

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

“Síntesis de nuevos nanocompuestos de polinorbornenos
vía metátesis por apertura de anillo con catalizadores de alquilidenos
de rutenio”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

P R E S E N T A

IQ. MIGUEL ÁNGEL TAPIA RODRÍGUEZ

Tutor: Dr. Alfredo Mariel Cerda

MÉXICO D.F.

2011



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

Agradecimientos

Gracias Señor, por haberme permitido terminar esta etapa, la cual forma una parte muy importante de mi vida. Gracias también por darme la fortaleza necesaria para superar las pruebas de la vida. Yo se que antes de que lo diga tu ya lo sabes, muchas gracias.

Quiero agradecer a mi esposa linda Lorena, la cual sabe que no se puede describir en todo el papel del mundo todo el amor y cariño que siento por ella. Gracias por todo tu amor, compañía, apoyo y comprensión, pero sobre todo por demostrarme que se puede crecer. Gracias mini (continuará...).

También quiero agradecer a mi familia, principalmente a mi mamá, la cual ha sido una pieza fundamental en mi vida. Gracias mamá por tenerme presente en tus oraciones, tu mejor que nadie puede saber el poder que tiene la oración ¿Verdad? Gracias por todo.

Gracias también a mi padre por apoyarme durante toda la vida, porque nunca me has negado tú mano. Gracias a todos mis hermanos y sus respectivas familias, porque aunque no somos muy comunicativos se que siempre puedo contar con ustedes.

Gracias a todos, saben que aunque no los mencione los tengo presentes.

Gracias

El presente proyecto fue realizado en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la dirección del Dr. Alfredo Maciel Cerda. Agradezco la beca otorgada por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT). Quisiera agradecer especialmente al Dr. Alfredo Maciel Cerda, por todo su apoyo y paciencia brindados durante la realización de esta tesis. De igual modo al Dr. Mikhail Tlenkopatchev por su ayuda y colaboración para desarrollar este trabajo de tesis. También agradezco, el apoyo técnico de Adriana Tejeda (Difracción de rayos X), Alejandrina Acosta (Resonancia Magnética Nuclear), Ernesto Sánchez (Pruebas Mecánicas), Salvador López (GPC), Esteban Fregoso (TGA y DSC), Miguel A. Canseco (Infrarrojo y TMA) y Carlos Flores (TEM).

Contenido

	<i>Pág.</i>
i. Resumen	6
ii. Introducción	7
iii. Objetivo	8
iv. Hipótesis	10
1. Antecedentes	11
1.1 Nanocompuestos.	11
1.2 Nanocompuestos entre polímero y arcilla.	12
1.3 Montmorillonita.	13
1.4 Clasificación de los nanocompuestos.	16
1.5 Métodos de preparación de los nanocompuestos.	17
1.6 Metátesis.	19
1.6.1 Principios y clasificación de la metátesis.	19
1.6.2 Mecanismo de reacción de la metátesis (metalciclobutano).	20
1.6.3 Catalizadores.	22
1.6.4 Catalizadores de rutenio.	23
1.7 Polinorborneno.	24
1.8 Espectroscopia de Infrarrojo.	25
1.9 Resonancia magnética nuclear.	27
1.10 Análisis termogravimétrico.	29
1.11 Difracción de rayos X.	30

	<i>Pág.</i>
2. Metodología.	33
2.1 Reactivos y equipos.	33
2.2 Método para la modificación de la montmorillonita.	35
2.3 Síntesis de los nanocompuestos con catalizadores de Grubbs de primera y segunda generación.	36
2.4 Síntesis del nanocompuesto copolimérico entre el norborneno y el norborneno alcohol.	37
3. Resultados y discusión.	39
3.1 Caracterización de la montmorillonita.	39
3.2 Modificación de la montmorillonita.	41
3.3 Síntesis de nanocompuestos con catalizador de segunda generación de Grubbs.	43
3.4 Caracterización por rayos X.	44
3.5 Polimerización como función del tiempo.	45
3.6 Caracterización por Espectroscopia de Infrarrojo.	47
3.7 Microscopía Electrónica de Transmisión.	49
3.8 Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear.	50
3.9 Análisis térmico de los nanocompuestos.	51
3.10 Propiedades mecánicas de los nanocompuestos.	53
3.11 Síntesis de nanocompuestos con catalizador de primera generación de Grubbs.	55
3.12 Copolímero.	60
4. Conclusiones.	64
5. Referencias Bibliográficas.	65
Anexo	67

i. Resumen

En el presente trabajo, se reporta un estudio de la síntesis y caracterización de nuevos nanocompuestos poliméricos entre el norborneno y la arcilla montmorillonita (MMT). La MMT se modificó orgánicamente, por medio de la octadecilamina. Mediante la técnica de difracción de rayos X, se comprobó que la distancia interplanar de la MMT aumentó de 1 nm (MMT pura) hasta 2 nm (MMT modificada). Debido a este aumento se logró introducir los catalizadores de Grubbs a base de alquilidenos de rutenio de primera y segunda generación entre de las galerías de la arcilla. Este hecho generó una variación en el método para la preparación de nanocompuestos, conocido como: “Método de polimerización *in situ*”. Por lo tanto, la polimerización vía metátesis por apertura de anillo o ROMP ocurrió dentro de las galerías de la montmorillonita, ésto permitió obtener nuevos nanocompuestos poliméricos exfoliados e intercalados con altos rendimientos, las imágenes de TEM comprueban lo anterior. Se sintetizaron cinco nuevos nanocompuestos con 1, 5, 10, 20 y 30% de arcilla y con el catalizador Grubbs de segunda generación. Las propiedades de estos nanocompuestos se compararon con las propiedades del polinorborneno puro. Las propiedades mecánicas mostraron un aumento significativo de fuerza y rigidez para los nuevos nanocompuestos, cuando aumentó el porcentaje de arcilla incorporada. El módulo de Young aumentó 5% para el nanocompuesto con 1% de MMT, hasta un 42% para el nanocompuesto con 30% de MMT, con respecto al polinorborneno puro. Un caso muy similar ocurrió con el esfuerzo a la tensión, pues aumentó 30% para el nanocompuesto con 1% de MMT, hasta 80% para el nanocompuesto con 30% de MMT, con respecto al polinorborneno puro.

Se sintetizó un nanocompuesto con 5% de arcilla modificada y con el catalizador de Grubbs de primera generación. El nanocompuesto resultante tuvo bajo rendimiento y menor rigidez que el polinorborneno puro. Las propiedades mecánicas de este nanocompuesto no superaron a las del polinorborneno puro. Solamente el esfuerzo a la tensión del nanocompuesto fue mayor con un 60% con respecto al polinorborneno puro. El análisis termomecánico mostró que el nanocompuesto presenta dos T_g , una de las cuales es 1.3 veces mayor a la T_g del polinorborneno puro.

Se sintetizó un nanocompuesto con 1% de arcilla modificada y con el catalizador de Grubbs de segunda generación. El nanocompuesto consistió de un copolímero entre el polinorborneno y el 5-norborneno-2-metanol. Las propiedades mecánicas del nanocompuesto no superaron a las del polinorborneno puro.

ii. Introducción

La polimerización de metátesis por apertura de anillo o ROMP (Ring Opening Metathesis Polymerization) es ampliamente utilizada para la obtención de polímeros insaturados. Esta vía de síntesis permite obtener polímeros que son difíciles de sintetizar por otros medios. La ROMP utiliza catalizadores de nueva generación a base de Ru, como resultado se obtienen polímeros lineales de alta densidad. La síntesis de la olefina cíclica del norbornileno ha sido usada a escala industrial, ya que el polinorborneno posee propiedades importantes por lo que se utilizan como materiales antivibrantes y antisonoros, así como en la recuperación de petróleo derramado.

Actualmente, los nanocompuestos poliméricos a base de capas de silicatos (*polymer layered silicate nanocomposites*) han recibido una gran atención por parte de la comunidad científica y de la industria. Debido a que con frecuencia muestran una significativa mejoría de sus propiedades (principalmente de las mecánicas) cuando se comparan con las propiedades del polímero puro o con las propiedades de los compuestos convencionales (micro y macro compuestos). Se han logrado grandes avances en esta área, pero uno de los pioneros, y la base para muchas investigaciones, ha sido el trabajo realizado por el Centro de Investigaciones de Toyota. Éste logró exfoliar satisfactoriamente y por primera vez el Nylon 6 con silicato en capas, dando como resultado un Nylon 6 híbrido. La polimerización de la ϵ -caprolactama se llevó a cabo *in situ* y se utilizó montmorillonita modificada con un alquilamonio. El nanocompuesto resultante, con un porcentaje en peso de arcilla de sólo 4.2%, presenta un incremento del doble en su módulo, así como un 50% de aumento en la fuerza y un incremento de 80 °C en la temperatura de distorsión, comparado en el Nylon 6 puro.

En el grupo de trabajo de metátesis del Instituto de Investigaciones en Materiales se han desarrollado una novedosa serie de nanocompuestos entre el polinorbornileno y la montmorillonita. La montmorillonita fue modificada químicamente con octadecilamina. La polimerización se llevó a cabo por la técnica para formación de nanocompuestos "*in situ*". Se utilizaron catalizadores de Grubbs de primera y segunda generación. En busca de mejorar las propiedades y encontrar nuevas aplicaciones para los nanocompuestos obtenidos, el siguiente paso de la investigación consiste en encontrar un monómero derivado del norbornileno, del cual se pueda obtener un nanocompuesto, para probar las propiedades de conducción iónica de la membrana obtenida.

iii. Objetivos

Problemática

Actualmente, el estudio acerca de los nanocompuestos ha cobrado un gran interés por parte de los científicos, debido a que demuestran un incremento significativo de sus propiedades mecánicas, térmicas, retardancia a la flama y de barrera, con respecto a las propiedades del polímero puro. Se han formado nanocompuestos de la mayoría de los polímeros conocidos en combinación con una gran variedad de arcillas, especialmente con la montmorillonita. La cual tiene una excelente capacidad para expandir sus galerías (incrementar su distancia interplanar), y admitir moléculas orgánicas polares, tales como aminas modificadas orgánicamente.

El grupo de trabajo de metátesis del cual formo parte ha decidido sintetizar nuevos nanocompuestos del polímero conocido como polinorborneno y la arcilla montmorillonita. El polinorborneno posee propiedades tales como: habilidad para absorber hasta siete veces su peso en aceite y algunos plastificantes de éster (esto lo hace particularmente bueno para usarse en los derrames de petróleo). El producto vulcanizado es utilizado en aplicaciones de montaje de motores, montaje de amortiguamiento o montaje de anti vibración, como barreras anti sonido, pruebas de choque en parabrisas, etc. La formación de los nanocompuestos pretende mejorar las propiedades del polinorborneno puro ó encontrar nuevas aplicaciones para el nuevo nanocompuesto. Es por ello que para llevar a cabo dicho propósito se plantearon los siguientes objetivos:

Objetivo general

Sintetizar y caracterizar nanocompuestos poliméricos, mediante la polimerización y copolimerización vía metátesis por apertura de anillo (ROMP) del norborneno y el 5-norborneno-2-metanol, en presencia de montmorillonita.

Objetivos particulares

Modificar químicamente la arcilla montmorillonita con octadecilamina. Y caracterizar la arcilla modificada con técnicas como difracción de rayos X y espectroscopia de infrarrojo (IR).

Encontrar una metodología experimental para introducir los catalizadores de Grubbs dentro de las galerías de la arcilla modificada.

Sintetizar varios nanocompuestos de norborneno y montmorillonita modificada. Utilizando los catalizadores de Grubbs: 1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-4,5-dihidroimidazol-2-ilideno triciclohexilfosfina bencilideno dicloruro de rutenio y el bis(triciclohexilfosfina) bencilideno dicloruro de rutenio.

Sintetizar un nanocompuesto, mediante la copolimerización de bloques vía metátesis del norborneno y norborneno alcohol, utilizando el catalizador 1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-4,5-dihidroimidazol-2-ilideno triciclohexilfosfina bencilideno dicloruro de rutenio.

Caracterizar a los nanocompuestos obtenidos, por medio las técnicas de difracción rayos X, resonancia magnética nuclear (RMN), espectroscopia de infrarrojo (IR), análisis termogravimétrico (TGA), análisis termomecánico (TMA), determinación del peso molecular pro GPC, así como sus propiedades mecánicas.

iv. Hipótesis

Las propiedades físicas de los nanocompuestos poliméricos con arcillas no serán superiores a los polímeros sin arcilla. Por lo tanto se espera que:

El catalizador no se introducirá en las galerías de la montmorillonita modificada y por lo tanto la polimerización de metátesis no se llevará a cabo vía, in situ. La distancia interplanar de la arcilla no aumentará hasta alcanzar el estado exfoliado, debido al crecimiento del polímero dentro de las galerías de la arcilla.

No existirá un aumento en las propiedades mecánicas de los nanocompuestos, como en el módulo de Young y en el esfuerzo a la tensión.

No se presentará un incremento en las propiedades térmicas de los nanocompuestos. Es decir, un aumento en la temperatura de transición vítrea (T_g) y en la temperatura de descomposición (T_d).

No habrá un aumento en las propiedades mecánicas y térmicas del nanocompuesto copolimérico con respecto a las propiedades de los nanocompuestos.

1.1 Nanocompuesto

Un nanocompuesto es la combinación de dos o más materiales, en donde al menos uno de los componentes se encuentra en escala nanométrica (1×10^{-9} m). Por este hecho, se obtienen nuevas propiedades que no están presentes en los respectivos compuestos macroscópicos.

Se ha descubierto que los materiales que poseen una escala nanométrica presentan nuevas propiedades, así como también un aumento significativo de ellas. Como resultado de la dimensión nanométrica; las propiedades pueden cambiar respecto a las observadas en el material original. Estos cambios incluyen cambios químicos [1], mecánicos [2], ópticos [3], electrónicos [4] y magnéticos [5], entre otras.

La Nanotecnología ha incurrido en una gran variedad de áreas de la ciencia y ha dado como resultado grandes avances en innumerable cantidad de aplicaciones. Un ejemplo de ello son las innovaciones en las siguientes modalidades:

- *Celdas Solares.* Se han desarrollado nanopartículas semiconductoras con longitudes de banda prohibida (band gaps) que son ajustables, este hecho hace más eficientes las celdas solares fotovoltaicas [6].
- *Descontaminación.* Se ha estudiado la foto excitación de partículas finas de semiconductores, que conducen pares de huecos, que son útiles para la oxidación y la reducción de los contaminantes [7].
- *Purificación del agua.* Se han elaborado polvos finos de metales (Fe, Zn) que se implementan en la formación de membranas porosas, para la purificación de aguas subterránea [8].
- *Baterías.* Se elaboraron materiales nanoestructurados para baterías de ion-litio, que mejoraron su funcionamiento y eficiencia [9], etc.

1.2 Nanocompuestos de polímero y arcilla

Es bien sabida la importancia que tienen los polímeros en la vida moderna, es por ello que se ha hecho un gran esfuerzo para mejorar las propiedades intrínsecas que poseen. Uno de los grandes avances es la formación de nanocompuesto entre polímeros y arcillas. Ambos materiales presentan propiedades muy diferentes por separado, pero, con la formación del nanocompuesto, se ha descubierto nuevas y mejores propiedades [10].

Los nanocompuestos están formados por nanopartículas que están dispersas en una matriz. La naturaleza de la matriz puede ser de tres tipos: cerámica, polimérica y metálica. Una matriz polimérica puede ser rellena con diferentes componentes, por lo que se espera obtener una mejora de sus propiedades. Algunos de los componentes o rellenos más utilizados son las fibras, tales como la fibra de vidrio, la fibra de carbono, etc. El único inconveniente es que las fibras no se encuentran dispersas en una escala nanométrica, sino en escala macrométrica [11], por lo que las propiedades que se obtienen no son comparables con las obtenidas en un nanocompuesto a base de arcilla.

Se han desarrollado una gran cantidad de investigaciones relacionadas con los nanocompuestos y sus matrices poliméricas. A continuación se resumen algunos de estos trabajos y sus resultados.

- *Nylon 6*. El nanocompuesto con este polímero fue sintetizado por el método de intercalación del monómero. La arcilla sufrió un intercambio iónico como resultado del uso de un compuesto orgánico. El monómero se intercaló dentro de las capas de la arcilla y así se llevó a cabo la polimerización por apertura de anillo de la ϵ -caprolactama, dando como resultado el Nylon 6 híbrido (NH) [12]. El módulo del NH se duplicó en comparación con el Nylon 6 puro. La temperatura de distorsión se aumentó de 65 °C a 140 °C. Las propiedades de barrera de los gases se duplicaron al agregar un contenido del 2% de arcilla [13].
- *Resinas epóxicas*. La síntesis del nanocompuesto se realizó vía polimerización *in situ*. La arcilla fue modificada por intercambio iónico. Se obtuvo un incremento del módulo en el estado huleso y en el vítreo [14]. Se ha observado una variación en la T_g de los nanocompuestos, mientras que en algunas muestran un incremento [15], otros muestran un decremento [16].

- *Polipropileno*. Para la formación del nanocompuesto con polipropileno se ha utilizado técnicas como: la polimerización *in situ* y la técnica de mezclado en fundido. Se obtuvo un incremento significativo en sus propiedades mecánicas, en la retardancia hacia la flama, en contraste con el polipropileno puro [17].

Es notorio que existe un nanocompuesto para la mayor parte de los polímeros existentes, tal como lo muestra M. Okamoto [18]. En cada uno de estos nanocompuestos se puede observar un incremento significativo en algunas de las propiedades del nanocompuesto. El aumento de estas propiedades es mayor a las que exhibe el polímero en su estado puro.

1.3 Montmorillonita

La montmorillonita proviene de la extensa familia de los silicatos cristalinos, la cual incluye una gran variedad de especies. La Tabla 1 muestra esta clasificación [19].

Tabla 1. Clasificación de los silicatos cristalinos

Nesosilicatos	Granate: $R_3^{2+}, R_2^{3+} (SiO_4)_3$	
	Olivino: $(Mg, Fe)_2 (SiO_4)$	
	Zircón: $ZrSiO_4$	
Sorosilicatos	Melilitas	Akermanita: $Ca_2MgSi_2O_7$
		Gehlenita: $Ca_2Al(SiAl)_2O_7$
	Hemimorfita: $Zn_4(OH)_2 SiO_7 \cdot HOH$	
Ciclosilicatos	Con anillos de tres tetraedros: Benitoita: $BaTiSi_3O_9$	
	Son anillos de 6 tetraedros: Berilo: $Be_3Al_3Si_6O_{18}$	
Inosilicatos	Piroxenos: $(SiO_3)_n^{2-}$	
	Anfiboles: $(Si_4O_{11})_n^{6-}$	
	Hormitas: paligorskita, sepiolita	
Filosilicatos	Micas, talco, esmectitas y otros.	
Tectosilicatos	Cuarzo y las variedades polimórficas tridimita y cristobalita: $(SiO_2)_n$	
	Feldspatos	
	Feldspatoides	
	Zeolitas	

Los filosilicatos (del griego *filos = hoja*) se distinguen por su estructura en forma de capas planas u hojas de tetraedros de sílice (SiO_4), y de octaedros de alúmina (AlO_6) o $Al(OH)_6$. En ocasiones, por sustitución isomórfica, los tetraedros puede ser de aluminio (AlO_4), y los octaedros pueden ser de Mg, Fe o incluir otros metales. Dentro de esta familia se encuentra la mica y los minerales de las

arcillas de suelos, es decir la montmorillonita, saponita, etc. En la Tabla 2 se puede observar el grupo de los filosilicatos [20].

Tabla 2. Clasificación de los filosilicatos

Tipo	Grupo	Grupoide	Especies	Tetraédrico	Octaédrico	Catión entre capas
2:1 Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	Pirofillita Talco (x~0)	di	Pirofillita	Si ₄	Al ₂	-
		tri	Talco	Si ₄	Mg ₃	-
	Sumectita (0.25 < x < 0.6)	di	Montmorillonita	Si ₄	(Al ₂ , Mg) ₂	Na, Ca, H ₂ O
		di	Hectorita	Si ₄	(Mg ₃ , Li) ₂	Na, Ca, H ₂ O
		di	Beidelita	(Si, Al) ₄	Al ₂	Na, Ca, H ₂ O
		tri	Saponita	(Si, Al) ₄	Mg ₃	Na, Ca, H ₂ O
	Vermiculita (0.25 < x < 0.9)	di	Vermiculita	(Si, Al) ₄	(Al, Mg) ₂	K, Al, H ₂ O
		tri	Vermiculita	(Si, Al) ₄	(Mg, Al) ₃	K, Mg, H ₂ O
	Mica (x~1)	di	Muscovita	Si ₃ , Al	Al ₂	K
			Paragonita	Si ₃ , Al	Al ₂	Na
	Mica quebradiza (x~2)	tri	Flogopita	Si ₃	(Mg, Fe ²⁺) ₃	K
			Biotita	Si ₃	(Fe ²⁺ , Mg) ₃	K
2:1:1 Si ₄ O ₁₀ (OH) ₈	Clorita (gran variación de x)	di	Donbassita	(Si, Al) ₄	Al ₂	Al ₂ (OH) ₆
		di- tri	Sudoita	(Si, Al) ₄	(Al, Mg) ₂	(Mg, Al) ₃ (OH) ₆
		tri	Clinoclora	(Si, Al) ₄	(Mg, Al) ₃	(Mg, Al) ₃ (OH) ₆
			Chamosita	(Si, Al) ₄	(Fe, Al) ₃	(Fe, Al) ₃ (OH) ₆
1:1 Si ₂ O ₄ (OH) ₄	Caolin-Mineral Serpentina (x~0)	di	Caolinita	Si ₂	Al ₂	-
			Halloisita	Si ₂	Al ₂	H ₂ O
		tri	Crisotila	Si ₂	Mg ₃	-
Aguja	Sepiolita Paligorskita (x~0)	tri	Sepiolita Paligorskita	Si ₁₂ Si ₈	Mg ₈ Mg ₈	(OH) ₂ ₄ · H ₂ O (OH) ₂ ₄ · H ₂ O
Amorfo Baja cristalinidad			Imogolita	SiO ₃ (OH)	Al(OH) ₃	-
			Allofano Hisingerita	(1-2)SiO ₂ ·(5-6) H ₂ O SiO ₂ -Fe ₂ O ₃ -H ₂ O		
x - indica el grado de sustitución isomorfa di- indica trioctaedral, tri- trioctaedral						

El nombre de la montmorillonita proviene de la localidad de Montmorillon-Francia, donde fue descubierta en el año de 1847. Las esmectitas, incluyendo a la montmorillonita tienen la capacidad de admitir moléculas polares entre sus capas y así tener un incremento en la dirección del eje c de la celda unitaria, que va a ser función del tamaño de la molécula que se está introduciendo. A diferencia de la pirofillita y el talco, las unidades de la esmectita no son neutras. Existe una

deficiencia de carga positiva (o exceso de carga negativa), debido a sustituciones parciales 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 de las esmectitas, que fluctúa entre 80-150 miliequivalentes/100g, para la montmorillonita [19]. La composición química de la montmorillonita puede variar de acuerdo a la región de donde es extraída, pero una fórmula teórica muy general de la composición se muestra a continuación: $(OH)_4Si_8Al_4O_{20} \cdot nH_2O$. Sin embargo, la composición real difiere de la fórmula teórica y la red se encuentra siempre desbalanceada por reemplazos isomórficos. La fórmula ideal se refiere a una especie dioctaédrica, pero siempre existe alguna sustitución de Mg^{2+} o Fe^{2+} (o incluso Ni, Li, Zn o Cu) por Al^{3+} en las hojas octaédricas y Al^{3+} por Si^{4+} en las hojas tetraédricas. Es por ello que este desbalance de carga es compensado por cationes de cambio situados entre las capas estructurales y en la parte de los bordes del cristal. La Figura 1 presenta la imagen de la estructura de la montmorillonita.

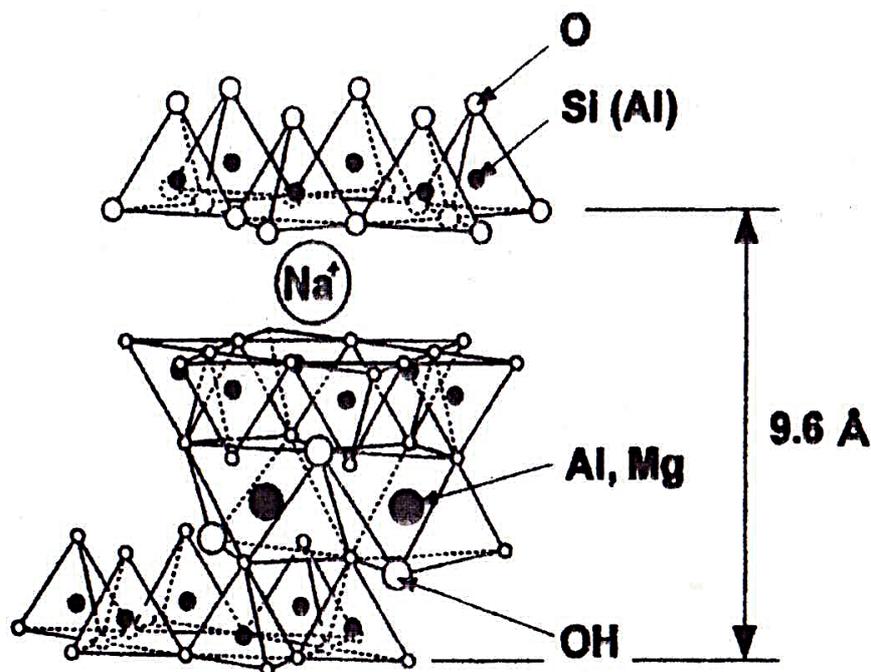


Figura 1. Estructura química de la MMT.

La montmorillonita se presenta en forma de masas compactas de color gris, blanco, teñido a veces con coloraciones marrones, verdosas o amarillentas. Es una arcilla muy pegajosa y plástica, su densidad varía de 1.6 a 2.7, de acuerdo al grado de hidratación. Las constantes cristalográficas de la montmorillonita son, en condiciones de vacío: $a = 5.17\text{Å}$, $b = 8.92\text{-}8.99\text{Å}$, $c = 10\text{-}10.4\text{Å}$, $\beta = 100\text{-}100.5$. Sistema cristalino monoclinico, grupo espacial C2/m.

1.4 Clasificación de los nanocompuestos

Los nanocompuestos pueden ser clasificados dentro de estas tres categorías:

NO MEZCLADO. En este tipo de nanocompuestos la arcilla se encuentra dispersa sobre la matriz polimérica, pero el polímero no está dentro de las láminas de la arcilla, por lo tanto no puede ser considerado un nanocompuesto, sino solamente un compuesto entre arcilla y polímero.

INTERCALADO. El polímero se encuentra apenas disperso con una alteración regular de las galerías de la arcilla, lo que permite un incremento en la distancia interplanar de las capas de la arcilla.

EXFOLIADO. En el nanocompuesto, las capas de la arcilla se encuentran totalmente separadas y dispersas en la matriz polimérica.

La Figura 2 muestra la clasificación que existe entre los nanocompuestos.

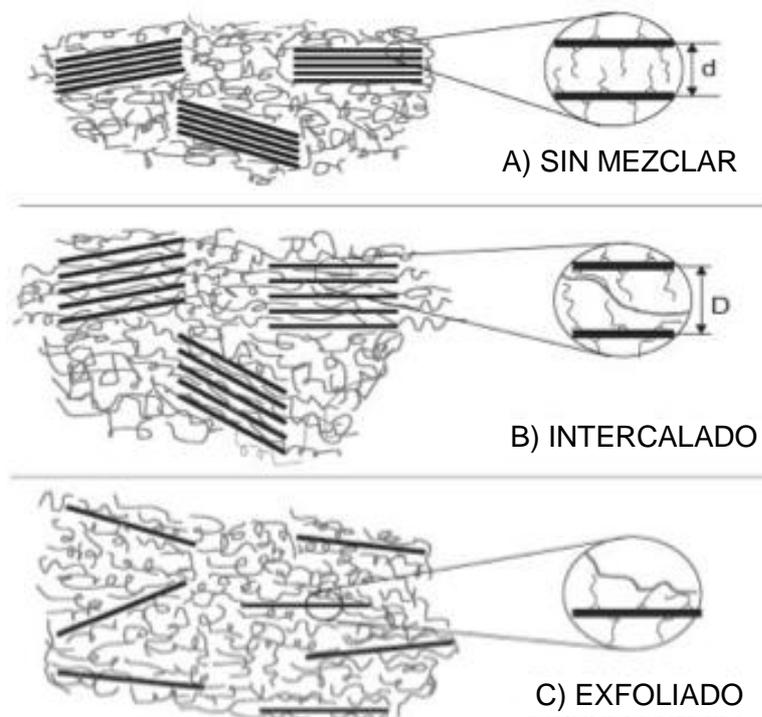


Figura 2. Clasificación de los nanocompuestos.

1.5 Métodos de preparación de los nanocompuestos

Los nanocompuestos con arcillas puede ser sintetizados principalmente por tres métodos:

A) Método de intercalación en estado fundido. Este método involucra un calentamiento estático ó por medio de agitación del polímero y una arcilla orgánicamente modificada. Posteriormente se lleva el polímero por encima de su punto de ablandamiento, para que así el polímero pueda penetrar en las galerías de la arcilla. Tal como se muestra en la Figura 3.

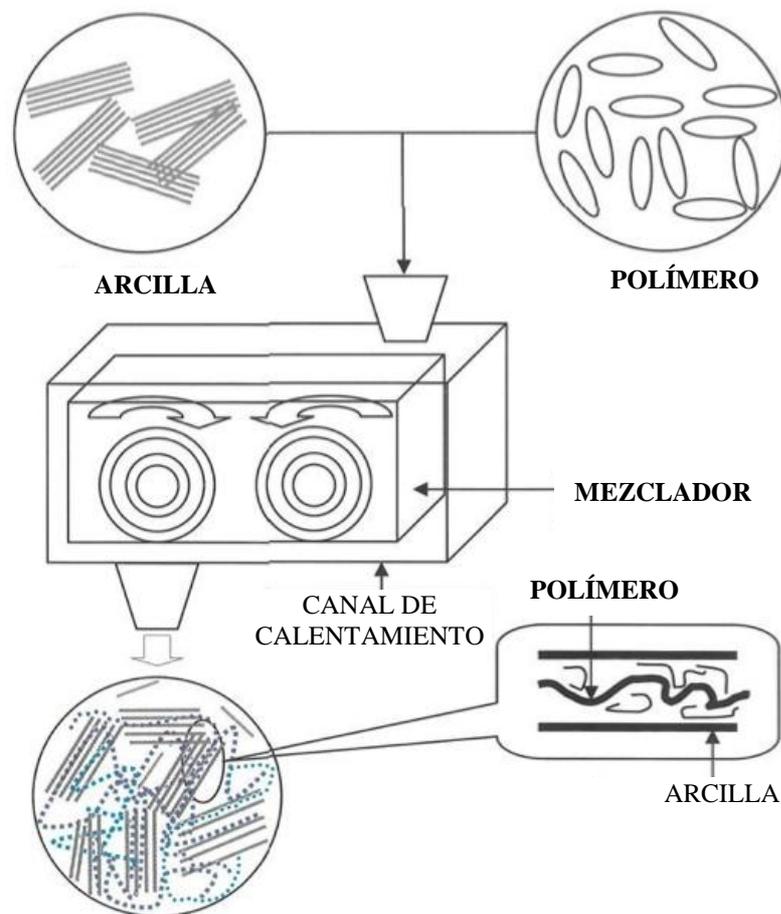


Figura 3. Metodología de preparación en estado fundido.

B) Método en disolución. Para desarrollar este método se necesita hinchar la arcilla con un solvente en donde el polímero sea soluble, por lo tanto el polímero que se encuentra disuelto en el solvente, se introducirá entre las galerías de la arcilla, para posteriormente evaporar el solvente y que el polímero permanezca dentro de la arcilla. La Figura 4 muestra una imagen de este procedimiento.



Figura 4. Metodología de preparación en solución.

C) *Método de polimerización in situ*. En este método, la arcilla orgánicamente modificada es hinchada con una solución de monómero, así la polimerización ocurrirá dentro de las capas de la arcilla. La polimerización se puede iniciar por medio de calentamiento, radiación, difusión del iniciador o algún catalizador. En la Figura 5 se puede ver esta metodología.

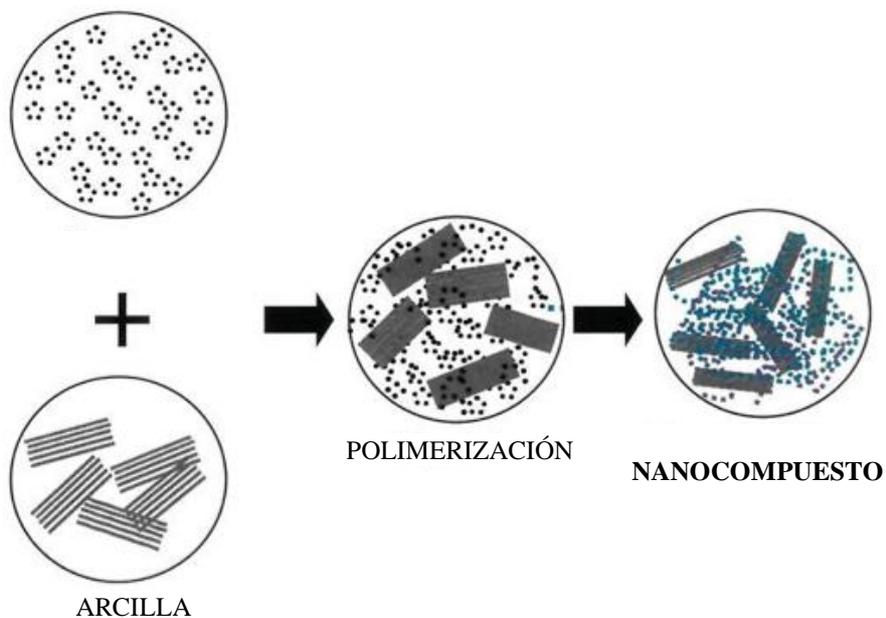


Figura 5. Metodología de preparación in situ.

1.6 Metátesis

1.6.1. Principios y clasificación de la metátesis

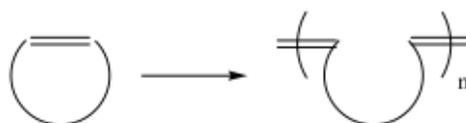
La palabra *Metátesis* proviene del griego *meta* que significa “cambio” y *tithemi* que significa “lugar”, es decir, un cambio de lugar. En Química se refiere al intercambio de átomos entre dos moléculas (principalmente átomos de carbono). El término metátesis de olefinas fue usado por primera vez por Calderon en 1967, siendo él uno de los principales precursores del descubrimiento [21], por lo que actualmente entendemos el término Metátesis, como la redistribución de los dobles enlaces carbono-carbono (en una molécula o moléculas), mediante la acción de un catalizador. El mecanismo de reacción por metátesis provee una nueva ruta para desarrollar moléculas insaturadas, que son difíciles de obtener por otros mecanismos de reacción.

A continuación se muestran los diferentes mecanismos de metátesis que existen:

Metátesis cruzada o CM (Cross Metathesis) por sus siglas en Inglés.



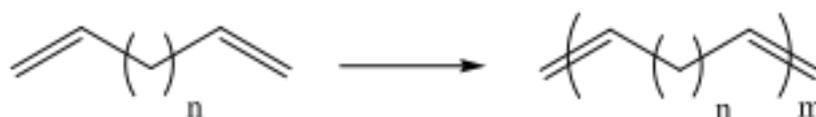
Metátesis por apertura de anillo o ROM (Ring Opening Metathesis)



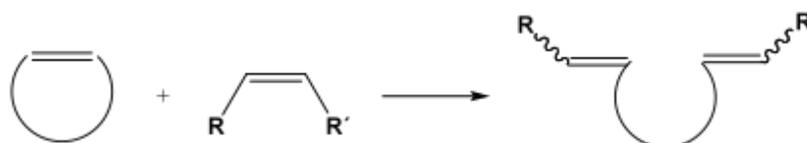
Metátesis por cerradura de anillo o RCM (Ring Closing Metathesis)



Metátesis de dieno acíclico o ADMET (Acyclic Diene Metathesis)



Metátesis cruzada con apertura de anillo ROCM (Ring Opening Cross Metathesis)



Durante las tres primeras décadas de su descubrimiento, la metátesis de olefinas no contaba con un sistema catalítico bien definido. Algunas de las combinaciones clásicas que se utilizaban incluye $\text{WCl}_6/\text{Bu}_4\text{Sn}$, $\text{WOCl}_4/\text{EtAlCl}_2$, $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ y $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$, entre otros. Debido a su bajo costo y preparación simple, estos sistemas tienen un lugar importante en las aplicaciones comerciales de metátesis de olefinas, tales como en el proceso Shell Higher Olefin y el proceso de neohexeno [22].

La utilidad de estos catalizadores se vio limitada porque se requieren condiciones difíciles y ácidos de Lewis fuertes. Esto hace que sean incompatibles con la mayoría de los grupos funcionales. Se han propuesto extensas investigaciones para el entendimiento de la metátesis de olefinas y, por lo tanto, de su mecanismo de reacción.

1.6.2 Mecanismo de reacción de la metátesis (metalciclobutano)

Durante varios años se propusieron muchos esquemas, pero el más consistente con la evidencia experimental (hasta el día de hoy), fue el de Chauvin [23]. El esquema se muestra en la Figura 4.

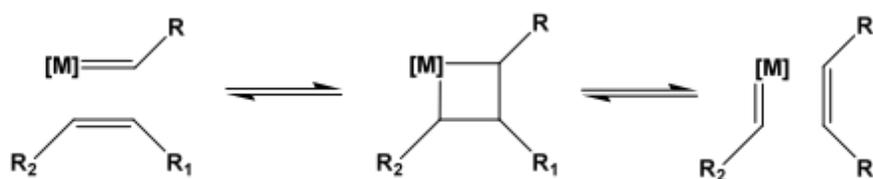


Figura 6. Esquema del mecanismo de reacción de metátesis.

Chauvin propuso una coordinación de los grupos alquilidenos, para formar un intermediario llamado metalciclobutano. Posteriormente existe una fragmentación de la olefina, que da lugar a la formación de nuevos grupos alquilidenos, como se muestra en el Figura 6.

La importancia de este intermediario se manifiesta claramente en el mecanismo de polimerización por apertura de anillo (ROMP), que se muestra a continuación el la Figura 7.

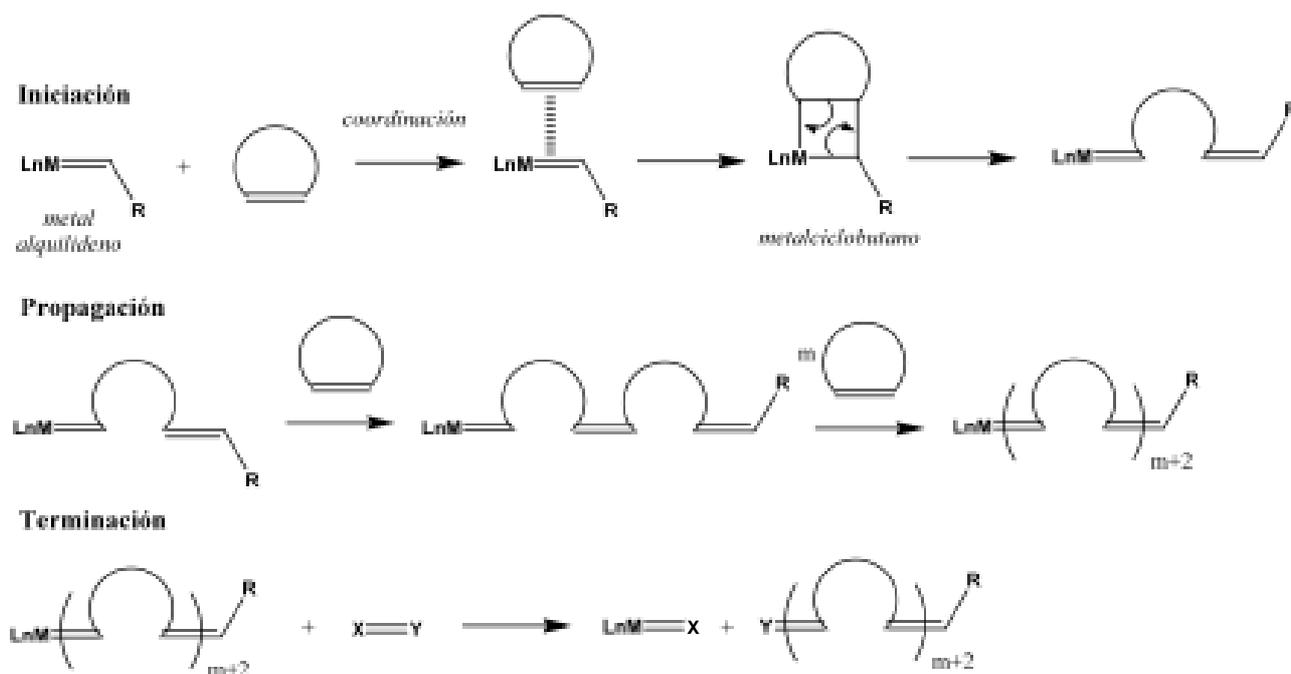


Figura 7. Mecanismo de polimerización por apertura de anillo (ROMP).

La iniciación comienza con la coordinación de un metal carbeno (que contiene un metal de transición) y una olefina cíclica. Subsecuentemente ocurre la formación del intermediario metalciclobutano, el cual se convierte en el inicio del crecimiento de la cadena polimérica. El intermediario permite la formación de un nuevo metal carbeno. Aunque el complejo resultante incrementó su tamaño (debido a la incorporación del monómero) su reactividad hacia las olefinas cíclicas sigue siendo la misma que en un principio. Este paso se repite durante la etapa de propagación hasta que la polimerización termina, es decir hasta que el monómero se agota. El término "polimerización viviente" proviene del hecho de que cuando el monómero se agotó, el catalizador queda activo, y puede seguir reaccionando al agregar más monómero. Es por ello que para el paso de terminación es necesario agregar un reactivo especial. La función de este reactivo es desactivar y remover solamente el metal de transición que se encuentra al final de la cadena creciente del polímero e instalar un nuevo grupo funcional en lugar del metal de transición.

1.6.3 Catalizadores

Los primeros sistemas catalíticos para la reacción de metátesis fueron mezclas heterogéneas que eran extremadamente sensibles al aire y al vapor de agua, lo que dificulta su caracterización y hace casi imposible su estudio y optimización. Históricamente, los primeros mal definidos catalizadores fueron derivados de los sistemas catalíticos de Ziegler-Natta, que fueron basados en elementos de la serie de metales de transición. Calderon [21] y sus colaboradores popularizaron el sistema derivado del tungsteno. La mayoría de las primeras aplicaciones comerciales emplearon catalizadores solubles basados en el sistema de tungsteno y molibdeno. Truett [24] y sus colegas en Dupont se dieron cuenta de que se podía obtener un polímero del norborneno, al realizar mezclas heterogéneas de varias halidas de Ti, W y Mo. Estas mezclas eran mejoradas con ácidos de Lewis fuertes y Al como cocatalizador [24]. Más tarde Calderon y su grupo de trabajo en Goodyear reportaron un nuevo sistema catalítico que fue preparado con una mezcla de WCl_6 , $AlEt_2Cl$ y etanol [25]. Esta mezcla dio como resultado un catalizador homogéneo, el cual creó oportunidades de comercialización.

Uno de los primeros sistemas catalíticos bien definidos fue reportado por Katz en 1976. El reportó una serie de complejos de tungsteno $(CO)_5W=CPhR$ ($R= Ph$ ó OCH_3), los cuales cumplían muy bien con la ROMP, sin necesidad de un cocatalizador. Sin embargo, se tenía muy poco control sobre el peso molecular y el catalizador era lento en la iniciación. Entre los primeros catalizadores que se derivaron de la química organometálica, se puede destacar las aportaciones hechas por Fred Tebbe en 1978 [26], de cuyo trabajo se deriva los complejos de titanio-metileno-aluminio. Otra de las aportaciones importantes fue la hecha por Shock [27], que trabajó con complejos hechos a base de W, Mo y Ta. Los dos tipos de catalizadores se observa en la Figura 8.

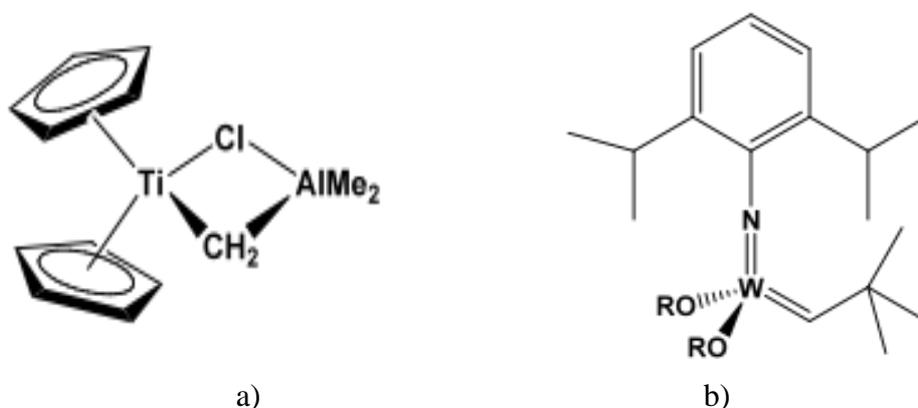


Figura 8. a) Catalizador de Tebbe, b) Catalizador de Shrock.

1.6.4 Catalizadores de rutenio

En cualquier sistema catalítico, los grupos funcionales, ya sean en una sustancia o en un solvente (incluyendo oxígeno y agua), pueden interferir de muchas maneras con la actividad del catalizador. Estos grupos compiten con la actividad del centro metálico y desactivan al catalizador. También pueden reaccionar directamente con el centro metálico, destruyendo las especies activas. Los investigadores se dieron cuenta de que la clave era encontrar un catalizador que reaccionara preferentemente con las olefinas. Este tipo de catalizadores reaccionaban más selectivamente con las olefinas, cuando el centro metálico del catalizador variaba de la izquierda de la tabla periódica hacia la derecha y de abajo de la tabla periódica hacia arriba, como se ve en la Figura 9.

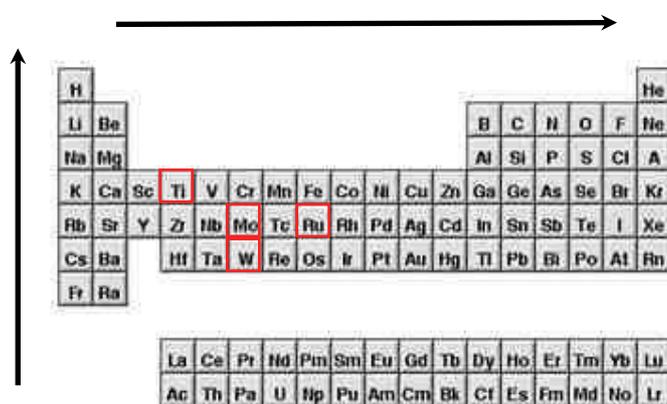


Figura 9. Selectividad de los centros metálicos en la tabla periódica.

La Tabla 3 muestra la selectividad de los centros metálicos de los grupos funcionales.

Tabla 3. Selectividad de los centros metálicos, para los catalizadores.

Titanio	Tungsteno	Molibdeno	Rutenio
Ácidos	Ácidos	Ácidos	Olefinas
Alcoholes, agua	Alcoholes, agua	Alcoholes, agua	Ácidos
Aldehidos	Aldehidos	Aldehidos	Alcoholes, agua
Cetonas	Cetonas	Olefinas	Aldehidos
Ésteres, amidas	Olefinas	Cetonas	Cetonas
Olefinas	Ésteres, amidas	Ésteres, amidas	Ésteres, amidas

La reactividad se incrementa hacia la parte superior de la tabla.

En la Tabla 3, se observa que el rutenio tiene mayor afinidad por los dobles enlaces de carbono, más que con otras especies o grupos funcionales. En 1960 se desarrollaron las primeras sales de RuCl_3 , las cuales facilitaron la polimerización de varios derivados del norborneno. Pasaron dos décadas de investigación hasta que, en 1980, Robert H. Grubbs [28] desarrolló la primera y segunda generación de sus catalizadores a base de rutenio, tal como se observa en la Figura 10. Estos catalizadores gozan de una gran popularidad actualmente, debido que poseen una combinación favorable de actividad y selectividad hacia los grupos funcionales.

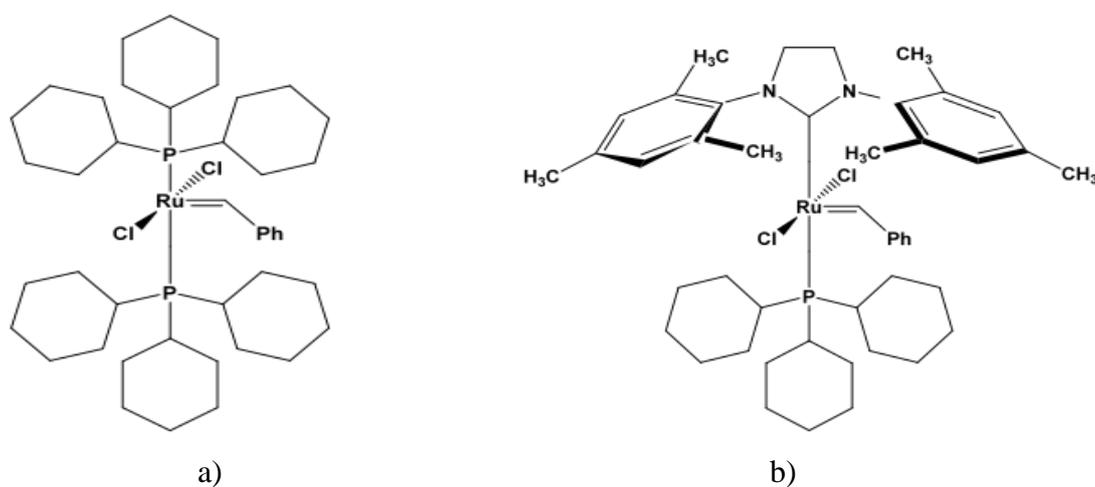


Figura 10. a) Primera generación, b) Segunda generación de catalizadores de Grubbs.

1.7 Polinorborneno

El primer polímero comercial hecho vía metátesis fue el polinorborneno. Fue puesto en el mercado en 1976 por CdF-Chimie en Francia y en 1978 en los Estados Unidos y Japón, bajo el nombre de Norsorex. El norborneno fue sintetizado a través de una reacción de Diels-Alder del ciclopentadieno y del eteno. La polimerización se lleva a cabo con el catalizador RuCl_3/HCl en solución con butanol. Se obtiene un polímero 90% *trans*, con un alto peso molecular alrededor de 2×10^6 g/mol y temperatura de transición vítrea (T_g) de 37 °C [29]. Entre sus aplicaciones se distingue su habilidad para absorber hasta siete partes de aceite y algunos plastificantes de tipo éster (ésto lo hace particularmente bueno para usarse en los derrames de petróleo). El producto vulcanizado tiene importantes aplicaciones especializadas, en particular para los soportes del motor, soportes antivibrantes y antisonoros, protectores a prueba de coches, etc.

1.8 Espectroscopía de Infrarrojo

La espectroscopia de absorción es la medición de la cantidad de luz absorbida por un compuesto, como función de la longitud de onda de la luz. En general, una muestra es irradiada por una fuente de luz, así la cantidad de luz transmitida en varias longitudes de ondas es medida por un detector y la presenta en una gráfica. La espectroscopia infrarroja estudia las vibraciones de los enlaces y provee evidencia de los grupos funcionales presentes.

La región del infrarrojo comprende frecuencias justo debajo de las frecuencias del espectro visible, y justo por arriba de las frecuencias de las microondas y radar. Con longitudes de ondas alrededor de 8×10^{-5} cm a 2×10^{-2} cm., los fotones infrarrojos no tienen la suficiente energía para causar una transición electrónica, pero si pueden causar la vibración de los enlaces de un determinado grupo de átomos. Tal como en la transición electrónica, las transiciones vibracionales corresponden a distintas energías, y las moléculas absorben radiación infrarroja, a ciertas longitudes de ondas y frecuencias.

La energía relacionada con la vibración de las moléculas muestra que un enlace covalente entre dos moléculas se puede comportar como un resorte, tal como se muestra en la Figura 11. Si el enlace es estirado, una fuerza jala a los dos átomos hacia si mismos para alcanzar un estado de equilibrio. Si el enlace es comprimido, la fuerza empuja a los átomos en dirección opuesta. Si el enlace es estirado o comprimido y después liberado, el enlace vibra.

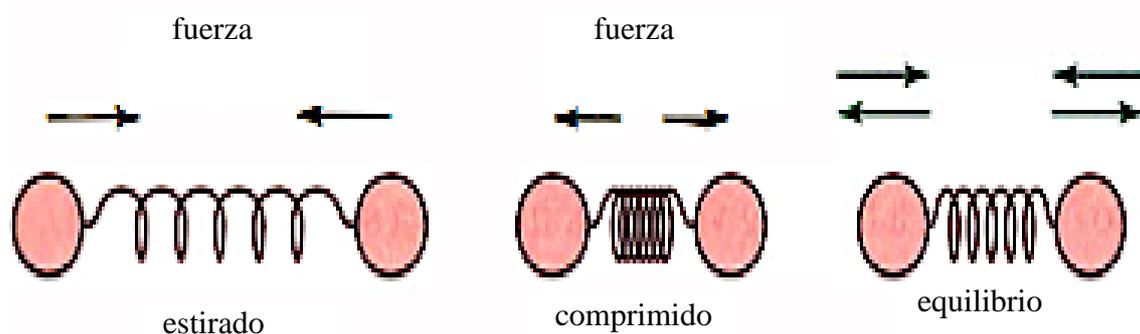


Figura 11. Esquema covalente representado como un resorte.

La frecuencia de la vibración depende de las masas de los átomos y de la rigidez del enlace. Los átomos más pesados vibran más lentamente que los más ligeros. En un grupo de enlaces con energía de enlace similar, la frecuencia decrece cuando se incrementa el peso atómico. Los enlaces más fuertes son generalmente más rígidos, por lo tanto requieren más fuerza para estirarlos o comprimirlos. Así, los enlaces más fuertes usualmente vibran más rápido que los enlaces más débiles (asumiendo que los átomos tienen masas similares). En un grupo de enlaces que tienen átomos con masas, la frecuencia se incrementa con la energía de enlace.

El siguiente diagrama considera el modelo de vibración de la molécula del agua. El grupo O—H puede estirarse en fase entre sí (estiramiento simétrico), o puede estirar fuera de fase (estiramiento asimétrico). El enlace H—O—H en forma de ángulo, también puede cambiar en una vibración de estiramiento, haciendo en un movimiento de tijera, tal como se observa en la Figura 12.

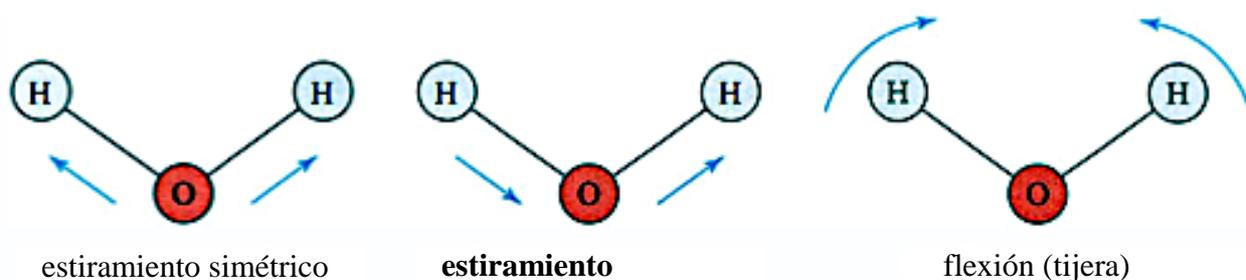


Figura 12. Modelos de vibraciones de la molécula de agua.

No todas las moléculas absorben radiación infrarroja. La clave de esta interacción es la polaridad del enlace, medido como su momento dipolar. Una molécula con su momento dipolar puede ser visualizado como una carga positiva y una negativa, separadas por un resorte. Si este enlace es colocado en un campo eléctrico, el enlace es comprimido o es estirado de acuerdo con la dirección del campo eléctrico. Cuando el campo eléctrico está en la misma dirección que el momento dipolar, el enlace es comprimido y su momento dipolar disminuye. Cuando el momento dipolar está en la dirección opuesta, el enlace se estira y el momento dipolar se incrementa. Si un enlace es simétrico y su momento dipolar es cero, el campo eléctrico no interactúa con el enlace. En el siguiente esquema se muestran algunos tipos comunes de enlaces, así como su posición en un espectro de infrarrojo, como lo muestra la Figura 13.

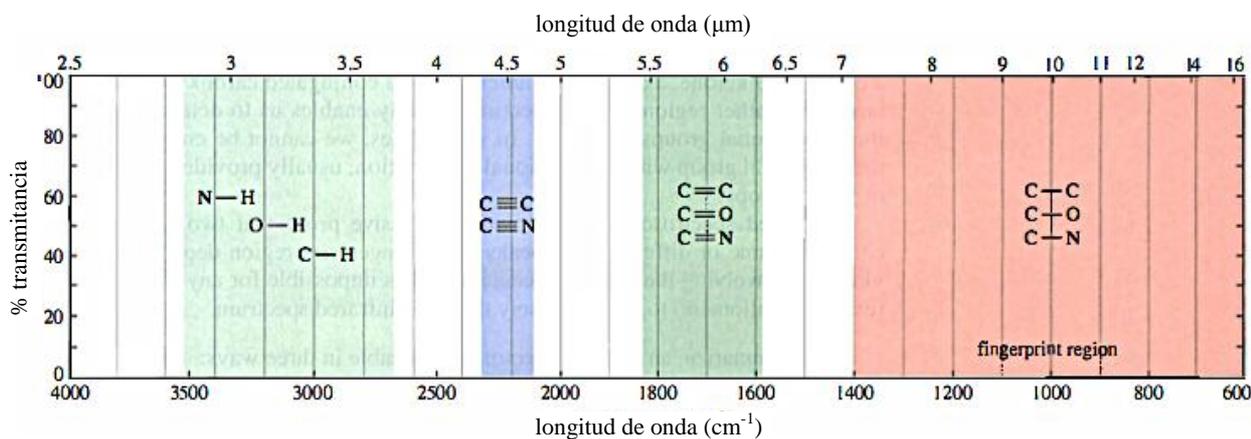


Figura 13. Esquema que muestra la posición de los principales enlaces químicos.

1.9 Resonancia Magnética Nuclear

La técnica de resonancia magnética nuclear (RMN) es la herramienta más poderosa para determinar la estructura orgánica de las moléculas. La RMN es usada para estudiar una gran variedad de núcleos, incluyendo ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F y ^{31}P . Los más utilizados son el protón de hidrógeno (^1H) y el de carbono 13 (^{13}C), ya que el hidrógeno y el carbono son los mayores componentes de los compuestos orgánicos.

Un núcleo con un número atómico impar o un número de masa impar, tiene un espín nuclear que puede ser observado por un espectrómetro de NMR. Un protón es el núcleo más simple, y su número atómico impar de uno implica que tiene un espín. Se puede visualizar un protón girando como a una esfera giratoria de carga positiva. Este movimiento de carga es como una carga eléctrica en un alambre circular. Este genera un campo magnético (simbolizado por B), llamado el momento magnético, que se puede visualizar como una barra magnética pequeña, tal como se muestra en la Figura 14.

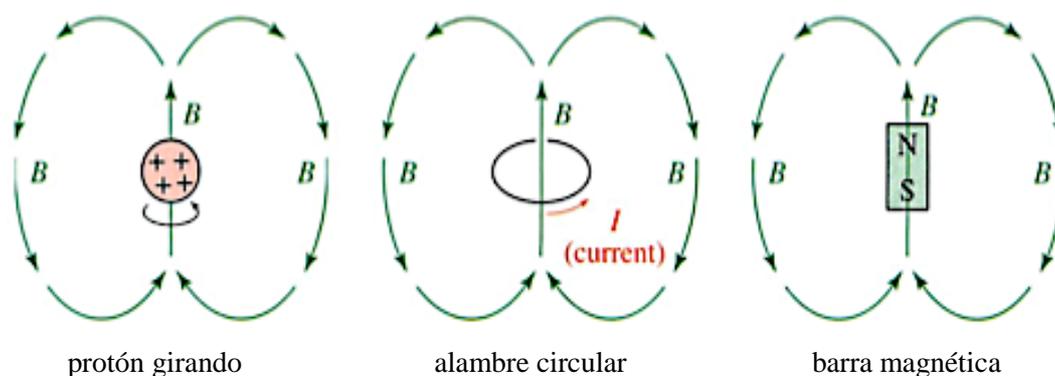


Figura 14. Dirección del momento magnético de un protón.

Cuando una barra magnética pequeña es colocada en el campo de un imán más grande, la barra pequeña gira, para colocarse en el sentido del campo magnético del imán más grande. Se coloca en un arreglo de menor energía. El mismo efecto es visto cuando se coloca un protón entre el campo magnético externo (B_0). El mecanismo cuántico requiere que el momento magnético del protón se alinee en la misma dirección o en dirección contraria del campo externo. El estado de menor energía con el protón alineado en el sentido del campo, se le llama el estado alfa-espín (α -espín). El estado de más alta energía con el protón alineado en sentido opuesto al campo magnético externo es llamado el estado beta-espín (β -espín), la Figura 15 muestra lo anterior.

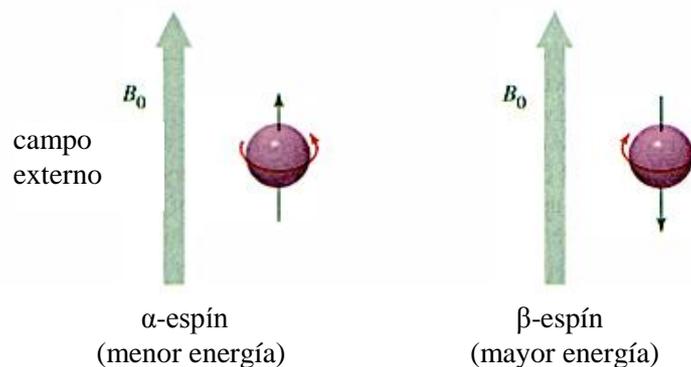


Figura 15. Alfa y beta espines de un protón sometido a un campo magnético B_0 .

En ausencia de un campo magnético externo, los momentos magnéticos de los protones tienen una orientación al azar. Cuando se aplica un campo magnético externo, cada protón en la muestra asume el estado α o β . Como el estado alfa-espín es menor en energía, hay más α -espines que β -espines.

En un campo magnético fuerte, la diferencia de energía entre los dos estados de los espines es mayor que en un campo magnético más débil. De hecho, la diferencia de energía es proporcional a la fuerza del campo magnético, esto es expresado en la siguiente ecuación.

$$\Delta E = h\nu = \gamma \frac{h}{2\pi} B_0 \quad (1)$$

Donde:

ΔE = Diferencia de energía entre α y β estados

h = constante de Plank

γ = radio giromagnético del protón

B_0 = Fuerza del campo magnético externo

La diferencia de energía entre los dos estados de los espines del protón es pequeña (10^{-5} kcal/mol), pero incluso esta pequeña diferencia de energía puede ser medida por RMN. Cuando un fotón interactúa con un protón con la suficiente cantidad de energía electromagnética, el espín del protón puede cambiar del estado alfa al beta o del beta al estado alfa. Cuando un núcleo cambia de espín, se dice que está en resonancia y su absorción de energía puede ser detectada con un espectrómetro de RMN.

El cambio químico se puede definir como la diferencia (en partes por millón) entre la frecuencia de resonancia de un cierto protón, con respecto al tetrametilsilano (TMS). En la práctica es difícil medir con exactitud el campo absoluto donde absorbe un protón, y a su vez para distinguir protones individuales, debido a que las señales frecuentemente difieren unas cuantas milésimas de gauss. Un método más exacto para medir cambios químicos es añadir un compuesto diferente a la muestra. El compuesto de referencia más utilizado en RMN es el $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ o TMS. El silicio del tetrametilsilano es menos electronegativo que el carbón, por lo tanto los grupos metilos son más ricos en electrones y sus protones están bien protegidos. Estos protones absorben cuando la fuerza del campo es más alta, en comparación con la mayoría de los hidrógenos enlazados con el carbón u otros elementos. Por ello, la mayoría de las señales en RMN aparecerán a la izquierda de la señal del TMS. Se añade una pequeña cantidad de TMS a la muestra y el instrumento mide la diferencia del campo magnético entre donde absorben los protones de la muestra y los del TMS.

El cambio químico se mide en partes por millón (ppm), una fracción sin dimensión del campo total aplicado. Un cambio químico en partes por millón (ppm) se puede calcular al dividir la cantidad del cambio en Hertz, entre la cantidad del cambio del espectrómetro en millones de Hertz (MHz), tal como se muestra en la siguiente ecuación:

$$\delta \text{ (ppm)} = \frac{\delta \text{ del TMS (Hz)}}{\text{frecuencia total del espectrómetro (MHz)}} \quad (2)$$

1.10 Análisis Termogravimétrico (TGA)

El TGA es una técnica experimental en donde la masa de una muestra es medida como función de la temperatura de la misma o el tiempo. La muestra se calienta a una velocidad constante (medición dinámica) o manteniendo la temperatura constante (medición isotérmica). La programación de la temperatura dependerá del tipo de información que se desea obtener de la muestra. Adicionalmente,

la atmósfera utilizada en la medición juega un rol muy importante; puede ser una atmósfera reactiva, oxidativa o inerte. También pueden haber cambios en la atmósfera mientras se está llevando a cabo la medición.

El resultado de la medición de un TGA puede ser mostrada en una curva, en la cual se hace una gráfica de la masa o el porcentaje en masa contra la temperatura o el tiempo. A todas estas representaciones se les llama termogramas. Los cambios de masa ocurren cuando la muestra pierde material o cuando la muestra reacciona con la atmósfera a su alrededor. Diferentes efectos pueden causar la ganancia o pérdida de masa, entre ellos están los siguientes:

La evaporación de sustancias volátiles, secado, desorción y adsorción de gases, humedad y otras sustancias volátiles, pérdida de agua de cristalización.

Oxidación de metales en atmósfera de aire u oxígeno.

Descomposición oxidativa de sustancias orgánicas en aire u oxígeno.

Descomposición térmica en una atmósfera inerte con la formación de productos gaseosos.

Con compuestos orgánicos este proceso es conocido como pirólisis o carbonatación.

Reacciones químicas heterogéneas en las que se toma un material como base a temperatura ambiente, por ejemplo, reacciones de reducción con gas de purga como hidrógeno. Además, las reacciones en las que un producto se desprende, por ejemplo descarboxilación o reacciones de condensación.

Materiales ferromagnéticos. Las propiedades magnéticas de algunos materiales cambian con la temperatura (transición de Curie). El cambio de la atracción magnética produce una señal de TGA.

Captura o pérdida de agua en un experimento donde la humedad es controlada.

1.11 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X, involucra monitorear la difracción de rayos X después de que interactúan con la muestra. Esta técnica cristalográfica es usada para identificar y cuantificar las fases cristalinas presentes en materiales sólidos y polvos. En DRX (Difracción de rayos X), puede ser determinada la estructura cristalina y el tamaño de partícula. Cuando los rayos X son dirigidos a una muestra cristalina regular, una porción de ellos son difractados para producir un patrón. Así, el patrón de las fases cristalinas puede ser identificado por comparación con una base de datos (como International Center of Diffraction Data – ICDD) que contiene patrones de referencia.

En cristalografía, el sólido a ser caracterizado por DRX tiene un espacio cristalino con un orden de distribución de tres dimensiones de átomos. Estos átomos forman una serie de planos paralelos, separados por una distancia d , la cual varía de acuerdo a la naturaleza del material. Para cada cristal, los planos tienen su propia distancia específica d . Cuando un haz de rayos X monocromático con longitud de onda λ es irradiado sobre un material cristalino, la difracción ocurre sólo cuando la distancia recorrida por los rayos reflejados de los planos sucesivos difiere por un número entero n de longitudes de onda, que producen interferencia constructiva. Tales patrones de interferencia constructiva, solo ocurren cuando los ángulos de incidencia cumplen la ley de Bragg, ecuación 3.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3)$$

Si se varía el ángulo θ , la ley de Bragg se cumple para diferentes distancias d . Se hace una gráfica de la posición angular en contra de las intensidades producidas por los patrones de difracción. El difractograma resultante es una superposición de los patrones individuales. En un patrón típico de DRX, se hace una gráfica las intensidades difractadas en contra del ángulo del detector 2θ . La Figura 16, muestra el principio de la ley de Bragg.

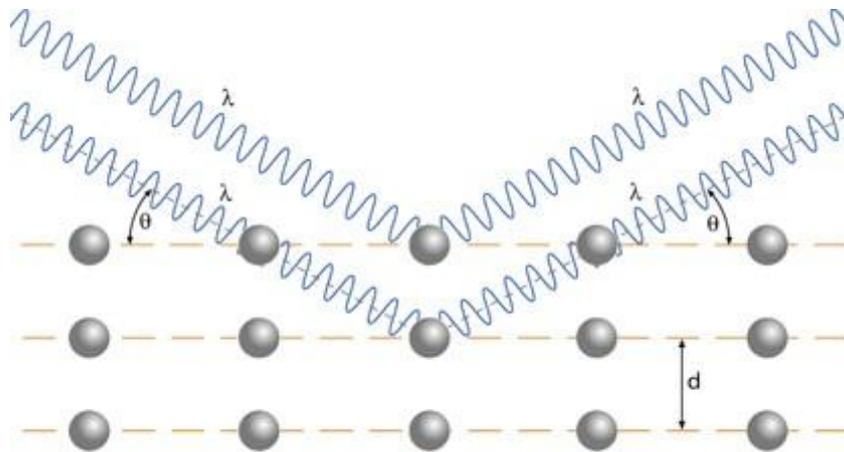


Figura 16. Esquema del funcionamiento de la Ley de Bragg.

Es sabido que la anchura a la mitad de los picos de difracción permite la determinación de la medida del tamaño medio del cristal. Prácticamente la medida de los cristales puede ser determinada usando variantes de la ecuación de Scherrer:

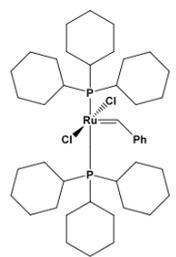
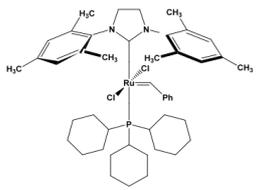
$$t = \frac{0.89\lambda}{B \cos\theta} \quad (4)$$

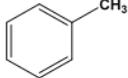
Donde t es el espesor del cristal, λ es la longitud de onda de los raios X y B es el ancho del pico a la mitad de la altura del mismo. En este trabajo un difractor Siemens D-500 con una longitud de onda $\text{Cu K}\alpha = 0.154056 \text{ nm}$.

2.1 Reactivos y equipos

A continuación se presentan los reactivos y equipos que se utilizaron durante el desarrollo experimental de este proyecto.

Tabla 1. Reactivos que se utilizaron en la experimentación.

Reactivo	P.M. (g/mol)	Punto de fusión (°C)	Punto de ebullición (°C)	Densidad (g/ml)	Fórmula química	Pureza (%)	Proveedor
<i>Modificación de la arcilla</i>							
Montmorillonita PGN	120*/100g	--	--	2.6	$(\text{OH})_4\text{Si}_8\text{Al}_4\text{O}_{20}\cdot n\text{H}_2\text{O}$	98	Nanocor
Octadecilamina	269.51	50-52	232	--	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_2\text{NH}_2$	90	Sigma Aldrich
Ácido Clorhídrico	36.5	--	>100	1.2	HCl	38	J.T. Baker
<i>Polimerización</i>							
Norborneno	94.15	44-46	96	--		>95	Sigma Aldrich
5-norborneno-2- metanol	124.18	--	97	1.027		98	Sigma Aldrich
Catalizador de Grubbs de primera generación	822.96	153	--	--		>97	Sigma Aldrich
Catalizador de Grubbs de segunda generación	848.97	143.5- 148.5	--	--		--	Sigma Aldrich
<i>Disolventes</i>							
1,2-Dicloroetano	98.96	-35	83	1.26	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	99.8	J.T. Baker

Reactivo	P.M. (g/mol)	Punto de fusión (°C)	Punto de ebullición (°C)	Densidad (g/ml)	Fórmula química	Pureza (%)	Proveedor
Tolueno	92.14	-93	110-111	0.865		99.8	J.T. Baker
Metanol	32.04	-98	64.7	0.791	CH ₃ OH	99.8	J.T. Baker
<i>Disolventes para caracterización</i>							
Cloroformo deuterado	120.38	-64	60.9	1.5	CDCl ₃	99.96	Sigma Aldrich
Dimetilsulfóxido deuterado	84.17	--	189	1.19	CD ₃ SOCD ₃	99.96	Sigma Aldrich
THF grado HPLC	72.11	-108	65-67	0.889	C ₄ H ₈ O	99.9	Sigma Aldrich

* miliequivalentes

El 1,2-dicloroetano fue secado con CaH₂ y posteriormente destilado. El tolueno y el metanol fueron utilizados sin purificación alguna. Todos los demás reactivos fueron usados tal cual fueron entregados por el proveedor.

Las técnicas y los equipos utilizados para la caracterización de los nanocompuestos, son los siguientes:

La técnica de difracción de rayos X se utilizó para observar la modificación de la arcilla, así como para verificar la obtención del nanocompuesto. El difractor es de marca Siemens D-5000, a 35 KV y 25 mA y utiliza radiación de cobre K_α= 1.54 Å.

La espectroscopia de infrarrojo fue utilizada para confirmar los grupos funcionales tanto de la montmorillonita, como de los polímeros. Las mediciones fueron hechas en un espectrofotómetro FT-IR Nicolet modelo 510P.

La resonancia magnética nuclear de ¹H se efectuó para conocer la estructura química del polímero. Las muestras fueron disueltas en cloroformo o dimetilsulfóxido deuterado. Se usó tetrametilsilano como estándar para los espectros de ¹H y ¹³C. Las espectroscopías fueron hechas en un equipo Varian Inova 300, a una frecuencia de 300 MHz.

El análisis termogravimétrico o TGA, fue utilizado para determinar la temperatura de descomposición T_d de los polímeros, es decir su estabilidad térmica. El análisis fue efectuado en un

equipo TA Instruments SDT modelo Q600, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, bajo una atmósfera de nitrógeno.

El análisis termomecánico o TMA fue usado para conocer la temperatura de transición vítrea T_g de los polímeros sintetizados, así como los nanocompuestos obtenidos. Las muestras se prepararon en forma de películas delgadas con un espesor promedio de 0.1 mm. Las pruebas se llevaron a cabo en un equipo TA Instruments modelo 2940, a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, con atmósfera de nitrógeno.

Las pruebas mecánicas se llevaron a cabo para conocer el esfuerzo a la tensión y el módulo de Young (entre otros). Se hicieron en un equipo Instron modelo 5500R, en películas de polímero con un espesor alrededor de 0.1mm. Las muestras fueron cortadas y medidas de acuerdo a la norma ASTM D1708. La velocidad de deformación utilizada para todas las muestras fue de 10 mm/min.

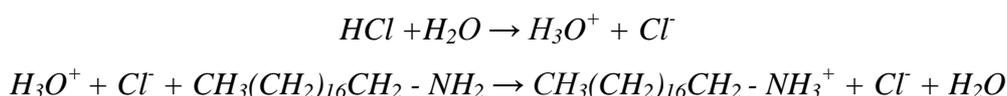
El análisis de GPC sirve para conocer el peso molecular de los polinorborneno y de los nanocompuestos. Se prepararon muestras disueltas en tetrahidrofurano grado HPLC, con una concentración de 1 mg/mL. Se utilizó un equipo Varian 9012 que se basa en el método de columna universal.

2.2 Método para la modificación de la montmorillonita.

Se pesaron 10 gramos de montmorillonita pura, previamente secada en un horno a una temperatura de 130°C, para eliminar cualquier rastro de agua o de cualquier otra sustancia orgánica volátil, durante dos horas. Esta cantidad de arcilla fue dispersada con vigorosa agitación, en un vaso de precipitado con 200 mL de agua destilada a 70 °C, durante 30 minutos con un agitador magnético. Se consideró una relación molar de 1:1, entre la arcilla y la octadecilamina, por lo que en otro vaso de precipitado se dispersaron con agitación 3.2 g de octadecilamina, en 200 mL de agua destilada, a 70 °C, durante 30 minutos. En el vaso de precipitado donde se encontraba la amina ya dispersa, y considerando una relación 1:1 entre el ácido clorhídrico y la octadecilamina, se le agregó 0.3 mL de HCl concentrado, y se agitó durante 10 minutos, con la finalidad de formar el ion $-NH_3^+$. Una vez terminado este proceso, al vaso con la arcilla dispersa se le agregó la amina ya transformada en el ion $-NH_3^+$. Esta mezcla se agitó por 60 minutos, aproximadamente, para obtener la modificación de la montmorillonita. Después, a la arcilla ya modificada, se le lavó por tres ocasiones con abundante agua desionizada a 70°C. La arcilla modificada húmeda se sometió a un proceso de secado en un

horno de vacío. Para verificar que la arcilla se modificó correctamente, una muestra fue enviada a analizar por difracción de rayos X.

El proceso por el cual la octadecilamina se ancla a la MMT es por medio de la sustitución de los cationes intercambiables de Na^+ , por el catión $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_2\text{-NH}_3^+$. La reacción química procede de la siguiente manera:



La teoría dice que el ion Cl^- , que se formó en el mismo proceso que el catión $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_2\text{-NH}_3^+$, desplaza por atracción de cargas a los cationes intercambiables de Na^+ , los cuales son sustituidos por los cationes de $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_2\text{-NH}_3^+$.

2.3 Síntesis de los nanocompuesto con catalizadores de Grubbs de primera y segunda generación.

Para la síntesis del nanocompuesto se tomó en cuenta como base de cálculo el peso del norborneno como el 100% y se agregó MMT como un porcentaje en peso del monómero (se sintetizaron nanocompuestos con 1, 5, 10, 20 y 30% de arcilla). Entonces se pesó 0.7g (7.447 mmol) de norborneno y se disolvió en 10 mL de dicloroetano, para formar una solución con una concentración de 0.7 M. Para calcular la cantidad de catalizador se tomó en cuenta una relación de 1000 moles de monómero por cada mol de catalizador, por lo que en un matraz se pesó 0.035g de arcilla (es decir un porcentaje de 5% de montmorillonita), y con atmósfera de nitrógeno, se agregó 0.25 mL de catalizador de Grubbs de segunda generación (y en su caso 0.47 mL de catalizador de Grubbs de primera generación). Esta mezcla se dejó sin calentamiento, ni agitación, por un tiempo de 24 horas, aproximadamente. Después a esta mezcla se le agregó la solución del norborneno, para que se llevara a cabo la polimerización vía metátesis por apertura de anillo, sin calentamiento ni agitación, por un tiempo de 4 horas. Al nanocompuesto resultante se le decantó el dicloroetano sobrante (ya que el polímero no es soluble en dicloroetano), y se le agregó tolueno con 1 ml de una mezcla de metacrilato de metilo e hidroquinona, con la finalidad de terminar la reacción, ya que el catalizador queda activo (ver Figura 7, capítulo 1, sección 1.6.2). El nanocompuesto se disolvió con agitación y calentamiento de 50 °C y la solución del polímero fue filtrada con vacío y, posteriormente, se depositó en una caja Petri, para la formación de una película polimérica, como

consecuencia de la evaporación del tolueno. Las películas se colocaron sobre un nivelador, para tratar de controlar lo mayor posible el espesor de las películas. Se obtuvieron películas con un espesor promedio de $0.09 \text{ mm} \pm 0.001 \text{ mm}$. Las formulaciones para los nanocompuestos se encuentran en la Tabla 2.

Tabla 2. Formulaciones para los nanocompuestos con catalizador de primera y segunda generación de Grubbs.

Muestra	% MMT	Norborneno (moles)	Catalizador (moles)
<i>Segunda generación</i>			
1	1	0.007447	7.447×10^{-6}
2	5	0.007447	7.447×10^{-6}
3	10	0.007447	7.447×10^{-6}
4	20	0.007447	7.447×10^{-6}
5	30	0.007447	7.447×10^{-6}
<i>Primera generación</i>			
6	5	0.007447	7.447×10^{-6}

2.4 Síntesis del nanocompuesto copolimérico en bloque entre el norborneno y el 5-norborneno-2-metanol.

Para la síntesis del nanocompuesto se consideró un porcentaje de arcilla del 1%. Entonces se pesó 0.35g (3.717 mmol) de norborneno y se tomó una relación molar de 1:1 con el 5-norborneno-2-metanol, por lo que se pesó 0.4616g (debido a que es un monómero líquido, con su densidad se calculó un volumen de 0.45mL). El norborneno se disolvió en 5 mL de dicloroetano, para formar una disolución con una concentración de 0.7 M. Para calcular la cantidad de catalizador, se tomó en cuenta una relación de 1000 moles de monómero por cada mol de catalizador. En un matraz se pesó 0.0081g de arcilla y con atmósfera de Nitrógeno se agregó 0.26 mL de catalizador de Grubbs de segunda generación. Esta mezcla se dejó sin calentamiento ni agitación, por un tiempo de 24 horas, aproximadamente. Después a esta mezcla se le agregó la solución del norborneno, para que se llevara a cabo la polimerización vía metátesis por apertura de anillo, sin calentamiento ni agitación, por un tiempo de 4 horas. Al polinorborneno obtenido se le agregaron los 0.45 mL de 5-

norborneno-2-metanol y se agitaron levemente hasta la formación del copolímero en bloques (esto es posible porque el catalizador queda activo al extremo de la cadena polimérica, por lo cual se puede agregar otro monómero y formar un copolímero en bloques). Al producto resultante se le decantó el dicloroetano sobrante (ya que el polímero no es soluble en dicloroetano), y se adicionó tolueno para disolver el copolímero. Se agregó en conjunto con el tolueno 1 mL de una mezcla de metacrilato de metilo e hidroquinona para terminar la reacción (ya que el catalizador queda activo). El copolímero se disolvió con agitación y calentamiento de 50 °C y posteriormente la solución fue filtrada con vacío y se depositó en una caja Petri, para que se formara una película polimérica, como consecuencia de la evaporación del tolueno. Se obtiene un nanocompuesto polimérico en forma de película con un espesor de 0.1 mm de espesor en promedio. La Tabla 3 muestra las formulaciones para el nanocompuesto copolimérico.

Tabla 3. Formulaciones para el nanocompuesto copolimérico.

Muestra	% MMT	Norborneno (moles)	5-norborneno-2-metanol (moles)	Catalizador (moles)
1	1	0.003717	0.003717	3.717×10^{-6}

3.1 Caracterización de la Montmorillonita

La montmorillonita es una arcilla que pertenece a la familia de los filosilicatos y presenta, de manera muy general, la capacidad de expandir su red cristalina (en forma de láminas o capas). La estructura de la montmorillonita consiste en dos capas tetraédricas y en medio una capa octaédrica, seguida de la región de cationes intercambiables, en donde es posible expandir el espacio entre las capas, sustituyendo los cationes por ciertas moléculas orgánicas. La Figura número 1 muestra una imagen de la estructura de la montmorillonita [30].

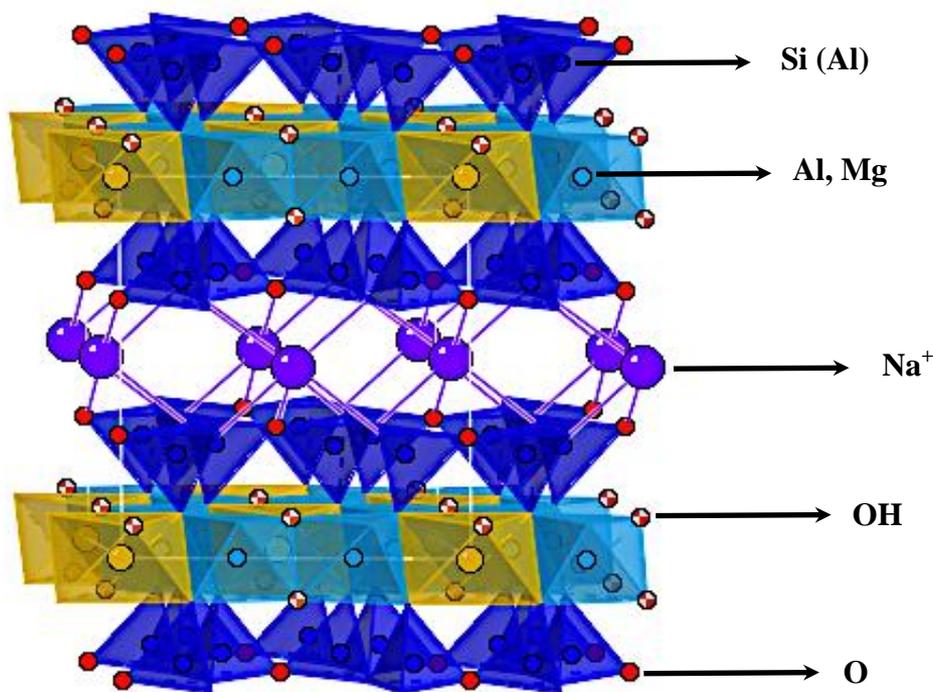


Figura 1. Estructura química de la montmorillonita pura.

La montmorillonita pura o sin modificar fue secada en un horno a una temperatura de 130°C durante dos horas aproximadamente, para eliminar cualquier rastro de agua entre las láminas de la arcilla y que pudieran interferir en la modificación de la arcilla. Una vez seca la arcilla fue mandada a caracterización por rayos X, para obtener su espectro y utilizarlo como referencia. La Figura 2 muestra el difractograma de la montmorillonita pura.

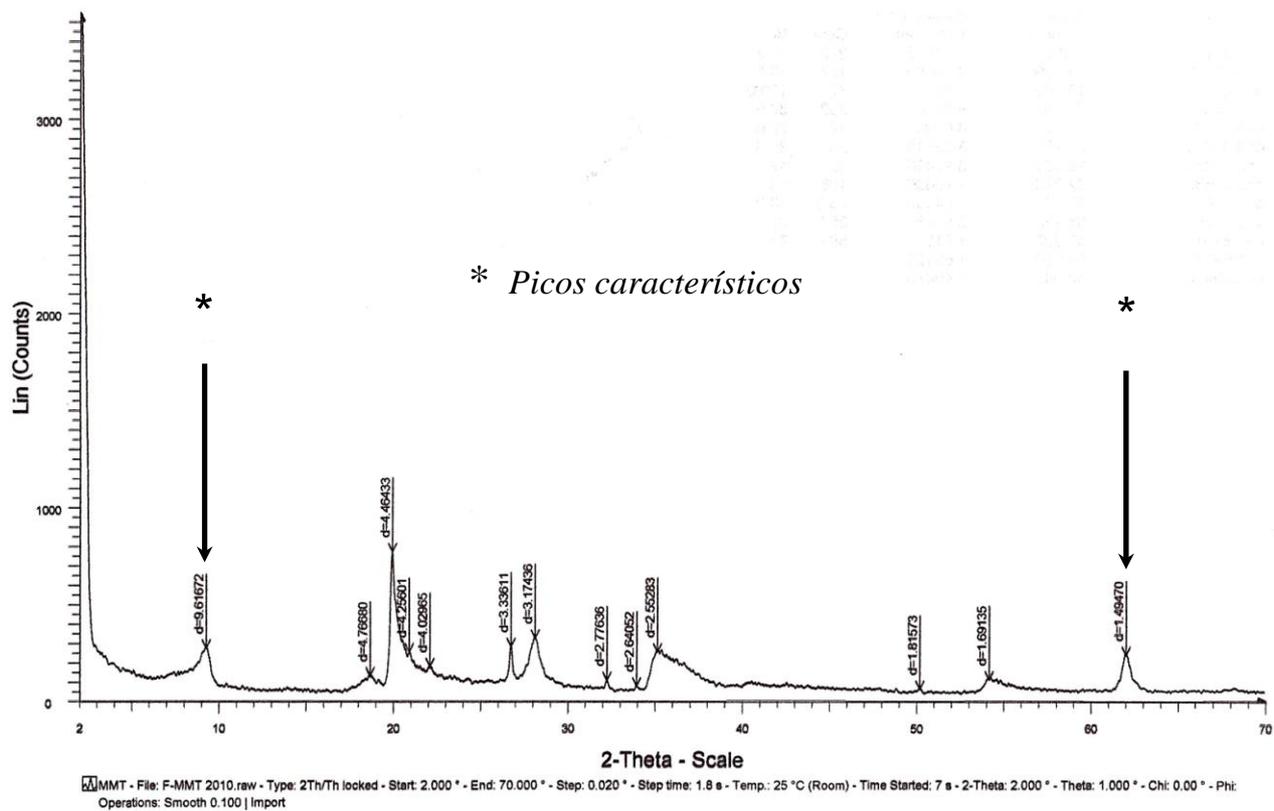


Figura 2. Difractograma de la montmorillonita pura.

En el difractograma anterior se puede observar el espectro característico de la *montmorillonita pura*. Existen dos picos que se pueden utilizar como referencia para identificar cualquier tipo de montmorillonita, ya que siempre aparecen en la misma posición, sin importar la composición de la arcilla; estos dos picos se pueden observar aproximadamente a 9 en la escala 2-Teta (distancia interplanar de 9.6\AA) y a 62 (distancia interplanar de 1.5\AA) respectivamente, tal como están marcados en la Figura 2. Los otros picos intermedios son característicos de esta montmorillonita y no pueden ser utilizados para identificar a otras arcillas.

En este trabajo, todo nuestro estudio sobre la montmorillonita está basado en el primer pico visible de izquierda a derecha del difractograma de la MMT pura. Es en este pico en donde se puede apreciar cuando las láminas o capas de la arcilla se han expandido. Es decir, se ha introducido alguna molécula entre ellas. Cuando la arcilla pura se encuentra totalmente seca posee una distancia interplanar de aproximadamente 10\AA (1 nm), pero si la arcilla no se seca, las moléculas del agua expanden las capas de la MMT a una distancia de aproximadamente 13\AA (1.3 nm).

3.2 Modificación de la montmorillonita

La estructura cristalina de la montmorillonita fue modificada agregándole octadecilamina ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_2\text{NH}_2$), una molécula relativamente grande, la cual modificó directamente el parámetro c de la celda unitaria, expandiendo así su distancia interplanar. Para comprobar este hecho, la arcilla modificada fue caracterizada por la técnica de difracción de rayos X. La Figura 3 ilustra lo anterior.

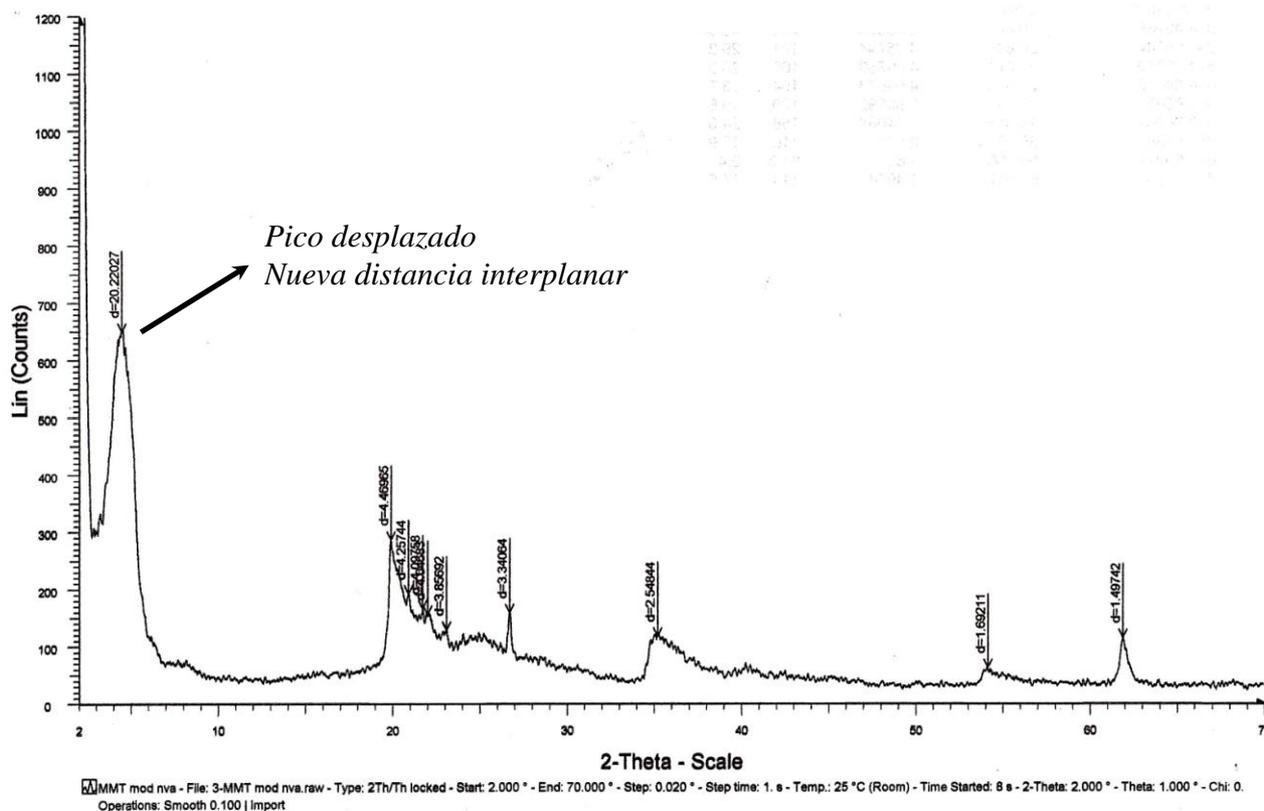


Figura 3. Difractograma de la montmorillonita modificada.

El difractograma muestra que la distancia interplanar del primer pico característico de la MMT se expandió de 10\AA (1 nm, distancia de la arcilla pura), hasta 20\AA (2 nm). Además el pico característico se desplazó de la posición 9 hasta la posición 5 en la escala 2-Teta, mientras que los picos con distancias 4.76, 3.17 y 1.81 desaparecieron debido al efecto de la octadecilamina. Por este hecho podemos afirmar que la octadecilamina modificó a la MMT. La Figura 4 ilustra hipotéticamente como podría estar localizada la octadecilamina entre las capas de la MMT.

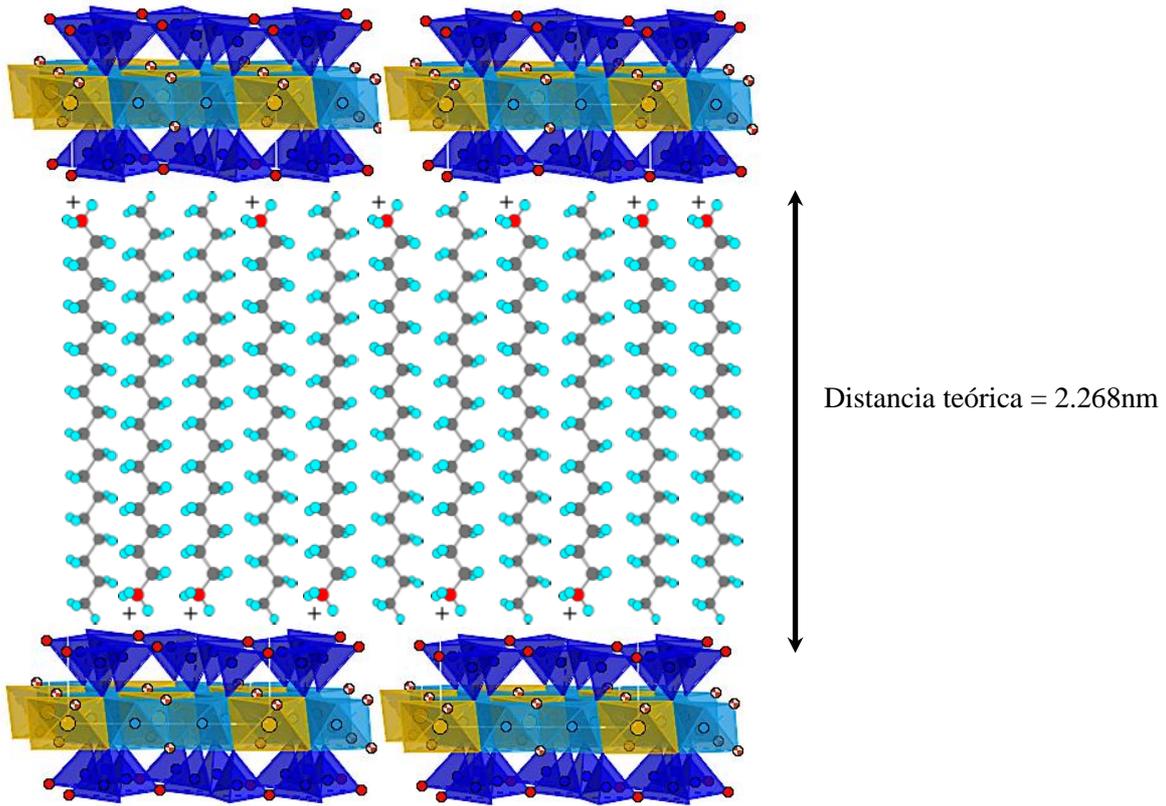


Figura 4. Estructura química de la montmorillonita modificada.

La distancia interlaminar teórica se calculó tomando en cuenta la longitud de la proyección del enlace C-C, cuya longitud teórica es de 1.54 Å (0.154 nm). En la Figura 5 se puede observar el esquema de éste cálculo. Por trigonometría se obtuvo que la proyección midió 1.25 Å, si se considera que la molécula de octadecilamina tiene 17 enlaces C-C, la suma de las longitudes de la proyección, resulta de 21.25 Å (2.125 nm). También se tomó en cuenta la distancia del enlace C-N, cuya longitud es de 1.43 Å (0.143 nm) [31]. Si se suma la distancia de los enlaces C-C con la distancia del enlace C-N, la longitud total fue de 22.68 Å (2.268 nm). Por lo tanto la distancia interplanar teórica es 22.68 Å (2.268 nm), y la distancia experimental de acuerdo al difractograma de la Figura 3, es de 2.022 nm. Por lo tanto existe una diferencia de 0.2 Å entre la longitud teórica y la experimental.

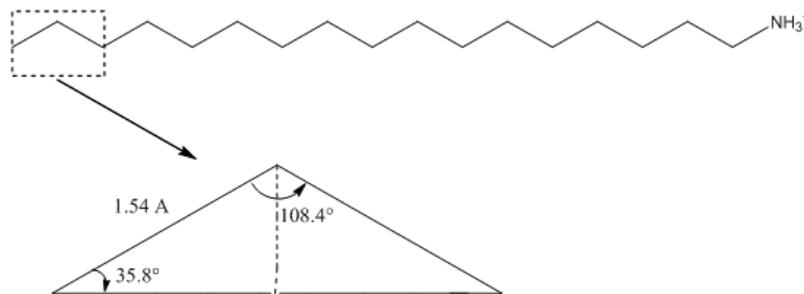


Figura 5. Esquema del cálculo de la distancia interplanar teórica para el ion octadecilamonio.

Tabla 1. Datos de rendimiento de la reacción de polimerización y peso molecular de los nanocompuestos.

Muestra	% de MMT	Rendimiento (%)	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	PDI
1	0	99	85340	196282	2.3
2	1	93	57327	118487	2.1
3	5	94	56836	145379	2.5
4	10	98	68934	179228	2.6
5	20	97	49221	114639	2.3
6	30	99	93630	283999	3.0

3.4 Caracterización por rayos X

La técnica difracción de rayos X fue utilizada para comprobar la formación del nanocompuesto. Esta técnica muestra cuanto se expandió la distancia interplanar de la arcilla como consecuencia de la polimerización in situ. En la Figura 7 se observa el difractograma obtenido para cada uno de los nanocompuestos.

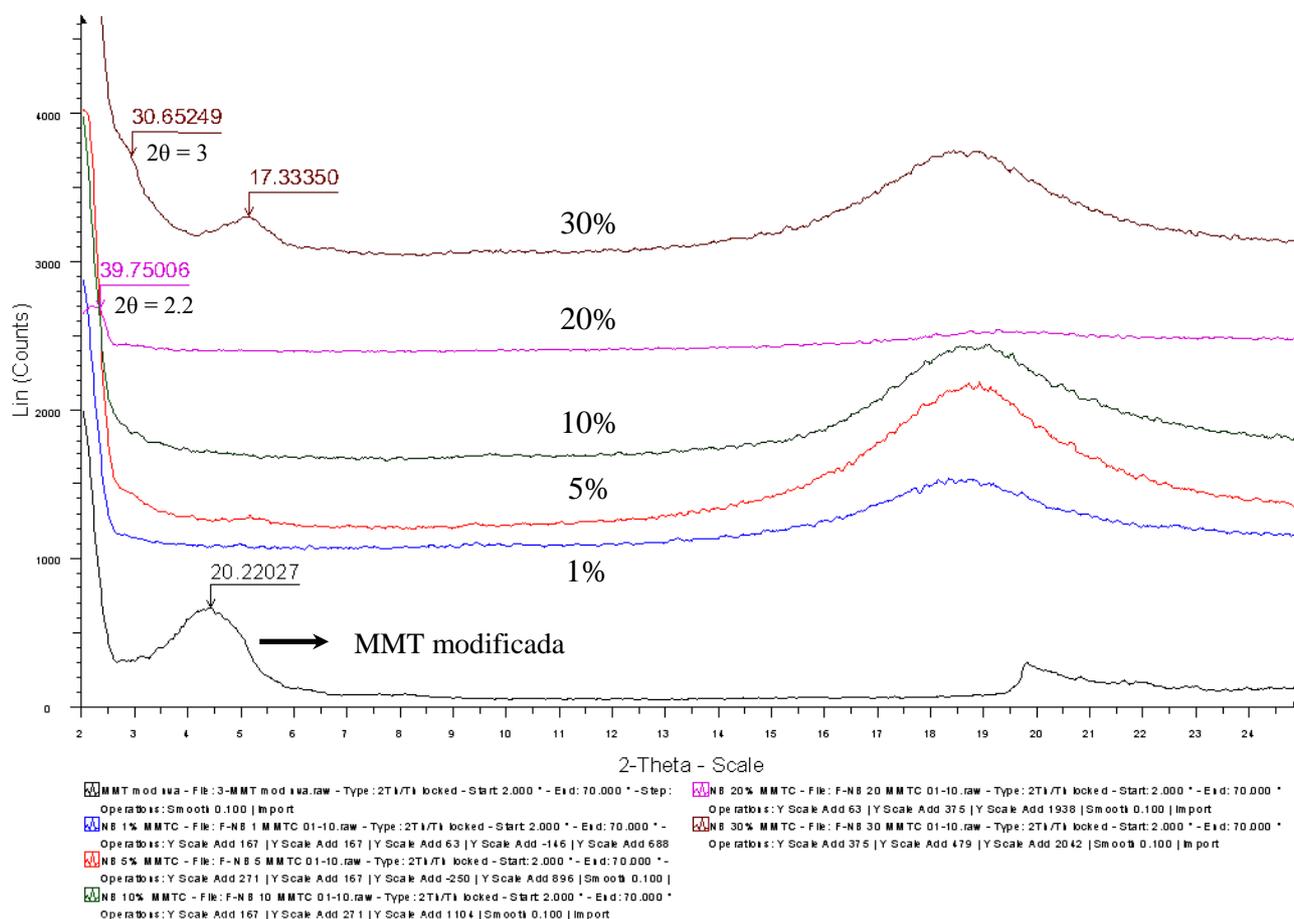


Figura 7. Difractograma de los nanocompuestos con diferentes porcentajes de arcilla.

En el difractograma anterior se pueden observar los cinco nanocompuestos con diferentes porcentajes de arcilla modificada, así como la señal característica de la MMT modificada con octadecilamina. El pico de la arcilla modificada que se observa en el difractograma sirvió como referencia para notar cómo se incrementó el pico de la MMT después de la reacción de polimerización para cada nanocompuesto. Como la polimerización ocurrió *in situ*, (entiéndase dentro de las capas de la arcilla), el volumen del polímero provoca que la distancia interplanar se incremente hasta que la cristalinidad de la MMT se pierde totalmente. A este estado se le conoce como exfoliado. Es decir, las láminas de la MMT están en forma desordenada y ya no presentan señal de rayos X. Este es el caso para los nanocompuestos con 1, 5 y 10% de arcilla, ya que no apareció la señal del pico característico, es decir, la arcilla se exfolio.

En el caso de los nanocompuestos con 20 y 30% de arcilla, es posible notar que la mayor parte de la arcilla se exfolió y otra parte se intercaló, es por ello que todavía hay alguna señal del pico característico de la MMT (es posible notar que el pico va decreciendo, lo que indica que el pico se está exfoliando). Este hecho posiblemente es ocasionado por la presencia de una mayor cantidad de arcilla para los dos últimos nanocompuestos. También se puede considerar que el tiempo de polimerización fue el mismo para todos los nanocompuestos, y que si se hubiera aumentado el tiempo de polimerización para los nanocompuestos con 20 y 30% de arcilla, es posible que la MMT se hubiera exfoliado completamente.

3.5 Polimerización como función del tiempo

Para entender más como se está formando el nanocompuesto y como éste alcanza su estado exfoliado, se desarrolló una polimerización como función del tiempo, para esto se mantuvo la cantidad de arcilla constante con 5% y se estudiaron tres tiempos de reacción; 20, 40 y 60 minutos. En la Figura 8 se pueden observar los difractogramas correspondientes a estos tres nanocompuestos poliméricos.

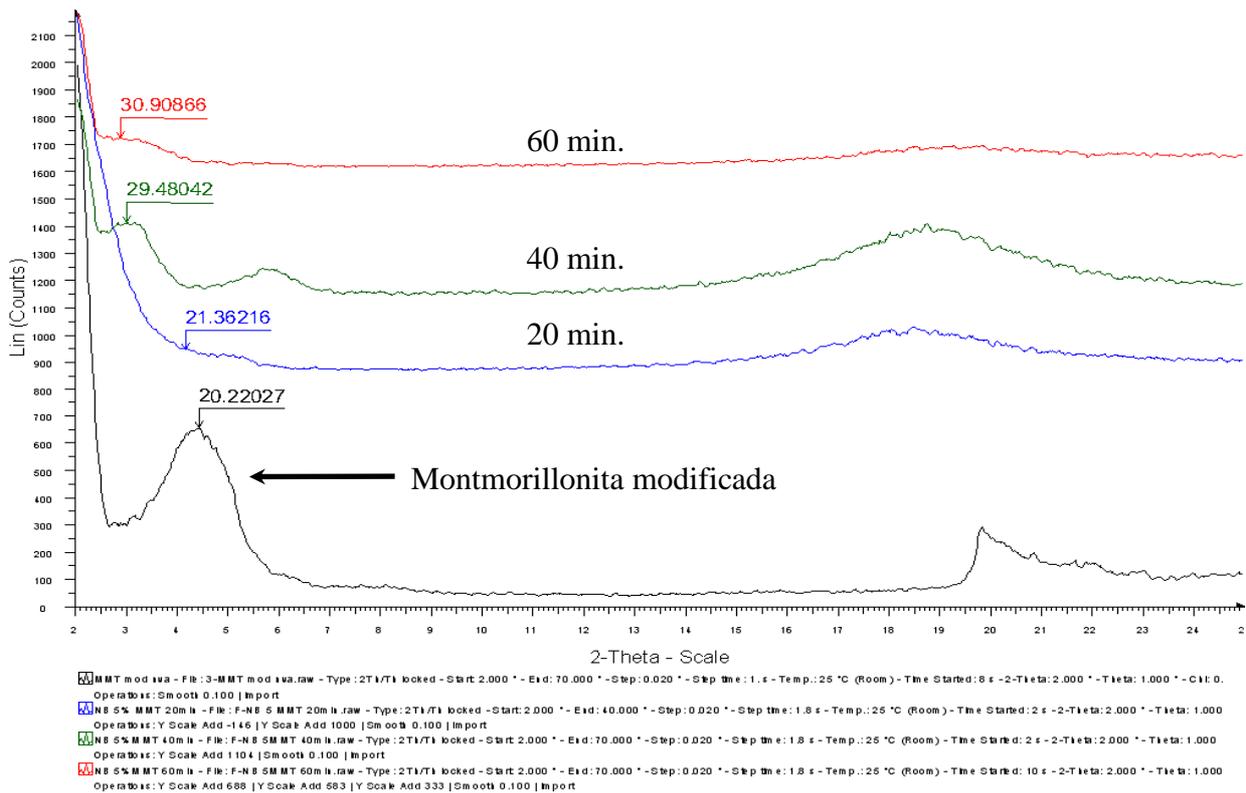


Figura 8. Difractograma de la polimerización en función del tiempo, con 5% de arcilla.

En la figura anterior se muestra como disminuyó el pico de la arcilla de los nanocompuestos como función del tiempo. En un tiempo de 20 minutos no se apreció el pico presente en la montmorillonita modificada, lo que indica que hubo exfoliación de la arcilla en el polímero. Cuando aumentó el tiempo de polimerización hasta 40 minutos, aparece un pico pequeño y otro a 29.4 Å; para el caso del pico pequeño existe la hipótesis de que la disposición de la octadecilamina dentro de las galerías de la MMT adopta la forma de la Figura 12 de la sección 3.11 La octadecilamina no necesariamente se colocó en una posición vertical, sino que se inclinó dentro de las galerías de la MMT, posiblemente debido a una carencia de octadecilamina en esa zona específica de la arcilla. Por lo tanto si la distancia interplanar disminuyó, el catalizador no se pudo introducir en las galerías de la MMT y por lo tanto no ocurrió la polimerización dentro de la arcilla, es decir la MMT no se exfolió. Para el tiempo de 60 minutos el pico alcanzó una distancia de 30.9 Å (3.09 nm), el cual es un aumento considerable de 10 unidades con respecto a la MMT modificada. Esta polimerización demostró que al aumentar el tiempo de reacción, la arcilla se exfolió gradualmente, ya que el pico de la MMT disminuyó hasta casi desaparecer. En los tres casos anteriores cuando el pico no ha disminuido por completo, una parte de la MMT se ha exfoliado y otra parte todavía presenta señal en el difractograma, es decir, la MMT intercalada está en proceso de exfoliación. Con el tiempo de reacción suficiente el resto de la MMT se exfoliaría por completo.

3.6 Caracterización por espectroscopia de infrarrojo

También se utilizó la técnica de infrarrojo para caracterizar a los nanocompuestos. Se hizo una comparación de los espectros de la MMT pura, la MMT modificada y el polinorborno puro. El espectro se puede ver en la Figura 9.

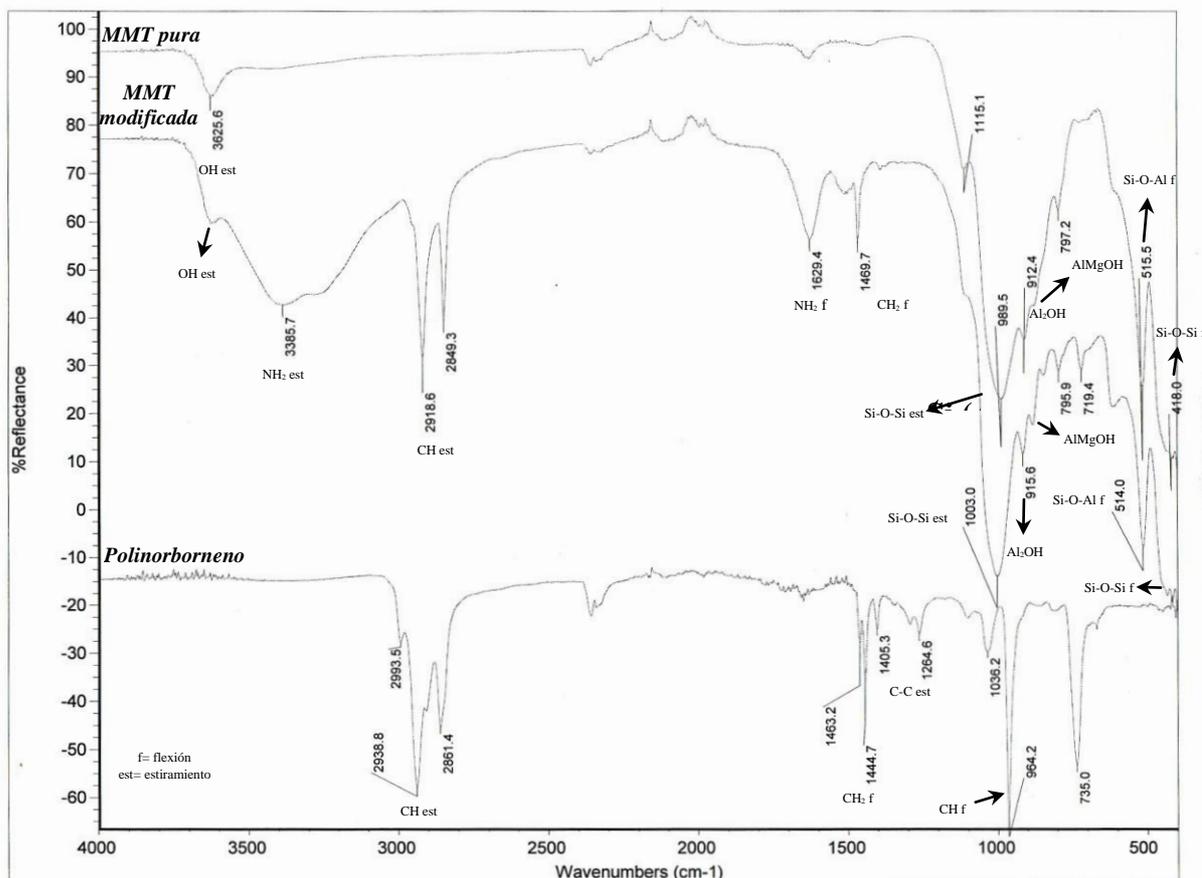
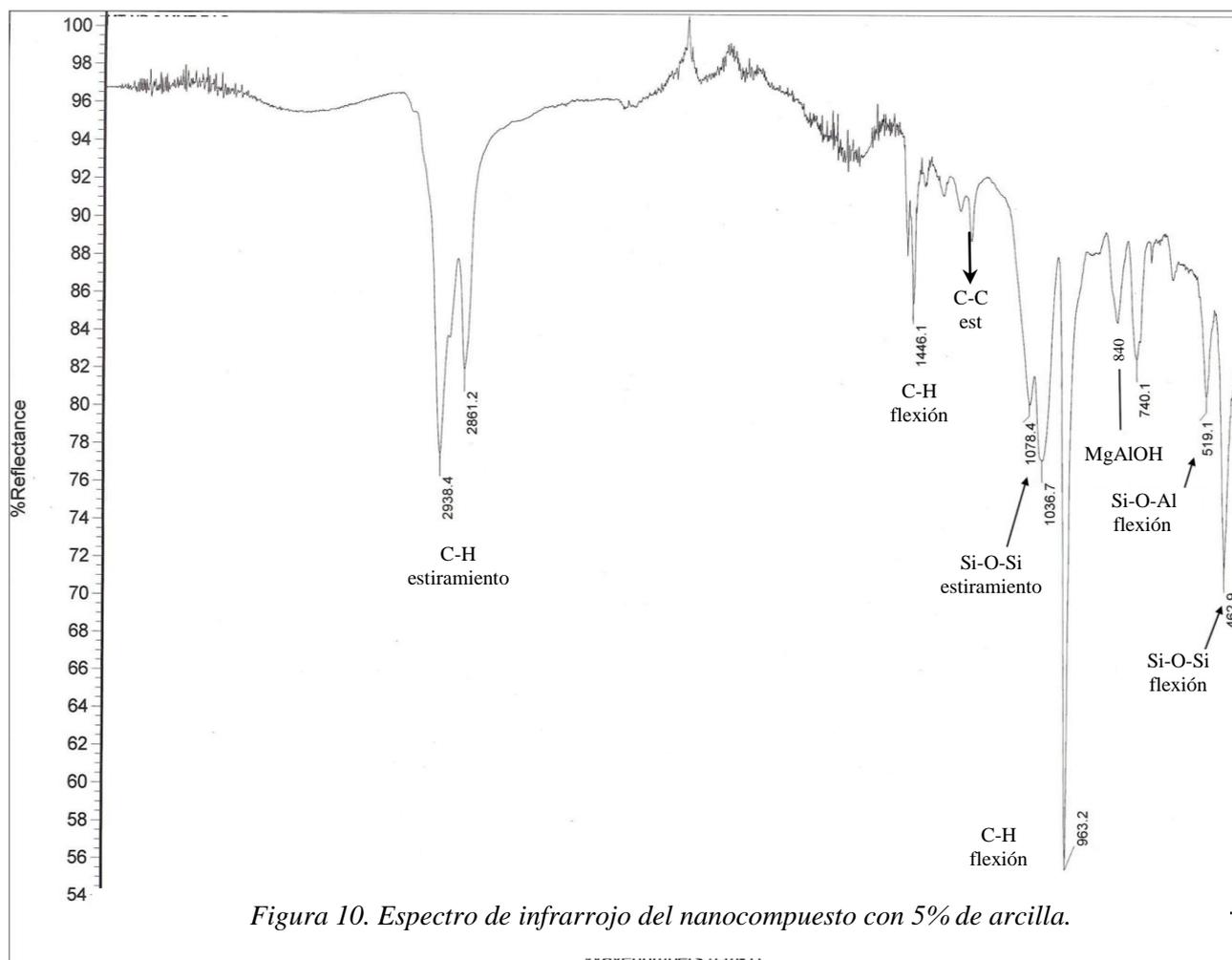


Figura 9. Espectro de infrarrojo de la MMT pura, MMT modificada y polinorborno puro.

En el espectro anterior se pueden observar las señales características para cada componente, por ejemplo. Para la MMT pura alrededor de 3625 cm^{-1} aparece la señal del grupo OH que se encuentra en la estructura de la MMT. En 1000 cm^{-1} se puede observar la banda atribuida a la vibración por estiramiento del enlace Si-O-Si. En 915 cm^{-1} aparece la señal del enlace Al_2OH . A 840 cm^{-1} se encuentra el pico del enlace MgAlOH . La vibración por flexión o vibración de tijera del enlace Si-O-Al aparece a 515 cm^{-1} , aproximadamente, y a 418 cm^{-1} se presenta la vibración por flexión del Si-O-Si. Cuando la MMT fue modificada se sumaron las señales de la octadecilamina a las señales de la MMT, dichas señales son: a 3385 cm^{-1} se ve la señal por estiramiento del enlace N-H y su señal por flexión se muestra en 1629 cm^{-1} . El estiramiento del enlace C-H saturado se muestra en 2918 y 2849 cm^{-1} y su señal por flexión se encuentra en 1469 cm^{-1} . Para el espectro del

polinorborno sus señales se pueden observar a 2938 y 2861 cm^{-1} para el enlace saturado C-H y a 1444 cm^{-1} la flexión de este mismo enlace, también en enlace C-H del enlace presenta señal de flexión a 964 cm^{-1} . La señal por estiramiento del enlace C-C se observa en 1264 cm^{-1} .

A continuación se presenta el espectro de infrarrojo que se hizo para el nanocompuesto con 5% de arcilla, en la Figura 10 se observa el espectro.



En el espectro se puede notar que existe una combinación de las señales individuales de la MMT pura, la MMT modificada y el polinorborno. La señal que se atribuía al enlace N-H por estiramiento y flexión, disminuyó significativamente. La señal del enlace OH desapareció. Esto es posiblemente debido a que la MMT se exfolió y se integró a la matriz polimérica, es por ello que la arcilla se dispersó y su señal dentro del nanocompuesto disminuyó.

3.7 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

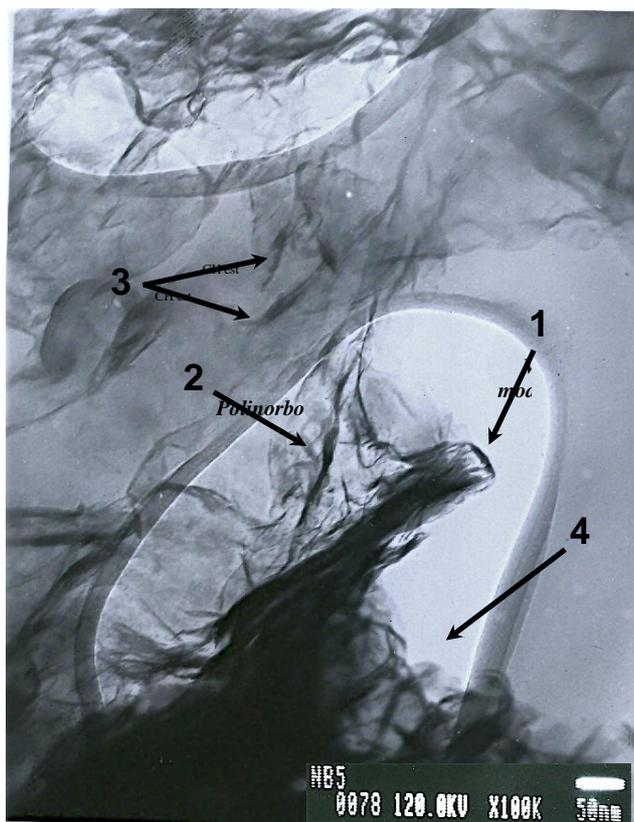


Figura 11. Imagen de TEM del nanocompuesto con 5% de arcilla.

En la Figura 11 se puede observar la imagen de la arcilla presente en el nanocompuesto con 5% de arcilla. Esta imagen muestra las diferentes etapas en las que se encuentra la arcilla dentro del nanocompuestos. El número 1 representa arcilla que se encuentra intercalada, es decir, que el polímero se ha introducido en las galerías de la arcilla, pero no ha logrado separar las capas o láminas de la arcilla para exfoliarlas. El número 2 presenta arcilla intercala que se ha separado del aglomerado y que se encuentra en proceso de exfoliación. En el número 3 se puede observar arcilla que se ha exfoliado totalmente y que se encuentra en diferentes direcciones, lo que indica que no existe un orden, es decir, no hay cristalinidad. El número 4 es arcilla que se encuentra aglomerada. Es evidente que existe una mezcla de arcilla intercalada y exfoliada dentro del nanocompuesto. Esto también comprueba el análisis que se realizó por la técnica de difracción de rayos X (Figura 6. Sección 3.4). En la cual, para los nanocompuestos con 1, 5 y 10% desaparece el pico de la arcilla modificada, por lo que la arcilla se exfolió. Pero en los nanocompuestos con 20 y 30% de MMT, se puede ver que existe una parte de MMT que ya se exfolió y otra parte que se encuentra intercalada. A través de la imagen de TEM se demuestra que el nanocompuesto pose una mezcla de arcillas en los estados intercalado y exfoliado. Esto implica que las propiedades del nanocompuestos fueron afectadas, ya que la arcilla se esta integrando a la matriz polimérica.

3.8 Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

Por la técnica de ^1H RMN se puede observar claramente, en todos los nanocompuestos, la estructura química del polinorborno que se polimerizó vía metátesis por apertura de anillo. La característica de este tipo de polimerización radica en que después de la reacción de polimerización, la estructura química resultante contiene dobles enlaces que pueden ser detectados por esta técnica, tal como se muestra en la siguiente Figura 12.

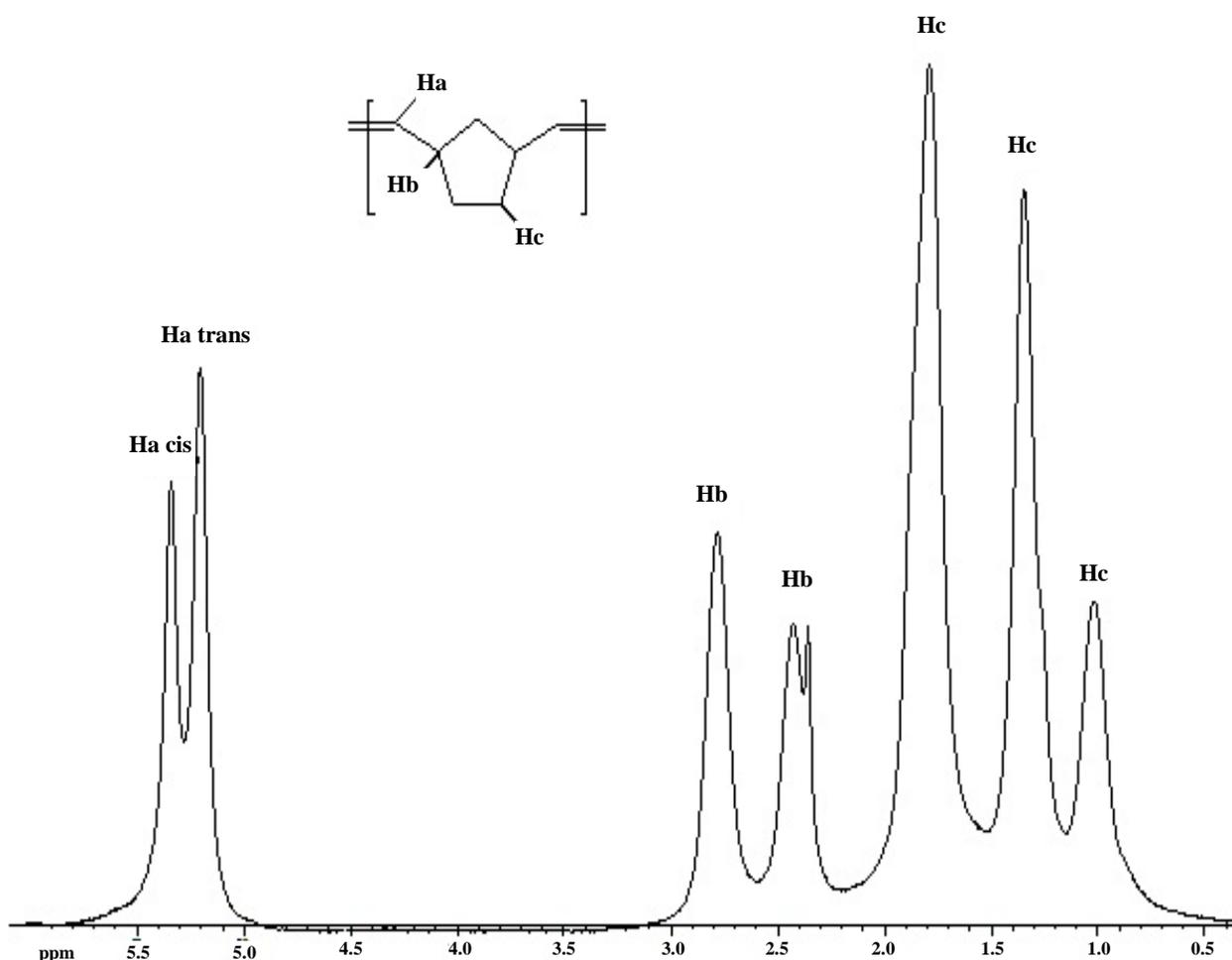


Figura 12. Espectro de ^1H RMN del nanocompuesto con 10% de arcilla.

En el espectro de resonancia de la Figura 12 se pueden observar los picos característicos del doble enlace carbono-carbono del polinorborno dentro del nanocompuesto. Las señales asociadas al enlace vinílico aparecen a 5.203 y 5.340 ppm, y corresponden a los protones del doble enlace en su posición cis y trans. Los otros picos están asociados a los demás protones que se encuentran en la

estructura química del polinorborneno. Por ejemplo, los protones H_c con desplazamiento químico de 1.0, 1.3 y 1.8 ppm, están asociados con los protones del grupo CH₂. En teoría estas señales deberían aparecer en la misma posición y dar un solo pico, pero hay tres señales distintas para el mismo protón. Una explicación para este fenómeno es que el polinorborneno es una mezcla de estructuras cis y trans, por lo que la posición de los protones en la zona ecuatorial y axial varía si la estructura es cis o trans. Por lo tanto es posible que aparezcan nuevas señales para el mismo protón. En el caso de los protones H_b, estos protones están asociados al enlace CH, presentan señal a 2.4 y 2.8 ppm. De acuerdo al espectro se puede ver que este protón debería presentar una sola señal, pero existen dos señales, este hecho puede ser asociado a la estructura química del polímero, ya que el polímero es una mezcla de conformaciones cis y trans. También se comparó el espectro de la Figura 12, con el espectro del polinorborneno puro, no se apreció un cambio aparente en el espectro debido a la incorporación de la MMT.

3.9 Análisis térmico de los nanocompuestos

Los nanocompuestos con 1, 5, 10, 20 y 30% de arcilla, así como el polinorborneno puro, fueron estudiados por la técnica de análisis termogravimétrico. Por medio de este análisis se obtuvo la temperatura de descomposición T_d de los nanocompuestos, bajo una atmósfera de nitrógeno. En la Tabla 2 se puede observar la temperatura de descomposición de cada nanocompuesto.

Tabla 2. Temperatura de descomposición de los nanocompuestos.

Muestra	% de MMT	T ₅ (°C)	Intervalo de degradación drástica (°C)	% Remanentes	T _d (°C)
1	0	259.06	432.19 - 467.71	0.1844	414.26
2	1%	407.96	431.61 - 472.23	1.502	415.32
3	5%	315.35	418.24 - 474.98	2.632	416.88
4	10%	397.48	421.01 - 475.13	3.394	419.08
5	20%	384.91	419.37 - 475.92	7.244	419.15
6	30%	372.06	416.46 - 482.97	10.060	419.26

En la tabla anterior se puede distinguir que el polinorborneno, así como los nanocompuestos, presentan temperaturas de descomposición mayores a 400 °C, lo que indica que son muy estables a

temperaturas altas. Se puede observar que la T_5 no tiene una tendencia aparente, pero la T_d aumentan cuando aumenta el porcentaje de arcilla, además las temperaturas son muy similares entre sí, es por ello que la presencia de la arcilla en los nanocompuestos presenta un incremento de un máximo de cinco grados centígrados para el nanocompuesto con mayor cantidad de arcilla. Esto posiblemente ocurre, por que existe una restricción de movimiento en las cadenas del polímero dentro de las galerías de la arcilla y por lo tanto las nanoláminas o nanocapas exfoliadas, forman una mayor interacción con las cadenas del polímero, provocando que la temperatura de descomposición se incremente. El porcentaje de remanentes aumentó debido a que también aumentó el porcentaje de MMT en los nanocompuestos, es por ello que al final de la prueba quedaron mayores cantidades de residuos de arcilla.

También se hizo un análisis termomecánico de los nanocompuestos y del polinorborno puro, con la finalidad de conocer su temperatura de transición vítrea T_g . En la Tabla 3 se pueden observar los valores de T_g para los nanocompuestos.

Tabla 3. Temperatura de transición vítrea de los nanocompuestos.

Muestra	% de MMT	T_g (°C)	T_g DSC (°C)
1	0	58.12	49.68
2	1%	57.42	53.43
3	5%	56.86	51.55
4	10%	56.22	51.51
5	20%	56.62	52.45
6	30%	56.29	53.78

Como se puede notar en los datos de la tabla anterior, hay una pequeña disminución en la temperatura de transición vítrea de los nanocompuestos, de aproximadamente de 2 grados centígrados, para el nanocompuesto con mayor cantidad de arcilla con respecto al polinorborno puro. Se puede hacer notar, que es una diferencia muy pequeña y que puede deberse posiblemente a que existe una mezcla de arcilla exfoliada, arcilla intercalada y polímero puro. También se determinó la temperatura de transición vítrea por la técnica de DSC y como se observa en la Tabla 3 la T_g de los nanocompuestos es muy similar a los datos obtenidos por la técnica de TMA, solo hay una diferencia de cuatro a cinco grados centígrados aproximadamente.

3.10 Propiedades mecánicas de los nanocompuestos

Los nanocompuestos fueron sometidos a pruebas mecánicas de tensión, de acuerdo a la norma ASTM 1708. Se probó también el polinorborno puro con la finalidad de usarlo como referencia para los valores obtenidos en los nanocompuestos. Estos datos se pueden ilustrar mejor en una gráfica, ya que se puede observar claramente la diferencia de los valores de los nanocompuestos con respecto al polinorborno puro. La Figura 13 muestra la gráfica del módulo de Young con respecto al porcentaje de arcilla.

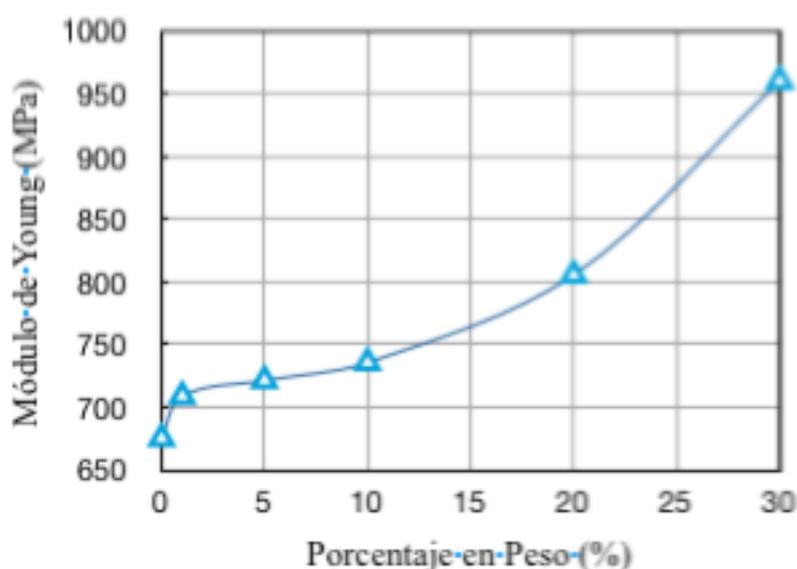


Figura 13. Gráfica del módulo de Young contra el porcentaje en peso de arcilla de los nanocompuestos.

En la gráfica anterior se puede observar que el módulo de Young de los nanocompuestos aumentó considerablemente con respecto al valor del polinorborno puro. Así, para el nanocompuesto con 30% de arcilla, el módulo de Young aumentó aproximadamente 42% con respecto al polinorborno puro, mientras que el esfuerzo a la tensión para este mismo nanocompuesto aumenta 80%, tomando como referencia al polinorborno puro. Aún para el nanocompuesto con 1% de arcilla existe un aumento apreciable de un 5% en el módulo de Young y de un 30% en el esfuerzo a la tensión, con respecto al polinorborno puro. La Tabla 4 muestra los datos del módulo de Young y el esfuerzo a la tensión de los nanocompuestos.

Tabla 4. Datos de las propiedades mecánicas de los nanocompuestos

Nanocompuesto	Módulo de Young (MPa)	Incertidumbre (\pm)	Esfuerzo a la tensión (MPa)	Incertidumbre (\pm)
Nb puro	675	5.96	17.9	0.33
1%	709	2.67	22.9	0.33
5%	721	12.77	25.2	1.65
10%	735	6.97	30.3	1.28
20%	805	4.90	30.9	0.41
30%	960	11.27	32.3	0.47

Es evidente que la incorporación de la arcilla al nanocompuesto se ve reflejada en un aumento de las propiedades mecánicas de los nanocompuestos, ya que la arcilla modificada interactúa con el polinorborno a escala nanométrica e incrementa la rigidez y la resistencia a la tensión del polinorborno, el cual se considera como un elastómero (polímero que contiene dobles enlaces en su cadena principal, tal como el caucho natural, poliisopreno, polibutadieno, etc.). Entre algunas de sus propiedades, está: el que su temperatura de transición vítrea es menor a la temperatura ambiente. Poseen muy buena elasticidad, que proviene de la habilidad de las cadenas de cambiar su posición por sí mismas y así distribuir una cierta tensión aplicada. También tienen pueden regresar a su posición original después de haberles aplicado una cierta tensión. Como resultado de su extrema flexibilidad, los elastómeros pueden alargarse de un 5% a un 700%. En la tabla 5 se encuentran algunas propiedades físicas de algunos elastómeros.

Tabla 5. Datos de las propiedades mecánicas de los nanocompuestos

Elastómero	% Elongación	T _g (°C)	E (MPa)
Hule natural	500-760	-75	1.3
Estireno-butadieno	450-500	-75	1-2
Acilonitrilo-butadieno	400-600	-60	--
Neopreno	100-800	-60	1-3
Silicón	100-800	-175	--
Polinorborno	--	58	675

De acuerdo a la Tabla 5, se puede ver que el polinorborno difiere de las propiedades de un elastómero clásico, sin embargo, de acuerdo a su estructura química, se puede colocar dentro de una sub clasificación de los elastómeros.

3.11 Síntesis de nanocompuestos con catalizador de primera generación de Grubbs.

Se sintetizó un nanocompuesto con 5% de arcilla modificada y con el catalizador de Grubbs de primera generación, para comparar sus propiedades con la de los nanocompuestos obtenidos con el catalizador de segunda generación de Grubbs. El nanocompuesto obtenido se caracterizó por difracción de rayos X, y el espectro se muestra en la Figura 14.

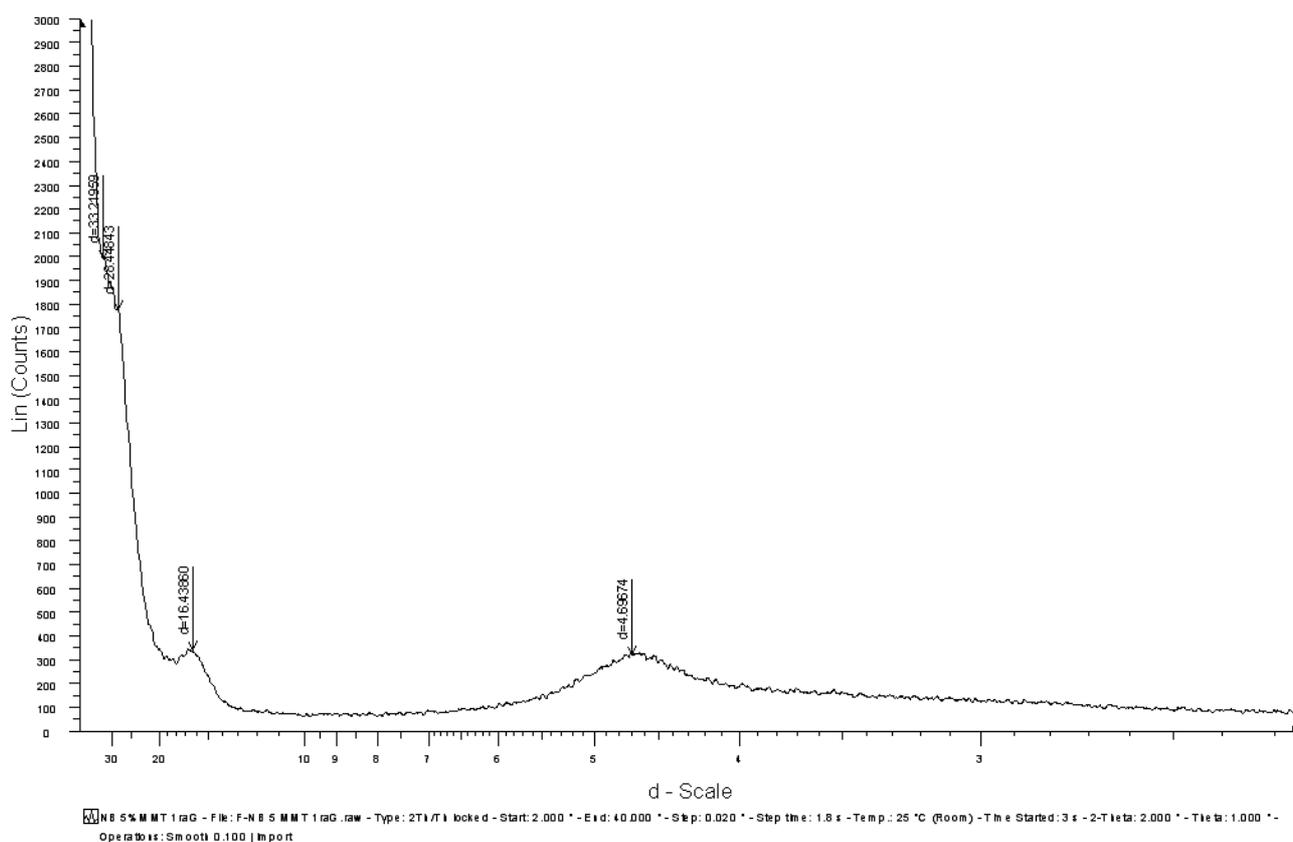


Figura 14. Difractograma del nanocompuesto con 5% de arcilla y con el catalizador de primera generación.

En el difractograma anterior se puede observar que la arcilla se modificó bien hasta alcanzar una distancia interplanar de 26Å (2.6 nm) y 33Å (3.3nm). Estos picos no están definidos, sino más bien parece que se están desvaneciendo, lo que indica que están perdiendo cristalinidad y por lo tanto a un tiempo de reacción mayor, es probable que la arcilla se hubiera exfoliado totalmente. Existe un pico que corresponde a una distancia interplanar de 16Å (1.6nm), la cual es menor que la distancia

interplanar de la arcilla modificada 20\AA (2nm), por lo planteo una hipótesis acerca de lo que pasa con este pico. La hipótesis consiste en lo siguiente: la distancia interplanar de una parte de la arcilla modificada disminuyó, debido a la disposición de la octadecilamina dentro de las capas de MMT, tal como se observa en la Figura 15. La octadecilamina no necesariamente se colocó en la posición vertical, sino que se inclinó dentro de las galerías de la MMT, posiblemente debido a una carencia de octadecilamina en esa zona específica de la arcilla. Este hecho provocó una disminución de la distancia interplanar. Es por ello que el catalizador no se pudo introducir en las galerías de la MMT y provocó que la reacción no efectuara *in situ*.

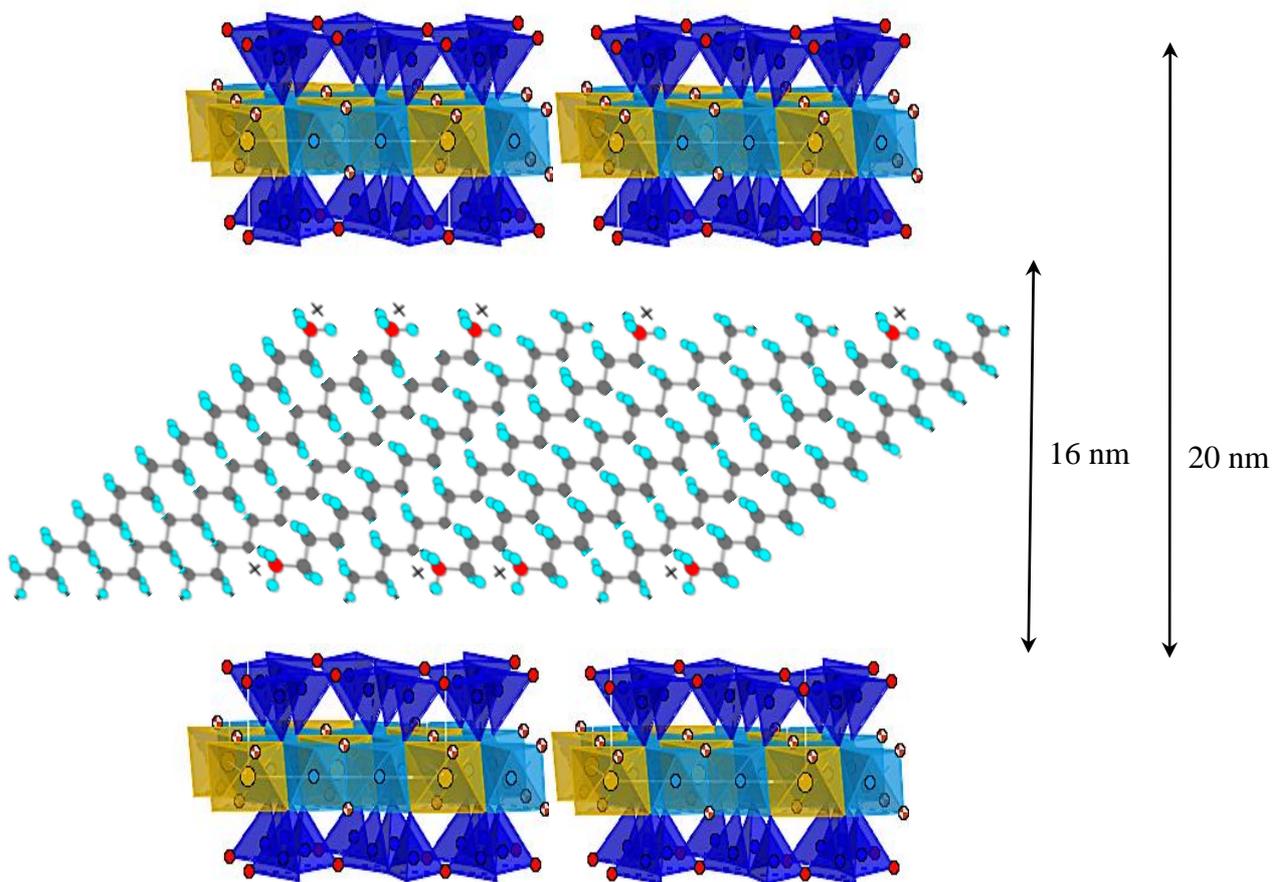


Figura 15. Estructura de la montmorillonita cuando se reduce la distancia interplanar.

Esto implica que la distancia interplanar disminuyó y el catalizador de Grubbs no se pudo introducir en las galerías de la arcilla. Por lo tanto la polimerización no ocurrió *in situ*, al menos en una cierta cantidad de arcilla, en la cual no se obtuvo un nanocompuesto.

También el nanocompuesto se caracterizó por la técnica de Espectroscopía de infrarrojo. La Figura 16 muestra el espectro.

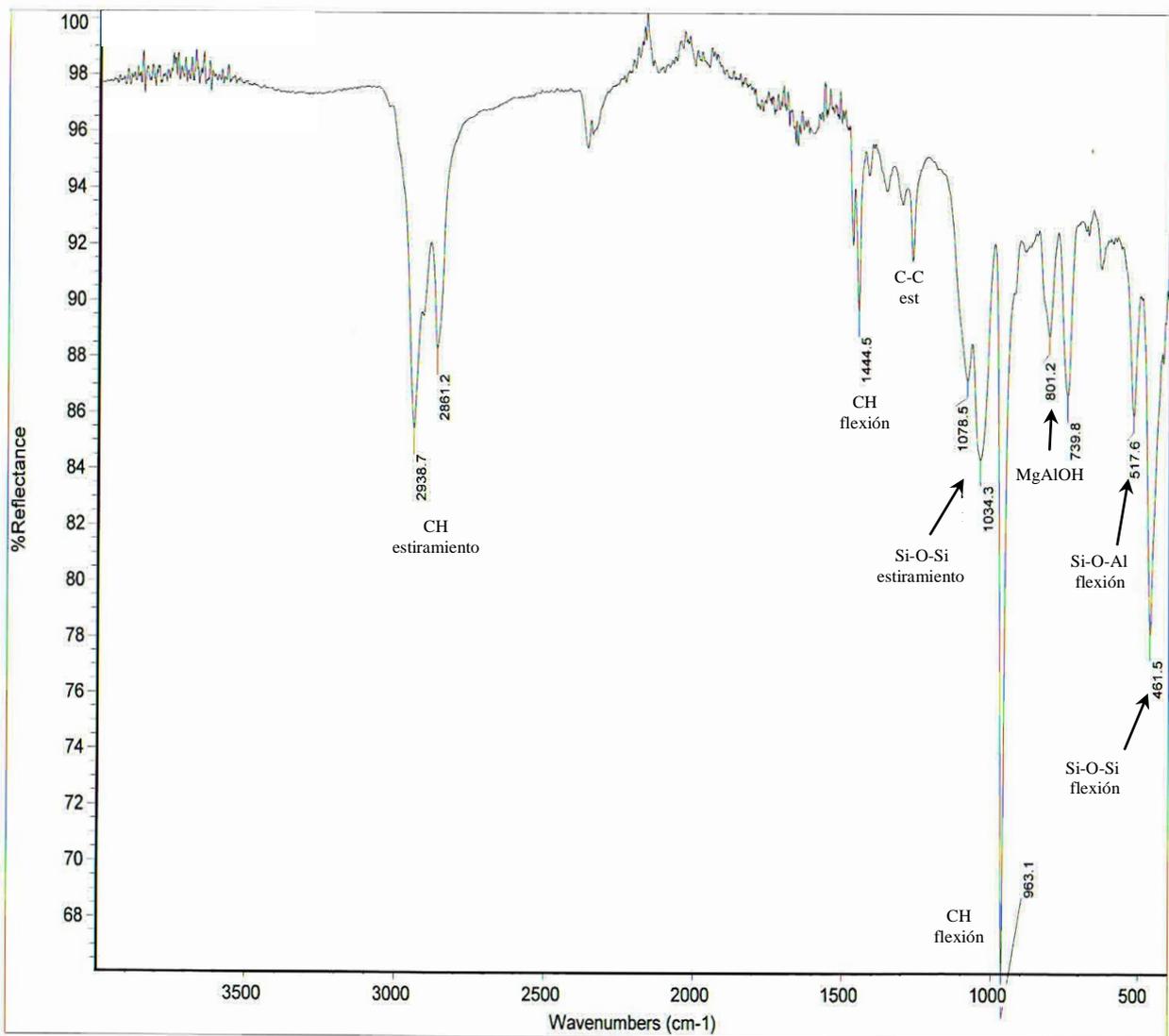


Figura 16. Espectro de IR del nanocompuesto con 5% de arcilla y con el catalizador de primera generación.

En el espectro anterior se pueden observar la mezcla de señales características de la MMT, la octadecilamina y el polinorborneno sintetizado con catalizador Grubbs de primera generación. Es posible notar la ausencia de la señal del enlace OH de la MMT y la señal que se atribuye al enlace N-H por estiramiento y flexión de la octadecilamina. Esto es debido probablemente a que la MMT se integró y se dispersó en la matriz polimérica, por lo cual su señal dentro del nanocompuesto disminuyó considerablemente hasta desaparecer.

También, después de haber obtenido el nanocompuesto, se caracterizó por la técnica RMN, para determinar la estructura del polímero resultante, tal como se muestra en la Figura 17.

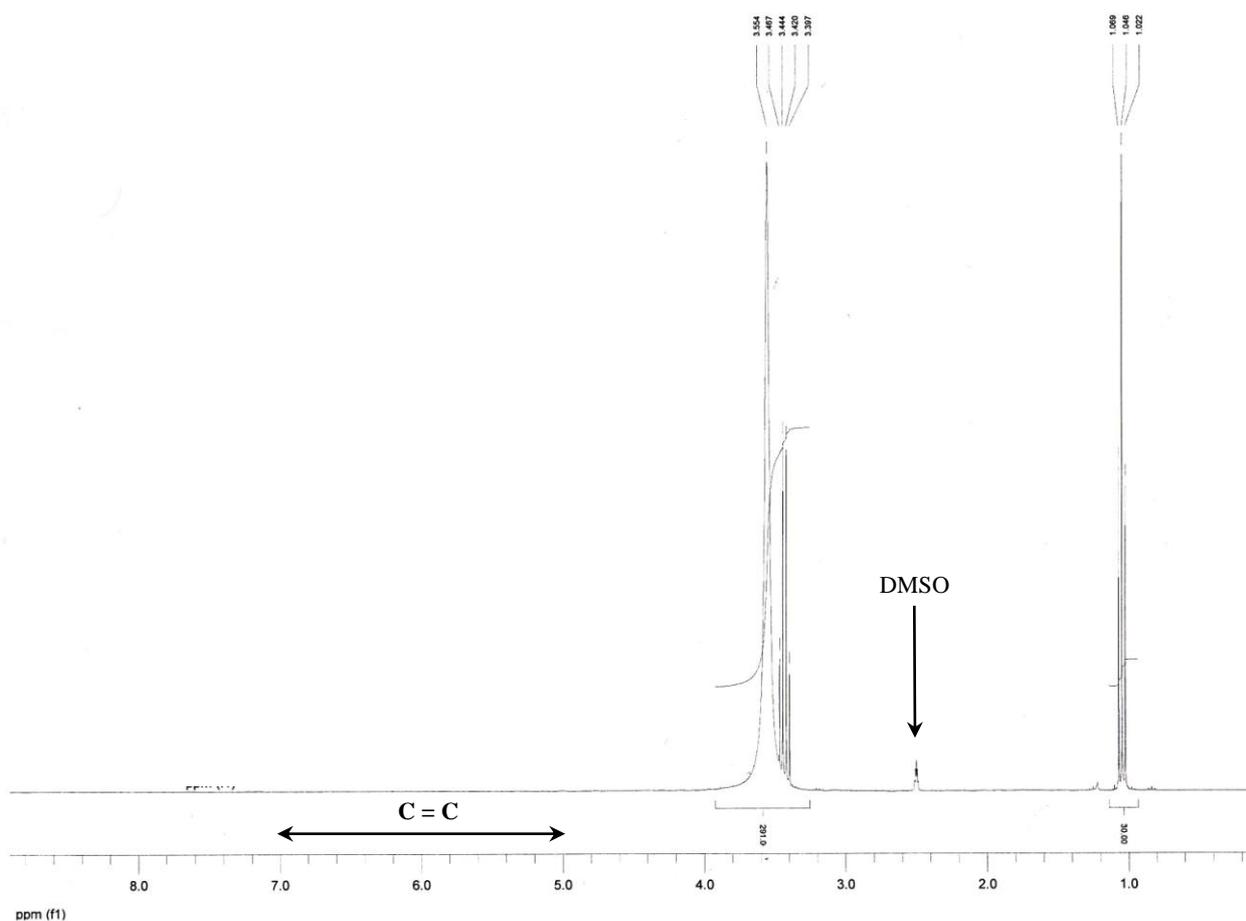


Figura 17. Espectro de RMN de ^1H del nanocompuesto con 5% de arcilla y con el catalizador de primera generación.

En la figura anterior se observa un caso muy interesante, es decir, todos los espectros de resonancia de los nanocompuestos que se sintetizaron con el catalizador de segunda generación, mostraron las señales características del doble enlace $\text{C}=\text{C}$ del polinorborneno. El protón del doble enlace presenta señal aproximadamente a $\delta=5$ y 7 ppm. Pero, en el espectro anterior no existe ninguna señal en esa posición. Se realizaron tres polymerizaciones bajo las mismas condiciones, con la intención de ratificar este hecho, y en los tres espectros no aparecieron las señales características de los dobles enlaces del polinorborneno. Se debe tomar en cuenta que el nanocompuesto sintetizado fue muy insoluble, es decir, se hicieron pruebas de solubilidad y no se encontró un solvente adecuado para solubilizar completamente al nanocompuesto (a diferencia del nanocompuesto sintetizado con el catalizador de segunda generación que fue totalmente soluble). Es por ello que las muestras que fueron medidas por la técnica de RMN de líquidos, no pueden ser suficiente evidencia de que la polymerización ocurrió por otro mecanismo de polymerización. Una hipótesis sugiere que el nanocompuesto se vuelve insoluble, debido a que el polinorborneno se entrecruzó, ya que la estructura del polinorborneno con los dobles enlaces, favorece a este caso.

Se hicieron otras caracterizaciones del nanocompuesto con 5% de arcilla y el catalizador de primera generación de Grubbs. Los datos se presentan en la Tabla 6.

Tabla 6. Datos de rendimiento y peso molecular del nanocompuesto con 5% de arcilla y catalizador de primera generación de Grubbs.

Muestra	% MMT	Rendimiento (%)	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	PDI
1	0	99	85340	196282	2.3
2	5	50	46798	98275	2.1

La Tabla 7 presenta los datos de las propiedades térmicas y mecánicas del nanocompuesto.

Tabla 7. Propiedades térmicas y mecánicas del nanocompuesto con 5% de arcilla y catalizador de primera generación de Grubbs.

Muestra	% MMT	T _g (°C)	T ₅ (°C)	Intervalo de degradación drásticas (°C)	% Remanentes	T _d (°C)	Módulo de Young (MPa)	Esfuerzo a la tensión (MPa)
1	0	58.12	259.06	432.19 - 467.71	0.1844	414.26	675	18
2	5	33.98,73.96	139.35	416.87 - 470.45	6.016	412.69	260	28.9

En la Tabla 7 se observan las propiedades del nanocompuesto con el catalizador de primera generación de Grubbs y el polinorborneno puro que fue sintetizado con el catalizador de Grubbs de segunda generación, con la finalidad de comparar sus propiedades físicas. Para el nanocompuesto con catalizador de primera generación se obtuvo una película polimérica muy delgada y flexible, lo que explica su bajo peso molecular. En el caso del polinorborneno puro, el polímero es más rígido y de un color café pálido. En las propiedades térmicas, la T₅ y el intervalo de degradación drástica del nanocompuesto fueron más bajas que las del polinorborneno puro, debido posiblemente a la influencia del catalizador de primera generación de Grubbs en la reacción de polimerización. Para en el caso de la temperatura de transición vítrea se puede observar una gran diferencia, ya que el nanocompuesto sintetizado con catalizador de primera generación presenta dos temperaturas de transición vítrea. Al menos una de las dos T_g del nanocompuesto es mayor que la T_g del polinorborneno puro. En cuanto a las propiedades mecánicas el polinorborneno es superior en el módulo de Young, pues el polinorborneno es 2.6 veces mayor que el nanocompuesto con catalizador de Grubbs de primera generación. Solo en el esfuerzo a la tensión el nanocompuesto es

1.6 veces mayor que el del polinorborneno. De manera muy general, el nanocompuesto obtenido de la polimerización del norborneno con el catalizador de Grubbs de primera generación no fue superior a las propiedades que presenta el polinorborneno puro y tampoco alcanza las propiedades mecánicas de los nanocompuestos de polinorborneno y montmorillonita con 1, 5, 10, 20 y 30%.

3.12 Copolímero

Con la finalidad de formar un nuevo nanocompuesto, se sintetizó un copolímero en forma de bloques entre polinorborneno y 5-norborneno-2-metanol y se le añadió 1% de arcilla modificada. En la Figura 18 se muestra el difractograma correspondiente.

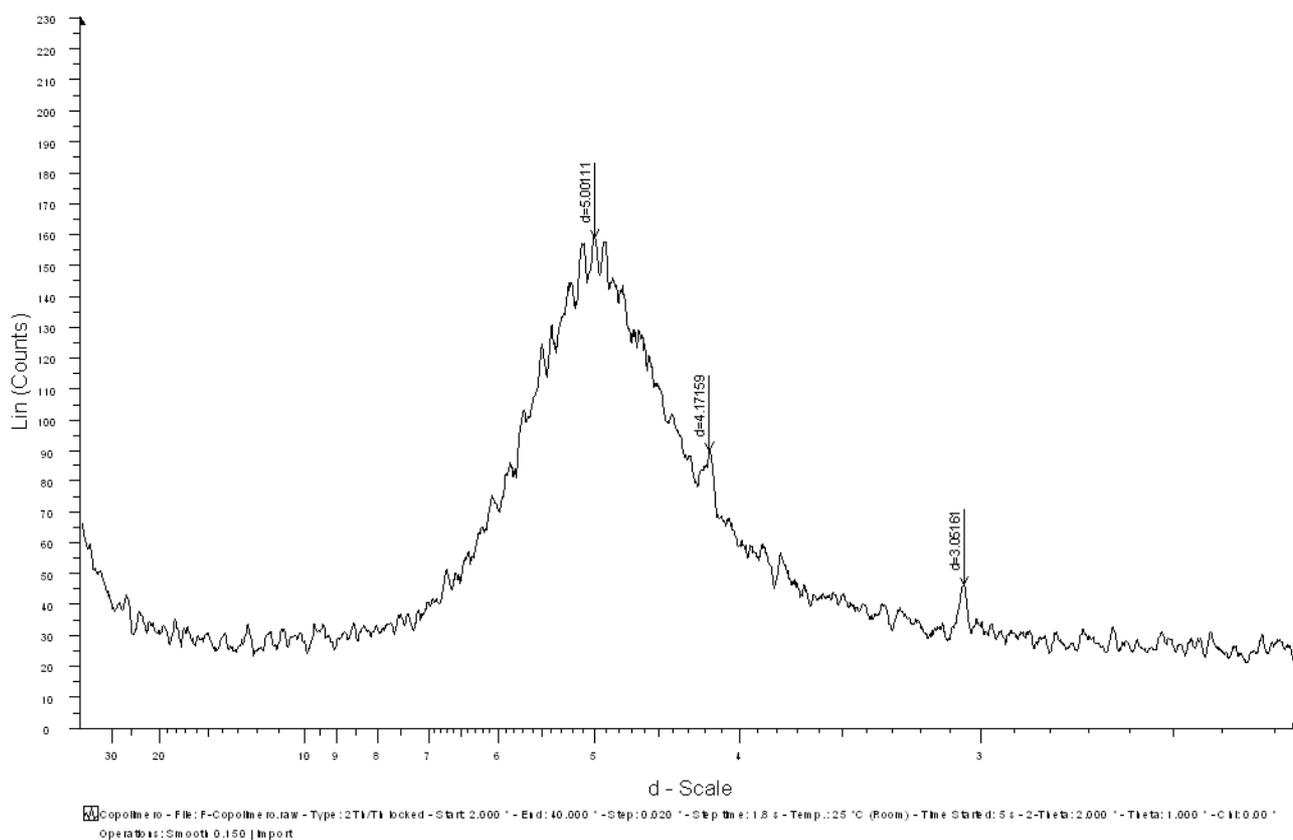


Figura 18. Difractograma del copolímero con 1% de arcilla.

En el difractograma anterior no se puede apreciar la señal de la montmorillonita, es decir, el primer pico característico de la arcilla, solo se puede notar la parte amorfa del copolímero. Es posible que la arcilla se haya exfoliado por completo y por ello no de señal en rayos X ó la otra opción es que por la poca cantidad de arcilla, ésta se haya dispersado lo suficiente dentro del copolímero y por lo

tanto tampoco da señal en el difractograma. El copolímero también se caracterizó mediante la técnica de infrarrojo, tal como se muestra en la Figura 19.

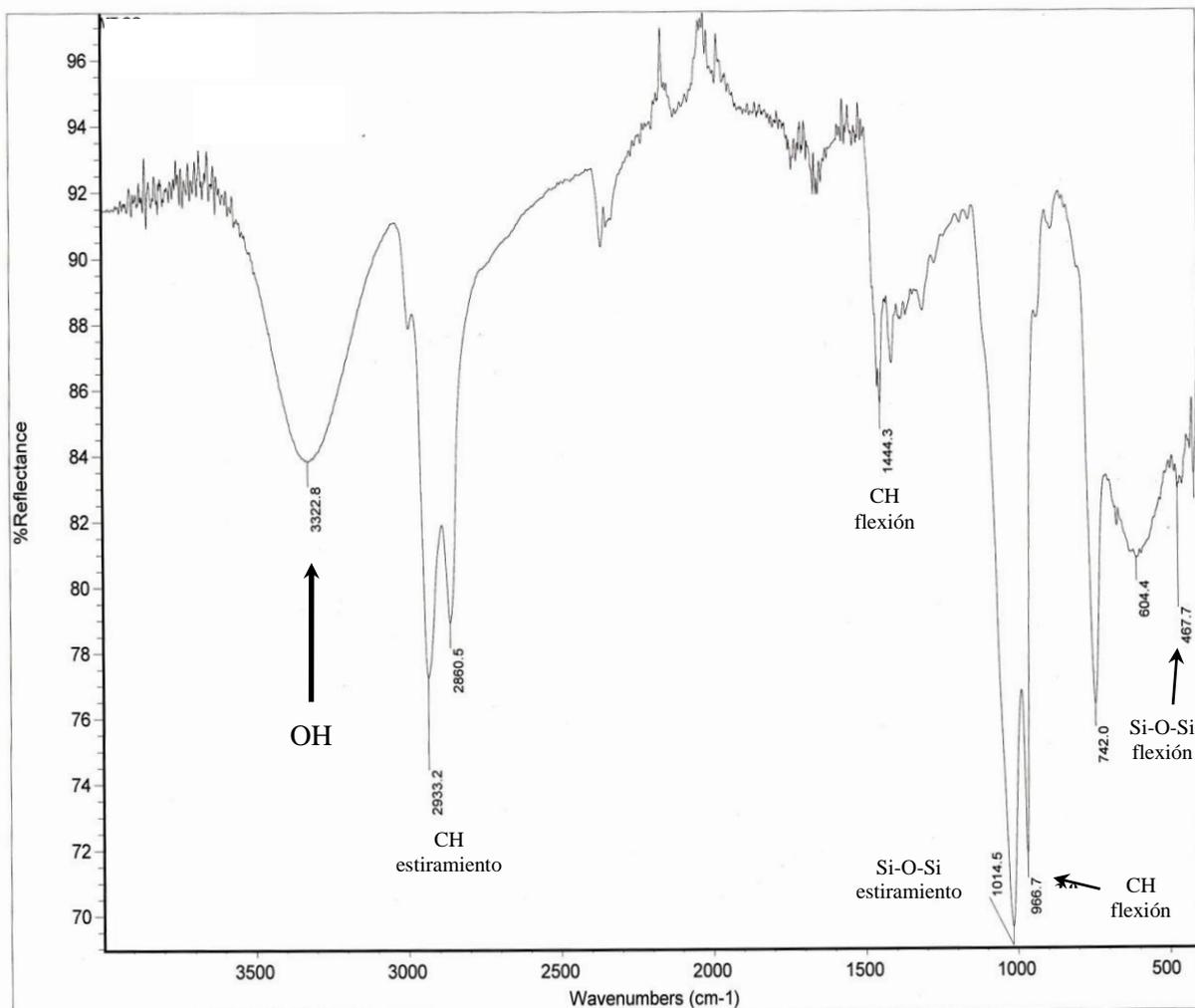


Figura 19. Espectro de infrarrojo del copolímero.

De acuerdo al espectro de infrarrojo anterior, se pueden observar las señales características de la MMT, la octadecilamina y el copolímero. Una de las señales más representativas es el enlace OH, que se atribuye en principio a la MMT, pero también al copolímero por el 5-polinorborneno-2-metanol. La MMT, sólo presentó las señales que corresponden a los enlaces de estiramiento y flexión de enlace Si-O-Si. Es muy probable que la arcilla, por encontrarse en menor proporción con respecto al copolímero se haya dispersado dentro del copolímero, provocando así que las demás señales de infrarrojo de la arcilla se perdieran.

El copolímero también se caracterizó por RMN y se obtuvo su espectro con la finalidad de identificar su estructura química, la cual se puede analizar en la Figura 20.

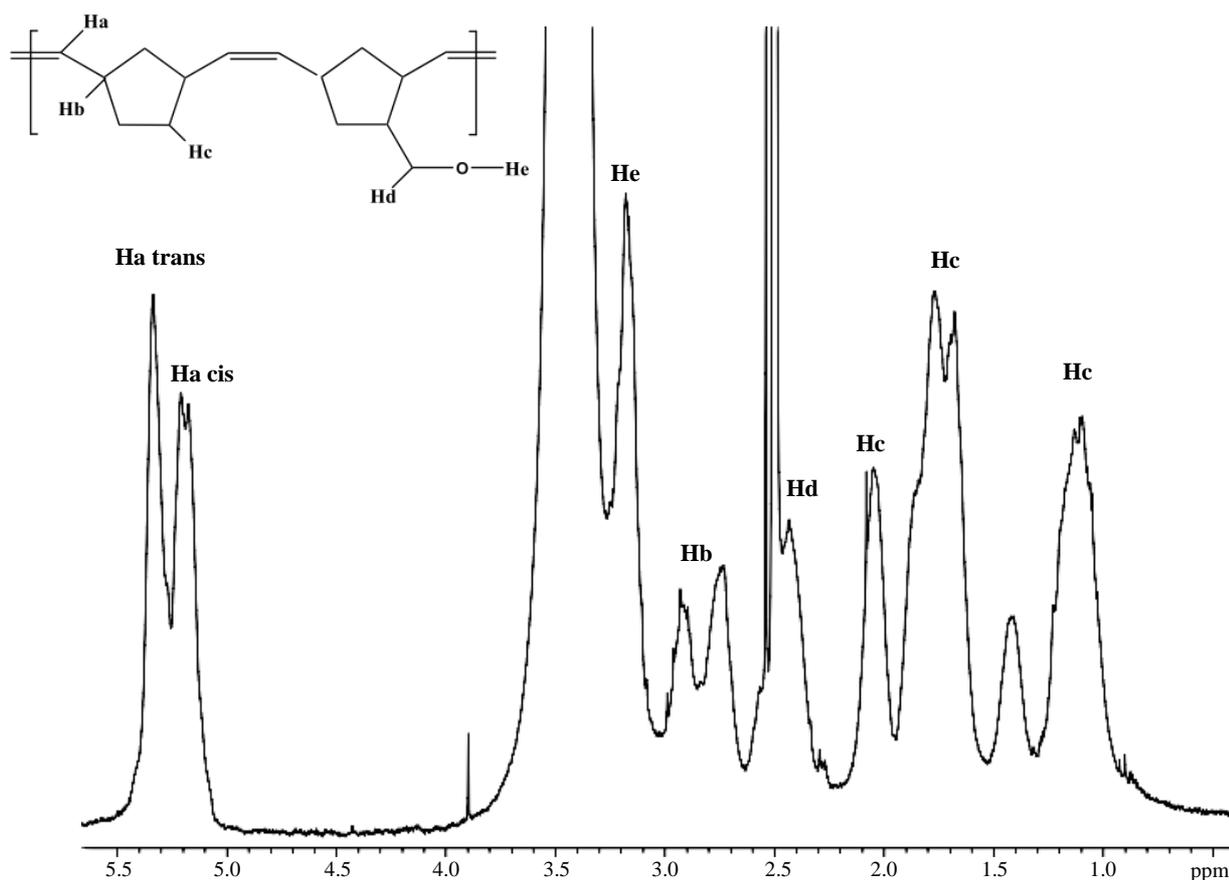


Figura 20. Espectro de RMN de ^1H del copolímero.

Cuando se sintetizó el copolímero se hicieron pruebas de solubilidad en diferentes solventes, tales como: cloroformo, tolueno, dimetilsulfóxido, dicloroetano. Pero el copolímero se disolvió muy poco. Esto trajo como consecuencia que las muestras para la caracterización de RMN tuvieran una muy baja concentración y por lo tanto la señal del espectro se vio muy disminuido. El espectro de la Figura 17 fue amplificado para poder apreciar bien los picos, aunque los picos más intensos se salieron del marco del espectro. En el espectro se pueden apreciar los picos asociados al protón del doble enlace $\text{C}=\text{C}$ característicos del polinorborneno y que absorbieron a $\delta= 5.203$ y 5.340 ppm. El polinorborneno alcohol o 5-polinorborneno-2-metanol contiene el grupo funcional OH, éste protón tiene la señal más intensa a $\delta= 3.6$ ppm. Las señales de los otros protones deberían aparecer en la misma posición y dar una sola señal, pero hay otras señales para el mismo protón. Una hipótesis para explicar este fenómeno consiste en lo siguiente: el copolímero está formado por polinorborneno y 5-polinorborneno-2-metanol. Ambos polímeros tienen una mezcla de estructuras cis y trans, por lo que la posición de los protones en la zona ecuatorial y axial varía si la estructura es cis o trans. Por lo tanto es posible que aparezcan nuevas señales para el mismo protón. Esto explica la variedad de señales que se aprecian para un mismo protón.

Como resultado de otras caracterizaciones del copolímero, se elaboró la Tabla 7, que se muestra a continuación.

Tabla 8. Datos de rendimiento y peso molecular del nanocompuesto copolimérico.

Muestra	% MMT	Rendimiento (%)	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	PDI
1	0	99	85340	196282	2.3
2	1	85	68439	164253	2.4

La Tabla 8 presenta los datos de las propiedades térmicas y mecánicas del nanocompuesto.

Tabla 9. Propiedades térmicas y mecánicas del nanocompuesto copolimérico.

Muestra	% MMT	T _g (°C)	T ₅ (°C)	Intervalo de degradación drásticas (°C)	% Remanentes	T _d (°C)	Módulo de Young (MPa)	Esfuerzo a la tensión (MPa)
1	0	58.12	259.06	432.19 - 467.71	0.1844	414.26	675	18
2	5	50	188.48	412.94 - 467.10	0.1789	403.3	42	7

En la Tabla 9 se pueden observar los datos de algunas propiedades del copolímero y también del polinorborneno puro. Existen algunas similitudes entre ambos polímeros, entre ellas en el peso molecular y en las propiedades térmicas. Aunque la temperatura de descomposición y la temperatura de transición vítrea son mayores para el polinorborneno puro, la diferencia es solo de unos cuantos grados centígrados con respecto al copolímero. La T₅ es mayor para el polinorborneno puro, lo que indica que el copolímero se comienza a degradar más rápido, pero al final presenta un comportamiento térmico similar al copolímero. Esto debido principalmente a que las estructuras del polinorborneno y 5-norborneno-2-metanol son muy similares. En donde hay una mayor diferencia en los datos experimentales es en las propiedades mecánicas. Se puede observar que las propiedades del polinorborneno puro son muy superiores a las del copolímero. El módulo de Young del polinorborneno puro es 16 veces mayor que el copolímero y el esfuerzo a la tensión es 2.5 veces mayor para el polinorborneno. Es evidente que las propiedades generales del copolímero son muy inferiores al polinorborneno puro y menor aún que las propiedades de los nanocompuestos con 1, 5, 10, 20 y 30% de montmorillonita. También es posible, si se aumenta la cantidad de arcilla en el nanocompuesto del copolímero, que las propiedades de los nanocompuestos mejoren o incluso podrían igualar o mejorar las propiedades del polinorborneno puro. Pero quizá no superen las propiedades alcanzadas por lo nanocompuestos obtenidos con 1, 5, 10, 20 y 30% de montmorillonita.

Los detalles de la síntesis de copolímero se pueden ver en el capítulo 2, sección 2.3.

CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES

Se logró modificar satisfactoriamente la arcilla montmorillonita con la octadecilamina. Se creó el espacio necesario entre las galerías de la arcilla, para introducir el catalizador de Grubbs.

Se sintetizaron nuevos nanocompuestos con el polinorborneno y la arcilla montmorillonita. Esto se comprobó por medio de la técnica de difracción de rayos X, en la cual se observó el incremento de la distancia interplanar de cada uno de los nanocompuestos. Para algunos nanocompuestos se alcanzó un estado intercalado y para otros el estado exfoliado.

Las propiedades mecánicas de los nuevos nanocompuestos superaron en fuerza y elasticidad a las propiedades del polinorborneno puro. El módulo de Young de los nanocompuestos fue desde 5% hasta 42% mayor cuando se comparó con el polinorborneno puro. Para el esfuerzo a la tensión, los nanocompuestos presentaron un incremento desde 30% hasta 80% mayor, cuando se comparó con la tensión del polinorborneno puro.

Las propiedades mecánicas y térmicas del nanocompuesto sintetizado con 5% de MMT y con catalizador de primera generación de Grubbs fueron inferiores a las propiedades del polinorborneno puro y a las propiedades de los nanocompuestos con 1, 5, 10, 20 y 30% de MMT.

Las propiedades mecánicas del copolímero que fue sintetizado con 1% de MMT y con catalizador de segunda generación de Grubbs fueron 2.5 veces inferiores a las propiedades del polinorborneno puro y a las propiedades de los nanocompuestos con 1, 5, 10, 20 y 30% de MMT. Las propiedades térmicas del copolímero fueron similares, pero no superiores al polinorborneno puro y a los demás nanocompuestos.

1. M. Haruta, Size- and support- dependency in the catalysis of gold, *Catalysis Today*, 36 (1997), 153-166.
2. W.W. Gerberich, et. al., Superhard Silica Nanospheres, *Journal of Mechanics and Physics of Solids*, 51 (2003), 979-992.
3. T. Ung, et. al., Gold Nanoparticle Thin Films, *Colloids and Surfaces*, 202 (2002), 119-126.
4. H. Aiyer, et. al., *Surface Science*, 313 (1994), 392.
5. C. N. R. Rao, et. al., Size-Dependent Chemistry: Properties of Nanocrystals, *Chemistry A European Journal*, 8 (2002), 28-35.
6. G. Riegel, R. J. Bolton, *J. Phys. Chem.*, 280 (1995), 1716-1721.
7. J. Fan, J. T. Yates, Jr., *J. Phys. Chem.*, 98 (1994), 952.
8. T. Boronina, K. J. Klabunde, G. B. Sergeev, *Environ. Sci. Technol.*, 29 (1995), 1511-1517.
9. C. C. Chang, P. N. Kumta, M. A. Sriram, "Cathode Materials for Lithium-ion Secondary Cells," U.S. patent application, 1997.
10. E. P. Giannelis, Polymer Layered Silicate Nanocomposites, *Advanced Materials*, 8 (1996), 29-35.
11. Klaus Friedrich, Stoyco Faricov, Zhong Zhang, *Polymer Composites from Nano to Macro Scale*, (2005), 4-5.
12. A. Usuki, Synthesis of nylon 6-clay hybrid, *J. Mat. Res.* 8 (1993), 1179-1184.
13. Y. Kojima, Mechanical properties nylon 6-clay hybrid, *J. Mat. Res.*, 8 (1993), 1185-1189.
14. Y. Wing Mai and Z. Zhen Yu, *Polymer Nanocomposites*, CRC Press, (2006), 29-46.
15. T. Lan and P.D. Pinnavaia, *J. Chem. Mat*, 7 (1995), 2144.
16. J. S. Chen, E. Giannelis, et. al. *Polymer*, 43 (2002), 4895.

17. S. G. Advani, Processing and Properties of Nanocomposites, World Science, (2007), 390-410.
18. M. Okamoto. Polymer/Layered Nanocomposites, Rapar, 14, 7 (2003), 3-28.
19. E. Besoain, Mineralogía de arcilla de suelos, Lica (1985).
20. S. G. Advani, Processing and Properties of Nanocomposites, World Scientific, London (2007), 250.
21. N. Calderon, et. al., Olefin Metathesis. Acyclic Vinylenic Hydrocarbons. Journal of American Chemical Society, 90:15, (1968), 4133-4140.
22. K. J. Ivin and J.C. Mol, Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization, Academic Press, London (1997), 398-401.
23. R. H. Grubbs, Olefin Metathesis, Tetrahedron, 60, (2004), 7117-7140.
24. W. L. Truett, et. al, Polynorbornene by coordination polimerization, Am. Chem. Soc., 82 (1960), 2337-40.
25. N. Calderon, H. Y. Chen, Olefin metathesis - a novel reaction skeletal transformation of unsaturated hydrocarbons, Tetrahedron Lett, 8 (1967), 3327-9.
26. R. H. Grubbs, Handbook of Metathesis, Wiley-VCH, (2003), 4-6.
27. C. W. Bielawski, R. H. Grubbs, Living ring opening metathesis polimerization, Progress in polymer Science, 32 (2007), 1-27.
28. T. M. Trnka, R. H. Grubbs, The Development of $L_2X_2Ru=CHR$ Olefin Metathesis Catalyst: An Organometallic Success Story, Acc. Chem. Res., 34 (2001), 18-29.
29. J. C. Mol, Industrial Applications of Olefina Metathesis, Journal of Molecular Catalysis, 213 (2004), 39-45.
30. CrystalMaker 6.3.4 for Mac OS X. Copyright 1995-2004 CrystalMaker Software Ltd. All rights reserved.
31. R. Chang, Química, Mc Graw Hill, séptima edición, Colombia (2002), 339.

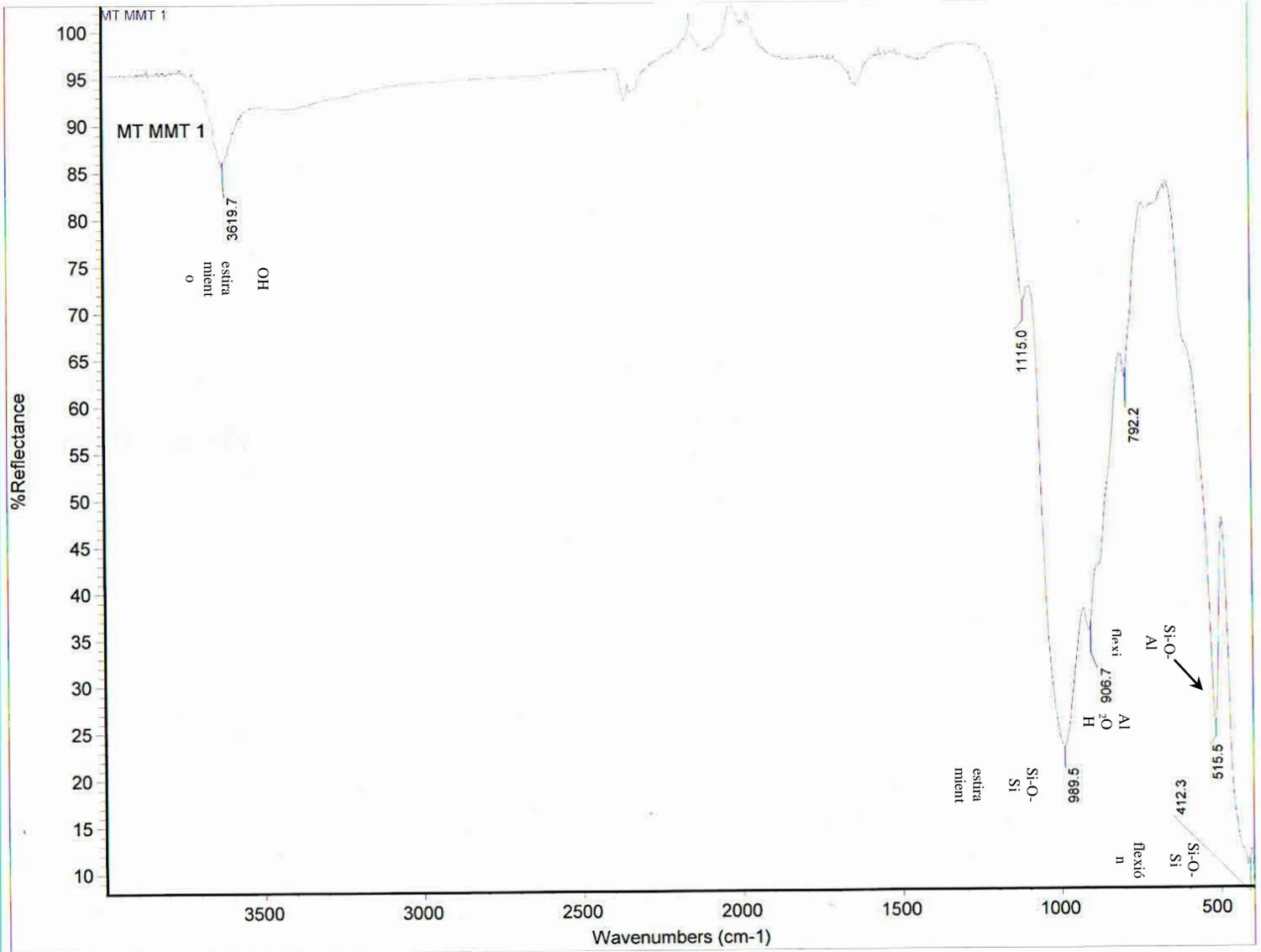


Figura A1. Espectro de infrarrojo de la MMT modificada

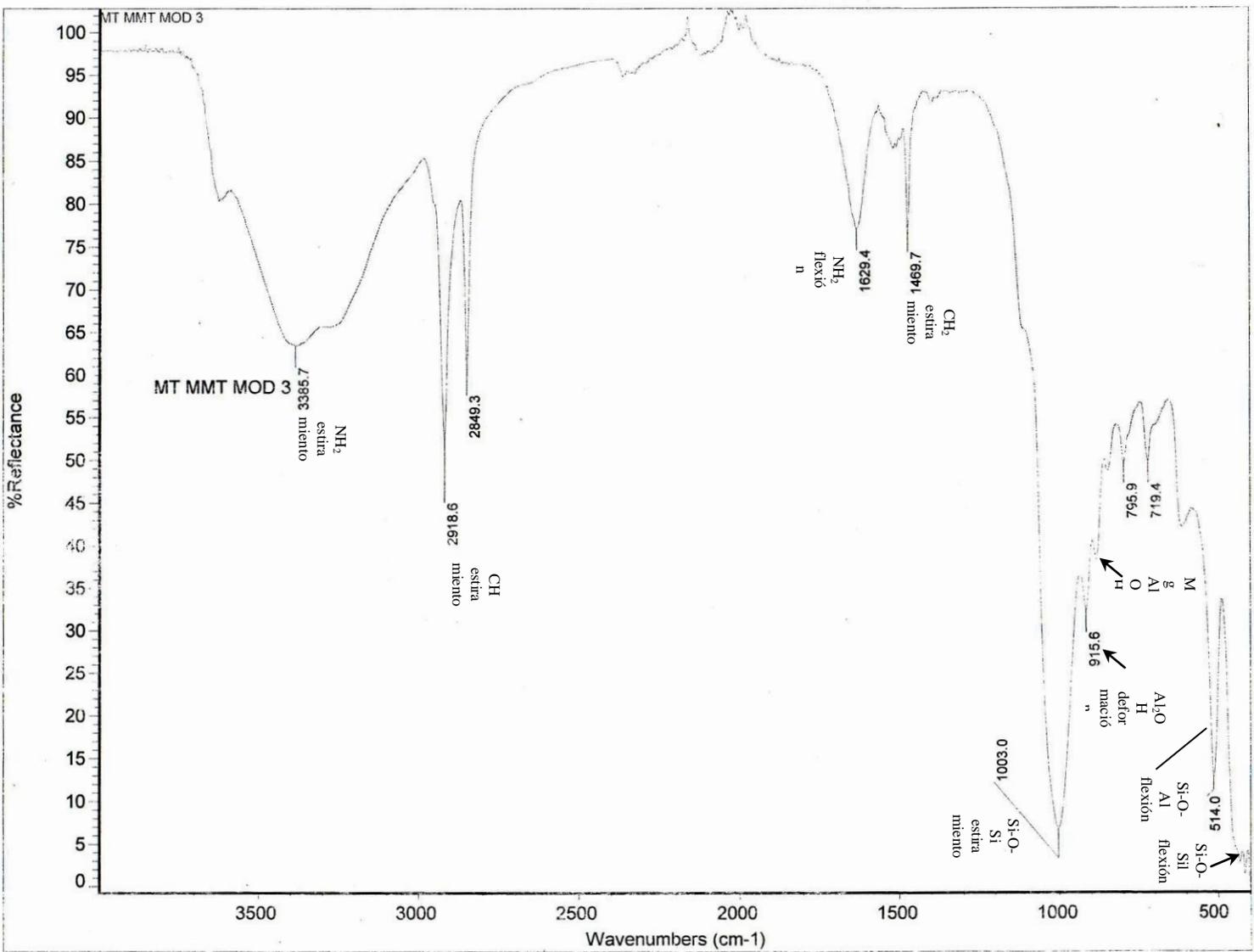


Figura A2. Espectro de infrarrojo de la MMT modificada

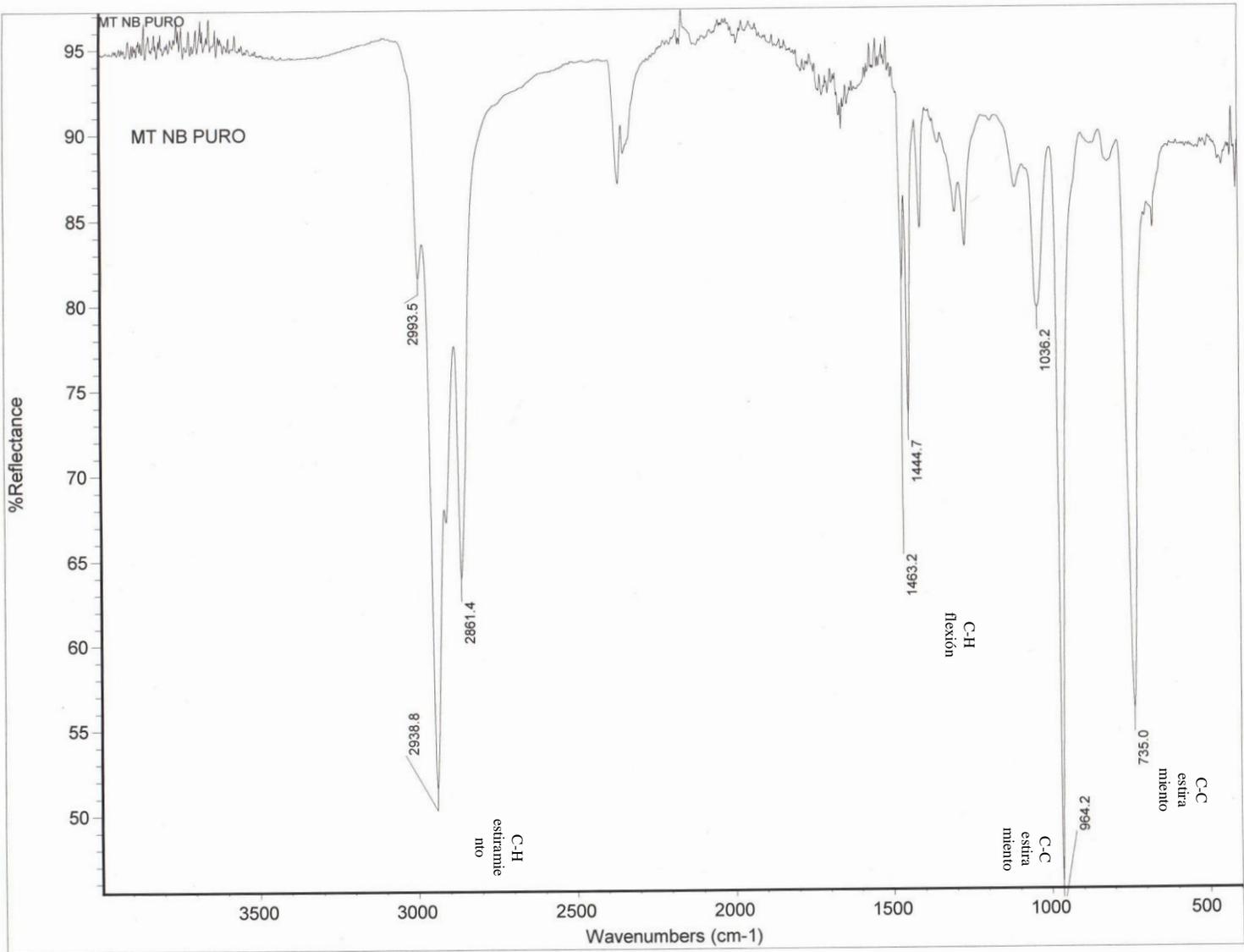


Figura A3. Espectro de infrarrojo del polinorborneno puro

Sample: MTMT NB PURO N2 DSC
Size: 1.2000 mg
Method: Heat/Cool/Heat

DSC

File: C:\...MTMT_NB PURO_N2_DSC(01-06-11).001
Operator: E FREGOSO
Run Date: 01-Jun-2011 11:11
Instrument: DSC Q100 V9.9 Build 303

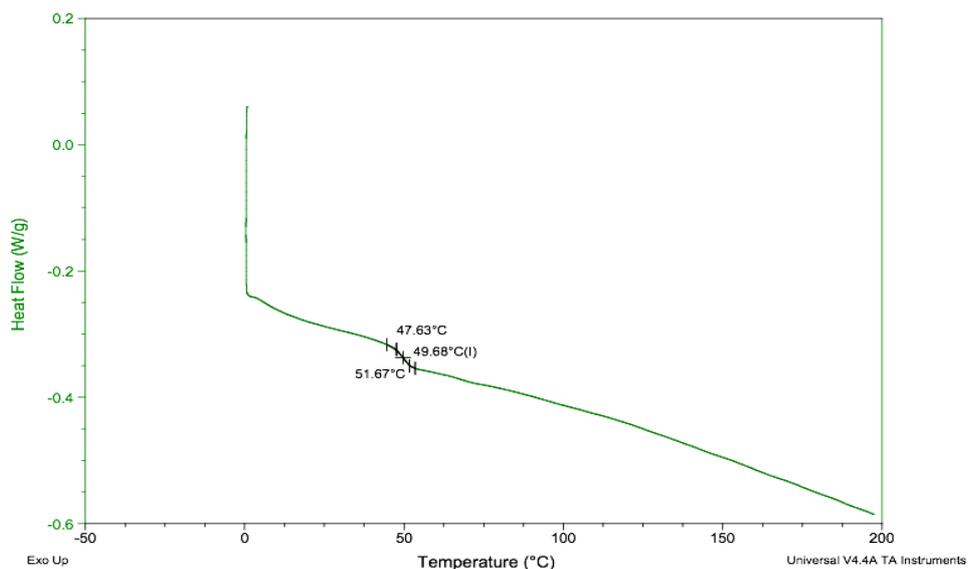


Figura A4. DSC del polinorborneno puro.

Sample: MTMT NB 1% N2 DSC
Size: 1.4000 mg
Method: Heat/Cool/Heat

DSC

File: C:\...MTMT_NB 1p_N2_DSC(01-06-11).001
Operator: E FREGOSO
Run Date: 01-Jun-2011 12:27
Instrument: DSC Q100 V9.9 Build 303

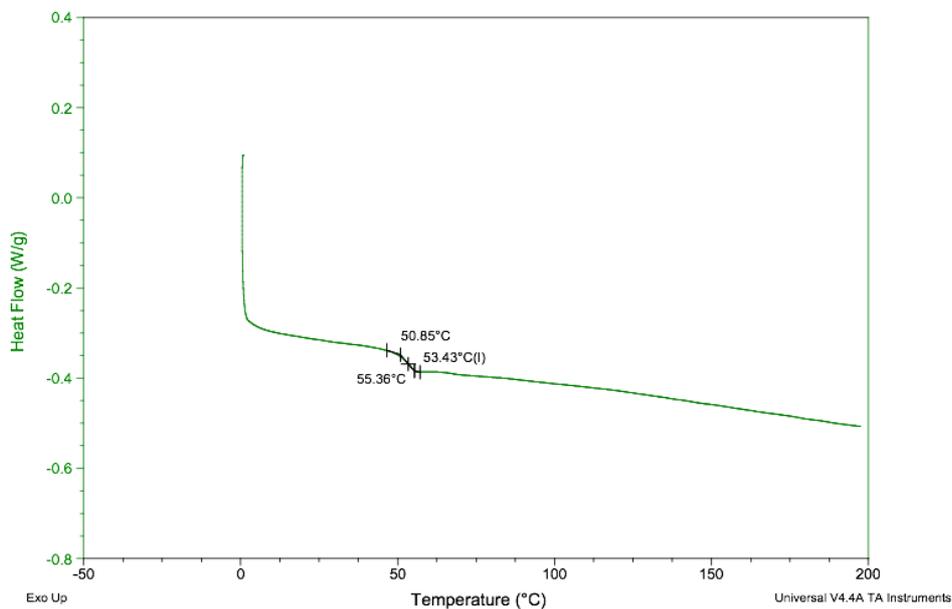


Figura A5. DSC del nanocompuesto con 1% de MMT.

Sample: MTMT NB 5% N2 DSC
Size: 1.2000 mg
Method: Heat/Cool/Heat

DSC

File: C:\...MTMT_NB 5p_N2_DSC(01-06-11).001
Operator: E FREGOSO
Run Date: 01-Jun-2011 13:39
Instrument: DSC Q100 V9.9 Build 303

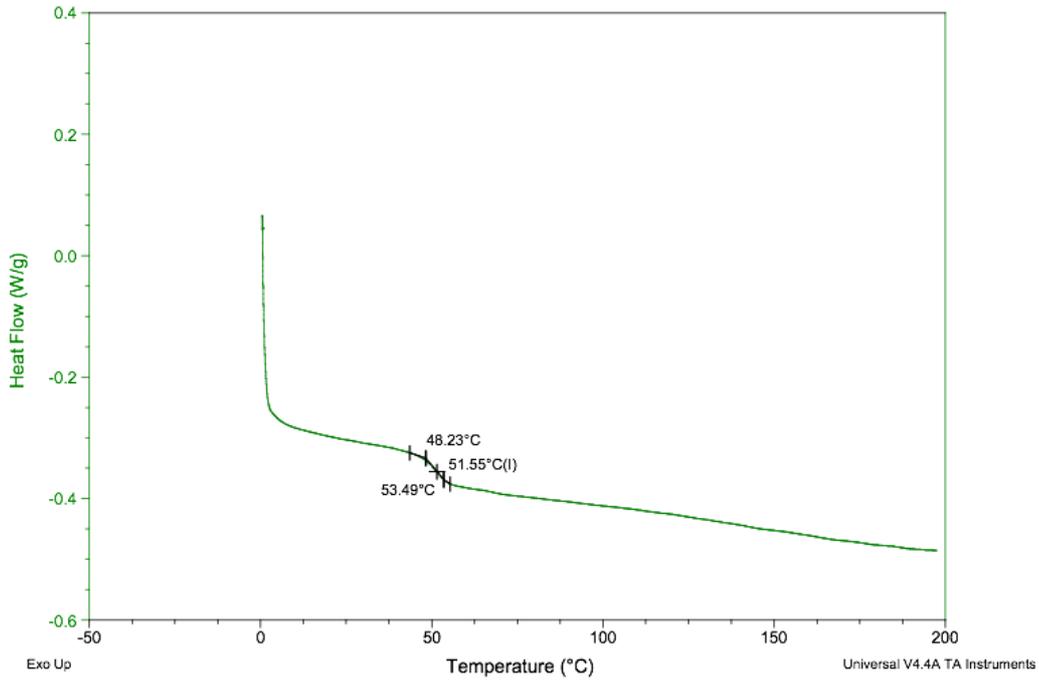


Figura A6. DSC del nanocompuesto con 5% de MMT.

Sample: MTMT NB 10% N2 DSC
Size: 1.2000 mg
Method: Heat/Cool/Heat

DSC

File: C:\...MTMT_NB 10p_N2_DSC(01-06-11).001
Operator: E FREGOSO
Run Date: 01-Jun-2011 14:46
Instrument: DSC Q100 V9.9 Build 303

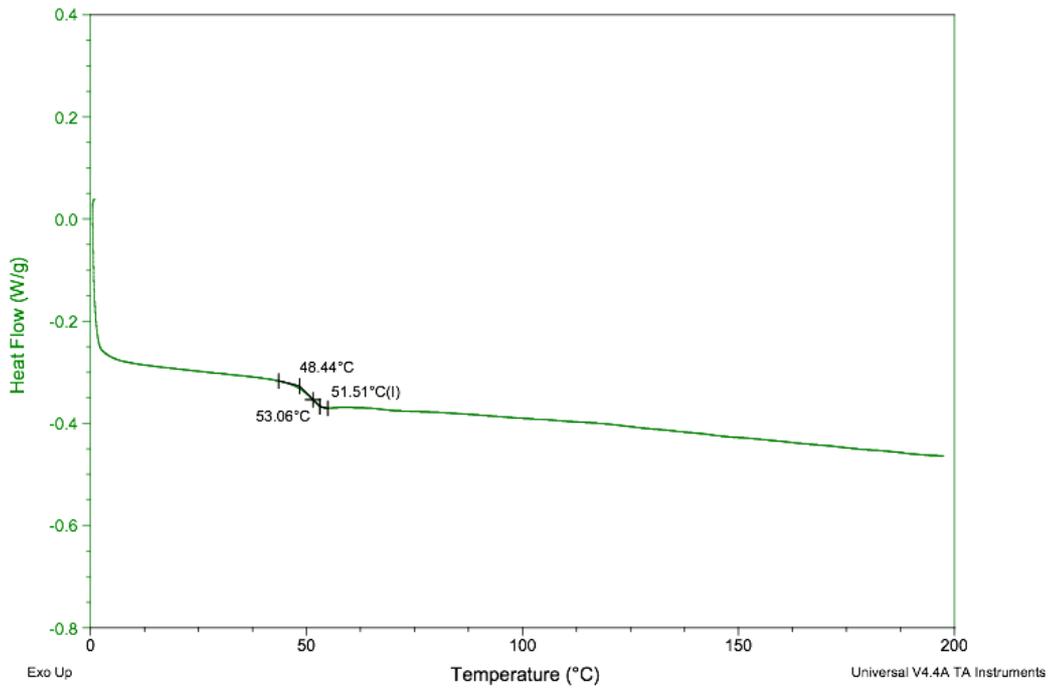


Figura A7. DSC del nanocompuesto con 10% de MMT.

Sample: MTMT NB 20% N2 DSC
Size: 2.5000 mg
Method: Heat/Cool/Heat

DSC

File: C:\...MTMT_NB 20p_N2_DSC(01-06-11).001
Operator: E FREGOSO
Run Date: 01-Jun-2011 15:56
Instrument: DSC Q100 V9.9 Build 303

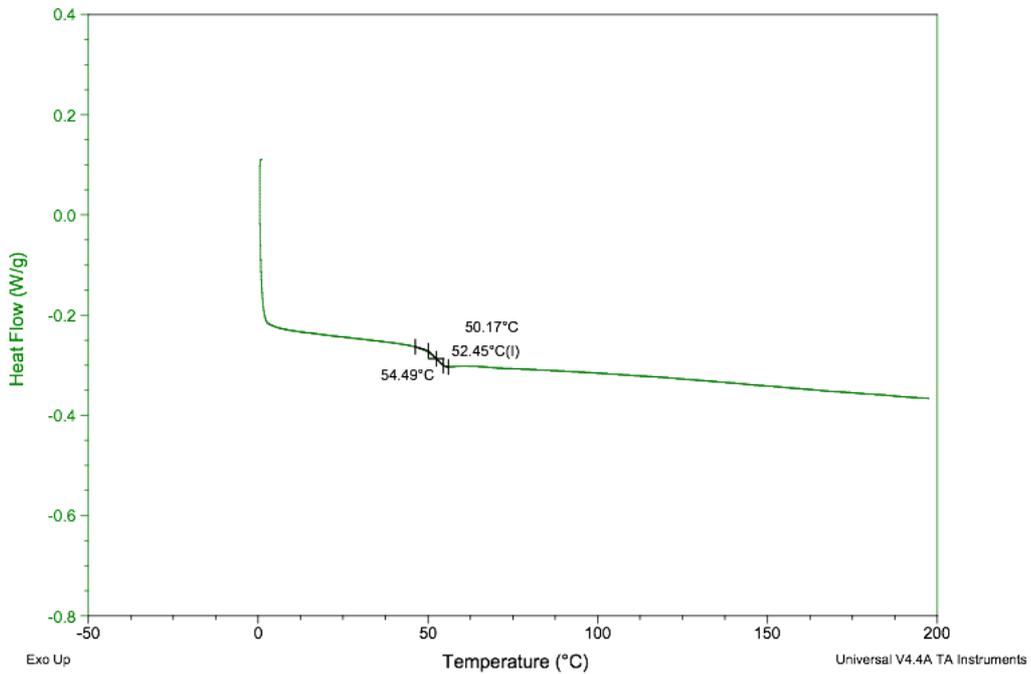


Figura A8. DSC del nanocompuesto con 20% de MMT.

Sample: MTMT NB 30% N2 DSC
Size: 2.5000 mg
Method: Heat/Cool/Heat

DSC

File: C:\...MTMT_NB 30p_N2_DSC(01-06-11).001
Operator: E FREGOSO
Run Date: 01-Jun-2011 17:10
Instrument: DSC Q100 V9.9 Build 303

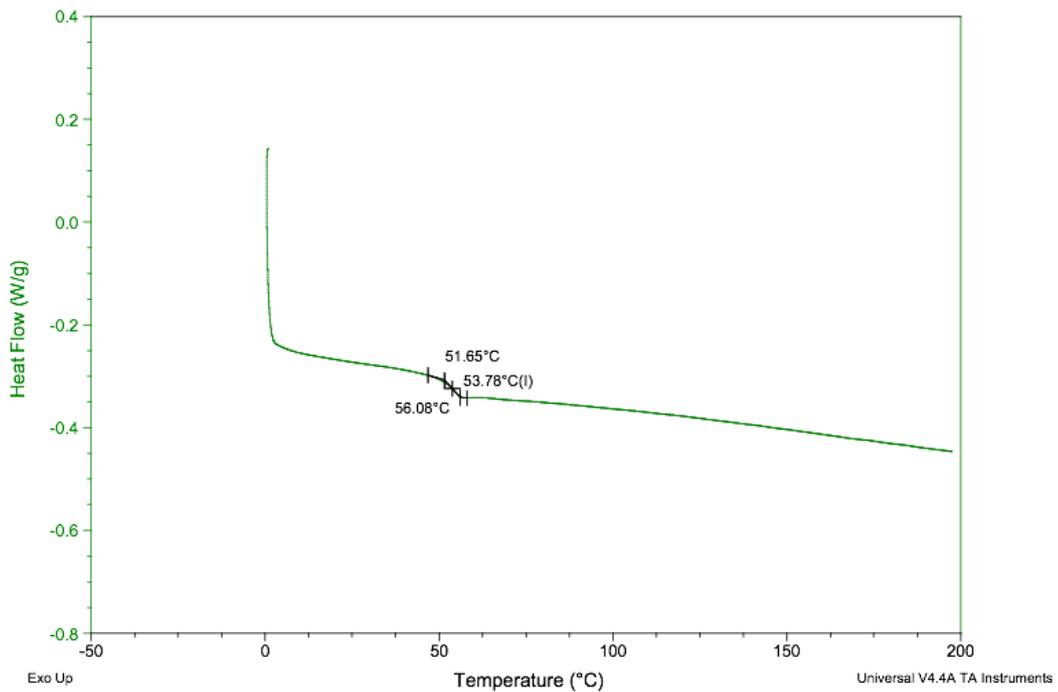


Figura A9. DSC del nanocompuesto con 30% de MMT.

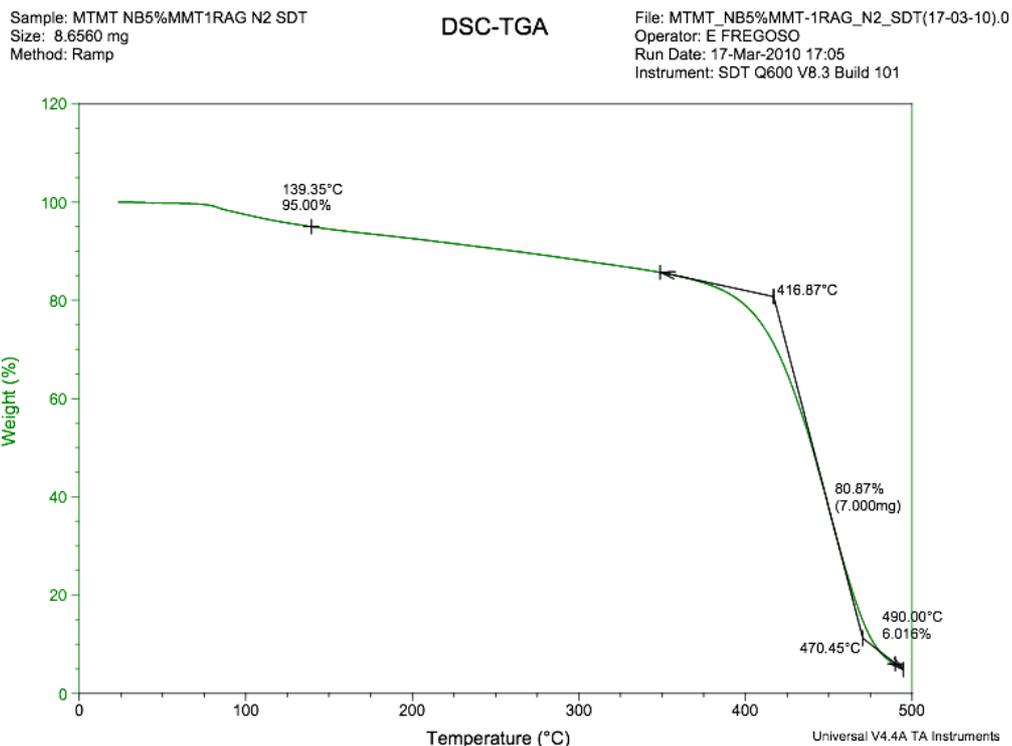


Figura A10. TGA del nanocompuesto con 5% de MMT y catalizador de primera generación de Grubbs.

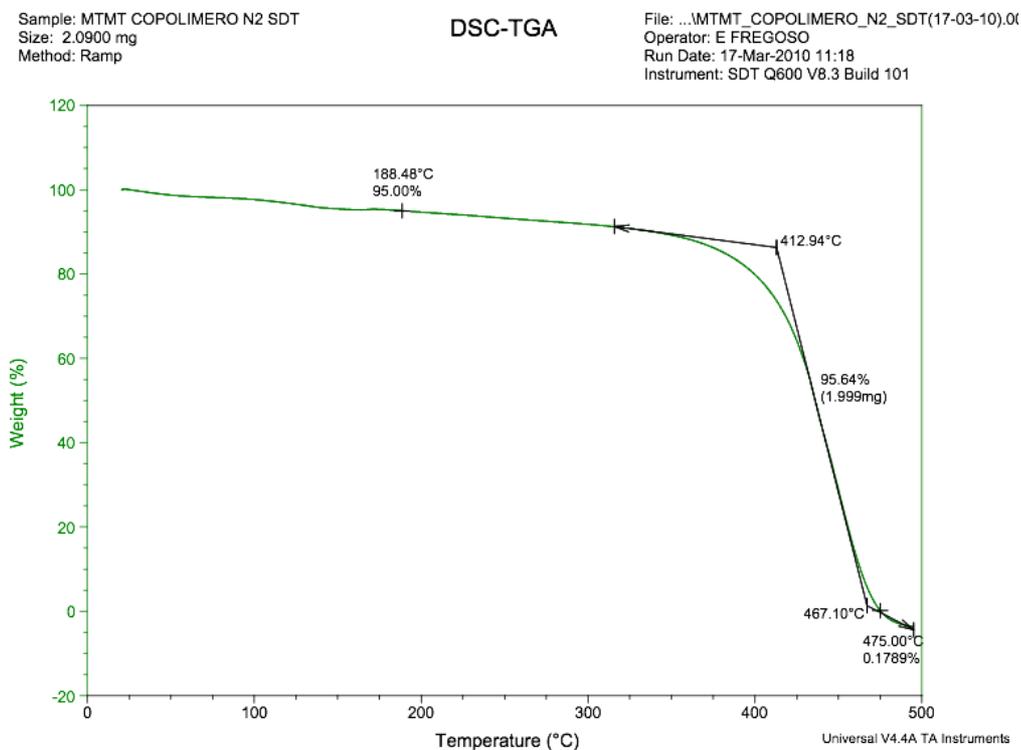


Figura A11. TGA del nanocompuesto copolimérico con 1% de MMT.

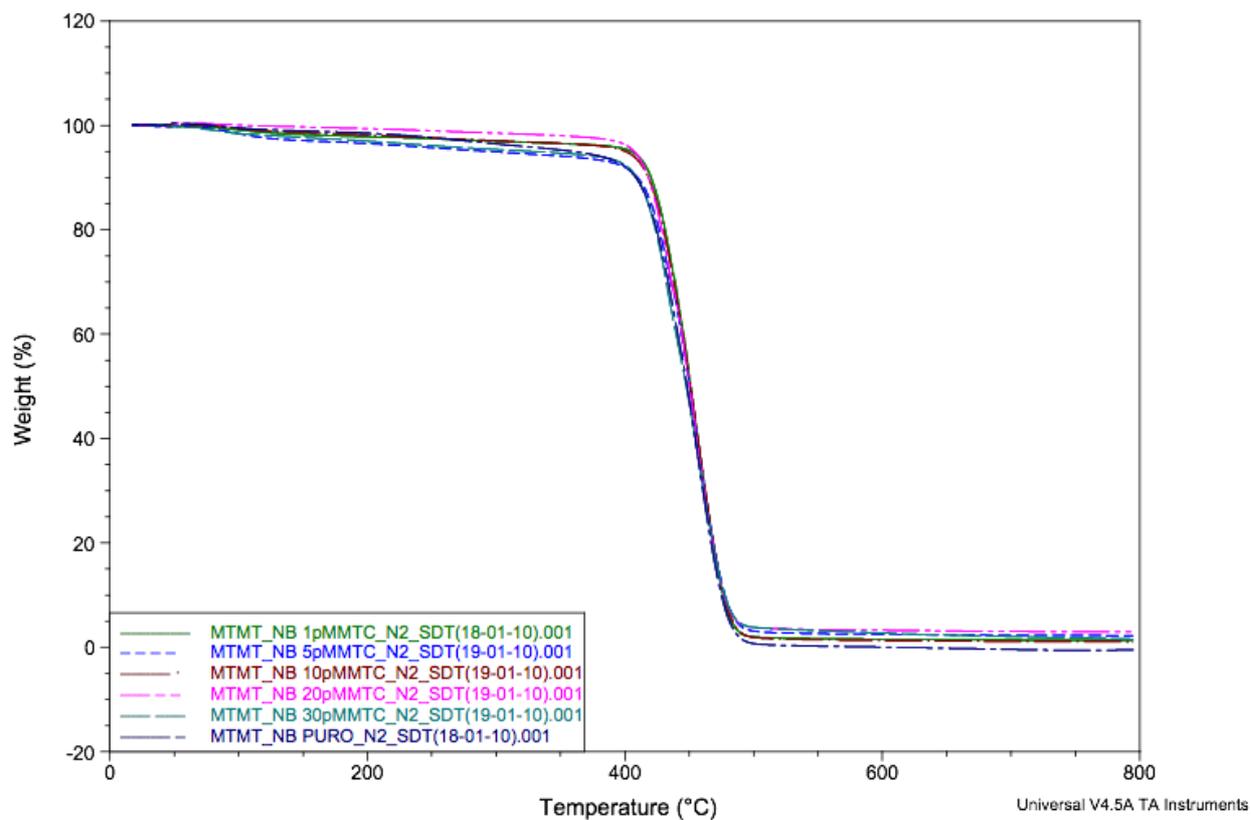


Figura A12. TGAs de los nanocompuestos y el polinorborneno con catalizador de segunda generación de Grubbs.