



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAestrÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
INGENIERÍA QUÍMICA
ÁREA MATERIALES

VISCOELASTICIDAD Y MICROESTRUCTURA EN NANOCOMPUESTOS
POLIMERICOS HIBRIDOS

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE
DOCTOR EN INGENIERÍA

PRESENTA:
MI. CASTILLO PÉREZ RUBÉN

TUTOR O TUTORES PRINCIPALES
DR. BERNARDO FABIÁN CAMPILLO ILLANES
INSTITUTO DE CIENCIAS FÍSICAS - UNAM

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR
DR. RAFAEL HERRERA NÁJERA
FACULTAD DE QUÍMICA - UNAM

DR. ARTURO MOLINA OCAMPO
CIICAP – UAEM

CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX. SEPTIEMBRE 2020



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.

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE

DR. JOAQUÍN PALACIOS ALQUISIRA
FACULTAD DE QUÍMICA UNAM

SECRETARIO

DR. ALBERTO ROSAS ABURTO
FACULTAD DE QUÍMICA UNAM

1ER. VOCAL

DR. OSVALDO FLORES CEDILLO
FACULTAD DE QUÍMICA UNAM

2DO. VOCAL

DRA. DOMÍNGUEZ DÍAZ MARAOLINA
CINVESTAV SALTILLO

3ER. VOCAL

DR. BERNARDO FABIÁN CAMPILLO ILLANES
FACULTAD DE QUÍMICA UNAM

LUGAR DONDE SE REALIZÓ LA TESIS:

INSTITUTO DE CIENCIAS FÍSICAS – UNAM
LABORATORIO DE NANOPOLÍMEROS Y COLOIDES

TUTOR DE TESIS

DR. BERNARDO FABIÁN CAMPILLO ILLANES

Este trabajo de Doctorado se realizó bajo la tutoría del Dr. Bernardo F. Campillo Illanes, en el Laboratorio de Laboratorio de Nanopolímeros y Coloides ubicado en el departamento de Metalurgia, Edificio D, anexo de la Facultad de Química, UNAM.

Con la colaboración del Dr. Osvaldo Flores Cedillo.

Enero 2014 – Diciembre 2017

Vo. Bo

Director de tesis

Dr. Bernardo F. Campillo Illanes

Indice

Abstract	1
Resumen.....	2
Capitulo 1	3
Introducción	3
1.1 Antecedentes	3
1.1.1 Nanocompuestos poliméricos.....	3
1.2 Nano partículas y compatibilización de nanocompuestos	4
1.2.1 Nano partículas a base de carbono	4
1.2.2 Grafenos.....	6
1.2 Nanoarcillas en capas	7
1.4 Nanocelulosa.....	9
1.4.1 Nanofibrillas de celulosa	9
1.4.2 Nanocristales de celulosa.....	10
1.5 Nano partículas de aleaciones metálicas.....	10
1.6 Compatibilización en nanocompuestos poliméricos.....	11
1.7 Procesamiento de nanocompuestos poliméricos	12
1.7.1 Polimerización in situ.....	12
1.7.2 Mezclado	13
1.7.3 Mezclado en fundido	14
1.8 Compuestos con incorporación de partículas laminares como iniciadores de nanocompuestos	15
1.9 Arcillas con capacidad de intercambio catiónico	15
1.10 Métodos de obtención de nanocompuestos con partículas laminares	16
1.10.1 Polimerización in situ	17
1.10.2 Mezclado en disolución	18
1.10.3 Mezclado por fundido.....	18
1.11 Microestructura de los nanocompuestos	19
1.12 Estado del arte	23
Capítulo 2	37

Objetivos	37
Capítulo 3	38
Métodos de análisis	38
3.1 Gravimetría	38
3.1.1 Determinación de Conversión Monomérica	38
3.1.2. Determinación de Aglomerados.....	39
3.2. Espectroscopia [49,50]	40
3.2.1 Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	43
3.2.2. Movimientos vibracionales.....	45
3.3 Análisis Térmico [124,125].....	48
3.4 Análisis mecánico dinámico.....	56
3.5 Determinación de hidrofiliidad	62
3.6. Determinación de propiedades mecánicas (Mini-Instron)	64
3.6.1. Comportamiento Esfuerzo-Deformación.....	64
3.7 SEM (Scanning Electron Microscopy, Microscopía Electrónica de Barrido) [134-137]	67
3.8 TEM (Transmission Electron Microscope, Microscopía Electrónica de Transmición) [138-142]	72
Capitulo 4	75
Desarrollo experimental.....	75
4.1 Materiales	75
4.2 Síntesis del copolímero mediante polimerización en emulsión	76
4.3 Síntesis de nano-compuestos copolímero/Bentonita mediante polimerización en emulsión in-situ.....	78
4.4 Preparación de las películas de látex	79
4.5 Protocolos de análisis.....	80
4.5.1 Cuantificación del proceso de polimerización	80
4.5.2 Morfología.....	80
4.5.3 La espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR)	81
4.5.4 Determinación de peso molecular: Mw y Mn.....	81
4.5.5 Propiedades térmicas	81
4.5.6 Propiedades mecánicas	82
4.5.7 Difracción de rayos X a ángulo grande	82
Capitulo 5	83

Resultados	83
5.1 Análisis gravimétrico.	83
5.2 Espectroscopía FTIR.....	85
5.3 Peso molecular.....	89
5.4 Nanoestructura y Morfología.....	90
5.4 Propiedades termo-mecánicas.	98
5.4.1 Calorimetría diferencial de barrido	98
5.4.2 Análisis termogravimétrico	100
5.4.3 Deformación uniaxial.....	102
5.4.4 Análisis dinámico mecánico	105
5.4.5 Análisis dinámico mecánico en multi-frecuencia,	108
5.4.6 Nanoindentación	112
5.5 Angulo de contacto	116
Capitulo 6	118
Conclusiones.....	118
Referencias	119
Publicaciones Científicas	129
Trabajo futuro.....	134
Apendice.....	135

Índice figuras

Fig. 1 Representación de nanotubos de carbono monocapa y multicapa.....	4
Fig. 2 Micrografías obtenidas por microscopía electrónica de transmisión de nanocompuestos con polieterimida (PEI) y MWCNT [19].	5
Fig. 3 Grafeno en rejilla en forma de panal [26].	6
Fig. 4 Estructura 2:1 de arcillas en capa [34].	8
Fig. 5 Estructura cristalina de celulosa [53].	9
Fig. 6 La Ni5 / ABS después de un proceso de recubrimiento mecánico de partículas secas en un molino giratorio [57].	11
Fig. 7 Esquema de producción de nanocompuestos compatibilizados de PVDF / SWCNT [60].	11
Fig. 8 Esquemática del método de polimerización <i>in situ</i>	12
Fig. 9 Esquema del método de mezclado en solución.	13
Fig. 10 Efecto del esfuerzo cortante sobre la dispersión de las nanopartículas durante el fundido del polímero.	14
Fig. 11 Esquema de la estructura general de las arcillas.	16
Fig. 12 Intercambio catiónico de iones alquilamonio por cationes inorgánicos presentes entre las láminas de la arcilla.	16
Fig. 13 Representación esquemática del procedimiento de “polimerización <i>in situ</i> ”, llevado a cabo para la preparación de nanocompuestos poliméricos.	17
Fig. 14 Representación esquemática del procedimiento de “polimerización <i>in situ</i> ”, llevado a cabo para la preparación de nanocompuestos poliméricos.	18
Fig. 15 Representación esquemática del procedimiento de “mezclado en fundido”, llevado a cabo para la preparación de nanocompuestos poliméricos.	19
Fig. 16 Tipos de estructuras que se pueden obtener en los compuestos formados por polímeros y partículas laminares. a) Microcompuesto; b) estructura intercalada; c) estructura exfoliada.	20
Fig. 17 Microcompuesto Arcilla/Polímero.	21
Fig. 18 Nanocompuesto intercalado Arcilla/polímero.	22
Fig. 19 Nanocompuesto exfoliado, Arcilla/polímero.	22
Fig. 20 Patrones de XRD de PS con incorporación de MMT.	23
Fig. 21 Termogramas a) DSC y b) TGA de nanocompuestos.	24
Fig. 22 Curvas de análisis dinámico mecánico para los nanocompuestos.	24

Fig. 23 Comparación de los patrones XRD para nanocompuestos de PS y PMMA preparados por polimerización en solución.....	25
Fig. 24 Comparación de los patrones XRD para nanocompuestos PS y PMMA preparados por polimerización en emulsión.....	25
Fig. 25 Comparación de los patrones XRD para PS y PMMA nanocompuestos preparados por polimerización en masa.....	26
Fig. 26 Patrones de DRX de (a) WPB, (b) 1% en peso de C20A, (c) 3% en peso de C20A, (d) 5% en peso de C20A y (e) C20A.....	27
Fig. 27 Termogramas TGA de WBP, C20A y diferentes nanocompuestos WBP / C20A.	27
Fig. 28 Fotografía del (a) 1% en peso de C20A, (b) 3% en peso de C20A y (c) 5% en peso de C20A.....	28
Fig. 29 Patrones XRD de P (MMA-co-BA) / P-MMT compuestos con contenido de P-MMT de 1, 2, 3 y 6% en peso.....	29
Fig. 30 Micrografía TEM de P (MMA-co-BA) / P-MMT 2% compuesto.	29
Fig. 31 Curvas TGA de PMMA, P (MMA-co-BA) y compuestos de matriz P (MMA-co-BA) mostrando descomposición a 50-750 ° C.....	30
Fig. 32 Propiedades mecánicas de PMMA, P (MMA-co-BA) y películas compuestas de matriz P (MMA-co-BA): módulo de Young.....	30
Fig. 33 Análisis comparativo del módulo de almacenamiento versus temperatura para (a) PMMA puro y (c) compuesto de arcilla PMMA-bentonita.....	31
Fig. 34 Análisis comparativo de las eficiencias de amortiguamiento (tan d) en función de la temperatura para el (a) PMMA puro y (c) el compuesto de bentonita PMMA.....	32
Fig. 35 Estudios de difracción de rayos X de (a) PMMA puro, (b) arcilla de bentonita y (c) compuesto de arcilla PMMA-bentonita.	32
Fig. 36 Imagen de TEM Representante de arcilla exfoliada-intercalada en una matriz de PEA con 95/5 (w / w) PEA / arcilla.....	33
Fig. 37 Patrones de XRD de PEA / arcilla nanocompuestos con diferentes composiciones PEA / arcilla (w / w): (a) 100/0, (b) 98/2, (c) 95/5, (d) 90/10, y (e) 0/100.	33
Fig. 38 Dependencia de la resistencia a la tracción y el módulo, vs carga de arcilla.....	34
Fig. 39 Dependencia de la Tg de la carga de arcilla, PEA / nanocompuestos de arcilla.	34
Fig. 40 DMA para los nanocompuestos: (a) PEA, (b) 95 / 5 PEA / arcilla, y (c) 90/10 PEA / arcilla.	34
Fig. 41 Dependencia del coeficiente de permeabilidad de H ₂ O (PH ₂ O) sobre la carga de arcilla para la PEA / arcilla nanocompuestos.....	34
Fig. 42 Serie experimental.....	35

Fig. 43 Valores de módulo elástico de los nanocompuestos a temperatura ambiente 20 ° C y valores de Tg de los nanocompuestos.....	35
Fig. 44 Características térmicas de los nanocompuestos.	36
Fig. 45 Esquema que muestra el proceso y condiciones de secado para los aglomerados obtenidos en la polimerización.	39
Fig. 46 Espectro electromagnético.....	42
Fig. 47 Movimientos vibracionales de tensión a) Simétrico y b) Asimétrico.....	46
Fig. 48 Flexiones en el plano a) Simétrica (“scissors”), b) Asimétrica (“rock”).....	47
Fig. 49 Flexiones fuera del plano a) Simétrica (“twist”) y b) Asimétrica (“wag”).....	47
Fig. 50 Tasa de suministro de energía dQ/dt graficado contra T o tiempo para una sustancia que sufre una transición de primer orden: (a) gráfica teórica para una sustancia calentada indirectamente con una resistencia térmica entre la muestra y el soporte cuya temperatura cambia con una tasa dT/dt	49
Fig. 51 Representación esquemática de un aparato de DSC. S es el pan de muestra y R el pan de referencia. Los sensores son termómetros de resistencia de platino. Por razones técnicas, se mantiene una pequeña diferencia constante de temperatura entre los blocks de muestra y referencia.	51
Fig. 52 Diagrama de DSC para una muestra de un poliéster termoplástico que fue previamente enfriado, de manera que inicialmente fuera no-cristalino. En el calentamiento, sufre una transición vítrea, seguida de cristalización y finalmente, fusión.	52
Fig. 53 Después de un tiempo de calentar la muestra se produce una transición vítrea Tg. [126].	53
Fig. 54 Temperatura de cristalización del polímero Tc. [126].	54
Fig. 55 Temperatura de fusión del polímero Tm. [126].	55
Fig. 56 Termograma de tereftalato de polietileno (PET) enfriado rápidamente y calentando a 20°C/min bajo atmósfera de nitrógeno seco [126].	56
Fig. 57 Esquema que ejemplifica el comportamiento de materiales elásticos y viscosos y lo que resulta de la combinación de estos dos tipos de materiales al aplicar en todos los casos un esfuerzo oscilante de tipo sinusoidal (σ). En los materiales elásticos la respuesta sinusoidal de deformación estará en fase ($\delta=0$), mientras que en los viscosos la respuesta está fuera de fase ($\delta=90$), y la combinación de ambos comportamientos dará una respuesta cuya fase este entre 0 y 90°, y recibirán el nombre materiales viscoelásticos, [129].	57
Fig. 58 Variación del módulo de almacenamiento con la temperatura y aparición de las transiciones que pueden ser observadas por cambios en las curvas de E' vs T. [127].	58
Fig. 59 Método de evaluación de la transición vítrea basado en el método estandarizado (ISO 11357-1) de calorimetría diferencial de barrido.	60

Fig. 60 Tres métodos que ilustran como obtener la transición vítrea. En T_{g0} inicia la transición vítrea por el método de tangente, en $T_{g2\%}$ inicia la transición vítrea por el método de 2%. (ISO 11357-1).....	61
Fig. 61 Identificación de la temperatura de transición vítrea mediante los máximos del módulo viscoso E'' o G'' , y de la tangente delta ($\tan \delta$). ASTM D 4065-2001.....	62
Fig. 62 Formación de la gota de agua en la superficie para medir el ángulo de contacto.	63
Fig. 63 Tres modos diferentes de deformación: a) Tensión, b) Compresión, c) Corte, d) Corte en tensión. Los esfuerzos de corte pueden producirse por tensión o compresión como en el caso d).	64
Fig. 64 Comportamiento esfuerzo-deformación de un material idealizado.	65
Fig. 65 Esquema de un modelo atómico bidimensional, mostrando la deformación elástica y plástica.	66
Fig. 66 Características de la deformación de metales y plásticos bajo esfuerzos. La ruptura de los metales ocurre sin elongación después del cuello; a diferencia de los plásticos, la región del cuello sufre deformación, llamada drawing.	67
Fig. 67 Interacción del haz de electrones con la muestra y tipos de análisis posibles.	68
Fig. 68 Radiación resultantes de la interacción del haz incidente y la muestra.	69
Fig. 69 Esquema representativo del microscopio electrónico de barrido.	71
Fig. 70 Electrones emergentes al irradiar la muestra.	72
Fig. 71 Microscopio Electrónico de Transmisión.	73
Fig. 72 Polimerización en emulsión de a) copolímero y los nanocompuestos con incorporación in-situ de Bentonita, b) 1, c) 2 y d) 3 % en peso.	79
Fig. 73 Análisis de sólidos obtenidos como una función del tiempo de polimerización para (i) copolímero y los nanocompuestos que contienen (a) 1% en peso, (b) 2% en peso, y (c) 3% en peso de Bentonita. Las líneas solo son una guía para el ojo.	83
Fig. 74 Grado de conversión y cantidad de coágulo de emulsiones de polímero / arcilla en función de la concentración de bentonita. Las líneas solo son una guía para el ojo.	84
Fig. 75 (a) Espectros infrarrojos de (i) nanocompuestos de nanoarcilla y copolímero de bentonita recibidos como conteniendo (ii) 0% en peso, (iii) 1% en peso, (iv) 2% en peso y (v) 3% en peso de bentonita. (b) Región ampliada de espectros en (a); nótese la presencia de bandas de Si-O-Si, Al-O y Al-OH en los nanocompuestos.....	86
Fig. 76 Curvas de peso molecular: a) copolímero, b) 1 wt%, c) 2wt% and d) 3wt% en contenido de arcilla.	89
Fig. 77 Micrografía de TEM de partículas de arcilla Bentonita.....	90
Fig. 78 Fotografías de los nanocompuestos copolímero/bentonita, con espesores de 1.0, 0.4, 0.2 y 5 mm, obtenidos del secado de la respectiva emulsion. Las concentraciones de bentonita son: (a) 0 wt%, (b) 1 wt%, (c) 2 wt%, and (d) 3 wt%.	91
Fig. 79 Micrografías SEM de la superficie de los nanocompuestos de copolímero / arcilla.	92

Fig. 80 Micrografías SEM y Mapeo elemental de los nanocompuestos de copolímero / arcilla. Los puntos finitos blancos corresponden a las señales elementales de rayos X.....	93
Fig. 81 Micrografía SEM de la superficie de los nanocompuestos de copolímero / arcilla. Los espectros EDS indican la presencia localizada de Si, Ca, Mg, Na y Al en los materiales.....	94
Fig. 82 Difracción de rayos x del copolímero y los nanocompuestos a diferentes concentraciones de nanoarcillas: (a) copolímero, (b) bentonita, (c) 1 wt%, (d) 2 wt%, and (e) 3 wt%.....	95
Fig. 83 Diagrama esquemático de intercalación de nano-arcilla por macromoléculas de poli-acrílico.	96
Fig. 84 Micrografías TEM de nanocompuestos de Copolímero-Bentonita que contienen (a) 1, (b) 2 y (c) 3% en peso de Arcilla de Bentonita.	98
Fig. 85 Análisis de calentamiento por DSC de nanocompuestos de copolímero / arcilla que contienen (a) 0% en peso, (b) 1% en peso, (c) 2% en peso y (d) 3% en peso de bentonita.	99
Fig. 86 (a) TGA y (b) curvas DTG para (i) copolímero y nanocompuestos que contienen (ii) 1% en peso, (iii) 2% en peso y (iv) 3% en peso de Bentonita.....	100
Fig. 87 Curvas de tensión-deformación del (a) copolímero y sus nanocompuestos en función de la concentración de arcilla (b) 1% en peso, (c) 2% en peso y (d) 3% en peso.	102
Fig. 88 Micrografías SEM de la región de fractura de (a) Copolímero y nanocompuestos (b) Co/Bent 1%, (c) Co/Bent 2% y Co/Bent 3% en peso.....	104
Fig. 89 Módulos dinámicos de tracción E' , E'' en función de la temperatura de los nanocompuestos de copolímero/Bentonita que contienen (a) 0, (b) 1 y (c) 3% en peso de arcilla Bentonita. Módulo elástico E' : símbolos rellenos; módulo viscoso E'' : símbolos abiertos	105
Fig. 90 Amortiguación mecánica en función de la temperatura de los nanocompuestos de copolímero/Bentonita que contienen (a) 0, (b) 1, (c) 2 y (d) 3% en peso de Bentonita. Rampa de temperatura dinámica, oscilando a 1 Hz y calentando a 2 ° C / min.	107
Fig. 91 Amortiguación mecánica en función de la frecuencia de los nanocompuestos de copolímero/Bentonita que contienen (a) 0, (b) 1, (c) 2 y (d) 3% en peso de Bentonita. Rampa de temperatura dinámica, oscilando a 1 Hz y calentando a 2 ° C / min.	109
Fig. 92 a) Gráficos de máximo de $\tan \delta$ (1/T) medido a diferentes frecuencias vs \ln frecuencia de los nanocompuestos de copolímero/Bentonita que contienen (i) 0, (ii) 1, (iii) 2 y (iv) 3% en peso de Bentonita. b) energía de activación vs concentración de Bentonita.	111
Fig. 93 Perfiles de carga y desplazamiento de (i) copolímero y sus nanocompuestos en función de la carga de arcilla Bentonita en (ii) 1% en peso, (iii) 2% en peso y (iv) 3% en peso.	112
Fig. 94 Dureza en función de la profundidad de contacto en las superficies de (i) poliacrílico puro y sus nanocompuestos en función del contenido de nanoSiO ₂ en (ii) 1% en peso, (iii) 2% en peso y (iv) 3% en peso.	113

Fig. 95 Dureza del copolímero y los nanocompuestos en función del contenido de arcilla Bentonita.	114
Fig. 96 Representación esquemática de la conformación híbrida y distribución de fases cuando se aplica una carga.....	115
Fig. 97 Ángulo de contacto en función de la concentración de la arcilla Bentonita.	116
Fig. 98 Angulo de contacto vs tiempo para los nanocompuestos con diferente concentración de arcilla Bentonita.	117

Indice tablas

Tabla. 1 Información que se puede obtener de las técnicas espectroscópicas.	40
Tabla. 2 Información de frecuencia, la longitud de onda y la energía de las diferentes partes del espectro electromagnético.	43
Tabla. 3 Información de frecuencia, la longitud de onda y la energía de las diferentes partes del espectro electromagnético.	44
Tabla. 4 Tamaño sugerido de la muestra para cada uno de los modos de caracterización termomecánico a utilizar. Perkin Elmer Inc. 2008.	59
Tabla. 5 Clasificación de los ángulos de contacto.	63
Tabla. 6 Reactivos químicos utilizados para la preparación de la polimerización en emulsión por lotes.	77
Tabla. 7 Reactivos químicos utilizados para la preparación de la polimerización en emulsión por lotes.	78
Tabla. 8 Propiedades mecánicas del copolímero /arcilla Bentonita.	103
Tabla. 9 Energías de activación para la relajación α del copolímero /arcilla Bentonita.....	111

Abreviaturas

- **AA:**
 - Ácido acrílico
- **PSA:**
 - Persulfato de amonio
- **ATR:**
 - Reflectancia total atenuada
- **AB:**
 - Acrilato de butilo
- **DI:**
 - Agua des ionizada
- **DSC:**
 - Calorimetría diferencial de barrido
- **E':**
 - Módulo de almacenamiento
- **E'':**
 - Módulo de disipación
- **E:**
 - Módulo de Young
- **EDS:**
 - Espectrómetro de rayos X / espectroscopia de dispersión de energía
- **FTIR:**
 - Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier
- **GMS:**
 - Gatan microscopy suite®
- **GPC:**
 - Cromatografía de permeación de gel
- **HPLC:**
 - Cromatografía líquida de alta permeación
- **MMA:**
 - Metacrilato de metilo
- **MMT:**
 - Montmorillonita
- **M_n:**
 - Peso molecular promedio en número
- **M_w:**
 - Peso molecular promedio
- **MWCNT:**
 - Nanotubos de carbon multicapa
- **NH₄OH:**
 - Hidroxido de amonio
- **MNV:**
 - Material no volátil
- **NV:**
 - Novolatiles
- **IDP:**
 - Índice de polidispersidad
- **PLS:**
 - Polímeros con silicatos en capa
- **PMMA:**
 - Polimetimetacrilato
- **PS:**
 - Poli estireno
- **SEM:**
 - Microscopia electrónica de barrido
- **SWCNT:**
 - Nanotubos de carbón de capa simple
- **TEM:**
 - Microscopia electrónica de transmisión
- **T_g:**
 - Temperatura de transición vítrea
- **TGA:**
 - Análisis termogravimétrico
- **T_{max}:**
 - Temperatura de máxima degradación
- **Tan δ:**
 - Amortiguamiento mecánico
- **XRD:**
 - Difracción de rayos-X

Abstract

Bentonite clay nanoparticles without surface modification were used to prepare a polymer-based nanocomposite: Butyl acrylate (BA), methyl methacrylate (MMA), and acrylic acid (AA) were copolymerized as the matrix. The synthesis was carried out using seeded batch emulsion polymerization system. Bentonite was added up to 3 wt% and the metastable emulsions remained for a period over 6 months in storage at room temperature, to estimate the emulsion stability. Cast films were obtained from the aqueous dispersions and these were optically transparent. Scanning electron microscopy and X-ray scattering spectra showed that the copolymer chain had intercalated the Bentonite nanoplatelets, with aggregates into small crystalline clusters and dispersed through the polymer matrix. Differential scanning calorimetry showed that increasing the concentration of Bentonite increased the glass transition temperature, T_g . Furthermore, uniaxial tensile deformation at room temperature showed that the elastic Young's modulus, E , increased over an order of magnitude at 3 wt% Bentonite concentration. These results suggest that the molecular dynamics is inhibited, due to the associated restricted motions of the confined macromolecules within the gallery clay and the increment of the molecular weight.

Resumen

Nanopartículas de arcilla bentonita sin modificación superficial fueron empleadas para preparar nanocompuestos basados en la copolimerización de los monómeros: Acrilato de Butil (BA), Metil Metacrilato (MMA) y Ácido Acrílico (AA) como la matriz poliacrílica. La síntesis se llevó a cabo usando un sistema de polimerización en emulsión por semillado in-situ. Se añadió Bentonita hasta 3% en peso y las emulsiones permanecieron metaestables durante un período de más de 6 meses en almacenamiento a temperatura ambiente, esto para estimar la estabilidad de la emulsión. Las películas se obtuvieron a partir de las dispersiones acuosas y éstas fueron ópticamente transparentes. La microscopía electrónica de barrido y los espectros de dispersión de rayos X mostraron que las cadenas del copolímero se intercalaron en las nanoplacas de Bentonita, con pequeños grupos de agregados cristalinos, dispersos a través de la matriz polimérica. Calorimetría diferencial de barrido mostró que el incremento en la concentración de arcilla Bentonita en la matriz, incrementa la temperatura de transición vítrea, T_g . Además, los experimentos de deformación por tracción uniaxial, a temperatura ambiente mostraron que el módulo de Young, E , incrementa un orden de magnitud a una concentración del 3 % en peso de arcilla Bentonita. Estos resultados sugieren que la dinámica molecular es inhibida, debido a la restricción de movimiento asociada a la confinación de las macromoléculas de polímero en las galerías de la arcilla y a el incremento del peso molecular.

Capítulo 1

Introducción

En este capítulo se expone una revisión de conceptos generales relacionados con nanocompuestos poliméricos. Con esta idea se describen en primer lugar las características principales de distintas partículas incorporadas a matrices poliméricas. Se revisan también las estrategias para preparar nanocompuesto así como el tipo de estructuras obtenidas. En segundo lugar se presenta una revisión del estado del arte de los sistemas polímero/partículas laminares.

1.1 Antecedentes

1.1.1 Nanocompuestos poliméricos

Los nanocompuestos poliméricos (por sus siglas en inglés PNC's) son definidos como una mezcla de 2 o más materiales, donde la matriz es un polímero y la fase dispersa tiene al menos una de sus dimensiones menores a 100 nm. En la década pasada, se ha observado que la adición de bajos contenidos de estas nanopartículas en el polímero pueden inducir en estos propiedades mecánicas, térmicas, de barrera y flamabilidad, sin afectar su procesabilidad (1,2). El diseño ideal de los nanocompuestos implica la dispersión homogénea e individual de las nanopartículas en la matriz de polímero. El estado de dispersión de las nanopartículas es el desafío clave para una mejora de las propiedades [1,2]. Esta dispersión uniforme de nano partículas puede conducir a una gran área interfacial entre los componentes de los nanocompuestos [2]. El efecto reforzante de las nanopartículas se atribuye a varios factores, como propiedades de la matriz polimérica, naturaleza y tipo de nano partícula, concentración de polímero y nano partículas, relación de aspecto de partículas, tamaño de partículas, orientación de partículas y distribución de partículas [3]. Varios tipos de nano partículas, como arcillas [3, 4], nanotubos de carbono [5], grafeno [6, 7], nanocelulosa [8] y óxidos [9], se han utilizado para obtener nanocompuestos con diferentes matices de polímero.

La evaluación de la dispersión de las nanopartículas en la matriz de polímero es muy importante, ya que las propiedades mecánicas y térmicas están fuertemente relacionadas con la morfología obtenida.

1.2 Nano partículas y compatibilización de nanocompuestos

1.2.1 Nano partículas a base de carbono

Los nanotubos de carbono (por sus siglas en ingles CNT) son fibras de carbono ultrafinas con un diámetro de nanómetro y una longitud del orden de micrómetros. Los CNT fueron descubiertos en 1991 por Sumio Iijima, y desde entonces, estos nanomateriales se han utilizado en diversas aplicaciones [12]. La estructura de CNT consiste en hojas de grafito inscrito, con una disposición plana hexagonal de átomos de carbono distribuidos en una red de panal [12, 13]. Los nanotubos se pueden clasificar en dos: multicapa (siglas en ingles MWCNT) o monocapa (por sus siglas en ingles SWCNT) dependiendo de su método de preparación [12, 14], como se puede ver en la Figura 1. MWCNTs consisten en dos o más capas cilíndricas concéntricas de láminas de grafeno dispuestas coaxialmente alrededor un núcleo hueco central. Por otro lado, SWCNT consiste en una sola capa de grafeno enrollada en un cilindro [15, 16]. Además de las excepcionales propiedades eléctricas y conductoras, los CNT también presentan excelentes propiedades mecánicas, con un módulo elástico en el orden de 1 TPa y la resistencia a la tracción máxima puede alcanzar 300 GPa (para CNT sin defectos) [13, 17]. Estas propiedades están relacionadas con los fuertes enlaces covalentes entre los carbonos y su disposición en su nano estructuras cilíndrica [5].

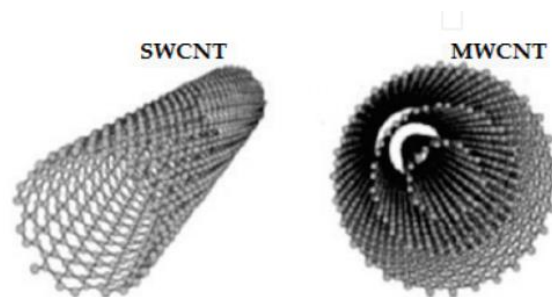


Fig. 1 Representación de nanotubos de carbono monocapa y multicapa.

Debido a sus excelentes propiedades, han despertado un interés considerable en la obtención de nanocompuestos de polímeros con CNT [18]. La incorporación de nanotubos de carbono en matrices de polímeros ha sido explorada como una estrategia para obtener materiales compuestos con propiedades eléctricas, mecánicas y térmicas superiores. Sin embargo, estas cargas son

materiales de difícil dispersión en matrices poliméricas. Los problemas que surgen es la aglomeración durante el procesamiento, observado comúnmente debido a la baja interacción polímero / CNT (ver Figura 2) [19]. Las condiciones de procesamiento pueden influir en el estado de dispersión de estas nanopartículas en el material resultante. Además, los nanotubos de carbono pueden modificarse químicamente para mejorar la interacción interfacial [19, 20].

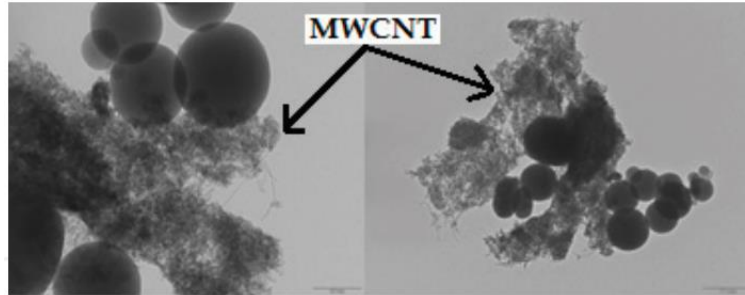


Fig. 2 Micrografías obtenidas por microscopía electrónica de transmisión de nanocompuestos con polieterimida (PEI) y MWCNT [19].

La presencia de grupos funcionales en las paredes laterales de los CNT aumenta la reactividad química entre la partícula y la matriz, lo que induce a una mejor interfaz, en consecuencia, una mejor transferencia de carga de la matriz al refuerzo [5]. Una ruta que se ha considerado para la modificación de los nanotubos de carbono es el tratamiento de la superficie de estas partículas con una mezcla de ácidos nítrico y sulfúrico ($\text{HNO}_3 / \text{H}_2\text{SO}_4$), que da como resultado la formación de grupos de ácido carboxílico ($-\text{COOH}$) en la superficie [5]. Este tratamiento fue desarrollado por Goyanes et al [21] y puede alterar la naturaleza de la superficie de los CNT haciéndolos más compatibles con la matriz polimérica. Además del tratamiento con ácido, se han utilizado partículas secundarias, como la arcilla, para mejorar la dispersión de los nanotubos de carbono y aumentar las propiedades eléctricas de los compuestos que contienen estas partículas [20]. Además de obtener nanocompuestos utilizando una única matriz de polímero, el uso de mezclas de polímero / polímero como matriz ha llamado la atención de los investigadores. Se ha observado que las mezclas de polímero / polímero con nanotubos de carbono tienen mejores propiedades eléctricas y térmicas en comparación con las mezclas sin partícula [18].

La conductividad eléctrica después de la incorporación de CNT en los polímeros se produce debido a la formación de una red tridimensional de CNT dentro de la matriz polimérica, cuya resistencia depende de la distribución y dispersión de los CNT. Cuando la concentración de partículas alcanza un valor crítico, conocido como el límite de percolación eléctrica, la conductividad eléctrica del

nanocompuesto aumenta inesperadamente. Después de este aumento abrupto en la conductividad eléctrica, mostrará aumentos moderados a medida que el aditivo conductor aumenta dentro de la matriz polimérica [18, 22]. En los nanocompuestos basados en mezclas de polímeros, la cantidad de CNT requerida para lograr la percolación eléctrica puede ser incluso menor que en los nanocompuestos con una única matriz de polímero, siempre que ocurra una ubicación selectiva de los CNT en la fase de la matriz o en la interfaz de la mezcla [18, 23]. Además, se desea especialmente la formación de mezclas con morfología co-continua, donde se puede encontrar un fenómeno doble de percolación eléctrica. Por lo tanto, el límite de percolación eléctrica en mezclas de polímeros está fuertemente influenciado por la concentración de nanotubos y también por la morfología final de las mezclas, que a su vez es una función de la composición de la mezcla, el compatibilizador y las condiciones de procesamiento [18].

1.2.2 Grafenos

El grafeno fue descubierto en 2004 por Andre. K. Geim y Konstantin S. Novoselov y ha revolucionado las fronteras científicas en la nanociencia y la física de la materia condensada debido a sus excepcionales propiedades eléctricas, físicas y químicas. El grafeno ha despertado un enorme interés en muchos grupos de investigación en todo el mundo y ha resultado en un aumento abrupto de publicaciones sobre el tema. Este material consiste en una lámina gruesa atómica de átomos de carbono unidos covalentemente, en una disposición hexagonal [24, 25], como se ilustra en la Figura 3.

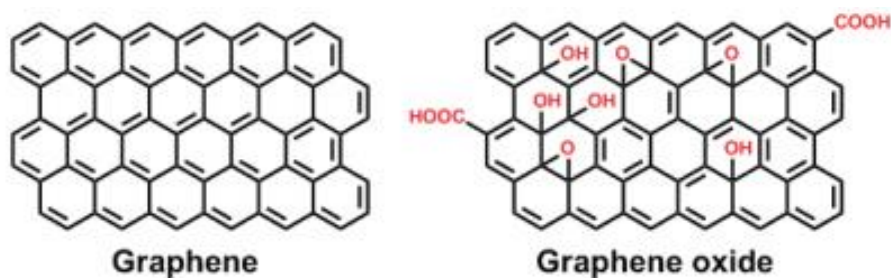


Fig. 3 Grafeno en rejilla en forma de panal [26].

La parte primitiva del grafeno se compone de dos átomos no equivalentes, A y B, estas dos subredes se traducen entre sí por una distancia carbono-carbono $a^{c-c} = 1.44 \text{ \AA}$ [25]. El grafeno se puede

producir a partir del grafito mediante diferentes métodos, como la expansión térmica del grafito intercalado químicamente, la exfoliación micromecánica del grafito, la deposición química del vapor y el método de reducción química del óxido de grafeno [27]. El grafeno tiene un módulo de Young de 1 TPa, resistencia a la fractura de 125 GPa, conductividad térmica de 5000 W / m.fK y conductividad eléctrica de hasta 6000 S / cm [28]. Estas propiedades, además del área de superficie extremadamente alta (límite teórico: 2630 m² / g) y la impermeabilidad a los gases, indican el gran potencial del grafeno para mejorar las propiedades mecánicas, eléctricas, térmicas y de barrera de gases de los nanocompuestos de polímeros [28, 29].

El uso exitoso de grafeno depende de la exfoliación de grafito a granel en láminas individuales. Se han desarrollado varias rutas químico-mecánicas para producir láminas de grafeno exfoliadas individuales, por ejemplo, exfoliación mecánica, exfoliación química y deposición química de vapor [30, 31]. Cada método tiene sus propias ventajas y desventajas relacionadas con la pureza y la presencia de defectos (oxígeno y grupos funcionales en la superficie). La ruta más común para producir grafeno implica la producción de óxido de grafito (GO) mediante oxidación seguida de una reducción y exfoliación mecánica [6]. Esta es la base del proceso de Hummers y Offeman [32]. El grafeno no es conductivo, es hidrofílico y puede hincharse y dispersarse fácilmente en el agua. Recientemente, se ha informado de varios métodos nuevos de funcionalización de grafeno. Las láminas de grafeno funcionalizadas (por sus siglas en inglés FGS) muestran una mejor dispersión en solventes orgánicos y polímeros [28, 30].

1.2 Nanoarcillas en capas

Las nanoarcillas pertenecen a una clase de materiales generalmente hechos de silicatos en capas o minerales de arcilla con trazas de óxidos metálicos y materia orgánica. Los minerales arcillosos son filosilicatos de aluminio hidratados, a veces con cantidades variables de hierro, magnesio, metales alcalinos, tierras alcalinas y otros cationes [33]. En las últimas décadas, varios trabajos publicados han demostrado que la dispersión de las arcillas exfoliadas en el polímero conduce a un notable aumento de la rigidez, la resistencia al fuego y las propiedades de barrera, comenzando con una muy baja fracción de volumen de nano partículas [3]. Se ha descubierto que las arcillas son refuerzos efectivos para matrices de polímeros debido a la estructura laminar y a una superficie específica alta (750 m² / g) [2]. Las arcillas de esméctica son silicatos en capas, y son un elección requerida para la preparación de nanocompuestos de polímeros debido a su bajo costo, propiedades

de hinchamiento y altas capacidades de intercambio catiónico. Algunos ejemplos de estas arcillas son montmorillonita, saponita, laponita, hectorita, sepiolita y vermiculita [16, 33]. Entre estas arcillas, la montmorillonita es la arcilla más utilizada en los nanocompuestos de polímeros, debido a su gran disponibilidad, química de intercalación / exfoliación conocida, alta superficie y reactividad [33]. La montmorillonita (MMT) está compuesta de dos láminas de sílice tetraédrica con una lámina octaédrica de alúmina en el medio (estructura estratificada 2: 1), y los cationes intercambiables hidratados ocupan los espacios entre galerías, como se muestra en la Figura 4.

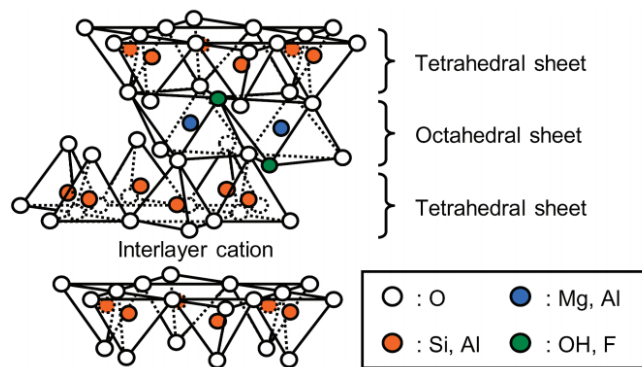


Fig. 4 Estructura 2:1 de arcillas en capa [34].

Las láminas tienen dimensiones de 1 nm de espesor y tienen un diámetro de 100 a 500 nm, lo que da como resultado plaquetas con una alta relación de aspecto [35]. El apilamiento de las capas de arcilla conduce a una brecha regular de van der Waals entre las capas llamadas capa intermedia o galería. La sustitución isomórfica dentro de las capas genera cargas negativas que son contrarrestadas por los cationes alcalinos y alcalinotérreos (Li^+ , Na^+ o Ca^{2+}) situados dentro de las galerías. La extensión de la carga negativa de la arcilla se caracteriza por la capacidad de intercambio catiónico (CEC) [36]. La montmorillonita natural es hidrofílica y la mayoría de los polímeros tienden a ser hidrófobos, por lo que la superficie de la arcilla debe modificarse para producir arcilla organofílica en estos casos. Esto a menudo se realiza intercambiando los cationes en la galería con sales de alquilamonio o alquifosfonio (por ejemplo, bromuro de dioctadecil dimetil amonio), típicamente con longitudes de cadena mayores a ocho átomos de carbono (C8). La arcilla que anteriormente era hidrofílica se convierte en organofílica después de la modificación [35]. El reemplazo de cationes de intercambio inorgánico con iones orgánicos en las superficies de las arcillas de esmectita es útil para expandir las galerías de arcilla. Esto facilita la penetración en el espacio de la galería (intercalación)

por cualquiera de las cadenas de polímero. Otro tipo de modificación que se ha utilizado en nanoarcillas es el proceso conocido como silanización. La modificación de la arcilla con organosilanos promueve enlaces covalentes entre el polímero y la arcilla mediante extrusión reactiva, favoreciendo fuertes interacciones entre la arcilla y la matriz. Ejemplos de esos silanos que se han utilizado para modificar las nanoarcillas son 3-aminopropiltrióxido de silano (APTES) y viniltrimetoxisilano (VTMS) [37].

1.4 Nanocelulosa

Existe interés en el uso de biomasa como fuente de energía y materiales renovables. Una fuente prometedora de biomasa es la celulosa. Mediante tratamientos químicos y mecánicos adecuados, es posible producir materiales fibrosos con una o dos dimensiones en el rango de nanómetros a partir de cualquier fuente natural de celulosa [49]. El término "nanocelulosa" se utiliza para cubrir el rango de materiales derivados de la celulosa con al menos una dimensión en el rango de nanómetros. Este material ha sido descrito como un nuevo bionanomaterial [50]. El aislamiento de las regiones celulósicas cristalinas, en forma de monocristales, se realiza mediante un proceso de hidrólisis ácida [51]. El primer informe sobre la desestructuración mecánica de las fibras de celulosa se publicó en 1983 en dos artículos complementarios [52]. Los materiales basados en nanocelulosa tienen una baja huella de carbono y son sostenibles, renovables, reciclables y no tóxicos; Por lo tanto, tienen el potencial de ser nanomateriales verdaderamente verdes con muchas propiedades útiles e inesperadas. La figura 5 muestra la ilustración de la estructura cristalina de la celulosa.

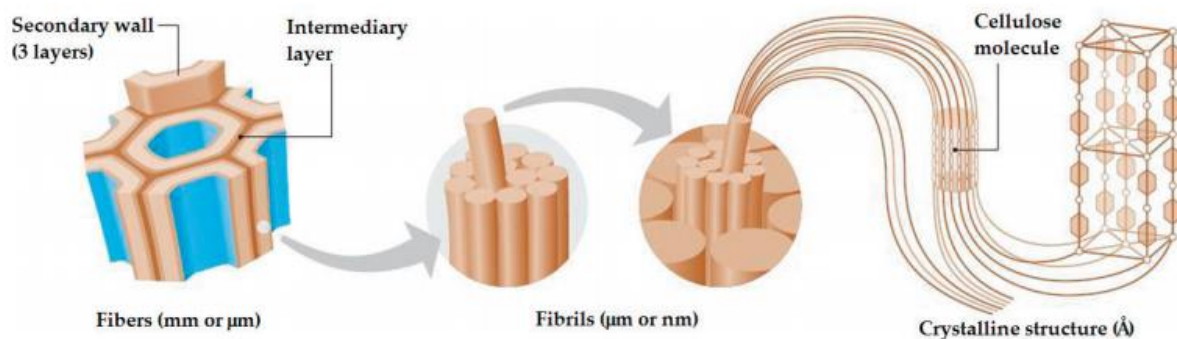


Fig. 5 Estructura cristalina de celulosa [53].

1.4.1 Nanofibrillas de celulosa

La estrategia de desestructuración inducida mecánicamente consiste en aplicar acciones severas de corte mecánico múltiple a una suspensión de fibra celulósica para liberar más o menos

individualmente las microfibrillas constitutivas. Generalmente se utilizan diferentes tipos de equipos de corte, como un homogeneizador, un microfluidizador o un molino de fricción ultrafino. Este material generalmente se llama celulosa nanofibrilada (NFC) o nanofibrillas de celulosa (CNF) y se obtiene como una suspensión acuosa [49]. El ancho es de 3 a 100 nm según la fuente de celulosa, el proceso de desfibrilación y el tratamiento previo, y la longitud suele ser superior a 1 μm [53].

1.4.2 Nanocristales de celulosa

La estrategia de desestructuración inducida químicamente consiste en aplicar un tratamiento controlado de hidrólisis ácida fuerte a las fibras celulósicas, permitiendo la disolución de dominios amorfos y, por lo tanto, el corte longitudinal de las microfibrillas. Las nanopartículas resultantes se denominan nanocristales de celulosa (CNC) y se obtienen como una suspensión acuosa [51]. Estas nanopartículas tienen nanocristales (bigotes) de alta relación de aspecto en forma de barra. Sus dimensiones geométricas dependen del origen de las condiciones de celulosa e hidrólisis. El ácido sulfúrico se usa para la preparación de CNC, y este proceso induce la formación de grupos sulfato cargados negativamente en la superficie. La longitud promedio es del orden de unos pocos cientos de nanómetros y el ancho es del orden de unos pocos nanómetros [53]. Un parámetro importante para los CNC es la relación de aspecto, que se define como la relación entre la longitud y el ancho [49].

1.5 Nano partículas de aleaciones metálicas.

La posibilidad de utilizar aleaciones de hidruros metálicos (MH) en la tecnología del hidrógeno ha suscitado interés [54]. Estos tipos de material reaccionan con el hidrógeno de forma reversible, por lo que se utilizan con éxito en el almacenamiento en estado sólido del gas. Sin embargo, las aleaciones de MH bajo ciclos repetidos de hidruración/deshidruración sufren un fenómeno de pulverización debido a un gran desajuste de volumen entre el hidruro y el compuesto metálico [55]. Como consecuencia, los ciclos repetidos de carga / descarga de hidrógeno producen partículas de polvo de metal libre en tamaño de nanoescala. La fragmentación de partículas da como resultado un aumento considerable del área de superficie metálica con la consiguiente mejora de algunas propiedades. Entre estos, se espera que la cinética de hidruración mejore incluso si un aumento paralelo de fenómenos degradativos no deseados (como la oxidación) puede resultar en detrimento de la capacidad de almacenamiento general del material. Además, desde un punto de vista tecnológico, la presencia de nanopartículas no confinadas dentro del dispositivo puede constituir un obstáculo para el flujo de gas

a través del material [55]. De todos modos, almacenar hidrógeno en lechos de MH como un compuesto químico parece ser un método prometedor, rentable y seguro de almacenamiento de hidrógeno en un futuro próximo [56]. En la Figura 6 se muestra un ejemplo de nanocompuesto de polímero con aleación MH.

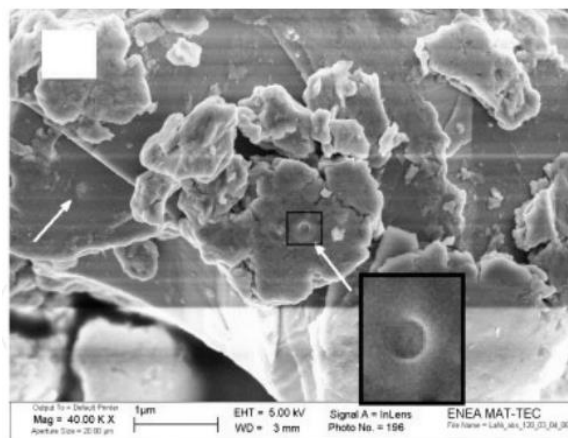


Fig. 6 La Ni5 / ABS después de un proceso de recubrimiento mecánico de partículas secas en un molino giratorio [57].

1.6 Compatibilización en nanocompuestos poliméricos

Para obtener una mezcla de polímeros o un nanocompuesto con las propiedades deseadas, la compatibilización es un tema importante. En realidad, las diferencias en la naturaleza química entre los polímeros o la matriz polimérica y las nanopartículas dan lugar a sistemas con malas propiedades [58]. La compatibilidad gana importancia para mejorar las propiedades. La degradación, que debe minimizarse, implica la descomposición del organomodificador y las interacciones entre los productos de degradación y los polímeros. Estos, junto con las condiciones de procesamiento, influyen en la morfología y las propiedades del material [59, 60] (Figura 7).

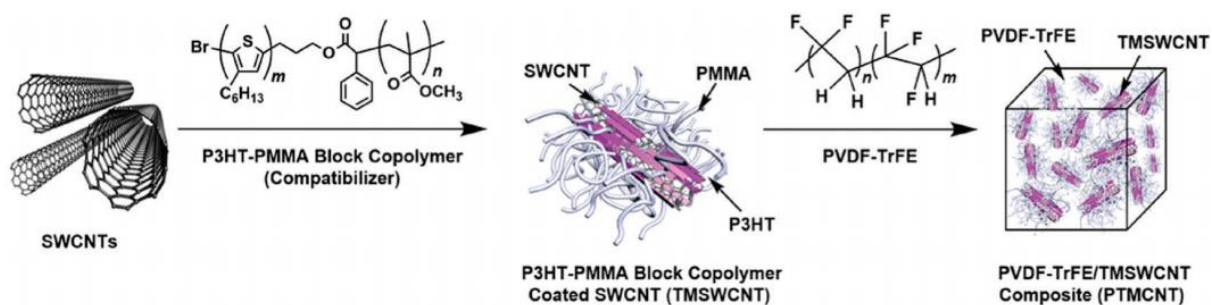


Fig. 7 Esquema de producción de nanocompuestos compatibilizados de PVDF / SWCNT [60].

1.7 Procesamiento de nanocompuestos poliméricos

Los nanocompuestos poliméricos se pueden producir mediante tres métodos: polimerización in situ, solución y mezclado en fundido. Se selecciona un método apropiado de acuerdo con el tipo de matriz polimérica, partícula y propiedades deseadas para los productos finales [61].

1.7.1 Polimerización in situ

Durante la polimerización in situ, las partículas deben dispersarse adecuadamente en la solución de monómero antes de que comience el proceso de polimerización, asegurando que el polímero se formará entre las nanopartículas. La polimerización puede iniciarse utilizando varias técnicas (calor, uso de un iniciador apropiado, etc.) [62]. Con esta técnica, se puede llevar a cabo una polimerización injertado una alta carga de partículas sin agregación [63]. Los modificadores orgánicos pueden usarse para ayudar a la dispersión de las nanopartículas y participar en la polimerización [64]. Puede ser una forma alternativa para la producción de nanocompuestos utilizando polímeros que no son solubles o térmicamente inestables [65]. En algunos casos, esta técnica se puede aplicar en forma libre de solventes [66]. También es una técnica que puede dar lugar a productos de mayor rendimiento [67]. La polimerización en miniemulsión se basa en la creación de gotas de monómero que se dispersan en una solución a nanoescala [68]. El procedimiento para la producción de nanocompuestos poliméricos mediante esta técnica se muestra en la Figura 8.

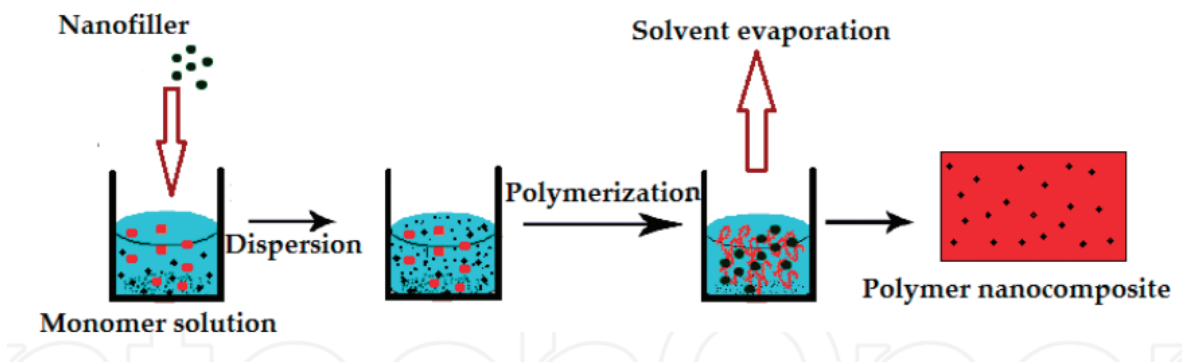


Fig. 8 Esquemática del método de polimerización in situ.

Algunos de los beneficios son la morfología de partículas controlable [69], la buena adhesión interfacial de las partículas [70] y la alta transparencia [71, 72]. Al usar este método, es posible [61] aplicar mayores contenidos de partícula sin aglomeración, tener un mejor rendimiento de los productos finales, expandirse a la forma libre de solventes, tener un enlace covalente entre los grupos funcionales

de nano partículas y las cadenas de polímeros y usar ambos polímeros termoestables y termoplásticos. Una limitación principal es la facilidad de aglomeración [63, 65].

1.7.2 Mezclado

Este método es ampliamente utilizado para la producción de nanocompuestos de polímeros debido a su simplicidad. Sin embargo, alcanzar una dispersión adecuada de las partículas en la matriz polimérica puede ser más difícil en comparación con otros métodos [61, 62]

1.7.2.1 Mezcla en solución

La mezcla en solución es en realidad un sistema que incluye el polímero y las partículas, que se dispersan fácilmente en un solvente apropiado [62]. La irradiación ultrasónica, la agitación magnética o incluso la mezcla de cizalla se pueden utilizar para dispersar partículas dentro de la matriz polímero [63]. En este método, cuando el disolvente se evapora, la nano partícula permanece dispersa en las cadenas de polímero, como se muestra en la Figura 9. El nanocompuesto producido también se puede obtener como una película delgada [61].

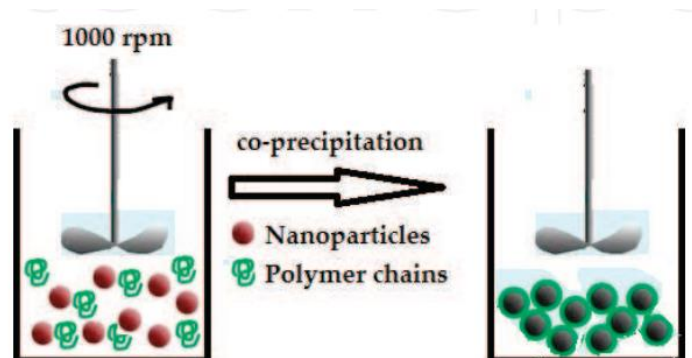


Fig. 9 Esquema del método de mezclado en solución.

Existen algunos problemas para que la solución se mezcle desde el punto de vista económico y ambiental. Se debe tomar una decisión adecuada para elegir un método correcto de acuerdo con la situación y el producto deseado [73]. Algunos de los beneficios del uso de la mezcla de soluciones son, reducción de la permeabilidad de los gases [74], operación fácil y técnica general para todo tipo de partículas y para polímeros termoestables y termoplásticos [75]. Las principales limitaciones son la agregación y las limitaciones ambientales [73, 76]. Esta técnica probablemente se limitará a los polímeros que son solubles en agua [77].

1.7.3 Mezclado en fundido

En el método de mezclado en fundido, las partículas se dispersan directamente en el polímero fundido. Durante la mezcla en estado fundido, la deformación que el polímero aplica sobre las partículas depende de su peso molecular y distribución del peso. Los altos niveles de esfuerzo cortante reducen el tamaño de los aglomerados [61]. El mecanismo para la acción del flujo de corte durante la dispersión y distribución de nano partículas se muestra en la Figura 10. Inicialmente, los grandes aglomerados se descomponen y forman pequeños dispersados a través de la matriz polimérica. La transferencia de tensión del polímero a estos nuevos aglomerados conduce a una fuerza cortante más fuerte, que los divide en partículas individuales; Este paso depende fundamentalmente del tiempo y de la afinidad química entre el polímero y la superficie de las nano partículas [59, 78].

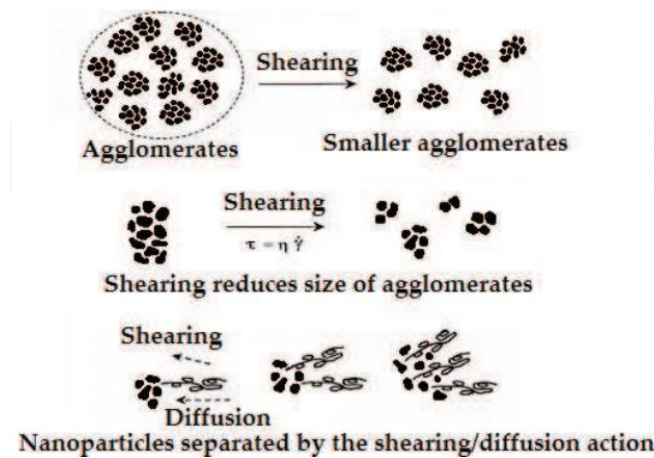


Fig. 10 Efecto del esfuerzo cortante sobre la dispersión de las nanopartículas durante el fundido del polímero.

Las extrusoras de tornillo simple y doble generalmente se usa para el mezclado en fundido [79], aunque debe tenerse en cuenta que en algunos casos las altas temperaturas pueden tener efectos desfavorables en la superficie modificada de las partículas y se debe emplear una optimización [80]. Las extrusoras de doble husillo co-giratorio entrelazadas son bastante populares para este propósito. Este método tiene algunos inconvenientes que involucran parámetros que no son fáciles de controlar, como la interacción entre el polímero y las nano partículas y las condiciones de procesamiento (temperatura y tiempo de residencia) [81].

El mezclado en fundido se ha utilizado para la producción de nanocompuestos de polímeros con diferentes tipos de matrices: polipropileno [83–85], poli (metacrilato de metilo) [86], poli (ácido láctico) [75], poli (cloruro de vinilo) [87], policarbonato [88, 89], poliamida 6 [4, 90, 91], etc. El mezclado en

fundido está bien adaptado a varias operaciones industriales, como la extrusión y el moldeo por inyección, y en consecuencia, puede comercializarse [61]. Algunos de los beneficios de esta técnica son la buena dispersión de las nano partículas [92], la mejora de la estabilidad al calor [93], la mejora de las propiedades mecánicas [83–86] y la rentabilidad y el bajo costo (no utilice solventes). Una limitación considerable es el uso de altas temperaturas, que pueden dañar la superficie modificada de las nano partículas [94]. En general, cada técnica tiene algunas ventajas sobre las demás y puede seleccionarse como el mejor método de acuerdo con las condiciones y la aplicación de materiales [61].

1.8 Compuestos con incorporación de partículas laminares como iniciadores de nanocompuestos

Los compuestos con incorporación de partículas laminares son descritos como solidos que poseen átomos firmemente ligados entre sí en dos direcciones del espacio formando laminas o placas, débilmente ligadas en la dirección perpendicular a dichas placas. El espacio entre las placas se conoce como la región interlaminar o galería. Si las placas poseen carga eléctrica como consecuencia de sustituciones isomórficas de iones de distintas cargas en la red, entre las láminas adyacentes se sitúan iones de carga contraria, normalmente solvatados por agua u otras moléculas polares, para alcanzar la neutralidad electrónica de la estructura. Formando compuestos laminares apilados entre los que se incluyen diferentes tipos de arcillas.

Estos compuestos presentan inicialmente tamaños de partícula en el orden de micras, pero debido a que su naturaleza que les permite exfoliarse, da lugar a una dispersión a nivel manométrico de las láminas, que hace que sean considerados iniciadores de los nanocompuestos.

1.9 Arcillas con capacidad de intercambio catiónico

Las arcillas con capacidad de intercambio catiónico, son partículas laminares con cationes en el espacio interlaminar o galerías. La montmorillonita es la arcilla más utilizada en la obtención de nanocompuestos, esta pertenece al grupo de las arcillas esmectíticas. Su estructura es similar a un “sándwich”, el cual presenta una capa central formada por átomos de aluminio coordinados octaédricamente con oxígeno, intercalado entre dos capas compuestas por átomos de sílice coordinados tetraédricamente. Parte de los iones aluminio son sustituidos por iones magnesio, generándose así una carga residual negativa que es compensada por cationes Na^+ o Ca_2^+ situados en el espacio interlaminar Figura 11.

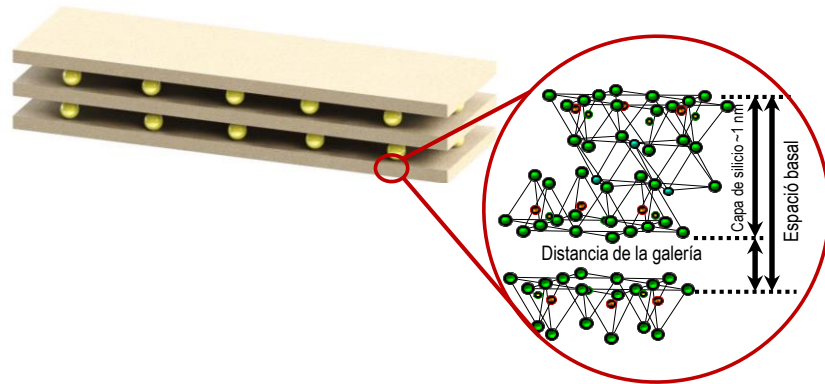


Fig. 11 Esquema de la estructura general de las arcillas.

La distancia entre las galerías depende del tamaño de los cationes ubicados en el espacio interlaminar o galerías, este tamaño puede ser modificado mediante la sustitución de los cationes Na^+ o Ca^{2+} , por compuestos orgánicos de mayor tamaño como alquilamonio Figura 12. Esta modificación da lugar a los silicatos denominados como “organofílicos”. Estas modificaciones permiten obtener arcillas diseñadas para optimizar su compatibilidad con los polímeros y mejorar su dispersión a nivel nanométrico.

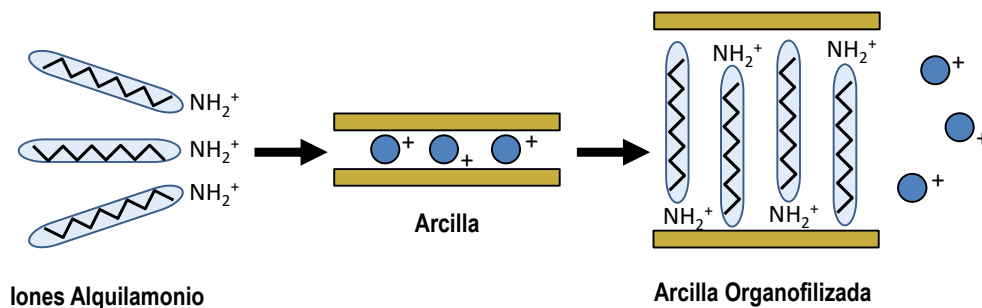


Fig. 12 Intercambio catiónico de iones alquilamonio por cationes inorgánicos presentes entre las láminas de la arcilla.

1.10 Métodos de obtención de nanocompuestos con partículas laminares

La obtención de nanocompuestos poliméricos con incorporación de partículas laminares, se sugiere la ruptura de la estructura primaria de las arcillas, generándose con ello la exfoliación y dispersión homogénea de las láminas alrededor de la matriz de polímero.

Para lograr la exfoliación y la obtención de nanocompuestos con mejora en propiedades termo-mecánicas, son necesarias dos condiciones: [95]

- 1) La separación homogénea de las láminas de la arcilla en el polímero, con la finalidad de incrementar el área de contacto matriz-reforzante.
- 2) Controlar la afinidad interfacial entre la superficie de la arcilla y el polímero

En la literatura se describen tres métodos para la obtención de nanocompuestos: polimerización in situ, mezclado en disolución y mezclado en fundido [96].

1.10.1 Polimerización in situ

En este método se incorpora la arcilla y los monómeros al reactor con los que se va a preparar el nanocompuesto. Posteriormente, con ayuda del iniciador, se lleva a cabo la polimerización. Al polimerizar el monómero este comienza a crecer en el espacio interlaminar provocando la “rotura” de la estructura laminar consiguiéndose así una buena dispersión de las laminillas en el polímero.

En la Figura 13 se presenta de forma gráfica este método. Como se puede apreciar en esta figura se parte de una arcilla con el espacio interlaminar expandido, lo cual es necesario para favorecer la incorporación del monómero en dicho espacio.

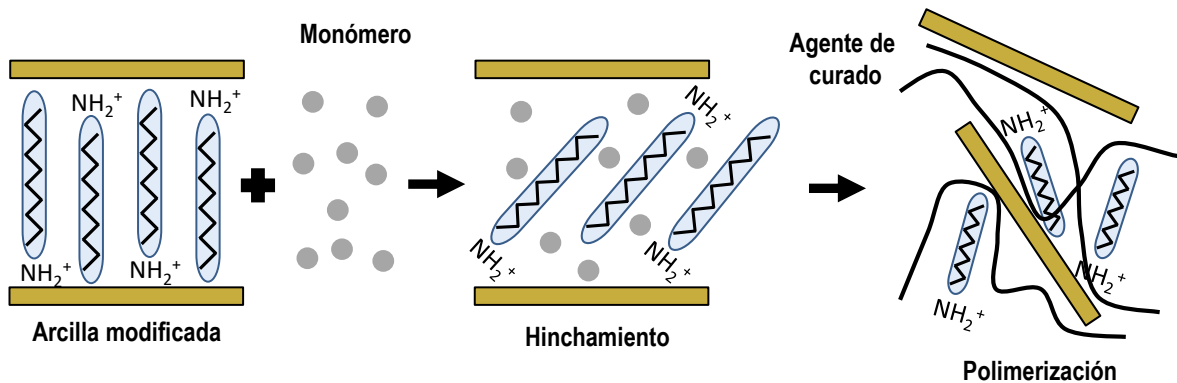


Fig. 13 Representación esquemática del procedimiento de “polimerización in situ”, llevado a cabo para la preparación de nanocompuestos poliméricos.

El primer nanocompuesto obtenido mediante este método fue el reportado por el grupo de Toyota [97]. Este grupo utilizó arcilla montmorillonita previamente organofilizada con aminoácidos que se dispersó en una disolución del monómero ϵ - caprolactano para posteriormente iniciar la polimerización y obtener un nanocompuesto de nylon6/montmorillonita.

1.10.2 Mezclado en disolución

En este método el reforzante es dispersado en solución con el polímero con el que se desea mezclar, para favorecer que la macromolécula de polímero se introduzca en el espacio interlaminar. Seguido a esto se procede a la evaporación del disolvente, con lo que se provoca la precipitación del polímero incorporado entre las laminillas del compuesto inorgánico, figura 14.

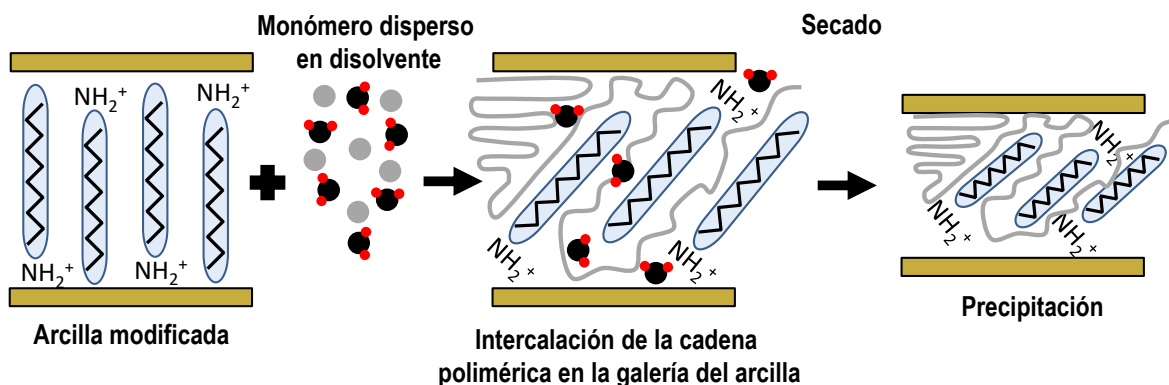


Fig. 14 Representación esquemática del procedimiento de "polimerización in situ", llevado a cabo para la preparación de nanocompuestos poliméricos.

Aunque este método es sencillo, en su proceder es difícil el encontrar un solvente capaz de disolver completamente el polímero y que disperse completamente al reforzante laminar. Este método es indicado para la intercalación de polímeros con baja o nula polaridad y facilita la producción de filmes finos con las cadenas de polímero y las láminas de los compuestos inorgánicos orientados. En la literatura se encuentra reportada la preparación de compuesto mediante este método a partir de polímeros solubles en agua, como poli (óxido de etileno) o el poli (alcohol vinílico) [98].

1.10.3 Mezclado por fundido

Este procedimiento consiste en mezclar físicamente a alta temperatura, en una extrusora de doble husillo o un mezclador de rodillos, el polímero y el compuesto laminar previamente expandido, produciéndose un mezclado en estado fundido. La Figura 15 presenta de forma esquemática este proceso.

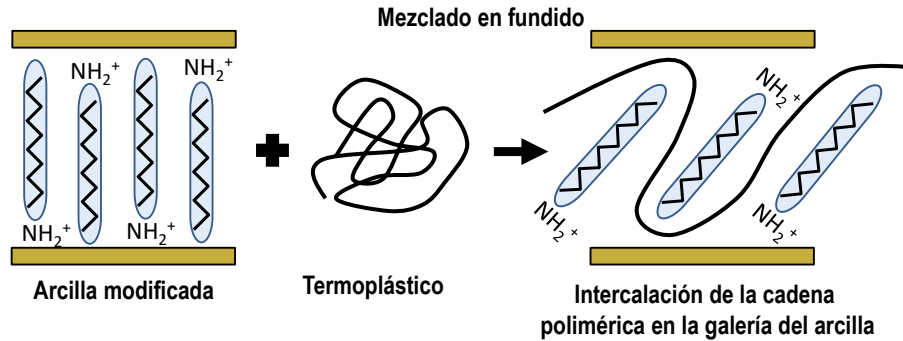


Fig. 15 Representación esquemática del procedimiento de “mezclado en fundido”, llevado a cabo para la preparación de nanocompuestos poliméricos.

Este método fue reportado por vez primera por Giannelis [99] y ha sido ampliamente utilizado para preparar nanocompuestos. Mediante este método se pueden obtener una amplia gama de nanocompuestos que pueden presentar estructuras intercaladas o exfoliadas, dependiendo del grado de dispersión de la arcilla en el polímero. Presenta, además, ventajas sobre otros métodos, ya que, en primer lugar, desde el punto de vista ambiental, no tiene los inconvenientes del uso de disolventes orgánicos y en segundo lugar, porque es compatible con los procesos industriales que se usan para preparar los plásticos de consumo masivo, como la extrusión o la inyección.

1.11 Microestructura de los nanocompuestos

Una vez obtenidos los nanocompuestos con los reforzantes laminares, y en función a la interacción que exista entre las cadenas poliméricas y las partículas laminares, se pueden obtener básicamente tres tipos de compuesto [100].

- I. **Microcompuesto:** en este tipo, el compuesto laminar mantiene su estructura primaria en el polímero, dando lugar a una separación de fases.
- II. **Intercalada:** en este tipo el polímero se encuentra alojado entre las láminas formándose una estructura con cierto orden en la que se alternan un espacio interlaminar en el que se aloja el polímero (de naturaleza orgánica) y las laminillas del compuesto (de naturaleza inorgánica).

- III. **Exfoliada:** en este tipo, las partículas pierden su estructura original con las láminas apiladas para pasar a una estructura en la que las laminillas quedan exfoliadas y homogéneamente esparcidas en el polímero.

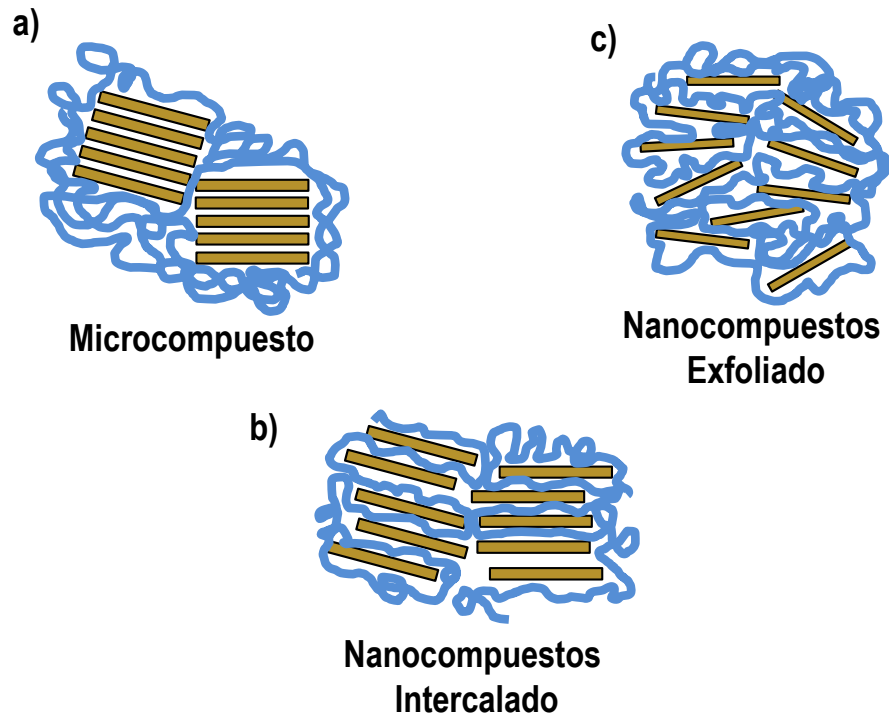


Fig. 16 Tipos de estructuras que se pueden obtener en los compuestos formados por polímeros y partículas laminares. a) Microcompuesto; b) estructura intercalada; c) estructura exfoliada.

Dentro de las estructuras antes mencionadas, que se pueden obtener de la incorporación de arcillas en matrices poliméricas, la estructura ideal que se pretende obtener, es el nanocompuesto exfoliado, ya que esta permite una mayor relación de área de contacto entre las capas de la arcilla, con las cadenas del polímero. En algunos casos, se puede obtener un nanocompuesto híbrido, en el cual se presenta la intercalación y la exfoliación de las capas de la arcilla, coexistiendo las cadenas del polímero y la arcilla.

Entre las diversas técnicas que se pueden utilizar para elucidar la estructura de los nanocompuestos poliméricos a base de partículas laminares esta: la Difracción de Rayos X (DRX) y

la microscopía electrónica de transmisión (TEM), siendo las más aceptadas para evaluar el grado de exfoliación [101].

La difracción de rayos x es utilizada para determinar el orden cristalino, a partir de la intensidad de las señales correspondientes a los planos de difracción de las partículas laminares. Habitualmente se utiliza como referencia la primera difracción que se presenta a un ángulo de 2θ de 7.02° , que corresponde a una distancia entre las capas de $d_{001}=12 \text{ \AA}$. Así, en caso de que la estructura primaria del compuesto laminar no se vea modificada en el polímero, se tendría una *mezclas inmiscibles, denominada microcompuesto*, donde el ángulo de 2θ aparece exactamente en el mismo valor que la arcilla, vea figura 17.

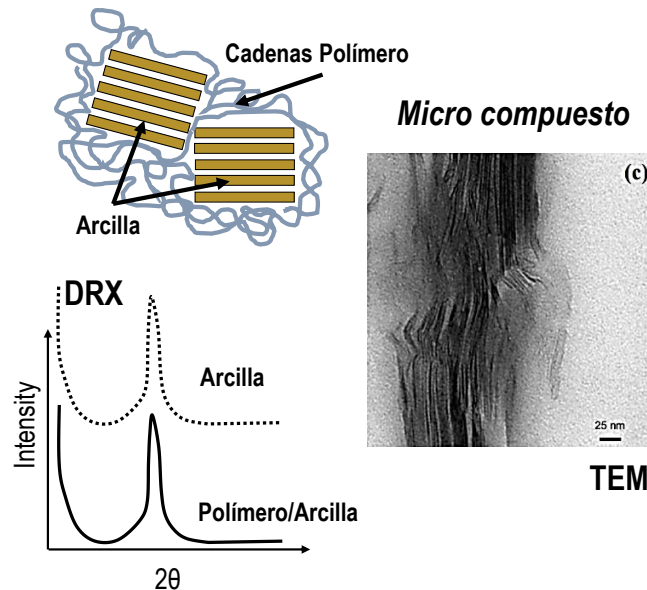


Fig. 17 Microcompuesto Arcilla/Polímero.

En caso de obtenerse una *estructura intercalada*, la señal correspondiente al primer plano de difracción debería aparecer desplazada a ángulos menores, lo cual estaría relacionado con un incremento de la distancia interlaminar como consecuencia de la presencia del polímero en el espacio interlaminar, vea figura 18.

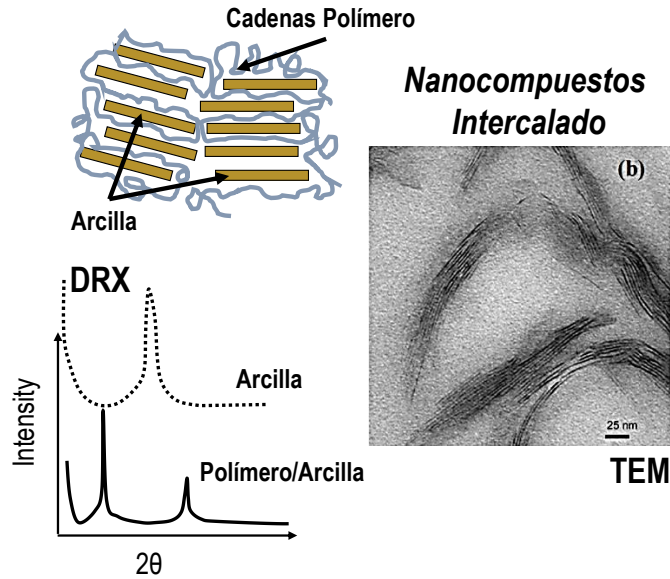


Fig. 18 Nanocompuesto intercalado Arcilla/polímero.

Por último, en caso de que haya *exfoliación* total de las laminillas no deberían apreciarse ninguna de las señales de difracción del compuesto laminar original [102], vea figura 19. Ahora bien, la DRX únicamente puede detectar el ordenamiento periódico de las laminillas, y resulta necesario completar las medidas de DRX con observaciones de TEM, que permitirán observar la distribución de las partículas en la matriz [103].

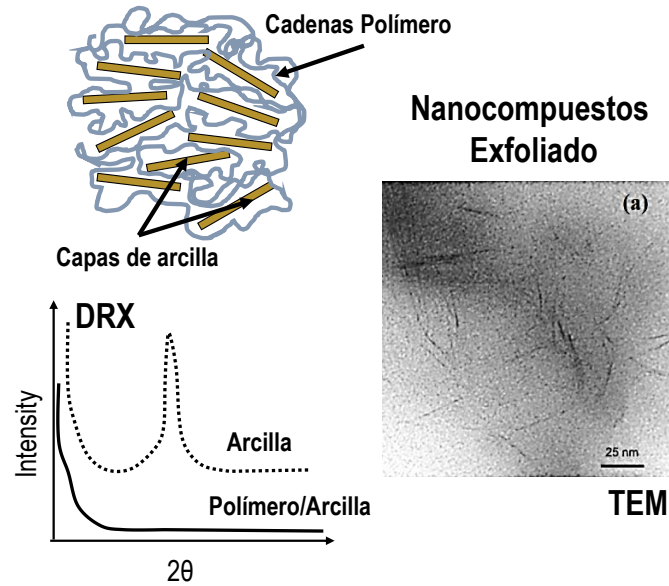


Fig. 19 Nanocompuesto exfoliado, Arcilla/polímero.

1.12 Estado del arte

Dentro de los trabajos reportados con la incorporación de partículas de arcilla que presentan una morfología laminar, se encuentra reportado la obtención de nanocompuestos bajo diferentes métodos y tratamiento de superficie de la nano partículas. En este punto nos centramos en los trabajos enfocados en la obtención de nanocompuestos mediante polimerización en emulsión, con incorporación de arcilla motmorillonita.

El trabajo realizado por *Myoung Whan Noh et al*, reportan la obtención de nanocompuestos de montmorillonita modificada a una matriz de poliestireno, mediante polimerización en emulsión. Los resultados mostrados de difracción de rayos x y espectroscopia infrarroja, muestran que las macromoléculas de poliestireno se encuentran insertadas entra la capas de la arcilla, esto debido al corrimiento del pico de difracción característico de MMT así ángulos de difracción más bajos.

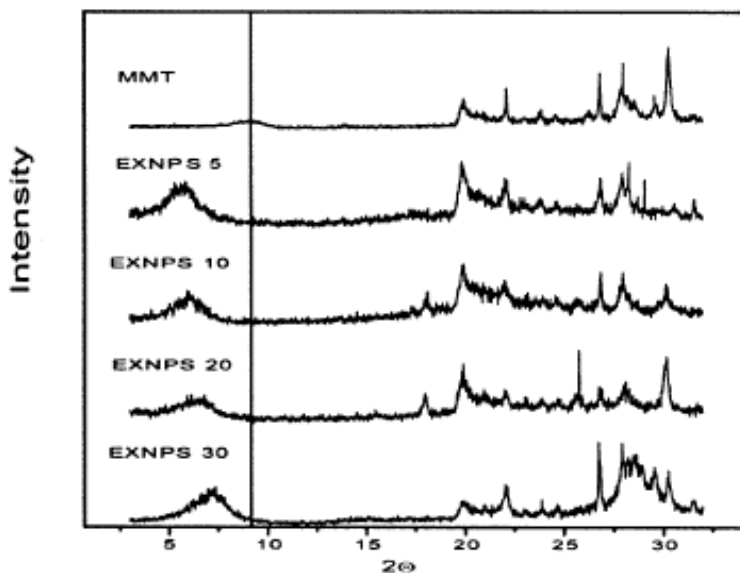


Fig. 20 Patrones de XRD de PS con incorporación de MMT.

Como resultado de esta intercalación, las propiedades térmicas del nanocompuesto medidas mediante calorimetría diferencial de barrido y análisis termogravimétrico, mostradas en el termo gramas indican que la transición vítrea y la temperatura descomposición de los nanocompuestos, se trasladan a la región de temperatura más alta, induciendo una mejora en estas propiedades.

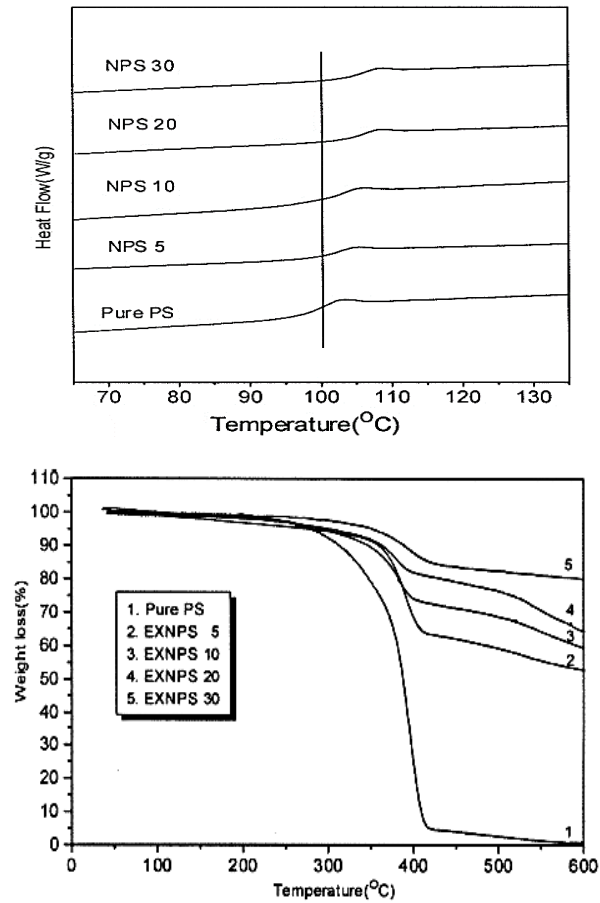


Fig. 21 Termogramas a) DSC y b) TGA de nanocompuestos.

El aumento del módulo de Young de los nanocompuestos obtenidos se atribuye a la intercalación de PS en galerías de arcilla, así como a la dispersión fina de partículas de arcilla en la matriz polimérica [104].

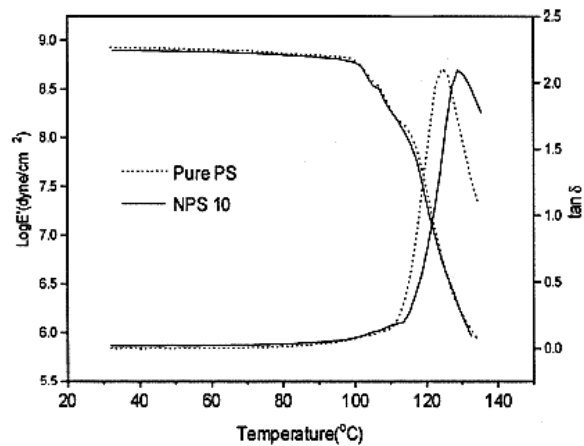


Fig. 22 Curvas de análisis dinámico mecánico para los nanocompuestos.

El trabajo realizado por **Dongyan Wang et al**, se presentan la obtención de nanocompuestos de arcilla montmorillonita en una matriz de metacrilato de metilo y estireno, mediante distintos métodos de preparación como los son: polimerización en masa, solución, suspensión y emulsión, así como en mezclado en fundido. La modificación orgánica de la arcilla, así como el modo de preparación, determina si el material será exfoliado o intercalado. Cuando el tratamiento orgánico que se ha aplicado a una arcilla incorpora un doble enlace polimerizable, aumenta la posibilidad de obtener un nanocompuesto exfoliado. Sin embargo, la técnica de obtención particular que se utiliza tiene un gran efecto sobre el tipo de material que se puede obtener. La polimerización en solución tanto de metacrilato de metilo como de estireno, en presencia de una arcilla que contiene un doble enlace o uno sin dicho doble enlace, produce solo sistemas intercalados.

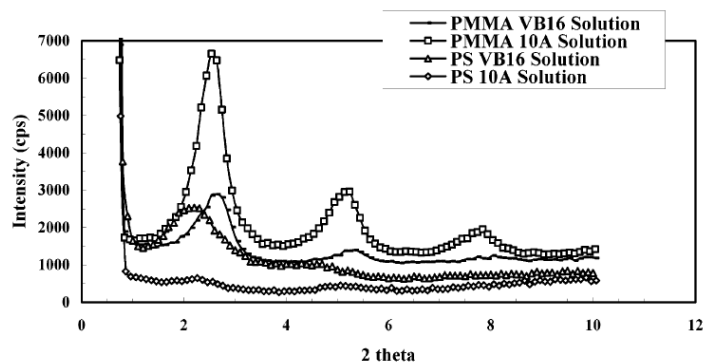


Fig. 23 Comparación de los patrones XRD para nanocompuestos de PS y PMMA preparados por polimerización en solución.

La emulsión, la suspensión y la polimerización en masa pueden producir nanocompuestos exfoliados o intercalados, dependiendo del tratamiento orgánico particular que se haya utilizado, vea se patrones de DRX.

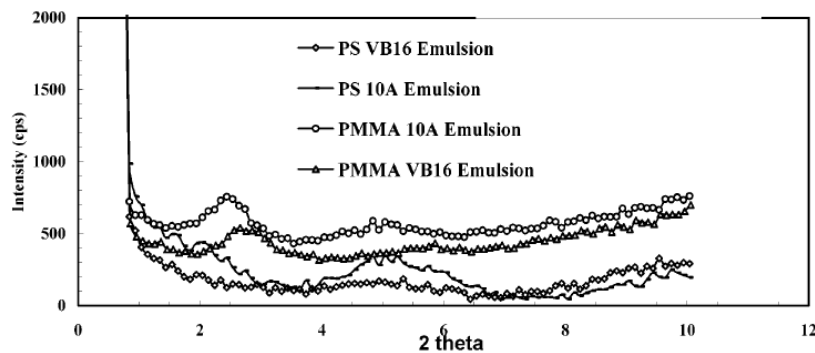


Fig. 24 Comparación de los patrones XRD para nanocompuestos PS y PMMA preparados por polimerización en emulsión.

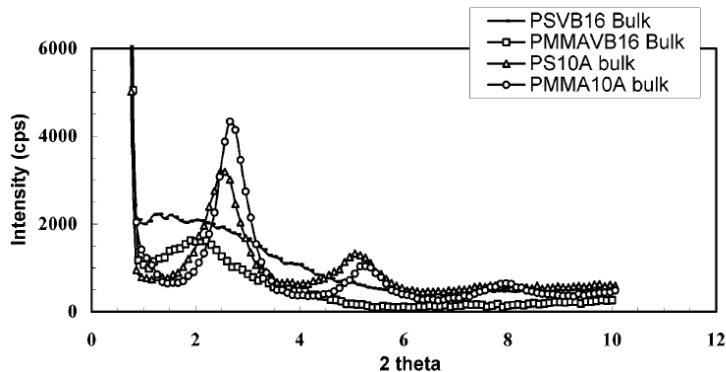


Fig. 25 Comparación de los patrones XRD para PS y PMMA nanocompuestos preparados por polimerización en masa.

Por otro lado la temperatura de inicio de la degradación térmica ni las propiedades mecánicas pueden predecir con precisión de la formación o la naturaleza de los nanocompuestos de PS y PMMA [105].

Por otro lado **H. Naderi-Samani et al**, reportaron el estudio de la preparación de nanocompuestos de poliamida-imida (PAI) / arcilla, utilizando el método de intercalación de soluciones a base de agua. La arcilla utilizada es una organo-montmorillonita (Cloisite 20A, C20A la cual se incorporó en la matriz de resina de poliamida-imida a base de agua. Se obtuvieron películas de nanocompuesto de PAI (WBP) / Cloisite20A (C20A) con un contenido de 1, 3 y 5% en peso de C20A.

Los nanocompuestos fueron caracterizados por espectroscopía por transformada de Fourier (FTIR), difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM) y X dispersivo de energía X de rayos X (EDX). La distribución de C20A en WBP se reveló a través de XRD, FE-SEM y EDX-map.

Los resultados revelan la incorporación al 1% en peso de arcilla se logra exfoliar y a porcentajes de 3 y 5 % en peso se intercala en la matriz de polímero, como lo muestran los resultados de DRX.

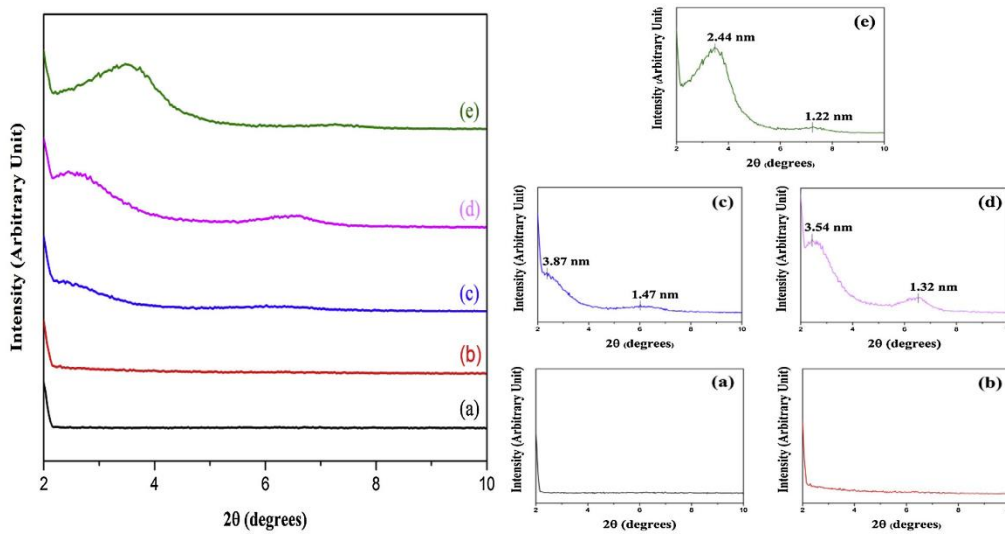


Fig. 26 Patrones de DRX de (a) WBP, (b) 1% en peso de C20A, (c) 3% en peso de C20A, (d) 5% en peso de C20A y (e) C20A.

Por otro lado los resultados de la descomposición térmica y la transparencia óptica de los nanocompuestos WBP / C20A muestran que la adición de C20A en la matriz WBP disminuye las temperaturas de descomposición térmica como se observa en la figura 27.

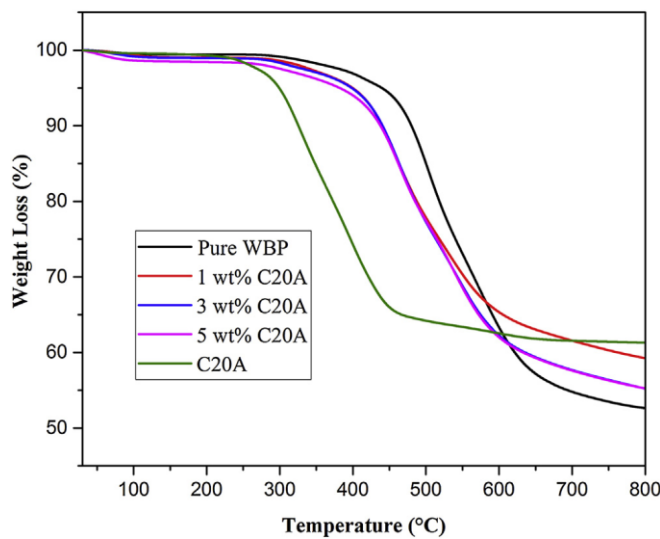


Fig. 27 Termogramas TGA de WBP, C20A y diferentes nanocompuestos WBP / C20A.

La transparencia óptica de los nanocompuestos obtenidos, muestran que la transparencia se ve afectada por la presencia de la arcilla como se observa en la figura 28 [106].

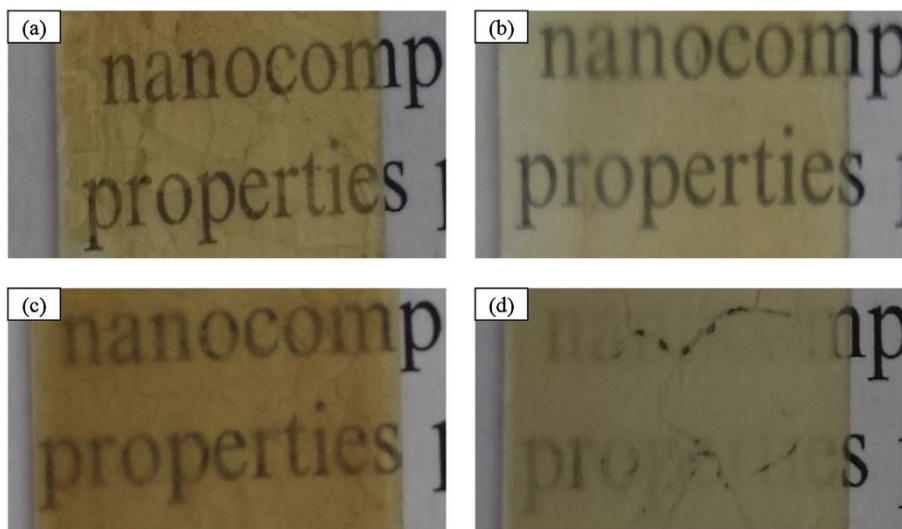


Fig. 28 Fotografía del (a) 1% en peso de C20A, (b) 3% en peso de C20A y (c) 5% en peso de C20A

Sanit Sirapanichart et al, reportan la preparación de compuestos de poli (metacrilato de metilo-acrilato de co-butilo) / montmorillonita modificada con tetrabutilfosfonio (P (MMA-co-BA) / P-MMT) mediante una técnica de mezclado en solución simple. La matriz de P (MMA-co-BA) fue obtenida mediante polimerización en solución en presencia de peróxido de benzoilo (BPO) como iniciador. La superficie de la arcilla fue modificada mediante una reacción de intercambio catiónico por bromuro de tetrabutilfosfonio, la organoarcilla se dispersó en tolueno y se añadió a la solución de P (MMA-co-BA). La mezcla bien dispersa se fundió mediante técnica de cuchilla rascadora para obtener las películas compuestas. El contenido de P-MMT en los compuestos fue variado (es decir, 1, 2, 3 y 6% en peso) para estudiar sus efectos sobre la estabilidad térmica, las propiedades mecánicas y la capacidad de protección contra los rayos UV. La estructura de P-MMT en los compuestos fue investigada por la técnica XRD. Los compuestos que contenían 1 y 2% en peso de P-MMT mostraron que el pico d_{001} se desplazó ligeramente a un nivel inferior de 2θ , lo que indica que la estructura intercalada se produjo principalmente con algunas aglomeraciones de partículas.

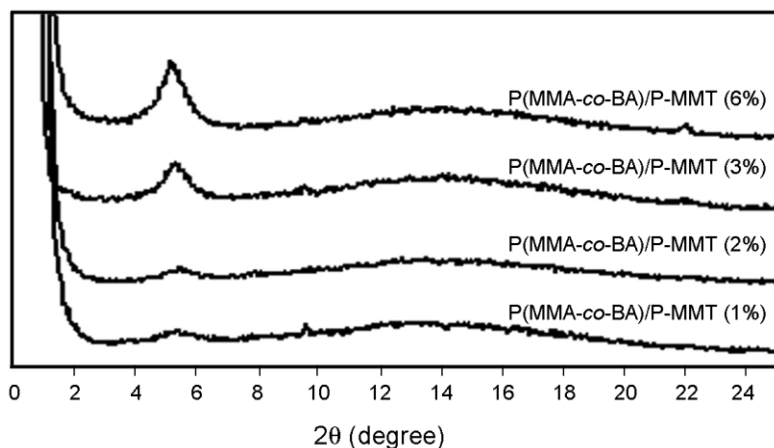


Fig. 29 Patrones XRD de P (MMA-co-BA) / P-MMT compuestos con contenido de P-MMT de 1, 2, 3 y 6% en peso.

La técnica de TEM mostro la estructura intercalada de los compuestos P (MMA-co-BA) / P-MMT 2%.

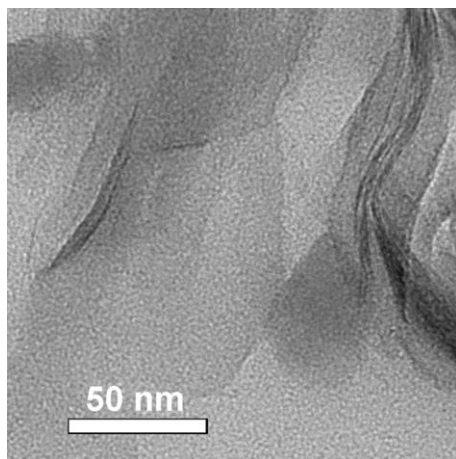


Fig. 30 Micrografía TEM de P (MMA-co-BA) / P-MMT 2% compuesto.

Los resultados de TGA mostraron que la degradación de los compuestos se produjo a temperaturas más altas en comparación con la del polímero puro y el punto de degradación aumentó con el contenido de P-MMT.

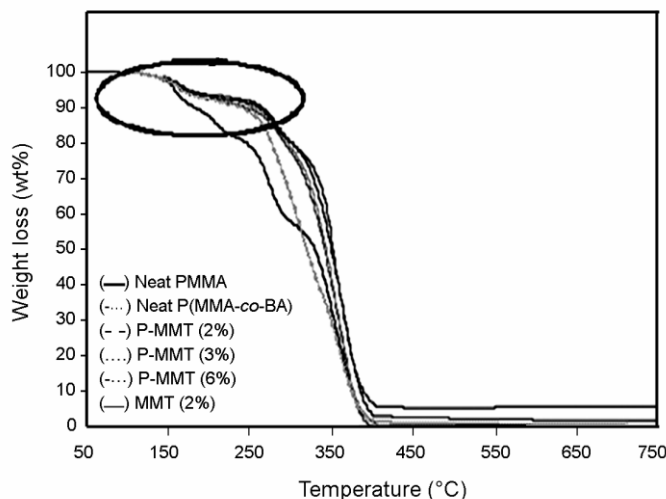


Fig. 31 Curvas TGA de PMMA, P (MMA-co-BA) y compuestos de matriz P (MMA-co-BA) mostrando descomposición a 50-750 ° C.

La resistencia a la tracción y el módulo de Young de los compuestos fueron más altos que los de su copolímero original. Mediante la adición de 1-3% en peso de P-MMT, se pudo ver que cuanto mayor sea la carga de P-MMT, mayor será la resistencia a la tracción y el módulo de Young [107].

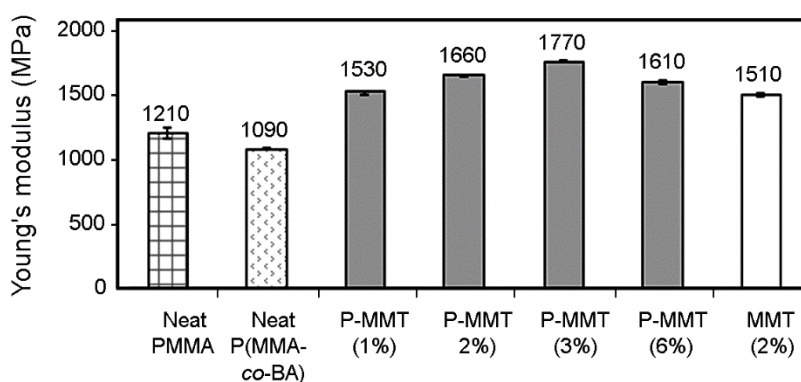


Fig. 32 Propiedades mecánicas de PMMA, P (MMA-co-BA) y películas compuestas de matriz P (MMA-co-BA): módulo de Young.

Sadhan Kumar Modak et al, reportan las obtención de nanocompuestos de arcilla Bentonita en la matriz de poli metacrilato de metilo (PMMA), mediante polimerización en emulsión usando monómero de metacrilato de metilo (MMA) y arcilla Bentonita tratada con carbonato de sodio al 3%. El nanocompuesto perdió su transparencia que normalmente presenta la matriz de PMMA puro. El nanocompuesto se caracterizó por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR),

análisis termogravimétrico (TGA), análisis térmico mecánico dinámico (DMTA) y estudios de tracción. La morfología se investigó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía forzada atómica (AFM) también. La cristalografía se estudió para estimar los cambios en los planos cristalográficos por análisis de difracción de rayos X (DRX). La distribución del tamaño de partícula se comparó entre arcilla Bentonita pura, PMMA puro y el compuesto. Los espectros de FTIR revelan el hecho de que no se forma un nuevo enlace de valencia primario entre la arcilla y el PMMA. La estabilidad térmica del material compuesto se mejora significativamente, como lo indican los estudios TGA y VSP.

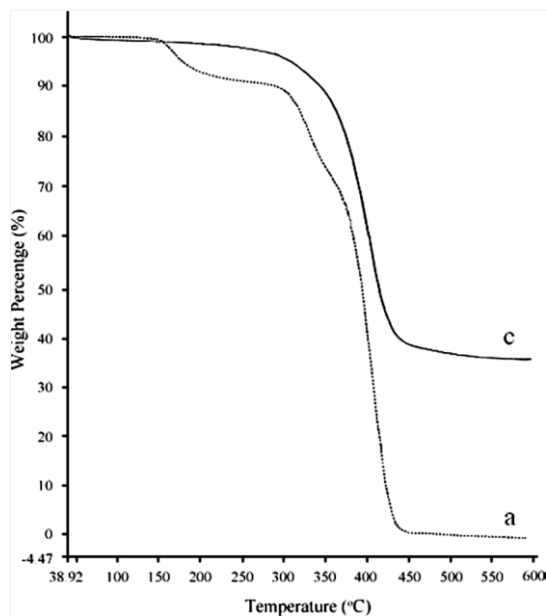


Fig. 33 Análisis comparativo del módulo de almacenamiento versus temperatura para (a) PMMA puro y (c) compuesto de arcilla PMMA-bentonita.

Se registró un aumento sustancial en la temperatura de transición vítrea (T_g) aproximadamente, 108°C del DMTA, ya que tanto el módulo de almacenamiento como los valores de $\tan \delta$ experimentaron inflexión a temperaturas más altas en el caso del material compuesto en comparación con el PMMA prístino.

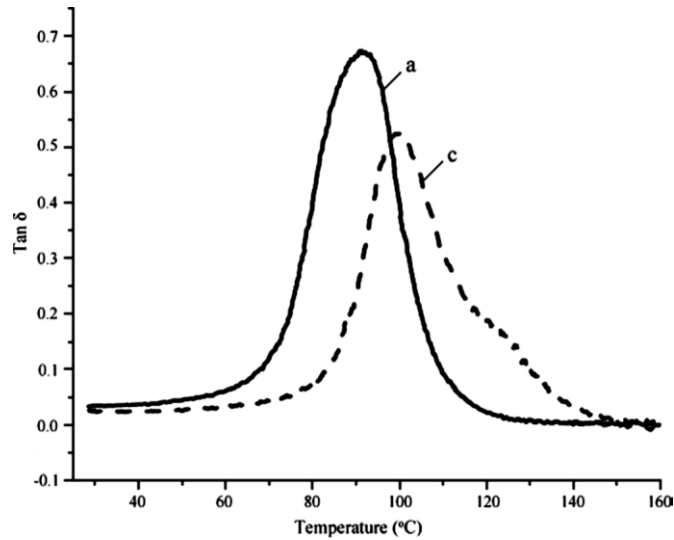


Fig. 34 Análisis comparativo de las eficiencias de amortiguamiento ($\tan d$) en función de la temperatura para el (a) PMMA puro y (c) el compuesto de bentonita PMMA.

El patrón XRD indica un aumento en el espacio basal "d" para el compuesto. La morfología tanto del SEM como del AFM es bastante favorable para la exfoliación bien dispersa. La incorporación de partículas de arcilla activadas a nanoescala en PMMA durante su polimerización in situ a partir de MMA condujo a la formación de nanocompuestos [108].

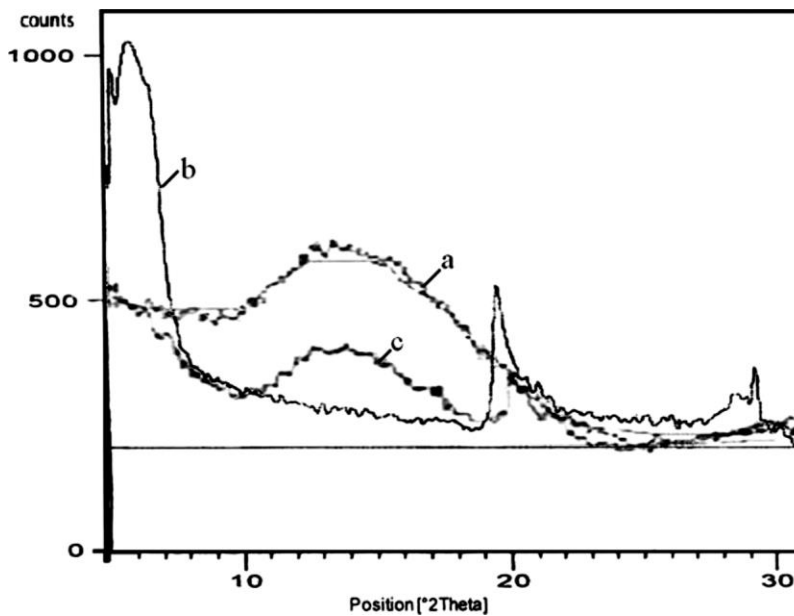


Fig. 35 Estudios de difracción de rayos X de (a) PMMA puro, (b) arcilla de bentonita y (c) compuesto de arcilla PMMA-bentonita.

El trabajo realizado por *Xin Tong et al*, reportan que al incorporar bentonita en la matriz polimérica de poli (acrilato de etilo) (PEA) mediante en polimerizaciones en emulsión in situ, los nanocompuestos muestran transparencia, y una estructura combinada intercalado-exfoliadas.

Con difracción de DRX y microscopía electrónica de transmisión (TEM) muestra que las estructuras de la arcilla se intercaladas y exfoliada con la matriz de polímero, coexistiendo en los nanocompuestos PEA / Bentonita.

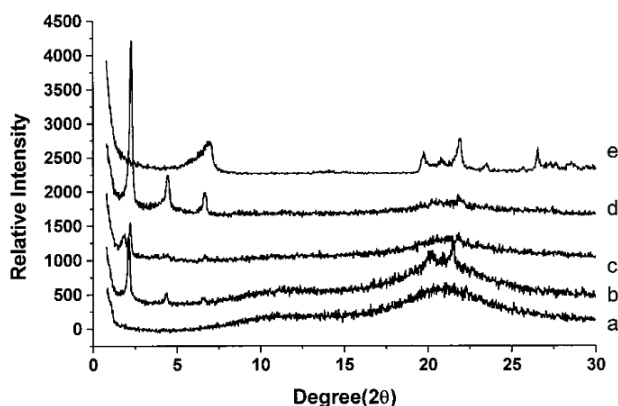


Fig. 37 Patrones de XRD de PEA / arcilla nanocompuestos con diferentes composiciones PEA / arcilla (w / w): (a) 100/0, (b) 98/2, (c) 95/5, (d) 90/10, y (e) 0/100.

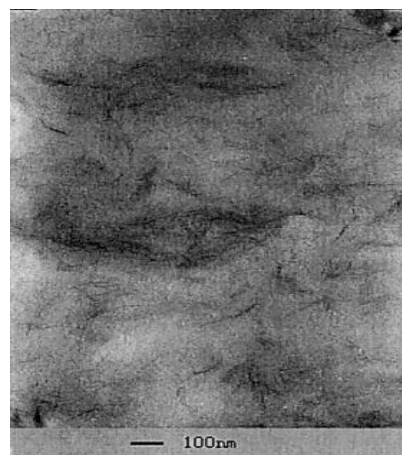


Fig. 36 Imagen de TEM Representante de arcilla exfoliada-intercalada en una matriz de PEA con 95/5 (w / w) PEA / arcilla.

Las propiedades mecánicas muestran que las propiedades PEA fueron mejoradas en gran medida, la resistencia a la tracción y el módulo de Young aumenta de 0,65 y 0,24 a 11,16 y 88,41 MPa, respectivamente. El comportamiento térmico de los nanocompuestos PEA / Bentonita que contienen diferentes cantidades de arcilla se muestran en la Figura 39, se observa que no hay un gran cambio en T_g en los nanocompuestos al variar la cantidad de arcilla.

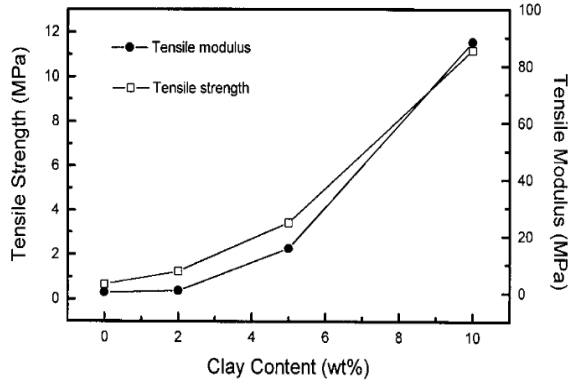


Fig. 38 Dependencia de la resistencia a la tracción y el módulo, vs carga de arcilla

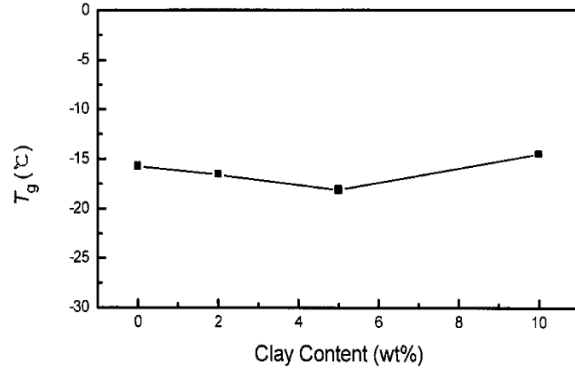


Fig. 39 Dependencia de la T_g de la carga de arcilla, PEA / nanocompuestos de arcilla.

El análisis mecánico dinámico reveló una marcada mejora del módulo de almacenamiento por encima de la temperatura de transición vítrea. Además, debido a la dispersión uniforme de capas de silicato en la matriz de PEA, las propiedades de barrera de los materiales se han mejorado drásticamente [109].

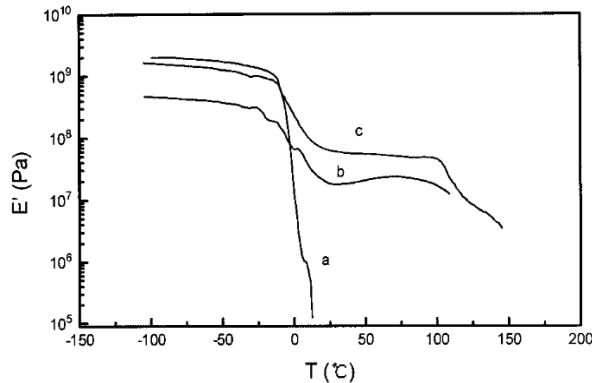


Fig. 40 DMA para los nanocompuestos: (a) PEA, (b) 95 / 5 PEA / arcilla, y (c) 90/10 PEA / arcilla.

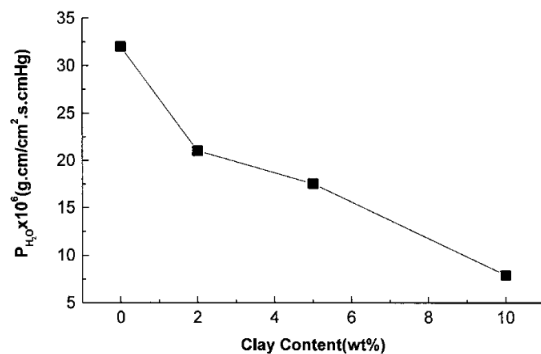


Fig. 41 Dependencia del coeficiente de permeabilidad de H₂O (P_{H₂O}) sobre la carga de arcilla para la PEA / arcilla nanocompuestos.

O. Yilmaz et al, presenta la síntesis de nanocompuestos a base de un terpolímero acrílico (acrilato de butilo-metacrilato de metilo-co-acrilamida) y diversa arcillas de montmorillonita comerciales mediante un método de polimerización en emulsión "in situ". Se usó un sistema emulsionante complejo que contiene dodecil sulfato de sodio (SDS) y un estabilizador polimérico en la polimerización. La concentración mínima de emulsionante necesaria para obtener látex estable dependía del tipo de nanopartículas y fue establecida por varios ensayos. En base a los datos experimentales se obtuvieron y caracterizaron dos grupos de látex estables. El primer grupo de látex nanocompuesto (Grupo A) se obtuvo utilizando un menor contenido de emulsionante e incluyó Cloisita 93A, Cloisita 30B, Nanomer

I.31 PS, Arcillas de Na + Cloisita, mientras que el segundo grupo (Grupo B) tenía un mayor contenido de emulsionante, incluyendo Cloisita 15A, Cloisita Arcillas 20A, Dellite 67G y Nanomer I.44P como se muestran en la figura.

Runs	Monomers	Clay type	wt.% Clay	
A0	BA/MMA/AAm	Without	0	Group A (2 wt.% SDS and 2 wt.% CS)
A93A1	BA/MMA/AAm	Cloisite 93A	1	
A93A2	BA/MMA/AAm	Cloisite 93A	2	
A93A3	BA/MMA/AAm	Cloisite 93A	3	
A30B3	BA/MMA/AAm	Cloisite 30B	3	
ACNa3	BA/MMA/AAm	Cloisite Na ⁺	3	
AI313	BA/MMA/AAm	Nanomer I.31 PS	3	Group B (3.5 wt.% SDS and 3.5 wt.% CS)
B0	BA/MMA/AAm	Without	0	
B15A3	BA/MMA/AAm	Cloisite 15A	3	
B20A3	BA/MMA/AAm	Cloisite 20A	3	
B67G3	BA/MMA/AAm	Dellite 67G	3	
BI443	BA/MMA/AAm	Nanomer I.44 P	3	

Fig. 42 Serie experimental.

Las emulsiones de nanocompuestos se caracterizaron mediante análisis de tamaño de partícula y potencial zeta. La intercalación / exfoliación de las nanopartículas en látex acrílico fue evaluada por XRD y SEM. Las caracterizaciones estructurales de las películas de nanocompuestos fueron realizadas por FTIR, las propiedades mecánicas fueron probadas por DMTA y el comportamiento térmico fue analizado por DSC y TGA.

El potencial zeta y el análisis del tamaño de partícula mostraron que los látex nanocompuestos eran electrostáticamente estables y tenían finos tamaños de partículas que variaban entre 94 y 174 nm con distribuciones estrechas. Los resultados de DMTA indicaron valores de módulo elástico significativamente mejoran para los nanocompuestos, excepto los que contienen las arcillas que tienen una naturaleza relativamente más hidrofílica (C30B, CNa +) vea se figura.

Samples	E' value at 20° (KPa)	T _g value (°C)	Samples	E' value at 20° (KPa)	T _g value (°C)
A0	320	-24	B0	27.3	-26
A93A1	314	-24	B15A3	133	-24
A93A2	694	-24	B20A3	362	-21
A93A3	1730	-23	B67G3	828	-24
A30B3	83	-20	BI443	199	-24
ACNa3	325	-25			
AI313	2680	-27			

Fig. 43 Valores de módulo elástico de los nanocompuestos a temperatura ambiente 20 ° C y valores de T_g de los nanocompuestos.

Las películas de nanocompuestos también exhibieron una mayor estabilidad térmica, vea se figura.

Samples	T _i (°C)	T _m (°C)	T _f (°C)	Remaining mass at 420 °C (wt.%)
A0	320	394	462	4.0
A93A3	316	402	447	4.5
A30B3	332	405	463	9.2
ACNa3	334	405	458	6.6
AI313	333	404	466	6.6
B0	329	399	453	5.0
B15A3	324	402	466	6.5
B20A3	321	403	462	6.4
B67G3	329	404	464	6.2
BI443	326	402	466	5.3

^a T_i = onset temperature, T_m = temperature corresponding to the maximum weight loss rate or peak temperature, T_f = final temperature.

Fig. 44 Características térmicas de los nanocompuestos.

Se concluyó que el tipo de arcilla utilizado en la preparación de nanocompuestos y el contenido de emulsionante en la polimerización en emulsión juegan un papel importante en la determinación de las propiedades de látex y polímero de los nanocompuestos y deben predeterminarse para cada campo de aplicación [110].

Como se ha observado la mayoría de los trabajos reportados en la literatura muestran el uso de compuestos orgánicos, es decir, grupos silanos y agentes de acoplamiento [111, 112], que modifican la superficie de las arcillas aumentando el costo y los tiempos de producción de estos materiales [113-116], un procedimiento alternativo es aplicar un proceso de polimerización en emulsión in situ para la producción de látex acrílico realizado en medio acuoso y conociendo la característica hidrofílica de la arcilla Bentonita [117, 118]. El hinchamiento debido a la absorción de agua del medio de reacción, permite la interacción de la matriz polimérica con las galerías de la arcilla, induciendo nanocompuestos intercalados o exfoliados.

La propuesta de este trabajo es la síntesis de nanocompuestos poliméricos con silicatos en capas (siglas en inglés PLS) mediante el proceso de polimerización en emulsión in situ en medio acuoso, con la incorporación de varias concentraciones de bentonita no tratada superficialmente, y estudiar su efecto sobre las propiedades termo mecánicas en la matriz de copolímero.

Capítulo 2

Objetivos

Dentro del desarrollo del campo de los polímeros existe una amplia variedad de rellenos, que permiten la mejora de las propiedades físico-químicas. Estos nanorellenos son modificados superficialmente con grupos funcionales, para interactuar con la matriz polimérica, esta modificación implica el uso de agentes químicos, los cuales incrementan el costo en la producción de los compuestos. La investigación en curso hace uso de la química verde y el conocimiento de las propiedades del relleno, para la incorporación de nano-arcilla (Bentonita) no tratada en una matriz poliacrílica mediante polimerización emulsión in situ en medio acuoso, para poder determinar el aumento o mejora en propiedades físicas (térmicas y mecánicas) de la matriz poliacrílica, elucidando la relación existente de la estructura-propiedad y su efecto en la dinámica molecular del polímero.

Como objetivos particulares del trabajo de tesis se tienen:

- Determinar las propiedades térmicas, como son: transiciones térmicas de los Nanocompuestos por medio de calorimetría diferencial de barrido (DSC).
- Determinar el grado de hidrofobicidad de los Nanocompuestos por medio de pruebas de ángulo de contacto con gota de agua.
- Establecer el reforzamiento mecánico y determinar el módulo mecánico de Young mediante pruebas de deformación uniaxial a tasa controlada de deformación y temperatura ambiente.
- Determinar la influencia de nanopartículas en el modo de fractura de los Nanocompuestos por Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)
- Estudiar la respuesta del módulo dinámico mecánico y la disipación de energía mecánica como función de la temperatura y frecuencia de deformación de los Nanocompuestos usando Análisis Dinámico Mecánico (DMA).
- Determinar relajamientos mecánicos y sus energías de activación asociadas, utilizando DMA.

Capítulo 3

Métodos de análisis

3.1 Gravimetría

3.1.1 Determinación de Conversión Monomérica

Como ya se mencionó, en el proceso de polimerización no todo el monómero reacciona para formar polímero ya que, por acoplamiento de cadena o por impurezas, siempre queda algo de monómero libre. Se denomina **factor de conversión** a la cantidad de monómero que se convierte en polímero y se expresa en porcentaje. El factor de conversión es fundamental para el desarrollo de las propiedades del material.

Para cada sistema de polimerización, el porcentaje de conversión monomérica, x , como una función de tiempo fue calculado de acuerdo a las siguientes ecuaciones.

$$X = \frac{[M_s - M_q - (F_c * M_h)] * 100}{[F_m M_h]} \quad (1)$$

donde:

$$M_h = M(\text{Dish} + \text{Wet Polymer}) - M(\text{Dish})$$

$$M_s = M(\text{Dish} + \text{Dry Polymer}) - M(\text{Dish})$$

En esta fórmula, M_h es el peso de la muestra líquida, M_s es el peso de la muestra seca, M_q es el peso del inhibidor, F_m es la fracción peso del monómero en la formulación inicial, F_c la fracción peso de los compuestos no volátiles en la formulación inicial.

Las fracciones F_c y F_m se calculan con las siguientes ecuaciones:

$$F_c = \frac{[M_{\text{Tensoactivo}} + M_{\text{Semilla}} + M_{\text{Iniciador}}]}{M_{\text{Total}}} \quad (2)$$

$$F_m = \frac{[M_{\text{Monomero}}]}{M_{\text{Total}}} \quad (3)$$

$$M_{\text{Total}} = M_{\text{Agua}} + M_{\text{Semilla}} + M_{\text{Iniciador}} + M_{\text{Monómero}} + M_{\text{Tensoactivo}} \quad (4)$$

Cabe destacar que el sistema de ecuaciones tomadas para calcular la conversión monomérica se toma de las referencias [119] y [120].

3.1.2. Determinación de Aglomerados.

Se define como aglomerados a las finas partículas de polímero no emulsionado de tamaño apenas palpable y visible en seco. Son generados en el proceso de polimerización y generalmente filtrados.

Así mismo los aglomerados son las masas de polímero solido no emulsionado de cualquier tamaño macroscópico. Son generalmente resultado por secado de la dispersión. Se encuentran asentados en el fondo del recipiente. Son de fácil separación por medio de una rápida filtración de la dispersión. Consideramos el contenido de aglomerados (grumos) en una dispersión, como sólidos indeseados que no forman parte activa en el desempeño de la función prevista del polímero (látex). El procedimiento más simple es el de filtrar la dispersión y determinar (evaporando el agua) gravimétricamente el contenido residual [121] A continuación se detalla el proceso en la figura 45.

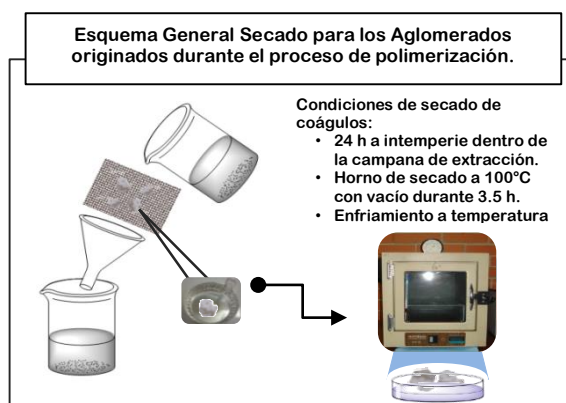


Fig. 45 Esquema que muestra el proceso y condiciones de secado para los aglomerados obtenidos en la polimerización.

Para determinar el contenido de aglomerados se calcula:

$$\text{Contenido de aglomerados en \%} = \frac{\text{Peso del filtrado seco} - \text{Peso del filtrado no seco}}{\text{Peso de la dispersión}} \times 100$$

3.2. Espectroscopia [49,50]

La espectroscopia es una técnica de análisis que se basa en la absorción de radiación por parte de las moléculas. Aunque existen muchos tipos de espectroscopia (tabla 1), las más utilizadas en química orgánica se agrupan en cuatro categorías:

- *Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN)*
- *Espectroscopia de infrarrojo*
- *Espectroscopia de ultravioleta*
- *Espectrometría de masas.*

Las moléculas orgánicas absorben la radiación electromagnética en paquetes discretos de energía, o cuantos. La absorción se produce solamente cuando la radiación que incide sobre la sustancia proporciona el cuanto de energía adecuado. La absorción de energía provoca algún tipo de “movimiento” electrónico o mecánico en la molécula, proceso que se denomina **excitación**.

Tabla. 1 Información que se puede obtener de las técnicas espectroscópicas.

Técnica espectroscópica	Información obtenida
Rayos X	Estructura total de la molécula, incluida la estereoquímica de la misma a partir de las posiciones relativas de los átomos.
Ultravioleta visible	Existencia de cromóforos y/o conjugación en la molécula a partir de las absorciones observadas.
Infrarrojo	Grupos funcionales a partir de las absorciones observadas.
Espectrometría de masas	Formula molecular y subestructuras a partir de los iones observados.
Resonancia Magnética Nuclear	Grupos funcionales, subestructuras, conectividades, estereoquímica, etc... a partir de datos de desplazamiento químico, áreas de picos y constantes de acoplamiento observadas.

La energía radiante presenta características ondulatorias. Las radiaciones aparentemente tan distintas tienen en común ser radiaciones electromagnéticas, y son ondas que viajan a la velocidad de la luz, solamente difieren unas de otras en su frecuencia o longitud de onda.

La **frecuencia de una onda** es el número de ciclos ondulatorios que pasan por un punto fijo en un segundo. La frecuencia, representada por la letra griega ν (nu) se mide generalmente en hertzios.

La **longitud de onda** es la distancia entre dos crestas (o dos valles) de una onda de la energía radiante. La longitud de onda se representa por la letra griega λ (lambda). Expresada generalmente en Angstroms (Å) o en nanómetros (nm), permite la clasificación de las radiaciones electromagnéticas en zonas o sectores característicos (radiación visible, rayos X, rayos U.V., rayos I.R. etc.).

La longitud de onda es inversamente proporcional a la frecuencia (estado vibracional), por lo tanto, a medida que la longitud de onda disminuye, aumenta la frecuencia y viceversa. Se relacionan mediante la siguiente ecuación:

$$\lambda \cdot \nu = c \Rightarrow \lambda = \frac{c}{\nu}$$

Otra forma de describir la frecuencia de la radiación electromagnética es **el número de onda**, muy utilizado en la **espectroscopia de infrarrojo**. El número de onda es una propiedad inversamente proporcional a la longitud de onda, y tiene unidades de radianes por metro. El número de onda es la analogía espacial de la velocidad angular. La transformada de Fourier en el dominio del tiempo resulta en una función en el dominio de la frecuencia; mientras que si se la aplica en el dominio espacial (los datos como una función de la posición) resulta en una función dependiente del número de onda. La definición exacta del número de onda depende del campo en estudio, pero el caso más común es:

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

donde k es el número de onda y λ es la longitud de onda en el medio.

Esta unidad se refiere al número de ondas que hay en 1 cm:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

Las ondas electromagnéticas viajan como fotones que son paquetes de energía sin masa. La energía de un fotón es directamente proporcional a su frecuencia e inversamente proporcional a su longitud de onda. Su energía viene dada por la siguiente expresión:

$$E = h \cdot \nu$$

donde h es la constante de Planck.

Bajo ciertas condiciones cuando una molécula colisiona con un fotón puede absorber la energía de éste, produciéndose un aumento de la energía de la molécula en una cantidad igual a la energía del fotón.

Se denomina **espectro electromagnético** (figura 46) a la distribución energética del conjunto de las ondas electromagnéticas o, más concretamente, a la radiación electromagnética que emite (espectro de emisión) o absorbe (espectro de absorción) una sustancia. Dicha radiación sirve para identificar la sustancia de manera análoga a una huella dactilar.

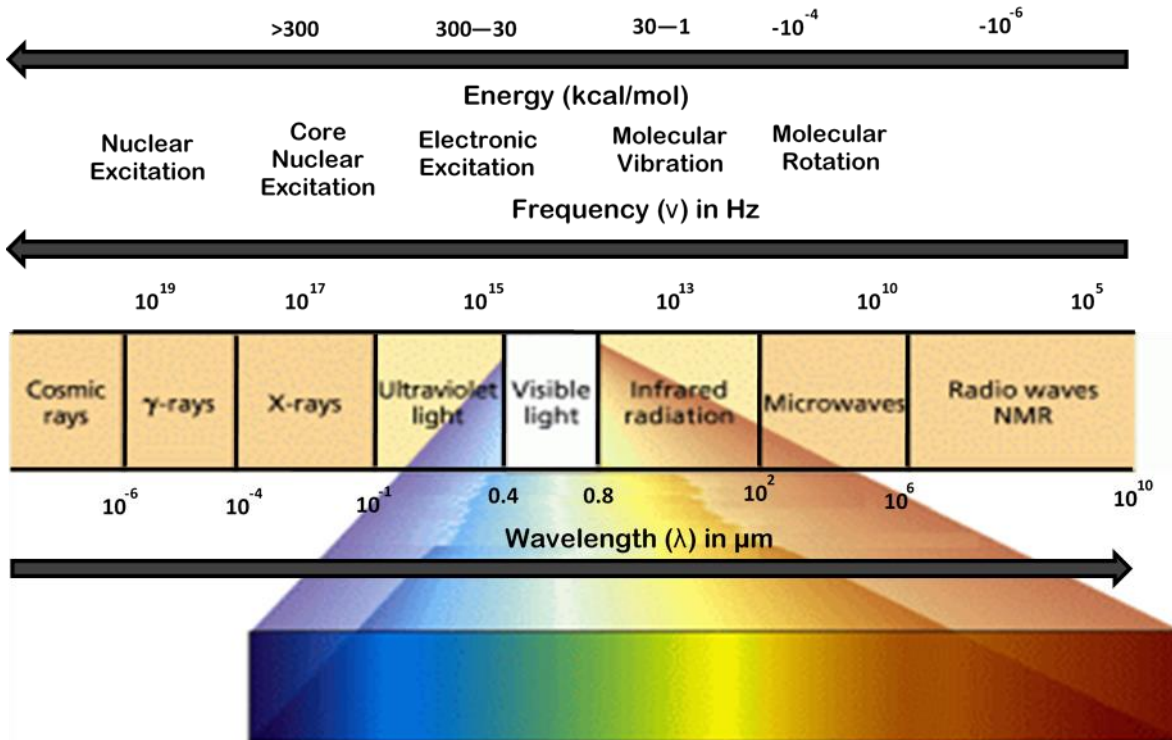


Fig. 46 Espectro electromagnético.

Los espectros se pueden observar mediante espectroscopios que, además de permitir observar el espectro, permiten realizar medidas sobre éste, como la longitud de onda o la frecuencia de la radiación.

Van desde las de menor longitud de onda, como son los rayos cósmicos, los rayos gamma y los rayos X, pasando por la luz ultravioleta, la luz visible y los rayos infrarrojos, hasta las ondas electromagnéticas de mayor longitud de onda, como son las ondas de radio. En cualquier caso, cada una de las categorías es de ondas de variación de campo electromagnético. La tabla 2 muestra el espectro electromagnético, con sus longitudes de onda, frecuencias y energías de fotón:

Las energías en el rango ultravioleta-visible excitan los electrones a niveles de energía superiores dentro de las moléculas. Las energías infrarrojas provocan las vibraciones moleculares y las energías de microondas provocan las rotaciones. Las frecuencias de onda de radio provocan transiciones en el espín nuclear, que son las que se observan en la espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN).

Tabla. 2 Información de frecuencia, la longitud de onda y la energía de las diferentes partes del espectro electromagnético.

Regiones	Longitud de onda (λ)	Energía Kcal/mol	Efecto
Rayos X (0.5 - 10 Å)	$10^{-8} - 10^{-7}$ cm		Ionización de las moléculas
Ultravioleta cercano (185 - 400 m μ)	$10^{-5} - 10^{-4}$ cm	300	Transición electrónica
Ultravioleta visible (400 - 800 m μ)	10^{-4} cm	200 - 100	Transición electrónica
Infrarrojo cercano (12500 - 4000 cm $^{-1}$)	$10^{-4} - 10^{-3}$ cm	30 - 3	Excitación vibracional
Infrarrojo (4000 - 300 cm $^{-1}$)	$10^{-3} - 10^{-2}$ cm	3 - 0.3	Excitación vibracional
Microondas (1mm - 10 cm)	$10^{-1} - 10$ cm	0.03 - 0.003	Rotación de los enlaces
Radiofrecuencias (< 300 Mc/s)‡	$10^2 - 10^3$ cm		Transiciones de spin electrónico o nuclear de los átomos

‡ Megaciclos por segundo

Los compuestos pueden absorber energía radiante pasando de un estado energético a otro superior. Si registramos la cantidad de energía que absorbe un compuesto en función de la longitud de onda tenemos la **espectroscopia**.

Los espectrómetros son los instrumentos que registran la absorción de la radiación. Un espectrómetro posee una fuente de radiación electromagnética de frecuencia adecuada a la región de estudio. El aparato está diseñado para permitir el paso de radiación de una longitud específica a través de la muestra. La frecuencia de la radiación incidente cambia constantemente, y su intensidad relativa con respecto al haz de referencia se mide en un detector y se registra sobre un papel. En ausencia de absorción, el registro es una línea recta o línea base. Sin embargo, cuando la muestra absorbe la radiación incidente, el cambio de intensidad se registra en forma de **señal**, o desviación de la **línea base**. El gráfico resultante es el **espectro** de la muestra.

3.2.1 Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

La radiación infrarroja, radiación térmica o radiación IR es un tipo de radiación electromagnética de mayor longitud de onda que la luz visible, pero menor que la de las microondas. Consecuentemente, tiene menor frecuencia que la luz visible y mayor que las microondas. Su rango de longitudes de onda va desde unos 700 nanómetros hasta 1 milímetro. La radiación infrarroja es emitida por cualquier cuerpo cuya temperatura sea mayor que 0 Kelvin, es decir, -273°Celsius.

El principio fundamental de la espectroscopia infrarroja es que absorbe radiación infrarroja cuando coinciden la energía radiante y la frecuencia de un movimiento molecular específico. Los átomos no se encuentran estáticos dentro de una molécula, sino que están en movimiento constante unos respecto a otros vibrando en torno a los enlaces que los unen a frecuencias constantes.

Las aplicaciones de la espectrometría en el infrarrojo se dividen en tres categorías relacionadas con las tres regiones espectrales del infrarrojo, tabla 3.

- **Infrarrojo cercano:** (14000-4000 cm^{-1}) puede excitar *sobretonos* o vibraciones *armónicas*.
- **Infrarrojo medio:** (aproximadamente 4000-400 cm^{-1}) puede ser usado para estudiar las vibraciones fundamentales y la estructura *rotacional vibracional*.
- **Infrarrojo lejano:** (aproximadamente 400-10 cm^{-1}) se encuentra adyacente a la región de microondas, posee una baja energía y puede ser usado en espectroscopia rotacional.

Tabla. 3 Información de frecuencia, la longitud de onda y la energía de las diferentes partes del espectro electromagnético.

Región	Intervalo de λ (μm) Longitud de onda	Intervalo de $\bar{\nu}$ (cm^{-1}) Número de onda	Intervalo de ν (Hz) Frecuencias
Cercano	0.78 a 2.5	12800 a 4000	3.8×10^{14} a 1.2×10^{14}
Medio	2.5 a 50	4000 a 200	1.2×10^{14} a 6.0×10^{12}
Lejano	50 a 1000	200 a 10	6.0×10^{12} a 3.0×10^{11}
La más utilizada	2.5 a 15	4000 a 670	1.2×10^{14} a 2.0×10^{13}

La región más utilizada es la de infrarrojo medio; en ella para los análisis cualitativos y cuantitativos, se emplean los espectros de absorción, reflexión y emisión.

Todas las moléculas tienen cierta cantidad de energía distribuida en toda su estructura, lo cual causa que los enlaces se estiren y tuerzan, los átomos oscilen y ocurran otros tipos de vibraciones.

La cantidad de energía que una molécula contiene no varía de manera continua, sino que está cuantizada. Es decir, una molécula puede alargarse, doblarse o vibrar solo a frecuencias específicas correspondientes a niveles de energía específicos.

Cuando una molécula absorbe radiación infrarroja, la vibración molecular con frecuencia igual a la de la luz aumenta e intensidad. Dado que cada frecuencia de la luz absorbida por la molécula corresponde a la vibración de un enlace específico, puede verse que tipos de vibraciones moleculares presenta una muestra determinando su espectro de infrarrojo. Trabajando de manera retrospectiva e

interpretando este espectro es posible determinar qué tipos de enlaces (grupos funcionales) están presentes en la molécula.

La interpretación completa de un espectro de infrarrojo es difícil, en virtud de que la mayoría de las moléculas orgánicas son tan grandes que existen decenas o cientos de posibles movimientos de estiramiento y flexión de enlaces; por tanto un espectro de infrarrojo contiene ciento o docenas de absorciones. En cierto sentido esta complejidad es valiosa, puesto que dicho espectro sirve como huella dactilar única de un compuesto específico.

Sin embargo, no es necesario interpretar por completo un espectro de infrarrojo para obtener información útil sobre la estructura. La mayoría de los grupos funcionales provocan absorciones características en el infrarrojo que cambian poco de un compuesto a otro.

1. La región de 4000 a 2500 cm^{-1} corresponden debidas a los movimientos de estiramiento de los enlaces sencillos N-H, C-H y O-H.
2. En la región de 2500 a 2000 cm^{-1} ocurre el estiramiento del triple, tanto de nitrilos como de los alquinos.
3. En la región 2000 a 1500 cm^{-1} absorben los dobles enlaces de todo tipo.
4. La zona por debajo de los 1500 cm^{-1} es la región de huellas dactilares en el intervalo del infrarrojo.

3.2.2. Movimientos vibracionales.

Si la molécula es biatómica, tal y como se muestra en la figura anterior (HCl), sólo existe un modo vibracional de tensión pero si la molécula está constituida por más de dos átomos puede haber dos modos vibracionales de tensión, si se tiene en cuenta las posiciones relativas de dos átomos unidos a un tercero. Por ejemplo, en el grupo metileno (-CH₂-) del propano (CH₃CH₂CH₃) los dos enlaces C-H del metileno pueden alargarse o contraerse de manera simétrica o no simétrica:

- **Tensión simétrica:** Este modo de vibración tiene lugar cuando los dos enlaces C-H del metileno central del propano se contraen o se alargan simultáneamente, ver figura 47 a.
- **Tensión asimétrica:** Esta forma de vibración ocurre cuando uno de los dos enlaces C-H del metileno central del propano se contrae mientras que el otro se alarga, ver figura 47 b.

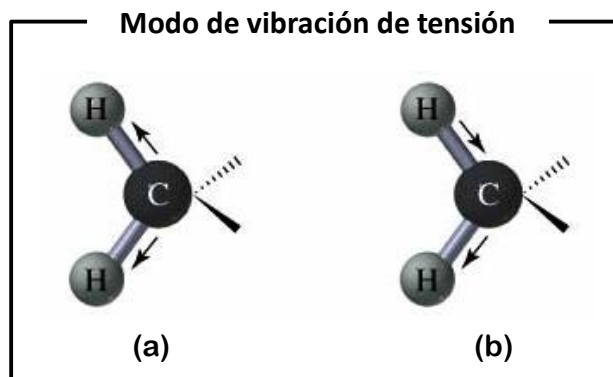


Fig. 47 Movimientos vibracionales de tensión a) Simétrico y b) Asimétrico.

Además del estiramiento y compresión del enlace hay otros modos vibracionales como el que provoca un cambio en el ángulo de enlace (**flexión**). Esta flexión del enlace modifica las posiciones relativas de dos átomos unidos a un tercero.

Por ejemplo, en el grupo metileno ($-\text{CH}_2-$) del propano ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$) los dos átomos de hidrógeno se acercan y se alejan uno de otro, provocando una disminución o un aumento del ángulo de enlace H-C-H del grupo metileno. Según sea el movimiento de dos átomos respecto a un tercero siempre que haya cambio del ángulo de enlace pueden existir hasta cuatro modos vibracionales de flexión:

Si la flexión tiene lugar manteniendo los tres átomos implicados en un mismo plano:

- **Flexión simétrica en el plano (“scissors”)**: En este modo de vibración el ángulo de enlace aumenta y disminuye porque los dos átomos de los extremos se acercan o se alejan entre ellos. Este acercamiento-alejamiento se da en el mismo plano formado por los tres átomos. Este tipo de movimiento se asemeja a la de las tijeras cuando se abren y se cierran, ver figura 48a.
- **Flexión asimétrica en el plano (“rock”)**: En esta vibración el ángulo de enlace aumenta y disminuye porque el átomo central se acerca a uno de los dos extremos y por tanto se aleja del otro, manteniéndose siempre los tres átomos en el mismo plano, Su denominación *rock* viene de la similitud entre este movimiento vibracional y el movimiento de una pareja bailando *rock-and-roll*, ver figura 48 b.

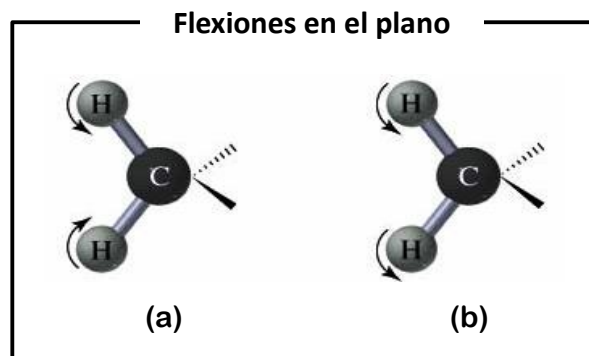


Fig. 48 Flexiones en el plano a) Simétrica (“scissors”), b) Asimétrica (“rock”).

Hay dos tipos de vibración si la flexión coloca a los tres átomos implicados fuera del plano original común:

- **Flexión simétrica fuera del plano (“twist”)**: el ángulo de enlace aumenta y disminuye porque los dos átomos de los extremos se acercan o se alejan entre ellos, ver figura 49a.
- Este acercamiento-alejamiento se da fuera del plano formado por los tres átomos.
- **Flexión asimétrica fuera del plano (“wag”)**: el ángulo de enlace aumenta y disminuye porque el átomo central se acerca a uno de los dos extremos y por tanto se aleja del otro. Este movimiento del átomo central se da fuera del plano formado por los tres átomos implicados, ver figura 4.9b.

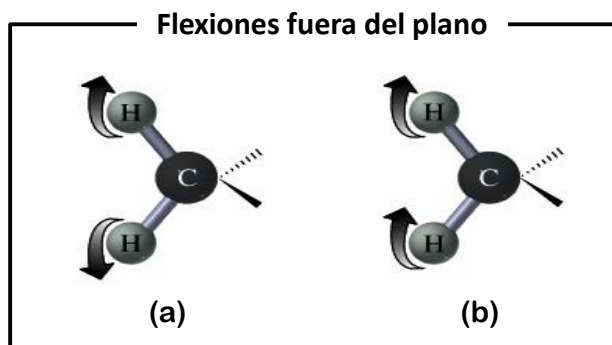


Fig. 49 Flexiones fuera del plano a) Simétrica (“twist”) y b) Asimétrica (“wag”).

Aunque se acaba de explicar el movimiento vibracional de los enlaces por comparación con el movimiento de un muelle hay que tener en cuenta que la similitud no es del todo exacta. En un muelle las dos masas pueden vibrar a cualquier frecuencia y amplitud mientras que las vibraciones de las moléculas están cuantizadas, es decir, los átomos pueden vibrar sólo a frecuencias específicas conocidas como estados de vibración.

Una molécula absorbe luz infrarroja sólo cuando la energía de los fotones es muy cercana a la diferencia de energía entre un estado vibracional y el que le sigue en sentido ascendente. La inmensa mayoría de las moléculas existen en el estado de más baja energía y la absorción de luz, que origina un espectro en el infrarrojo, es consecuencia de la elevación de las moléculas al estado más alto siguiente. La absorción de luz infrarroja por parte de una molécula requiere que el enlace que va a vibrar tenga un momento dipolar para que vibre a una frecuencia más alta. La intensidad de la absorción de radiación infrarroja tiene relación directa con la magnitud del momento dipolar de manera que cuanto mayor es el momento dipolar más intensa es la absorción. Por ejemplo, la absorción infrarroja de los enlaces O-H es más intensa que la de los enlaces C-H porque los enlaces O-H son más polares.

3.3 Análisis Térmico [124,125]

El análisis térmico abarca el grupo de técnicas en las que se mide una propiedad física de un sistema (sustancia o un material) en función de la temperatura mientras se le somete a un programa de temperatura controlado. Se pueden distinguir más de una docena de métodos térmicos que difieren en las propiedades medidas y en los programas de temperatura. Estos métodos encuentran una amplia aplicación tanto en el control de calidad como en investigación de productos farmacéuticos, arcillas y minerales, metales y aleaciones, polímeros y plásticos. Los efectos del calor sobre los materiales pueden ser varios y producir cambios en muchas de sus propiedades.

En el análisis térmico, los cambios de peso configuran la base de la termogravimetría (TG), mientras que la medida de los cambios de energía constituye la base del análisis térmico diferencial (DTA) y de la calorimetría diferencial de barrido (DSC). Así por ejemplo, la termogravimetría nos dice cuándo una muestra pierde o gana peso y cuánto, mientras que el DTA y el DSC nos dice si una reacción o cambio físico es endotérmico o exotérmico, y a menudo es capaz de medir la variación de calor. Estas técnicas se pueden aplicar al estudio de casi cualquier sustancia; sin embargo, existen otra serie de propiedades que también pueden ser medidas aunque las técnicas a las que dan lugar sean de aplicación más limitada. Por ejemplo, el análisis termomecánico (TMA), mide los cambios en las dimensiones de un material en función de la temperatura. La termo-optometría estudia la variación de alguna propiedad óptica de una muestra durante el tratamiento térmico. Cuando la conductividad eléctrica se estudia en función de la temperatura, la técnica se denomina análisis electrotérmico y se utiliza ampliamente en el estudio de semiconductores y polímeros. La medida de la permitividad

eléctrica (constante dieléctrica) en función de la temperatura es la base de las medidas de relajación dieléctrica. La variación de las propiedades magnéticas de un material con la temperatura, se puede estudiar por medio de la termomagnetometría. El análisis termo-mecano-dinámico es la técnica térmica analítica más sensible para detectar transiciones asociadas al movimiento en las cadenas de los polímeros.

3.3.1. DSC (Differential Scanning Calorimetry, Calorimetría Diferencial de Barrido)

Si una sustancia se calienta lentamente a presión constante de tal manera que la tasa de suministro de energía Q es dQ/dt y la tasa de aumento de temperatura T es dT/dt el calor específico de la sustancia a presión constante C_p es:

$$C_p = \frac{dQ}{dT} = \frac{\frac{dQ}{dt}}{\frac{dT}{dt}}$$

De aquí se deduce que si dT/dt se mantiene constante e igual a a y dQ/dt es graficado contra T , el gráfico mostrará el valor de aC_p en función de T .

Esto, sin embargo, será cierto sólo a condición de que no haya transiciones de fase de primer orden como la fusión, en el rango de temperatura digitalizada. Si se presenta dicha transición, se requerirá energía para cambiar la fase sin que ocurra algún tipo de cambio de temperatura, de modo que, para la constante dT/dt , el valor de dQ/dt tendría que ser infinito. En la siguiente figura 50a se representa esto, donde C_p se ha considerado constante en cada lado de la transición, con valores ligeramente diferentes de los 2 lados.

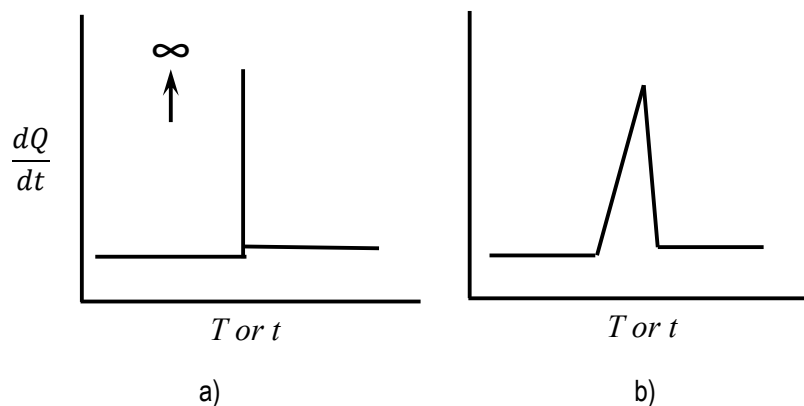


Fig. 50 Tasa de suministro de energía dQ/dt graficado contra T o tiempo para una sustancia que sufre una transición de primer orden: (a) gráfica teórica para una sustancia calentada indirectamente con una resistencia térmica entre la muestra y el soporte cuya temperatura cambia con una tasa dT/dt .

En realidad, lo mejor que se puede hacer experimentalmente es poner la muestra en un soporte y medir la temperatura del soporte, en lugar de la muestra. Esto presenta dos efectos; el primero, que el soporte tendrá su propia capacidad calorífica, lo cual debe ser permitido para deducir el calor específico de la muestra; y en segundo lugar, que el calor es debe ser transferido del soporte a la muestra, de manera que habrá un retraso entre la temperatura promedio de la muestra y la temperatura del soporte.

Ahora, es posible aumentar la temperatura del soporte a una tasa constante, incluso cuando la muestra sufre una transición de primer orden. Una vez que la transición se completa, dQ/dt se convierte en una proporcional del nuevo calor específico de la muestra, asumiendo que la capacidad calorífica del soporte ha sido permitida para esto. El gráfico de dQ/dt contra T durante una transición de primer orden por lo tanto aparecerá como se muestra esquemáticamente en la figura 50 b, debido a los cambios uniformes de T con el tiempo, el área bajo la curva de dQ/dt contra T para cualquier rango de temperatura es proporcional a la energía total suministrada en el tiempo correspondiente. Con esto, se deduce que este experimento simple puede proveer los valores de 3 cantidades importantes:

1. La dependencia de la temperatura del calor específico C_p .
2. La temperatura de cualquier transición de primer orden y,
3. El cambio de entalpía durante la transición.

Sistema

En la práctica, la muestra es colocada dentro de un "pan" (charolita), el cual es colocado dentro del block para el soporte de muestra. Un pan vacío es colocado en el block para el soporte de referencia. Es instrumento permite que la temperatura entre los dos soportes cambie a una tasa constante $dT/dt = T$, mientras los dos soportes se mantienen idealmente a la misma temperatura por un loop de retroalimentación, figura 51.

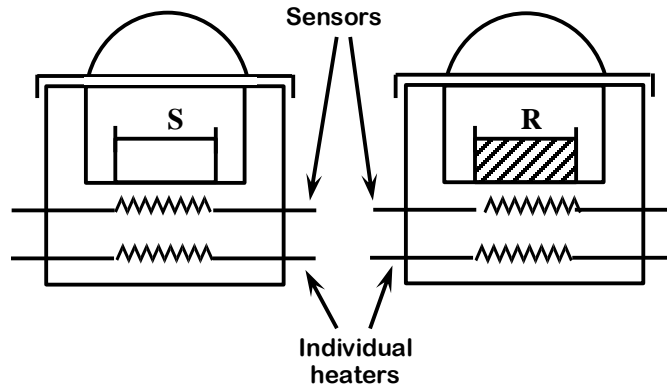


Fig. 51 Representación esquemática de un aparato de DSC. S es el pan de muestra y R el pan de referencia. Los sensores son termómetros de resistencia de platino. Por razones técnicas, se mantiene una pequeña diferencia constante de temperatura entre los blocks de muestra y referencia.

Se debe suministrar energía extra Q al soporte de la muestra a una tasa dQ/dt para mantener la misma temperatura que la del soporte de referencia, esta temperatura es registrada por el instrumento y graficada contra cualquiera, temperatura o tiempo. Generalmente es posible asumir que fuera de cualquier transición en la muestra, la muestra y el pan de ésta se encuentran a la misma temperatura y, que los pan de muestra y referencia son idénticos. Después, se deduce que $dQ/dt = mC_p$, donde m es la masa de la muestra y C_p es el calor específico por unidad de masa.

Cuando la muestra pasa a través de una transición de primer orden, tal como la fusión, se debe suministrar calor a la muestra para que su temperatura no cambie hasta que la transición se complete. Debido a que los experimentos son diseñados usualmente a presión atmosférica, éste calor es la entalpía de transición, ΔH . A causa de que la temperatura del soporte de muestra cambia a una tasa constante, debe haber una diferencia en la temperatura, ΔT , entre la muestra y el soporte y, la tasa de transferencia de energía dQ/dt a la muestra por lo tanto debe ser igual a $k\Delta T$, donde k es la conductancia térmica entre el soporte de la muestra y la muestra. Durante la transición, ΔT incrementa uniformemente con el tiempo a la tasa T , y debido a que la temperatura de la muestra permanece constante, entonces:

$$\frac{dQ}{dt} = k\Delta T = kT(t - t_0) + \frac{dQ}{dt \rightarrow t_0}$$

Donde la transición comienza al tiempo t_0 . La tasa de transferencia de energía a la muestra, dQ/dt , varía entonces linealmente con el tiempo, como se muestra en la figura 50 b. El gráfico se obtiene solo

de una sustancia pura con un punto de fusión definido; tal sustancia es 99.999% indio puro, el cual es utilizado a menudo como estándar en DSC. Usando indio en vez de la muestra, se permite conocer kT y por lo tanto k puede ser determinada. Cuando se utiliza una sustancia menos pura, o un polímero con un rango de diferentes temperatura de fusión y cristalización, se obtiene un pico mucho más redondeado, y después se considera que la temperatura de fusión principal está dada al trazar una línea desde el punto máximo del pico hasta el punto medio en la línea base, como se muestra en la figura 4.9.

La figura 52 también ilustra otras dos características del diagrama de DSC, que se nota a menudo en polímeros. Una, es el cambio aparente en el calor de C_p , esto corresponde en el caso más simple a la temperatura de transición vítrea del polímero, T_g . Y en segundo lugar, es un pico que va cayendo en negativo, debido a la cristalización de un polímero que ha sido previamente enfriado a partir del fundido lo suficientemente rápido como para suprimir la cristalización.

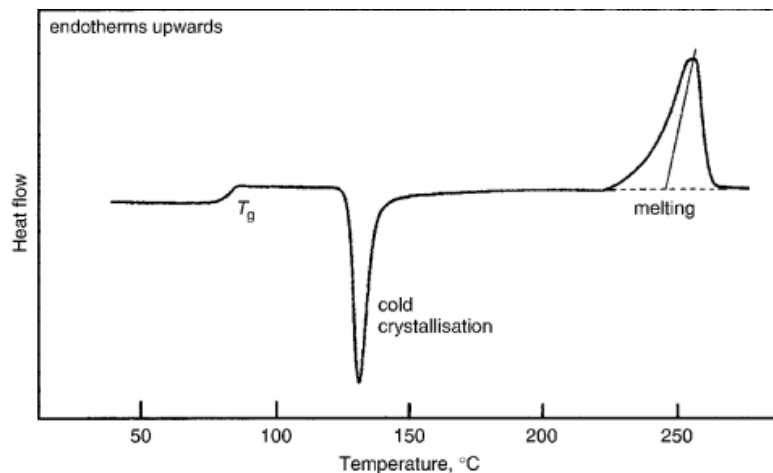


Fig. 52 Diagrama de DSC para una muestra de un poliéster termoplástico que fue previamente enfriado, de manera que inicialmente fuera no-cristalino. En el calentamiento, sufre una transición vítrea, seguida de cristalización y finalmente, fusión.

En esta transición el calor es proporcionado por la muestra, tales transiciones son llamadas *exotérmicas*, y que las transiciones como la fusión, donde el calor es absorbido, son llamadas *endotérmicas*. Otra técnica relacionada con DSC, es DTA, *differential thermal analysis* (análisis térmico diferencial). En este método, la muestra y la referencia son calentadas por una fuente individual, las temperaturas son medidas por termopares embebidos en la muestra y referencia o adjuntas a los pans. Debido a que el calor es ahora administrado a los dos soportes a la misma tasa

de calentamiento, se desarrolla una diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia, la cual es grabada por el instrumento. La diferencia en temperaturas depende, entre otras cosas, del valor de k , el cual necesita ser bajo para obtener diferencias en temperatura suficientemente largas para obtener mayor precisión. El área bajo el pico de transición depende ahora de k , y es difícil determinar esto con exactitud o mantenerlo en valor constante. Por esta razón, se prefiere utilizar DSC sobre DTA en cuanto a trabajo cuantitativo.

Temperatura de Transición Vítrea

Mediante calorimetría diferencial de barrido se puede averiguar más que la capacidad calorífica de un polímero [126]. Cuando se calienta el polímero, luego de una cierta temperatura, la curva puede dar un salto brusco, como se muestra en la figura 53. Esto se atribuye a que hay un mayor flujo de calor. También significa que se ha obtenido un incremento en la capacidad calorífica del polímero. Esto sucede porque el polímero ha experimentado la transición vítrea.

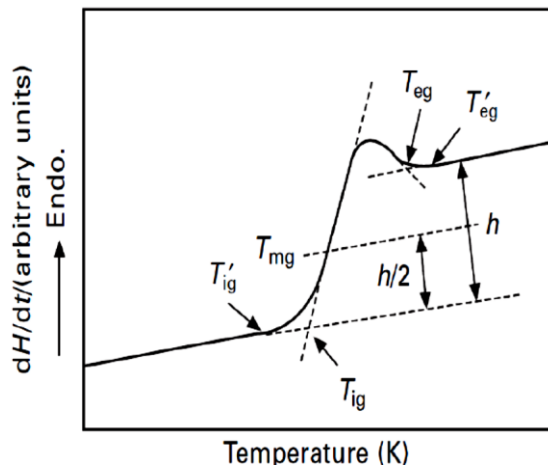


Fig. 53 Después de un tiempo de calentar la muestra se produce una transición vítrea T_g . [126].

Los polímeros poseen una mayor capacidad calorífica por encima de la temperatura de transición vítrea que por debajo de esta. Se puede apreciar que el cambio no ocurre repentinamente, sino que tiene lugar a través de un rango de temperatura. Esto hace que resulte un poco arbitrario asignar una temperatura de transición T_g , pero generalmente se toma como T_g el punto medio de la región inclinada, tal como lo marca T_{mg} en la figura 53.

Temperatura de Cristalización

Por encima de la transición vítrea, los polímeros poseen una gran movilidad. Existen modos de vibración y torsión (crank-shaft, término usado en inglés) y no permanecen en una misma conformación molecular durante mucho tiempo. Cuando se enfría un polímero a una temperatura determinada ha ganado suficiente energía como para adoptar una disposición sumamente ordenada, esto resulta en la formación de cristales. Cuando los polímeros se disponen en esos ordenamientos cristalinos, liberan calor y cuando este calor se pierde, el pequeño calefactor no tiene que suministrar más calor para hacer que la temperatura del platillo aumente. Esta caída en el flujo de calor se observa como una depresión en la curva flujo de calor versus temperatura tal como lo exhibe la figura 54.

La temperatura en el punto más bajo de la misma, se considera generalmente como la temperatura de cristalización del polímero, T_c . También se puede medir el área bajo la curva, lo cual proporciona la energía latente de cristalización del polímero. Si se analizará un polímero 100 % amorfo, no se observaría ninguna depresión, ya que estos materiales no contienen estructura cristalina. Además, dado que el polímero entrega calor cuando cristaliza, se dice que la cristalización es una transición exotérmica. La temperatura en el punto más bajo de la misma, se considera generalmente como la temperatura de cristalización del polímero, T_c . También se puede medir el área de la depresión, lo cual proporciona información sobre la energía latente de cristalización del polímero. Pero, lo que es más importante de esta depresión es que nos dice que el polímero es capaz de cristalizar.

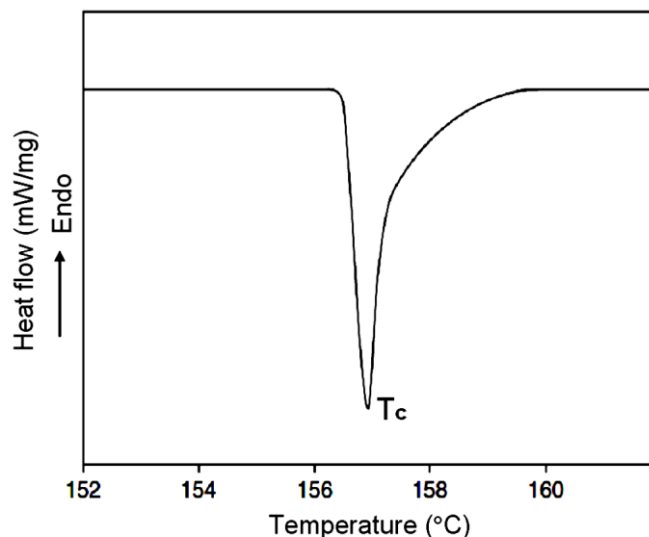


Fig. 54 Temperatura de cristalización del polímero T_c . [126].

Temperatura de Fusión

El calor puede permitir que se formen cristales en un polímero, pero si se suministra en exceso, puede causar su destrucción. Cuando se calienta un polímero más allá de su T_c , se alcanza otra transición térmica que se denomina temperatura de fusión. Cuando se alcanza la temperatura de fusión del polímero T_m , los cristales poliméricos comienzan a separarse. Las cadenas poliméricas abandonan sus arreglos ordenados y comienzan a moverse libremente. Cuando los cristales poliméricos funden, deben absorber calor para poder hacerlo. La fusión es una transición de primer orden.

Esto quiere decir que cuando se alcanza la temperatura de fusión, la temperatura del polímero no se incrementará hasta que hayan fundido todos los cristales. Es decir, el pequeño calefactor que está debajo del platillo de la muestra deberá suministrar una gran cantidad de calor al polímero para fundir los cristales y para que la temperatura siga aumentando a la misma velocidad que lo hace la del platillo de referencia. Este calor extra durante la fusión aparece como un pico ancho en la curva del calorímetro, similar al de la figura 55. Se puede medir el calor latente de fusión midiendo el área de este pico. La temperatura en la parte superior del pico se considera como la temperatura de fusión del polímero, T_m . Puesto que ha habido un suministro de energía para que el polímero funda, se dice que la fusión es una transición endotérmica.

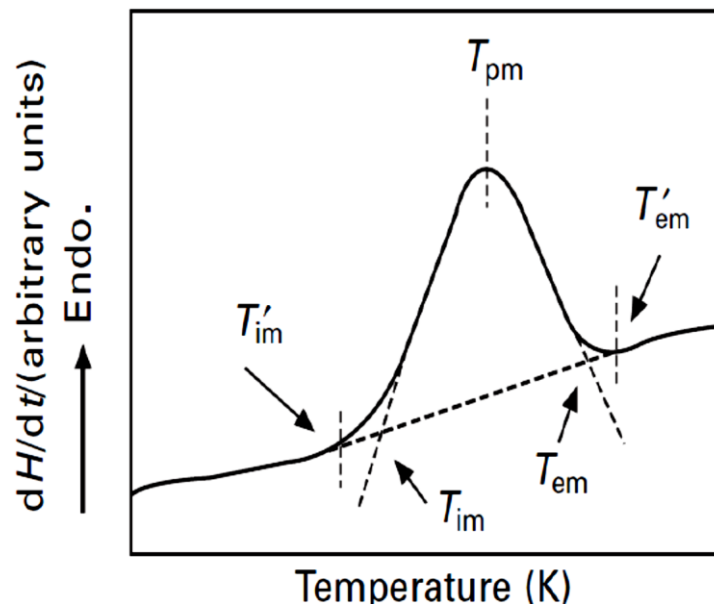


Fig. 55 Temperatura de fusión del polímero T_m . [126].

Estos eventos térmicos se resumen en el caso de un polímero semi-cristalino como el tereftalato de polietileno (PET), figura 56. De hecho, no todos estos eventos térmicos estarán presentes en cada gráfica de calorimetría. La depresión que forma la cristalización y la fusión sólo aparecerá en los polímeros capaces de formar cristales. Los polímeros completamente amorfos, no exhibirán ni cristalización ni fusión. Pero los polímeros que contengan dominios tanto cristalinos como amorfos (semicristalinos), mostrarán todas las características que vemos en la figura 56. Si se observa atentamente la curva de calorimetría del PET, se puede apreciar una gran diferencia entre la transición vítrea y las otras dos transiciones térmicas, cristalización y fusión. En el caso de la transición vítrea, no hay ninguna depresión, así como ningún pico. Esto es porque durante la transición vítrea, no hay calor latente entregado o absorbido. Pero la fusión y la cristalización sí involucran entrega o absorción de calor. Lo único que se observa en la temperatura de transición vítrea es un cambio en la capacidad calorífica del polímero. Puesto que hay un cambio de capacidad calorífica, pero no hay calor latente involucrado en la transición vítrea, se dice que ésta es una transición de segundo orden. Las transiciones como la fusión y la cristalización, que sí tienen calores latentes, son denominadas transiciones de primer orden.

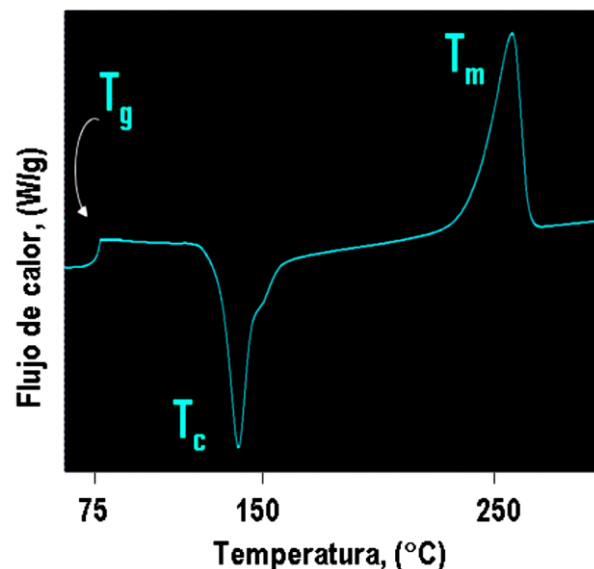


Fig. 56 Termograma de tereftalato de polietileno (PET) enfriado rápidamente y calentando a 20°C/min bajo atmósfera de nitrógeno seco [126].

3.4 Análisis mecánico dinámico.

El análisis mecánico dinámico [127-129] es una técnica en la que se aplica un esfuerzo o deformación a un material, y la respuesta de este proporciona información sobre su rigidez y

amortiguamiento mecánico el cual se reporta como módulo elástico, módulo viscoso y tangente delta ($\tan \delta$). Debido a que se aplica una fuerza sinusoidal, es posible expresar a la componente que está en fase como el módulo elástico (módulo de almacenamiento de energía) y la componente fuera de fase como el módulo viscoso (módulo de disipación de energía), ver figura 4.14. El cociente del módulo viscoso y el módulo elástico es la tangente delta ($\tan \delta$) y este cociente puede calcularse directamente del ángulo de fase. La tangente delta es una medida de la fricción interna del material e indica la cantidad de energía perdida en forma de calor. Esto permite predecir cuanto un material amortiguará vibraciones mecánicas o acústicas.

Además esta técnica es muy sensible a movimientos de cadenas poliméricas, por lo que también se denomina espectroscopia mecánica y es una herramienta poderosa para medir transiciones en materiales poliméricos. Se estima que es 100 veces más sensible en las transiciones vítreas comparado con la técnica de calorimetría diferencial de barrido, así como también de que en el análisis mecánico dinámico se pueden detectar otras transiciones, por ejemplo los relajamientos mecánicos α , β , y γ [127,129].

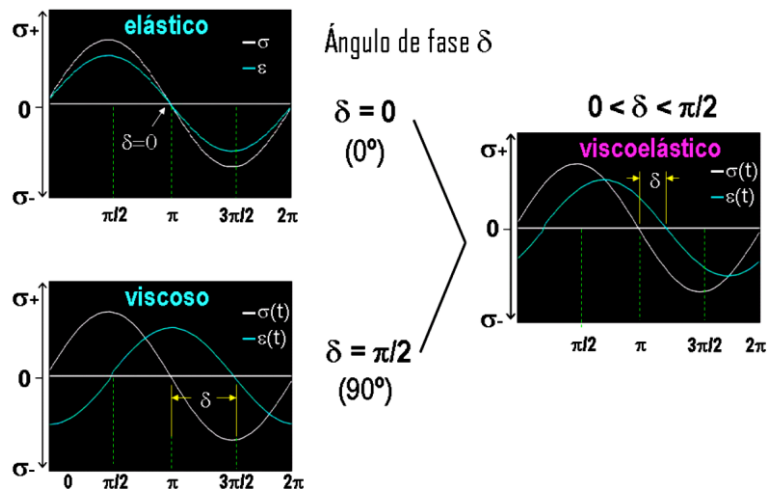


Fig. 57 Esquema que ejemplifica el comportamiento de materiales elásticos y viscosos y lo que resulta de la combinación de estos dos tipos de materiales al aplicar en todos los casos un esfuerzo oscilante de tipo sinusoidal (σ). En los materiales elásticos la respuesta sinusoidal de deformación estará en fase ($\delta=0$), mientras que en los viscosos la respuesta está fuera de fase ($\delta=90$), y la combinación de ambos comportamientos dará una respuesta cuya fase este entre 0 y 90°, y recibirán el nombre materiales viscoelásticos, [129].

Los valores de los módulos viscoelásticos en los materiales poliméricos cambian con la temperatura y las transiciones pueden observarse como cambios en las curvas del módulo elástico E' (o modulo viscoso) y tangente delta ($\tan \delta$). Esto incluye no solo la transición vítrea y transición de fundido sino también otras transiciones dentro las regiones vítreas o tipo hule (rubbery) como se muestra en la figura 58.

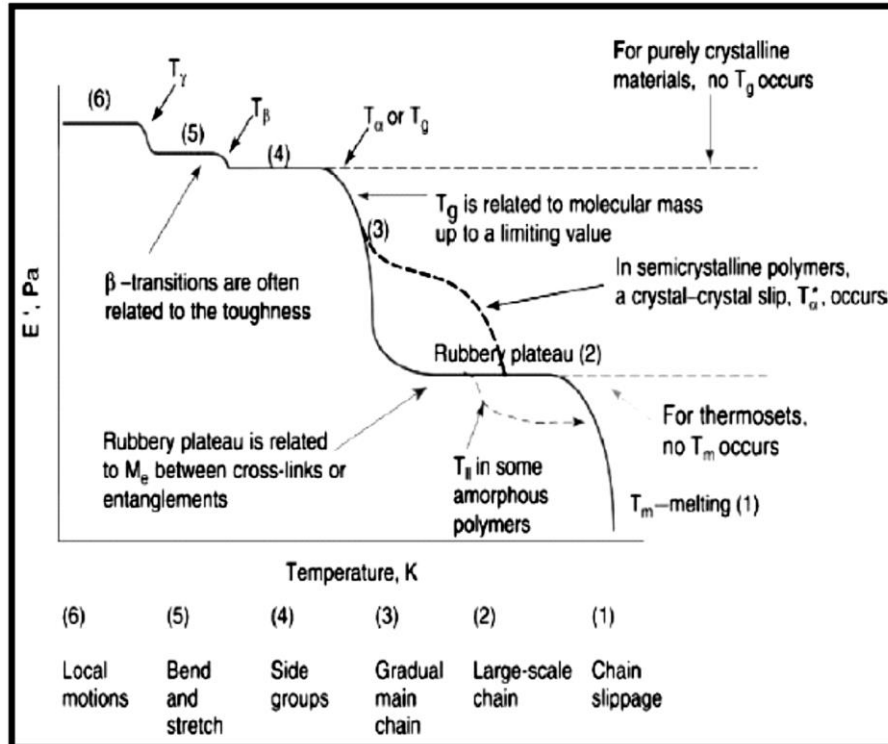


Fig. 58 Variación del módulo de almacenamiento con la temperatura y aparición de las transiciones que pueden ser observadas por cambios en las curvas de E' vs T . [127].

Tabla. 4 Tamaño sugerido de la muestra para cada uno de los modos de caracterización termomecánica a utilizar. Perkin Elmer Inc. 2008.

Best Choice	Sample Modulus/Pa	Preferred Geometry (for indicated sample size)	Sample Thickness/mm	Free Length/mm	Ideal Heating/Cooling Rate/°C/min
	10^{10} to 10^8	Tension	<0.02	2	5
X	10^{10} to 10^8	Tension	0.02 to 1	2 to 10	5
X	10^{10} to 10^8	Single cantilever	1 to 2	5 to 10	3
X	10^{10} to 10^8	Single cantilever	2 to 4	10 to 15	2
X*	10^{10} to 10^8	Single cantilever	> 4	15 to 20	1
		Dual cantilever	2 to 4	10 to 15	2
		*For highly orientated samples that are likely to retract above T_g			
X	10^{12} to 10^8	Three-point bending	1 to 3	10 to 20	3
	10^{11} to 10^7	Three-point bending	> 4	15 to 20	2
X	10^{77} to 10^2	Simple shear	0.5 to 2	5 to 10 (dia)	≤ 2
	10^{77} to 10^2	Compression (good for irregularly shaped samples and any others that are difficult to mount)	0.5 to 10 (height or thickness)	5 to 10 (dia)	≤ 2
width	Generally sample width is uncritical and 5 mm is recommended (a wider sample may not be held uniformly in the damps). A smaller value should be user for stiff sample in tension (1 to 2 mm)				

La elección de la geometría para caracterizar una muestra viene determinada por el estado físico de la muestra en el inicio de la medición. Por ejemplo, una barra rígida de polímero puede medirse en todos los modos de flexión. La mayoría de los equipos cubre un amplio rango de modos de medición: triple punto de flexión, cantiliver simple, cantiliver doble, tensión, compresión y de corte. En la tabla 4 se muestra información extraída de una hoja técnica de Perkin Elmer que contiene datos sobre la geometría adecuada respecto al modo de caracterización de la muestra.

Métodos de análisis para evaluar el modulo elástico y viscoso, tan delta y transiciones térmicas en un material.

En esta sesión se describirán los métodos para evaluar la transición vítrea e inmediatamente se tratará sobre la evaluación de los picos (transiciones) en la gráfica de los módulos elástico y viscoso, y tangente delta ($\tan \delta$).

a) Transición vítrea

Para evaluar de la transición vítrea existen los siguientes métodos:

1. Método de escalón, como el utilizado para curvas de calorimetría diferencial de barrido
2. Método del punto de inflexión

3. Método de la tangente

4. Método del 2%

El método de escalón utilizado para determinar el intervalo de temperatura de transición vítrea está basado en el método estandarizado de calorimetría diferencial de barrido (ISO 11357-1) e involucra una temperatura inicial, una temperatura intermedia y una temperatura final. En la figura 59 se ilustra la forma en como se obtienen estas temperaturas.

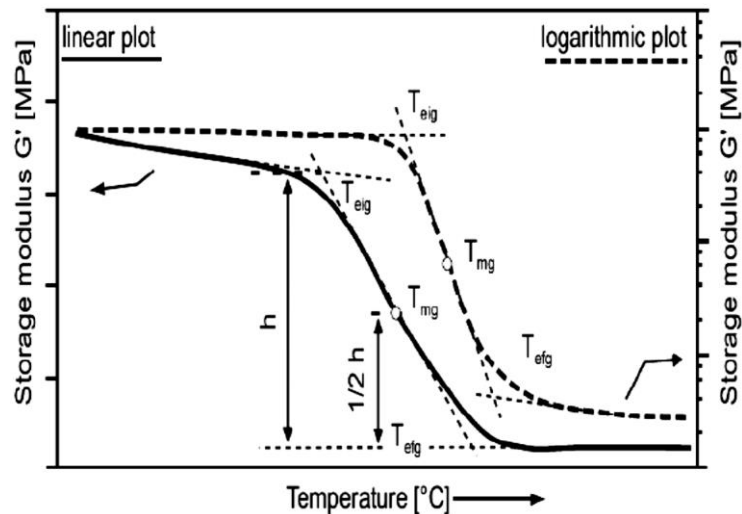


Fig. 59 Método de evaluación de la transición vítrea basado en el método estandarizado (ISO 11357-1) de calorimetría diferencial de barrido.

La temperatura inicial asignada como T_{eig} se obtiene de la tangente inicial y tangente de inflexión de la curva. La temperatura intermedia es determinada por la altura media de la parte escalón en la curva. Por último, la temperatura final es obtenida de la tangente de inflexión y tangente final de la curva. Cabe mencionar que para los métodos de evaluación de la temperatura de transición es altamente recomendable utilizar graficas de las curvas en forma logarítmica. Siendo T_g las de mayor valor numérico en gráficas de tipo logarítmico.

En el método de punto de inflexión (figura 57), la temperatura de transición vítrea es identificada matemáticamente por el punto de inflexión en la parte escalón de la curva módulo elástico.

La figura 60 contiene de manera esquemática lo que de manera calculada resulta de realizar la primera derivada de la curva. Sin embargo, este método puede producir diferentes valores de T_g porque los diversos software usan diferentes algoritmos para efectuar este cálculo. En el método de tangente (figura 60), se procede de la siguiente manera, las tangentes son obtenidas de la primera y

segunda porción lineal de la curva G vs T y en el punto de intersección es donde se define la temperatura de transición vítrea, designada como T_{g0} .

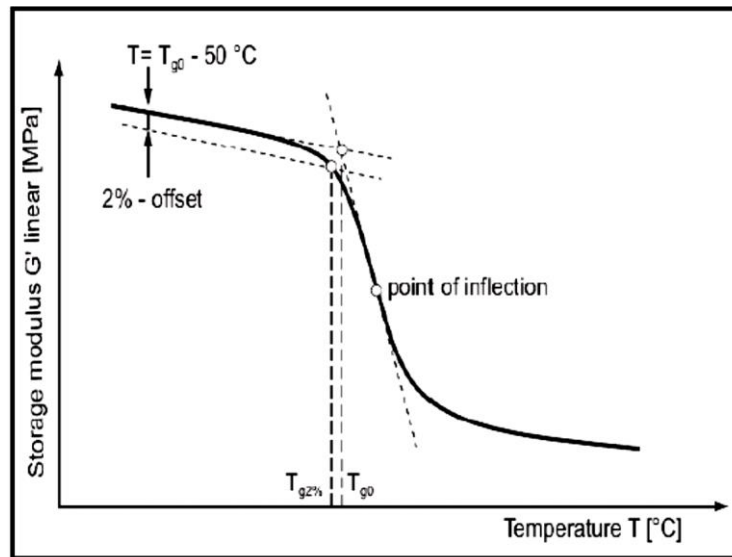


Fig. 60 Tres métodos que ilustran como obtener la transición vítrea. En T_{g0} inicia la transición vítrea por el método de tangente, en $T_{g2\%}$ inicia la transición vítrea por el método de 2%. (ISO 11357-1).

Como método alternativo al de tangente, se encuentra el método del 2% el cual es útil para el caso específico de polímeros reforzados con fibras (por ejemplo, fibras de vidrio o carbono). Se traza una línea paralela a la tangente de la porción lineal inicial de la curva a una temperatura de $[T_{g0} - 50\text{ °C}]$, expresado en términos del módulo elástico, que resulta ser 2% por debajo de la tangente. Las intersecciones de estas paralelas con la curva son definidas como el inicio de la transición vítrea $T_{g2\%}$, como se puede ver en la figura 59.

b) Evaluación del módulo viscoso G'' y tangente delta ($\tan \delta$) en los puntos máximos.

Otra manera de evaluar la temperatura de transición vítrea es mediante los máximos (picos) del módulo viscoso G'' (módulos de disipación E'' o G'') o el máximo de tangente delta (módulo de amortiguamiento mecánico $\tan \delta$), ASTM D 4065-2001 y Rieger [130]. Ambos picos en las curvas, figura 61, son prácticamente más fáciles de evaluar que en el método de escalón.

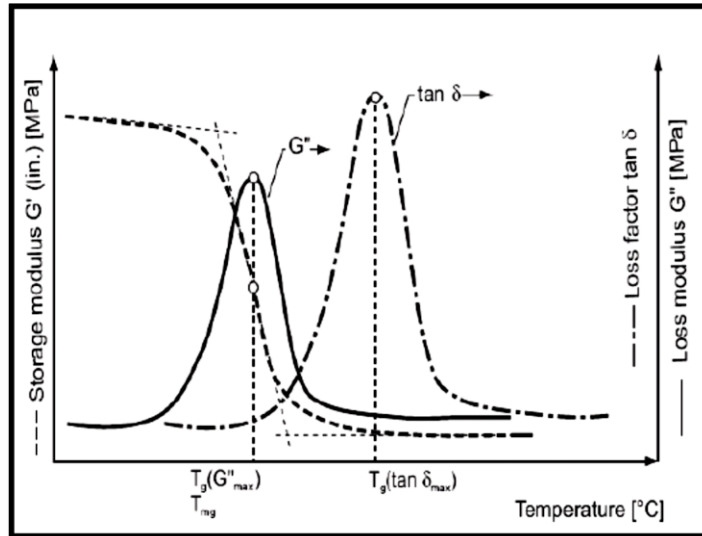


Fig. 61 Identificación de la temperatura de transición vítrea mediante los máximos del módulo viscoso E'' o G'' , y de la tangente delta ($\tan \delta$). ASTM D 4065-2001.

3.5 Determinación de hidrofiliidad

Las mediciones de ángulo de contacto proveen un indicio de hidrofobicidad o hidrofiliidad que la superficie del material procesa. La hidrofobicidad o hidrofiliidad del material tiene muchas implicaciones para ataque bacteriano, particularmente en la etapa inicial de adhesión. Las mediciones de ángulo de contacto se utilizan para aproximar la energía libre de la superficie. Yarbrough *et al.* Describen esta energía libre de superficie en función de la “mojabilidad” de la superficie.

Un ángulo de contacto es el ángulo que una gota de líquido forma sobre una superficie. Un ángulo de contacto bajo es ampliamente considerado como un factor positivo en el diseño de materiales para biofouling resistance [131] Un inconveniente de las mediciones de ángulo de contacto es que los factores externos pueden influenciar el resultado. Para reducir este error es importante mantener el ambiente controlado y limitar su exposición a contaminantes potenciales, así como contaminación de la superficie. El ángulo de contacto θ es el ángulo que forma el líquido respecto a la superficie de contacto con el sólido, y está determinado por la resultante de las fuerzas adhesivas y cohesivas. Como la tendencia de una gota a expandirse en una superficie plana (figura 62) aumenta con la disminución del ángulo de contacto, este ángulo proporciona una medida de la inversa de la mojabilidad (tabla 5).

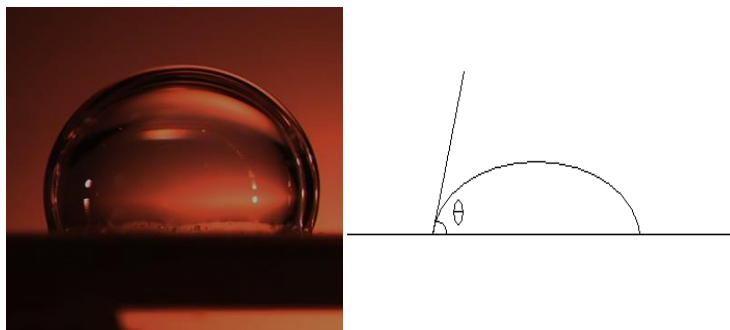


Fig. 62 Formación de la gota de agua en la superficie para medir el ángulo de contacto.

Tabla. 5 Clasificación de los ángulos de contacto.

Ángulo de contacto θ	Grado de mojabilidad	Fuerzas intermoleculares	
		Interacciones Sólido/Líquido	Interacciones Líquido/Líquido
$= 0$	Perfecta	Fuerte	Débil
$0^\circ < \theta < 90^\circ$	Alta	Fuerte	Fuerte
		Débil	Débil
$90^\circ \leq \theta < 180^\circ$	Baja	Débil	Fuerte
$= 180^\circ$	Nula	Débil	Fuerte

Un ángulo de contacto pequeño ($< 90^\circ$) indica que la mojabilidad es muy alta, y el fluido se extenderá sobre la superficie; ángulos de contacto grandes ($> 90^\circ$) significan que la mojabilidad es baja y el fluido disminuirá el contacto con la superficie, formando una gota compacta.

En el caso del agua, una superficie en la cual la mojabilidad sea alta se denomina hidrofílica, y en caso contrario hidrofóbica. Las superficies superhidrofóbicas presentan ángulos de contacto mayores a 150° , produciéndose un escaso contacto entre la gota líquida y la superficie.

3.6. Determinación de propiedades mecánicas (Mini-Instron)

3.6.1. Comportamiento Esfuerzo-Deformación

Para un material que sufre deformación, el *esfuerzo* se define como la fuerza por unidad de área, la cual es expresada usualmente en N/m² (pascal, Pa) ó lbf/in² (psi).

$$\text{Deformación} = \text{Stress} = \frac{\text{fuerza}}{\text{área transversal}}; \quad \left[\frac{N}{m^2} \right] \text{ ó } \left[\frac{lb}{in^2} \right]$$

Se puede aplicar una carga sobre un material en tensión, compresión y corte, o cualquier combinación de estas fuerzas (figura 63).

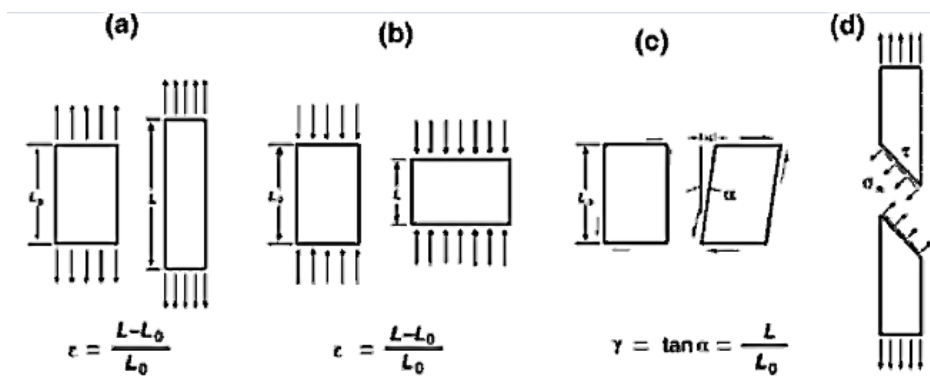


Fig. 63 Tres modos diferentes de deformación: a) Tensión, b) Compresión, c) Corte, d) Corte en tensión. Los esfuerzos de corte pueden producirse por tensión o compresión como en el caso d).

Los esfuerzos de tensión son generados en respuesta a las cargas que empujan un objeto aparte mientras esfuerzos de compresión tienden a apretarlos juntos.

Los esfuerzos de corte resisten cargas que deforman o separan mediante capas corredizas de moléculas pasando cada uno sobre uno o más planos. Estos esfuerzos también pueden encontrarse en tensión o compresión uniaxial debido a que el esfuerzo produce el máximo esfuerzo de corte sobre los planos a 45° a la dirección de la carga. La deformación de un objeto en respuesta a la carga aplicada es llamada *Strain*.

$$\text{Strain } (\epsilon) = \frac{\text{longitud de deformación} - \text{longitud original}}{\text{longitud original}}; \quad \left[\frac{m}{m} \right] \text{ ó } \left[\frac{in}{in} \right]$$

También es posible denotar a la deformación por la relación de estiramiento; por ejemplo, la longitud de deformación sobre la longitud original.

Las deformaciones asociadas con diferentes tipos de esfuerzos son llamados deformaciones de tensión, compresivas y de corte. Si graficamos el comportamiento esfuerzo-deformación, se puede obtener una curva como se muestra en la figura 64 que representa una respuesta continua del material hacia la fuerza impuesta.

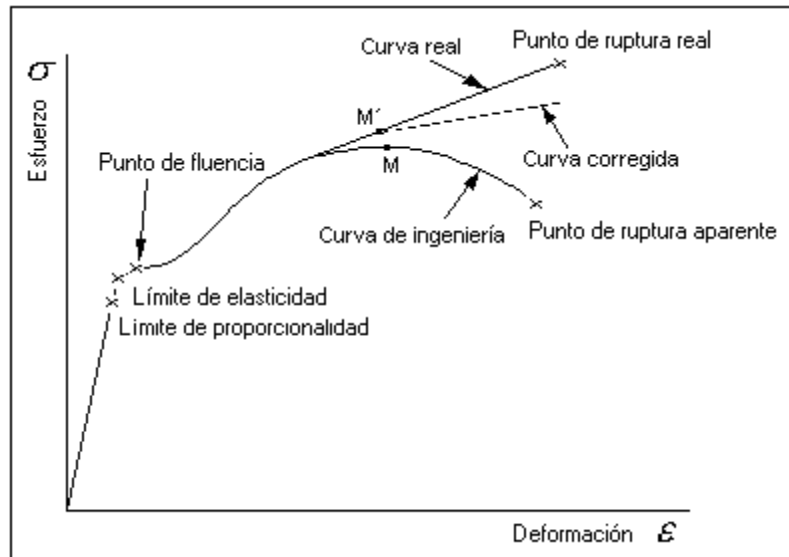


Fig. 64 Comportamiento esfuerzo-deformación de un material idealizado.

La curva esfuerzo-deformación de un sólido a veces puede ser demarcada por el límite de elasticidad (yield point, σ o YP) en regiones elásticas y plásticas. En la región elástica, la deformación ϵ incrementa proporcionalmente con el esfuerzo σ aplicado (ley de Hooke):

$$\sigma = E\epsilon \quad : \quad \text{esfuerzo} = (\text{pendiente inicial})(\text{deformación})$$

La pendiente E , o constante proporcional de la curva esfuerzo-deformación tensión/compresión, es llamado el **módulo de Young** o módulo de elasticidad.

Éste es el valor del incremento del esfuerzo sobre el incremento de la deformación; entre mayor el valor de E , es más difícil deformar ese material.

Se puede diseñar un análisis similar para la deformación por corte, donde el módulo de corte G se define como la pendiente inicial de la curva del esfuerzo de corte contra la deformación de corte. La unidad para el módulo es la misma que la del esfuerzo debido a que la deformación es

adimensional. El módulo de corte de un material isotrópico está relacionado a su modulo de Young por la ecuación:

$$E = 2G(1 + \nu)$$

Donde ν es la relación de Poisson del material. La relación de Poisson está definida como la relación negativa de la deformación transversal a la longitudinal para cargas de tensión o compresión de 1 bar.

La relación de Poisson es cercana a 1/3 para materiales rígidos comunes y, ligeramente menor a 1/2 para materiales gomosos y tejidos biológicos suaves. En la región plástica, los cambios en la deformación ya no son proporcionales al esfuerzo aplicado. Además, cuando el esfuerzo aplicado se remueve, el material no regresa a su forma original, pero será deformada permanentemente, lo que se llama una deformación plástica. La figura 65 representa que pasará a nivel atómico cuando un material es deformado; los átomos individuales son distorsionados y estirados debido a que parte de la deformación se explica por una limitación del movimiento de los átomos de una sobre otro.

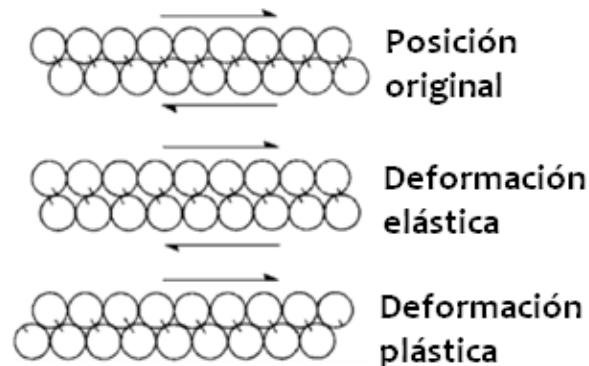


Fig. 65 Esquema de un modelo atómico bidimensional, mostrando la deformación elástica y plástica.

Cuando la carga es liberada antes de que los átomos se puedan deslizar sobre otros átomos, los átomos regresarán a sus posiciones originales, haciendo a la deformación elástica.

Cuando un material se deforma plásticamente, los átomos se mueven una posición de tal manera que tendrá nuevos átomos vecinos y que, cuando la carga es liberada, no pueden regresar a sus posiciones originales. Respecto a la figura 64, un pico de esfuerzo puede verse que es seguido por una disminución aparente hasta que se alcanza el punto donde el material se rompe. Este pico de esfuerzo es conocido como *tensile* o *ultimate tensile strength* (TS, punto M en el diagrama); el esfuerzo

donde ocurre el corte se llama *failure* o *fracture strength (FS)* [131, 133]. En muchos materiales, como los aceros inoxidable, se tienen límites de elasticidad (YP) definidos. Este punto es caracterizado por un incremento temporal de la deformación sin mayor incremento en el esfuerzo. A veces, es difícil descifrar el límite de elasticidad por la desviación del comportamiento lineal; por lo tanto, debe hacerse un *offset* del límite de elasticidad.

Hasta el momento se han examinado las curvas *stress-strain* ajustadas, que difieren de las originales en que la ajustada se obtiene al asumir un área transversal constante sobre la cual la carga actúa desde la carga inicial hasta una ruptura final. El asumir esto no es correcto, pues cuenta para el pico visto en el *ultimate tensile stress*. Por ejemplo, para un espécimen que se carga bajo tensión, algunas veces ocurre el “*cuello*” (figura 66), que reduce el área sobre la cual actúa la carga. Si se realizan mediciones adicionales de los cambios que ocurren en el área transversal, y el área verdadera es utilizada en los cálculos, se obtiene entonces una curva de puntos como la de la figura 64.

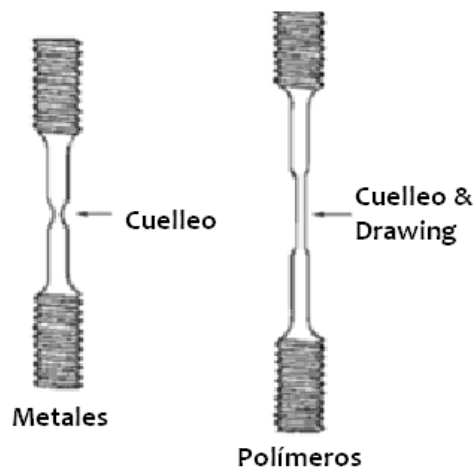


Fig. 66 Características de la deformación de metales y plásticos bajo esfuerzos. La ruptura de los metales ocurre sin elongación después del cuello; a diferencia de los plásticos, la región del cuello sufre deformación, llamada *drawing*.

3.7 SEM (Scanning Electron Microscopy, Microscopía Electrónica de Barrido) [134-137]

La microscopía es el conjunto de técnicas y métodos destinados a hacer visible los objetos de estudio que por su pequeñez están fuera del rango de resolución del ojo normal. Por su parte, el microscopio *óptico* se basa en el uso de lentes ópticos que se sirven de la luz visible para crear una imagen aumentada al objeto. El microscopio óptico más simple es la lente convexa doble con una

distancia focal corta. Estas lentes pueden aumentar un objeto hasta 15 veces. Por lo general se utilizan microscopios compuestos, que disponen de varias lentes con las que se consiguen aumentos mayores.

Mientras que, el microscopio *electrónico* utiliza electrones en lugar de fotones o luz visible para formar imágenes de objetos diminutos. Los microscopios electrónicos permiten alcanzar una capacidad de aumento muy superior a los microscopios convencionales debido a que la longitud de onda de los electrones es mucho menor que la de los fotones "visibles". La longitud de onda más corta de la luz visible es de alrededor de 4 Angstroms y la longitud de onda de los electrones que se utilizan en los microscopios electrónicos es alrededor de 0.5 Angstroms. La técnica consiste de un haz de electrones que incide sobre una muestra y de la interacción de estos electrones con los átomos de la misma produce una serie de radiaciones secundarias: electrones secundarios, electrones retrodispersados, electrones transmitidos, radiación X, electrones Auger, catodoluminiscencia y energía absorbida por la muestra (figura 67). La utilización de una u otra nos permite obtener distintas informaciones sobre la muestra.

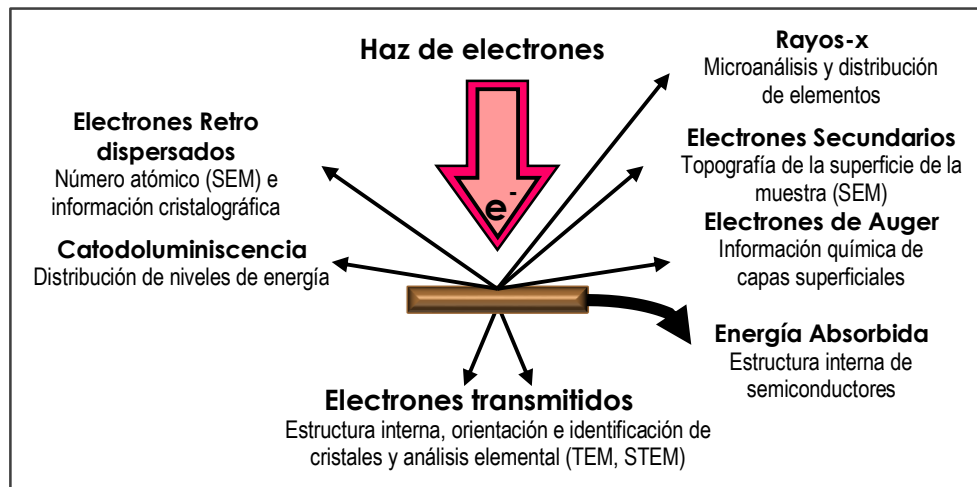


Fig. 67 Interacción del haz de electrones con la muestra y tipos de análisis posibles.

En el microscopio electrónico de barrido se hace incidir un delgado haz de electrones acelerados, con energías desde unos cientos de eV hasta unas decenas de keV, sobre una muestra gruesa, opaca a los electrones. Este haz se focaliza sobre la superficie de la muestra de forma que realiza un barrido de la misma siguiendo una trayectoria de líneas paralelas.

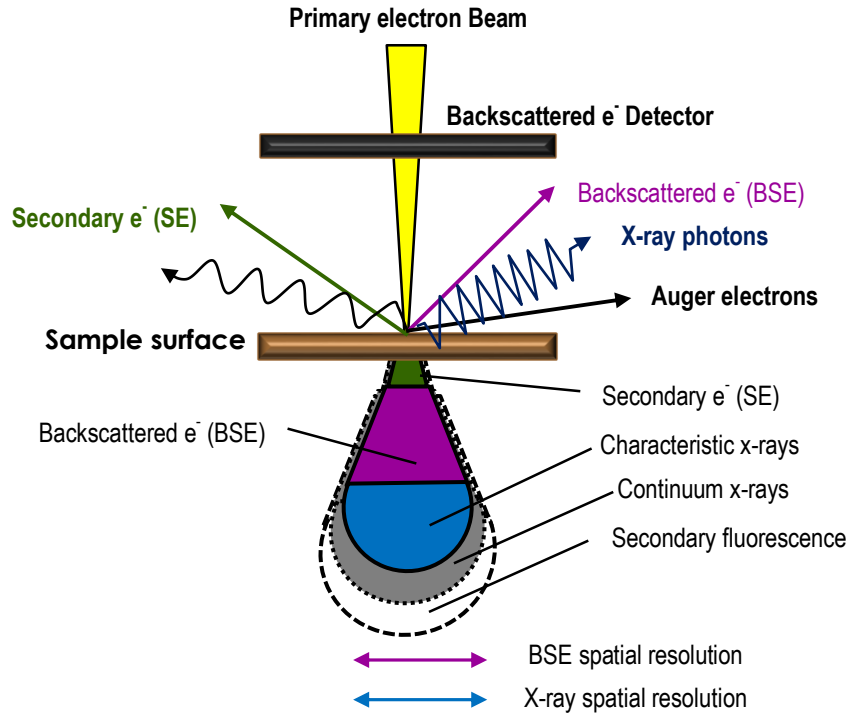


Fig. 68 Radiación resultantes de la interacción del haz incidente y la muestra.

De todas las formas de radiación resultantes de la interacción del haz incidente y la muestra hay dos realmente fundamentales en el microscopio de barrido: los electrones secundarios y los electrones retrodispersados. Los primeros son electrones de baja energía (decenas de eV) que resultan de la emisión por parte de los átomos constituyentes de la muestra (los más cercanos a la superficie) debido a la colisión con el haz incidente. Los electrones retrodispersados sin embargo, son electrones del haz incidente que han interactuado (colisionado) con los átomos de la muestra y han sido reflejados. La intensidad de ambas emisiones varía en función del ángulo que forma el haz incidente con la superficie del material, es decir depende de la topografía de la muestra. La señal emitida por los electrones y radiación resultantes del impacto se recoge mediante un detector y se amplifica para cada posición de la sonda. Las variaciones en la intensidad de la señal que se producen conforme la sonda barre la superficie de la muestra, se utilizan para variar la intensidad de la señal en un tubo de rayos catódicos que se desplaza en sincronía con la sonda. De esta forma existe una relación directa entre la posición del haz de electrones y la fluorescencia producida en el tubo de rayos catódicos. El resultado es una imagen topográfica muy ampliada de la muestra. El aumento de la imagen producido por el microscopio de barrido resulta de la relación entre las dimensiones de la

imagen final y el área de la muestra que ha sido barrida. Así, por ejemplo, si la sonda barre un área de 1 mm² de la muestra y la imagen en la pantalla es de 100 mm², ésta ha sido ampliada 100 veces.

Un equipo de SEM moderno consta esencialmente de:

- Una unidad óptica-electrónica, que genera el haz que se desplaza sobre la muestra.
- Un portamuestra, con distintos grados de movimientos.
- Una unidad de detección de las señales que se originan en la muestra, seguida de un sistema de amplificación adecuado.
- Un sistema de visualización de las imágenes (tubo de rayos catódicos).
- Un sistema de vacío, un sistema de refrigeración y un sistema de suministro eléctrico, relativamente similares a los del TEM.
- Un sistema de registro fotográfico, magnético o de video.
- Un sistema de procesamiento de la imagen con ayuda computacional (optativo).

El microscopio electrónico de barrido utiliza un haz de electrones para producir una imagen magnificada de un objeto. El procedimiento puede seguirse en la figura 69, consiste en:

1. Los electrones son disparados en la maquina.
2. La parte principal de la maquina (donde se escanea el objeto) está contenida en una cámara sellada al vacío, puesto que el haz de electrones no puede viajar efectivamente en aire.
3. El ánodo (electrodo cargado positivamente) atrae los electrones y los acelera en un haz energetico.
4. Las lentes magnéticas (bobina) dirigen el haz de electrones.
5. Se usa otra bobina para dirigir el haz de electrones de un lado a otro.
6. El haz barre sistemáticamente a través de la muestra.
7. Los electrones del haz pegan sobre la superficie de la muestra y saltan de ella.
8. El detector registra estos electrones dispersados y los convierte en una imagen.
9. Se proyecta una imagen altamente amplificada del objeto en una pantalla.

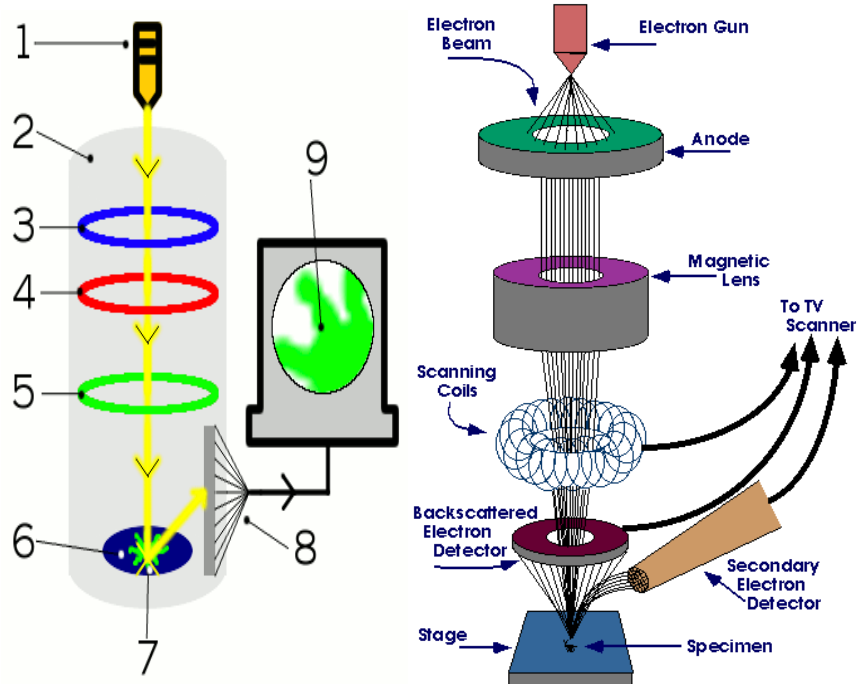


Fig. 69 Esquema representativo del microscopio electrónico de barrido.

Debido a que se utilizan condiciones de vacío y usa electrones para formar una imagen, se requieren preparaciones de muestra especiales. Toda el agua debe ser removida, dado que esta vaporiza en el vacío. En caso de muestras metálicas, no se requiere preparación alguna pues ya son conductores; mientras que las no metálicas necesitan ser conductoras, y esto se logra cubriéndolas con una capa delgada de material conductor mediante un dispositivo denominado “sputter coater” (aplicador catódico), o bien usando un portamuestras metálico. Este aplicador utiliza un campo eléctrico y gas argón. La muestra se coloca en una cámara pequeña que está en vacío. El argón y campo eléctrico provoca la remoción de un electrón del argón, cargándolo positivamente. Los iones argón son atraídos a la carga negativa de la lámina conductora, depositándose el material conductor sobre la muestra creando así el recubrimiento.

La cámara porta-muestra está situada en la base de la columna del microscopio y en línea con el haz electrónico. La pieza o platina que sostiene la muestra permiten varios movimientos:

- Desplazamiento en coordenadas rectangulares (ejes X & Y) en un plano a lo largo de la superficie observada de la muestra.
- Movimiento de rotación sobre el propio plano de la muestra (en $\pm 180^\circ$) y movimiento de inclinación en el plano horizontal entre $(-5$ y $+45^\circ)$.

Esto permite inclinar la muestra, tomando como eje cualquier punto que se está observando. También es posible inclinar la muestra sin necesidad de variar el enfoque, lo que es indispensable si se desea tomar un par estereoscópico de fotografías.

3.8 TEM (*Transmission Electron Microscope, Microscopía Electrónica de Transmisión*) [138-142]

El fundamento del microscopio electrónico es la óptica electrónica. Es un instrumento que utiliza un haz de electrones acelerados para irradiar una muestra delgada por una de sus caras, dándonos una imagen formada por los electrones que emergen por la cara contraria, ver figura 70.

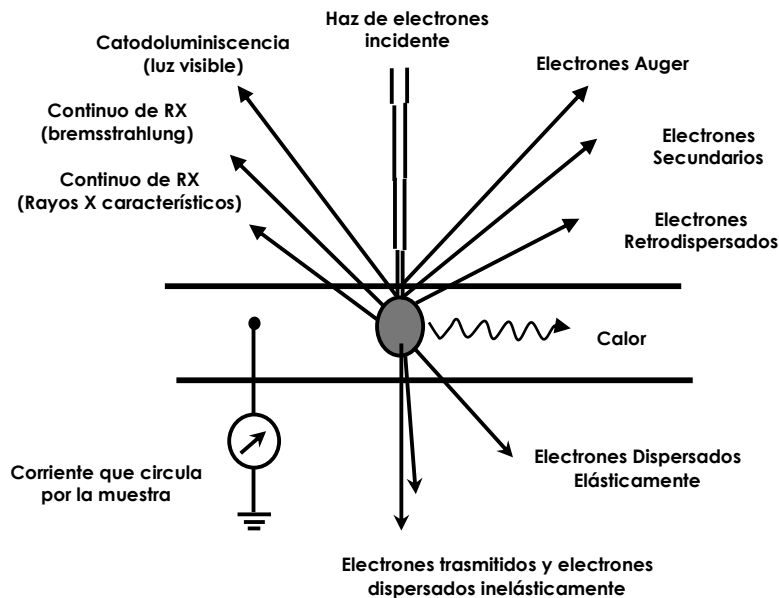


Fig. 70 *Electrones emergentes al irradiar la muestra.*

Las principales partes (ver figura 71) que lo constituyen son:

- La óptica electrónica, generalmente llamada “la columna” por ser cilíndrica y vertical;
- El sistema de vacío que mantiene una presión muy baja en el interior de la columna;
- Sistemas de enfriamiento;
- Corrientes de alimentación y sus controladores, y
- Dispositivos de registro de la imagen.

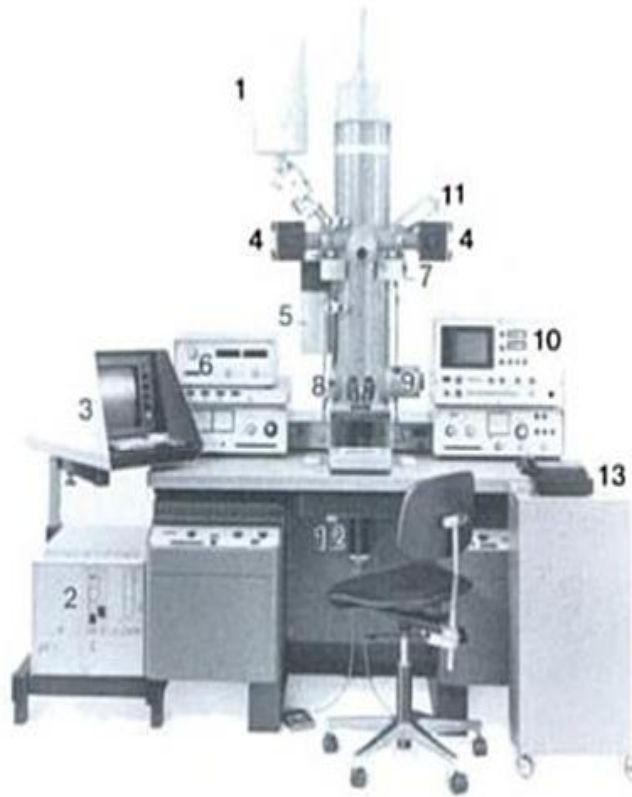


Fig. 71 Microscopio Electrónico de Transmisión.

Arriba y a la izquierda se observa el tanque para nitrógeno líquido que contiene el detector de rayos X (1). La computadora que digitaliza y analiza las señales del detector de rayos X está indicada con el número 2 y su monitor con el 3. Las dos bombas atraparoras de iones (4) producen un vacío muy alto en la cámara del objeto para disminuir la contaminación del mismo durante la observación. Esta misma finalidad tiene el tanque de nitrógeno líquido situado inmediatamente por debajo de ellas (5). La unidad marcada con el número 6 comanda lo servomotores (7) que mueven el espécimen en las 3 dimensiones del espacio, lo rotan y lo inclinan. La compuerta (8) situada a la izquierda del anteojo binocular permite la entada y salida de la cámara de película de 35 mm y el cilindro diametralmente opuesto (9) contiene el motor que mueve dicha cámara. La unidad grande superior derecha (10) forma parte del accesorio de microscopía electrónica de barrido. El monitor de dicha unidad es la pantalla de observación del mencionado accesorio. Por encima de la bomba atraparora de iones derecha se observa el extremo superior del detector d electrones secundarios (11) destinado a barrido-reflexión y, bajo la mesa, en el eje de la columna se observa el detector de electrones de barrido-transmisión

(12). La unidad con ruedas en primer plano (13) contiene un monitor especial y equipo fotográfico del accesorio de microscopía electrónica de barrido.

En este tipo de microscopía electrónica, el haz de electrones atraviesa al material que se desea observar. El modo de operar de este tipo de microscopio es similar al del microscopio óptico, ya que está basado en el hecho de que la manera de actuar de un campo electromagnético sobre un haz de electrones es análoga a la acción de la lente de cristal sobre el haz de fotones. La imagen, sin embargo, se forma sobre una pantalla fluorescente como lo haría en una pantalla de televisión.

El haz de electrones pasa través de la muestra estudiada posteriormente, a través de unas lentes electromagnéticas que dan lugar a una imagen ampliada. Esta imagen pasa a su vez por una lente proyectora hasta una pantalla de material fluorescente, que brilla al recibir el impacto de los electrones. Debajo de la pantalla se sitúa la cámara para fotografiar la imagen.

Las muestras que se analizan en Facultad de Química, Edif. E. Laboratorio de Microscopía es cualquier sólido tipo oblea, es decir, en capas finas. Cuya muestra debe tener las siguientes dimensiones: 3 mm de diámetro con espesores de máximo 100 Å. Para el caso de polímeros se ponen en un micrótopo (tipo rebanadora de jamón) para tener cortes finos, en el caso de mezclas de polímeros se deben teñir con OsO₄ o Rutenio. Para las arcillas en el caso de transmisión se analiza la distribución y la exfoliación de estas hacia el polímero.

En el caso de materiales (metales) se corta el acero como un confeti y se desbasta, después se pasa a un equipo de iones o ataque electroquímico, logrando un orificio de aproximadamente 100 Å.

Las rejillas o portamuestras utilizadas son de Cobre, Níquel y Molibdeno, en casos especiales se utilizan de Oro y Berilio. El número de mallaje es de 100, 200, 400y 600.

Los portamuestras son sencillos que permiten una inclinación en el eje X, mientras que el analítico su punta es de berilio (debido a que es indetectable por el microscopio y no interfiere en el análisis) permite una inclinación en los ejes X y Y.

Se deben usar guantes para el manejo y análisis de cada muestra.

Capitulo 4

Desarrollo experimental

4.1 Materiales

Nanopartículas de Bentonita no tratada superficialmente (CAS Number 1302-78-9) y los monómeros Acrilato de Butilo (CAS Number 141-32-2), Metil-Metacrilato (CAS Number 80-62-6) y Acido Acrílico (CAS Number 79-10-7), adquiridos en Sigma Aldrich Co, fueron utilizados para la obtención de nanocompuestos polimericos. Los monómeros fueron purificados usando una columna pre-empaquetada con removedor de inhibidor (MDL Number MFCD00081548), adquirido en Sigma Aldrich Co, para remover la Hidroquinona y monometil éter hidroquinona (inhibidores de polimerización), antes del uso de los monómeros en la síntesis de polimerización. El iniciador de radicales libres soluble en agua, Persulfato de amonio (PSA) se adquirió de J.T. Baker. El Surfapcol 9010-S, con contenido de sólidos al 30% en agua (nonilfenol etoxilado sulfatado sal de amonio), es un tensioactivo aniónico adquirido en Polaquimia, S.A. de C.V. (México D.F., México). Las estructuras químicas de los reactivos mencionados anteriormente se muestran en la figura 1. En todos los experimentos se utilizó hidróxido de amonio (NH₄OH) como agente de neutralización y agua desionizada (DI) como medio de reacción, estos reactivos se usaron sin purificación adicional.

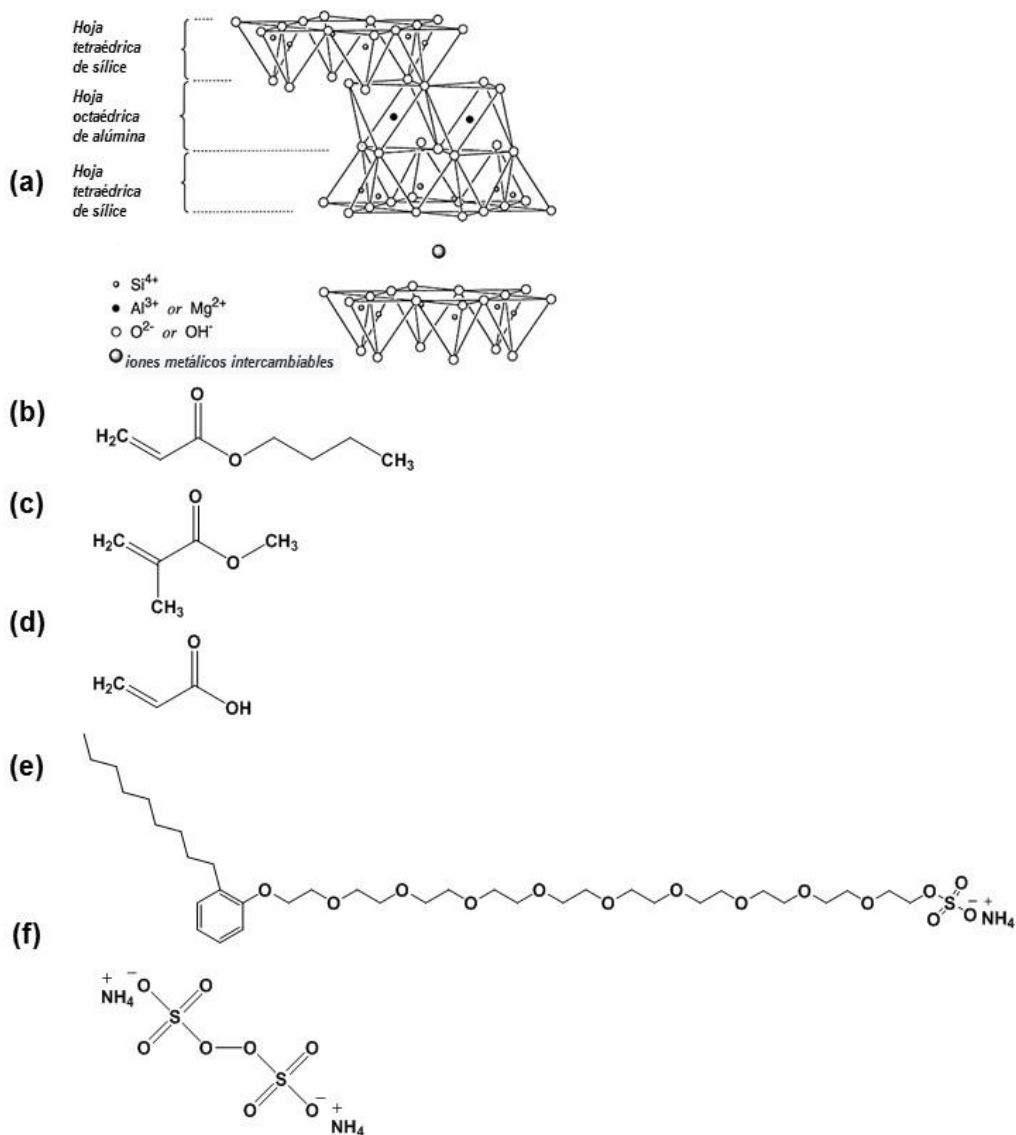


Fig. 72 Estructuras químicas de los materiales, a) arcilla Bentonita, b)AB, c)MMA, d)AA, e)SURFACPOL 9010-S, f) PSA.

4.2 Síntesis del copolímero mediante polimerización en emulsión

La síntesis del copolímero se llevó a cabo en un matraz de vidrio de tres bocas con fondo redondo enchaquetado, equipado con un condensador de serpentín de reflujo, una propela de acero inoxidable revestido con teflón, entrada de gas N₂. Con el fin de investigar el efecto del contenido de Bentonita, la cantidad de monómeros se fijó como AB: MMA: AA con una relación 56: 42: 2, el contenido de sólidos de la emulsión se diseñó a 50% de sólidos y el iniciador (APS) se mantuvo al

0,4%, basado en el peso total de los monómeros. La polimerización en emulsión se realizó siguiendo las concentraciones dadas en la tabla 6.

Tabla. 6 Reactivos químicos utilizados para la preparación de la polimerización en emulsión por lotes.

Reactive	(g)
Pre-emulsion	
AB	28.03
MMA	21.36
AA	0.7521
Tenso activo	2.34
Agua DI	8.33
Carga inicial al reactor	
Tenso activo	0.255
Agua DI	37.45
Carga de iniciador/agua*	
Agua DI	1
PSA	0.1754
Aditivos	
NH ₄ OH	0.3

*Peso basado en 0.4% PSA.

La pre-emulsión fue preparada mezclando las cantidades indicadas en la tabla 6 de agua DI y tensoactivo en un vaso de precipitado con agitación magnética por 3 min a temperatura ambiente. Posteriormente, se adicionaron los monómeros lentamente uno a uno en este orden AB/MMA/AA y mezclado por 3 min adicionalmente. Se prepararon por separado y duplicado cargas de solución iniciador/agua, una utilizada para dar inicio en la etapa de semilleo y la segunda para inicio al proceso de polimerización, denominada primera y segunda solución de iniciador/agua. La carga inicial en el reactor es agua DI, tensoactivo y una porción de 3%g/g de la premulsion a 40°C, con una agitación mecánica de 300 rpm para mantener el medio de reacción homogéneo, manteniendo en el reactor una atmosfera de N₂ para remover el oxígeno disuelto del medio de reacción. Cuando la temperatura del reactor se encuentra a 73±3°C, se adiciona la primera solución de iniciador/agua. La mezcla es agita por 15 min a 300 rpm, llamada etapa de semilleo. Al finalizar los 15min de reacción de la etapa de semilleo, se adiciono al reactor el resto de la pre-emulsión (97%g/g), así mismo la segunda solución de iniciador/agua. La polimerización fue realizada bajo condiciones de reflujo a 73±3°C por 210 min, manteniendo una velocidad de agitación de 300 rpm y un flujo de N₂ constante (10ml/min). Al término del tiempo de reacción, el sistema se enfrió hasta al alcanzar temperatura ambiente realizado un ajuste

en pH en un intervalo de 8.5-9.5, utilizando NH₄OH. La emulsión de látex obtenida se filtró para eliminar y cuantificar el coagulo formado.

4.3 Síntesis de nano-compuestos copolímero/Bentonita mediante polimerización en emulsión in-situ

Los nanocompuestos de copolímero/Bentonita que contienen 1, 2 y 3% en peso de Bentonita se sintetizaron mediante polimerización en emulsión en modo batch/lotos con una sub-etapa de semilleo. La concentración de Bentonita se varió hasta 3% en peso y se añadió en la etapa de pre-emulsión. El 50% de sólidos está formado por los monómeros (AB, MMA y AA) y los aditivos (surfactante, agente radical), estos últimos permanecen constantes para la producción de los nanocompuestos y solo los monómeros se ajustan para obtener el 50% de sólidos cuando se modifica el contenido de partícula incorporado. Se describe a continuación el proceso de síntesis.

La solución de semilleo y la pre-emulsión se prepararon mezclando las cantidades de tensioactivo y monómeros, en agua DI y se agitó durante 3 min como se muestra en la tabla 7.

Tabla. 7 Reactivos químicos utilizados para la preparación de la polimerización en emulsión por lotes.

Reactive	(g)
Pre-emulsion	
AB	28.03
MMA	21.36
AA	0.7521
Tenso activo	2.34
Agua DI	8.33
Carga inicial al reactor	
Tenso activo	0.255
Agua DI	37.45
Carga de iniciador/agua*	
Agua DI	1
APS	0.1754
Aditivos	
NH ₄ OH	0.3

*Peso basado en 0.4% PSA.

Posteriormente, se adicionan las nanopartículas de Bentonita no tratadas (0.5, 1.0 o 1.5 gramos, es decir, 1, 2 ó 3% en peso basado en el peso total del monómero) y el sistema se agitó durante 3 minutos antes de la polimerización, estos contenidos se seleccionaron de acuerdo con la literatura [143]. Al término del tiempo de agitación, se separa el 3% de la pre-emulsión para usarse en

la etapa denominada semilleo. Se prepararon por separado y duplicado las cargas de solución iniciador/agua, utilizadas en el inicio de la etapa de semilleo y la segunda para dar inicio al proceso de polimerización. Se prepara la carga inicial al reactor compuesta por agua DI, tensioactivo y la porción de 3% en peso de la pre-emulsión; esta mezcla se adiciona al reactor a 40 °C, agitando a 300 rpm para mantener un medio de reacción homogéneo. Se mantiene una atmósfera de N₂ para eliminar cualquier oxígeno disuelto del medio de reacción. Cuando la temperatura alcanza 73±3°C, se añade la primera carga de solución de iniciador/agua. La mezcla se agita durante 15 minutos a 300 rpm, para preparar el látex de semilleo. Después de la etapa de semilleo, se añade el resto de la mezcla de monómeros (porción de 97% en peso de la pre-emulsión de AB/MMA/AA), así como la segunda carga de la solución de iniciador/agua. La polimerización se llevó a cabo en condiciones de reflujo a 73±3°C durante 3.5 h, manteniendo la velocidad de agitación a 300 rpm y un flujo de N₂ constante de 10 ml/min.

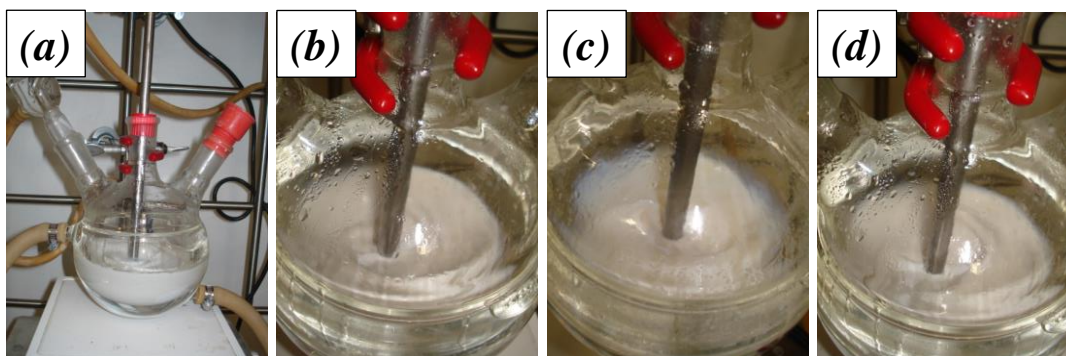


Fig. 73 Polimerización en emulsión de a) copolímero y los nanocompuestos con incorporación in-situ de Bentonita, b) 1, c) 2 y d) 3 % en peso.

4.4 Preparación de las películas de látex

Finalmente, el sistema se enfría a temperatura ambiente y se ajusta el pH con NH₄OH en un intervalo de 8.5 y 9.5. La emulsión de látex obtenida se filtra para eliminar y cuantificar el coágulo formado. Las emulsiones de látex con partículas de Bentonita obtenidas fueron estables durante al menos seis meses, es decir no presenta sedimentación. Los experimentos se realizaron por triplicado y se reportan los valores promedio. Las películas utilizadas para los análisis se obtuvieron mediante secado de las emulsiones en charolas Petri de Teflón y se secaron a temperatura ambiente durante 3 días y posteriormente a vacío a 90 °C durante 4 h, para eliminar el solvente residual.

4.5 Protocolos de análisis

4.5.1 Cuantificación del proceso de polimerización

El proceso de la cinética de polimerización fue estudiada mediante la extracción de muestras de emulsión del reactor a varios tiempos de reacción, para detener la reacción de polimerización, cada muestra se llevó a una temperatura de 0°C en un baño de agua con hielo. Posteriormente, se agregaron dos gotas de una solución acuosa de hidroquinona al 0.5% en peso para detener por completo la reacción de polimerización.

El contenido total de sólidos del látex corresponde a la masa total formada por: iniciadores, tensioactivos, polímeros, pigmentos y otros aditivos [144]. En la industria del látex, este análisis de sólidos se considera como el material no volátil medido en peso, denominado %MNV. Este último es importante porque afecta las propiedades físicas del material final. Además, algunos proveedores de látex distribuyen el material en función del % MNV, que es fundamental para su aplicación final [145].

El peso sólido o un compuesto no volátil (NV) se calcula mediante análisis gravimétrico de la siguiente manera [146]:

$$\%MNV = \frac{M_s}{M_h} * 100 \quad (1)$$

Donde M_s es el peso de la muestra seca y M_h es el peso de la muestra húmeda.

La conversión y el porcentaje en peso del coágulo se determinaron mediante técnicas gravimétricas como se describe en detalle en nuestra publicación anterior [143], y empleando las relaciones informadas por Yu et al. [147] y Palacios y Valverde [148].

4.5.2 Morfología

La morfología y el tamaño de partícula de las nanopartículas se estudiaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) y microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés), respectivamente. Para los estudios en SEM, se utilizó un microscopio JSM 5900 LV que opera a 20 kV equipado con un espectrómetro de rayos X de dispersión de energía (EDS) Oxford Link Isis. El análisis de imágenes de las micrografías se llevó a cabo utilizando el software ImageJ TM (desarrollado por el Instituto Nacional de Salud de EE. UU.). Los estudios de TEM se realizaron utilizando un microscopio JTM JEOL 2010 de alta resolución que funciona a 200 kV equipado con un EDS controlado por el software INCA. El análisis de las micrografías se llevó a cabo utilizando el software Gatan Microscopy Suite® (GMS).

4.5.3 La espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR)

Se utilizó espectroscopia FTIR para caracterizar los nanocompuestos. Los espectros de infrarrojos en modo de reflectancia total atenuada (ATR, por sus siglas en inglés) se obtuvieron con el equipo FTIR Nicolet Thermo Scientific™. Para cada espectro de infrarrojo, se realizaron 60 escaneos en un intervalo entre 4000 y 400 cm^{-1} , con una resolución de 4 cm^{-1} . Los espectros de infrarrojo se analizaron con el software OMNIC desarrollado por Thermo Scientific™.

4.5.4 Determinación de peso molecular: M_w y M_n

El peso molecular del polímero se evaluó para cada muestra empleando cromatografía de permeación en gel (GPC, por sus siglas en inglés) con una columna SHODEX GPC K-806M; utilizando un sistema de cromatografía líquida de alta permeación (HPLC, por sus siglas en inglés) (Waters Alliance 2695) junto con un detector de índice de refracción (Waters Alliance 2414). La fase móvil utilizada fue cloroformo a 23 ° C, con una velocidad de flujo de 0.7 ml min^{-1} . La señal del detector se procesó con el software Empower™. Se realizó una calibración con una columna patrón, utilizando estándares de poliestireno de $1,2 \times 10^3$ - $2,78 \times 10^6$ g / g mol y $2,94 \times 10^3$ - $5,97 \times 10^6$ g / g mol, construyendo una curva de calibración. Para eliminar las nanopartículas de arcilla de los nanocompuestos, las muestras se disolvieron en cloroformo a una concentración de 4 mg mL^{-1} y se filtraron a través de una membrana de GHP de 0,45 μm (Thermo Scientific™ Titan3™) antes de inyectarse en el equipo de HPLC. Se inyectó un volumen de 50 μL mediante un bucle de muestra.

4.5.5 Propiedades térmicas

La temperatura de transición vítrea se determinó mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) usando un calorímetro Perkin Elmer DSC6000™. La calibración de temperatura y entalpía se realizó usando Indium grado analítico ($T_m = 156.6$ ° C). Las transiciones térmicas de los nanocompuestos de polímero se determinaron desde -20°C a 80°C con una tasa de calentamiento de 10 ° C / min en atmósfera de nitrógeno, los Termogramas analizados fueron los obtenidos del segundo calentamiento, esto con la finalidad de borrar la memoria térmica del polímero. Las temperaturas de descomposición térmica se determinaron por análisis termogravimétrico (TGA), en atmósfera de nitrógeno, utilizando el equipo TA Instruments Q500 TGA. Las muestras utilizadas para el análisis fueron del orden 10mg, en un rango de temperaturas de 0°C a 600°C.

4.5.6 Propiedades mecánicas

Las pruebas de tensión uniaxial se llevaron a cabo a temperatura ambiente en un minitensiómetro Linkam TST-350 con una velocidad de deformación de 5 mm / min. Se reportan el promedio de seis ensayos de tracción para cada polímero / nanocompuestos.

El análisis dinámico mecánico (DMA, por sus siglas en inglés) se llevaron a cabo calentando las muestras con una geometría rectangular de 50mm x 5 mm x 1mm (largo x ancho x espesor), bajo una rampa de calentamiento de 2°C/min variando la frecuencia dese 1 @ 50 Hz de forma simultánea, desde 20°C a 100°C. El análisis se realizó en un DMA Q800 de la marca TA Instruments, New Castle DE, USA, empleando una mordaza tipo tensión.

Las pruebas de nanoindentación se realizaron con un indentador de diamante Berkovich en el sistema de indentador TI 750 Ubi L. El desplazamiento máximo se fijó a 600 nm, con un ciclo de carga y descarga de 25 segundos. El número de cuadrícula / prueba de cada muestra se estableció en 100 pruebas de indentación en total por muestra.

4.5.7 Difracción de rayos X a ángulo grande

Los patrones de difracción (WAXS, por el sus siglas en inglés) bidimensionales se obtuvieron a temperatura ambiente utilizando un generador de ánodo giratorio Micro Star con objetivo de Cu (longitud de onda $\lambda = 1.52 \text{ \AA}$) fabricado por Brüker (Alemania). Se usó una placa de imagen Mar345 dtb con una resolución de 3450×3450 píxeles y $100 \mu\text{m}$ / píxeles. La distancia de la muestra al detector se estableció en 100 mm. Se empleó un tiempo de exposición de 20 min. El programa FIT2D se utilizó para integrar de forma azimutal los patrones 2D y obtener gráficos de intensidad en función del ángulo de difracción 2θ .

Capitulo 5

Resultados

5.1 Análisis gravimétrico.

La evolución del peso de sólidos del látex se investigó en función del tiempo de polimerización, y en base al contenido en peso de arcilla Bentonita (1%,2% y 3%) como se muestran en la figura 74.

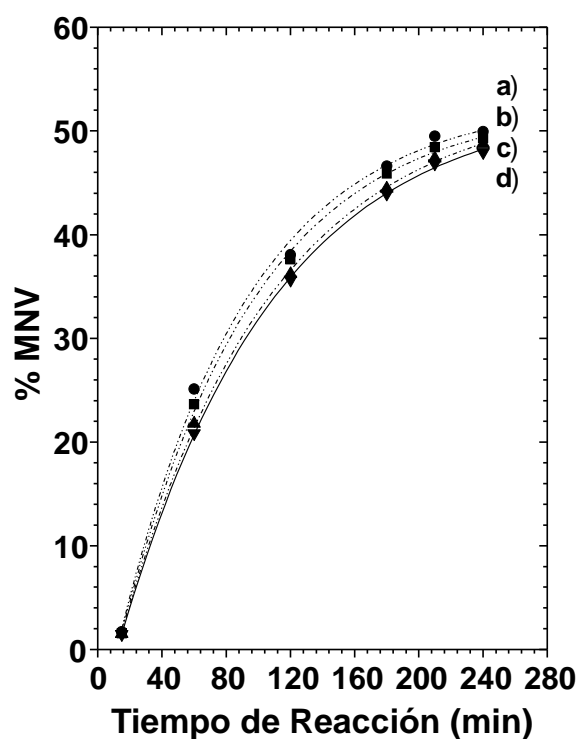


Fig. 74 Análisis de sólidos obtenidos como una función del tiempo de polimerización para (a) copolímero y los nanocompuestos que contienen (b) 1% en peso, (c) 2% en peso, y (d) 3% en peso de Bentonita. Las líneas solo son una guía para el ojo.

Los resultados muestran que el copolímero presenta un valor de 49.96% MNV (Fig. 46), este valor está de acuerdo con el uso de látex en recubrimientos arquitectónicos, que típicamente tienen un alto contenido de sólidos que varía entre 20% y 50% [150]. Sin embargo, la adición de la arcilla Bentonita indujo la disminución en el contenido de sólidos, para 1% en peso de Bentonita, el valor se

redujo a 49.3% y al aumentar en 2% en peso y 3% en peso de arcilla, los valores disminuyeron ligeramente a 48.7% y 47.9%, como se puede ver en la Fig. 46.

El grado de conversión y coágulo como función de la concentración de arcilla de Bentonita se muestran en la figura 75. El copolímero exhibe un grado de conversión de 92% y 0.4% en peso de coágulo, estas cantidades son típicas de procesos a escala comercial [151, 152]. La adición de la arcilla Bentonita da como resultado una reducción en el grado de conversión de 92% en peso a 82% en peso y un aumento de coágulos de 0.4% en peso hasta 3.7% en peso. Como el proceso de polimerización se diseñó con 50% de sólidos, esto solo se logró para el copolímero puro (ver en la Fig. 74). La incorporación de la arcilla Bentonita, redujo gradualmente el grado de conversión de los monómeros de la polimerización debido a la formación de coágulos, obteniendo un contenido de sólidos por encima del 47%.

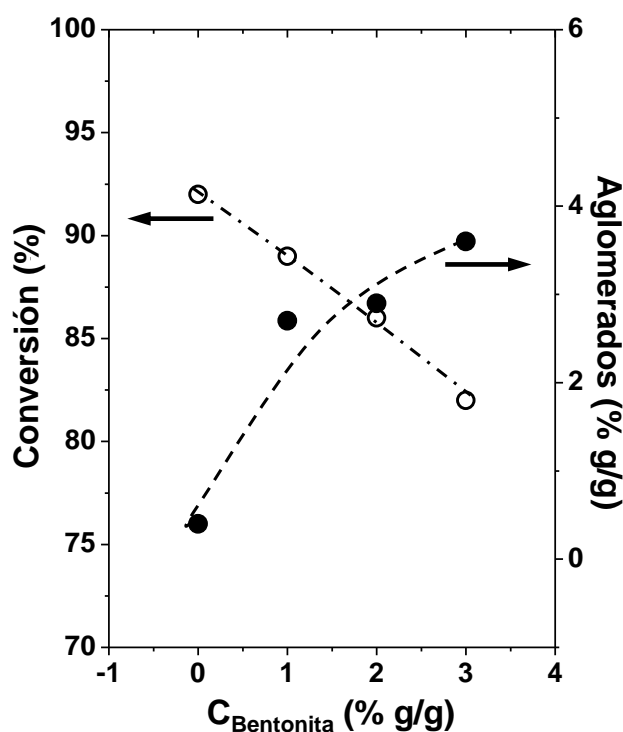


Fig. 75 Grado de conversión y cantidad de coágulo de emulsiones de polímero / arcilla en función de la concentración de bentonita. Las líneas solo son una guía para el ojo.

Estos resultados sugieren que el surfactante proporciona la parte aniónica y promueve la repulsión entre las gotas de monómero y las partículas de nanoarcilla; dirigiéndose principalmente a la interfaz con el grupo de cabeza negativo frente al medio acuoso. Debido a que la concentración del

surfactante (Surfacpol 9010-S) es constante en todos los nanocompuestos, en concentraciones del 2% en peso y al 3% en peso de arcilla, el surfactante tiende a agotarse, y el proceso de intercalación es afectada, la interfaz agua/monómero pierde la estabilidad en la emulsión y propicia la aparición de coágulos.

El 50% de sólidos está formado por los monómeros BA, MMA, AA y los aditivos (surfactante, agente radical), el último permanece constante para la producción de nanocompuestos de arcilla, y solo los monómeros se ajustan para obtener 50% de sólidos cuando el contenido de nanopartículas es modificado. Cuando se analizan el proceso de conversión y las curvas% MNV, se observa una disminución de estos valores en presencia de la arcilla, como se muestra en la Tabla 6. Esto se debe probablemente a la interacción entre el surfactante y el tamaño de partícula de Bentonita (400 nm) que inducen durante el proceso de polimerización una competencia de estabilidad coloidal entre la partícula y los monómeros, aunado al incremento de la viscosidad en el sistema. Cuando los monómeros no están completamente emulsionados, algunos pueden formar sedimentos y algunos pueden formar parte de la masa coagulada.

Por otro lado, es importante mencionar que el contenido sólido es, por cierto, una medida lineal de conversión [153]. Por ello, para cada polimerización, se calcula% MNV, el gráfico se muestra en la Fig. 75 que corresponde a la conversión de muestras tomadas a través del proceso de polimerización.

Es importante indicar que los nanocompuestos de copolímero / arcilla se obtuvieron simplemente mediante una polimerización en emulsión de los monómeros BA / MMA / AA en presencia de Bentonita (MMT), sin emplear ninguna modificación o tratamiento sobre la arcilla para impartir el sitios activos o la adición de ningún agente de acoplamiento. Además, las emulsiones obtenidas fueron estables durante al menos seis meses en almacenamiento a temperatura ambiente, es decir, no hubo evidencia de sedimentación.

5.2 Espectroscopía FTIR.

La interacción de la arcilla de Bentonita con la matriz de copolímero se analizó mediante espectroscopía FTIR, ya que los picos observados pueden asignarse a diferentes modos de vibración de grupos químicos en comparación con las bibliotecas FTIR, los espectros correspondientes se muestran en la Fig. 76.

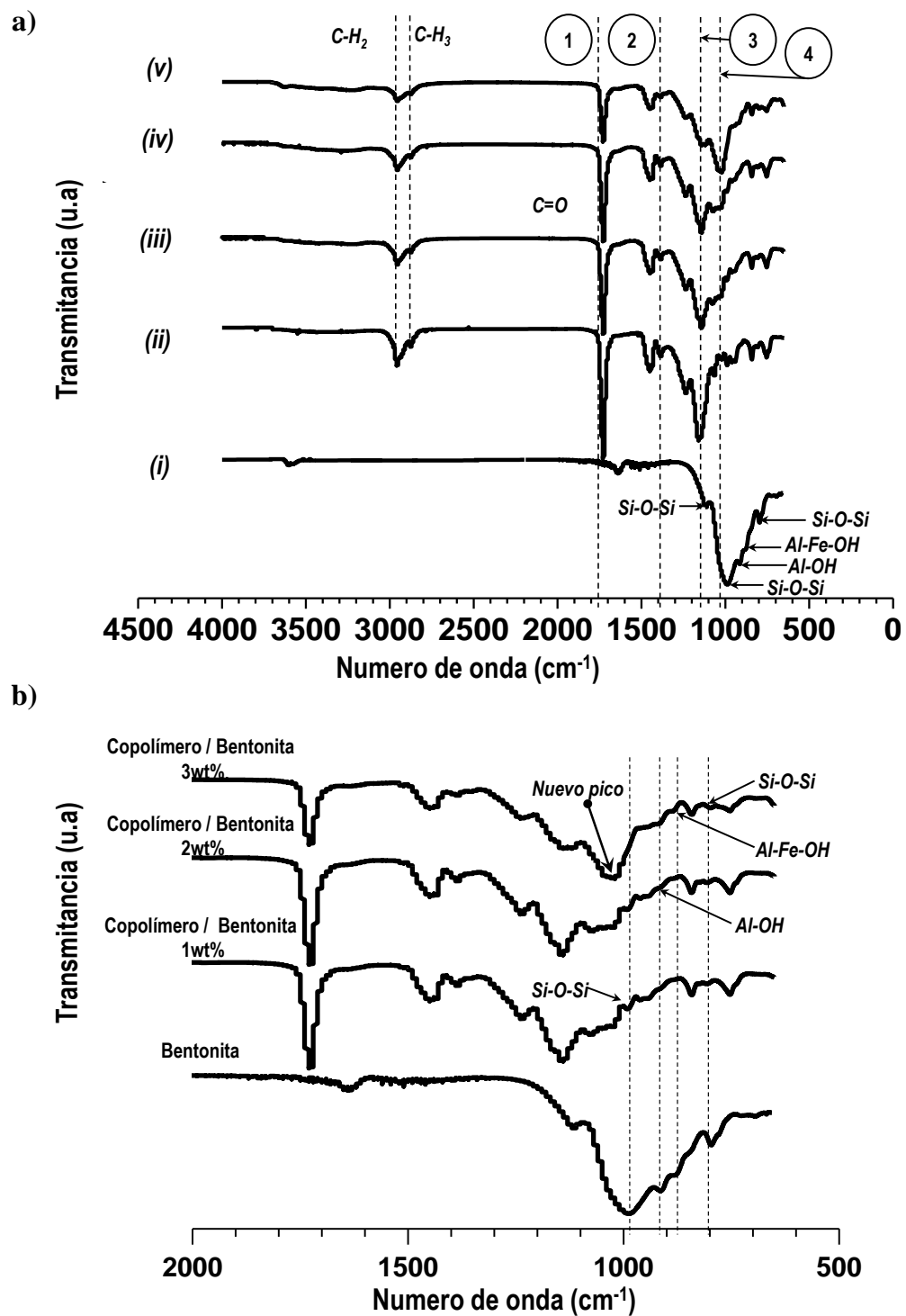


Fig. 76 (a) Espectros infrarrojos de (i) nanocompuestos de nanoarcilla y copolímero de bentonita recibidos como conteniendo (ii) 0% en peso, (iii) 1% en peso, (iv) 2% en peso y (v) 3% en peso de bentonita. (b) Región ampliada de espectros en (a); nótese la presencia de bandas de Si-O-Si, Al-O y Al-OH en los nanocompuestos.

La Figura 76(a, b) muestra el espectro FTIR del látex final seco. Los espectros muestran todas las bandas asociadas a los acrilatos, es decir, las bandas vibratorias a 987 y 1.453 cm^{-1} pertenecen a la deformación de flexión y estiramiento O-CH₃, respectivamente, las bandas a 1727 y 1232 cm^{-1} se asignan al estiramiento de C=O, asociado a grupos éster de carbonilo ; las bandas a 1380 y 1065 cm^{-1} podrían atribuirse a las vibraciones de estiramiento C-O y una banda a $\sim 1167 \text{ cm}^{-1}$ pertenece a la vibración de la cadena esquelética. Las otras bandas que aparecen en las regiones espectrales de 3000-2800 cm^{-1} , 1490-1275 cm^{-1} y 900-750 cm^{-1} corresponden a diferentes modos de vibración C-H₃ y C-H₂. Se observa una atenuación en la banda de vibración para el grupo -C=C- (1640 cm^{-1}), que se confirmó por la formación de enlaces covalentes de cadenas acrílicas, debido a la reacción entre el doble enlace C=C (de grupos acrilato) con el molécula iniciadora [154-156].

Las asignaciones de banda de referencia FTIR para Bentonita (MMT como el componente dominante) se muestran en la Fig. 76a. En la literatura se ha informado que Bentonita presenta bandas típicas de vibración de estiramiento de grupos OH presentes en grupos silanol (Si-OH) (3620 cm^{-1}) y vibraciones de flexión y estiramiento de H-OH en moléculas de agua adsorbidas en la superficie del aluminosilicato a 1635 cm^{-1} [157, 158]. Las bandas cercanas a 1437 cm^{-1} se atribuyen a la vibración de estiramiento del anión CO_3^{2-} asociado a la dolomía [159, 160], que es una impureza presente en la arcilla de Bentonita.

Las amplias regiones que aparecen en las muestras entre las regiones 1038 y 913 cm^{-1} se debieron a la vibración de estiramiento antisimétrico de los grupos Si-O-Si de la lámina tetraédrica y a la vibración por flexión de Al-O-(OH)-Al de la lámina octaédrica, respectivamente [161-164]. La absorción debida a la flexión de Al-Al-OH a 917 cm^{-1} confirma la presencia de MMT. Como se muestra en la Fig. 76, la absorción a 3623 cm^{-1} en el espectro de MMT muestra la región de estiramiento de -OH, que es típica para MMT de grupos hidroxilo coordinados con cationes Al^{3+} .

Los espectros de los nanocompuestos de copolímero / arcilla con bandas indexadas en función del peso de la concentración de Bentonita se muestran en la figura 76a (i-v). Todos los espectros muestran el pico principal asociado a los aluminosilicatos, que están asociados a las vibraciones internas de los enlaces Si-O-Si y Al-O. En la Fig. 76b se muestra el espectro de la región ampliada de FTIR que corresponde a la polimerización de acrilatos en presencia de arcilla de Bentonita. Además, debe señalarse que las bandas a 990 cm^{-1} y 915 cm^{-1} se deben a las vibraciones Si-O-Si y Al-O- y la banda a 796 cm^{-1} se debe a las vibraciones de estiramiento de Si-O [159]. Aunque la concentración de Bentonita es relativamente baja, de los resultados mostrados más adelante en el

presente trabajo, se confirma claramente que existe una buena dispersión de las partículas en la matriz del polímero.

La interacción del polímero y la arcilla en el nanocompuesto se identificó claramente a partir de las cuatro regiones indicadas en la Fig. 76a. El pico característico de los grupos éster de carbonilo C=O disminuye en los espectros de los nanocompuestos (primera región en la figura 76a), que se puede relacionar con la interacción de polímero y arcilla.

Al aumentar la concentración de arcilla, los picos que aparecen en 1727 y 1232 cm^{-1} en el espectro se desplazan a 1739 y 1248 cm^{-1} , este cambio indica la interacción entre el copolímero (BA / MMA / AA) y las capas de la arcilla. En la segunda y tercera regiones se observan las bandas de transmitancia correspondientes a las vibraciones de estiramiento C-O pertenecientes a la cadena esquelética, estas bandas muestran una disminución y un ligero desplazamiento de 1390 a 1378 cm^{-1} y de 1159 a 1142 cm^{-1} , respectivamente. Además, como se muestra en la figura 76b, la cuarta región muestra la aparición de un pico, que se observa claramente cuando se incorpora el 3% en peso de contenido de Bentonita; este pico corresponde al enlace Si-O-Si a 1027 cm^{-1} . Este comportamiento fue observado por S. Pramanik et al. [165] y J. Thomasukutty et al. [166] en nanocompuestos de Bentonita.

5.3 Peso molecular.

En la Fig. 77 se muestran las curvas de peso molecular obtenidas para el copolímero (a) y nanocompuestos con la incorporación de arcilla de Bentonita (b-d). Se observa que para el copolímero, el comportamiento de la curva es simétrico y ancho, lo que indica que hay diferentes tamaños de cadena, esto significa que los polímeros son polidisperso. Es decir, no tienen un solo peso molecular. En el caso de los nanocompuestos, las curvas comienzan a mostrar el ensanchamiento o la ligera protuberancia "hombro" con la presencia de 1% en peso y 2% en peso de contenido de arcilla (mostrado esquemáticamente en la figura 77), en el caso del 3% en peso, la curva se vuelve más simétrica. P. Meneghetti et al. [167] informaron un comportamiento de peso molecular similar con incorporación de arcilla MMT en una matriz de PMMA.

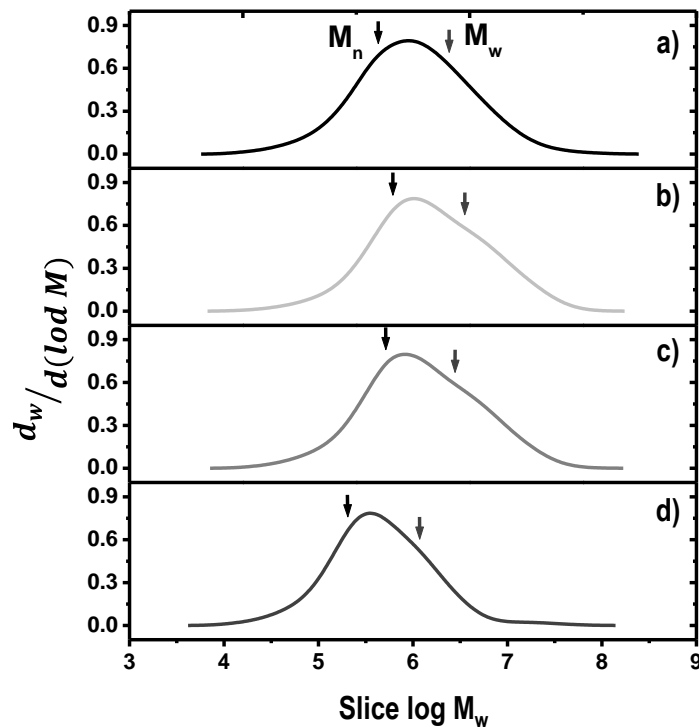


Fig. 77 Curvas de peso molecular: a) copolímero, b) 1 wt%, c) 2wt% and d) 3wt% en contenido de arcilla.

5.4 Nanoestructura y Morfología.

El tamaño de partícula y la morfología de la arcilla Bentonita, se determinaron mediante TEM. Las micrografías muestran que la arcilla tiene una morfología laminar, similar una pila de naipes, como se muestra en la Fig. 78. Del análisis de las micrografías TEM a partir del software image-j, se obtuvo el tamaño promedio de ~ 400 nm de longitud de las partículas de arcilla, como se muestra en el histograma. El espesor de las laminillas se presenta más adelante en el análisis de difracción de rayos x.

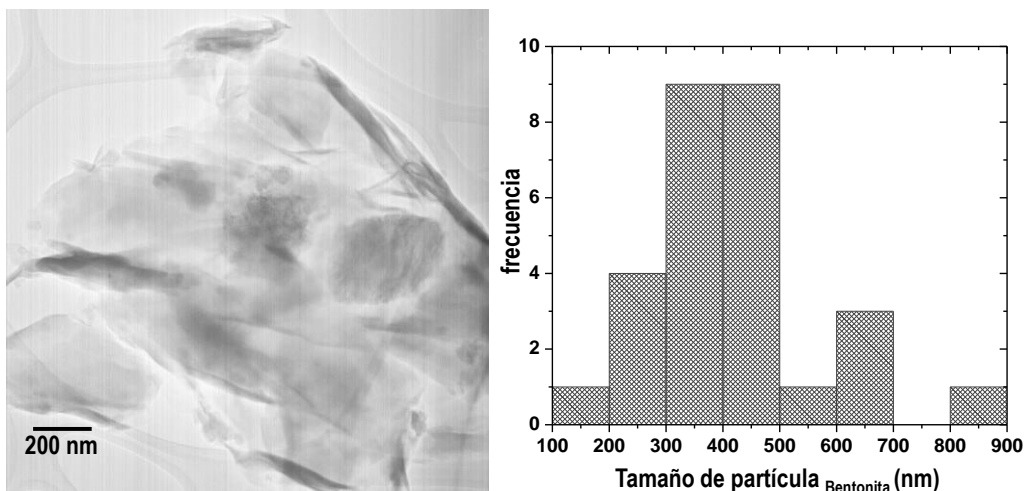


Fig. 78 Micrografía de TEM de partículas de arcilla Bentonita.

Dentro del estudio del impacto de la arcilla Bentonita sobre las propiedades físicas de la matriz polimérica, se obtuvieron películas a partir de 4 g de emulsión de cada nanocompuesto, como primera característica la matriz muestra transparencias ópticas así mismo los nanocompuestos con arcilla Bentonita, dando como evidencia que no hay presencia de macro agregados de arcilla a simple vista, como se muestra en la Fig. 79; sugiriendo una buena dispersión de la arcilla Bentonita a través de la matriz del copolímero a nivel macroscópico, resultados similares han sido reportados por H. Naderi-Samani et al. [106] y D. Murima et al. [168]

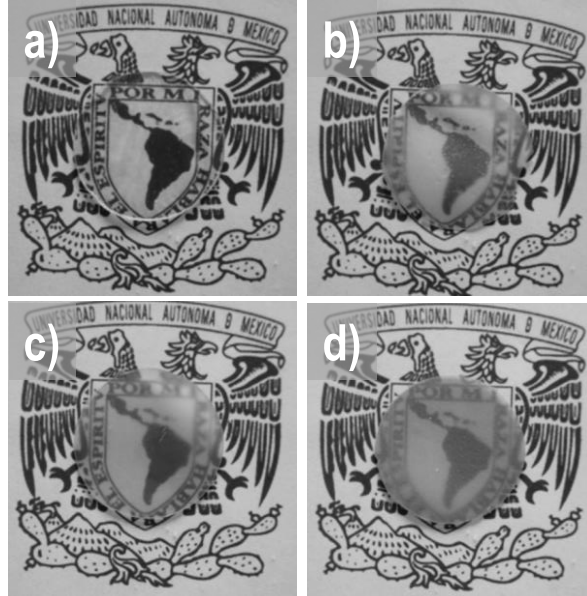


Fig. 79 Fotografías de los nanocompuestos copolímero/bentonita, con espesores de 1.0, 0.4, 0.2 y 5 mm, obtenidos del secado de la respectiva emulsión. Las concentraciones de bentonita son: (a) 0 wt%, (b) 1 wt%, (c) 2 wt%, and (d) 3 wt%.

En la Figura 80 se muestran las micrografías de SEM de la superficie del copolímero y los nanocompuestos de arcilla con una concentración del 2% y 3% en peso. De las micrografías de la superficie se puede observar que el copolímero puro exhibe una superficie lisa con la presencia de puntos blancos como consecuencia del proceso de coalescencia durante el secado de la película. Por otra parte, la superficie de los nanocompuestos de copolímero/Bentonita, Fig. 80(b,c), muestran que hay una buena distribución de las partículas de arcillas Bentonita en la matriz de copolímero, con la presencia de microagregados en forma de aguja orientadas aleatoriamente que sobresalen de las superficies, fácilmente apreciables a 2% y 3% en peso de relleno. Esta característica es posiblemente inducida por la alta velocidad de rotación durante el proceso de agitación, evitando la aglomeración y / o sedimentación de las partículas, favoreciendo una buena dispersión de la arcilla en la matriz del polímero.

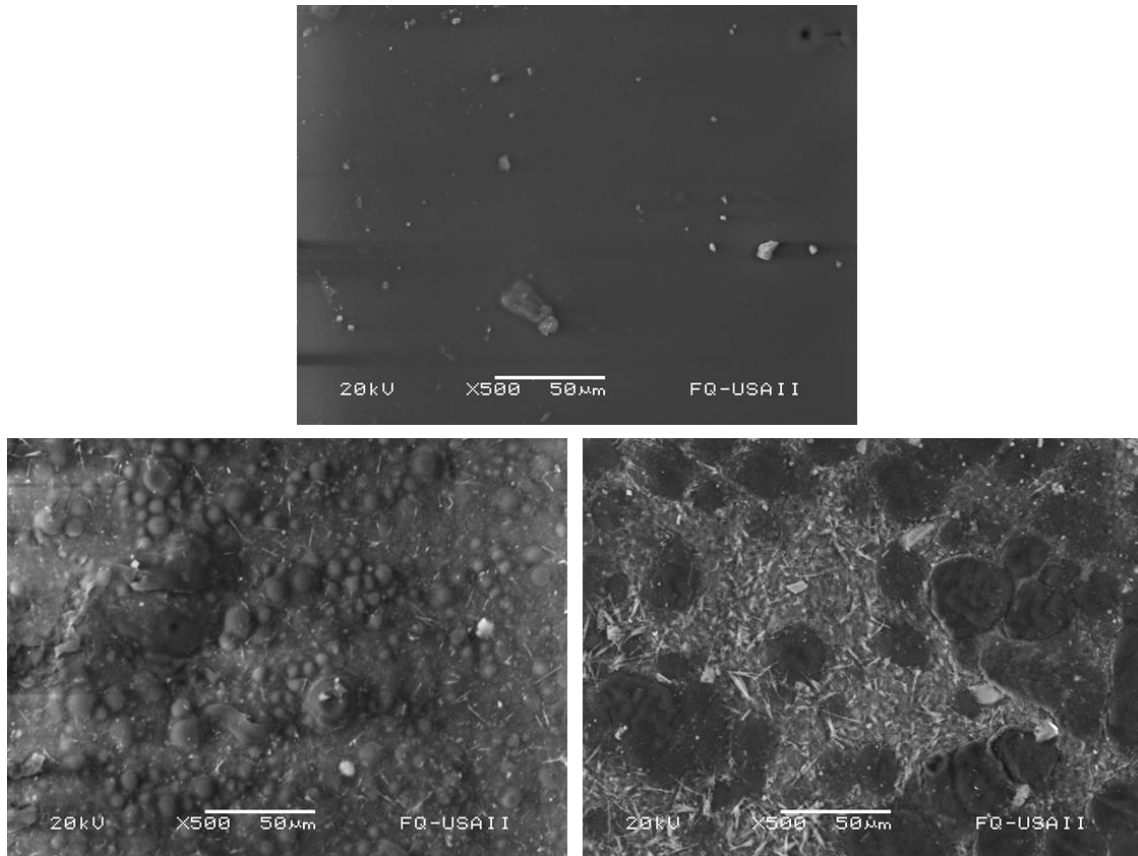


Fig. 80 Micrografías SEM de la superficie de los nanocompuestos de copolímero / arcilla.

Para confirmar la presencia y dispersión de las partículas de arcilla Bentonita, se realizó un mapeo elemental a las muestras. En la figura 81 se muestra el análisis de mapeo elemental obtenido de las muestras que contienen 1%, 2% y al 3% en peso de concentraciones de arcilla. En las micrografías de los nanocompuestos se observa la presencia predominante de los elementos Carbono (C) y Oxígeno (O), esto debido a la naturaleza orgánica de la matriz del copolímero. Por otro lado, se puede observar la presencia del elemento Silicio (Si), el cual se encuentra distribución uniforme en la matriz, indicando la presencia de Bentonita en la matriz polimérica, esta aseveración se debe a que la estructura de la arcilla Bentonita presenta silicio. Lo cual ayuda a confirmar la presencia y dispersión de las partículas de arcilla en la superficie de la matriz polimérica. Hasta este punto los resultados sugieren que la arcilla Bentonita se encuentra en la matriz, sin identificar la posible intercalación o exfoliación de la arcilla en la matriz.

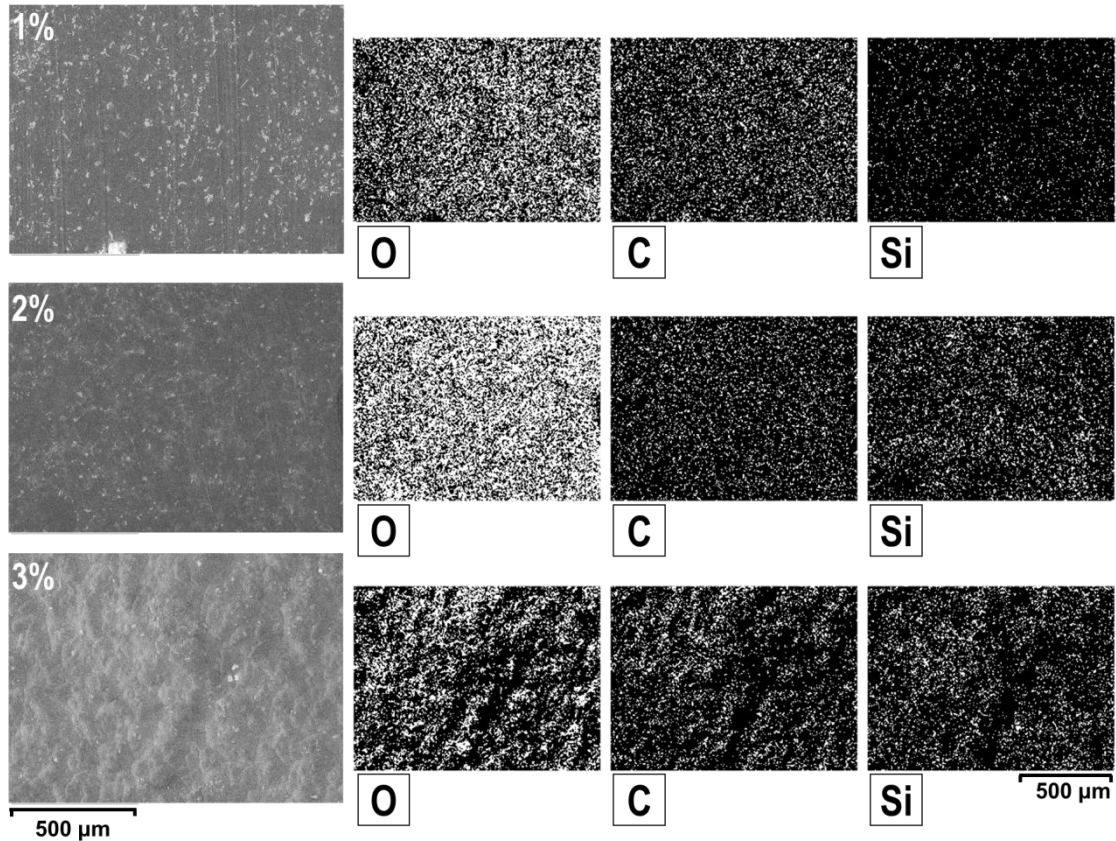


Fig. 81 Micrografías SEM y Mapeo elemental de los nanocompuestos de copolímero / arcilla. Los puntos finitos blancos corresponden a las señales elementales de rayos X.

El análisis elemental EDS de las superficies de las muestras se obtuvo de los espectros de rayos X producidos por el barrido de electrones en lugares puntuales a las micrografías, así como en toda la superficie de la muestra. En general, los resultados EDS para las películas de los nanocompuestos, muestran la presencia y distribución de *Si*, *Ca*, *Mg*, *Na* y *Al* en la superficie de las muestras, que pertenece a la composición química de la arcilla Bentonita, véase figura 84. Adicionalmente se observa la presencia de *S* (*azufre*), el cual se debe al iniciador PSA utilizado en el proceso de polimerización de los materiales.

Por otro lado, los resultados semicuantitativos del análisis elemental EDS, permiten confirmar que la cantidad de arcilla adicionada en el proceso de polimerización, concuerda con la presencia de arcilla final en las muestras analizadas.

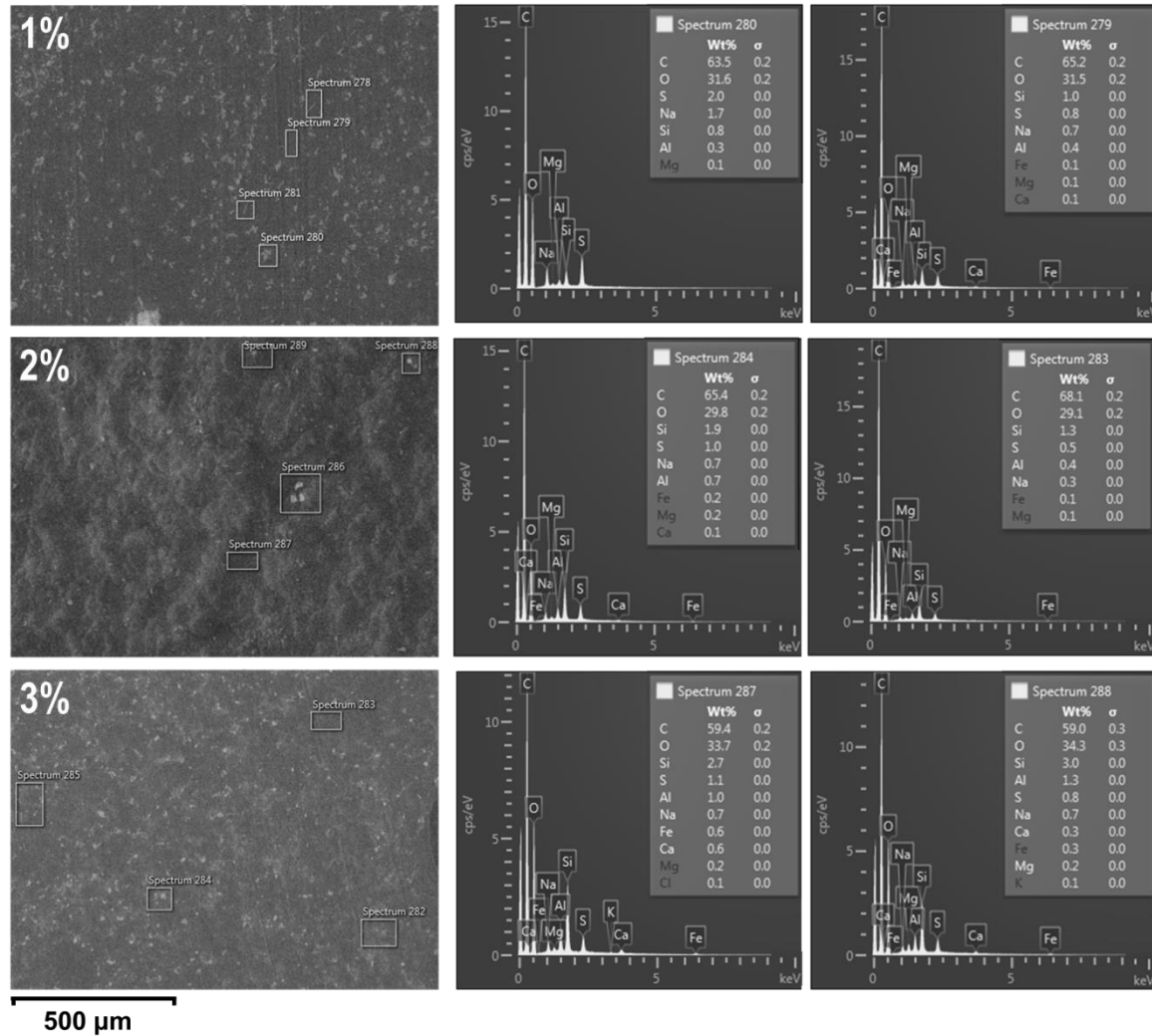


Fig. 82 Micrografía SEM de la superficie de los nanocompuestos de copolímero / arcilla. Los espectros EDS indican la presencia localizada de Si, Ca, Mg, Na y Al en los materiales.

Una vez confirmada la presencia de la arcilla en las muestras, se procedió a estudiar cómo esta interactuando con la matriz de copolímero, mediante difracción de rayos X. Los difractogramas se muestran en la figura 83. La traza para el copolímero no muestra picos de difracción, esto debido a la naturaleza amorfa de la matriz, vea se figura 83a. En el caso de la arcilla Bentonita muestra, esta muestra dos picos iniciales, p - (001) y p - (002), que corresponden a valores de 2θ de 7.02 y 14.28, respectivamente (Fig. 55e), donde el primer valor corresponde a una distancia entre las capas de la arcilla con un valor de $d_{001}=12 \text{ \AA}$ obtenida con la ley de Bragg. Una vez que la arcilla es adicionada en la matriz mediante la polimerización, este pico característico tiende a desaparecer en las trazas de los nanocompuestos, a medida que aumenta la adición de Bentonita, formándose una nueva reflexión ha

ángulos de 2θ más pequeños, que indica la formación de los nanocompuestos intercalados (como lo indican la línea punteada). Este comportamiento ha sido reportado previamente por otros autores [169, 109]. Donde se reporta que esta intercalación es producida, dado a que la estructura de la arcilla Bentonita en los nanocompuestos se modifica debido a la inserción de las cadenas del copolímero entre las capas p - (001). De hecho, esto se caracteriza por una mayor distancia entre las capas. Dando como resultado una nueva reflexión basal del nanocompuesto intercalado, i - (001), observada a $2\theta = 4.88$, véase figura 83 a,b,c. que corresponde a una distancia de $d_{i(001)}=18.06 \text{ \AA}$, valor se calculó a partir de la ley de Bragg.

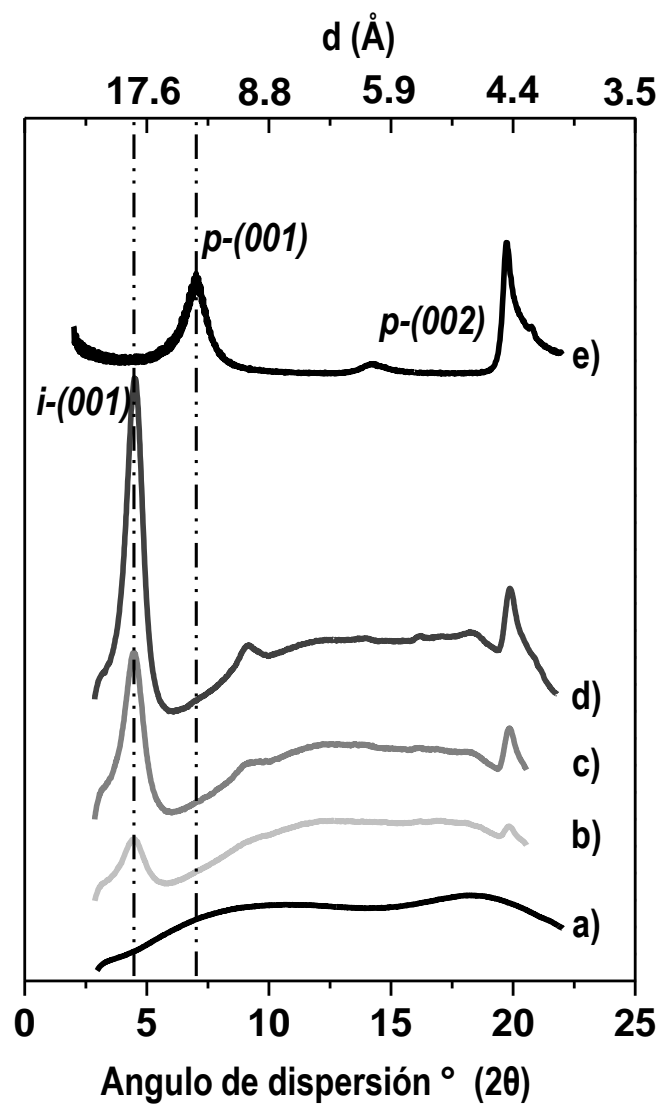


Fig. 83 Difracción de rayos x del copolímero y los nanocompuestos a diferentes concentraciones de nanoarcillas: (a) copolímero, (b) bentonita, (c) 1 wt%, (d) 2 wt%, and (e) 3 wt%.

Este proceso de intercalación ocurre cuando la arcilla Bentonita entra en contacto con el agua del medio de reacción y es absorbida causando la hinchazón de la arcilla. Esta hinchazón es causada por una interacción entre los cationes de la capa intermedia y las moléculas de agua. La energía de enlace entre la carga negativa de la superficie y los cationes de la capa intermedia de la Bentonita es menor que la energía de la interacción entre los cationes de la capa intermedia y las moléculas de agua. Por lo tanto, la distancia entre las capas se ensancha, lo que permite el incremento de las galerías de la arcilla y el crecimiento de la cadena polimérica a través de la galería de la arcilla durante el proceso de polimerización. Ver Fig. 84.

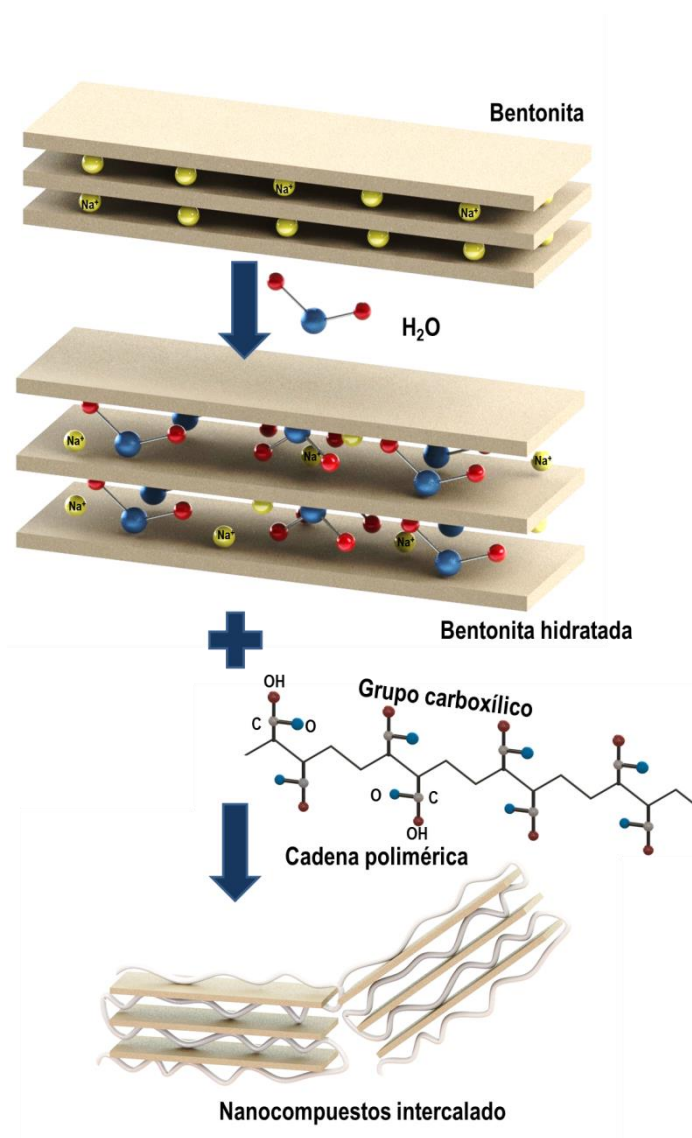


Fig. 84 Diagrama esquemático de intercalación de nano-arcilla por macromoléculas de poli-acrílico.

El ángulo de difracción (2θ) y el espaciado interplanar correspondiente en el plano 001 (d_{001}), calculado por la ley de Bragg, para el copolímero y los nanocompuestos se enumeran en la Tabla 3. La ecuación utilizada: $n\lambda = 2d(\sin \theta)$, donde n es la reflexión principal del plano, λ es la longitud de onda del haz de rayos X ($\lambda_{\text{Cu-K}\alpha} = 1.54 \text{ \AA}$), d es la distancia interplanar y θ es el ángulo de difracción.

Tabla. 1 Distancia interplanar obtenida como función de la concentración de arcilla.

Muestra	Concentración de arcilla (% peso)	2θ (°)	Distancia interplanar $d_{(001)}$ (nm)
Copolímero	0	-	-
Co/Ben 1	1	4.88	1.8
Co/Ben 2	2	4.88	1.8
Co/Ben 3	3	4.88	1.8
Arcilla Bentonita	100	7.02	1.2

Para complementar el estudio de la nanoestructura obtenida mediante difracción de rayos X, se utilizó microscopía eléctrica de transmisión (TEM) que proporciona una medida directa de la distribución espacial de las capas de arcilla en la matriz. La Fig. 85 muestra micrografías de TEM de las secciones transversales de los nanocompuestos que contienen (a) 1, (b) 2 y (c) 3% en peso de Bentonita. Estas micrografías muestran claramente pequeños grupos de arcilla bien dispersos en toda la matriz de copolímero con dimensiones que van desde 50 nm hasta 400 nm. Como anteriormente se mostró la arcilla pura también se caracterizó por TEM y las laminillas tuvieron dimensiones hasta 400 nm. Además, hay que tener en cuenta que los micro-grupos de arcilla están relativamente sin orientación dentro de la matriz de polímero. Sin embargo, dentro de estos grupos, las plaquetas se mantuvieron correlacionadas espacialmente, dando lugar al orden cristalino determinado por la difracción de rayos X (Fig. 83). El grado de intercalación varía a lo largo de las muestras. Por lo tanto, el espacio de la galería obtenido por dispersión de rayos X debe entenderse como un promedio sobre el área del haz de rayos X

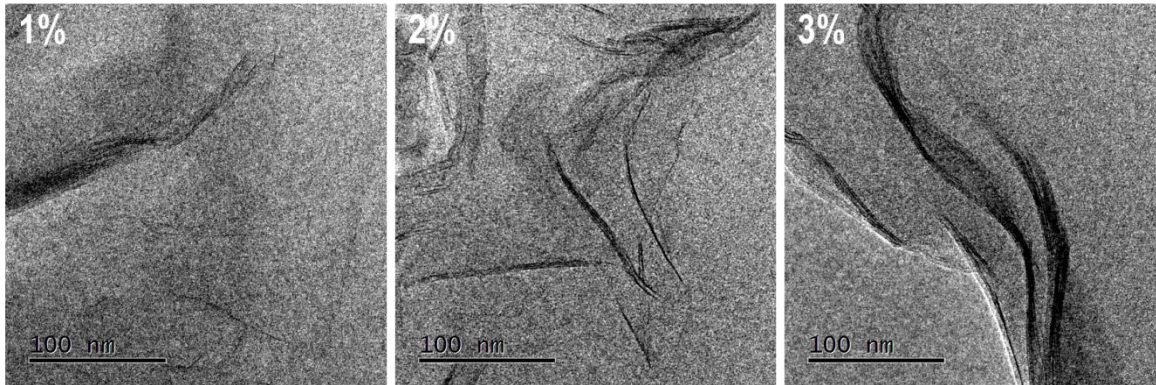


Fig. 85 Micrografías TEM de nanocompuestos de Copolímero-Bentonita que contienen (a) 1, (b) 2 y (c) 3% en peso de Arcilla de Bentonita.

5.4 Propiedades termo-mecánicas.

5.4.1 Calorimetría diferencial de barrido

La temperatura de transición vítrea (T_g) con la cual se diseñó el copolímero se calculó a partir la ecuación de Fox:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_1}{T_{g1}} + \frac{W_2}{T_{g2}} + \frac{W_3}{T_{g3}}$$

$$W_1 + W_2 + W_3 = 1$$

Donde W_1 , W_2 y W_3 son las fracciones de peso de las redes I, II y III respectivamente, en la fase en cuestión, T_{g1} , T_{g2} y T_{g3} son las transiciones de vítreas de las redes presentes en el copolímero. Para el caso de los nanocompuestos no se pudo predecir la T_g mediante la ecuación de Fox, debido a que las nanopartículas incorporada no poseen T_g .

En la fig. 86 se muestran las trazas de segundo calentamiento obtenidas mediante DSC. La T_g calculada mediante la ecuación de Fox para el copolímero es de 4.8 °C. Este resultado se corrobora con el obtenido mediante la técnica de DSC, cuya traza de calentamiento del copolímero exhibe una T_g de 5 °C, como se ve en la figura 86a. En el caso de la temperatura de transición vítrea para los nanocompuestos, esta inicialmente incrementa cuando el contenido de arcilla incrementa a 2wt%, de 25°C a 30°C. Este cambio en la T_g indican que las partículas de arcilla al encontrarse intercalada con las cadenas del copolímero, restringen los movimientos segmentales de la cadena del polímero, dando como resultado un aumento en la interacción entre el polímero y las partículas de arcilla y por lo tanto

un aumento en T_g [170, 171]. Por otra parte, a 3 % en peso, una reducción en T_g es observada, sugiriendo una saturación de arcilla Bentonita en la matriz del copolímero, reduciendo su dispersión. En la presente condición, muestra un efecto de plastificante, lo que resulta en un incremento en la movilidad de las cadenas de polímero, que causa la reducción de T_g [172]. Sin embargo, se han reportado variaciones en la T_g en función del contenido de reforzantes para materiales poliméricos compuestos que contienen una amplia variedad de reforzantes y polímeros [173-175]. Recientemente, para compuestos que contienen rellenos a nanoescala como nanotubos de carbono de pared múltiple no modificados (MWCNT) y nanotubos de carbono de paredes simples (SWCNT) se ha informado un aumento en la T_g en función del contenido de relleno [176,177]; sin embargo, también se ha informado una reducción en la T_g para los rellenos de partículas de sílice (SiO_2), plata, negro de humo y aluminio [178, 179].

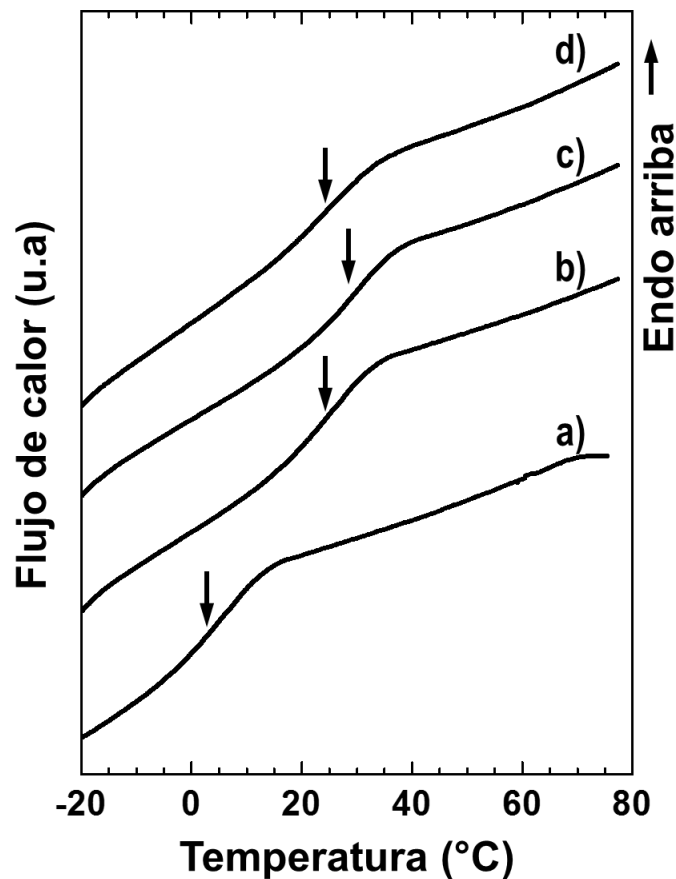


Fig. 86 Termogramas de segundo calentamiento por DSC de nanocompuestos de copolímero / arcilla que contienen (a) 0% en peso, (b) 1% en peso, (c) 2% en peso y (d) 3% en peso de bentonita.

5.4.2 Análisis termogravimétrico

Las curvas TGA obtenidas se muestran en la figura 87 a, b. Las curvas indican la variación del porcentaje de pérdida de masa y su tasa de cambio en función de la temperatura para la matriz de copolímero y los nanocompuestos, respectivamente. A partir de la Fig. 87a, la matriz de copolímero no muestra pérdida de peso a temperaturas inferiores a 250°C, como es evidente en el correspondiente análisis gravimétrico térmico derivado (DTG). El gráfico de $\frac{\partial m}{\partial t}$ frente a la temperatura se muestra en la figura 87b. Sin embargo, se observa una pérdida de peso entre 250°C y 440°C para el copolímero. Por el contrario, cuando se incorpora la bentonita, los nanocompuestos muestran una pérdida de peso a partir de bajas temperaturas ($\sim 100^\circ\text{C}$), esta tendencia continua hasta 550°C. Este resultado mostró que la presencia de la arcilla Bentonita, provocó un aumento en la extensión de la degradación química de la matriz polimérica. Este efecto es relativamente común cuando se agregan cargas naturales a los polímeros [180-182] y se debe principalmente a la presencia de iones metálicos libres que actúan como catalizadores del envejecimiento del polímero [183].

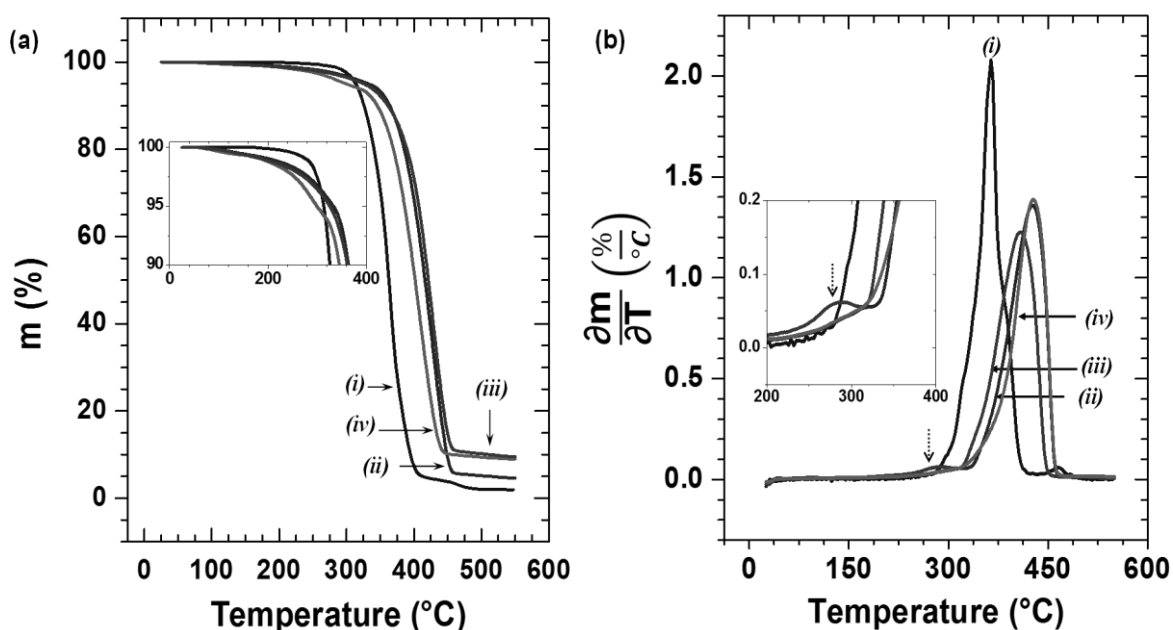


Fig. 87 (a) TGA y (b) curvas DTG para (i) copolímero y nanocompuestos que contienen (ii) 1% en peso, (iii) 2% en peso y (iv) 3% en peso de Bentonita.

Es evidente que la arcilla no modificada causó una mayor oxidación térmica en la matriz de copolímero. La estructura compleja de MMT da como resultado una serie de actividades catalíticas en los bordes y la superficie plana de los siloxanos. Los sitios ácidos pueden estar presentes en las

partículas de arcilla, especialmente en la capa octaédrica, donde pueden existir manchas ácidas, o en el borde, debido a iones metálicos coordinados como el aluminio. Estos sitios ácidos pueden aceptar electrones de una molécula donante con bajo potencial de ionización, a partir de radicales orgánicos coordinados o pueden eliminar electrones de las moléculas de vinilo [189].

La actividad catalítica de las arcillas puede ser tan alta, que algunas de ellas, como las zeolitas, se utilizan en la descomposición catalítica de la poliolefina con fines de reciclaje [185, 186].

La temperatura máxima de descomposición (T_{max}) para el copolímero es 354°C . Los nanocompuestos de polímero / arcilla presentaron una descomposición térmica más elevada en comparación con la matriz de copolímero. Con respecto a, los T_{max} para los nanocompuestos de la Fig. 59b son 427°C para 1% en peso, 408°C para 2% en peso y 428°C para 3% en peso. Se observa un incremento de 73 y 74°C en la temperatura de descomposición máxima a 1% en peso y 3% en peso de bentonita, con relación al copolímero. Sin embargo, a una concentración del 2% en peso, se observa una reducción en el T_{max} . Además, la temperatura máxima de descomposición para los nanocompuestos era todavía significativamente mayor que el copolímero; es porque la estructura estratificada de Bentonita exhibió un mayor efecto barrera para impedir la evaporación de los productos volátiles de degradación generados durante la descomposición térmica de los nanocompuestos. A estos bajos porcentajes de arcilla, la carga actúa como una barrera de calor y ayuda a la formación de carbón después de la descomposición térmica. La capa superficial carbonizada formada durante la descomposición tiende a retardar la difusión de O_2 y productos volátiles a través de nanocompuestos y, por lo tanto, mejora la estabilidad térmica [187-189].

Por otro lado, al 2% en peso de bentonita, se puede ver en la figura 87b un hombro térmico ligero a aproximadamente $200\text{-}320^{\circ}\text{C}$ (como marca con una flecha), la temperatura máxima. Por otro lado, al 2% en peso de bentonita, se puede ver en la figura 87b un hombro térmico leve a aproximadamente $200\text{-}320^{\circ}\text{C}$ (como marca con una flecha), la temperatura máxima mostrada por este hombro exotérmico es 282°C , como es evidente en el gráfico de DTG correspondiente (ver recuadro en la figura 87b). Se ha informado que la descomposición del extremo de la cadena de PMMA es de aproximadamente 290°C , en porcentaje de pérdida de masa en función de las curvas de temperatura [190, 191], durante la degradación del PMMA puro en una atmósfera de nitrógeno. Este comportamiento solo está de acuerdo con el nanocompuesto que contiene 2% en peso de Bentonita.

5.4.3 Deformación uniaxial

La incorporación de arcilla de Bentonita refuerza mecánicamente la matriz de copolímero, como se observa en el gráfico de esfuerzo-deformación (vea se figura 88), obtenidos mediante deformación uniaxial a temperatura ambiente.

Los resultados muestran que los materiales sintetizados presentan una zona inicial de deformación elástica, sin aparente deformación a la fluencia, comportamiento típico en materiales elastoméricos. La pendiente inicial de las curvas aumentó rápidamente con la adición de arcilla en comparación con el copolímero, lo que sugiere que la adición de partículas de Bentonita, induce un aumento del esfuerzo para una deformación dada, lo que denota un refuerzo mecánico. Este reforzamiento mecánico viene inferido por el incremento del área de contacto entre las capas del silicato y las cadenas del polímero, que restringen el movimiento de las cadenas de polímero distribuyendo los esfuerzos a los cuales son sometidos.

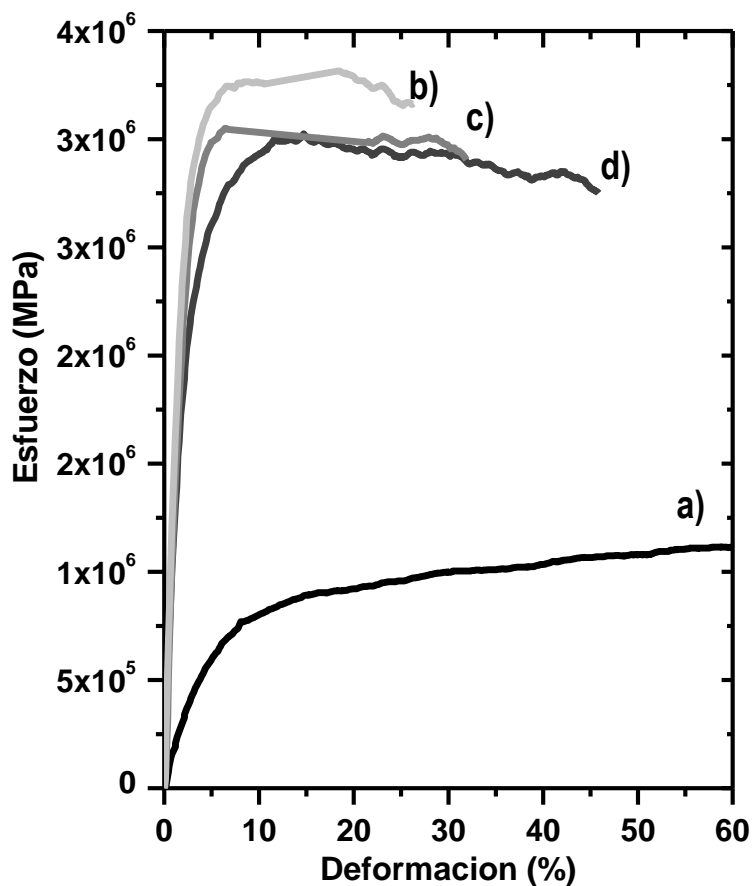


Fig. 88 Curvas de tensión-deformación del (a) copolímero y sus nanocompuestos en función de la concentración de arcilla (b) 1% en peso, (c) 2% en peso y (d) 3% en peso.

La pendiente de la región lineal inicial permite la determinación del módulo de Young, E , los resultados obtenidos del análisis de las curvas se enumeran en la Tabla 8. Los resultados mostrados en la tabla 8 muestran un aumento de 500% en el módulo de Young con solo 1% en peso de adición de arcilla. Aunque el módulo de Young aumentó a una mayor concentración de Bentonita, el esfuerzo a la fractura disminuyó significativamente como una penalización en el aumento del módulo [161], es decir, la arcilla indujo la fragilidad en las películas.

Tabla. 8 *Propiedades mecánicas del copolímero /arcilla Bentonita.*

Muestra	E (MPa)	$\epsilon_{fractura}$ (MPa)
Copolímero	11	>700
Co/Bent 1%	70	46
Co/Bent 2%	90	32
Co/Bent 3%	120	27

De acuerdo a los resultados obtenidos en deformación uniaxial se procedió a analizar las fracturas del copolímero y los nanocompuestos. Los resultados de la morfología de la superficie de fractura se muestran en las micrografías de la figura 89. Las micrografías de SEM muestran que la superficie de fractura para el copolímero es suave y dúctil como se observa Fig. 89a. Es decir las redes elastoméricas, necesitan ser deformadas varios cientos en porcentaje de deformación (véase figura 88a) antes de llegar a la energía de deformación suficiente para provocar una rápida e inestable propagación de una grieta. Como se observa en las micrografías (véase Fig. 89 b, c, d), las fracturas para los nanocompuestos, ocurren a porcentajes de deformación muy pequeños (véase figura 88 b,c,d) sin la presencia de deformación plástica, lo que da como resultado un superficie de fractura lisa aparentemente a escala macroscópica, sin embargo a escala microscópica se aprecian pequeños surcos o marcas, denotando una fractura de tipo frágil.

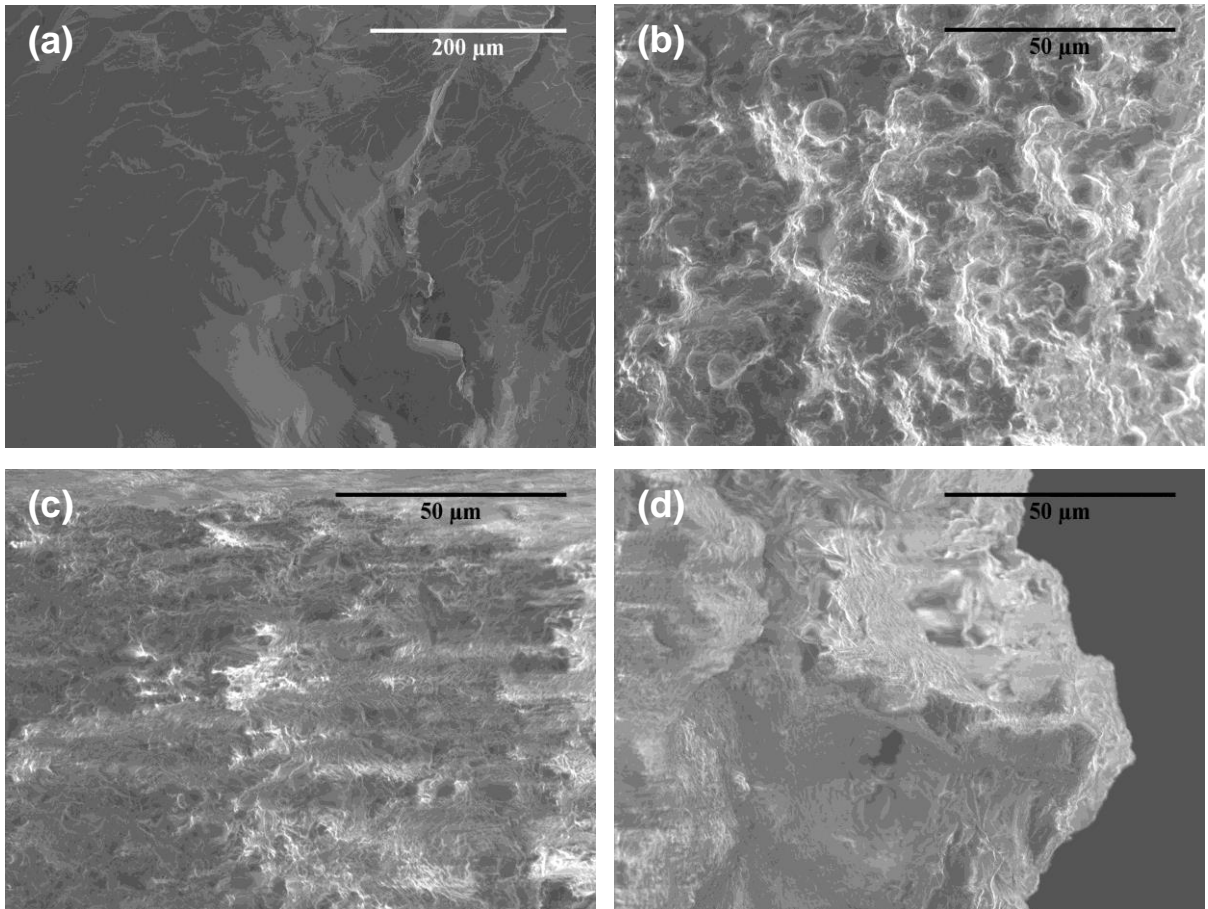


Fig. 89 Micrografías SEM de la región de fractura de (a) Copolímero y nanocompuestos (b) Co/Bent 1%, (c) Co/Bent 2% y Co/Bent 3% en peso.

5.4.4 Análisis dinámico mecánico

El análisis dinámico mecánico (DMA) se utilizó para estudiar la movilidad de las cadenas, durante la transición vítrea, donde las cadenas del polímero de largo alcance gana movilidad y estas disipan una gran cantidad de energía a través del movimiento viscoso. Es así que la respuesta dinámica mecánica de las películas polímero/arcilla se estudió realizando ensayos dinámicos de tensión, en un intervalo de temperatura definido por DSC dentro de los cuales los materiales no sufrieran degradación. Los barridos fueron llevados a cabo de 30 ° C a 95 ° C de temperatura con una oscilación de 1 Hz, con una tasa de calentamiento 2 ° C / min y aplicando una deformación del 0.2%, dentro del régimen viscoelástico lineal de cada muestra. Este intervalo de temperatura nos permite explorar la región de relajación α asociada a movimientos de largo alcance de la cadena molecular asociado a la temperatura de transición vítrea [161].

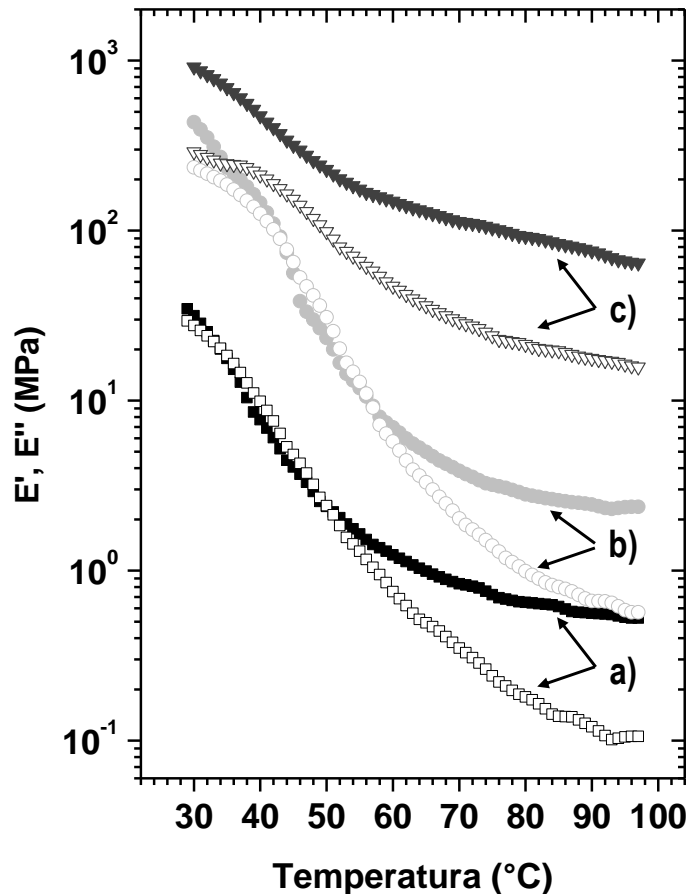


Fig. 90 Módulos dinámicos de tracción E' , E'' en función de la temperatura de los nanocompuestos de copolímero/Bentonita que contienen (a) 0, (b) 1 y (c) 3% en peso de arcilla Bentonita. Módulo elástico E' : símbolos rellenos; módulo viscoso E'' : símbolos abiertos.

Los diagramas de los módulos de tensión dinámica y la amortiguación mecánica $\tan \delta (= E''/E')$ se muestran en las Figs. 90 y 91, respectivamente. El copolímero (Fig. 90a) presenta un régimen de transición ($E' < E''$) caracterizado por la máxima disipación de energía por ciclo de oscilación (es decir, máximo $\tan \delta$) seguido de un régimen similar al hule ($E' > E''$) a temperaturas más altas. En el régimen similar al hule E' es (casi) constante.

La Fig. 90 (b,c) muestra gráficos de módulos de elástico, E' (símbolos rellenos) y modulo viscoso, E'' (símbolos abiertos), en función de la temperatura para el copolímero y los nanocompuestos con 1 y 3% en peso de arcilla. Dado a que el valor del módulo de almacenamiento, E' (símbolos relleno), significa la rigidez del material. De la figura 90 se puede inferir que la incorporación de la arcilla Bentonita en la matriz polimérica, aumenta el módulo de almacenamiento y el valor $\tan \delta$ máximo, véase la figura 91 (b, c). Esto puede atribuirse al estado intercalado de las cadenas en las galerías del silicato en capas y trayendo una fuerte interacción entre la matriz y el silicato en capas [16]. El silicato en capas ha mostrado un contacto superficial máximo con la matriz de copolímero debido a la alta relación de aspecto de la carga. Se ha observado una ganancia en el módulo de almacenamiento con el aumento en el contenido de silicato en capas como se muestra en la figura 90 b, c. Teniendo en cuenta que E' es mayor en un orden de magnitud a 30°C e incluso el módulo viscoso, E'' (símbolos abiertos) a 95°C es casi un orden de magnitud mayor en relación con el copolímero.

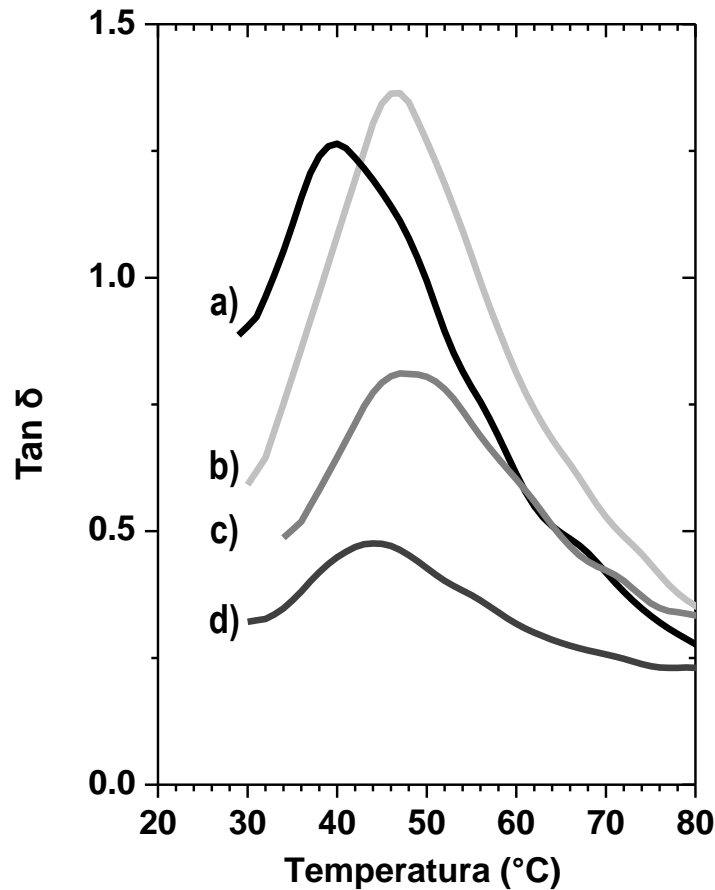


Fig. 91 Amortiguación mecánica en función de la temperatura de los nanocompuestos de copolímero/Bentonita que contienen (a) 0, (b) 1, (c) 2 y (d) 3% en peso de Bentonita. Rampa de temperatura dinámica, oscilando a 1 Hz y calentando a 2 ° C / min.

Los espectros viscoelásticos evidenciaron claramente la modificación de la dinámica macromolecular por confinamiento dentro de las laminas, es decir, la inclusión de la arcilla indujo mayor módulo elástico E' y cambió el máximo de $\tan \delta$ a temperaturas más altas, lo que indica la desaceleración de los movimientos macromoleculares asociados a la relajación α [161]. A 3% en peso de concentración de arcilla, el módulo elástico E' ahora domina la respuesta viscoelástica ($E' \gg E''$), además E' ha aumentado casi dos órdenes de magnitud en relación con el copolímero. En consecuencia, la amortiguación mecánica se reduce significativamente, véase la figura 91 d, que también indica una reducción de la tenacidad (es decir, aumento de la fragilidad), de acuerdo con los resultados de ensayos de tracción uniaxial descritos anteriormente. En el copolímero, el plato de caucho (con módulo E_e) surge de enredos moleculares, es decir, restricciones físicas, que crean una

red elástica instantánea, que puede eventualmente vincularse mediante la reptación [162]. Sin embargo, para los nanocompuestos, el plato de caucho surgiría de al menos dos contribuciones: (i) de los enredos moleculares y (ii) los movimientos moleculares restringidos debido a la intercalación de polímeros (resultados mostrados por DRX y TEM -Figs. 83 y 85- mostrando que las macromoléculas de polímero se encuentran intercaladas con las láminas de la arcilla).

5.4.5 Análisis dinámico mecánico en multi-frecuencia,

Se determinó la energía de activación a través de DMA en Multifrecuencia, los resultados muestran que la temperatura de transición vítrea incrementa directamente con la variación de la frecuencia y una tasa constante calentamiento. En la figura 92 se muestra directamente el efecto del incremento de la frecuencia sobre la temperatura de transición vítrea. Como se esperaba, al incrementar la frecuencia en las pruebas, la temperatura de transición vítrea incrementa para el copolímero y los nanocompuestos copolímero/Bentonita, evaluada a partir de $\tan \delta$ máxima. Aunado a estos valores, la disipación de energía disminuye para los nanocompuestos copolímero/Bentonita ver fig. 92. Esta disminución en la disipación de energía, es debida a la restricción que genera la intercalación de la arcilla como lo han mostrado los análisis previos.

A través de la ecuación de Arrhenius se procedió a determinar la energía de activación, para el copolímero y los nanocompuestos, esta energía de activación es la medida de la energía necesaria para que ocurra la transición de un estado vítreo al estado huloso. Esto se realizó a través de los gráficos de máximo de $\tan \delta$ ($1/T$) medido a diferentes frecuencias vs \ln frecuencia.

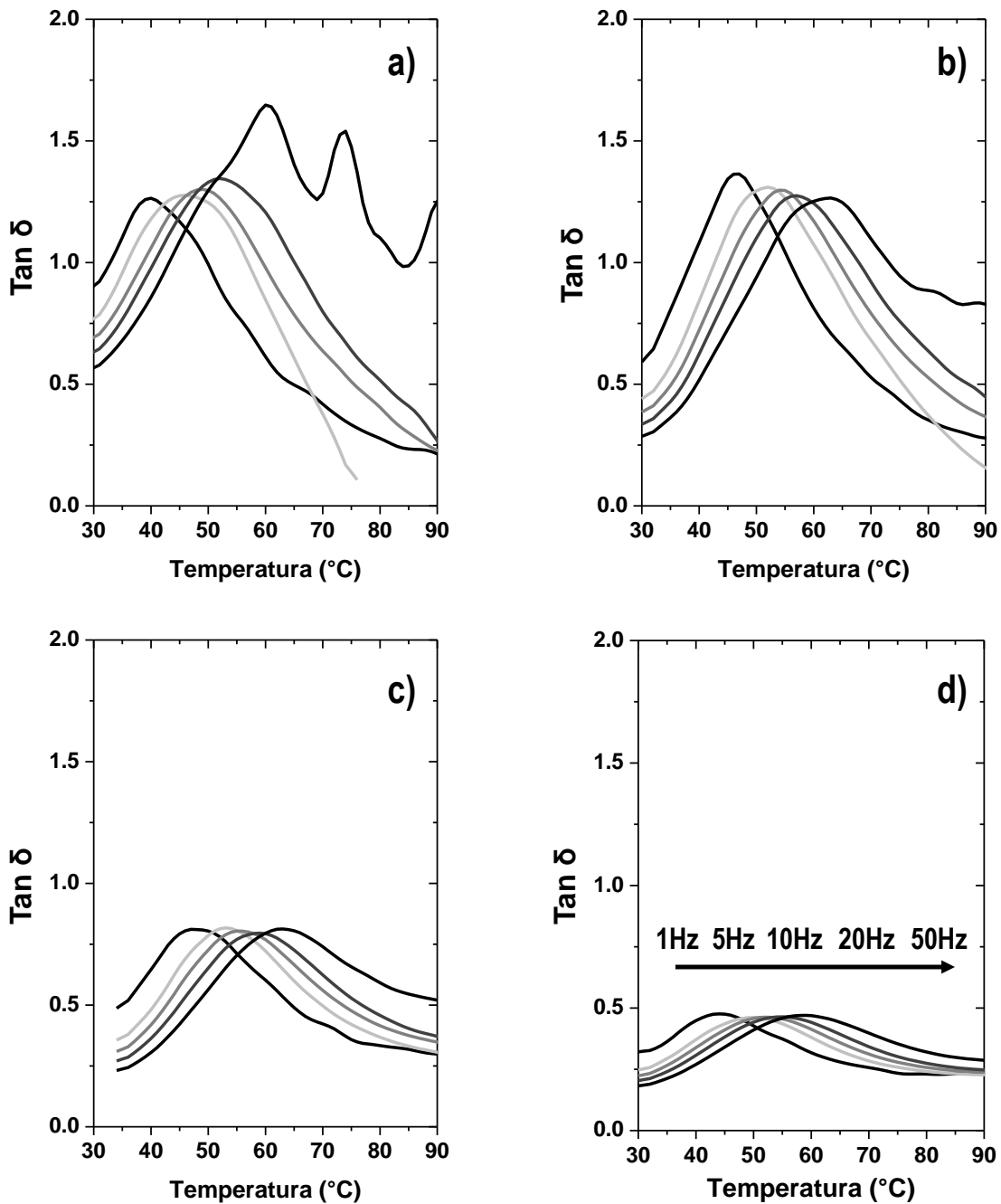


Fig. 92 Amortiguación mecánica en función de la frecuencia de los nanocompuestos de copolímero/Bentonita que contienen (a) 0, (b) 1, (c) 2 y (d) 3% en peso de Bentonita. Rampa de temperatura dinámica, oscilando a 1 Hz y calentando a 2 ° C / min.

Con el incremento de la temperatura, la velocidad de las moléculas incrementa (de acuerdo a la teoría de la cinética de los gases). La energía cinética (traslación) de una molécula es proporcional a la velocidad de las moléculas ($E_c = 1/2 mv^2$). Por lo tanto, cuando la temperatura incrementa, la E_c también incrementa; como la temperatura incrementa, mas moléculas tiene mayor E_c y, por lo tanto, la fracción de moléculas que tienen una E_c suficientemente alta para superar la barrera energética también aumenta.

La fracción de moléculas con energía igual o mayor que E_a viene dada por el término exponencial $e^{-E_a/RT}$ en la ecuación de Arrhenius:

$$K = Ae^{\frac{-E_a}{RT}}$$

Dónde: k es la constante de velocidad, E_a es la energía de activación, R es la constante de los gases, T es la temperatura en Kelvin, A es una constante de factor de frecuencia o también conocida como factor pre-exponencial o factor de Arrhenius. Indica la velocidad de colisión y la fracción de colisiones con la orientación adecuada para que se produzca la reacción.

Tomando el logaritmo natural de ambos lados de la ecuación, la ecuación de Arrhenius tenemos lo siguiente:

$$\ln K = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

La ecuación de Arrhenius tiene la forma lineal $y = mx + b$. Al graficar $\ln f$ vs $1/T$ se obtiene una línea recta con una pendiente de $-E_a/R$ y una intersección en y de $\ln A$, como se muestra en la fig. 93.

Los resultados muestran que la pendiente para los nanocompuesto incrementa con el incremento del porcentaje de arcilla, ver fig. 93b. Estos incrementos reflejan un aumento en la energía de activación, para la relajación α . Como se observa la energía de activación aumenta alrededor de un 100% respecto al copolímero, esto es debido a como ya se ha elucidado al efecto de la intercalación de la arcilla Bentonita, la cual restringe el movimiento de las cadenas de polímero, requiriendo mayor energía para comenzar un movimiento segmental en las cadenas. En la tabla 5 se muestra los valores de energía de activación para el copolímero y nanocompuestos.

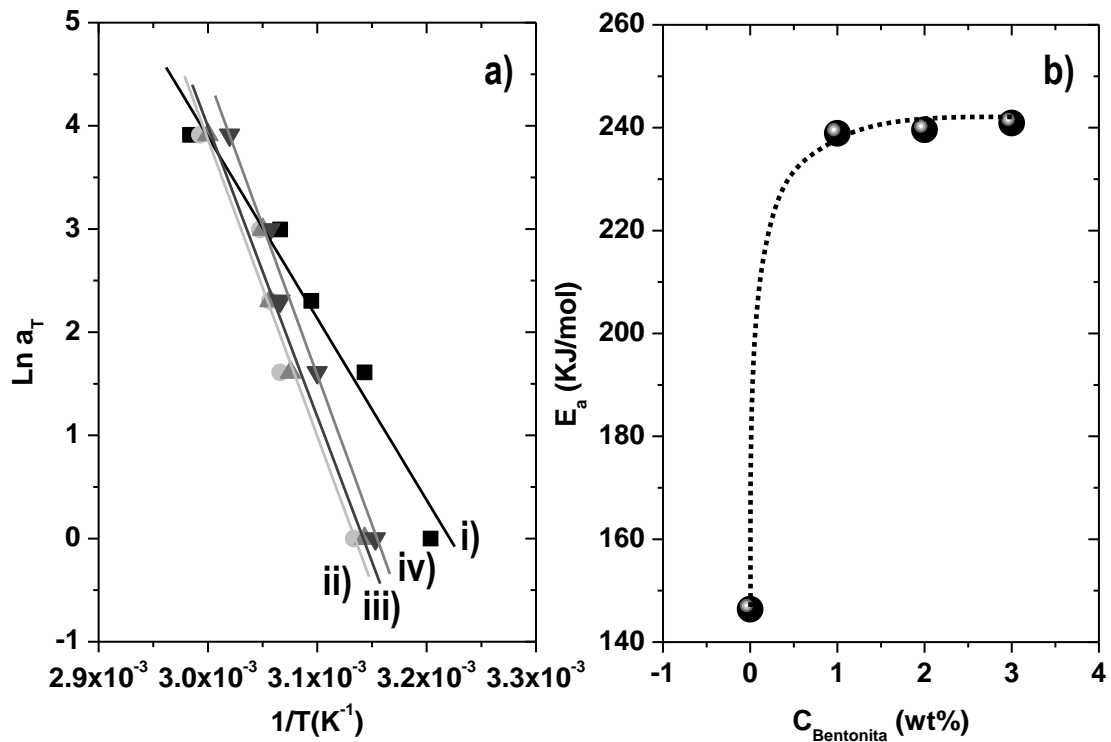


Fig. 93 a) Gráficos de máximo de $\tan \delta$ ($1/T$) medido a diferentes frecuencias vs \ln frecuencia de los nanocompuestos de copolímero/Bentonita que contienen (i) 0, (ii) 1, (iii) 2 y (iv) 3% en peso de Bentonita. b) energía de activación vs concentración de Bentonita.

Tabla. 9 Energías de activación para la relajación α del copolímero /arcilla Bentonita.

Muestra	E_a (KJ/mol)
Copolímero	146.4
Co/Bent 1%	238.9
Co/Bent 2%	239.6
Co/Bent 3%	240.9

5.4.6 Nanoindentación

La Fig. 94 muestra las curvas típicas de carga-retención-descarga para el copolímero y sus nanocompuestos en función de la concentración de arcilla Bentonita. Al cargar, las fuerzas se incrementan a velocidades constantes. Las curvas muestran un desplazamiento constante hacia arriba con el aumento del contenido de Bentonita, lo que indica que la resistencia de los nanocompuestos a la indentación aumenta gradualmente con la concentración de Bentonita.

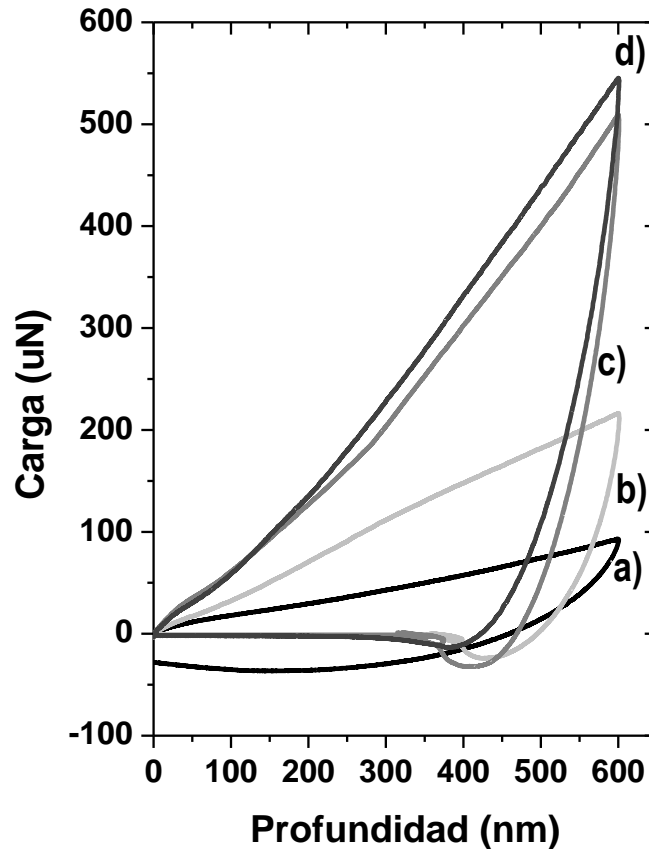


Fig. 94 Perfiles de carga y desplazamiento de (i) copolímero y sus nanocompuestos en función de la carga de arcilla Bentonita en (ii) 1% en peso, (iii) 2% en peso y (iv) 3% en peso.

Es decir, la superficie del material más suave, en el caso de copolímero, requiere cargas normales más bajas para inducir una penetración. La profundidad de penetración representa las contribuciones de los desplazamientos elásticos y plásticos. En una prueba de indentación, la dureza se define como la carga de indentación dividida por el área de contacto proyectada, como se muestra en la ecuación.

$$H = \frac{P_{max}}{A}$$

Donde **A** es el área de contacto proyectada entre el indentador y la superficie de la muestra en la carga máxima, P_{max} . Según la ecuación, por lo tanto, el resultado indica que la adición de Bentonita aumenta la dureza de los nanocompuestos, con el aumento del contenido de Bentonita, así como una amplia dispersión de los valores de dureza a través de la indentación, como se puede ver en la Fig. 95 muestra la evaluación de la dureza en 100 puntos de las superficies del copolímero y los nanocompuestos.

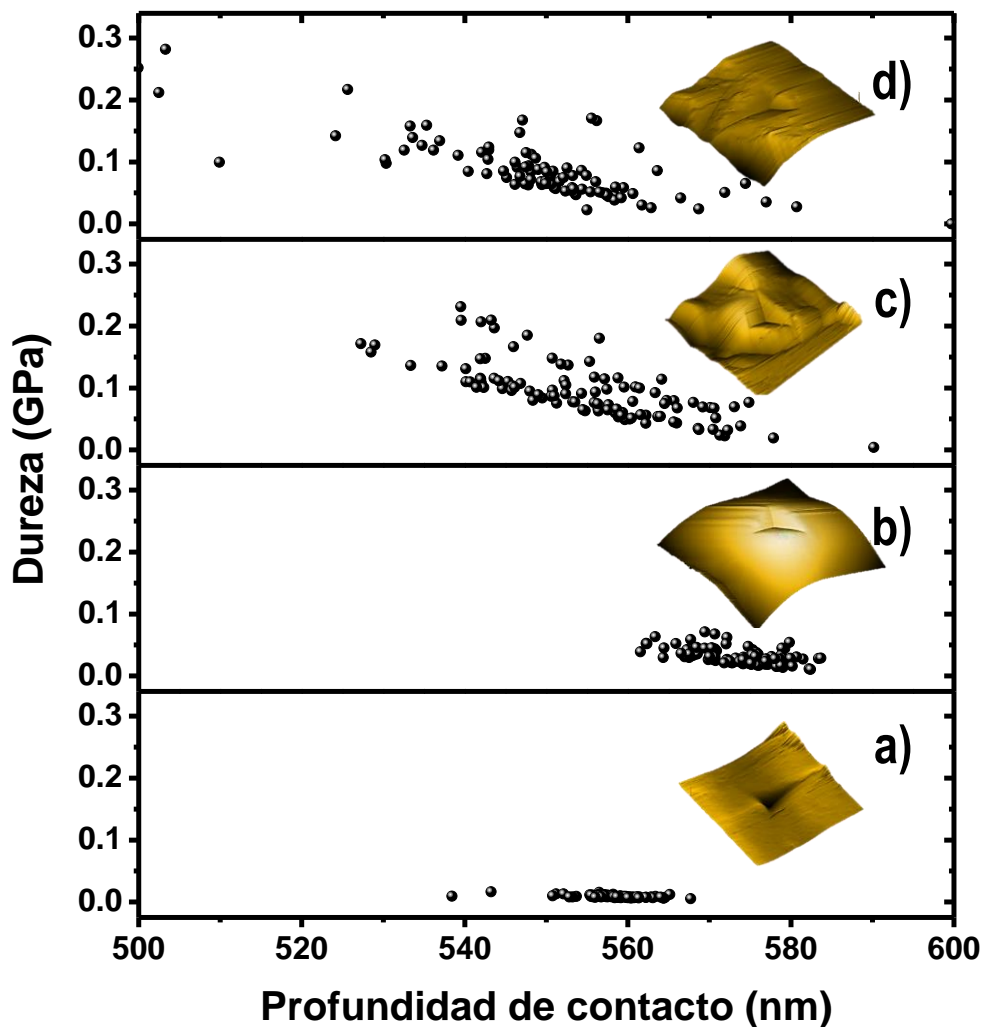


Fig. 95 Dureza en función de la profundidad de contacto en las superficies de (i) poliacrílico puro y sus nanocompuestos en función del contenido de nanoSiO₂ en (ii) 1% en peso, (iii) 2% en peso y (iv) 3% en peso.

Los valores de la dureza (H) se tomaron del promedio de los 100 puntos evaluados a una profundidad de ~ 600 nm en la superficie, como se ve en la Fig. 95. Los valores H de todas las muestras se representaron como una función del contenido de Bentonita, como se muestra en la Fig. 96

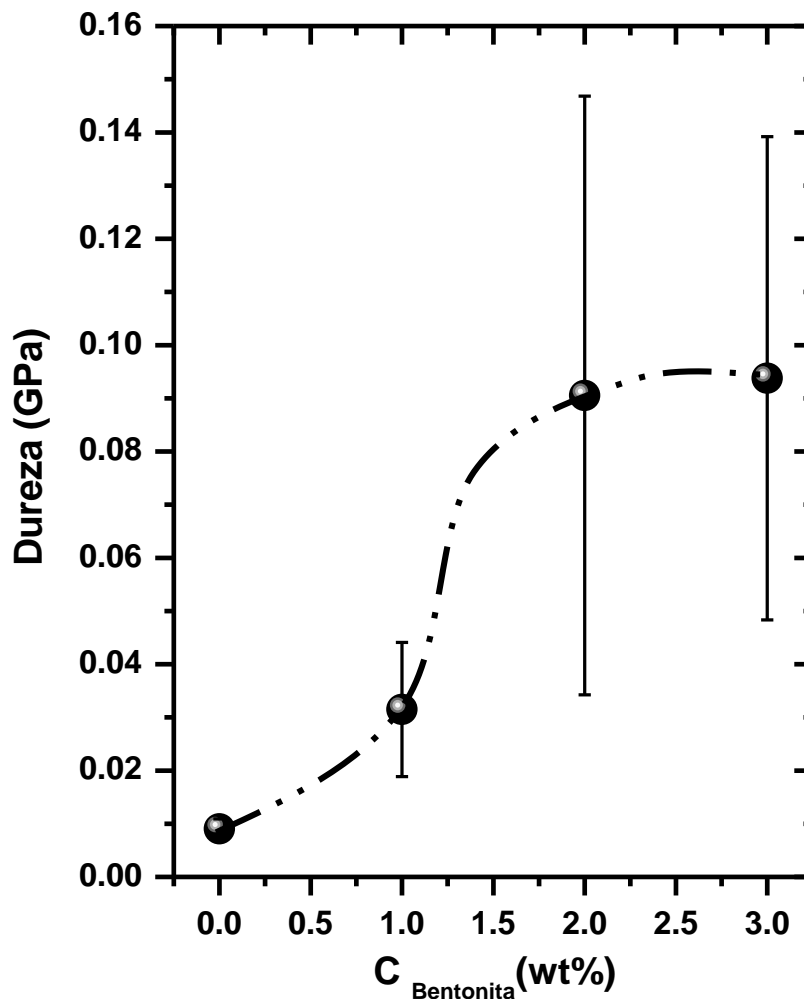


Fig. 96 Dureza del copolímero y los nanocompuestos en función del contenido de arcilla Bentonita.

Los resultados muestran que la dureza aumenta al incrementar el contenido de arcilla Bentonita. Con un 1% en peso, H se aumenta hasta ~ 350% respectivamente en comparación con el copolímero. Al aumentar el contenido de Bentonita hasta un 3% en peso, H aumenta hasta ~ 1050%. Este comportamiento puede asociarse con un fenómeno localizado de la estructura híbrida o la distribución de las fases según lo reportado [192, 193]. Dado que la fluencia es la capacidad de los materiales para fluir, este valor dependerá del enrollado de la cadena y del espacio disponible en la

cadena para desenrollarse cuando esté bajo carga. En la Fig. 97 se muestra una representación esquemática de la posible distribución de las fases orgánica e inorgánica que son responsables de la modificación en el flujo viscoso. Como se muestra en los resultados de SEM y DRX las partículas se encuentran bien dispersas en la matriz de copolímero e intercaladas, lo que induce un mayor contacto con las cadenas de polímero, lo que limita la movilidad de las cadenas. Esto es reforzado con los resultados de DMA, donde la energía de activación es mayor para los nanocompuestos.

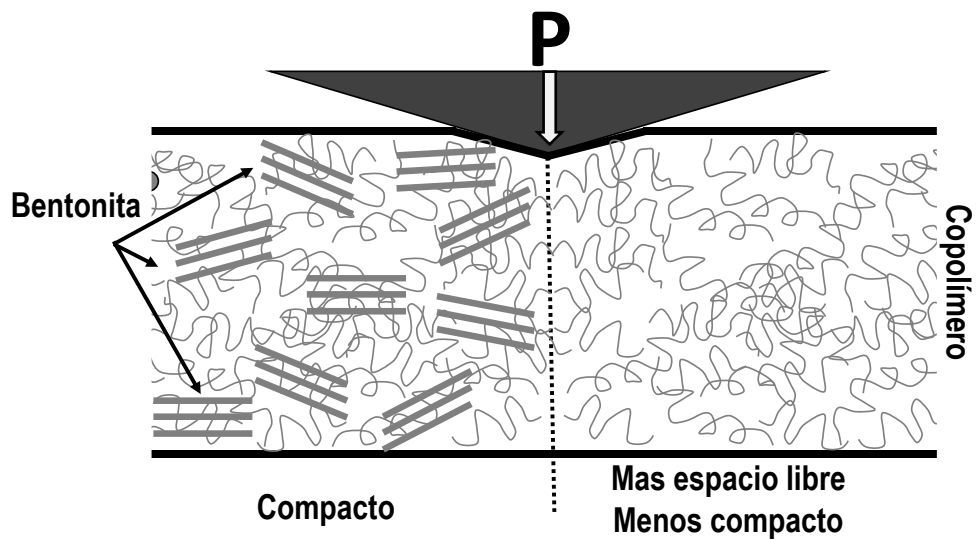


Fig. 97 Representación esquemática de la conformación híbrida y distribución de fases cuando se aplica una carga.

5.5 Angulo de contacto

La variación del ángulo de contacto en función de la concentración de arcilla se presenta en la figura 98. Se observa que los nanocompuestos poseen un ángulo de contacto menor que el copolímero. Este decremento en el ángulo de contacto con gota de agua, es debido a la presencia de arcilla Bentonita, la cual presenta una mayor afinidad con el agua, debido a que esta es un silicato iónico, con carga negativa en superficie, que se contrapesa con los cationes (Na^+ , Ca^{++} , etc.), la cual permite la absorción de agua, aumentando la naturaleza hidrofílica de la matriz de copolímero. Además la morfología y rugosidad inferida por la presencia de la arcilla en el copolímero, como se mostró en las micrografías de SEM, contribuyen en la absorción del agua.

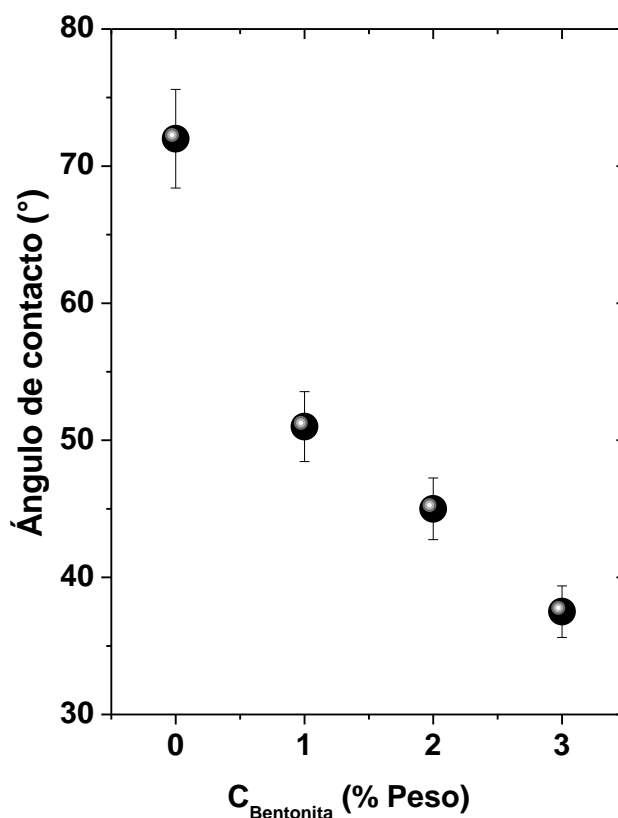


Fig. 98 Ángulo de contacto en función de la concentración de la arcilla Bentonita.

En la figura 99 se muestran los datos del ángulo de contacto con agua en varios intervalos de tiempo para los nanocompuestos en función de la concentración de arcilla Bentonita. De los resultados que se muestran en la figura, podemos ver que los ángulos de contacto de los nanocompuesto

copolímero/arcilla Bentonita disminuyen drásticamente, hasta desaparecer en la muestra, siendo absorbida toda la gota de agua, esto puede ser atribuido a la absorción de agua como característica de la arcilla Bentonita.

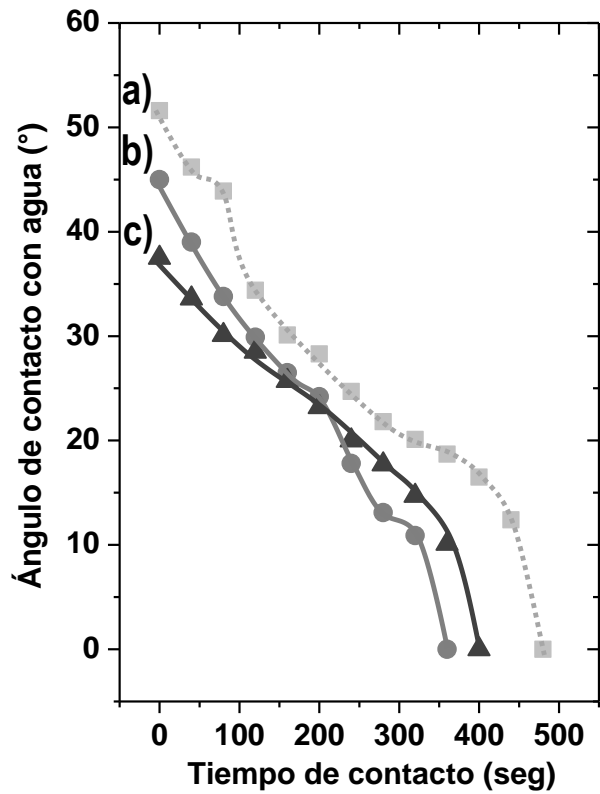


Fig. 99 *Ángulo de contacto vs tiempo para los nanocompuestos con diferente concentración de arcilla Bentonita.*

Capítulo 6

Conclusiones

Fue posible sintetizar los nanocompuestos de copolímero / arcilla mediante polimerización de emulsión en lotes con etapa de semilleo en fase acuosa, incorporando hasta 3% en peso de arcilla Bentonita no tratada superficialmente. Se observa que la conversión de los monómeros se redujo al aumentar el contenido de arcilla, del 92% al 82%. La incorporación de la arcilla Bentonita indujo una alta estabilidad térmica, aumentando 60°C, calculada a partir de los máximos de la derivada de TGA. Las películas obtenidas mostraron transparencia óptica, los análisis de las micrografías de TEM y los espectros de difracción de rayos X, mostraron que las cadenas de copolímero se encuentran intercaladas en las galerías de las láminas de Bentonita. El módulo de almacenamiento E' aumentó en dos órdenes de magnitud, y el módulo de Young en un orden de magnitud, con solo un 3% en peso de contenido de arcilla Bentonita. Se sugiere que el comportamiento termo-mecánico se mejoró mediante dos mecanismos: (a) el aumento del peso molecular y (b) la modificación de la dinámica macromolecular puede asociarse a movimientos macromoleculares de largo alcance que se ven obstaculizados por el confinamiento entre las capas de silicato. Se puede llevar a cabo una optimización adicional de la dispersión Bentonita a través de una optimización cuidadosa de las condiciones del agente surfactante y la polimerización. Sin embargo, estos resultados han demostrado la factibilidad de sintetizar emulsiones estables de copolímero-Bentonita nano-estructuradas con propiedades físicas mejoradas y abriendo oportunidades para la producción de materiales de alto rendimiento respetuosos con el medio ambiente.

Referencias

1. Müller K, Bugnicourt E, Latorre M, Jorda M, Echegoyen Sanz Y, Lagaron J, et al. Review on the processing and properties of polymer nanocomposites and nanocoatings and their applications in the packaging, automotive and solar energy fields. *Nanomaterials*. 2017;7:74-121
2. Bitinis N, Hernandez M, Verdejo R, Kenny JM, Lopez-Manchado MA. Recent advances in clay/polymer nanocomposites. *Advanced Materials*. 2011;23:5229-5236
3. Zaïri F, Gloaguen JM, Naït-Abdelaziz M, Mesbah A, Lefebvre JM. Study of the effect of size and clay structural parameters on the yield and post-yield response of polymer/ clay nanocomposites via a multiscale micromechanical modelling. *Acta Materialia*. 2011;59:3851-3863
4. Oliveira AD, Larocca NM, Paul DR, Pessan LA. Effects of mixing protocol on the performance of nanocomposites based on polyamide 6/acrylonitrile-butadiene-styrene blends. *Polymer Engineering and Science*. 2012;52:1909-1919
5. Maron GK, Noremborg BS, Alano JH, Pereira FR, Deon VG, Santos RCR, et al. Carbon fiber/epoxy composites: Effect of zinc sulphide coated carbon nanotube on thermal and mechanical properties. *Polymer Bulletin*. 2017;75:1619-1633
6. de Melo CCN, Beatrice CAG, Pessan LA, de Oliveira AD, Machado FM. Analysis of nonisothermal crystallization kinetics of graphene oxide-reinforced polyamide 6 nanocomposites. *Thermochimica Acta*. 2018;667:111-121
7. Gómez H, Ram MK, Alvi F, Villalba P, Stefanakos E, Kumar A. Graphene-conducting polymer nanocomposite as novel electrode for supercapacitors. *Journal of Power Sources*. 2011;196:4102-4108
8. Sonia A, Priya Dasan K. Celluloses microfibers (CMF)/poly (ethylene-co-vinyl acetate) (EVA) composites for food packaging applications: A study based on barrier and biodegradation behavior. *Journal of Food Engineering*. 2013;118:78-89
9. Marini J, Pollet E, Averous L, Bretas RES. Elaboration and properties of novel biobased nanocomposites with halloysite nanotubes and thermoplastic polyurethane from dimerized fatty acids. *Polymer (Guildf)*. 2014;55:5226-5234
10. Alexandre M, Dubois P. Polymer-layered silicate nanocomposites: Preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science & Engineering R: Reports*. 2000;28:1-63
11. Bhattacharya SN, Kamal MR, Gupta RK. *Polymeric Nanocomposites Theory and Practice*. Munich/Cincinnati: Carl Hanser Publishers/Hanser Gardner Publications. 2007. pp. 5-10.
12. Tanaka K, Yamabe T, Fukui K. *The Science and Technology of Carbon Nanotubes*. Elsevier; 1999. p. 750. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-042696-9.X5000-9>

13. Guldi DM, Martín N. Carbon Nanotubes and Related Structures: Synthesis, Characterization, Functionalization, and Applications. Wiley-VCH; 2010. p. 539. <https://doi.org/10.1002/9783527629930>
14. Machado IRL, Mendes HMF, Alves GES, Faleiros RR. Nanotubos de carbono: Potencial de uso em medicina veterinária. *Ciência Rural*. 2014;44:1823-1829
15. Ma PC, Siddiqui NA, Marom G, Kim JK. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review. *Composites. Part A, Applied Science and Manufacturing*. 2010;41:1345-1367
16. Schadler LS. Polymer-based and polymer-filled nanocomposites. In: *Nano composite Science and Technology*. Wiley-VCH; 2003. pp. 77-153. <https://doi.org/10.1002/3527602127.ch2>
17. Sui Y, Cui B, Guardián R, Acosta D, Martínez L, Perez R. Growth of carbon nanotubes and nanofibres in porous anodic alumina film. *Carbon N. Y.* 2002;40:1011-1016
18. Monemian S, Jafari SH, Khonakdar HA, Goodarzi V, Reuter U, Pötschke P. MWNT-filled PC/ABS blends: Correlation of morphology with rheological and electrical response. *Journal of Applied Polymer Science*. 2013;130:739-748
19. Oliveira AD, Beatrice CAG, Passador FR, Pessan LA. Polyetherimide-based nanocomposites materials for hydrogen storage. *AIP Conference Proceedings*. 2016;1779:1-6
20. Liu L, Grunlan JC. Clay assisted dispersion of carbon nanotubes in conductive epoxy nanocomposites. *Advanced Functional Materials*. 2007;17:2343-2348
21. Goyanes S, Rubiolo GR, Salazar A, Jimeno A, Corcuera MA, Mondragon I. Carboxylation treatment of multiwalled carbon nanotubes monitored by infrared and ultraviolet spectroscopies and scanning probe microscopy. *Diamond and Related Materials*. 2007;16:412-417
22. Ribeiro B, Cocchieri E, Leali M. Estudo das propriedades elétricas e térmicas de compósitos nanoestruturados de poli (sulfeto de fenileno) reforçados com nanotubos de carbono [Electrical and thermal study of carbon nanotubes reinforced poly (phenylene sulfide) nanostructured composite]. 2015;25:94-100
23. Wegrzyn M, Galindo B, Benedito A, Giménez E. Effect of processing method on mechanical properties of PC/ABS-MWCNT nanocomposites. *Macromolecular Symposia*. 2012; 321-322:161-165
24. Lee S, Lee KK, Lim E. Synthesis of Aqueous Dispersion of Graphenes via Reduction of Graphite Oxide in the Solution of Conductive Polymer. In: *Graphene – Synthesis, Characterization, Properties and Applications*. IntechOpen; 2011. pp. 37-44. <https://doi.org/10.5772/1742>
25. Choi W, Lee J. Graphene: Synthesis and applications. In: *Handbook of Nanomaterials and their Applications*. 1st ed. CRC Press; 2011. p. 394. ISBN 9781439861875
26. Graphenes, Graphene Oxides (GOs) [Internet]. Tokyo Chemical Industry. Available from: https://www.tcichemicals.com/eshop/en/kr/category_index/12962;jsessionid=FFE5981474BE18FA56275B7CA60D0D93 [Accessed: 2018/07/23]
27. Mittal V, Chaudhry AU. Polymer-graphene nanocomposites: Effect of polymer matrix and filler amount on properties. *Macromolecular Materials and Engineering*. 2015;300: 510-521
28. Wan C, Chen B. Reinforcement and interphase of polymer/graphene oxide nanocomposites. *Journal of Materials Chemistry*. 2012;22:3637-3646

29. Tan B, Thomas NL. A review of the water barrier properties of polymer/clay and polymer/graphene nanocomposites. *Journal of Membrane Science*. 2016;514:595-612
30. Mukhopadhyay P, Gupta RK. *Graphite, Graphene and their Polymer Nanocomposites*. 1st ed. CRC Press; 2013. p. 589. ISBN 9781439827796
31. Sengupta R, Bhattacharya M, Bandyopadhyay S, Bhowmick AK. A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites. *Progress in Polymer Science*. 2011;36:638-670
32. Hummers WS, Offeman RE. Preparation of graphitic oxide. *Journal of American Chemical Society*. 1958;80:1339-1339
33. Kotal M, Bhowmick AK. Polymer nanocomposites from modified clays: Recent advances and challenges. *Progress in Polymer Science*. 2015;51:127-187
34. Ino K, Udagawa I, Iwabata K, Takakusagi Y, Kubota M, Arai K, et al. Heterogeneous nucleation of protein crystals on fluorinated layered silicate. 2011;6:1-9
35. Chen B. Polymer–clay nanocomposites: An overview with emphasis on interaction mechanisms. *British Ceramic Transactions*. 2004;103:241-249
36. Ray SS. Recent trends and future outlooks in the field of clay-containing polymer nanocomposites. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 2014;215:1162-1179
37. Raji M, Mekhzoum MEM, Rodrigue D, El Kacem QA, Bouhfid R. Effect of silane functionalization on properties of polypropylene/clay nanocomposites. *Composites. Part B, Engineering*. 2018;146:106-115
38. Kausar A. Review on polymer/halloysite nanotube nanocomposite. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. 2018;57:548-564
39. Pal P, Kundu MK, Maitra A, Malas A, Das CK. Synergistic effect of halloysite nanotubes and MA-g-PE on thermo-mechanical properties of polycarbonate-cyclic olefin copolymer based nanocomposite. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. 2016;55:1481-1488
40. Teo ZX, Chow WS. Impact, thermal, and morphological properties of poly(lactic acid)/poly(methyl methacrylate)/halloysite nanotube nanocomposites. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. 2016;55:1474-1480
41. Vahedi V, Pasbakhsh P. Polymer nanocomposites reinforced by halloysite nanotubes: A review. 2015. pp. 141-172
42. Pasbakhsh P, Churchman GJ, Keeling JL. Characterisation of properties of various halloysites relevant to their use as nanotubes and microfibre fillers. *Applied Clay Science*. 2013;74:47-57
43. Halloysite Clay Nanotubes [Internet]. Available from: <http://phantomplastics.com/functional-fillers/halloysite/> [Accessed: 2018/07/23]
44. Vermeiren W, Gilson J-P. Impact of zeolites on the petroleum and petrochemical industry. *Topics in Catalysis*. 2009;52:1131-1161
45. Lutz W. Zeolite Y: Synthesis, modification, and properties—A case revisited. *Advances in Materials Science and Engineering*. 2014;2014:1-20
46. Reinoso D, Adrover M, Pedernera M. Green synthesis of nanocrystalline faujasite zeolite. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2018;42:303-309
47. Mintova S, Gilson J-P, Valtchev V. Advances in nanosized zeolites. *Nanoscale*. 2013;5: 6693-6703

48. Song W, Li G, Grassian VH, Larsen SC. Development of improved materials for environmental applications: Nanocrystalline NaY zeolites. *Environmental Science and Technology*. 2005;39:1214-1220
49. Dufresne A. Cellulose nanomaterial reinforced polymer nanocomposites. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. 2017;29:1-8
50. Dufresne A. Nanocellulose: A new ageless bionanomaterial. *Materials Today*. 2013;16: 220-227
51. Nickerson RF, Habrle JA. Cellulose intercrystalline structure. *Industrial and Engineering Chemistry*. 1947;39:1507-1512
52. Lin N, Huang J, Dufresne A. Preparation, properties and applications of polysaccharide nanocrystals in advanced functional nanomaterials: A review. *Nanoscale*. 2012;4:3274-3294
53. Ben Azouz K, Ramires EC, Van den Fonteyne W, El Kissi N, Dufresne A. Simple method for the melt extrusion of a cellulose nanocrystal reinforced hydrophobic polymer. *ACS Macro Letters*. 2012;1:236-240
54. Sakintuna B, Lamari-Darkrim F, Hirscher M. Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2007;32:1121-1140
55. Goodell PD. Stability of rechargeable hydriding alloys during extended cycling. *Journal of the Less Common Metals*. 1984;99:1-14
56. Kikkinides ES, Georgiadis MC, Stubos AK. On the optimization of hydrogen storage in metal hydride beds. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2006;31:737-751
57. Pentimalli M, Padella F, Piloni L, Imperi E, Matricardi P. AB5/ABS composite material for hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2009;34:4592-4596
58. Mistretta MC, Ceraulo M, La Mantia FP, Morreale M. Compatibilization of polyethylene/polyamide 6 blend nanocomposite films. *Polymer Composites*. 2015;36:992-998
59. Mistretta MC, Morreale M, La Mantia FP. Thermomechanical degradation of polyethylene/polyamide 6 blend-clay nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*. 2014;99:61-67
60. Cho KY, Park H, Kim H-J, Do XH, Koo CM, Hwang SS, et al. Highly enhanced electromechanical properties of PVDF-TrFE/SWCNT nanocomposites using an efficient polymer compatibilizer. *Composites Science and Technology*. 2018;157:21-29
61. Mallakpour S, Naghdi M. Polymer/SiO₂ nanocomposites: Production and applications. *Progress in Materials Science*. 2018
62. Passador FR, Ruvolo-Filho A, Pessan LA. Nanocomposites of polymer matrices and lamellar clays. In: *Nanostructures*. 1st ed. Elsevier. 2017. pp. 187-207. <https://doi.org/10.1016/C2015-0-00785-7>
63. Naz A, Kausar A, Siddiq M, Choudhary MA. Comparative review on structure, properties, fabrication techniques, and relevance of polymer nanocomposites reinforced with carbon nanotube and graphite fillers. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. 2016; 55:171-198
64. Shin S-YA, Simon LC, Soares JB, Scholz G. Polyethylene–clay hybrid nanocomposites: in situ polymerization using bifunctional organic modifiers. *Polymer (Guildf)*. 2003;44:5317-5321
65. Lawal GI, Balogun SA, Akpan EI. Review of green polymer nanocomposites. *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*. 2012;11:385-416

66. Mallakpour S, Khadem E. Recent development in the synthesis of polymer nanocomposites based on nano-alumina. *Progress in Polymer Science*. 2015;51:74-93
67. Modi VK, Shrives Y, Sharma C, Sen PK. Review on green polymer nanocomposite and their applications. *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*. 2014;3:17651-17656
68. Yao J, Cao Z, Chen Q, Zhao S, Zhang Y, Qi D. Efficient preparation and formation mechanism of polymer/SiO₂ nanocomposite particles in miniemulsions. *Colloid & Polymer Science*. 2017;295:1223-1232
69. Qi D, Liu C, Chen Z, Dong G, Cao Z. In situ emulsion copolymerization of methyl methacrylate and butyl acrylate in the presence of SiO₂ with various surface coupling densities. *Colloid & Polymer Science*. 2015;293:463-471
70. Wang X, Wang L, Su Q, Zheng J. Use of unmodified SiO₂ as nanofiller to improve mechanical properties of polymer-based nanocomposites. *Composites Science and Technology*. 2013;89:52-60
71. Yang F, Yang W, Zhu L, Chen Y, Ye Z. Preparation and investigation of waterborne fluorinated polyacrylate/silica nanocomposite coatings. *Progress in Organic Coatings*. 2016;95:1-7
72. Il JC, Ko J, Yin Z, Kim Y-J, Kim YS. Solvent-free and highly transparent SiO₂ nanoparticle–polymer composite with an enhanced moisture barrier property. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2016;55:9433-9439
73. Kango S, Kalia S, Celli A, Njuguna J, Habibi Y, Kumar R. Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic–inorganic nanocomposites—A review. *Progress in Polymer Science*. 2013;38:1232-1261
74. Torabi Z, Mohammadi Nafchi A. The effects of SiO₂ nanoparticles on mechanical and physicochemical properties of potato starch films. *Journal of Chemical Health Risks*. 2013;3:33-42
75. Zhu A, Diao H, Rong Q, Cai A. Preparation and properties of polylactide-silica nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*. 2010;116:2866-2873
76. Cong H, Radosz M, Towler BF, Shen Y. Polymer–inorganic nanocomposite membranes for gas separation. *Separation and Purification Technology*. 2007;55:281-291
77. Bhattacharya M. Polymer nanocomposites—A comparison between carbon nanotubes, graphene, and clay as nanofillers. *Materials (Basel)*. 2016;9:262-297
78. Fornes TD, Yoon PJ, Keskkula H, Paul DR. Nylon 6 nanocomposites: The effect of matrix molecular weight. *Polymer*. 2001;42:09929-09940
79. Isobe H, Kaneko K. Porous silica particles prepared from silicon tetrachloride using ultrasonic spray method. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1999;212:234-241
80. Fawaz J, Mittal V. Synthesis of polymer nanocomposites: Review of various techniques. In: *Synthesis Techniques for Polymer Nanocomposites*. Weinheim, Germany: WileyVCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2014. pp. 1-30
81. Fischer H. Polymer nanocomposites: From fundamental research to specific applications. *Materials Science and Engineering: C*. 2003;23:763-772
82. Beatrice CAG, Branciforti MC, Alves RMV, Bretas RES. Rheological, mechanical, optical, and transport properties of blown films of polyamide 6/residual monomer/montmorillonite nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*. 2010;116:3581-3592

83. Garcia M, van Vliet G, Jain S, Schrauwen BA, Sarkissov A, van Zyl W, et al. Polypropylene/SiO₂ nanocomposites with improved mechanical properties. *Reviews on Advanced Materials Science*. 2005;6:169-175
84. Lin OH, Akil HM, Mohd Ishak ZA. Surface-activated nanosilica treated with silane coupling agents/polypropylene composites: Mechanical, morphological, and thermal studies. *Polymer Composites*. 2011;32:1568-1583
85. Grala M, Bartczak Z, Róžański A. Morphology, thermal and mechanical properties of polypropylene/SiO₂ nanocomposites obtained by reactive blending. *Journal of Polymer Research*. 2016;23:25
86. Etienne S, Becker C, Ruch D, Grignard B, Cartigny G, Detrembleur C, et al. Effects of incorporation of modified silica nanoparticles on the mechanical and thermal properties of PMMA. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2007;87:101-104
87. Sun S, Li C, Zhang L, Du HL, Burnell-Gray JS. Effects of surface modification of fumed silica on interfacial structures and mechanical properties of poly(vinyl chloride) composites. *European Polymer Journal*. 2006;42:1643-1652
88. Chau JLH, Hsu SL-C, Chen Y-M, Yang C-C, Hsu PCF. A simple route towards polycarbonate–silica nanocomposite. *Advanced Powder Technology*. 2010;21:341-343
89. Grande R, Pessan LA. Effects of nanoclay addition on phase morphology and stability of polycarbonate/styrene-acrylonitrile blends. *Applied Clay Science*. 2017;140:112-118
90. Castro LDC, Oliveira AD, Kersch M, Altstädt V, Pessan LA. Effect of organoclay incorporation and blending protocol on performance of PA6/ABS nanocomposites compatibilized with SANMA. *Polymer Engineering and Science*. 2017;57:1147-1154
91. Castro LDC, Oliveira AD, Kersch M, Altstädt V, Pessan LA. Effects of mixing protocol on morphology and properties of PA6/ABS blends compatibilized with MMA-MA. *Journal of Applied Polymer Science*. 2016;133:1-8
92. Mallakpour S, Marefatpour F. Novel chiral poly(amide-imide)/surface modified SiO₂ nanocomposites based on N-trimellitylimido-L-methionine: Synthesis and a morphological study. *Progress in Organic Coatings*. 2014;77:1271-1276
93. Dong Q, Ding Y, Wen B, Wang F, Dong H, Zhang S, et al. Improvement of thermal stability of polypropylene using DOPO-immobilized silica nanoparticles. *Colloid & Polymer Science*. 2012;290:1371-1380
94. Tanahashi M, Mitsuru. Development of fabrication methods of filler/polymer nanocomposites: With focus on simple melt-compounding-based approach without surface modification of nanofillers. *Materials (Basel)*. 2010;3:1593-1619
95. Manias, E. Novel Organic Modification of Clay Particles for Nanocomposite Formation Conference presented at “Additives 2003”. <http://zeus.plmsc.psu.edu>
96. Alexandre, M.; Dubois, P.; Sun, T.; Garces, J.M.; Jérôme, R. Polyethylene-layered silicate nanocomposites prepared by the polymerization-filling technique: synthesis and mechanical properties. *Polymer*, 43, 2123-2132 (2002)
97. Okada A, Kawasumi M, Usuki A, Kojima Y, Kurauchi T, Kamigaito O. Synthesis and properties of nylon-6/clay hybrids. In: Schaefer DW, Mark JE, editors. *Polymer based molecular composites*. MRS Symposium Proceedings, Pittsburgh, vol. 171; 1990. p. 45–50.

98. Ray, S.S. y Okamoto, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science*, 28, 1539-1641 (2003).
99. Giannelis EP. Polymer layered silicate nanocomposites. *Advanced Materials*, vol. 8; 29–35.
100. Gilman JW, Jackson CL, Morgan AB, Harris Jr R, Manias E, Giannelis EP, Wuthenow M, Hilton D, Phillips SH. Flammability properties of polymer-layered silicate nanocomposites. Propylene and polystyrene nanocomposites. *Chemistry of Materials*, 12, 1866–1873 (2000).
101. Morgan, A.B.; Gilman, J.W. Characterization of Polymer-Layered Silicate (Clay) Nanocomposites by Transmission Electron Microscopy and X-Ray Diffraction: A Comparative Study *Journal of Applied Polymer Science*, 87, 1329-1338 (2003).
102. Vaia, R.A. Structural characterization of Polymer-Layered Silicate Nanocomposites In *Polymer-Clay Nanocomposites*. T.J. Pinnavaia and G.W. Beall. Willey Series in Polymer Science, 229-263 (2001).
103. Manias, E. Origins of the Materials Properties Enhancements in Polymer/Clay Nanocomposites. <http://zeus.plmsc.psu.edu/nano.html>.
104. M. Whan Noh, and D. Choo Lee, *Polym. Bull.* 42, 619 (1999).
105. D. Wang, J. Zhu, Q. Yao, and C.A. Wilkie, *Chem. Mater.* 14, 3837 (2002).
106. H. Naderi-Samani, M.R. Loghman-Estarki, R. Shoja Razavi, M. Ramazani, and I. Jalili, *Prog. Org. Coat.*, 101, 502 (2016).
107. S. Sirapanichart, P. Monvisade, P. Siriphannon, and J. Nukeaw, *Iran. Polym. J.*, 20, 803 (2011).
108. S.K. Modak, A. Mandal, and D. Chakrabarty, *Polym. Compos.* 34, 32 (2013).
109. X. Tong, H. Zhao, T. Tang, Z. Feng, and B. Huang, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 40, 1706 (2002).
110. O. Yilmaz, C.N. Cheaburu, D. Durraccio, G. Gulumser, and C. Vasile, *Appl. Clay Sci.* 49, 288 (2010).
111. M.A. Nour, *Polimery (Warsaw)*, 47, 326 (2002).
112. S.K. Lim, J.W. Kim, I. Chin, Y.K. Kwon, and H.J. Choi, *Chem. Mater.* 14, 1989 (2002).
113. X. Wang, L. Wang, Q. Su, and J. Zheng, *Compos. Sci. Technol.* 89, 52 (2013).
114. M. Kotal, and A. K. Bhowmick, *Prog. Polym. Sci.*, 51, 127 (2015).
115. J.A Mbey, S. Hoppe, and F. Thomas, *Carbohydrate Polymers*, 88, 213 (2012).
116. T. Shichi, and K. Takagi, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 1, 113 (2000).
117. M. Zanetti, S. Lomakin, and G. Camino, *Macromol. Mater. Eng.*, 279, 1 (2000).
118. P. Djongoue, and D. Njopwouo, *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology*, 3, 275 (2013).
119. Dong-Guk Yu, Jeong Ho An, Preparation and Characterization of Titanium Dioxide Core/Polymer Shell Hybrid Composite Particles Prepared by Emulsion Polymerization, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 92, 2970–2975 (2004).
120. Palacios J., Valverde C., “Microwave initiated emulsion polymerization of Styrene: Reaction conditions”, *New polymeric materials*, Vol. 5, No. 1, pp. 93-101 (1996).
121. Schweigger E., “Manual de pinturas y recubrimientos plásticos”, Ediciones Díaz de Santos, España, 2005. Pág. 51-52.

122. Skoog, Douglas A; Holler, F. James; Nieman, Timothy A. Principios de Análisis Instrumental. Editorial Mc. Graw Hill. Quinta Edición.
123. McMurry J., "Química Orgánica", Cengage Learning Editores, 7ª. Edición, 2008, Capítulo 12. Pág. 423-425.
124. Albella J.M., Cintas A.M., Miranda T., Serratos J.M., Introducción a la ciencia de materiales, C.S.I.C., 1993
125. Bower D. An introduction to polymer physics. Cambridge University Press. USA, 2002. Chapter 2.
126. Joseph D. Menczel, R. Bruce Prime, Thermal Analysis of Polymers, Fundamentals and Applications, Wiley, New York, 2009. ISBN: 0471769177.
127. Herman F. Mark, Jacqueline I. Kroschwitz, in Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Wiley, New York, 2005 (thermal analysis of polymers, página 11).
128. Herman F. Mark, Jacqueline I. Kroschwitz, in Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Wiley, New York, 2005 (dynamic mechanical analysis, vol. 9, página 563).
129. Kevin P. Menard, Dynamic Mechanical Analysis: A Practical Introduction, CRC Press 2008, ISBN 1420053124, 9781420053128.
130. J. Rieger, T. Polymer Testing 20 (2001), pp. 199–204.
131. Weir E., Lawlor A. Analyst, The Royal Society of Chemistry. 2008. 133, 835-845.
132. Park J. Biomaterials: An Introduction. Springer. 3rd edition. USA, 2007.
133. Bower D. An introduction to polymer physics. Cambridge University Press. USA, 2002. Chapter 2.
134. Ibarra, F. C., Muñoz O. R. Seminario Ciencia de los materiales II. Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile. 2001.
135. Métodos de Análisis Minearológico, Microscopía Electrónica de Barrido. Curso de Minearología, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Educación a Distancia, Universidad Politécnica de Madrid.
136. Actualizado en noviembre de 2008. <http://www.uned.es/cristamine/inicio.htm>
137. Enciclopedia Cubana. Microscopía electronica de barrido. <http://www.ecured.cu/index.php>
138. Vázquez Nin Gerardo, Introducción a la microscopia electrónica aplicada a las ciencias biológicas, Primera Ed. 2000, Editorial Fondo de Cultura Económica, UNAM. Pág. 7-91.
139. Extraído de: www.criba.edu.ar/cribabb/servicios/secegrin/microscopia
140. Extraído de: www.medic.ula.ve/histologia/anexos/microscop
141. Extraído de: www.wikipedia.org/wiki/Transmission_electron_microscopy
142. Extraído de: www.auxilab.es/documentos/folletos/mmicrosco.pdf
143. M.L. Hernández Vargas, Master Thesis: Síntesis de recubrimientos poliméricos inteligentes, 2013, Universidad Nacional Autónoma de México, MEXICO. <http://132.248.9.195/ptd2013/agosto/0699262/Index.html>.
144. Y.H. Erbil, *Vinyl acetate emulsion polymerization and copolymerization with acrylic monomers*, CRC Press LLC, Boca Ratón (2000).
145. J.V. Koleske, Paint and coating testing manual: Fifteenth edition of the Gardner-sward handbook, ASTM International (2012).
146. J.M. Asua, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **42**, 1025 (2004).

147. D.G. Yu, J.H. An, J.Y. Bae, Y.E. Lee, S.D. Ahn, S.Y. Kang, and K.S. Suh, *J. Appl. Polym. Sci.*, **92**, 2970 (2004).
148. J. Palacios, and C. Valverde, *New Polym. Mater.*, **5**, 93 (1996).
149. ImageJ® was developed by the National Institutes of Health, USA. <http://rsb.info.nih.gov/ij>
150. R.P. Wool, and X.S. Sun, *Bio-based polymers and composites*; Elsevier: Amsterdam (2005).
151. M Zubitur, and J.M. Asua, *Polymer*, **42**, 5979 (2001).
152. A.K. Yadav, M.J. Barandiaran, and J.C. De la Cal, *Chem. Eng. J.*, **198-199**, 191 (2012).
153. Athey, R. D. *Emulsion Polymer Technology*; Marcel Dekker: New York, 1991; p 39-40.
154. I. S. Elashmawi, N. A. Hakeem, *Polym. Eng. Sci.*, **48**, (2008).
155. G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, Wiley, New York, (2001), p. 347;
156. H. Hua, and M.A. Dubé, *Polymer*, **42**, (2001).
157. M.S. Lakshmi, M. Sriranjani, H.B. Bakrudeen, A.S. Kannan, A.B. Mandal, and B.S.R. Reddy, *Applied Clay Science*, **48**, (2010).
158. G. Zhao, H. Zhang, Q. Fan, X. Ren, J. Li, Y. Chen, and X. Wang, *Journal of Hazardous Materials*, **173**, (2010).
159. S. Andrejkovičová, I. Janotka, and P. Komadel, *Appl. Clay Sci.*, **38**, (2008).
160. P. Banković, A. Milutinović-Nikolić, Z. Mojović, N. Jović-Jovičić, M. Perović, V. Spasojević, and D. Jovanović, *Microporous Mesoporous Mater.*, **165**, (2013).
161. D.M. Manohar, B.F. Noeline, and T.S. Anirudhan, *Appl. Clay Sci.*, **31**, (2006).
162. A.M Fernández, M.V. Villar, *Appl. Geochem.* 25 (2010) 809–824.
163. M. Hayati-Ashtiani, *Particul. Sci. Technol. J.*, (2012). DOI: 10.1080/02726351.2011.615895;
164. J. Madejova, *Vib. Spectrosc.*, **31**, (2003),
165. S. Pramanik, G. Das, and N. Karak, *RSC Adv.*, **3**, (2013).
166. J. Thomasukutty, C. G. Soney, M. G. Maya, J. M. Hanna, W. Runcy, and T. Sabu, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **53**, (2014).
167. P. Meneghetti, and S. Qutubuddin, *Thermochim. Acta*, **442**, 74 (2006).
168. D. Murima, H. Pfukwa, I. Tiggelman, P.C. Hartmann, and H. Pasch, *Macromol. Mater. Eng.*, **301**, 836 (2016).
169. M. Zanetti, S. Lomakin, and G. Camino, *Macromol. Mater. Eng.*, **279**, 1 (2000).
170. P. Uthirakumar, M.K. Song, C. Nah, and Y.S. Lee, *Eur. Polym. J.* **41**, 211 (2005).
171. Y.H. Hu, C.Y. Chen, and C.C. Wang, *Polym. Degrad. Stab.* **84**, 545 (2004).
172. Y. Zhu, H.Y. Ma, L.F. Tong, and Z.P. Fang, *Chin. J. Polym. Sci.* **26**, 783 (2008).
173. K. Iisaka, and K. Shibayama, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 3135 (1978).
174. W. Hergeth, U. Steinau, H. Bittrich, G. Simon, and K. Schmutzler, Polymerization in the presence of seeds. Part IV: Emulsion polymers containing inorganic filler particles, *Polymer*, **30**, 254 (1989).
175. C. Becker, H. Krug, and H. Schmidt, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **435**, 237 (1996).
176. A. Allaoui, and N. El Bounia, *eXPRESS Polymer Letters*, **3**, 588 (2009).
177. T. Sterzynski, J. Tomaszewska, K. Piszczek, and K. Skórczewska, *Compos. Sci. Technol.*, **70**, 966 (2010).
178. Y.Y. Sun, Z.Q. Zhang, K.S. Moon, and C.P. Wong, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **42**, 3849 (2004).
179. B.J. Ash, L.S. Schadler, and R.W. Siegel, *Mater. Lett.*, **55**, 83 (2002).

180. F.G. Ramos Filho, T.J. A. Mélo, M.S. Rabello, and S.M.L. Silva, *Polym. Degrad. Stab.*, **89**, 383 (2005).
181. M.S. Rabello, and J.R. White, *Polym. Compos.* **17**, 691 (1996).
182. A. Valadez-González, J.M. Cervantes-Uc, and L. Veleza, *Polym. Degrad. Stab.*, **63**, 253 (1999).
183. N.C. Billingham (1992). Doi: 10.1002/pi.4990280220. Degradation of filled polymers: High temperature and thermal-oxidative processes. M.T. Bryk Ellis Horwood, Chichester (1991). ISBN: 0-13-202490X.
184. W. Xie, Z. Gao, W. Pan, D. Hunter, A. Singh, and R. Vaia, *Chem. Mater.*, **13**, 2979 (2001).
185. J.R. Kim, Y.A. Kim, J.H. Yoon, D.W. Park, and H.C. Woo, *Polym. Degrad. Stab.*, **75**, 287 (2002).
186. E.Y. Hwang, J.R. Kim, J.K. Choi, H.C. Woo, and D.W. Park, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **62**, 351 (2002).
187. S.K. Sharma, and S.K. Nayak, *Polym. Degrad. Stab.*, **94**, 132 (2009).
188. A.K. Krishnan, and K.E. George, *Polym. Adv. Technol.*, **25**, 955 (2014).
189. B.W. Chieng, N.A. Ibrahim, Wan Md Zin Wan Yunus, and M.Z. Hussein, *Polymers*, **6**, 93 (2014).
190. P. Meneghetti, and S. Qutubuddin, *Langmuir*, **20**, 3424 (2004).
191. T. Hirata, T. Kashiwagi, and J.E. Brown, *Macromolecules*, **18**, 1410 (1985).
192. H. Chakraborty, A. Sinha, N. Mukherjee, P. Protim Chattopadhyaya, *Journal of Nanotechnology*, 2012 (2012) 1-5.
193. J. Zhou, Q. Cai, F. Xu, *Polymers*, **10** (2018) 1020.
<https://doi.org/10.3390/polym10091020>

Publicaciones Científicas

Una parte de este trabajo de investigación se presentó en diversos congresos internacionales en modalidad Poster así como en seminarios y/o ponencias, los cuales se enuncian a continuación.

Publicados:

1. **R. Castillo-Perez**, M.L. Hernández-Vargas, O. Flores-Cedillo, B.F. Campillo-Illanes, Effect on thermo-mechanical properties by in-situ emulsion polymerization of Polymer/Clay nanocomposites, *Polymer Composites*, (2017). Article DOI: 10.1002/pc.24640. In Production.
2. M. L. Hernández-Vargas, **R. Castillo-Perez**, O. Hernández-Guerrero, O. Flores-Cedillo, B. F. Campillo-Illanes, Thermo-mechanical properties of waterborne acrylate hybrid nanocomposites. ISBN: 3319521322, 9783319521329, Springer, 2017 Vol. 1 Pag. 447-456. The Minerals, Metals & Materials Society 2017 M.A. Meyers et al. (eds.), Proceedings of the 3rd Pan American Materials Congress, The Minerals, Metals & Materials Series, DOI 10.1007/978-3-319-52132-9_45.
3. **R. Castillo-Perez**, M. L. Hernández-Vargas, O. Hernández-Guerrero, B. F. Campillo-Illanes, O. Flores-Cedillo, Thermo-Mechanical behavior of nanostructure polyacrylic polymer based on Al₂O₃ and bentonite nanoparticles. ISBN: 3319521322, 9783319521329, Springer, 2017 Vol. 1 Pag. 437-446. The Minerals, Metals & Materials Society 2017 M.A. Meyers et al. (eds.), Proceedings of the 3rd Pan American Materials Congress, The Minerals, Metals & Materials Series, DOI 10.1007/978-3-319-52132-9_44.
4. O. Hernández-Guerrero, **R. Castillo-Pérez**, M. L. Hernández-Vargas, B. F. Campillo-Illanes, Thermo-mechanical properties of copolymer/clay nanocomposites: A comparative study of production method by in-situ and solution mixture. ISBN: 3319521322, 9783319521329, Springer, 2017 Vol. 1 Pag. 457-466. The Minerals, Metals & Materials Society 2017 M.A. Meyers et al. (eds.), Proceedings of the 3rd Pan American Materials Congress, The Minerals, Metals & Materials Series, DOI 10.1007/978-3-319-52132-9_45
5. Hernández-Vargas, **R. Castillo-Perez**, O. Hernández-Guerrero, B. F. Campillo-Illanes, O. Flores-Cedillo, Estudio de Propiedades Visco-Elasticas de Nanocompuestos Poliacrílicos con

- Incorporación de SiO₂. Aplicaciones de las Ciencias. 2016, 210-215. Universidad Autónoma Metropolitana. ISBN: 978-607-28-0912-3. COMCAPLA 2016.
6. **R. Castillo-Perez**, M. L. Hernández-Vargas, O. Hernández-Guerrero, B. F. Campillo-Illanes, O. Flores-Cedillo, Análisis Dinámico Mecánico de Nanocompuestos Poliacrílicos con Incorporación de Nano arcilla Bentonita: Proceeding: Ac Aplicaciones de las Ciencias. 2016, 53-58. Universidad Autónoma Metropolitana. ISBN: 978-607-28-0912-3. COMCAPLA 2016.
 7. O. Hernández-Guerrero, **R. Castillo-Pérez**, M. L. Hernández-Vargas, R. Benavente, B. F. Campillo-Illanes, Análisis Dinámico-Mecánico y Nanoindentación en Nanocompuestos Poliméricos/Arcilla Montmorillonita. Aplicaciones de las Ciencias. 2016, 59-63. Universidad Autónoma Metropolitana. ISBN: 978-607-28-0912-3. COMCAPLA 2016
 8. A. Fuentes-Miranda, M. L. Hernández-Vargas, **R. Castillo-Pérez**, O. Hernández-Guerrero, B. F. Campillo-Illanes, Preparación de Nanocompuestos Poliméricos Acrílicos con Incorporación de SiO₂ y Al₂O₃ vía Polimerización en Emulsión por Radicales Libres. Ac Aplicaciones de las Ciencias. 2016, 371-376. Universidad Autónoma Metropolitana. ISBN: 978-607-28-0912-3. COMCAPLA 2016.
 9. **R. Castillo-Perez**, M. L. Hernández-Vargas, O. Hernández-Guerrero, B. F. Campillo-Illanes, O. Flores-Cedillo, Dynamic Mechanical Analysis of Acrylic Copolymer-TiO₂Nanoparticles: Proceeding: MRS Advances, Volume 2, Issue 49 (International Materials Research Congress XXV) 2017 , pp. 2751-2756. <https://doi.org/10.1557/adv.2017.540>
 10. M. L. Hernández-Vargas, **R. Castillo-Perez**, O. Hernández-Guerrero, B. F. Campillo-Illanes, O. Flores-Cedillo, A Comparative Study of Un-Modified and Modified Acrylate-SiO₂ Nanocomposites. Proceeding: MRS Advances, Volume 2, Issue 49 (International Materials Research Congress XXV) 2017, pp. 2737-2743. <https://doi.org/10.1557/adv.2017.538>
 11. O. Hernández-Guerrero, **R. Castillo-Pérez**, M. L. Hernández-Vargas, B. F. Campillo-Illanes, Study of Thermal and Mechanical Properties of Clay/Polymer Nanocomposite Synthesized via Modified Solution Blending. Proceeding: MRS Advances, Volume 2, Issue 49 (International Materials Research Congress XXV) 2017, pp. 2757-2762. <https://doi.org/10.1557/adv.2017.560>
 12. R Castillo-Pérez, B.F Campillo-Illanes, A Romo-Urbe¹, Incorporación de nanopartículas de SiO₂ no modificadas, como nanorellenos a una matriz poliacrílica. ISSN: 2410-3950, Revista de Sistemas Experimentales ECORFAN, Vol 2., Pag. 66-70.

13. **R Castillo-Pérez**, A Romo-Urbe¹, and J Baghdachi, Dynamic mechanical analysis and morphology of nanostructured acrylic coatings. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. 1767 © 2015 Materials Research Society DOI: 10.1557/opl.2015. 230.

Presentados:

1. **Rubén Castillo-Pérez**, Mireya Lizbeth Hernández-Vargas, Oscar Hernández-Guerrero, Osvaldo Flores-Cedillo, Bernardo Fabián Campillo-Illanes, "Morphology and mechanical properties of polyacrylic-nanoclays nanocomposites". *TMS 2017 146th Annual Meeting and Exhibition, 3rd Pan American Materials Congress February 26 – March 2, 2017, San Diego, California.*
2. Mireya Lizbeth Hernández-Vargas, **Rubén Castillo-Pérez**, Oscar Hernández-Guerrero, Osvaldo Flores-Cedillo, Bernardo Fabián Campillo-Illanes, "The mechanical properties of waterborne acrylate/SiO₂ nanocomposites". *TMS 2017 146th Annual Meeting and Exhibition, 3rd Pan American Materials Congress February 26 – March 2, 2017, San Diego, California.*
3. Oscar Hernández-Guerrero, Mireya Lizbeth Hernández-Vargas, **Rubén Castillo-Pérez**, Osvaldo Flores-Cedillo, Bernardo Fabián Campillo-Illanes, "Thermal behavior and chemical composition of a copolymer-clay nanocomposite montmorillonite". *TMS 2017 146th Annual Meeting and Exhibition, 3rd Pan American Materials Congress February 26 – March 2, 2017, San Diego, California.*
4. **R. Castillo-Pérez**, M. L. Hernández-Vargas, O. Hernández-Guerrero, B. F. Campillo-Illanes, O. Flores-Cedillo, Dynamic Mechanical Analysis of Acrylic Copolymer-TiO₂Nanoparticles. *Nanostructured Materials and Nanotechnology, XXV International Materials Research Congress, Cancun in August 14-19, 2016.*
5. M. L. Hernández Vargas, **R. Castillo-Pérez**, B. F. Campillo Illanes, O. Flores Cedillo, Estudio de propiedades visco-elásticas de nanocompuestos poliacrílicos con incorporación de SiO₂. *III Congreso Multidisciplinario de Ciencias Aplicadas en Latinoamérica, Hotel H10 PANORAMA, La Habana, Cuba, Diciembre 6-9, 2016*
6. **R. Castillo-Pérez**, M. L. Hernández-Vargas, O. Hernández-Guerrero, B. F. Campillo-Illanes, O. Flores-Cedillo, Análisis Dinámico Mecánico de Nanocompuestos Poliacrílicos con

- Incorporación de Nano arcilla Bentonita. *III Congreso Multidisciplinario de Ciencias Aplicadas en Latinoamérica, Hotel H10 PANORAMA, La Habana, Cuba, Diciembre 6-9, 2016.*
7. O. Hernández-Guerrero, **R. Castillo-Pérez**, M. L. Hernández-Vargas, R. Benavente, B. F. Campillo-Illanes, Análisis Dinámico-Mecánico y Nanoindentación en Nanocompuestos Poliméricos/Arcilla Montmorillonita. *III Congreso Multidisciplinario de Ciencias Aplicadas en Latinoamérica, Hotel H10 PANORAMA, La Habana, Cuba, Diciembre 6-9, 2016.*
 8. A. Fuentes-Miranda, M. L. Hernández-Vargas, **R. Castillo-Pérez**, O. Hernández-Guerrero, B. F. Campillo-Illanes, Preparación de Nanocompuestos Poliméricos Acrílicos con Incorporación de SiO₂ y Al₂O₃ vía Polimerización en Emulsión por Radicales Libres. *III Congreso Multidisciplinario de Ciencias Aplicadas en Latinoamérica, Hotel H10 PANORAMA, La Habana, Cuba, Diciembre 6-9, 2016.*
 9. **R Castillo-Pérez**, B.F Campillo-Illanes, A Romo-Uribe¹, “Incorporación de nanopartículas de SiO₂ no modificadas, como nanorellenos a una matriz poliacrítica”, *1er congreso Nacional Multidisciplinario de Educación, Ciencia y Tecnología, Pachuca de Soto. Hgo., Noviembre 10-13, 2015*
 10. **R Castillo-Pérez**, A Romo-Uribe¹, and J Baghdachi, Dynamic mechanical analysis and morphology of nanostructured acrylic coatings, *XXIII International Materials Research Congress, New Trends in Polymer Chemistry and Characterization, Cancun, Mexico. August 17 - 21, 2014.*
 11. **R Castillo-Pérez**, A Romo-Uribe¹, and J Baghdachi, “Polyacrylic/ layered silicate nanocomposites: structure-property correlation”, *XXIII International Materials Research Congress, New Trends in Polymer Chemistry and Characterization, Cancun, Mexico. August 17 - 21, 2014.*

Participación como Promotor de Ciencias

1. **Agosto 2019.** 5ta. Feria de Ciencias Nacional PAUTA-UNAM. Colegio Nacional. Jael Ximena Jayer Borreguero gana el premio en 1er. Lugar en categoría ciencias exactas, nivel bachillerato.
2. **Febrero-Junio 2019.** Mentora de la Estudiante de bachillerato Jael Ximena Jayer Borreguero, en la realización del proyecto de investigación con impacto social “Bioplástico de almidón de papa, reforzado con nanopartículas de óxido de silicio y cascara de arroz”

3. **Marzo 2019.** 2da. Formación para Capacitación como Tallerista de Club de Ciencias del programa ADOPTA UN TALENTO (PAUTA-UNAM).
4. **Octubre 2018.** 1ra. Formación para Capacitación como Tallerista de Club de Ciencias del programa ADOPTA UN TALENTO (PAUTA-UNAM).

Trabajo futuro

Las pinturas denominadas *waterborne paints*, son pinturas basadas en dispersiones acuosas de polímeros, atractivas por sus consideraciones ecológicas. Ya que las normativas han cambiado debido a las altas emisiones de compuestos orgánicos volátiles (VOC, por sus siglas en inglés), que tiene alto impacto en el calentamiento global. Las áreas más populares de aplicación de los revestimientos acrílicos son arquitectónicas, de protección de metal, madera, máquinas decorativas y de negocios, por mencionar algunos. Dado que el material desarrollado es una base de recubrimientos:

Se propone como trabajo a futuro:

- ❖ Se propone realizar tratamientos de superficie mediante plasma, para estudiar procesos de envejecimiento acelerado y adhesión.
- ❖ Realizar depósitos sobre sustratos y explorar la adhesión y efectos protectores ante la intemperie.
- ❖ Comparar las propiedades aquí reportadas con otros materiales convencionales utilizados como recubrimientos.

Apéndice

En el siguiente apéndice se en listan las propiedades físico químicas de los reactivos utilizados en esta investigación.

Acrilato de Butilo, $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$.

Butyl acrylate $\geq 99\%$, contains 10-60 ppm monomethyl ether hydroquinone as inhibitor.

1. Identificación del producto y de la compañía.

Nombre del producto: Acrilato de butilo

Marca: Aldrich

Proveedor: Sigma-Aldrich Química, S.A. de C.V.

CAS Number: 141-32-2

2. Composición/información sobre los componentes.

Formula: $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$ [$\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$]

Peso molecular: 128.17 g/mol

3. Propiedades físicas y químicas.

Aspecto:

Forma: claro, líquido

Color: incoloro

Datos de Seguridad:

pH: Sin datos disponibles

Punto de fusión/punto de congelación: Sin datos disponibles

Punto de ebullición: 145 °C (293 °F) - lit.

Punto de inflamación: 36 °C (97 °F) - copa cerrada

Temperatura de ignición: 293 °C (559 °F)

Temperatura de auto-inflamación: Sin datos disponibles

Límites inferior de explosividad: 1.3 %(V)

Límites superior de explosividad: 9.9 %(V)

Presión de vapor: 4.4 hPa (3.3 mmHg) a 20 °C (68 °F)

Densidad: 0.894 g/cm³ a 25 °C (77 °F)

Solubilidad en agua: Ligeramente soluble

Coefficiente de reparto noctanol/agua: log Pow: 2.38

Densidad relativa del vapor: 4.43 - (Aire = 1.0)

Olor: Sin datos disponibles

Umbral olfativo: Sin datos disponibles

Tasa de evaporación: Sin datos disponibles

Metacrilato de metilo, CH₂=C(CH₃)COOCH₃.

Methyl methacrylate contains ≤30 ppm MEHQ as inhibitor, 99%.

1. Identificación del producto y de la compañía.

Nombre del producto: Metacrilato de metilo

Marca: Aldrich

Proveedor: Sigma-Aldrich Química, S.A. de C.V.

CAS Number: 80-62-6

2. Composición/información sobre los componentes.

Formula: C₅H₈O₂ [CH₂=C(CH₃)COOCH₃]

Peso molecular: 100.12 g/mol

3. Propiedades físicas y químicas.

Aspecto:

Forma: Líquido

Color: Incoloro

Datos de Seguridad:

pH: Sin datos disponibles

Punto de fusión/punto de congelación: Punto/intervalo de fusión: -48 °C (-54 °F) - lit.

Punto de ebullición: 100 °C (212 °F) - lit.

Punto de inflamación: 9 °C (48 °F) - copa cerrada

Temperatura de ignición: 435 °C (815 °F)

Temperatura de auto-inflamación: Sin datos disponibles

Límites inferior de explosividad: 2.12 %(V)

Límites superior de explosividad: 12.5 %(V)

Presión de vapor: 51.3 hPa (38.5 mmHg) a 25 °C (77 °F)

Densidad: 0.936 g/cm³ a 25 °C (77 °F)

Solubilidad en agua: 15 g/l

Coefficiente de reparto octanol/agua: log Pow: 1.38

Densidad relativa del vapor: 3.46- (Aire = 1.0)

Olor: Sin datos disponibles

Umbral olfativo: Sin datos disponibles

Tasa de evaporación: Sin datos disponibles

Ácido acrílico, CH₂=CHCOOH.

Acrylic acid anhydrous, contains 180-200 ppm MEHQ as inhibitor, 99%.

1. Identificación del producto y de la compañía.

Nombre del producto: Ácido acrílico

Marca: Aldrich

Proveedor: Sigma-Aldrich Química, S.A. de C.V.

CAS Number: 79-10-7

2. Composición/información sobre los componentes.

Formula: C₃H₄O₂ [CH₂=CHCOOH]

Peso molecular: 72.06 g/mol

3. Propiedades físicas y químicas.

Aspecto:

Forma: Líquido, claro

Color: Incoloro

Datos de Seguridad:

pH: 1.0 - 2 a 500 g/l

Punto de fusión/punto de congelación: Punto/intervalo de fusión: 13 °C (55 °F) - lit.

Punto de ebullición: 139 °C (282 °F) - lit.

Punto de inflamación: 46 °C (115 °F) - copa cerrada
Temperatura de ignición: 396 °C (745 °F)
Temperatura de auto-inflamación: Sin datos disponibles
Límites inferior de explosividad: 2 %(V)
Límites superior de explosividad: 13.7 %(V)
Presión de vapor: 5 hPa (4 mmHg) a 20 °C (68 °F)
53 hPa (40 mmHg) a 60 °C (140 °F)
Densidad: 1.051 g/cm³ a 25 °C (77 °F)
Solubilidad en agua: Totalmente miscible
Coeficiente de reparto n-octanol/agua: log Pow: 0.46
Densidad relativa del vapor: 2.49 - (Aire = 1.0)
Olor: Presenta olor.
Umbral olfativo: Sin datos disponibles
Tasa de evaporación: Sin datos disponibles

Persulfato de amonio, (NH₄)₂S₂O₈.

Ammonium Persulfate, ULTRAPURE BIOREAGENT, [(NH₄)₂S₂O₈].

1. Identificación del producto y de la compañía.

Nombre del producto: Persulfato de amonio
Marca: J.T. Baker
CAS Number: 7727-54-0

2. Composición/información sobre los componentes.

Formula: H₈N₂O₈S₂ [(NH₄)₂S₂O₈]
Peso molecular: 228.20 g/mol
Catalyst for Polyacrylamide Gels

3. Propiedades físicas y químicas.

Aspecto:
Forma: Cristales blancos.
Datos de seguridad:
Olor: Inodoro.
Solubilidad: 80 g/100 ml de agua a 25 °C (77 °F)
228 g/l a 20 °C (68 °F) - totalmente soluble
pH: 1.0 - 2 a 228 g/l a 25 °C (77 °F)
Gravedad Específica: 1.98 @ 20 °C / 4 °C
Volátiles % en volumen a 21 °C (70 °F): 0
Punto de ebullición: No aplicable.
Punto de fusión: 120 °C (248 °F): Se descompone.
Temperatura de ignición: Sin datos disponibles
Temperatura de auto-inflamación: Sin datos disponibles
Límites inferior de explosividad: Sin datos disponibles
Límites superior de explosividad: Sin datos disponibles
Densidad del vapor (Aire = 1): 7.88
Presión de Vapor (mm Hg): No se encontró información.
Tasa de evaporación (BuAc = 1): No se encontró información.

Emulsificante iónico 30%.

SURFACPOL 9010-S al 30%

Descripción: Es un surfactante de carácter aniónico muy soluble en agua útil por sus propiedades emulsificantes, humectantes, espumantes, detergentes y dispersantes. Es compatible con otros surfactantes aniónicos y no iónicos, estable a la mayoría de los iones metálicos y agua dura.

1. Identificación del producto y de la compañía

Nombre del producto: SURFACPOL 9010-S al 30%

Proveedor: Polaquimia, S.A. de C.V.

CAS Number: 9051-57-4

Peso Molecular: 757 aproximadamente

2. Composición/información sobre los componentes.

Formula: $C_{15}H_{23}O(C_2H_4O)_{10}SO_3NH_4$

3. Propiedades físicas y químicas.

Estado Físico: Líquido claro

Color: Gardner 2 máximo

Olor: Característico

Punto de ebullición (°C): No determinado

Temperatura de Fusión (°C): No aplicable

Solubilidad en agua: Soluble

pH (a 1% en agua): 6.5-7.5

% de volatilidad: No determinado

Flash point (°C): No presenta

Gravedad específica: 1.0050 Mínimo @ 25°C

Densidad de vapor (Aire = 1.0): No determinada

Presión de vapor mmHg 20°C: No determinado

Límites de inflamabilidad o explosividad (% por volumen de aire): Inferior: No determinado,

Superior: No determinado

Hidróxido de Amonio. A.C.S., NH₄OH.

Ammonium hydroxide solution, 28.0-30.0%

1. Identificación del producto y de la compañía

Nombre del producto: Ammonium hydroxide solution, 28.0-30.0%

Marca: Fermont

Proveedor: Productos Químicos Monterrey S.A. de C.V.

CAS Number: 1336-21-6

2. Composición/información sobre los componentes.

Formula: H₅NO [NH₄OH]

Peso molecular: 35.05 g/mol

3. Propiedades físicas y químicas.

Aspecto:

Apariencia: Incoloro y libre de materia suspendida o sedimento

Datos de seguridad:

pH : 11.7 a 20 °C (68 °F)

Punto de fusión/punto de congelación: -60 °C (-76 °F)

Punto de ebullición: 38 - 100 °C (100 - 212 °F) a 1,013 hPa (760 mmHg)

Punto de inflamación: No aplicable

Temperatura de ignición: 651 °C (1,204 °F)

Temperatura de auto-inflamación: Sin datos disponibles
Límites inferior de explosividad: 16 %(V)
Límites superior de explosividad: 27 %(V)
Presión de vapor: 153 hPa (115 mmHg) a 20 °C (68 °F)
Densidad: Sin datos disponibles
Solubilidad en agua: Sin datos disponibles
Coeficiente de reparto n-octanol/agua: Sin datos disponibles
Densidad relativa del vapor: 1.21 - (Aire = 1.0)
Olor: Sin datos disponibles
Umbral olfativo: Sin datos disponibles
Tasa de evaporación: Sin datos disponibles

Bentonita, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Bentonite, $[\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$, P. M. 180.1 g/mol

1. Identificación del producto y de la compañía.

Nombre del producto: Bentonita
Marca: Aldrich
Proveedor: Sigma-Aldrich Química, S.A. de C.V.
CAS Number: 1302-78-9

2. Composición/información sobre los componentes.

Sinónimos: Montmorillonite

Formula: $\text{H}_2\text{Al}_2\text{O}_6\text{Si}$

Peso molecular: 180.1 g/mol

3. PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS.

Aspecto:

Forma: Gránulos

Color: Gris, beige

Datos de Seguridad:

Tamaño de partícula:

pH: 6.0 - 9.0

Punto de fusión/punto de congelación: Sin datos disponibles

Punto de ebullición: Sin datos disponibles

Punto de inflamación: No aplicable

Temperatura de ignición: Sin datos disponibles

Temperatura de auto-inflamación: Sin datos disponibles

Límites inferior de explosividad: Sin datos disponibles

Límites superior de explosividad: Sin datos disponibles

Presión de vapor: Sin datos disponibles

Densidad: 2.400 g/cm³

Solubilidad en agua: Insoluble

Coeficiente de reparto n-octanol/agua: Sin datos disponibles

Densidad relativa del vapor: Sin datos disponibles

Olor: Sin datos disponibles

Umbral olfativo: Sin datos disponibles

Tasa de evaporación: Sin datos disponibles