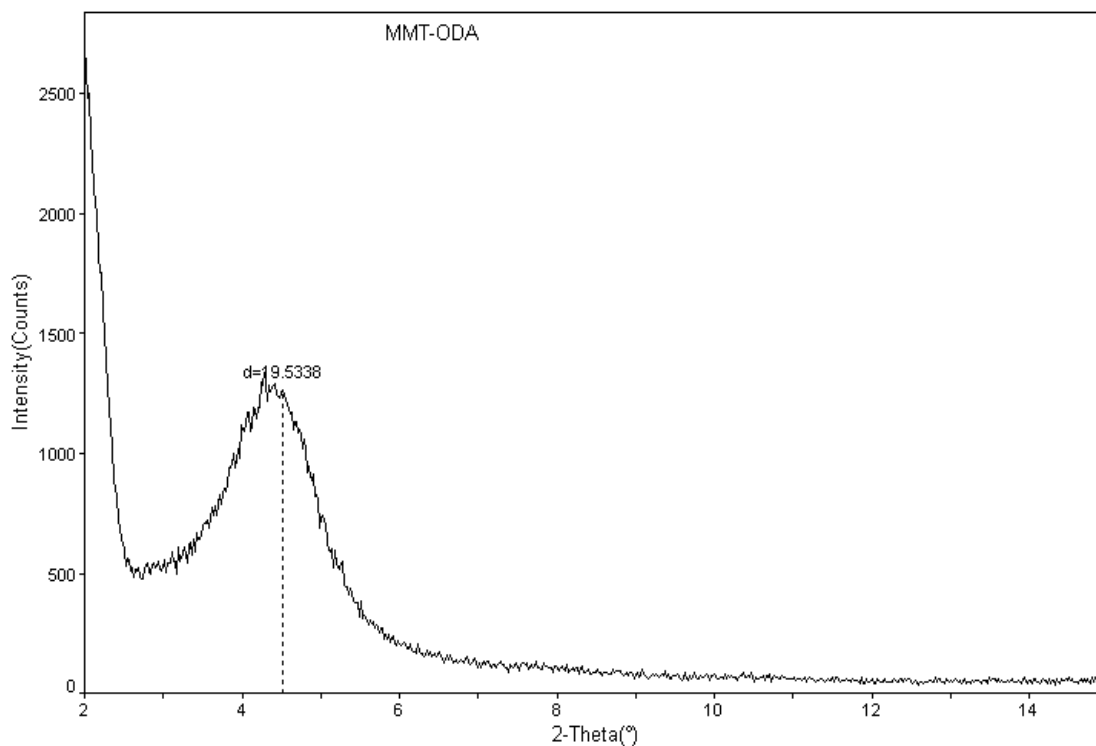


Fig. 51 Patrón de difracción de rayos X de montmorillonita modificada con octadecilamina (MMT-ODA)

B) ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO

La modificación de la arcilla se caracterizó también por FTIR. El espectro correspondiente se presenta en la figura 52, donde se aprecian bandas características, tanto de la funcionalidad inorgánica de la arcilla como de la funcionalidad orgánica de la amina.

Los picos de absorción más importantes observados en el espectro de infrarrojo de la organoarcilla, son característicos de los grupos hidroxilos, del silicato aniónico y de los cationes en la estructura de la montmorillonita^{8, 31}; la descripción, que hace referencia a la tabla 7, se menciona después del espectro.

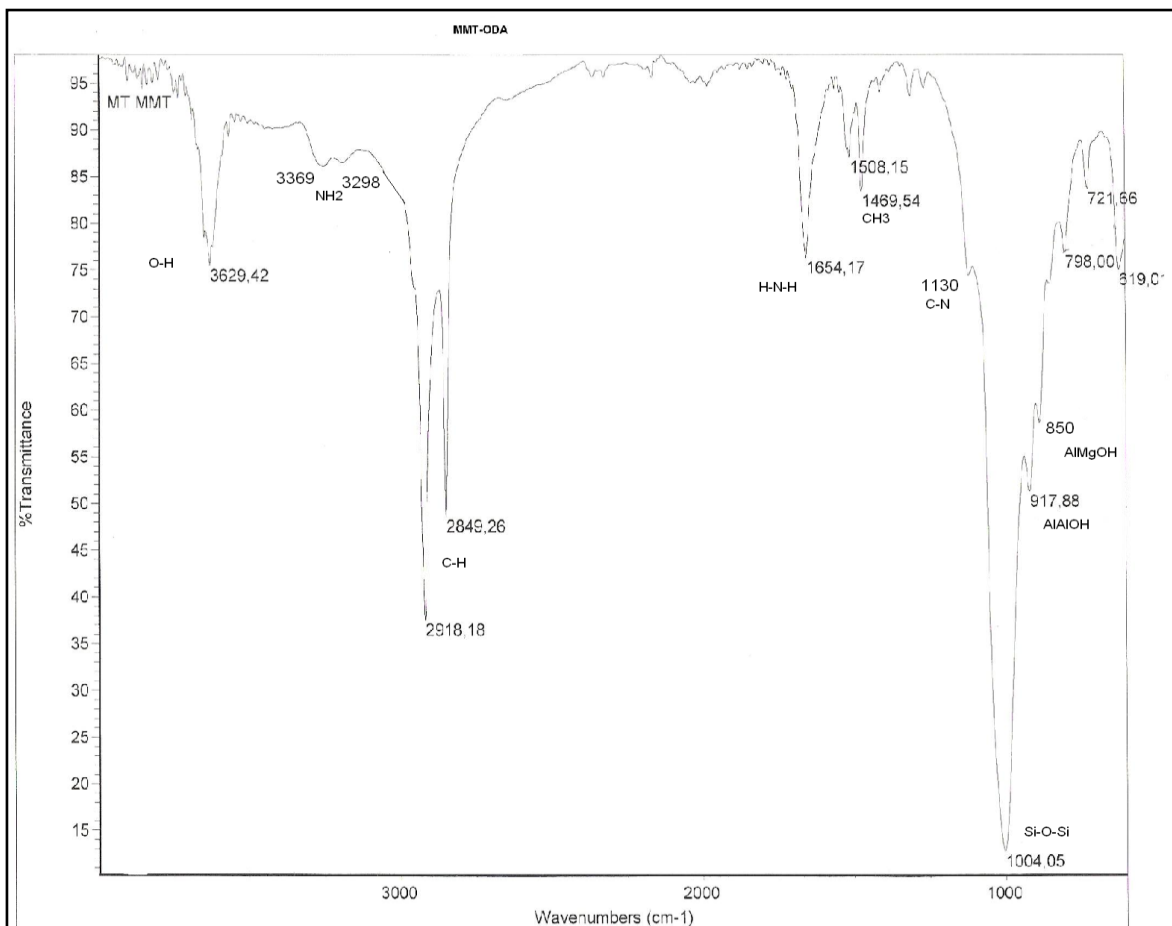


Fig. 52 Espectro IR de Montmorillonita modificada (MMT-ODA)

FT-IR: 3629 cm⁻¹ (estiramiento grupos OH: tensión silanol SiO-H), 3369 cm⁻¹ (tensión antisimétrica NH₂), 3298 cm⁻¹ (tensión simétrica NH₂), 2918 cm⁻¹ y 2849 cm⁻¹ (vibraciones asimétricas y simétricas CH₃), 1654 cm⁻¹ (tensión H-N-H), 1469 cm⁻¹ (vibraciones de enlaces de metilenos), 1130 cm⁻¹ (tensión C-N), 1004 cm⁻¹ (tensión Si-O-Si de la capa de la montmorillonita), 917.88 y 850 cm⁻¹ (tensión Si-O silanol es característica de los enlaces AlAlOH y AlMgOH, respectivamente), 798 cm⁻¹ (tensión simétrica Si-O-Si característica de sílice en cualquier forma alotrópica).

Esta asignación de bandas refleja que se ha llevado a cabo la modificación orgánica de la arcilla, ya que se demuestra la presencia del grupo amina incorporada a la montmorillonita.

CARACTERIZACIÓN DE POLINORBORNENO

Se caracterizaron los nanocompuestos y el polinorborneno puro para realizar una comparación de sus propiedades y estructura, ambos obtenidos a las mismas condiciones de reacción.

A) DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La fig. 53 representa el espectro de DRX del polinorborneno. El espectro corresponde a un material amorfo, y muestra solamente una curva difusa, indicando la ausencia de planos cristalográficos. La señal amplia se presenta en un valor de 2Θ de 18.233° , esto se atribuye a que no hay rastros de reflexiones de Bragg, es decir, no hay regiones características de cristalinidad, sin embargo, las protuberancias difusas en el gráfico a 44° , es evidencia de un posible ordenamiento de corto alcance.

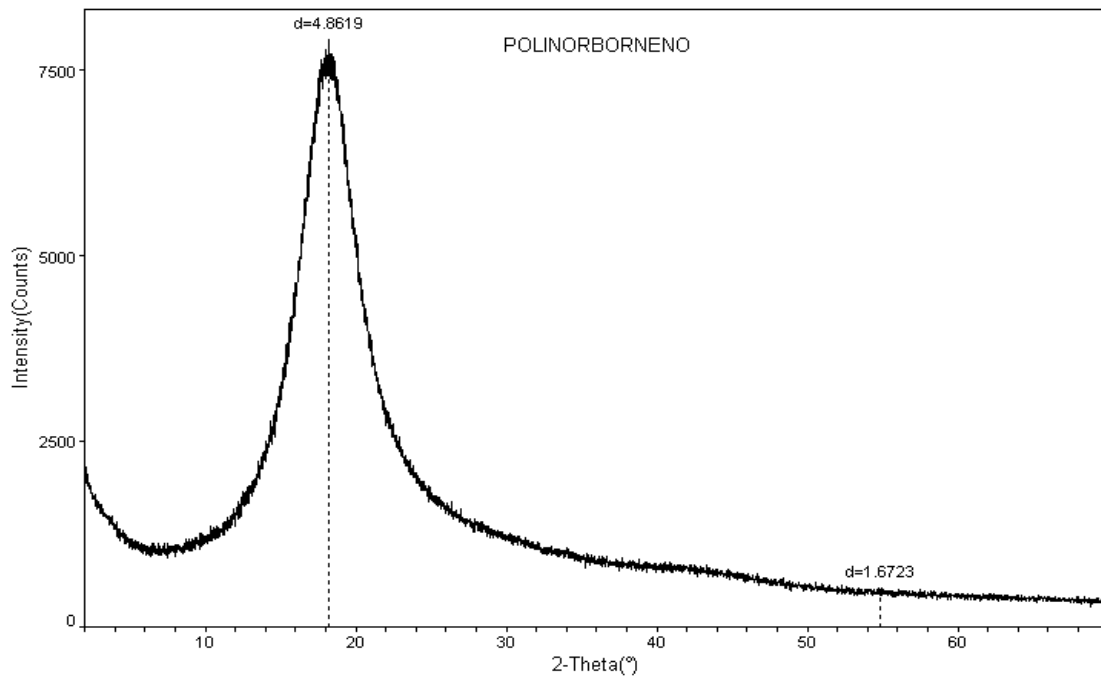


Fig. 53 Espectro de DRX Polinorborneno, estructura amorfa.

B) RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR ^1H .

Para tener una comparación más completa entre nanocompuesto y polímero se hizo la caracterización por RMN. El polinorborneno obtenido fue soluble en CHCl_3 . Se polimerizó con el mismo catalizador de Grubbs mencionado en la parte experimental.

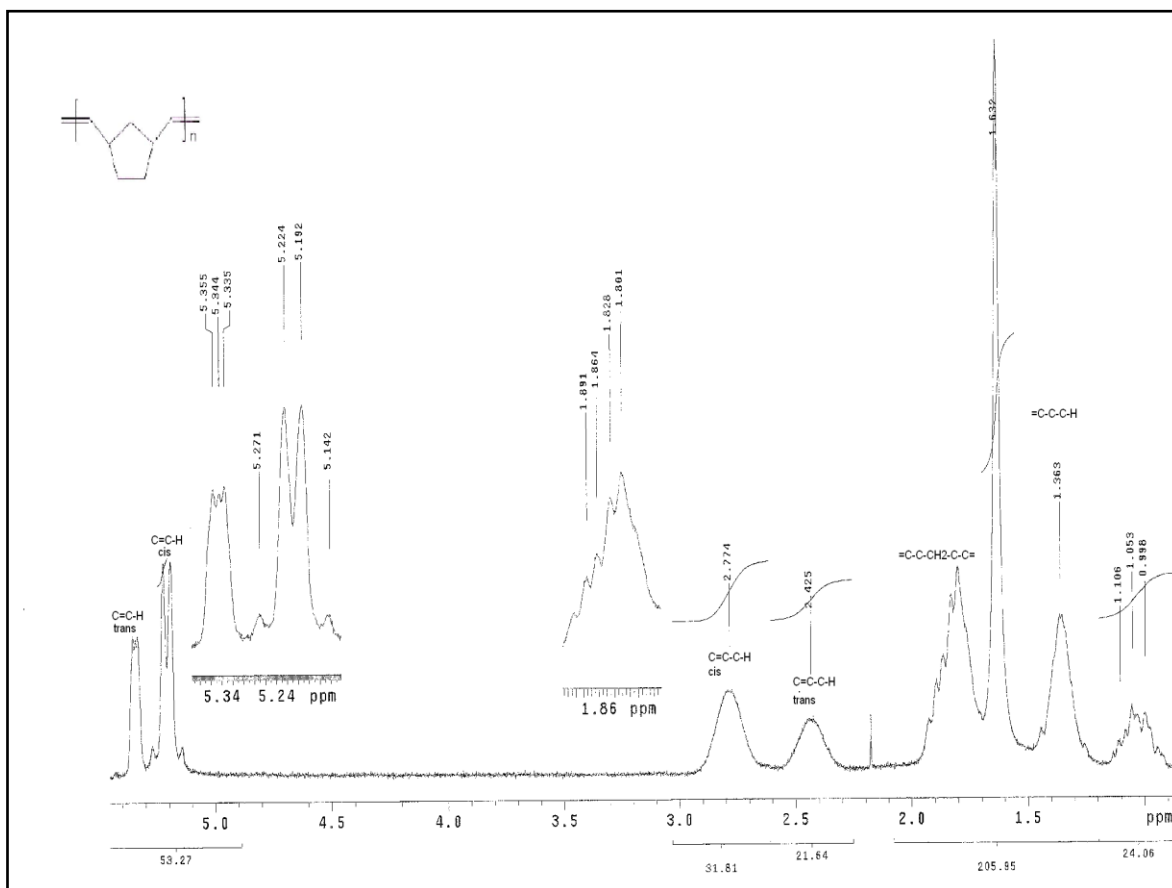


Fig. 54 Espectro RMN ^1H de polinorborneno puro

La figura 54 muestra un espectro de RMN de ^1H . En este espectro se presentan tres grupos de resonancias marcadas; cada región de resonancia es caracterizada por varias señales con pequeñas diferencias en su intensidad. Mediante esta caracterización de polinorborneno se reveló que los tres grupos de picos pueden ser asignados de la forma en que se muestra en el tratamiento de datos, pág. 84. Este espectro será la referencia para comparar la estructura de los nanocompuestos con respecto al polímero puro.

C) ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO.

Continuando con la caracterización del polímero puro, se obtuvo también información estructural y de pureza por medio de espectros IR. La fig. 55 explica las tensiones y vibraciones entre los enlaces en la molécula de polímero puro.

Las señales identificadas en el tratamiento de datos, tabla 7, se asignan de la siguiente manera:

FT-IR: 3364 cm^{-1} (tensión antisimétrica C=C-H), 2940 cm^{-1} (tensión antisimétrica C-H), 2863 cm^{-1} (tensión simétrica C-H), 1709 cm^{-1} (tensión C=C), 1445 cm^{-1} (vibración de deformación C-H), 1173 cm^{-1} (vibración de deformación C=C-H), 1029, 966, 891 cm^{-1} (tensión C-C).

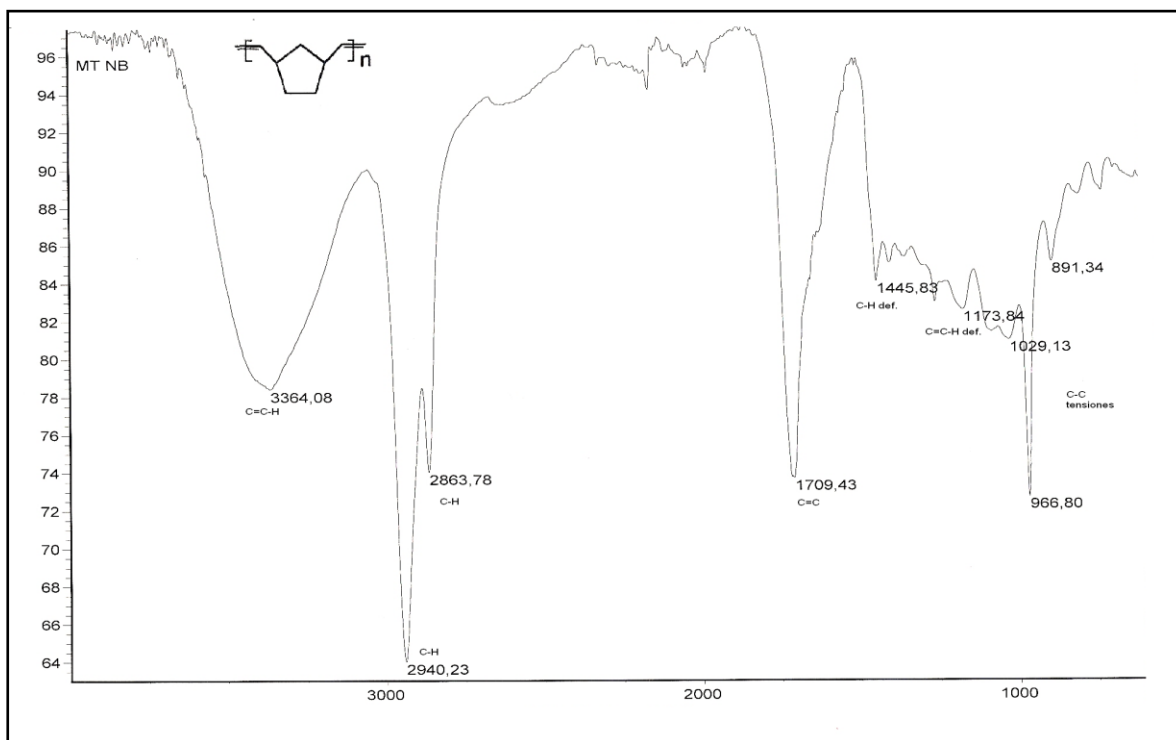


Fig. 55 Espectro FT-IR de polinorborneno puro

D) PESO MOLECULAR POR GPC.

La polidispersidad del polímero no es dependiente del catalizador utilizado. Sin embargo, se obtuvieron buenos rendimientos y altos pesos moleculares utilizando el catalizador alquilideno de rutenio de segunda generación.

Sea el monómero norborneno con disolvente 1,2 dicloroetano, a una relación molar monómero/ catalizador = 1000, a una concentración $[M]= 1 \text{ mol/L}$, temperatura y tiempo de reacción = 45°C y 20 min. se obtiene:

Rendimiento = 97%

$M_n = 4.38 \times 10^4$

$M_w/M_n = 2.32$

La fig. 56 muestra el resultado de GPC para el polinorborneno. Como se puede apreciar el PDI es de 2.35 por lo que se intuye la existencia de oligómeros junto con la formación del polímero, es decir, se presenta una distribución amplia de pesos moleculares.

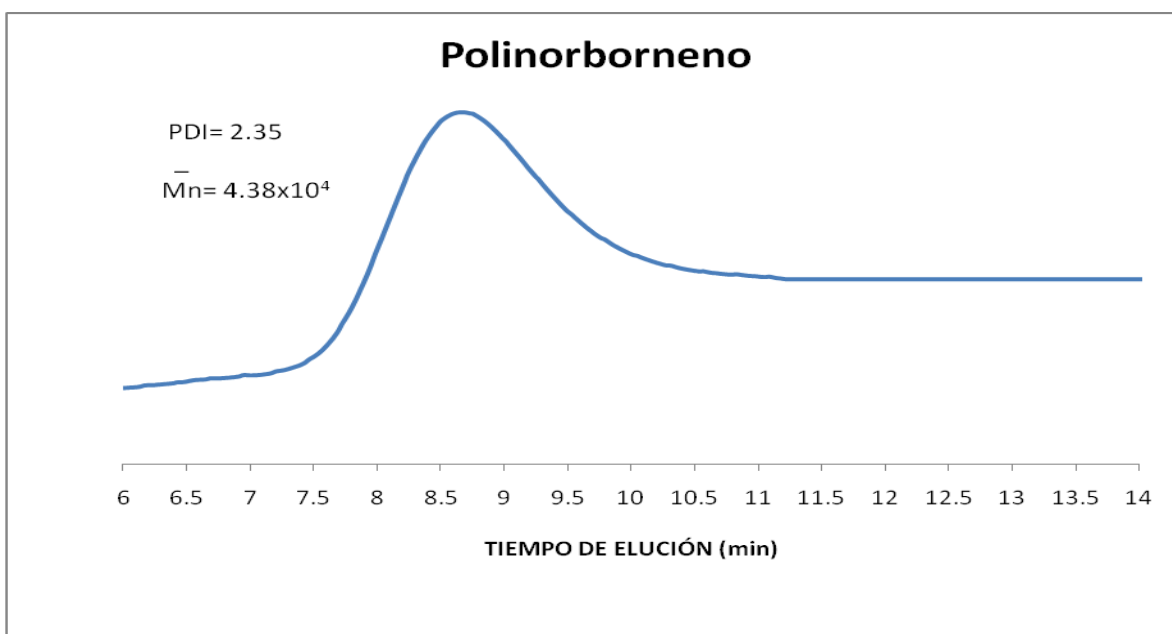


Fig.56 GPC de Polinorborneno

E) PROPIEDADES MECÁNICAS

De acuerdo a la tabla 10, el polinorborneno posee propiedades mecánicas muy altas debidas a las interacciones físicas entre las moléculas de la poliolefina, es decir, a las interacciones electrónicas entre las cadenas con dobles enlaces, lo que da como resultado una película muy resistente a la ruptura.

CARACTERIZACIÓN DE NANOCOMPUESTOS PNB-MMT

De acuerdo al procedimiento de polimerización de norborneno, descrito anteriormente, y después de caracterizar la arcilla modificada y el polinorborneno, se prepararon los nanocompuestos a las mismas condiciones de reacción que se obtuvo el polímero puro.

Más adelante se puede ver que los nanocompuestos obtenidos presentan mejores propiedades mecánicas que el polinorborneno puro. Uno de los aspectos más importantes en la caracterización de los nanocompuestos es observar el posible aumento en las propiedades mecánicas y térmicas debido a la adición de la arcilla.

A) DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

Si analizamos los difractogramas de rayos-X de todos los nanocompuestos de polinorborneno, podríamos pensar que el espacio interlaminar de la montmorillonita está disminuyendo conforme se agrega más arcilla. Este es un punto que comúnmente no suele pasar en la preparación de nanocompuestos. Es decir, que si el espacio ya está abierto alrededor de 20 Å (2 nm) en la organoarcilla, con la finalidad de que el polímero pueda entrar en la distancia interlaminar, como consecuencia de esto, esa distancia debe ser mayor a 20 Å, lo que indica que la arcilla está intercalada o exfoliada en la matriz polimérica.

Al analizar la disminución de la distancia interlaminar después de la polimerización, se pensó que en algún momento de la reacción, la amina, ODA, pudo haber reaccionado con el monómero, y que, dada esa situación, las aminas

fueron desplazadas de la arcilla, por lo cual se llegaba a cerrar la distancia interlamina nuevamente, de forma que la montmorillonita quedara sin modificación orgánica.

Para dar seguimiento a esta hipótesis, se analizaron los difractogramas de rayos X (DRX) de PNB-10 y PNB-30, esto debido a que mostraron picos que indican la existencia de montmorillonita exfoliada y con una distancia de 38 Å (3.8 nm). Sin embargo, también se presentan difracciones de montmorillonita sin modificar (9 Å ~ 1nm), ver figura A5, y montmorillonita modificada sin participar en la polimerización (13 Å a 20 Å). Estos picos de arcilla con espacio interlamina menor que el de la montmorillonita intercalada, son muy pequeños, véase la figura 57, es decir, la cantidad de arcilla sin ser intercalada es mínima.

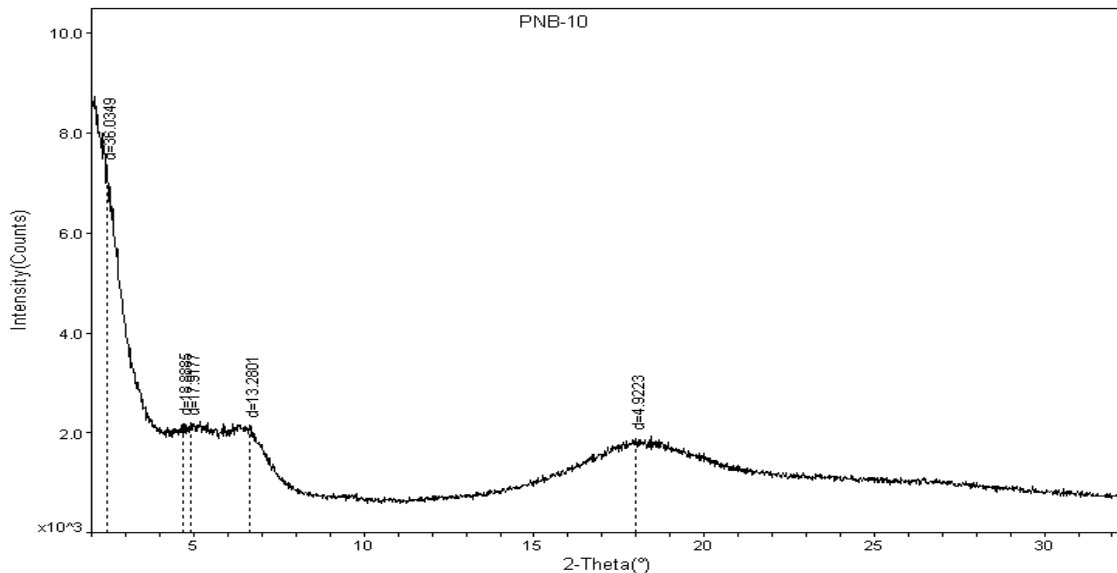


Fig. 57 Espectro DRX PNB-10, la arcilla presenta una distancia interlamina de 38 Å

En la figura A1 del anexo se presentan los patrones de DRX donde se compara con otros nanocompuestos y la montmorillonita modificada. Como ya se dijo, claramente, se observa la existencia de montmorillonita modificada sin intercalarse en los nanocompuestos PNB-5, PNB-10 PNB-30 y PNB-40, DRX mostrados en el Anexo, visto por la baja intensidad que presentan en el espectro y disminución del espacio interlamina. En los nanocompuestos PNB-1 y PNB-5, principalmente se

considera una reducción de la intensidad del pico difractado en MMT-ODA, con 19 Å. En las figuras A2 a A6, que representan los espectros DRX de PNB-1 a PNB-40 respectivamente, se pueden percibir con mejor detalle cada uno de los picos que difractan, entre ellos el pico de mayor intensidad con PNB-1, con un desplazamiento hacia ángulos menores con respecto a la arcilla sola, el cual indica un mayor espaciado interlaminar (40 Å).

Estas modificaciones podrían ser consecuencia de la exfoliación e intercalación de las laminillas de la arcilla. Cuando se presenta una ausencia de difracción de montmorillonita con un espaciado interlaminar mayor a 19 Å (MMT-ODA), esta arcilla presenta exfoliación en la matriz polimérica.

De la existencia de los tres tipos de montmorillonita (sin modificar, modificada por ODA sin participar en la formación del nanocompuesto y modificada por ODA en PNB), surgió una segunda hipótesis, la cual sí pudo ser comprobada. La hipótesis fue que al haber montmorillonita modificada sin ser intercalada por la matriz polimérica, se debía dejar más tiempo de interacción entre la arcilla y el polinorborneno durante la reacción. Lo que se hizo fue lo siguiente:

Con el mismo procedimiento experimental mencionado antes, se polimerizó el nanocompuesto PNB-5 en función del tiempo a una T constante de 45°C. En los espectros que se presentan a continuación, se ve claramente como al aumentar el tiempo de contacto entre polímero y arcilla, la distancia interlaminar aparece arriba de 30 Å. Los tiempos fueron de 20, 40 y 60 min. Como se puede ver en el difractograma de la figura 58, a 60 minutos de reacción se logra la mayor exfoliación.

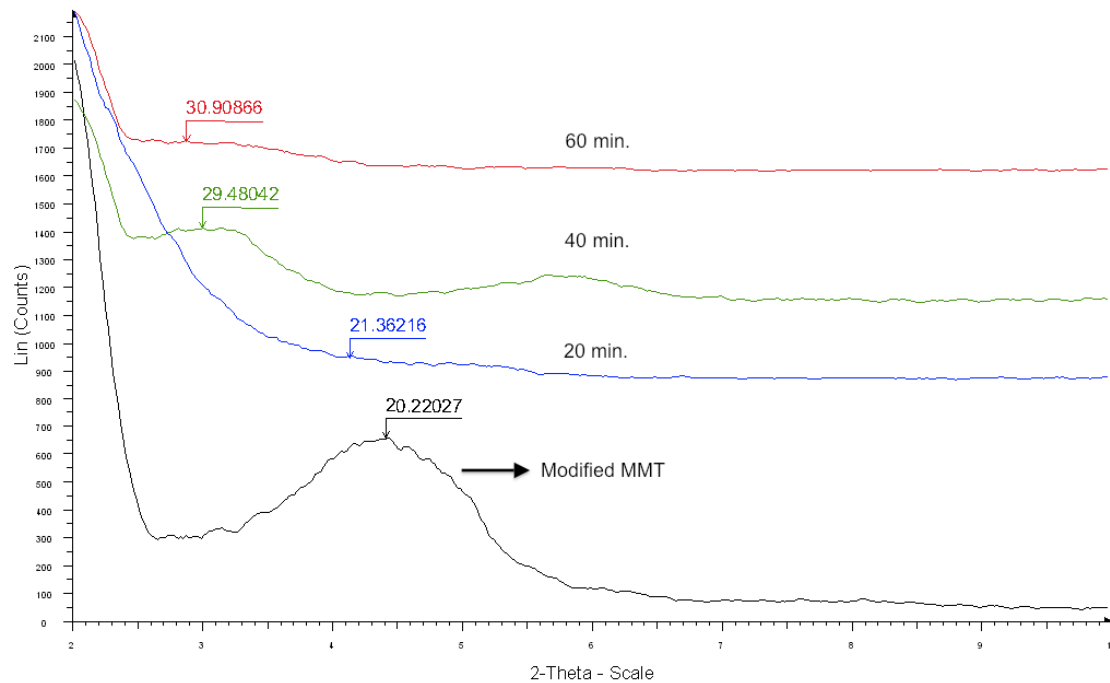


Fig. 58 Espectros DRX de PNB-5 dependientes del tiempo de interacción.

Como se puede observar en los patrones de DRX la intensidad del pico (001) de la arcilla se desplaza hacia ángulos menores, en función del tiempo de interacción con la matriz polimérica y, al mismo tiempo, indica un mayor espacio interlamilar.

B) ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO.

En el anexo, figuras A7 a A11, se presentan los espectros FTIR de cada nanocompuesto preparado con 1 g de norborneno como monómero y con 1%, 5%, 10%, 30% y 40% de organoarcilla, con respecto a la masa del NB.

La figura 59 presenta un comparativo de los espectros IR, en los cuales se debe tener presente que, tanto el polímero como la organoarcilla, cuentan con enlaces C-H en la cicloolefina y en la octadecilamina, respectivamente. Estas señales se mantienen en todos los espectros de los nanocompuestos analizados alrededor de 2940 y 2860 cm^{-1} .

La señal que se presenta alrededor de 3300 cm^{-1} se refieren a la tensión antisimétrica de los enlaces poliméricos de C=C-H. Esta señal fue disminuyendo cuando se adiciona mayor cantidad de arcilla, sin embargo no cambia el número de onda en que se encuentra.

Para la señal a 1445 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones de deformación de C-H no hubo ningún cambio en los espectros de nanocompuestos; de la misma forma se presentan las señales de existencia de silicatos en el compuesto polimérico cercanos a 1000 cm^{-1} .

También una de las señales importantes en la estructura del polímero son los dobles enlaces C=C, los cuales se hacen notar entre 1600 y 1700 cm^{-1} . Esta señal disminuye su intensidad al aumentar la cantidad de arcilla.

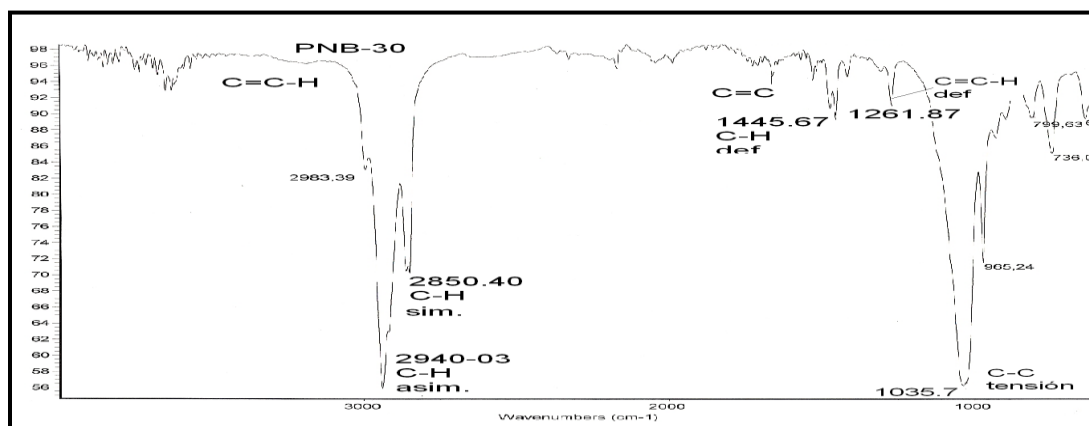
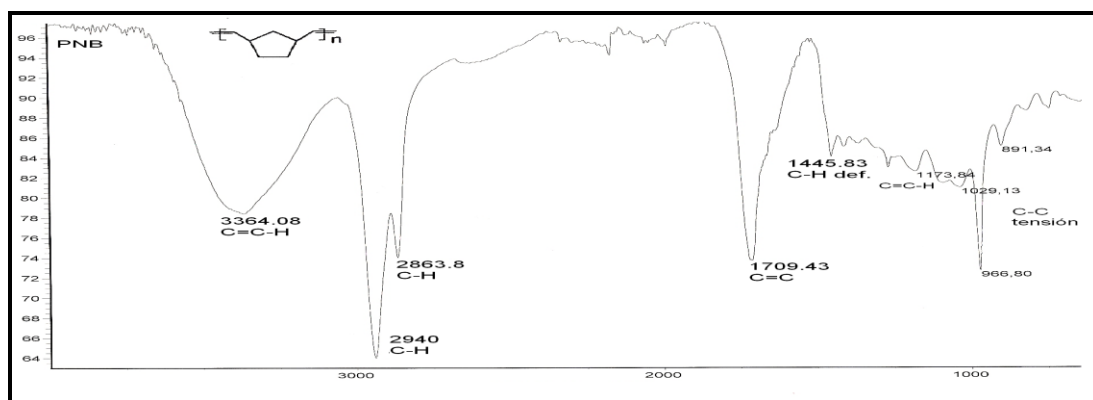


Fig. 59 Espectros IR de polinorborno y nanocompuesto de PNB-30.

C) RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.

Después de que en los espectros de IR se observaron las señales características de los enlaces de la cicloolefina, en RMN se confirma la existencia de la estructura esperada, la del polinorborneno como nanocompuesto. Los espectros se encuentran en el anexo, figuras A12 a A17. La estructura del polinorborneno, aún como nanocompuesto, proporcionada por las señales de los espectros y especificada en el tratamiento de datos, consiste de lo siguiente:

La señal del doble enlace se presenta entre 5.34-5.15 ppm, los espectros son muy similares a los del polinorborneno puro.

El contenido de dobles enlaces con configuración *cis* en los nanocompuestos sintetizados y en el polinorborneno fue determinado a partir de los espectros de RMN-¹H y se encontró un valor aproximado de 50% en todos los casos en los cuales se usó el mismo catalizador. Se sabe que el polinorborneno preparado con ayuda de catalizadores, con base de rutenio tiene un alto contenido de dobles enlaces con configuración *trans*.

Numerosos estudios experimentales han demostrado que el contenido de dobles enlaces con configuración *cis* en la cadena polimérica depende en mayor grado de los efectos estéricos de los ligantes del metal. Ligantes voluminosos (como el que presenta el catalizador de 2^a generación utilizado en esta investigación) incrementan el contenido de dobles enlaces *cis* en el polímero.

Lo que se presenta como una diferencia significativa en RMN-¹H entre nanocompuesto y polinorborneno es el ensanchamiento de las señales características del polímero. Este cambio se debe a que mientras que hay un aumento de arcilla en el polímero, debido a los CH₂ presentes en la octadecilamina y grupos metilos la señal es más representativa.

En los datos de la pág. 84, se observa que las señales protónicas relacionadas a cada carbono se encuentran en valores aproximados y son característicos de los

enlaces que conforman al polinorborneno. Es decir, los picos se encuentran en la misma posición en todos los espectros, lo que significa que, la estructura se mantiene y no se ve afectada por la adición de arcilla.

D) CROMATOGRAFÍA DE PERMEACIÓN EN GEL.

De acuerdo a la tabla 8, la polidispersidad es muy variable, pero aumenta al agregar la arcilla, esto puede ser insignificante para cumplir el objetivo general, debido a que lo que se quiere obtener es un nanocompuesto polimérico. Las razones por las que se presenta esta polidispersidad son por errores experimentales o de medición en la cromatografía de permeación en gel y preparación de muestras para tal fin. Además de que los pesos moleculares entre estos dos compuestos, arcilla y polímero son diferentes y tienden a generar una polidispersidad que puede variar de polinorborneno puro al nanocompuesto (PM de montmorillonita: 549 g/mol).

Debemos considerar que el promedio de pesos moleculares puede incluir pesos moleculares muy distintos. Aunque el peso molecular promedio en número no presenta una tendencia, sí se observa un aumento en este valor, cuando se agrega arcilla al polinorborneno.

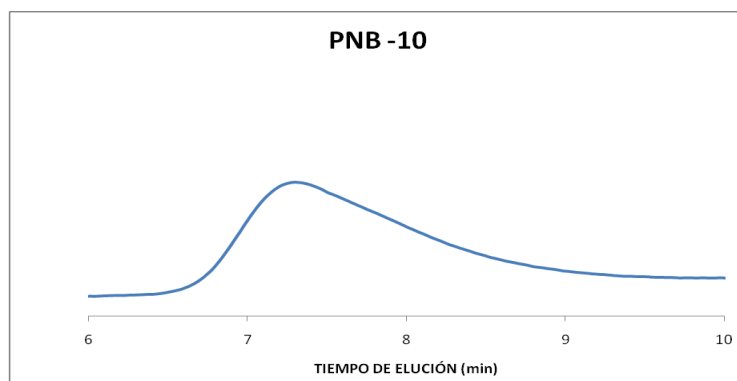


Fig. 60. GPC de nanocompuesto PNB-10 con $M_n=23.22$ y $PDI=3.14$

El rendimiento del polinorborneno y sus nanocompuestos se considera bueno, ya que no tiene una variación y se encuentra en un porcentaje alto, alrededor de un 95%.

E) ANÁLISIS TÉRMICO: TGA y TMA.

En cuanto a las propiedades térmicas, que se obtuvieron por el análisis termogravimétrico y termomecánico (temperatura de degradación y temperatura de transición vítrea, Tg, respectivamente) no se observa un cambio significativo en estas propiedades del polímero al adicionar arcilla.

Hipotéticamente se esperaba que estas propiedades relacionadas a la temperatura de degradación mejoraran por la presencia de arcilla, como ocurre en algunos nanocompuestos poliméricos. Sin embargo, al degradarse a temperaturas no muy alejadas entre los nanocompuestos y el polímero puro, se puede decir que no aumentó la temperatura de degradación en los nanocompuestos, pero pueden aplicarse en la separación de diferentes hidrocarburos comercialmente importantes en la industria petroquímica, debido a que son térmicamente estables. Además de su alta resistencia a la degradación por temperatura, el polinorborneno es un hidrocarburo que tiene una estructura bicíclica y es hidrofóbico. Después de la polimerización, normalmente se obtiene con una estructura muy porosa y, por lo tanto, se puede utilizar como absorbente de aceite. Este polímero podría ser utilizado para limpiar el mar contaminado con petróleo.

En la figura A18 del anexo se observa el comportamiento termogravimétrico del polinorborneno y los nanocompuestos de éste polímero.

Con un 10% de arcilla intercalada en la matriz polimérica se obtuvo mejor resultado, la temperatura de degradación es de 407°C; aunque el polinorborneno puro se degradó a 405°C, se puede decir que el nanocompuesto con 5% de arcilla también presentó buenas propiedades ante la temperatura, tabla 4.

En el caso de 30 y 40% de montmorillonita, el nanocompuesto se degradó aproximadamente 20°C antes que el polímero libre de arcilla, ver tabla 9.

La figura A19 del anexo, muestra los análisis termomecánicos de la serie de nanocompuestos así como del polinorborneno puro.

La temperatura de transición vítrea se mantiene tanto en los nanocompuestos como en el polinorborneno dentro de un intervalo de 45 y 60°C.

Como se puede notar, a una cantidad muy baja de arcilla se tiene una Tg alta de 60 °C, la cual es 10 °C más alta que la Tg del polinorborneno, fig. 61. En general, no existe una gran diferencia entre las temperaturas de transición vítrea de los nanocompuestos y el polinorborneno, ya que los valores de Tg se encuentran alrededor de 50°C, ver anexo.

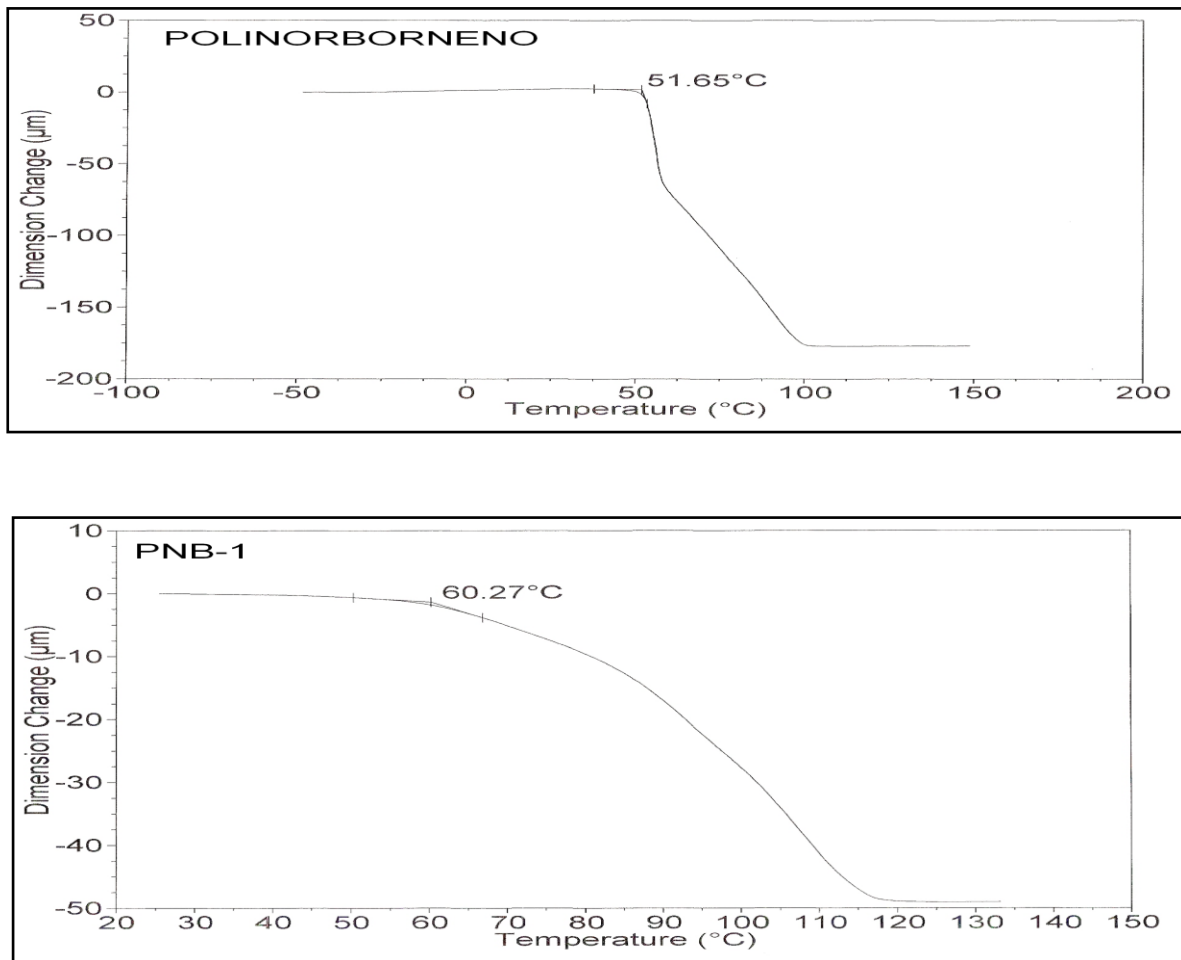


Fig. 61 TMA de polinorborneno y nanocompuesto PNB-1.

F) PROPIEDADES MECÁNICAS.

La tabla 10, en el tratamiento de datos, presenta el módulo de Young en función de la cantidad de arcilla adicionada. Se puede ver un aumento en el módulo de Young al incrementarse el contenido de arcilla en el nanocompuesto.

La tabla comparativa muestra el comportamiento de las películas de polinorborneno puro y los nanocompuestos con 5,10 y 30% de montmorillonita, al aplicarle una deformación a los polímeros.

Principalmente, la función de los nanocompuestos es mejorar las propiedades mecánicas del polímero puro, es decir, la arcilla intercalada en la matriz polimérica da un efecto de refuerzo al material original.

Los datos presentan el incremento del módulo de Young, el cual es proporcional a la cantidad de arcilla presente en el polímero. Esto quiere decir que la adición de arcilla incrementa las propiedades mecánicas del polinorborneno, de acuerdo a la siguiente ecuación que se obtuvo por la tendencia de los resultados, fig. 62.

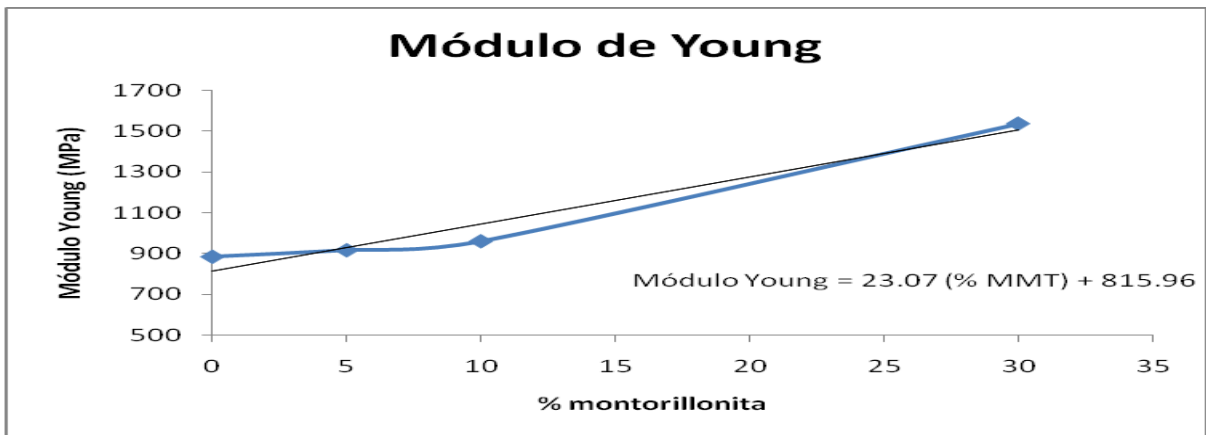


Fig. 62 Gráfica de tendencia del módulo de Young con la arcilla.

G) MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN.

Para comprobar y cerciorarse que el argumento dado en la difracción de rayos X es verdadero, se hizo una microscopía de transmisión electrónica TEM, en la cual se revela que la arcilla está integrada de manera que las estructuras laminares presentan dispersión dentro de la matriz polimérica, es decir que la formación del nanocompuesto sí se logró.

Las siguientes imágenes presentan cómo se manifiesta la dispersión y orientación de la arcilla OMMT en el polinorborno. Éstas están referidas al nanocompuesto con 30% de arcilla OMMT, en las cuales se muestra que la arcilla sufre una intercalación por la matriz polimérica de forma exitosa.

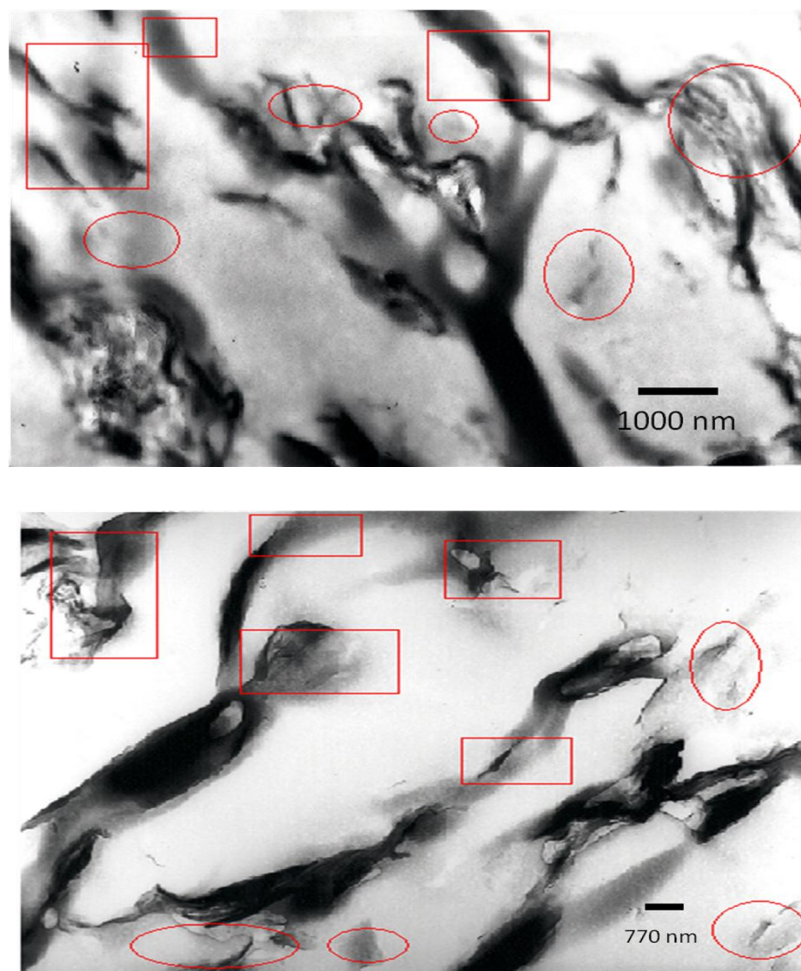


Fig.63. TEM del nanocompuesto PNB-30 amplificación de 20,000 y 13,000 respectivamente.

Las líneas oscuras representan las secciones de montmorillonita, y las áreas claras representan la matriz de polinorborneno, fig. 63. En las micrografías se aprecia, de manera general, una morfología con agregados formados por la agrupación de varias laminillas de arcilla, así como partes exfoliadas marcadas en círculos, y en cuadros puede verse que existe tanto arcilla exfoliada como intercalada.

Las imágenes de TEM aportan información netamente cualitativa, la cual permite verificar si se trata de una estructura intercalada o una estructura exfoliada. La intercalación se observa en las láminas de organomontmorillonita que están paralelas, como en los silicatos puros y están separadas por secciones de polinorborneno.

VII. CONCLUSIONES

- Se logró sintetizar y caracterizar la montmorillonita orgánicamente modificada con octadecilamina, que posteriormente se dispersó en una matriz polimérica de polinorborneno.
- La arcilla en la matriz de PNB sufre una intercalación durante la reacción de polimerización vía ROMP mediante la interacción entre el catalizador de 2^a. generación de rutenio y la montmorillonita. De esta manera se obtuvieron los nanocompuestos a las mismas condiciones de reacción de polimerización de norborneno puro.
- El módulo de Young se incrementa al aumentar la cantidad de arcilla en los nanocompuestos de polinorborneno.
- La temperatura de degradación disminuyó al aumentar la cantidad de arcilla, no se esperaba ese comportamiento con la presencia de arcilla.
- Los nanocompuestos PNB-1 y PNB-5 presentan T_g s más altas que la de polinorborneno sin arcilla, 62°C y 53°C respectivamente. Sin embargo, no existe una diferencia considerable entre las temperaturas de transición vítrea del polímero y la de los nanocompuestos preparados.
- La buena dispersión de la organoarcilla en el polímero depende del tiempo de interacción entre estos dos. Durante esa interacción se observa un hinchamiento de la arcilla mientras la reacción polimérica se lleva a cabo, esto se traduce a que la montmorillonita toma la función del relleno en la matriz de polinorborneno para formar el nanocompuesto deseado.
- Con la TEM se demostró que la arcilla puede ser intercalada por el polímero además de que se observó una buena dispersión de montmorillonita en el polinorborneno.

- Por medio de IR y RMN se observó que el polinorborneno conserva su estructura en los nanocompuestos y se comprueba la existencia de los grupos funcionales representativos de una arcilla y enlaces del polinorborneno.
- Se sintetizaron nanocompuestos poliméricos a partir de norborneno con altos pesos moleculares y alto rendimiento. Estos nanocompuestos son solubles y forman películas transparentes en disolventes como cloroformo y tolueno.

VIII. REFERENCIAS

1. Arimitsu Usuki, Masaya Kawasumi, Yoshitsugu Kojima, Akane Okada, Toshio Kuraushi and Osami Kamigaito; *J.Mater. Res.*, 8, 1993, 1174-1178.
2. Kim N. H., Malhotra S. V., Xanthos M.; *Microporous and Mesoporous Materials* 96, 2006, 29-35.
3. Ke Wang, Yan Xiao, Bing Na, Hong Tan, Qin Zhang, Qiang Fu; *Polymer* 46, 2005, 9022-9032.
4. Chao Ding, Demin Jia, Hui He, Baochun, Guo, Haoqun Hong; *Polymer Testing* 24, 2005, 94-100.
5. Kojima Y., Usuki A., Kawasumi M, Okada A., Fukushima Y, Kuraushi T., Kamigaito O.; *J.Mater. Res.*, 8, 1993, 1185-1189.
6. Marco Zanetti, Luigi Costa; *Polymer* 45, 2004, 4367-4373.
7. S. Peeterbroeck, M. Alexandre, R. Jérôme, Ph. Dubois; *Polymer Degradation and Stability* 90, 2005, 288-294.
8. José Carriazo, Rafael Molina, Sonia Moreno; *Rev. Colomb. Quím.*, 37, 2008, 189-202.
9. Usuki A., Kojima Y., Kawasumi M., Okada A., Fukushima Y., Kuraushi T., Kamigaito O; *J.Mater. Res.*, 8, 1993, 1179-1184.
10. Horng-Long Tyan, Yau-Cheng Liu, and Kung-Hwa Wei; *Chem Mater*, 11, 1999, 1942-1947.

11. Vargas-Rodríguez Y., Gómez-Vidales V., Vázquez Labastida E., García-Bórquez A., Aguilar Sahagún G., Murrieta Sánchez H., Salmón H.; *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 25, 2008, 135-144.
12. Nakamoto K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Ed. John Wiley & Sons, New York, 1997.
13. Pretsch E., Clerc T., Seibl J., Simon W., *Tablas para la Elucidación Estructural de Compuestos Orgánicos por Métodos Espectroscópicos*, Ed. Springer, Verlag-Ibérica, Madrid, 1998.
14. Scott S. L., Peoples B. C., Yung C., Rojas R. S., Khanna V., Sano H., Suzukie T., Shimizue F.; *Chem. Commun.*, 2008, 4186–4188.
15. Salazar Serge N., Feijoo J. L., Suárez N., Hernández M., Lo Mónaco S.; *Rev. Iberoam. Polim.*, 9, 2008, 243-249.
16. Chun-tian Zhaoa, M. do Rosário Ribeiroa, M.N. de Pinhoa*, V.S. Subrahmanyamb, C.L. Gilb, A.P. de Limab; *Polymer*, 42, 2001, 2455–2462.
17. Dong-ho Lee, Hyuk-soo Kim, Keun-byoung Yoon, Kyung Eun Min, Kwan Ho Seo, Seok Kyun Noh; *Science and Technology of Advanced Materials* 6, 2005, 457–462.
18. Soo-Jin Park. Kai Li, Sung Kwon Hong; *J. Ind. Eng. Chem.*, 11, 2005, 561-566.
19. Miguel A. Esteruelas, Fernando González, Juana Herrero, Patricia Lucio, Montserrat Oliván, Begoña Ruiz-Labrador; *Polymer Bulletin* 58, 2007, 923–931.

20. Yu Gao, Franz René Kogler, Herwig Peterlik, Ulrich Schubert; *J. Mater. Chem.*, 16, 2006, 3268–3276.
21. J. Vargas, A. A. Santiago, R. Gaviño, A. M. Cerda, M. A. Tlenkopatchev; *EXPRESS Polymer Letters* 1, 2007, 274–282.
22. Bergman J. S., Hua Chen, Giannelis E. P., Thomas M. G., Coates G. W.; *Chem. Commun.*, 21, 1999, 2179–2180.
23. C. Larroche, J. P. Laval, A. Lattes; *J. Org. Chem*, 49, 1984, 1886-1890.
24. Thomas Engelhardt; "Industrial Minerals: A World of Possibilities - From quarry to high-tech", Brussels 6 Jun 2002, IMA-Europe 2002 Conference, DG Enterprise, Mr. Erkki Liikanen.
25. Y. Mai, Z. Yu; *Polymer Nanocomposites*, Woodhead Publishing in Materials, Boca Raton, Florida, USA, 2006.
26. Biasci, L., Aglietto M., Ruggeri G., Ciardelli F., *Polymer* 35, 1994, 3296-3304.
27. José Manuel Domínguez, Isaac Schifter; *Las arcillas: el barro noble*, Fondo de Cultura Económica, México, 1992.
28. De Saja Sáez J. A., Rodríguez Pérez M. A., Rodríguez Méndez; *Materiales. Estructura, Propiedades y Aplicaciones*, THOMSON, Madrid, España, 2005.
29. T. J. Pinnavaia, G. W. Beall; *Polymer-Clay Nanocomposites*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, England, 2001.

30. Eduardo Besoain, Mineralogía de Arcillas de Suelos, Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura, San José, Costa Rica, 1985.
31. Brian Smith, Infrared Spectral Interpretation, a Systematic Approach, CRC Press, Boca Raton, London, New York, Washington, D.C., 1999.
32. Dragutan, R. Streck, Catalytic Polymerization of Cycloolefins. Ionic, Ziegler-Natta and Ring Opening Metathesis Polymerization, Studies in surface science and catalysis 131, Elsevier, Amsterdam, 2000.
33. Christian Bruneau, Cedric Fischmeister, Pierre H. Dixneuf, Chimica Oggi / CHEMISTRY TODAY 27, 2009, 17-19.
34. J. C. Mol; Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 213, 2004, 39–45.
35. Carmen Avendaño, Perspectiva de las Reacciones de Metátesis., AN. R. ACAD. NAC. FARM., 72, 2006, 107-137.
36. Tina M. Trnka, Robert H. Grubbs; Acc. Chem. Res., 34, 2001, 18-29.
37. Okram Mukherjee Singh; J SCI Ind. Res, 65, 2006, 957-965.
38. Takao Oshika, Hiroyoshi Tabuchi, Bulletin of Chemical Society of Japan, 41, 1968, 211-217.
39. V. Dragutan, A. Démonceau, I. Dragutan, Sh. Finkelshtein, Green Metathesis Chemistry. Great Challenges in Synthesis, Catalysis and Nanotechnology, Springer, Bucharest Romania, 2008.

ANEXO

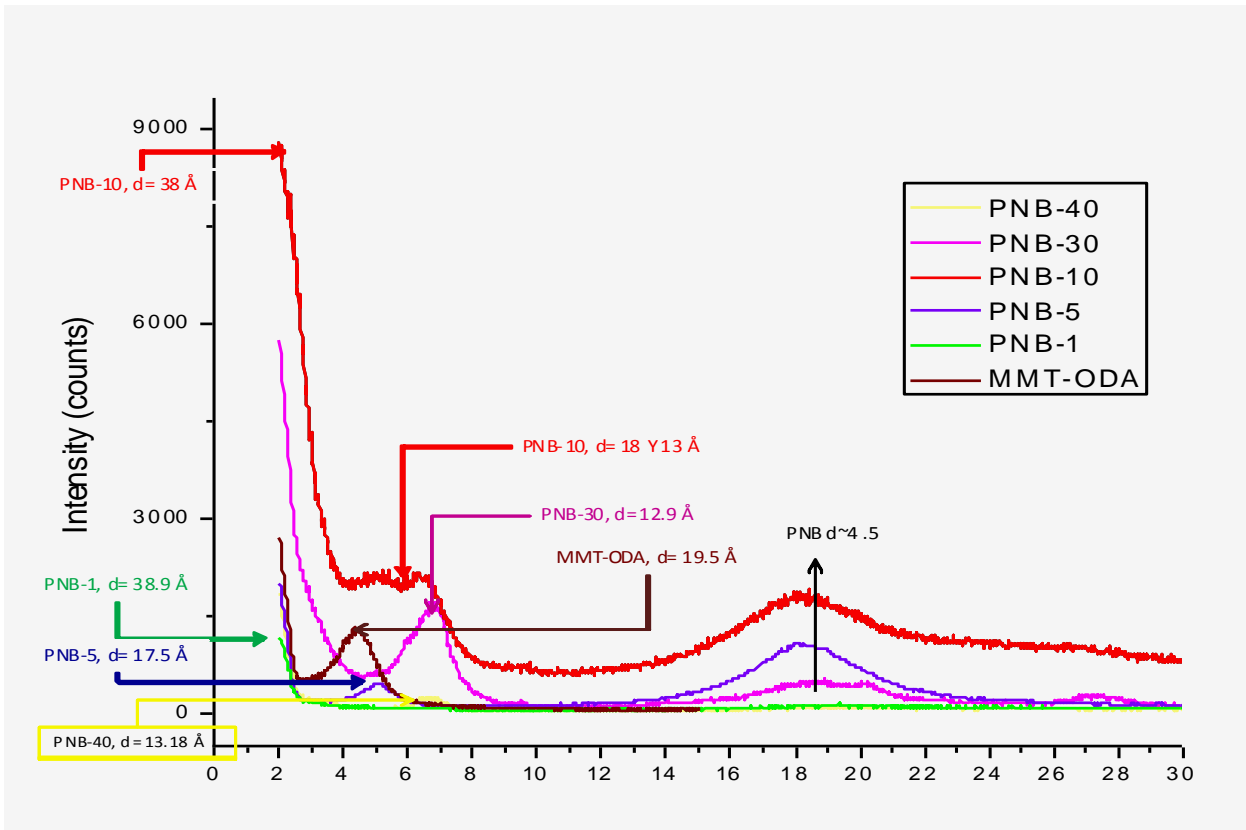


Fig.A1 Patrón de difracción de rayos X de nanocompuestos de polinorborneno.

Los patrones de difracción se presentan por separado para una mejor lectura de las distancias de la arcilla en los nanocompuestos.

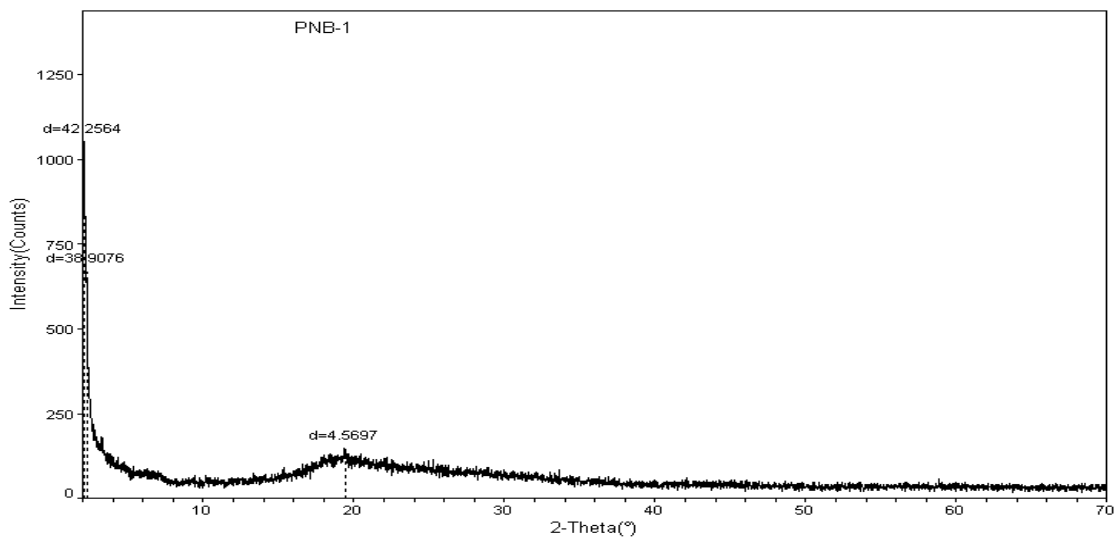


Fig. A2 Patrón de difracción de rayos X de nanocompuesto PNB-1

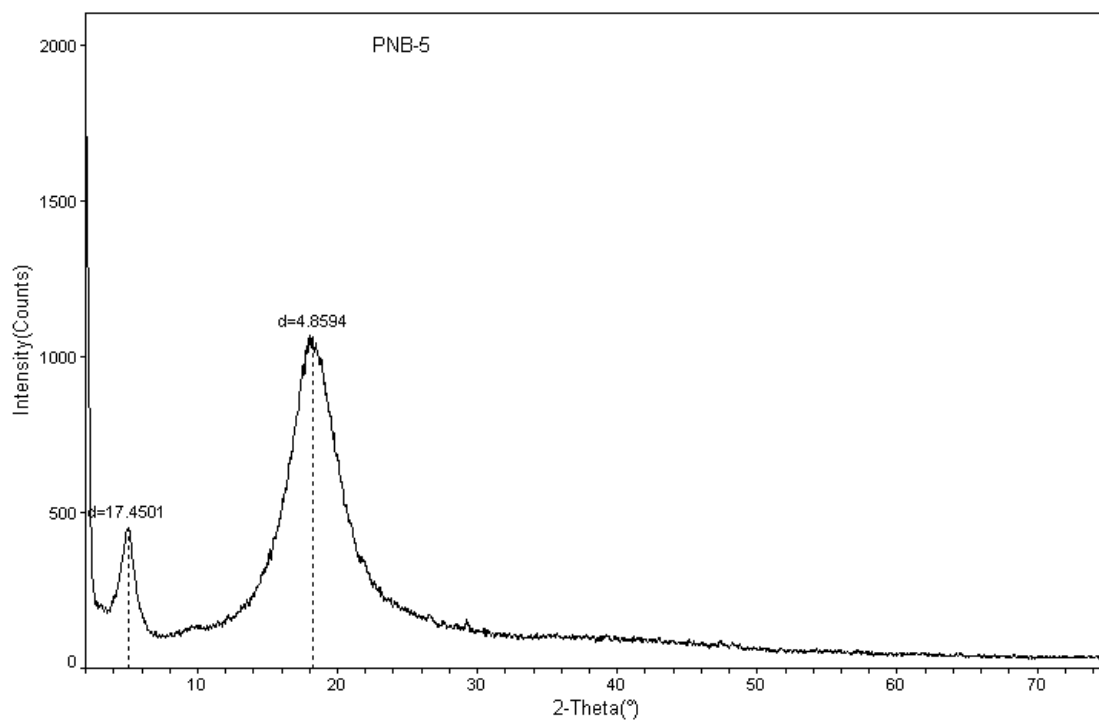


Fig. A3 Patrón de difracción de rayos X de nanocompuesto PNB-5.

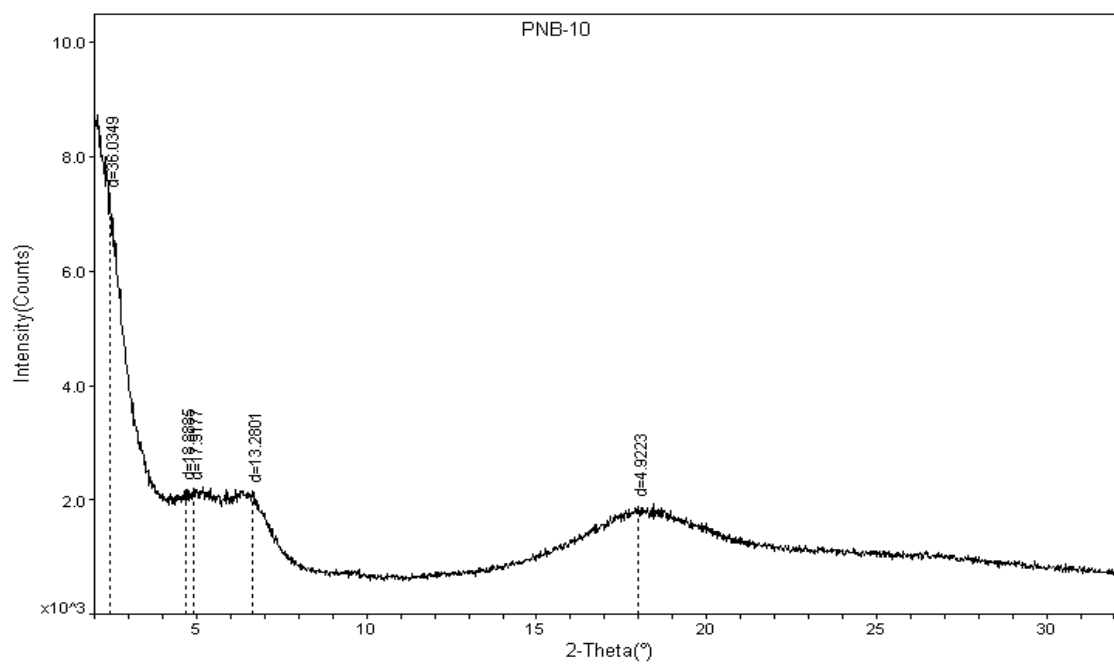


Fig. A4 Patrón de difracción de rayos X de nanocompuesto PNB-10

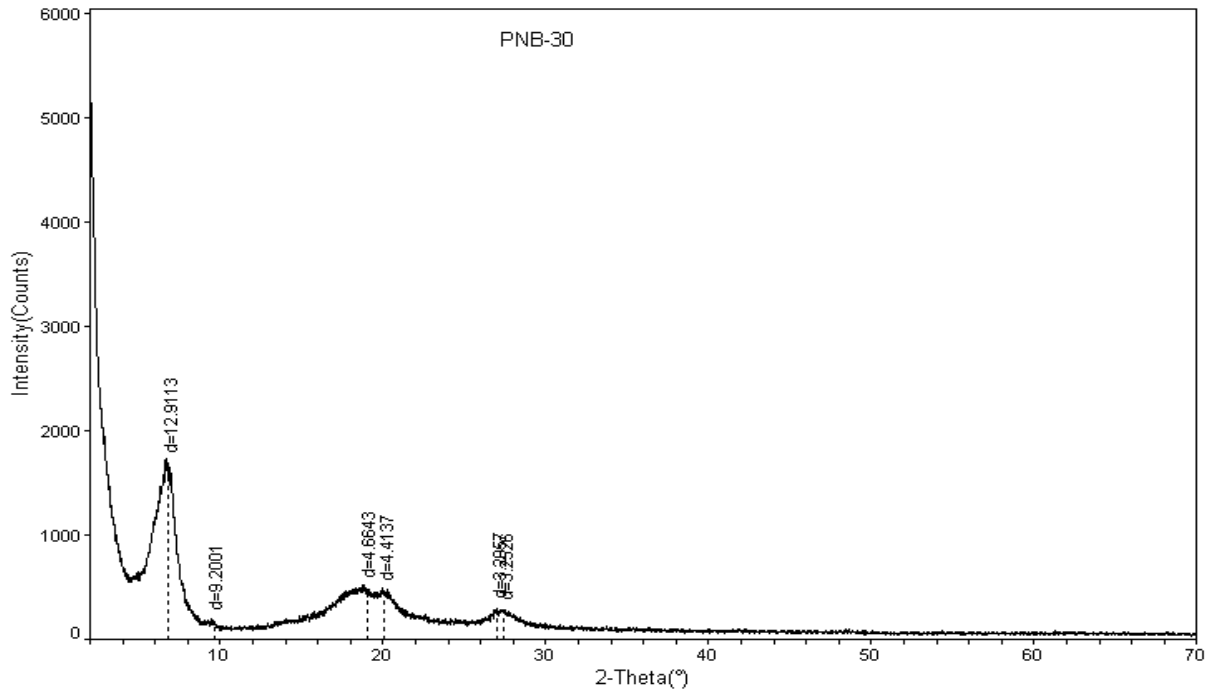


Fig. A5 Patrón de difracción de rayos X de nanocompuesto PNB-30

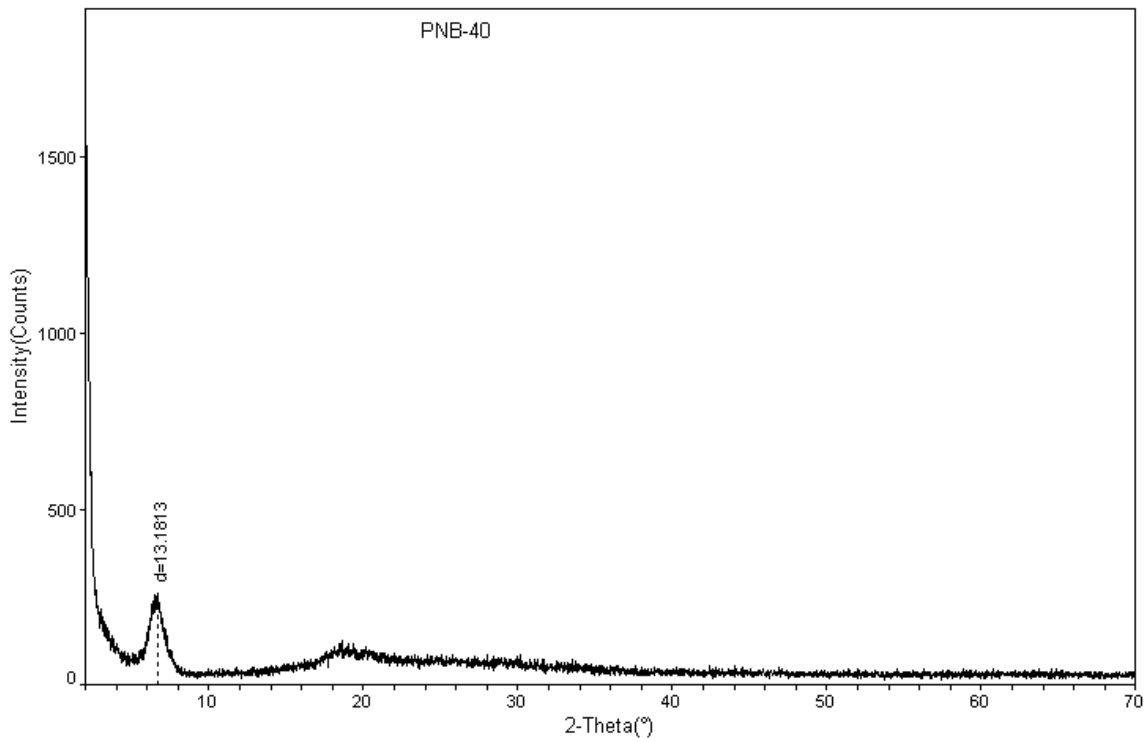


Fig. A6 Patrón de difracción de rayos X de nanocompuesto PNB-40

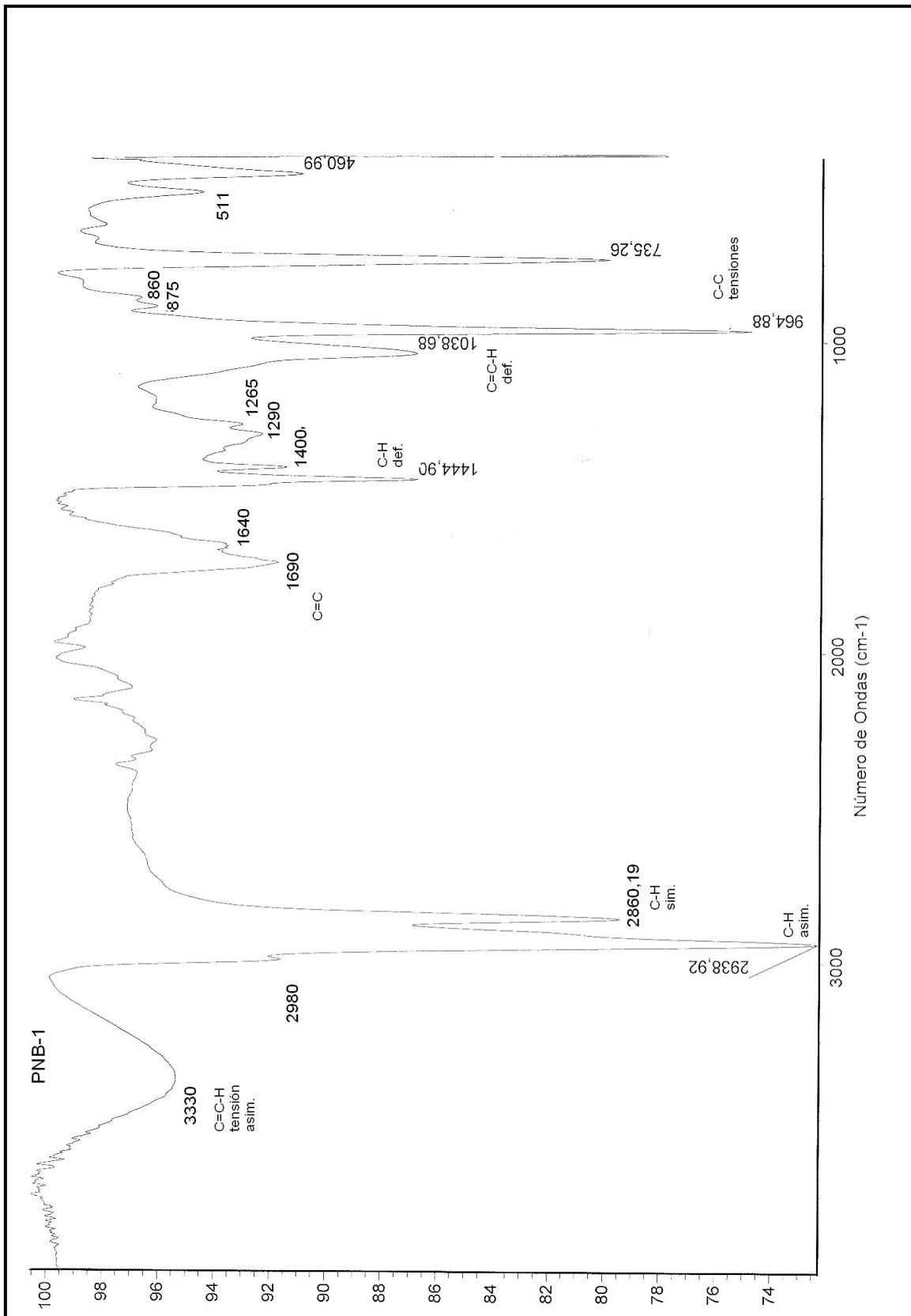


Fig.A7 Espectro IR PNB-1

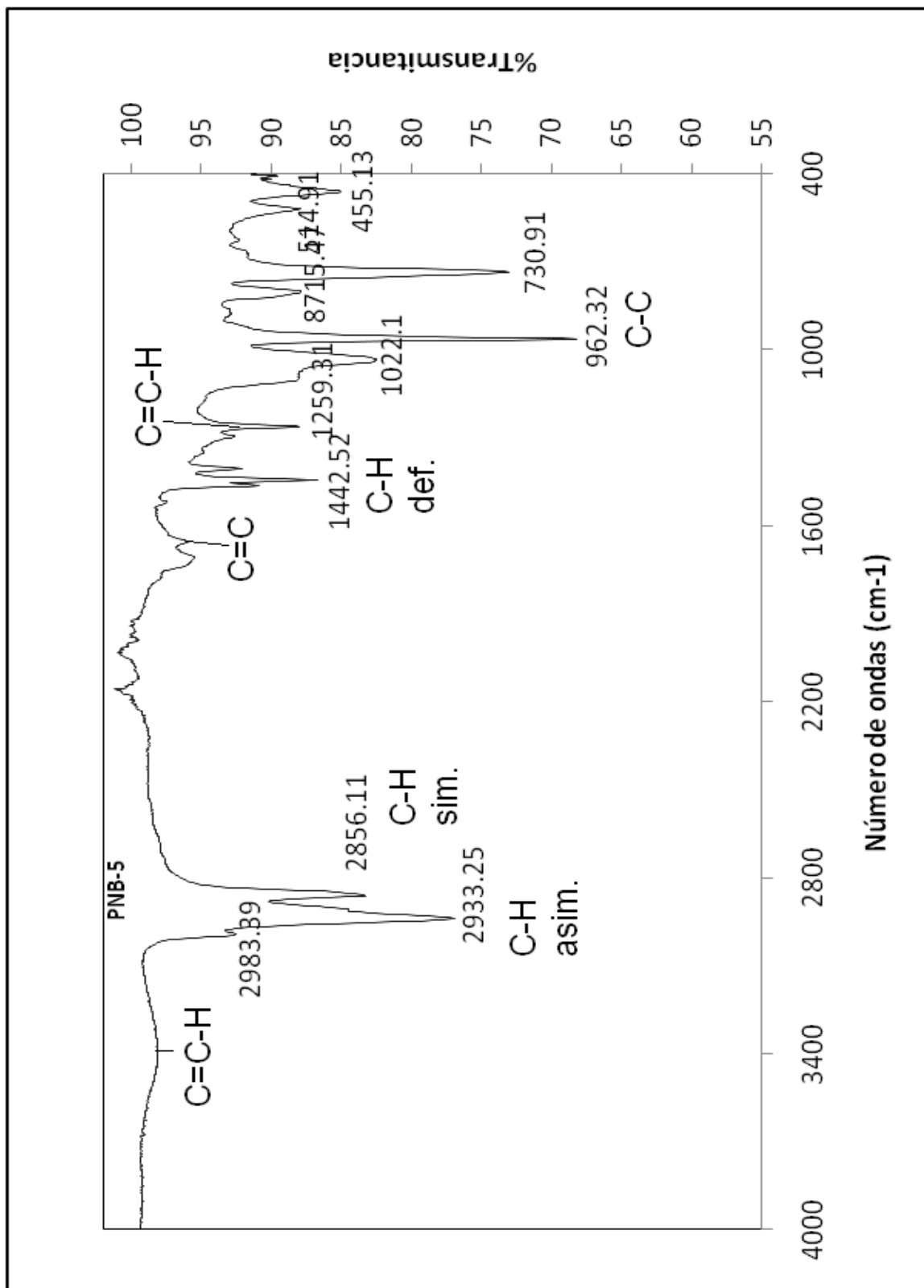


Fig. A8 Espectro IR PNB-5

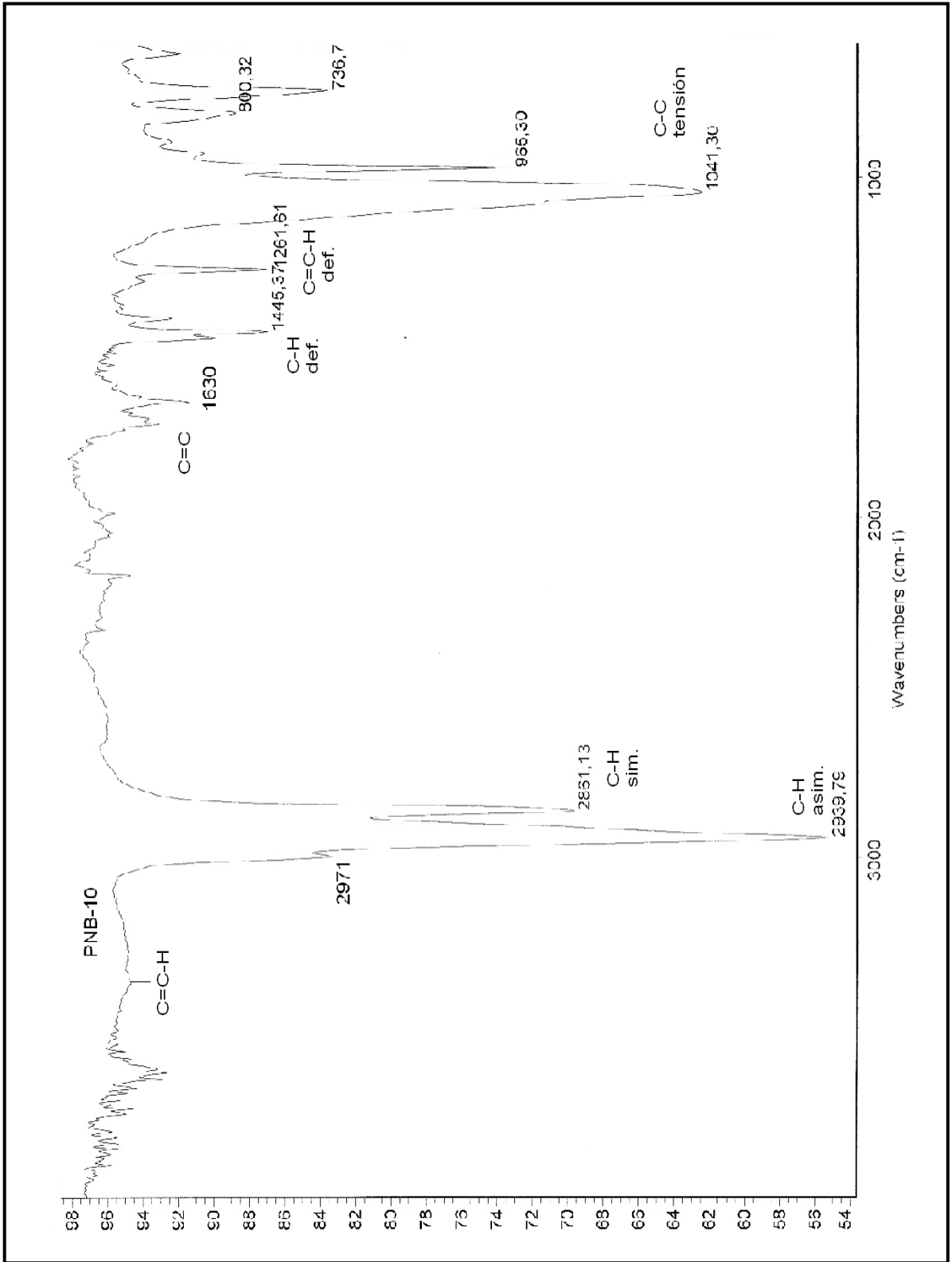


Fig. A9 Espectro IR PNB-10

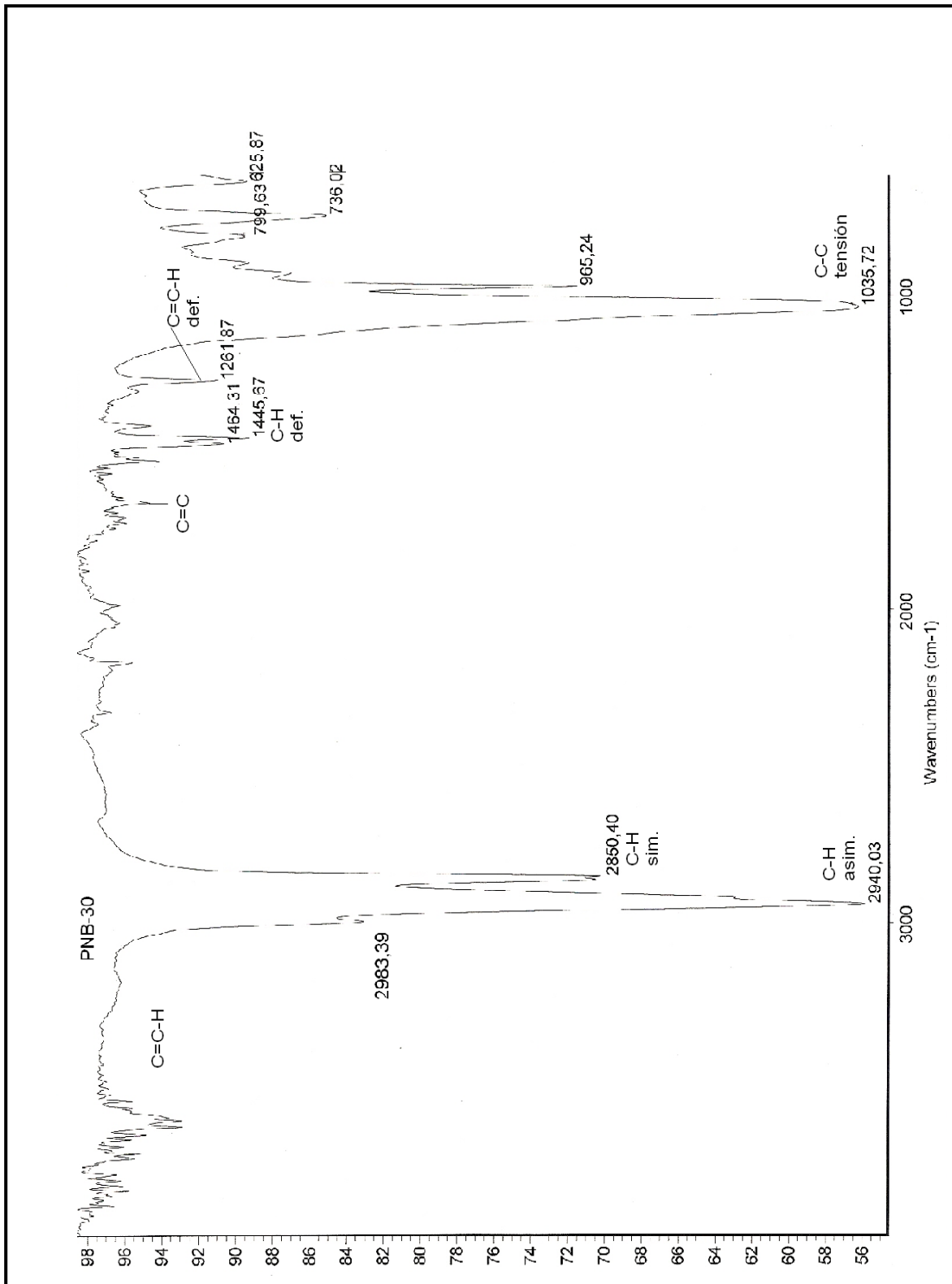


Fig. A10 Espectro IR PNB-30

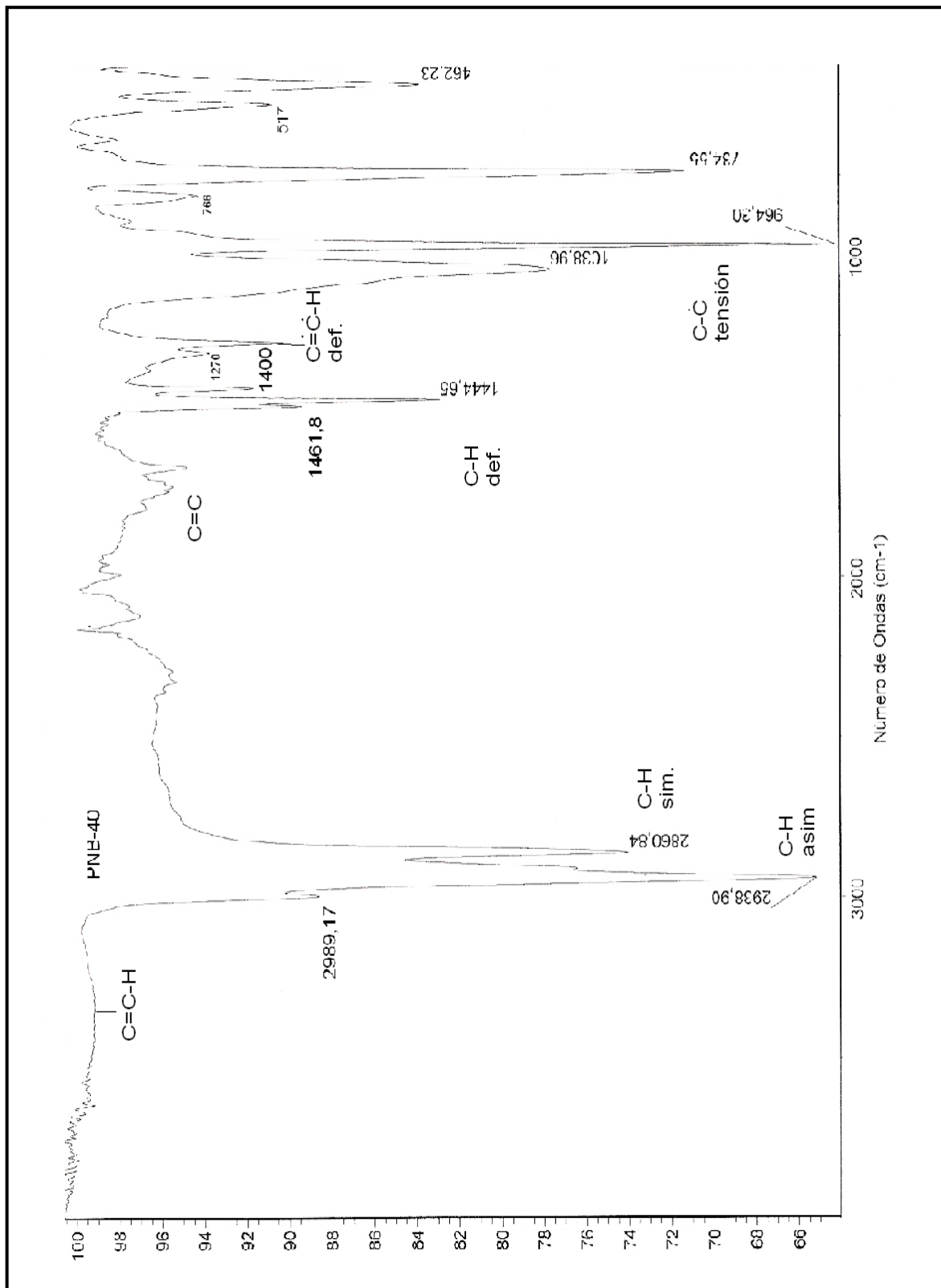


Fig. A11 Espectro IR PNB-40

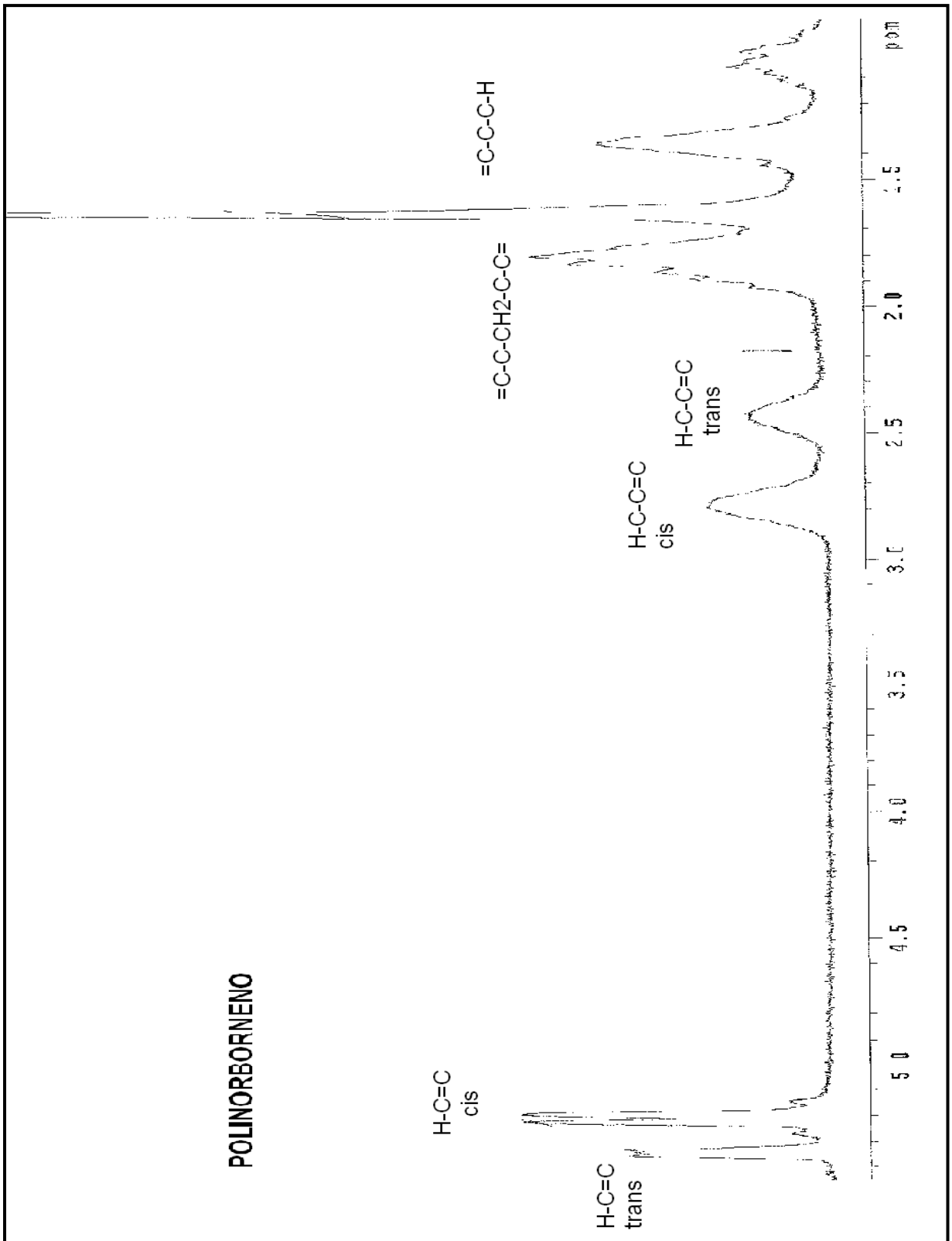


Fig. A12 Espectro RMN PNB puro

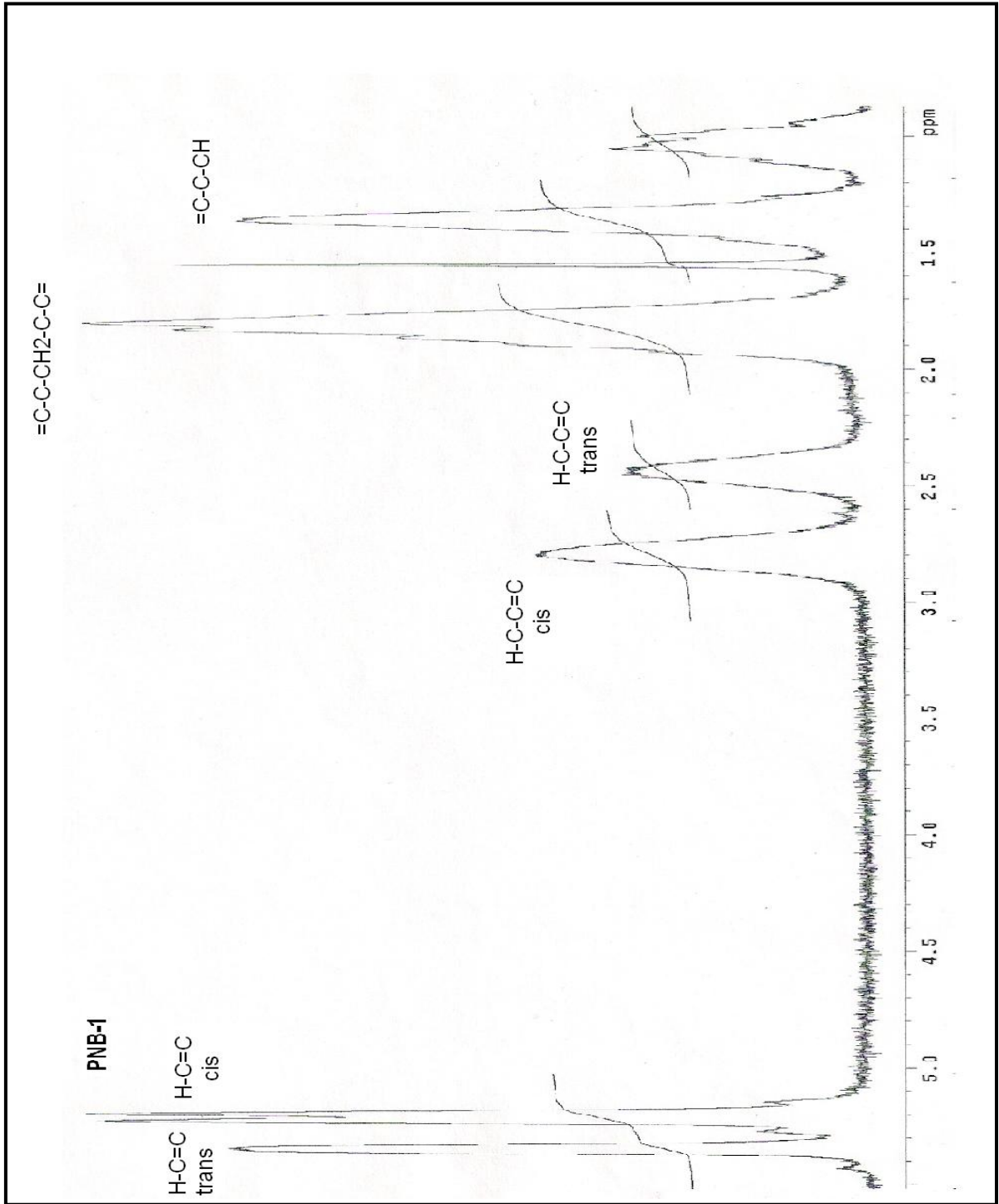


Fig. A13 Espectro RMN PNB-1

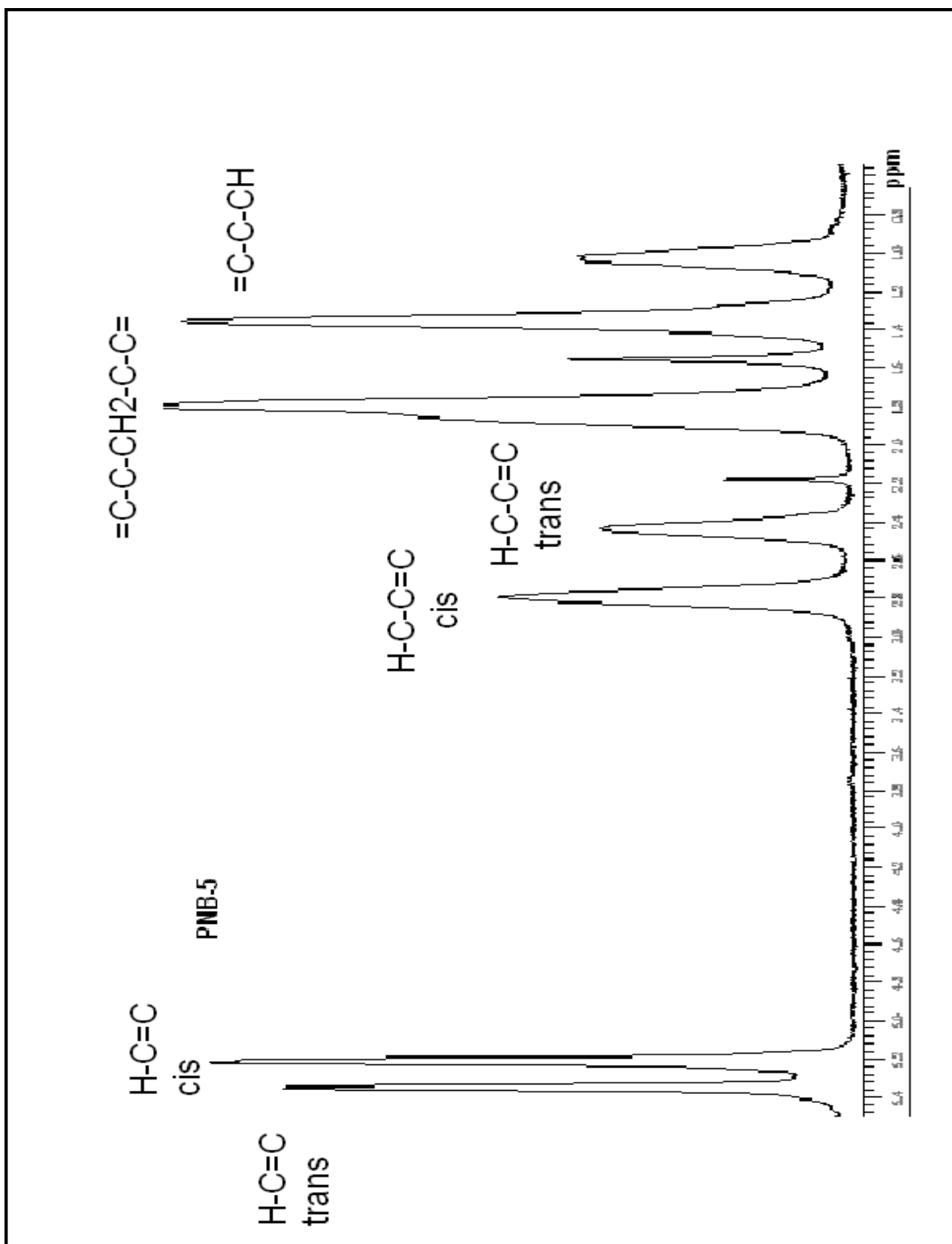


Fig. A14 Espectro RMN PNB-5

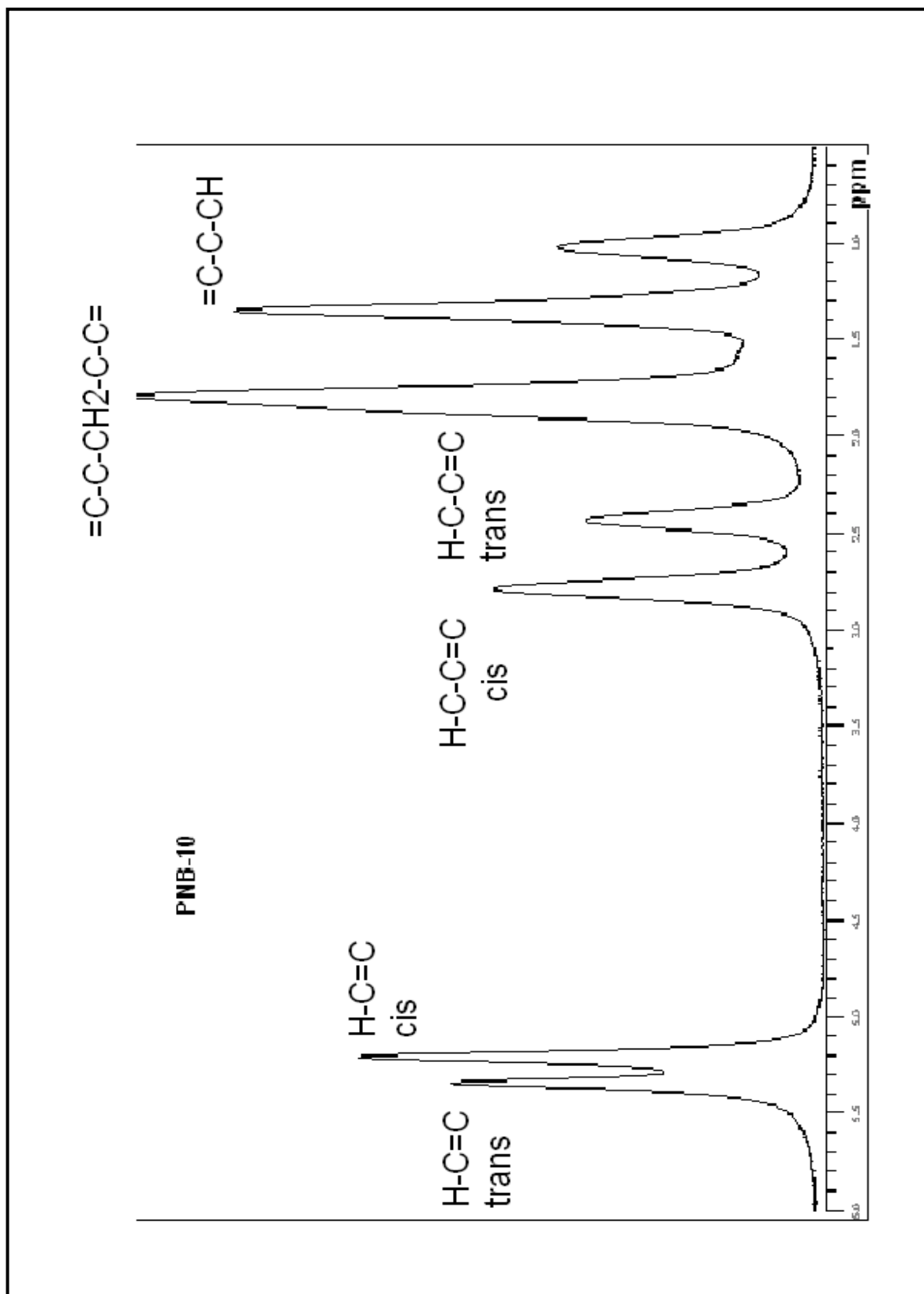


Fig. A15 Espectro RMN PNB-10

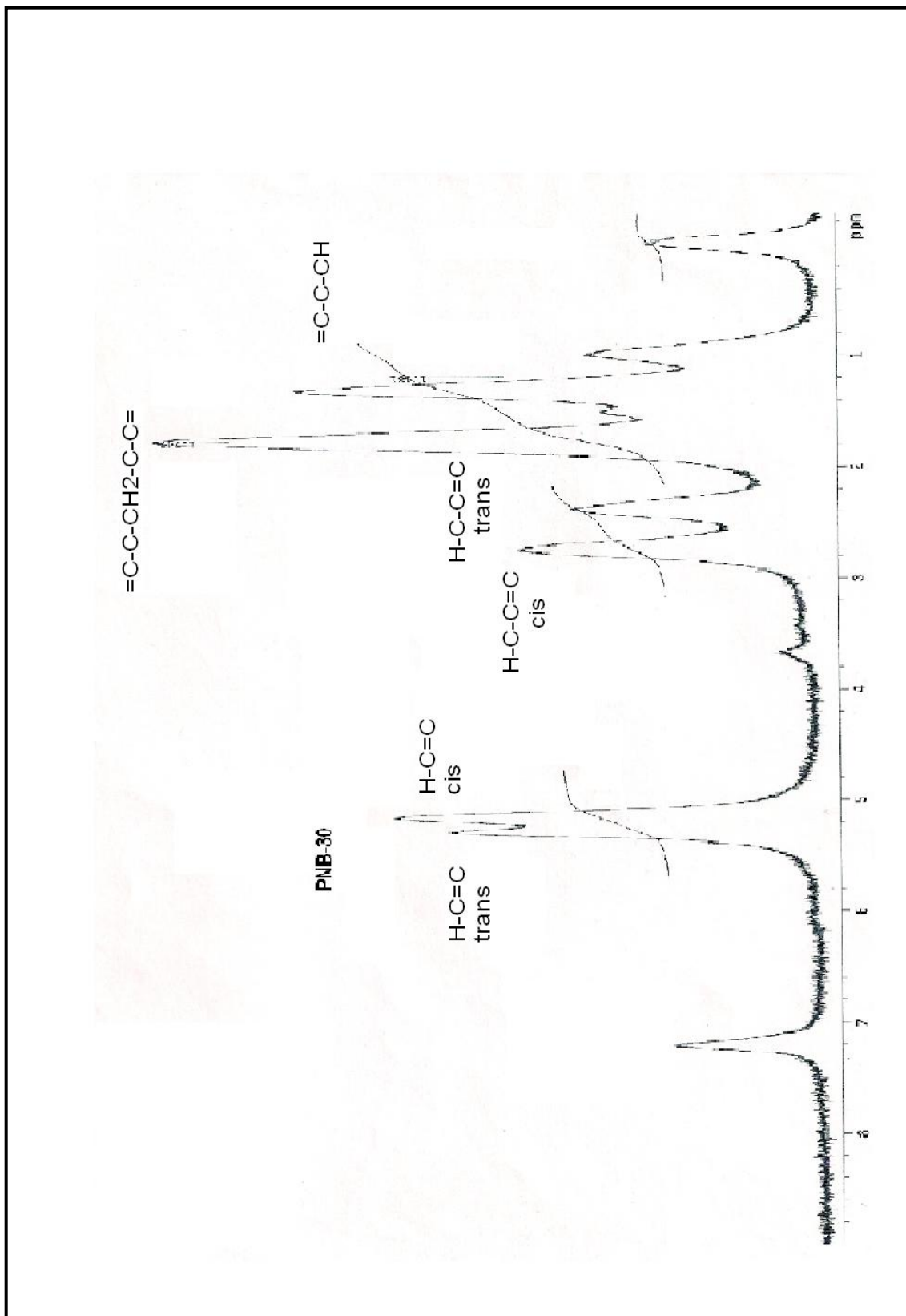


Fig. A16 Espectro RMN PNB-30

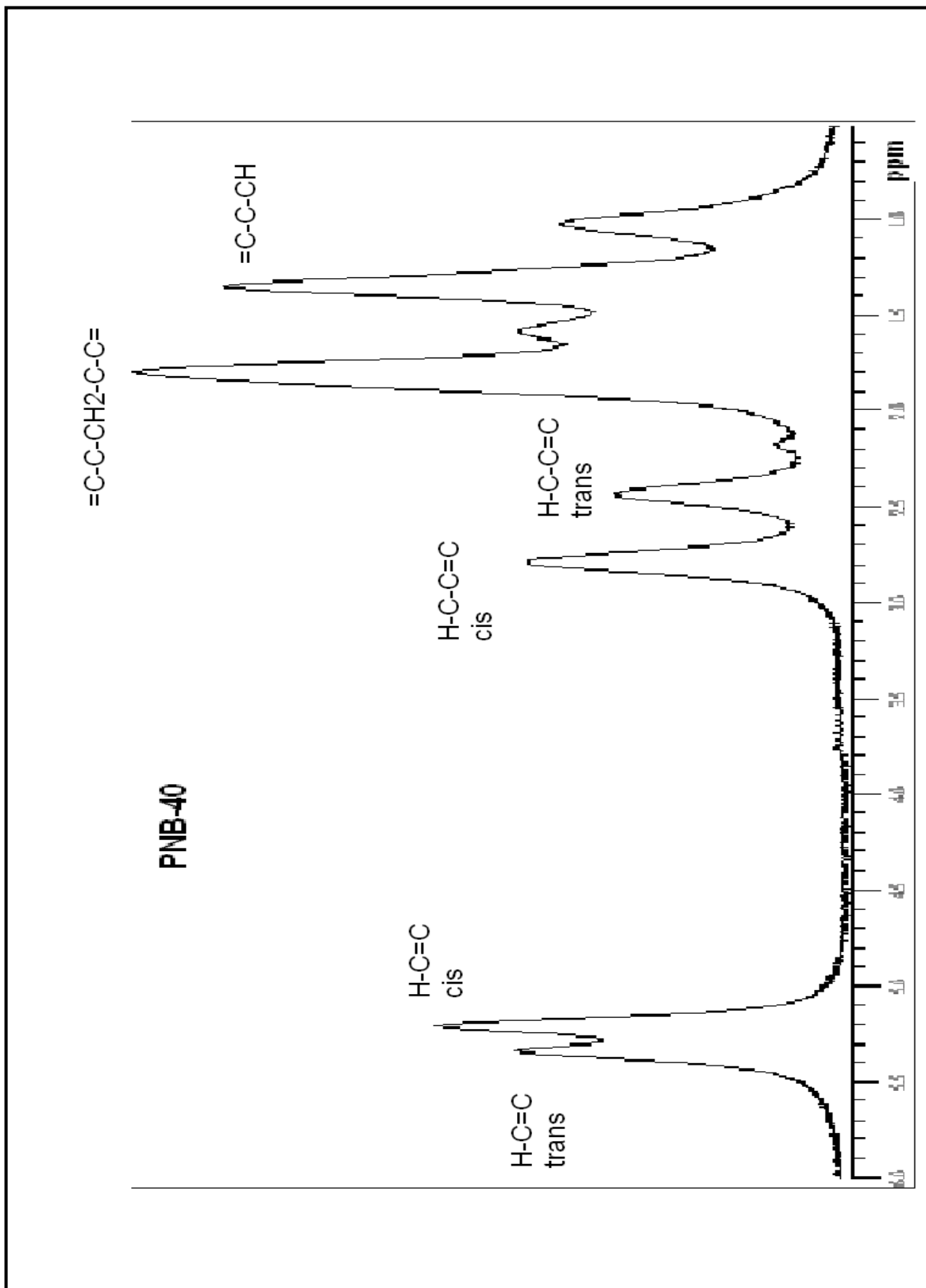


Fig. A17 Espectro RMN PNB-40

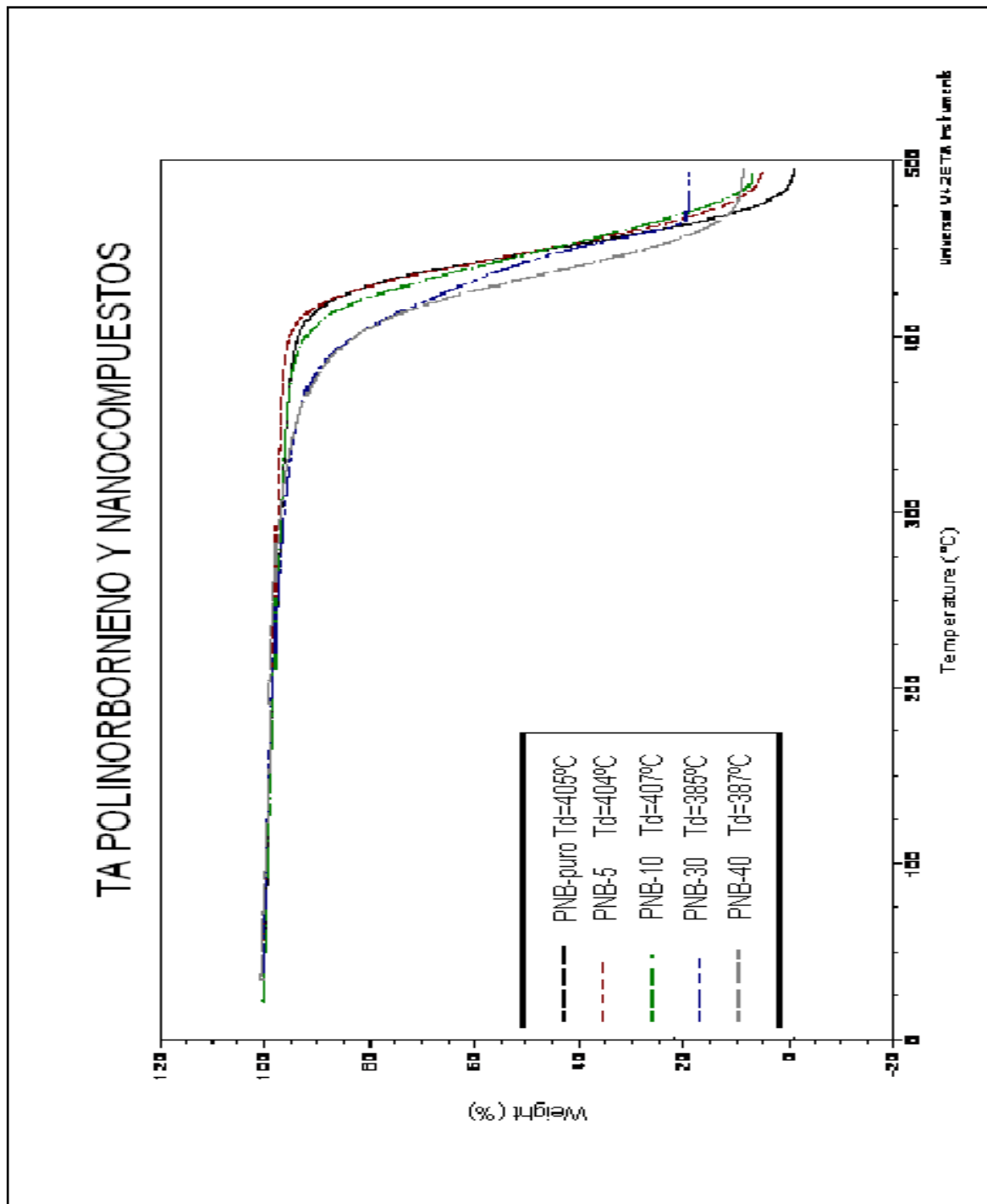


Fig. A18 Análisis termogravimétrico de nanocompuestos y PNB

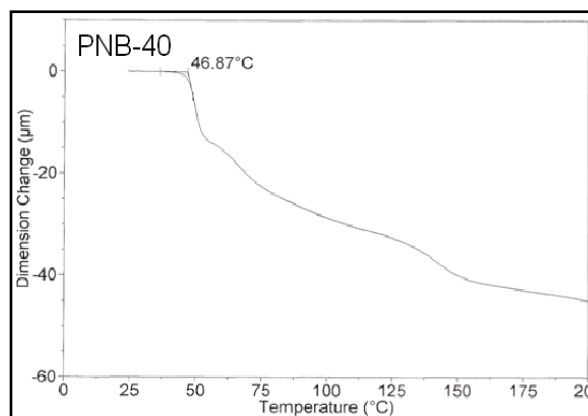
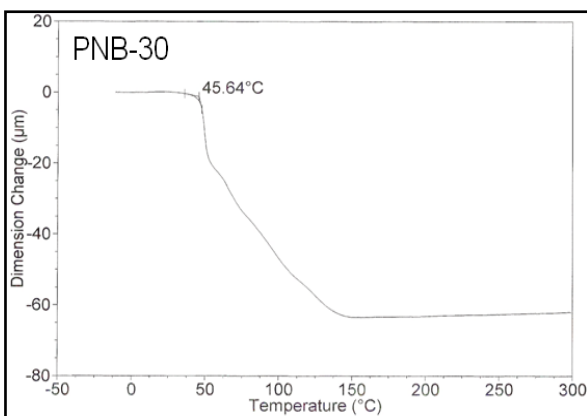
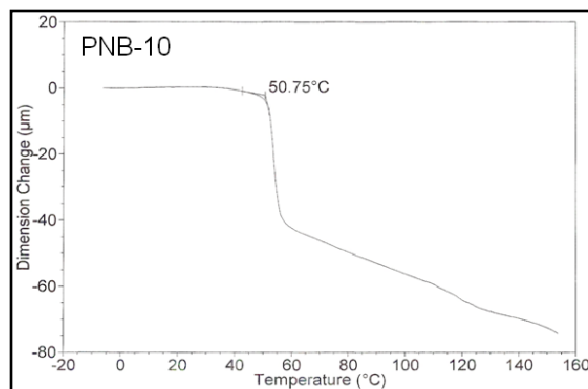
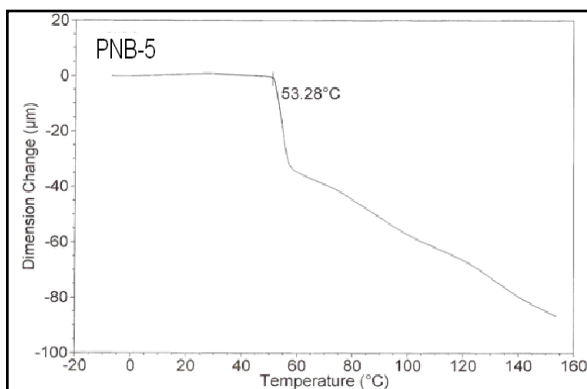
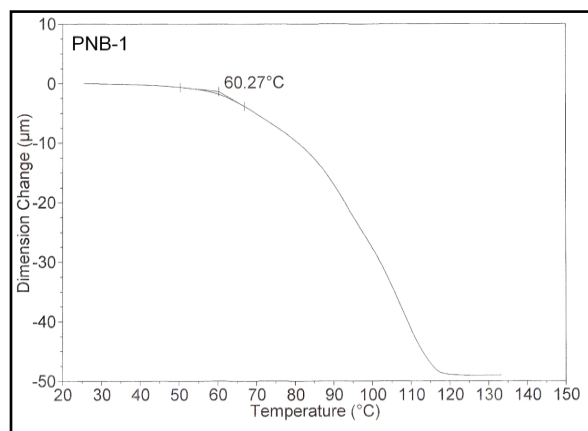
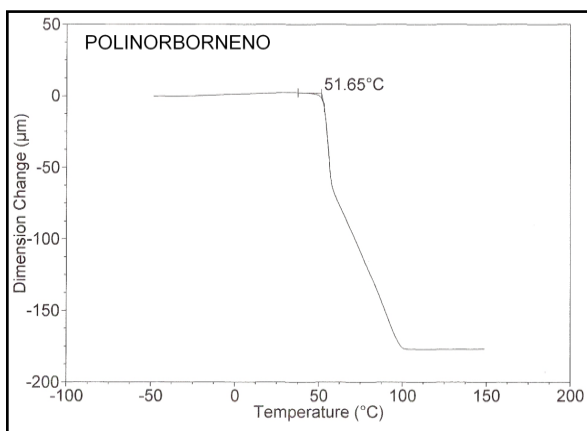


Fig. A19 TMA's de polinorborno y nanocompuestos.