



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA  
QUÍMICA – ÁREA DE MATERIALES

Modificación química de montmorillonita con cloruro de dialil dimetil amonio (DADMAC), para su injerto con estireno y la formación de nanocompuestos poliméricos híbridos.

**TESIS**

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
MAESTRO EN INGENIERÍA QUÍMICA

**PRESENTA:**

JONATHAN GODÍNEZ HERNÁNDEZ

**TUTORES PRINCIPALES**

M. en. C. CARLOS GUZMÁN DE LAS CASAS  
Facultad de Química.

Dr. ALFREDO MACIEL CERDA  
Instituto de Investigaciones en Materiales.

Ciudad Universitaria, CDMX, septiembre de 2023



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. Alberto Rosas Aburto

Secretario: Dr. Yara Cecilia Almanza Arjona

1<sup>er.</sup> Vocal: M. en C. Carlos Guzmán de las Casas

2<sup>do.</sup> Vocal: Dr. Alfredo Maciel Cerda

3<sup>er.</sup> Vocal: Dr. Javier Revilla Vázquez

Lugares donde se realizó la tesis: Facultad de Química, Instituto de Investigaciones en Materiales y Resinas Colores y Compuestos, Planta Toluca.

**TUTORES DE TESIS:**

M. en C. CARLOS GUZMÁN DE LAS CASAS

-----  
**FIRMA**

Dr. ALFREDO MACIEL CERDA

-----  
**FIRMA**

# ÍNDICE

Contenido	pág.
• Índice de figuras _____	6
• Índice de tablas _____	7
• Índice de ecuaciones _____	7
• Agradecimientos _____	8
• Dedicatoria _____	9
• Resumen _____	10-11
• Introducción _____	12-15
• Planteamiento del problema _____	15-16
• Justificación _____	16
• Objetivo general _____	17
• Objetivos particulares _____	17-18
• Hipótesis _____	18
• Pregunta de investigación general _____	18
• Preguntas de investigación particulares _____	19
• Innovación tecnológica _____	19
• Panorama Actual de Nanocompuestos: Arcillas y Estireno. _____	20-22
• Reciclaje de plásticos _____	23-24
• Fundamento Teórico _____	25
○ Montmorillonita _____	25-28
○ Cloruro de dialil dimetil amonio (DADMAC) _____	28-29
○ Poliestireno cristal HF555 _____	30-33
○ Materiales compuestos y nanocompuestos _____	33-34
○ Nanocompuestos poliméricos _____	35
○ Capacidad de Intercambio catiónico _____	36-38
○ Reacción de polimerización en emulsión _____	38-39
○ Componentes del sistema de reacción _____	39
• Métodos de caracterización _____	41-42
○ Espectroscopia infrarroja por transformada de fourier (ATR-FTIR) _____	42-45
○ Calorimetría diferencial de barrido (DSC) _____	45-47
○ Análisis termo gravimétrico (TGA) _____	47
○ Difracción de rayos X (DRX) _____	47-50
○ Ensayo de resistencia a la tensión _____	45-48
○ Ensayo de flamabilidad en posición vertical _____	48-49

○	Microscopia electrónica de transmisión	50-52
○	Ensayo de resistencia a la tensión	52-55
○	Ensayo de flamabilidad en posición vertical	55-56
●	Materiales y equipo	56-58
●	Desarrollo experimental.	58
○	Diseño de experimento.	59
●	Intercambio catiónico y exfoliación de la arcilla	59-61
●	Reacción en emulsión para injerto y polimerización de estireno	61-62
●	Formación de nanocompuesto híbrido polimérico (extrusión doble husillo)	63-65
●	Discusión y análisis de resultados	65
○	Análisis de FTIR de montmorillonita	65-66
○	Análisis de difracción de rayos X de montmorillonita	66-67
○	Microscopia electrónica de transmisión (TEM)	67-68
○	Análisis Termogravimétrico (TGA)	68-71
○	Análisis por calorimetría diferencial barrido (DSC)	72
○	Propiedades mecánicas en tensión de PS HF555 con montmorillonita modificada químicamente. Análisis por calorimetría diferencial barrido	73-74
○	Propiedades retardantes a la flama del nanocompuesto polimérico híbrido	74-78
●	Conclusiones	79-80
●	Bibliografía	81-85
●	Apéndice A. Capacidad de intercambio catiónico	85-91

# Índice de figuras

Contenido	pág.
<b>Figura 1.</b> Tendencia de crecimiento de la investigación de nanocompuestos formados con montmorillonita.	21
<b>Figura 2.</b> Mapa de los países que invierten en la investigación en nanocompuestos.	22
<b>Figura 3.</b> Países con mayor inversión en investigación nanotecnológica.	22
<b>Figura 4.</b> Polímeros más utilizados en la industria plástica.	23
<b>Figura 5.</b> Objetivos de reciclado establecidos por la industria del plástico.	24
<b>Figura 6.</b> Tipología de arcillas en función de la estructura laminar.	27
<b>Figura 7.</b> Modificación química de montmorillonita por apertura de espacio interlaminar.	28
<b>Figura 8.</b> Estructura química de DADMAC y condiciones de reacción para la obtención de polyDADMAC.	29
<b>Figura 9.</b> Estructura química del monómero de estireno.	30
<b>Figura 10.</b> Estructura química de poliestireno.	31
<b>Figura 11.</b> Evolución de los materiales compuestos.	34
<b>Figura 12.</b> Industrias con desarrollo de nanotecnología.	35
<b>Figura 13.</b> Estructura química del azul de metileno, correspondiente al cloruro de azul de metileno $C_{16}H_{18}N_3S^+Cl^-$ .	37
<b>Figura 14.</b> Representación esquemática de la polimerización en emulsión.	40
<b>Figura 15.</b> Proceso de análisis infrarrojo.	45
<b>Figura 16.</b> Termograma de análisis DSC.	47
<b>Figura 17.</b> Diagrama de TGA.	47
<b>Figura 18.</b> Equipo marca SIEMENS para análisis de DRX.	50
<b>Figura 19.</b> Equipo de microscopía electrónica de transmisión.	51
<b>Figura 20.</b> Principales componentes en la columna TEM.	52
<b>Figura 21.</b> Diagrama esfuerzo-deformación para cerámicos, metales, polímeros amorfos, elastómeros y principales zonas de estudio.	53
<b>Figura 22.</b> Máquina universal marca United Test.	55
<b>Figura 23.</b> Desarrollo experimental de la modificación química de montmorillonita.	57
<b>Figura 24.</b> Proceso de exfoliación e intercambio catiónico.	60
<b>Figura 25.</b> Reacción de intercambio catiónico y arcilla exfoliada.	61
<b>Figura 26.</b> Mecanismo de reacción de la modificación química de montmorillonita con DADMAC	62
<b>Figura 27.</b> Reacción de polimerización en emulsión y montmorillonita químicamente modificada.	62
<b>Figura 28.</b> Proceso de extrusión de doble husillo.	64
<b>Figura 29.</b> Proceso de dispersión de la arcilla químicamente modificada en la matriz polimérica.	64
<b>Figura 30.</b> Proceso de extrusión de doble husillo para la obtención del NPH.	65
<b>Figura 31.</b> Espectro de infrarrojo de montmorillonita prístina seca duraclay (a), DADMAC (b) y montmorillonita duraclay injertada con DADMAC (c).	65
<b>Figura 32.</b> Difractograma de la arcilla duraclay prístina (línea negra) y de la arcilla duraclay modificada con DADMAC (línea roja).	67
<b>Figura 33.</b> TEM de nanocompuesto polimérico híbrido ampliación de 20 nm y 100 nm.	68
<b>Figura 34.</b> Termograma de montmorillonita prístina seca duraclay (a), DADMAC (b) y montmorillonita duraclay injertada con DADMAC (c), montmorillonita injertada con DADMAC (d).	70
<b>Figura 35.</b> Termograma de montmorillonita modificada con DADMAC y poliestireno.	71
<b>Figura 36.</b> Termogramas de las muestras por DSC (a) montmorillonita prístina, (b) poliestireno cristal con montmorillonita modificada con DADMAC.	72
<b>Figura 37.</b> Probetas para ensayo de tensión ISO-527 y comportamiento de las propiedades de tensión vs contenido de montmorillonita modificada.	74
<b>Figura 38.</b> Cámara de flamabilidad marca United Test.	75

## Índice de tablas

Contenido	pág.
<b>Tabla 1.</b> Clasificación de los minerales arcillosos más comunes.	26
<b>Tabla 2.</b> Propiedades físicas y químicas de monómero de estireno.	30
<b>Tabla 3.</b> Propiedades de poliestireno cristal HF555.	32
<b>Tabla 4.</b> Propiedades físicas y químicas del azul de metileno.	37
<b>Tabla 5.</b> Técnicas de caracterización térmica.	42
<b>Tabla 6.</b> Técnicas de caracterización fisicoquímica.	42
<b>Tabla 7.</b> Técnicas de caracterización mecánica.	42
<b>Tabla 8.</b> Tipo de mezclas para el proceso de extrusión en doble husillo.	63
<b>Tabla 9.</b> Condiciones de procesamiento de extrusión de doble husillo.	64
<b>Tabla 10.</b> Propiedades mecánicas a la tensión del poliestireno prístino con 3,5 y 8 % de Montmorillonita modificada con DADMAC e injertada con estireno.	72
<b>Tabla 11.</b> Criterios para la clasificación de la flamabilidad de los materiales poliméricos en forma vertical.	75
<b>Tabla 12.</b> Tiempo de extinción para la prueba de flamabilidad para el poliestireno cristal prístino	76
<b>Tabla 13.</b> Tiempo de extinción para la prueba de flamabilidad para el poliestireno cristal prístino más 3% de montmorillonita modificada.	77
<b>Tabla 14.</b> Tiempo de extinción para la prueba de flamabilidad para el poliestireno cristal prístino más 5% de montmorillonita modificada.	77
<b>Tabla 15.</b> Tiempo de extinción para la prueba de flamabilidad para el poliestireno cristal prístino más 8% de montmorillonita modificada.	77

## Índice de ecuaciones

Contenido	pág.
<b>Ecuación 1.</b> Ley Beer Lambert.	43
<b>Ecuación 2.</b> Absorbancia de infrarrojo.	44
<b>Ecuación 3.</b> Porcentaje de cristalinidad.	46
<b>Ecuación 4.</b> Ley de Hooke.	47



# AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México, a la Facultad de Química, al Instituto de Investigaciones en Materiales, por brindarme la oportunidad de continuar con mi superación académica, facilitarme las instalaciones y medios para realizar este trabajo de investigación.

A CONACYT por el apoyo económico y beca brindada durante la maestría.

Al *M. en C. Carlos Guzmán de las Casas* y al *Dr. Alfredo Maciel Cerda* por transmitirme sus conocimientos, aceptarme como su alumno y ejercer un trabajo impecable de tutoría durante la realización de este trabajo de investigación.

Al *Dr. Vera Graciano* por su apoyo con las instalaciones del laboratorio de nanofibras para realizar la experimentación del proyecto.

Al *Ing. José Antonio de León Gómez Maqueo* y al *Ing. Abraham Shabot Saade*, directores generales de *Resinas Colores y Compuestos S.A. de C. V.* Por brindarme las facilidades y uso de sus laboratorios de pruebas mecánicas y térmicas.

A la *Dra. Yara Cecilia Almanza Arjona*, al *Dr. Alberto Rosas Aburto*, al *Dr. Raúl Javier Revilla Vázquez*, por ser parte del jurado de examen de grado.

Al *Q. Miguel Ángel Canseco* y a la *Ing. Karla Eriseth Reyes Morales* por la caracterización de muestras en los equipos de FTIR, DSC y TGA.

Al *Fis. Josué Esau Romero Ibarra* por su apoyo con los análisis de microscopía electrónica de barrido.

# DEDICATORIA

*A mis padres*

*Graciela Hernández Enríquez†*

*Y*

*Gerardo Godínez Gómez.*

*Por enseñarme el valor de la vida, luchar día a día para conseguir todos y cada uno de mis sueños.*

## Resumen

El estudio de las interacciones físicas y químicas entre la matriz polimérica de poliestireno y la carga reforzante (arcilla modificada químicamente) han sido relevantes para la comprensión, desarrollo y obtención de nuevos materiales poliméricos híbridos. La modificación química a escala nanométrica favorece la dispersión homogénea en la matriz polimérica de poliestireno prístino por medio del proceso de extrusión de doble husillo, obteniendo como resultado un nuevo material con propiedades diferentes y generalmente superiores a las de sus componentes. El presente proyecto se enfocó en la modificación química de la arcilla montmorillonita para la obtención de un nanocompuesto polimérico híbrido (NPH). La modificación química de la arcilla montmorillonita y obtención del NPH se logró por medio de tres procesos, *la exfoliación de la montmorillonita, el injerto de estireno y la extrusión de doble husillo*.

El proceso de exfoliación se realizó con el uso del monómero cloruro de dialil dimetil amonio (DADMAC) disuelto en agua, el proceso de injerto de estireno se realizó por medio de una reacción de polimerización en emulsión y por último se llevó a cabo el proceso de extrusión de doble husillo en una máquina extrusora 30 mm para dispersar la montmorillonita modificada químicamente (MMQ) en porcentajes del 3%, 5% y 8% en la matriz de poliestireno prístino HF555.

Se caracterizó la montmorillonita prístina por el método de azul de metileno para evaluar la capacidad de intercambio catiónico (CIC), obteniendo un valor de 98 meq/mol.

El grado de exfoliación y modificación química de la montmorillonita se identificó con la técnica de difracción de rayos X (DRX), midiendo su distancia interlaminar original y la distancia interlaminar posterior al tratamiento químico.

El injerto del DADMAC y polimerización del estireno dentro de la galería de la montmorillonita modificada se confirmó con análisis de infrarrojo al encontrar las bandas características DADMAC y estireno. El intercambio catiónico también se confirmó con la técnica de rayos X al detectar un incremento de 1.98 nanómetros en la distancia interplanar entre la montmorillonita modificada y la montmorillonita prístina.

Los nanocompuestos poliméricos híbridos obtenidos, se caracterizaron para comprobar la mejora en las propiedades físicas y químicas con difracción de rayos X (DRX), espectroscopia de infrarrojo (IR), análisis termogravimétrico (TGA), calorimetría diferencial de barrido (DSC), propiedades mecánicas en tensión y la retardancia a la llama en forma vertical.

Las propiedades mecánicas en tensión del NPH obtenido con 8% de la montmorillonita modificada químicamente incrementó cuatro veces la propiedad en tensión del poliestireno cristal HF555 prístino. Se logra la clasificación UL94-V2 de retardancia a la llama vertical, en probetas de un espesor de 1.6 mm, al adicionar 8% de montmorillonita modificada químicamente a la matriz de poliestireno cristal.

# Introducción

**Palabras claves:** capacidad de intercambio catiónico, polimerización en emulsión, extrusión doble husillo, resistencia a la tensión.

La industria plástica a nivel mundial suma esfuerzos con la comunidad científica, para atender y solucionar los problemas ambientales y sociales, por lo que impulsa la ciencia de materiales y la química de polímeros hacia el desarrollo de nuevos materiales poliméricos, con mejor desempeño mecánico y térmico al incrementar la compatibilidad de polímeros con materiales inorgánicos. Derivado de esta iniciativa han surgido nuevas clasificaciones para agrupar las nuevas generaciones de materiales poliméricos. Basados en el origen del polímero <sup>[1]</sup>, la biodegradabilidad, la forma de proceso <sup>[2]</sup>, el tamaño de partícula <sup>[3]</sup> y la Interacción física-química entre sus componentes (matriz-carga) <sup>[4]</sup>. Dentro de estas clasificaciones se encuentran los compositos poliméricos <sup>[5]</sup>, biopolímeros <sup>[5]</sup> o polímeros verdes <sup>[6]</sup>, nanocompuestos poliméricos <sup>[7]</sup> y nanocompuestos híbridos poliméricos <sup>[8,9]</sup>.

Los materiales nanocompuestos están conformados de dos o más fases que contienen diferentes composiciones y al menos una de ellas se encuentra en escala nanométrica. Debido al tamaño nanométrico de la unidad estructural y a la relación superficie volumen, estos compuestos presentan mejores propiedades físicas y químicas comparadas con compuestos convencionales que contienen estructuras a escala micrométrica.

Dichas propiedades están fuertemente influenciadas por el tamaño de partícula y el grado de mezclado (dispersión) que se logre en la matriz polimérica, debido a que las fases que los constituyen son inmiscibles y se presentan nulas interacciones físicas entre los componentes orgánicos e inorgánicos. Esta inmiscibilidad puede originar como resultado aglomeraciones de la fase inorgánica, produciendo concentraciones de esfuerzos y nanocompuestos con propiedades físicas y químicas bajas, por lo que dichas propiedades son fuertemente dependientes de la morfología final del material <sup>[10,11]</sup>.

Existen cargas minerales utilizadas en mezclas con materiales poliméricos que modifican las propiedades del compuesto final (mecánicas, químicas, etc.). Entre las más eficientes destaca la montmorillonita de la familia de los filosilicatos, debido a su estructura laminar reactiva <sup>[12,13]</sup>. Estos filosilicatos, por diversos procedimientos, son susceptibles a intercalarse, interactuar física y químicamente con cadenas poliméricas y dispersarse (exfoliarse) dentro una la matriz polimérica. La montmorillonita es el filosilicato más utilizado por los distintos grados de pureza existentes y la alta posibilidad de lograr su modificación para convertirla en organofílica, ya que se trata de un material formado por capas tetraédricas (T) y octaédricas (O), con espacios interlaminares ocupados por cationes de silicio, magnesio y oxígeno <sup>[14]</sup>.

El apilamiento de las capas ocurre a través de fuerzas débiles de Van der Waals y pueden romperse por intercalación del polímero en hojas individuales; tienen una

razón de aspecto lamelar de alrededor de 1000:1, que puede ser subsecuentemente dispersada en la matriz polimérica [15].

En los casos particulares en los que la arcilla se encuentra en el rango de tamaño nanométrico (nanoarcilla) se logra la formación de un nanocompuesto polímero-arcilla, que generalmente presenta propiedades físicas y químicas superiores a la matriz polimérica de origen [16].

El uso de las nanoarcillas en el campo industrial data de 1950, cuando Carter desarrolló nanoarcillas con varias bases de aniones orgánicos, para reforzar elastómeros basados en látex<sup>[17]</sup>. En 1976, Fujiwara y Sakamoto de Unichika<sup>[18]</sup> describieron el primer nanocompuesto poliamida/nanoarcilla, para que, una década más tarde, el equipo investigador de Toyota descubriera el método de nanocompuestos con base a nylon 6 / nanoarcilla utilizando una polimerización similar al proceso de Unichika [18-19].

Otro grupo de investigadores también han trabajado describiendo nanocompuestos de nanoarcillas basados en una variedad de polímeros incluyendo poliestireno [20]; resina epóxica [21], poli (metacrilato de metilo); policaprolactona; poliamidas, entre otros [10]. Durante la década pasada, los materiales poliméricos cargados con arcillas modificadas, especialmente la montmorillonita, han recibido gradualmente más atención, debido a que muestran una mejoría inesperada en propiedades como el módulo elástico en tensión, la

resistencia a la tensión, en la temperatura de distorsión al calor, comparado con el polímero original [22,23]. La modificación química de la montmorillonita puede ser hecha principalmente por dos procesos diferentes; en extrusión reactiva y en reacción química en emulsión. El uso de DADMAC como especie química efectiva para el intercambio catiónico fue probada por D. Gao y sus colaboradores en el año 2009 [24, 25], quienes comprobaron la apertura laminar de la montmorillonita para ser usada como nanocompuesto. El estudio de las interacciones fisicoquímicas de montmorillonita y la matriz de poliestireno continúan en desarrollo, con el objetivo de ampliar y comprender su comportamiento para el desarrollo de nuevos nanocompuestos híbridos poliméricos [26].

## Planteamiento del problema

La demanda mundial de materiales poliméricos tradicionales derivados del petróleo en sus distintas aplicaciones ha crecido exponencialmente en el último lustro. La producción anual calculada en los años 70`s fue de 35 millones de toneladas y presentó un incremento para el año 2019 del 130%, alcanzando 450 millones de toneladas. Este incremento en la producción ha traído consigo una grave problemática ambiental derivada de la extracción desmedida de hidrocarburos, procesos de producción con impacto ambiental alto e incorrecta disposición final de residuos de materiales plásticos[27,28].

Por esta razón las se han desarrollado nuevos materiales compuestos (compositos) que contienen cargas inorgánicas, con la finalidad de disminuir el



porcentaje de uso de los polímeros convencionales y facilitar su reincorporación a la cadena de valor.

Sin embargo, en este tipo de composites se presenta una deficiente homogeneidad en la dispersión de dichas cargas, provocando la presencia de aglomerados y concentración de esfuerzos a lo largo de la matriz polimérica.

Por estas razones, la ciencia de materiales poliméricos profundiza en el estudio de los nanocompuestos poliméricos híbridos que presentan un mejor desempeño en las propiedades mecánicas y una mejor dispersión de la fase inorgánica en la fase orgánica, debido a su tamaño de partícula nanométrico e interacciones físicas y químicas entre ambas fases.

## Justificación

El desarrollo de nanocompuestos híbridos poliméricos en la última década se ha incrementado 30%, debido a la necesidad de disminuir el consumo de plásticos convencionales y desarrollar materiales poliméricos reforzados con cargas inorgánicas, propiedades mecánicas elevadas y desempeño elevado [27,28].

## Objetivo general

Obtener un nanocompuesto polimérico híbrido con propiedades físicas y químicas superiores a la matriz polimérica de PS cristal HF555, modificando químicamente

montmorillonita con cloruro de dialildimetil amonio (DADMAC) por intercambio catiónico, para su posterior injerto con estireno, mediante una reacción química de emulsión, y posterior dispersión en la matriz polimérica por el proceso de extrusión de doble husillo.

## Objetivos particulares

1. Conocer la capacidad de intercambio catiónico de la montmorillonita prístina para estimar la capacidad de exfoliación e intercalación de DADMAC
2. Modificar químicamente la montmorillonita mediante la exfoliación con DADMAC y lograr la funcionalización previa al injerto con estireno.
3. Injertar y polimerizar estireno en el espacio interlaminar funcionalizado con DADMAC de la montmorillonita para mejorar la dispersión en la matriz de poliestireno.
4. Confirmar la reacción de injerto de estireno con DADMAC en la arcilla usando análisis de FTIR, TGA, DSC, DRX y TEM.
5. Dispersar la arcilla modificada químicamente en porcentajes de 3, 5, 8% en la matriz de poliestireno cristal HF555, para la obtención NPH, vía extrusión de doble husillo.
6. Caracterización de los NPH obtenidos vía FTIR, TGA, DSC, DRX y TEM, para comprobar la formación del NPH.
7. Evaluar el comportamiento mecánico (Módulo elástico, deformación, resistencia a la tensión) y el comportamiento térmico (retardancia al fuego en forma vertical) del nanocompuesto polimérico híbrido, para con base en las propiedades mecánicas y resistencia a la flama se busquen posibles aplicaciones.

## Hipótesis

La arcilla montmorillonita modificada químicamente con DADMAC y posteriormente injertada con estireno entre el espacio interlaminar, permitirá la adecuada dispersión en la matriz polimérica. El método de extrusión de doble husillo es el adecuado para la formación de un nanocompuesto polimérico híbrido, con propiedades mecánicas y resistencia a la flama superiores a la matriz polimérica de poliestireno cristal HF555.

## Pregunta de investigación general

¿La montmorillonita duraclay modificada químicamente con DADMAC en una reacción en emulsión, al incorporarse en porcentajes del 3%, 5% y 8% en una matriz polimérica de poliestireno cristal HF555 por el proceso de extrusión de doble husillo mejorará su dispersión, incrementará las propiedades mecánicas en tensión y la retardancia al fuego en posición vertical del nanocompuesto híbrido polimérico?

## Pregunta de investigación particulares

- ¿Cuál es la capacidad de intercambio catiónico de la montmorillonita duraclay?
- ¿Se llevará a cabo el intercambio catiónico entre el cloruro de dialil dimetil amonio (DADMAC) y la montmorillonita duraclay?

- ¿Por medio de la reacción química en emulsión se logrará el injerto del monómero estireno en la montmorillonita duraclay?
- ¿La montmorillonita modificada químicamente con DADMAC, injertada con estireno e incorporada a la matriz polimérica de poliestireno cristal HF555 por el proceso de extrusión de doble husillo logrará una buena dispersión?
- ¿Qué porcentaje de montmorillonita modificada 3%, 5% y 8% dispersada en la matriz polimérica dará mejores resultados en retardancia a la flama y resistencia a la tensión?
- ¿Qué porcentaje incrementó la propiedad en tensión del nanocompuesto (arcilla modificada / matriz polimérica) comparado con el poliestireno cristal HF555?
- ¿Se mejorará el rendimiento de retardancia al fuego en posición vertical del poliestireno cristal HF555 con la incorporación de la montmorillonita modificada químicamente?

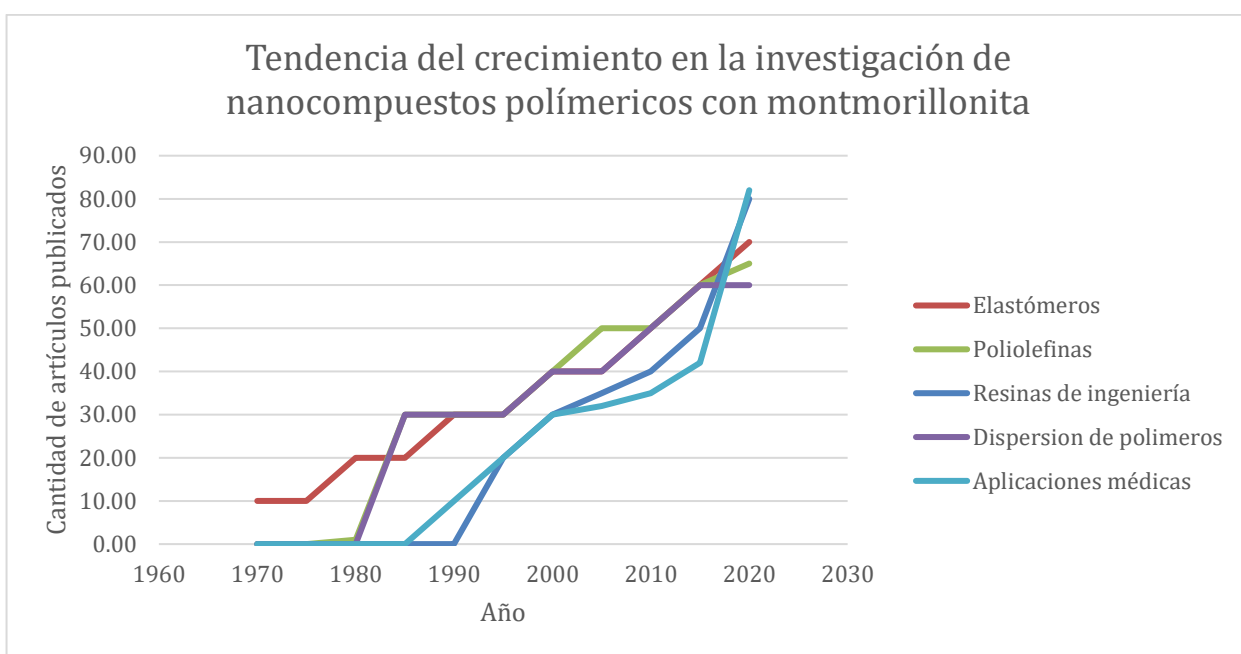
## Innovación tecnológica

Desarrollo de un nano compuesto (nanoarcilla) con interacciones moleculares capaces de lograr una buena dispersión química y física en la matriz polimérica (poliestireno), para mejorar sus propiedades mecánicas en tensión y retardancia a la flama en forma vertical.

## Panorama actual de nanocompuestos: arcillas y estireno

La búsqueda bibliográfica solicitada al Instituto Mexicano de Propiedad Intelectual (IMPI), reporta una creciente tendencia en el desarrollo e investigación de nanocompuestos formados por montmorillonita dispersada en matriz de polimérica

de poliolefinas y resinas de ingeniería<sup>[29]</sup>. Al inicio de la década de 1970 a nivel mundial comenzó a surgir un interés particular por el desarrollo e investigaciones relacionadas con la modificación química de la montmorillonita. El crecimiento de dichas investigaciones tuvo un constante aumento durante las siguientes décadas, amplió su horizonte en las aplicaciones y uso de nanocompuestos poliméricos formados a partir de montmorillonita químicamente modificada, dicho aumento se puede observar en la Figura 1.



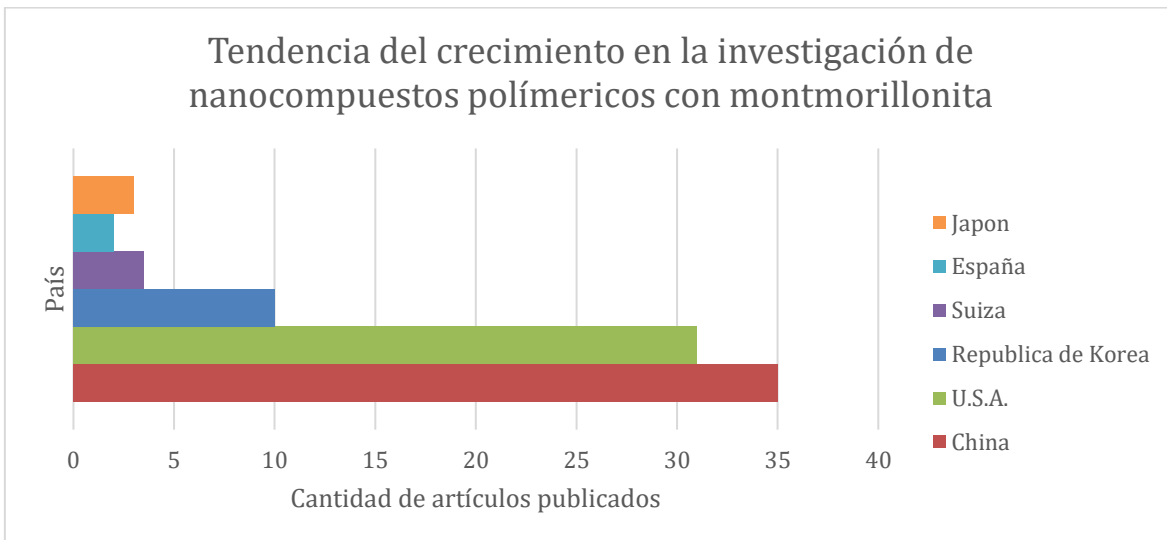
**Figura 1.** Tendencia de crecimiento de las investigaciones de nanocompuestos formados con montmorillonita. <sup>[28]</sup>

A lo largo de estas décadas hasta la actualidad, los países de China, EEUUAA y Korea, seguidos de España, Suecia y Japón han aumentado su interés por desarrollar nanocompuestos poliméricos formados a partir de montmorillonita modificada químicamente y dispersada en distintos tipos de matriz polimérica, geográficamente se pueden observar en la Figura 2.



**Figura 2.** Mapa de los países que invierten en la investigación de nanocompuestos [28].

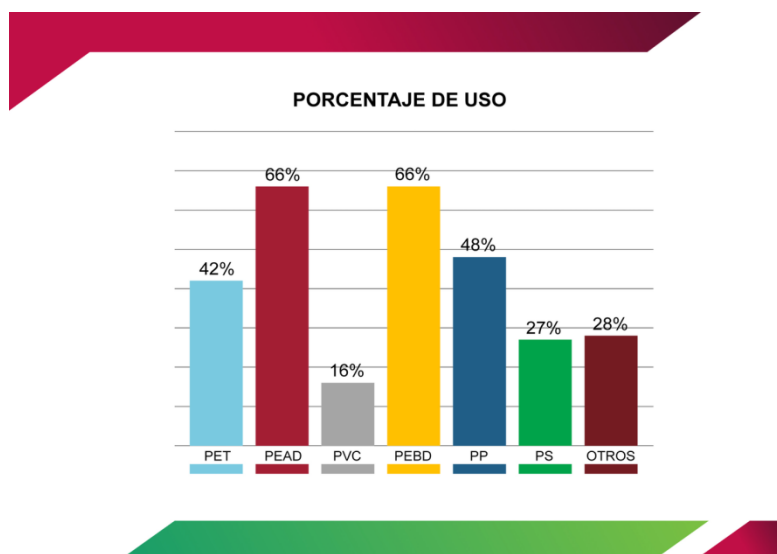
China se encuentra al frente en el número de publicaciones realizadas en los últimos tres años, realizando un promedio anual de treinta y cinco artículos. EEUUAA reporta treinta artículos y Korea diez. La tendencia de publicaciones de los países que se encuentran involucrados en la investigación de nanocompuestos poliméricos formados con montmorillonita se puede observar en la Figura 3.



**Figura 3.** Países con mayor inversión en investigación nanotecnológica. [28]

## Reciclaje de plásticos.

Las organizaciones gubernamentales y privadas en la última década han detectado un incremento importante de residuos sólidos plásticos que reciben una disposición final incorrecta. Ya que estos residuos terminan en los distintos ecosistemas naturales (océanos, ríos, bosques, playas), afectando a la flora y fauna que los habitan. Por esta razón se iniciaron estudios por parte de las empresas productoras de distintos sectores, para determinar el porcentaje de uso de los materiales plásticos. En la Figura 4 se pueden observar los porcentajes de uso de los polímeros convencionales en la industria del empaque y embalaje.



**Figura 4.** Polímeros más utilizados en la industria plástica [30].

Derivado de la problemática de su disposición final, surge la iniciativa de la economía circular con los principios de separación, la valorización, la minimización, el reciclaje y la reutilización, en conjunto con programas educativos y publicidad que permitirán un manejo adecuado de los residuos plásticos. Las

empresas productoras junto con las autoridades gubernamentales firmaron el compromiso de la implementación de tecnologías para la innovación, y se informa que el 71% de los envases y empaques deben tener la capacidad de ser reutilizables, reciclables, compostables o biodegradables [31].

El contenido de material reciclado posconsumo es una de las metas a lograr y hace énfasis en la necesidad de generar un mercado y una demanda que promuevan su comercialización. Se señala así mismo que el Acuerdo Nacional para la Nueva Economía del Plástico en México establece metas de incorporación de material reciclado en los envases y empaques, que para el año 2025 deberán ascender a un 20% y a un 30% para 2030. Actualmente, el 68% de las empresas líderes participantes incluyen este tipo de material en sus envases y un 32% se encuentra en proceso de hacerlo, lo que representa un cumplimiento del 10% frente a las metas del 20% que deben cumplirse en los próximos cinco años [27,30].

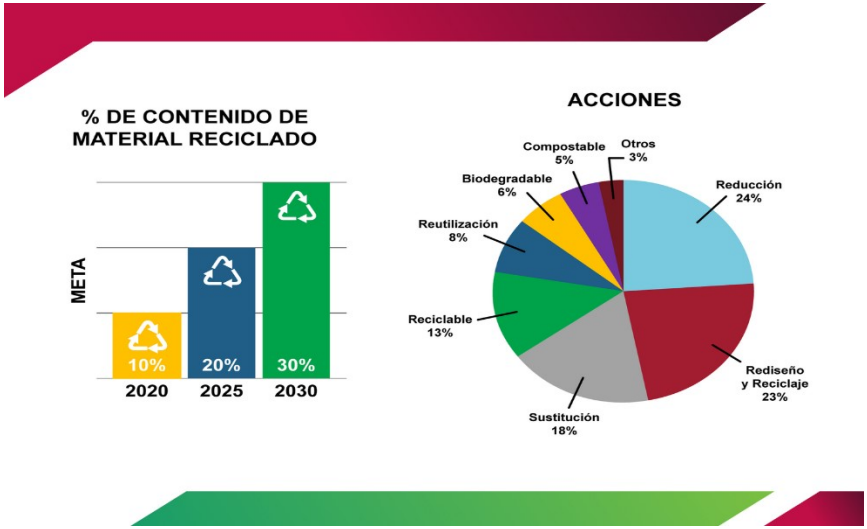


Figura 5. Objetivos de reciclado establecidos por la industria del plástico [27,30].



# Fundamento Teórico

## Montmorillonita

Pertencientes a la familia de los filosilicatos las arcillas del tipo esmectita-montmorillonita (MMT) disponen de un espacio inter-laminar amplio y accesible que hace que su superficie específica aumente exponencialmente. Debido a esta propiedad, las montmorillonitas son susceptibles de modificaciones por medio de intercambio catiónico, y provocan un mayor efecto en las propiedades mecánicas de la matriz donde son dispersadas.

Los filosilicatos pueden estar formados por dos capas: una tetraédrica (T) más una octaédrica (O) y se denominan bilaminares, 1:1 Ó T: O; o por tres capas, una octaédrica y dos tetraédricas, denominándose trilaminares, 2:1 ó T:O:T. A la unidad formada por la unión de una capa octaédrica más una o dos tetraédricas se le denomina lámina <sup>[32]</sup>.

La razón para que este grupo de minerales presente importantes aplicaciones industriales radica en sus propiedades fisicoquímicas, las cuales derivan principalmente de su tamaño de partícula, de su morfología laminar (filosilicatos), y de las sustituciones isomórficas que se presentan cuando se sustituyen átomos de silicio situados en el centro del tetraedro por átomos de menor carga como el aluminio, generando una deficiencia de carga positiva o un exceso de carga negativa, por lo que es necesario atraer a otros cationes débilmente ligados en el espacio interlaminar para compensar la carga. Este es el mecanismo que permite

a los filosilicatos tener propiedades superficiales únicas de acidez e intercambio iónico, tan importantes que a ellas se deben las propiedades catalíticas de las arcillas<sup>[33]</sup>.

Como consecuencia de estos factores, las arcillas también presentan un valor elevado de área superficial y la presencia de una gran cantidad de superficie activa. Por ello, pueden interactuar con muy diversas sustancias, en especial con compuestos polares, por lo que tienen un comportamiento plástico en mezclas arcilla — agua y son capaces de hincharse.

**Tabla 1.** Clasificación de los minerales arcillosos más comunes

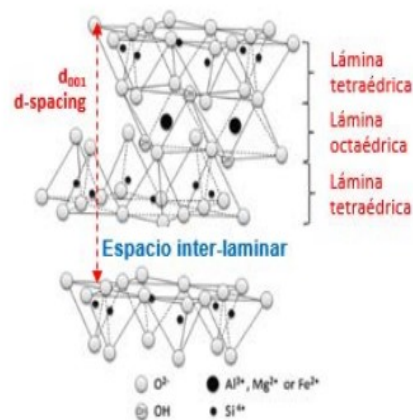
TIPO		DI OCTAÉDRICOS		TRIOCTAÉDRICOS
T:O (Bilaminares)	1:1	KANDITAS  MICAS	Caolinita Nacrita Dickita Haloisita Illita Moscovita Paragonita Pirofilita	SERPENTINAS  MICAS  Antigorita Crisolito Lizardita Berthierita Flogopita Biotita Lepidolita Talco
T:O:T (Trilaminares)	2:1	ESMECTITAS (Expandibles)  ATAPULGITAS (Fibroso)	Montmorillonita Beidelita Nontronita Vermiculita  Paligorskita	ESMECTITAS  ATAPULGITAS  Saponita Hectorita Sauconita Sepiolita
T:O:T:O 2:1:1		CLORITAS	Sudoitas	CLORITAS  Clinocloros Procloritas

Fuente: Tomada y modificada de García R. E. & Suárez B. M. (2002)

La capacidad de intercambio catiónico de las arcillas es fundamental para determinar el grado de modificación de la misma y permite conocer la capacidad de intercalación.

Las propiedades de intercalación e intercambio catiónico de las arcillas son únicas, y es por ello por lo que se pueden utilizar para modificar y funcionalizar. Por Esta razón es necesario hacer las siguientes consideraciones al momento de llevar a cabo su funcionalización o modificación química;

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

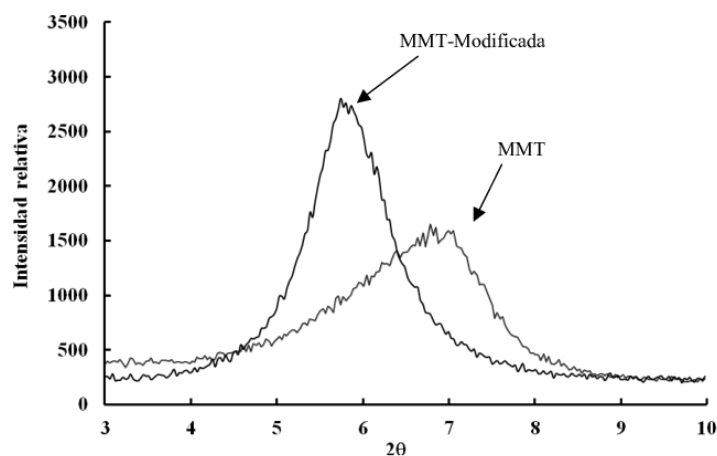


**Figura 6.** Tipología de arcillas en función de la estructura laminar [34].

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

El espacio inter-laminar es particular de cada tipo de arcilla y su apertura se caracteriza por difracción de rayos-X (d-spacing-d001). La capacidad de intercambio y la accesibilidad de este espacio son determinantes para la capacidad de intercambio de las arcillas, ya que esto condiciona la absorción de agua y moléculas polares de la arcilla.

Al modificar químicamente una arcilla (montmorillonita) se modifica el espacio interlaminar, dicha modificación se puede observar por análisis de difracción de rayos x (DRX), como se observa en la Figura 7.

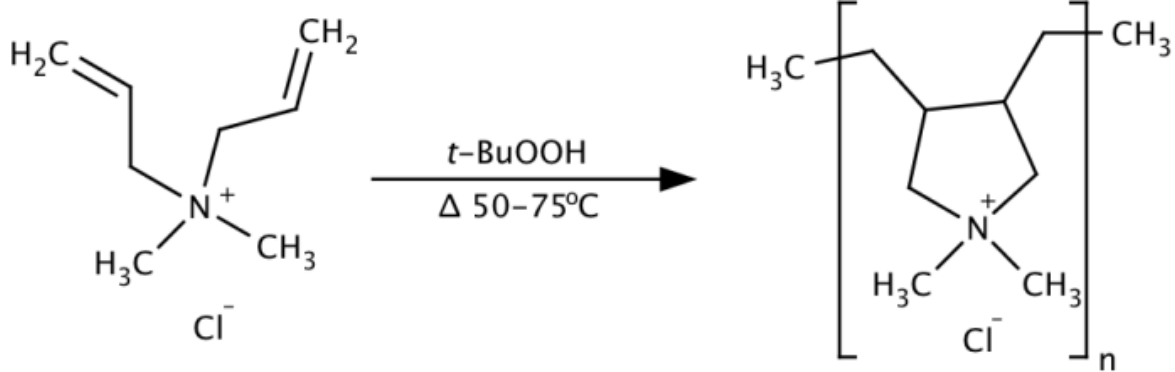


**Figura 7.** Modificación química de la montmorillonita por apertura del espacio interlaminar [35].

## Cloruro de dialil dimetil amonio (DADMAC)

El cloruro de dialil dimetil amonio DADMAC es una sal de amonio cuaternario agregada de alta pureza y un monómero catiónico de alta densidad de carga. Su aspecto es líquido incoloro viscoso, transparente sin olor irritante, no es inflamable, ni explosivo, es estable a temperatura ambiente y se disuelve en agua muy fácilmente. Su fórmula molecular es  $C_8H_{16}NC_1$  y su peso molecular es 161,5 g/mol. Se utiliza principalmente como monómero catiónico en la producción de resinas por el doble enlace de alqueno y la estructura molecular que posee [24,25].

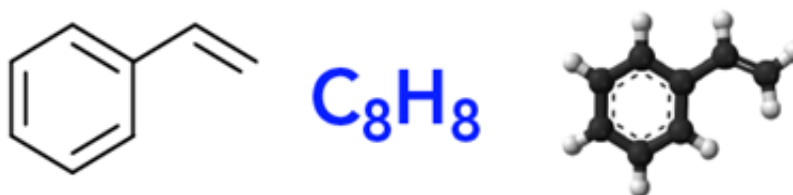
Los polímeros que se producen por reacción con DADMAC también se conocen como poli-DADMAC y tienen una amplia gama de aplicaciones industriales. Los polímeros poli-DADMAC fueron preparados y estudiados por primera vez en 1957, por el profesor George Butler en la Universidad de Florida<sup>[36]</sup>. Fue notable porque era soluble en agua en contraste con otros polímeros sintéticos conocidos formados por polimerización de monómeros que contenían más de una funcionalidad de vinilo. La estructura y la ruta de reacción observada en la Figura 8 se determinaron en 2002, con estudios de RMN [37].



**Figura 8.** Estructura química de DADMAC y condiciones de reacción para la obtención de poli-DADMAC [36,37] .

## Monómero de estireno y poliestireno cristal HF555

El monómero de estireno es un líquido aromático reactivo de baja viscosidad, incoloro y polimerizable, el cual, además de su campo de aplicación principal para polímeros estirénicos, se emplea también como disolvente o diluyente de resinas poliéster y vinil éster. En la Figura 9 se observa su estructura química y en la tabla 2 sus propiedades físicas y químicas características.



**Figura 9.** Estructura química del monómero de estireno. [38]

**Tabla 2.** Propiedades físicas y químicas de monómero de estireno.

Propiedades físicas	
<b>Apariencia</b>	Líquido incoloro y oleaginoso

<b>Masa molar</b>	104.1491 <u>g/mol</u>
<b>Punto de fusión</b>	-30 °C (243 K)
<b>Punto de ebullición</b>	145 °C (418 K)
<b>Viscosidad</b>	0,762 <u>cP</u> a 20 °C
<b>Propiedades químicas</b>	
<b>Solubilidad en agua</b>	< 1%

El poliestireno se obtiene a partir de una reacción de polimerización del monómero estireno. Dichos procesos de polimerización son ampliamente conocidos de forma internacional y las empresas productoras cumplen los requisitos de seguridad, higiene y eficiencia energética que aplican para la industria química<sup>[38]</sup>.

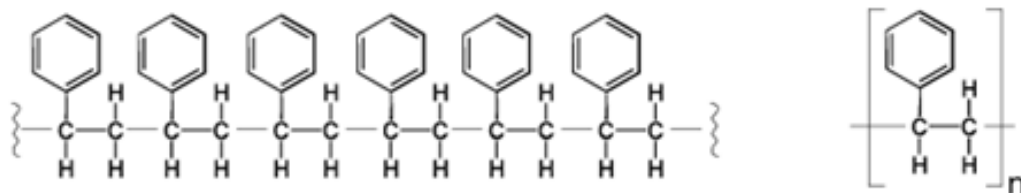
El poliestireno cristal representa el 27% del consumo total de plásticos, con aplicaciones que van desde empaques y envases desechables, hasta partes de refrigeradores y otros electrodomésticos, así como de múltiples aparatos electrónicos, incluyendo artículos para aplicaciones médicas y cuidado de la salud<sup>[30]</sup>.

Dentro de los productos de poliestireno se pueden identificar tres familias principales, el poliestireno cristal o de uso general (GPPS por su acrónimo en inglés), el poliestireno alto Impacto (HIPS) y el poliestireno expandible (EPS).

El poliestireno cristal se clasifica como un termoplástico rígido, de excelente transparencia y rigidez, que por sus propiedades estéticas, mecánicas e inocuas se utiliza en numerosas aplicaciones de consumo, tales como:

- **Envases:** platos, vasos y cubiertos, charolas para productos cárnicos.
- **Cuidado de la salud:** cajas de Petri, espejos vaginales, horquetas para hilo dental, dosificadores de jarabes y suspensiones, estuches para cosméticos.
- **Productos de consumo e institucionales:** ganchos para ropa, juegos de geometría, plumas y lapiceros, estuches de CDs, esferas navideñas plásticas, exhibidores de confitería y joyería.
- **Construcción y mobiliario:** cancelos de baño, difusores de iluminación, espuma de aislamiento térmico y acústico.
- **Eléctricos y electrónicos:** anaqueles de refrigeradores.

La estructura química del poliestireno se observa en la Figura 10, la cual está conformada por la unidad repetitiva de la estructura química del monómero estireno.



**Figura 10.** Estructura química del poliestireno [38].

El poliestireno cristal comercialmente en México es distribuido en un 55% por la empresa Resirene, S.A. de C.V. Uno de los códigos más comerciales es el PS



HF555. En la Tabla 3 se observan las propiedades que reportan en su ficha técnica.

**Tabla 3. Propiedades de poliestireno cristal HF555 [38].**

<b>Características</b>		<b>Aplicaciones</b>			
<ul style="list-style-type: none"> <li>● Flujo alto</li> <li>● Fácil de procesar</li> <li>● Alta productividad</li> <li>● Ideal para película delgada</li> <li>● Cumplimiento FDA: 21 CFR 177</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>● Moldeo por inyección.</li> <li>● Co extrusión</li> <li>● Cubiertos desechables</li> <li>● Juguetes</li> </ul>			
PROPIEDADES					
<b>Físicas</b>	<b>Inglesas</b>	<b>Valor</b>	<b>Métrico</b>	<b>Valor</b>	<b>Norma</b>
Índice de fluidez (200 °C/5kg)	g/10 min	16	g/10 min	16	ASTM 1238
Densidad	lb/ft <sup>3</sup>	65	g/cm <sup>3</sup>	1.04	ASTM 792
<b>Mecánicas</b>					
Elongación a la ruptura	%	3	%	3	ASTM D638
Módulo de Tensión	Kpsi	525	MPa	3,620	ASTM D638
<b>Térmicas</b>					
Temperatura Vicat	°F	178	°C	81	ASTM D525
HDT @ 264 psi (sin templar)	°F	165	°C	64	ASTM D638
<b>Características de Ignición</b>					
Flamabilidad	–	HB	–	HB	UL 94
<b>Ópticas</b>					
Transmisión de Luz	%	90	%	90	ASTM D1003

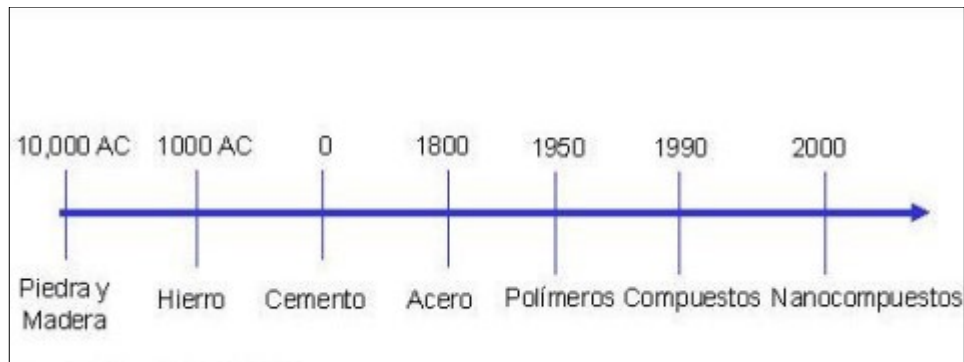
## Materiales compuestos y nanocompuestos

La mayoría de los materiales en la naturaleza consiguen sus extraordinarias propiedades de una combinación de dos o más componentes, que pueden distinguirse cuando se examinan con microscopios ópticos, electrónicos u otras técnicas.

Los materiales compuestos constan de dos o más materiales físicamente distintos y separables química, física y mecánicamente. Pueden fabricarse mezclando los distintos materiales, de tal forma que la dispersión de un material en el otro pueda hacerse de manera controlada para alcanzar propiedades óptimas. Las propiedades del material resultante son superiores, y, posiblemente, únicas en algún aspecto específico, comparadas con las propiedades de los componentes por separado <sup>[40]</sup>.

La mayor parte de los materiales de ingeniería son también combinaciones de dos o más fases dispersas a escala microscópica. La resistencia y la dureza de las aleaciones metálicas y los plásticos de ingeniería se consiguen al combinar fases de gran resistencia con fases dúctiles y tenaces, como los aceros al carbón (99.2% hierro, 0.8% carbono) y polímeros como el ABS (acrilonitrilo-butadieno-estireno).

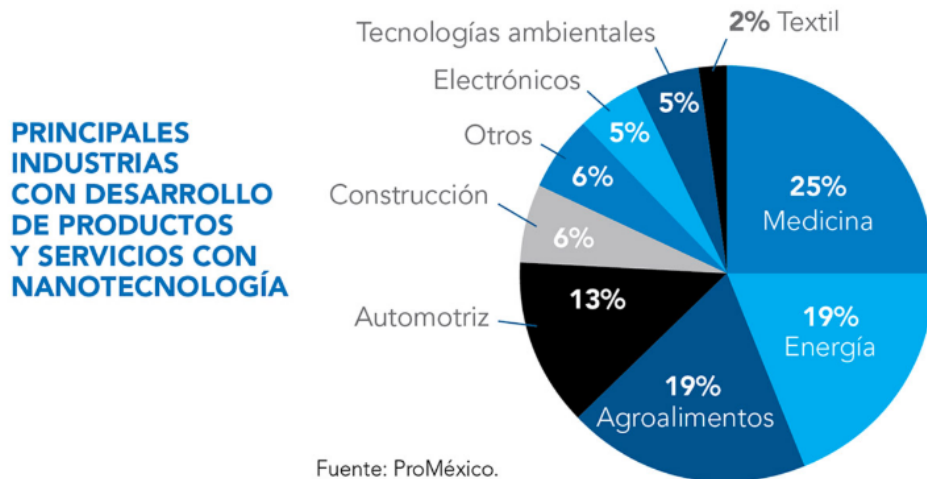
El uso de materiales compuestos a lo largo del tiempo ha evolucionado de acuerdo a las necesidades y avances tecnológicos que el ser humano ha logrado, para lo cual ha mezclado materiales como madera, piedra, cemento así como la modificación química, mezcla física de aditivos y componentes a escala nanométrica, como se observa en la Figura 11 sobre la evolución de los materiales compuestos <sup>[25,41]</sup>.



**Figura 11.** Evolución de los materiales compuestos [41].

## Nanocompuestos poliméricos

La nanotecnología, considerada uno de los campos de conocimiento más importantes del siglo XXI, ha permitido desarrollar plásticos a la medida para aplicaciones muy específicas, o desarrollar nanocompuestos basados en nanoarcillas (nanopartículas de organoarcillas), las que se mezclan con polímeros tradicionales, para desarrollar otro grupo de materiales con aplicaciones más específicas y óptimas que los polímeros convencionales. Estos nuevos materiales han impulsado una revolución tecnológica; cada vez más empresas, de todos los sectores industriales han comenzado a ver su potencial para crear nuevos materiales y productos con mayor valor agregado. El resumen de los sectores productivos beneficiados que impulsan el desarrollo de esta tecnología se observa en la Figura 12.



**Figura 12.** Industrias con desarrollo de nanotecnología <sup>[42]</sup>.

## Capacidad de intercambio catiónico (CIC)

Existen distintas técnicas para medir cuantitativamente la capacidad de intercambio catiónico CIC de una arcilla. Entre las más recurrentes se encuentran la absorción de moléculas en estado gaseoso como el nitrógeno, el CO<sub>2</sub>, el vapor de agua, técnicas basadas en las propiedades termodinámicas, patrones de difracción de rayos X y las propiedades eléctricas. En estado líquido se usa una disolución de azul de metileno y agua.

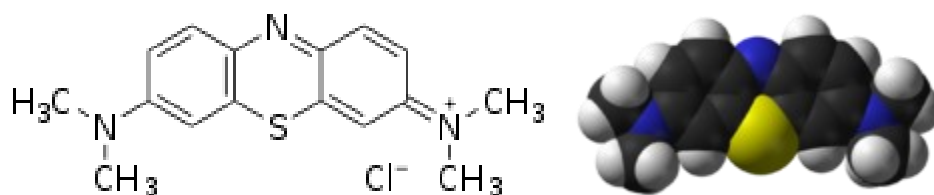
Para medir la CIC de la montmorillonita en estado líquido, se utiliza la técnica de absorción de azul de metileno (AM). Esta técnica tiene ventajas importantes sobre los demás métodos; una de ellas es que se requiere material de laboratorio sencillo y es de bajo costo.

La prueba de la tinción azul de metileno está diseñada especialmente para determinar la capacidad de una arcilla para absorber cationes de una solución. El método es particularmente aplicable a los lodos de perforación, pero puede ser aplicado efectivamente a dispersiones acuosas de arcilla pulverizada, núcleos, recortes de perforación y en las arenas para moldeo de fundición. Como todos los métodos de intercambio de catión, la prueba de azul de metileno mide la capacidad total de intercambio del sistema de arcilla y depende del tipo y contenido de mineral arcilloso presente. Solamente las porciones reactivas de la arcilla son involucradas. Los materiales tales como la caliza finamente molida, arena o barita no absorben azul de metileno.

Esta técnica se usa como una herramienta de control e investigación para relacionar la capacidad de intercambio con las propiedades físicas de los materiales arcillosos contenidos<sup>[43]</sup>.

La molécula de azul de metileno se caracteriza por tener cationes en solución acuosa que son absorbidos en la superficie de la arcilla montmorillonita por las cargas negativas presentes en la superficie de esta.

El catión de azul de metileno tiene forma prismática de dimensiones 17,0 Å X 7,6 Å X 3,25 Å y un peso molecular de 319,87 g/mol. La superficie máxima cubierta por un catión de azul de metileno es de aproximadamente 130 Å. Esta cobertura depende de la orientación del catión con respecto a la superficie de absorción de la montmorillonita que lo absorbe.



**Figura 13.** Estructura química de azul de metileno, correspondiente al cloruro de azul de metileno,  $C_{16}H_{18}N_3S^+Cl^-$ .

En la Figura 13 se observa la molécula de azul de metileno y en la Tabla 4 las propiedades físicas.

**Tabla 4.** Propiedades físicas y químicas de azul de metileno

<b>Nombre químico</b>	<b>3,7-bis (dimetilamino)- cloruro d fenazationio cloruro de tetrametiltionina</b>
<b>Fórmula química</b>	$C_{16}H_{18}N_3ClS$
<b>Masa molecular</b>	319,85 g/mol
<b>Número CAS</b>	[61-73-4]
<b>Número EC</b>	200-515-2
<b>Punto de fusión</b>	100 °C
<b>Punto de ebullición</b>	Se descompone

## Reacción de polimerización en emulsión

La polimerización en emulsión es un proceso empleado para reacciones iniciadas por radicales libres que involucran monómeros y su injerto las estructuras de interés. Este proceso se caracteriza por el mecanismo de reacción, el tamaño pequeño de las partículas en las cuales se lleva a cabo la polimerización, el tipo

de iniciador que se emplea y la dependencia del peso molecular del polímero obtenido con las condiciones a las que se lleva a cabo la reacción[17,44].

La reacción de polimerización en emulsión tiene algunas ventajas sobre otros procesos de polimerización. El producto de una polimerización en emulsión puede ser utilizado en muchas ocasiones de manera directa, sin requerir de otros procesos de separación[45].

En la polimerización en emulsión se puede aumentar el peso molecular del polímero sin disminuir la rapidez de reacción, o se pueden hacer modificaciones en el peso molecular del polímero usando un agente de transferencia de cadena, disminuyendo la concentración del iniciador. Además de las diferencias físicas entre la polimerización en emulsión y otros procesos, existe una diferencia cinética importante, ya que es el único proceso que permite tener simultáneamente gran rapidez de reacción y pesos moleculares altos.

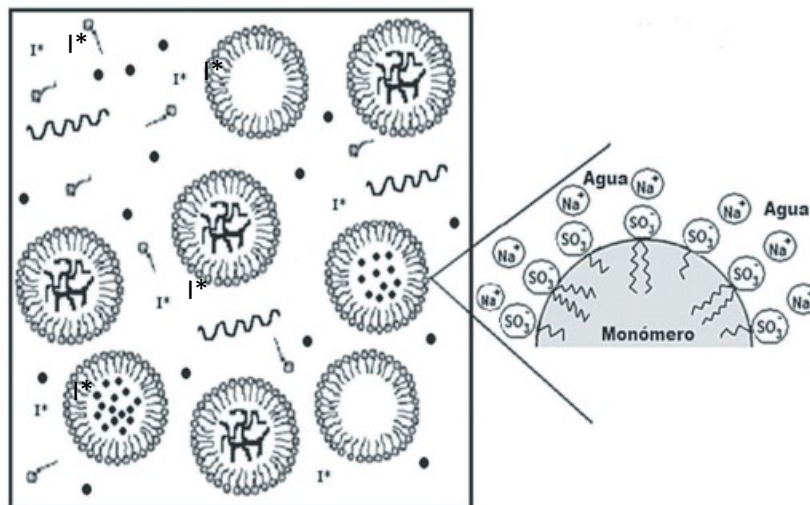
## Componentes del sistema de reacción.

- Monómero(s): Muy poco solubles en el medio.
- Medio de dispersión: Es el líquido en el que los diferentes componentes se dispersan por medio de un emulsificante. En la mayoría de los casos se utiliza agua.

- Agente estabilizante: Lo más común es el emulsificante.
- Iniciador: soluble en agua

Otros componentes, como los agentes de transferencia de cadena, pueden ser agregados con el fin de controlar el peso molecular del producto. El sistema completo se mantiene en una agitación constante mientras se lleva a cabo la polimerización.

La composición del sistema de reacción de polimerización en emulsión está conformada por el monómero y por micelas inactivas en las cuales la polimerización no está ocurriendo. La formación de las partículas de polímero consiste en dos procesos simultáneos. La entrada de los radicales (radicales oligoméricos) a partir de la fase acuosa es el primer proceso. El segundo, la precipitación en sí mismos de los radicales oligoméricos en solución.



● Moléculas de monómero  
 Radicales oligoméricos en la fase acuosa  
 Moléculas de surfactante I\* Radicales de iniciador



**Figura 14.** Representación esquemática de la polimerización en emulsión <sup>[46]</sup>.

Las especies precipitadas se estabilizan adsorbiendo el surfactante (de la solución y las micelas) y sobre la adsorción subsecuente del monómero se encuentra el equivalente de las partículas de polímero formadas por nucleación micelar.

Los iniciadores utilizados en la reacción de polimerización en emulsión deben ser solubles en agua y pueden ser de dos tipos:

- Formadores de radicales libres por ruptura ocasionada por el incremento de temperatura.
- Generadores de mecanismos de transferencia de electrones y que requieren de un iniciador de radical libre y un agente reductor.

Los más comunes y utilizados son el persulfato de potasio, persulfato de amonio, peróxido de hidrógeno, entre otros.

Por otro lado, los emulsificantes más utilizados en la reacción de polimerización en emulsión, son los emulsificantes aniónicos provenientes de ácidos grasos como el estearato, el palmitato, el laurato de sodio o potasio, y los sulfatos y sulfonatos (lauril sulfato de sodio y dodecibencen sulfonato de sodio). Cabe mencionar que la calidad del agua utilizada en la polimerización en emulsión es importante debido a la presencia de iones extraños, de iones no reconocidos o en concentraciones no controladas puede tener efecto en el proceso de iniciación o en la acción del emulsificante<sup>[46]</sup>.

## Métodos de caracterización

Se desarrolló la metodología de caracterización con el objetivo de conocer las características físicas y químicas de la arcilla montmorillonita prístina, la arcilla modificada químicamente con DADMAC, la matriz polimérica de poliestireno cristal prístina, el comportamiento mecánico de los nanocompuestos híbridos poliméricos y las interacciones formadas entre sus fases. Las técnicas de caracterización se clasifican en los grupos descritos en las Tablas 5, 6 y 7.

Para conocer la estabilidad térmica inicial de cada una de las fases y el comportamiento térmico de las nuevas especies formadas se utilizan las siguientes técnicas descritas en la Tabla 5 y Tabla 6.

*Tabla 5. Técnicas de caracterización térmica.*

Método	Objetivo
<b>Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)</b>	Observar las transiciones térmicas de cada material.
<b>Análisis Termogravimétrico (TGA)</b>	Conocer la pérdida de peso en función de la temperatura.
<b>Flamabilidad Vertical UL94</b>	Capacidad de auto extinción en forma vertical

*Tabla 6. Técnicas de caracterización fisicoquímica.*

Método	Objetivo
<b>Espectroscopía FTIR</b>	Identificar los grupos funcionales presentes
<b>Microscopía electrónica de barrido.</b>	Dispersión y tamaño de partícula

Para evaluar el desempeño inicial de la matriz polimérica y el desempeño final del NHP con los métodos descritos en la Tabla 7.

*Tabla 7. Técnicas de caracterización mecánica.*

Método	Objetivo
<b>Módulo Elástico</b>	Conocer la relación de tensión vs deformación

## Espectroscopia infrarroja por transformada de fourier (FTIR)

Los espectros de emisión o absorción infrarroja aparecen cuando las moléculas experimentan transiciones entre estados cuánticos que corresponden a dos energías intensas diferentes. En los polímeros el espectro de absorción infrarroja es con frecuencia asombrosamente simple, teniendo en cuenta la gran cantidad de átomos implicados. Esto es por el hecho de que muchas de las vibraciones normales tienen la mayor parte de las veces la misma frecuencia, como consecuencia aparece en el espectro como una única banda de absorción. Las aplicaciones de espectroscopia infrarrojo para la caracterización de polímeros son ampliar y podemos obtener la información siguiente[47].

Información de la estructura después de que el espectro infrarrojo se ha obtenido, las bandas más fuertes se seleccionan y se identifican los grupos funcionales que corresponden a dichas bandas. Esto puede producir a menudo problemas de frecuencias características traslapadas, por lo que es conveniente usar información adicional, como otros datos espectroscópicos, o cualquier otros datos químicos o físicos que estén disponibles; después de que las bandas más fuertes

se han asignado, se deben asignar las bandas de intensidad moderada o débil, para esto es útil examinar espectros de compuestos de ejemplos relacionados. Finalmente, una serie de posibles modelos debe ser asumida por regla de selección y debe compararse con aquellos observados.

En espectrofotometría infrarroja, el análisis cuantitativo se basa en la aplicación de la Ley Beer Lambert, la cual está dada por:

$$A = \log_{10} (I_0/I) = acl$$

*Ecuación 1. Ley Beer Lambert.*

Donde:

**A** es la absorbancia,

**I<sub>0</sub>** es la intensidad de la radiación infrarroja incidente (la intensidad de la radiación que paso a través de una celda de referencia).

**I** es la radiación infrarroja transmitida a través de la muestra.

**a** es el coeficiente de absorción (en litros g el cm).

**c** es la concentración del soluto (en gramos por el litro).

**l** es la longitud recorrida a través de la muestra (cm).

La absorbancia (A) a una cierta frecuencia (en cm<sup>-1</sup>) estará dada por

$$A = \log_{10} (I_0/I) = \log_{10}(AC/AB).$$

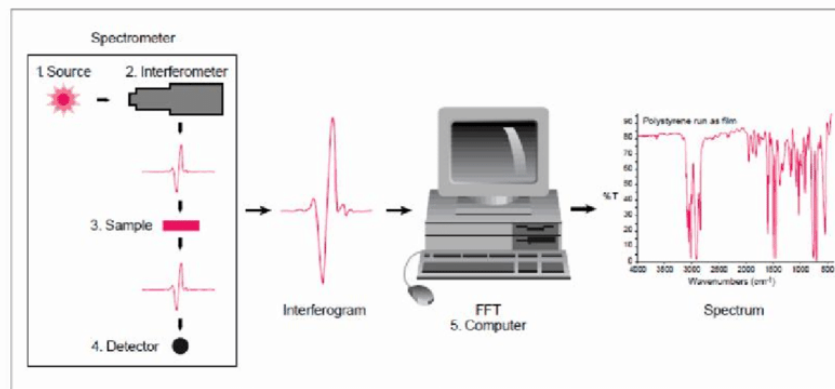
*Ecuación 2. Absorbancia de infrarrojo.*

Existen condiciones que pueden afectar la interpretación de los análisis de infrarrojo.

- Bandas sobrepuestas.
- Variación en el estado cristalino-amorfo de la muestra del polímero.
- La configuración de las unidades del monómero en la cadena del polímero.

Por ejemplo, la forma estereoquímica diferente (sindiotactico e isostático);

- Formación de enlaces de hidrógeno;
- Interacción intermolecular entre los componentes en mezclas de polímeros o copolímeros de injerto.



**Figura 15.** Proceso de análisis infrarrojo<sup>[48]</sup>.

## Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

El análisis de calorimetría diferencial de barrido por sus siglas en inglés DSC (Differential Scanning Calorimetry) mide las temperaturas y flujos de calor asociados a las transiciones térmicas en los materiales como función del tiempo y de la temperatura. Estas mediciones proporcionan información cuantitativa y cualitativa acerca de los cambios físicos y químicos que involucran los procesos

de polimerización o cambios en la capacidad calórica de los materiales. Esta técnica es la más utilizada para caracterizar polímeros, materiales orgánicos, metales, cerámicas y otros materiales inorgánicos [36].

La información que proporciona el análisis de calorimetría diferencial de barrido es la siguiente:

- Transiciones vítreas, estabilidad oxidativa
- Puntos de fusión, rapidez de curado
- Tiempo de cristalización, grado de curado y temperatura cinética de reacciones.
- Porcentaje de cristalinidad, pureza
- Calores de fusión, reacciones y estabilidad térmica
- Calor específico.

Por medio de esta técnica se puede calcular el porcentaje de cristalinidad de los polímeros. La diferencia entre la entalpía de fusión y la entalpía de cristalización se divide entre el calor de fusión del polímero 100% cristalino.

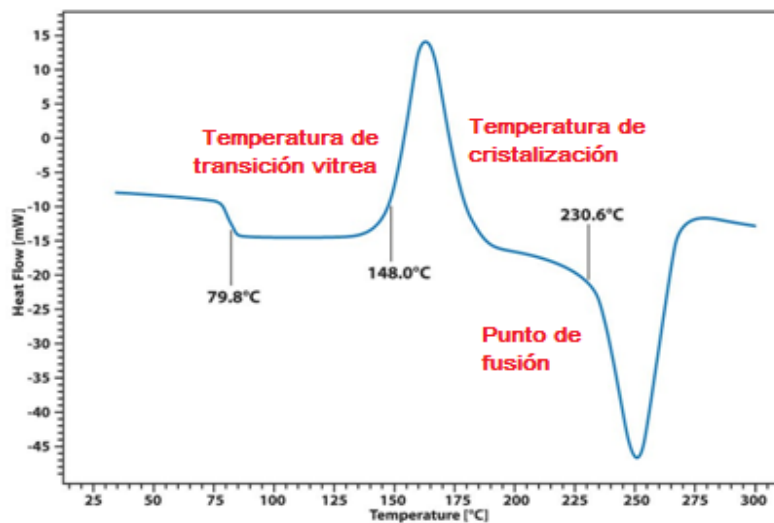
El porcentaje de cristalinidad se calcula como se observa en la Ecuación 3.

$$\% \text{ Cristalinidad} = [(\Delta H_f - \Delta H_c) / \Delta H_c \cdot 100\%] * 100$$

*Ecuación 3. Porcentaje de cristalinidad.*

A lo largo de un termograma de DSC se puede observar distintas transiciones, de acuerdo a las propiedades del material que se esté analizando. Los fenómenos

más comunes en materiales poliméricos son la temperatura de transición vítrea, la cristalización y la fusión, los cuales se aprecian en la Figura 16.



**Figura 16.** Termograma de análisis DSC.

## Análisis termo gravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico (TGA) analiza el cambio de masa de una muestra en función de un aumento de temperatura o en función del tiempo. Este último en un modo isotérmico en una atmósfera definida. Se usa principalmente para la caracterización de materiales en lo que respecta a su composición y estabilidad térmica. Un ejemplo del termograma de un análisis TGA y su análisis se observa en la Figura 17.

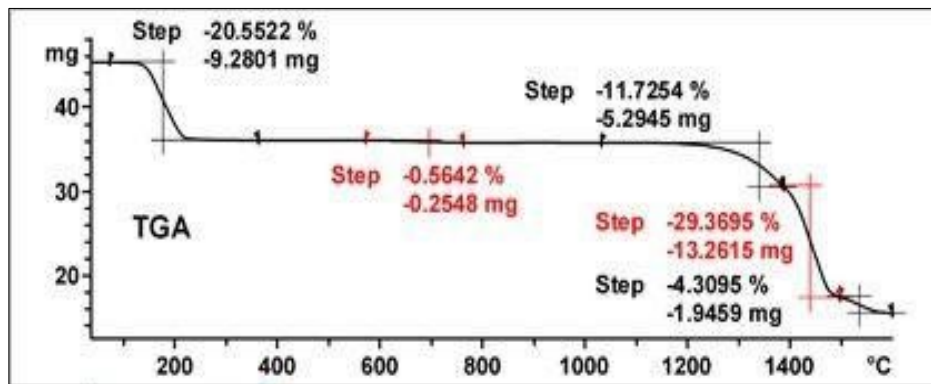


Figura 17. Diagrama de TGA [47].

## Difracción de rayos X (DRX)

Los rayos X están definidos como una radiación electromagnética de longitud de onda corta, producida por la desaceleración elevada de electrones.

El método de difracción por rayos X es una herramienta poderosa para investigar la disposición ordenada de los átomos o moléculas, por medio de la interacción de la radiación electromagnética, la cual produce efectos de interferencia con estructuras comparables en tamaño a la longitud de onda de la radiación. Si las estructuras se disponen en un conjunto ordenado o retículo, las interferencias son nítidas, de tal manera que la radiación es dispersada o difractada sólo bajo condiciones experimentales específicas. El conocimiento de estas condiciones proporciona información que se refiere a la geometría de las estructuras dispersantes. Las longitudes de onda de los rayos X son comparables a las distancias interatómicas en los cristales; la información obtenida a partir de la dispersión para ángulos amplios describe la disposición espacial de los átomos.



Los rayos X se producen comúnmente por bombardeo de un anticátodo metálico con un haz de electrones de alto voltaje. Esto se efectúa en el interior de un tubo de vacío, y los rayos X salen al exterior a través de una ventana de berilio o mica en forma de un rayo bien delimitado. La elección del anticátodo metálico y del voltaje aplicado determina las longitudes de onda o rayos X producidos<sup>[49]</sup>.

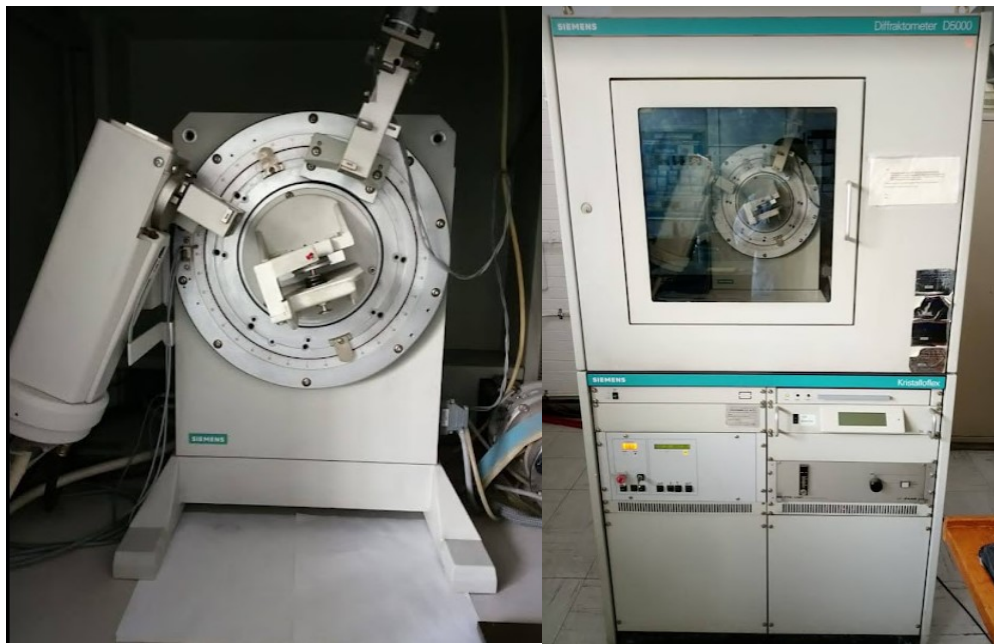
Cuando un haz de rayos X alcanza la superficie del compuesto a cualquier ángulo, una porción es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada penetra en la segunda capa de átomos, donde otra vez una fracción es dispersada, mientras el resto pasa a la tercera capa. El efecto acumulativo de esta dispersión desde los centros regularmente espaciados del cristal es la dispersión del haz.

Para que se dé la dispersión de los rayos X, debe existir el espaciado entre capas de átomos, que sea aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la radiación, y que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera muy regular.

Los rayos X difractados pueden detectarse por su acción sobre una película o placa fotográfica, o por medio de un contador de radiación y un amplificador electrónico que alimente un registrador. Cada uno de estos métodos posee sus ventajas. El examen cualitativo de los diagramas de difracción y las medidas precisas y distancias se obtienen de forma más adecuada mediante un registro

fotográfico, mientras que para medidas precisas de la intensidad del rayo difractado se prefiere la técnica del conteo.

La dispersión de rayos X a ángulos pequeños es útil en la determinación de periodicidades elevadas, que pueden surgir a partir de pequeños cristales laminares o a partir de espacios vacíos. La Figura 18 muestra un equipo de difracción de rayos x.



*Figura 18. Equipo marca SIEMENS para análisis de DRX.*

## Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) es una técnica analítica utilizada para visualizar las estructuras más pequeñas de la materia. A diferencia de los microscopios ópticos, que dependen de la luz del espectro visible, TEM puede revelar detalles sorprendentes a escala atómica al ampliar estructuras nanométricas hasta 50 millones de veces. Esto se debe a que los electrones

pueden tener una longitud de onda significativamente más corta (unas 100.000 veces más pequeña) que la de la luz visible cuando se aceleran a través de un fuerte campo electromagnético, aumentando así la resolución del microscopio en varios órdenes de magnitud.

Los equipos TEM están constituidos de 5 principales componentes, fuente de alto voltaje, sistema de vacío, columna de microscopio, Detectores (p. ej., cámaras de imágenes, espectrómetros), controlar computadoras y software. Un ejemplo de estos equipos se puede observar en la Figura 19.

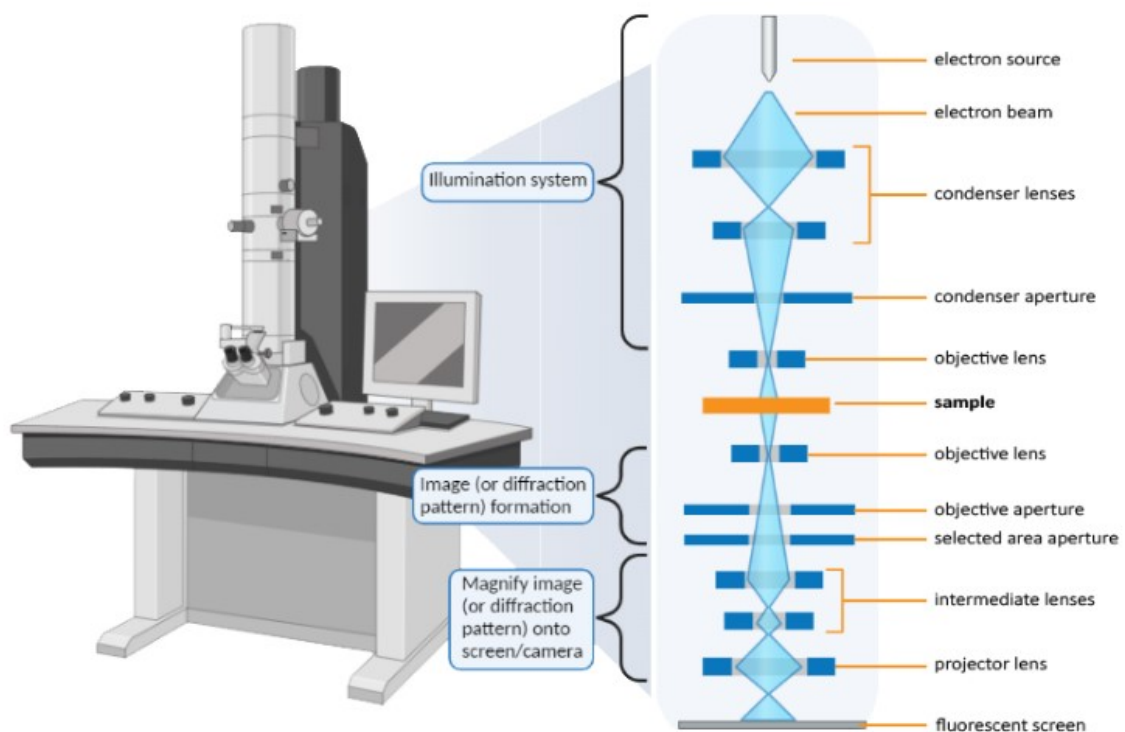


**Figura 19.** Equipo de microscopía electrónica de transmisión <sup>[50]</sup>.

La columna del microscopio consta de una serie de lentes y aberturas electromagnéticas para enfocar el haz de electrones en la muestra y ampliar la imagen TEM en la pantalla de visualización (o detectores). Se utiliza un sistema de vacío para mantener los niveles de

vacío requeridos en toda la columna. Debido a la complejidad de la instrumentación, la mayoría de los componentes se controlan automáticamente por computadora. con sólo unos pocos parámetros clave controlados por el microscopista. Las principales configuraciones controladas por el usuario incluyen la posición de la platina de muestra, el aumento, la corriente de la lente del objetivo, la corriente del haz (tamaño del punto) y la elección de qué aperturas y detectores usar al adquirir datos [34].

Los componentes de la columna TEM se pueden apreciar en la Figura 20.



**Figura 20.** Principales componentes en la columna TEM [65].

## Ensayo de resistencia a la tensión

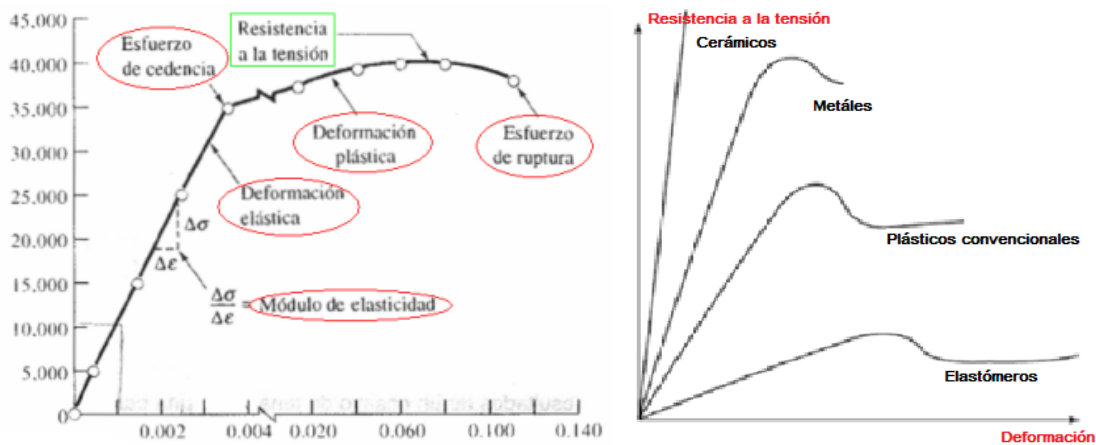
El comportamiento mecánico de un material refleja la relación entre una deformación aplicada y la fuerza que opone el material a ser deformado. Uno de

los ensayos más comunes es la resistencia a la tracción, que se define como la fuerza máxima que resiste la probeta, entre su área transversal inicial.

En el ensayo se deforma una probeta hasta romperla, con una deformación que aumenta gradualmente y que se aplica de forma uniaxial a lo largo del eje longitudinal de la probeta. Esta prueba se rige por estándares internacionales, por ejemplo, las normas ISO-527 [52] y ASTM-D638 [51].

La muestra se sostiene por sus extremos con las mordazas de la máquina de ensayos, que alarga la probeta a velocidad constante y se mide la fuerza necesaria para deformar la muestra.

El resultado de la prueba de tracción se da en una gráfica de esfuerzo-deformación, donde el esfuerzo se define como el cociente de la fuerza aplicada entre el área transversal de la muestra, y la deformación como el cambio de longitud al final del ensayo entre la longitud inicial.



**Figura 21.** Diagrama esfuerzo-deformación para cerámicos, metales, polímeros amorfos, elastómeros y principales zonas de estudio [53].

De la prueba de resistencia en tensión se obtiene la siguiente información;

El módulo de Young durante la primera parte del ensayo, la deformación del material es elástica, esto es, si se deja de aplicar la fuerza, el material regresará a su longitud inicial. En esta región conocida como región elástica, la relación entre el esfuerzo a la tensión y la deformación es lineal, siguiendo la Ley de Hooke:

$$\sigma = E \varepsilon$$

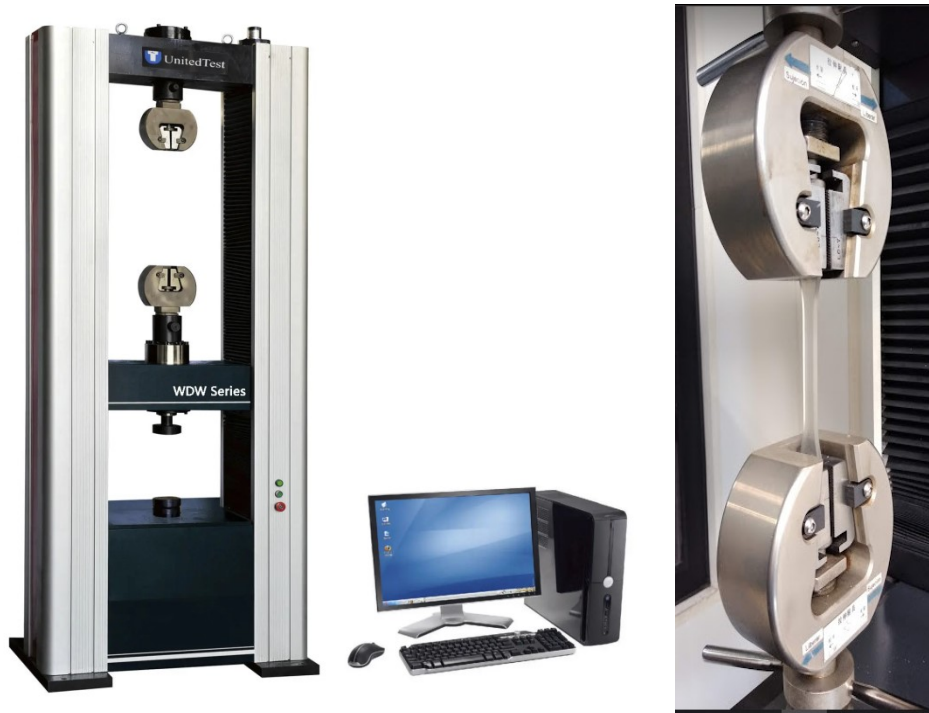
*Ecuación 4. Ley de Hooke.*

donde E corresponde al módulo elástico o Módulo de Young en (MPa),  $\sigma$  al esfuerzo (MPa) y  $\varepsilon$  a la deformación en (%). Así, en esta región, el módulo elástico se obtiene de la pendiente de la recta. Un módulo grande es característico de un material rígido que no se deforma fácilmente, mientras que un módulo pequeño, corresponde a materiales poco rígidos que se deforman fácilmente.

La resistencia a la tensión esta es la tensión máxima alcanzada en la curva esfuerzo-deformación. Para determinarla se traza una línea horizontal desde el punto máximo de la curva, hasta el eje de esfuerzo. Esta propiedad también es llamada tensión en la carga máxima, tensión de fractura o esfuerzo de ruptura.

En la práctica para obtener el módulo de Young y la resistencia a la tensión de polímeros, se utiliza una máquina universal equipada con dos mordazas metálicas, donde se sostiene una probeta del material compuesto que se desea analizar.

Actualmente las maquinas universales están conectadas a una computadora que tiene un software especial para medir las propiedades en tensión de los materiales, ejemplo de este equipo se puede observar en la Figura 22.



*Figura 22. Máquina universal marca United Test.*

## Ensayo de flamabilidad en posición vertical

Los retardantes de flama son diseñados para reducir la inflamabilidad de un material o para demorar la propagación de las flamas a lo largo y a través de su superficie. En sus diversas modalidades han sido utilizados ampliamente en la protección de madera y otros materiales de construcción, como son las estructuras metálicas y plásticas. También han sido utilizados en la fabricación de materiales textiles y fibras sintéticas. Inclusive se han empleado en una amplia variedad de aplicaciones de plásticos técnicos, como en la industria electrónica. Las

propiedades básicas de los materiales retardantes han sido desarrolladas y aplicadas en las prácticas para prevenir incendios <sup>[16,63]</sup>.

Los retardantes de flama fueron considerados durante mucho tiempo como altamente benéficos para los consumidores y el público en general, dado que al reducir la inflamabilidad de muchos productos han abatido la tasa de incendios y accidentes menores. En los casos inevitables de siniestro actúan reduciendo su agresividad, velocidad de propagación, la producción de humos y gases de combustión <sup>[54,64]</sup>

## Materiales y equipo.

### Materiales

Para llevar a cabo el presente trabajo se utilizaron los siguientes reactivos:

Azul de metileno, Cloruro de dialil dimetil amonio DADMAC Sigma Aldrich en solución al 65%, Monómero de estireno de Poliformas Plásticas, Persulfato de potasio de Sigma Aldrich pureza de 99.0 %, Arcilla montmorillonita de la empresa Volclay de México, Poliestireno cristal HF555 de la empresa Resirene. Estos últimos dos materiales se utilizaron como se reciben de los proveedores.

### Equipo

- Espectrómetro secuencial Siemens SRS303 con software Spectra-AT, versión 2.1.
- Espectrofotómetro de Infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), Nicolet 510P. Microscopio Nicolet Nic-Plan

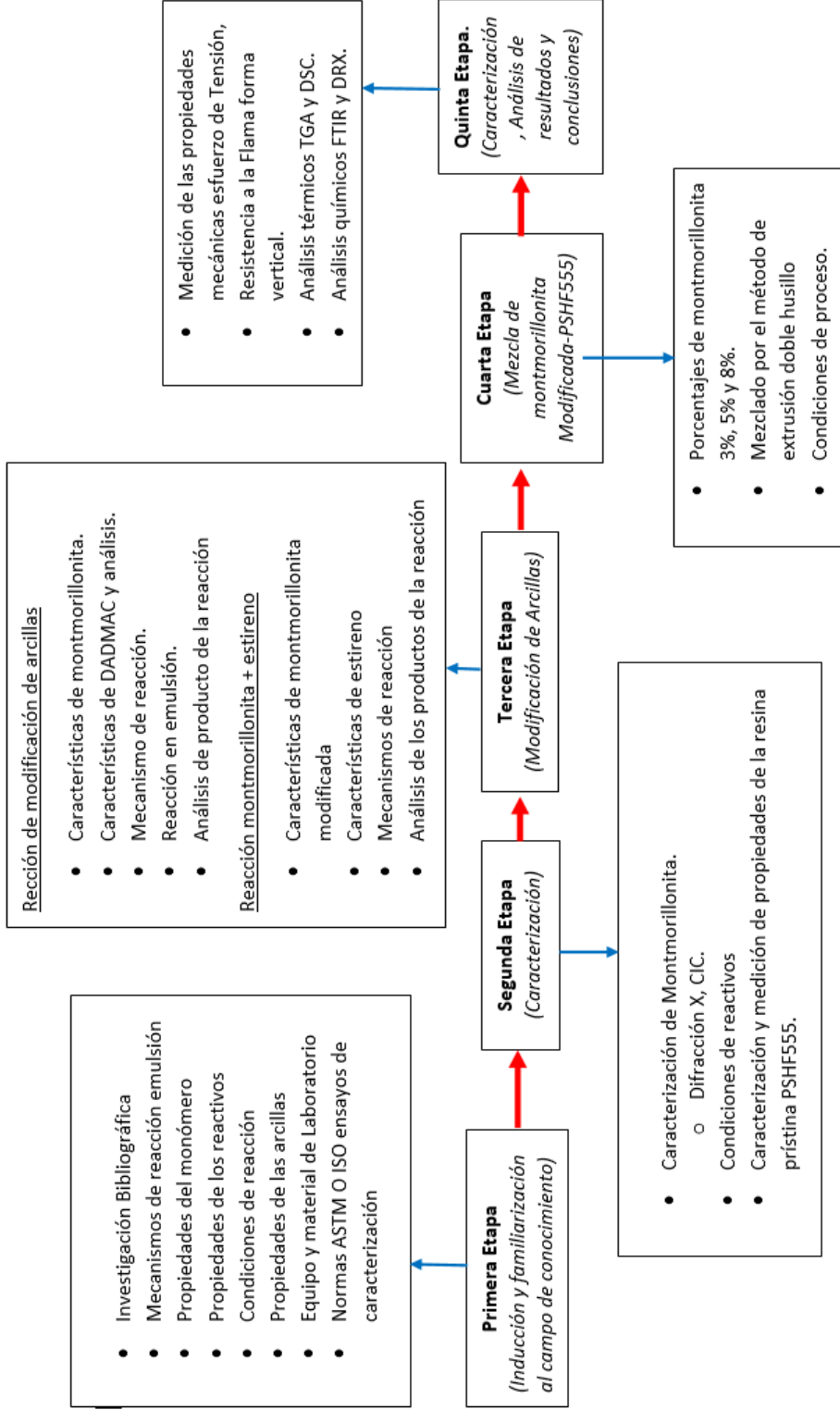


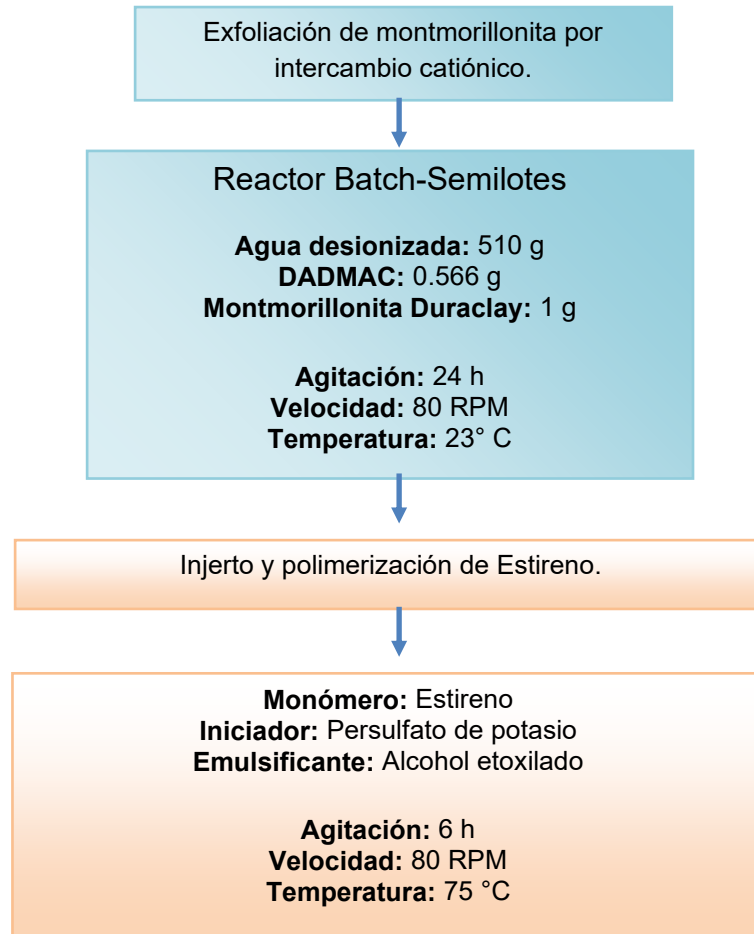
- Microscopio Electrónico de Transmisión JEOL ARM200F
- Análisis Térmico Simultáneo DSC TGA - SDT Q600 de TA Instruments
- Extrusora doble husillo 30 mm co-rotatorio.
- Peletizador marca Shini.
- Tolva de 15 Kg marca Shini.

# Desarrollo experimental.

## Desarrollo experimental general.

Modificación química de montmorillonita con DADMAC para uso injerto con estireno y dispersión en una matriz polimérica de poliestireno cristal.





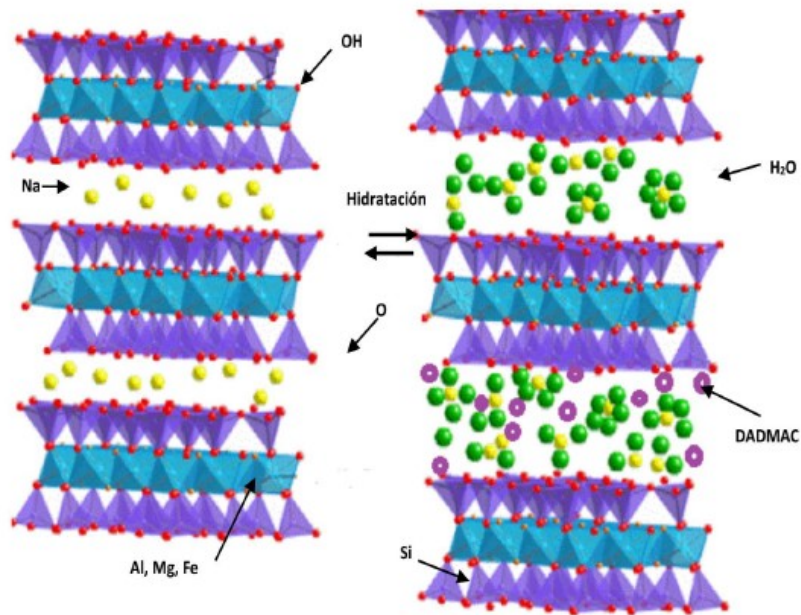
**Figura 23.** Diseño experimental de la modificación química de montmorillonita.

### Intercambio catiónico y exfoliación de la arcilla

La exfoliación e intercambio catiónico inicia eliminando el exceso de humedad que contiene la arcilla montmorillonita. Se acondiciona en una estufa a 80 °C durante 4 horas.

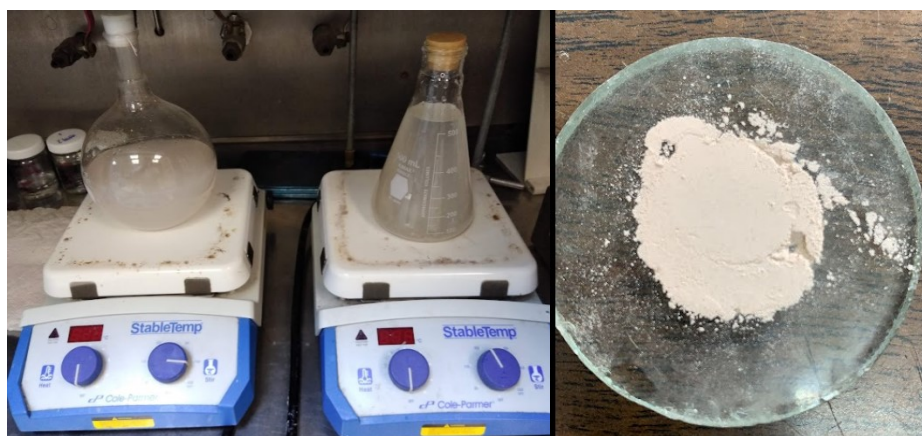
Procedimiento para determinar la capacidad de intercambio catiónico de la arcilla por el método de azul de metileno.

Se colocó 1 g de la arcilla montmorillonita seca en un matraz de bola de 1 L, que contiene previamente 510 g de agua desionizada y 0.566 g de cloruro de dialil dimetil amonio (DADMAC) con agitación constante a 450 RPM durante 24 horas a temperatura ambiente, 23 °C.



**Figura 24.** Proceso de exfoliación e intercambio catiónico modificado <sup>[53]</sup>.

Con este proceso se llevó a cabo la sustitución del ion sodio (Na) presente entre las laminillas de la arcilla por el monómero DADMAC. Para generar puntos activos dentro de las mismas y así lograr el injerto del DADMAC y la posterior polimerización del estireno. En la Figura 25 se observa el proceso de exfoliación y la apariencia de montmorillonita al final del proceso.



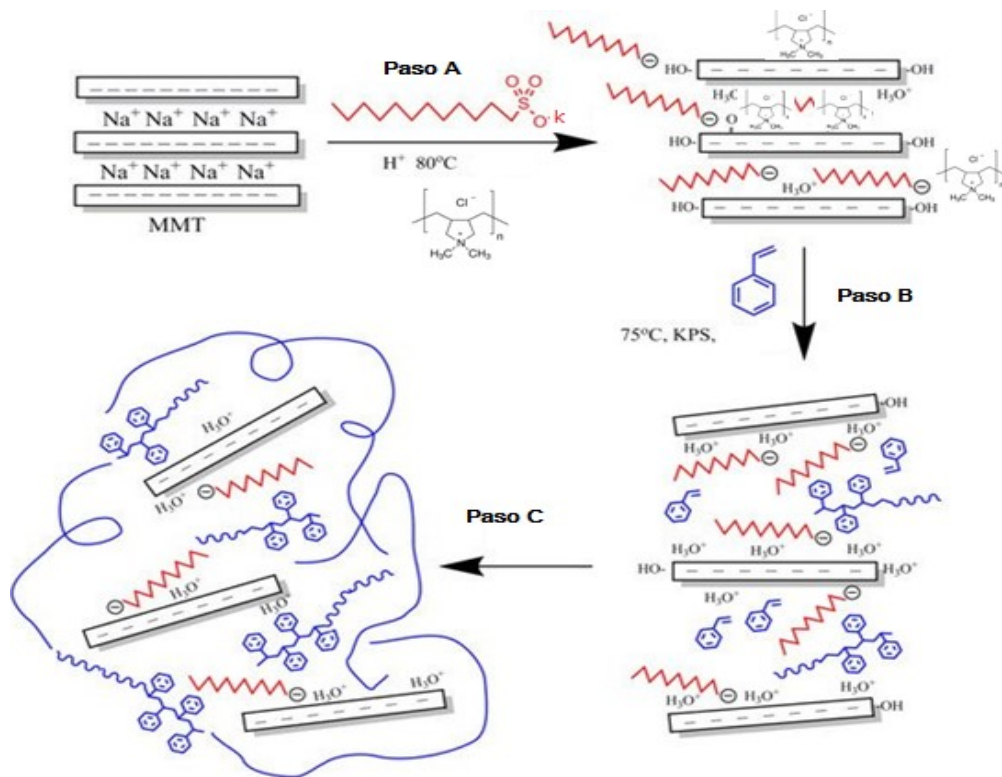
**Figura 25.** Reacción de intercambio catiónico y arcilla exfoliada.

### Reacción en emulsión para el injerto y polimerización de estireno

La reacción de injerto y polimerización del estireno en los puntos activos generados por el monómero DADMAC se llevó a cabo elevando la temperatura de la mezcla a 75 °C.

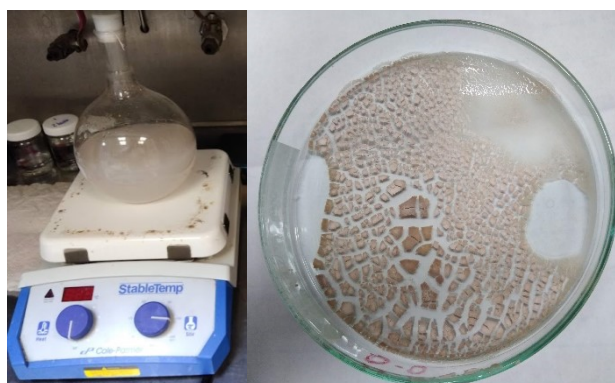
Una vez que la temperatura de la mezcla fue alcanzada, se agregaron 12 g de emulsificante (alcohol etoxilado) y 89.02 g del monómero estireno. Se agitó durante 5 min constantemente, para lograr su incorporación a la mezcla. Por último, se agregaron 0.4 g persulfato de potasio como iniciador y se registró el tiempo de inicio de la reacción. En la Figura 26 se observa el mecanismo de reacción para la modificación química.

El tiempo de reacción de polimerización en emulsión fue de 6 h, durante las cuales se mantuvo la agitación y temperatura constante.



**Figura 26.** Mecanismo de reacción de la modificación química de montmorillonita con DADMAC [32,66]

En la Figura 27 se puede observar cómo se llevó a cabo la reacción de polimerización y la obtención de la montmorillonita modificada químicamente una vez que se filtró y se sometió al proceso de deshumidificación.



**Figura 27.** Reacción de polimerización en emulsión y montmorillonita químicamente modificada.

## Formación del nanocompuesto polimérico híbrido por medio de extrusión de doble husillo.

Se llevaron a cabo tres mezclas de poliestireno cristal prístino con arcilla modificada con DADMAC, como se describe en la Tabla 8.

**Tabla 8.** Tipo de mezclas para el proceso de extrusión en doble husillo.

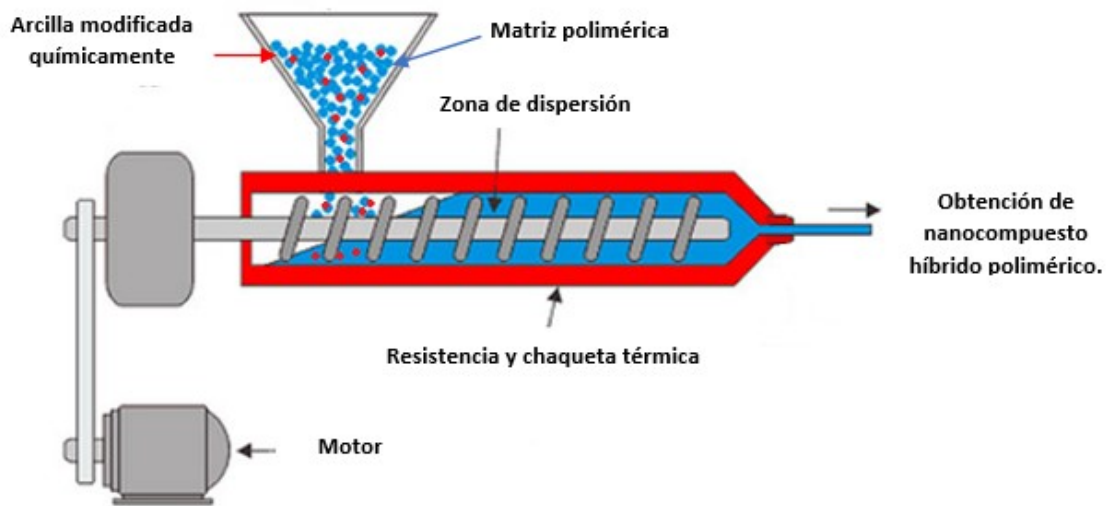
Tipo de mezcla	Composición
PS+3% Arcilla modificada	Poliestireno cristal prístino + 3% de arcilla modificada químicamente
PS+5%Arcilla modificada	Poliestireno cristal prístino + 5% de arcilla modificada químicamente.
PS+8%Arcilla Modificada	Poliestireno cristal prístino + 8% de arcilla modificada químicamente

Para las tres mezclas se agregan distintos porcentajes de arcilla modificada; los porcentajes fueron 3%, 5% y 8%. Una vez realizadas dichas mezclas, se introdujeron por separado al proceso de extrusión de doble husillo, con las condiciones descritas en la Tabla 9.

**Tabla 9.** Condiciones de procesamiento de extrusión de doble husillo.

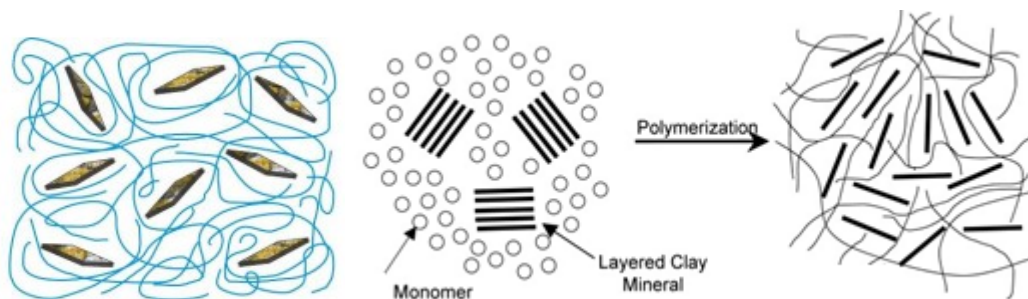
Zona	Temperatura
Z1 (alimentación)	190 °C
Z2 (transición)	200 °C
Z3 (transición)	220 °C
Z4 (dosificación)	235 °C
Velocidad de procesamiento	250 RPM

Al final del proceso se obtuvo el nanocompuesto híbrido polimérico en forma de gránulos. Esta mezcla corresponde a la obtención del nanocompuesto híbrido polimérico. Dicho proceso se especifica en la Figura 28 y en la Figura 30 los equipos y maquinaria donde se realizó la extrusión.



**Figura 28.** Proceso de extrusión de doble husillo.

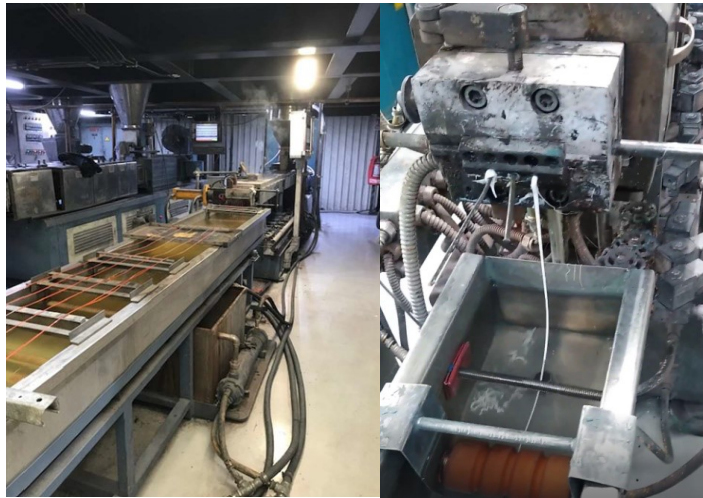
Terminado el proceso de extrusión de doble husillo se obtiene la arcilla montmorillonita modificada químicamente dispersa en la matriz polimérica como se observa en la Figura 29.



**Figura 29.** Proceso de dispersión de la arcilla químicamente modificada en la matriz polimérica

[56,67]

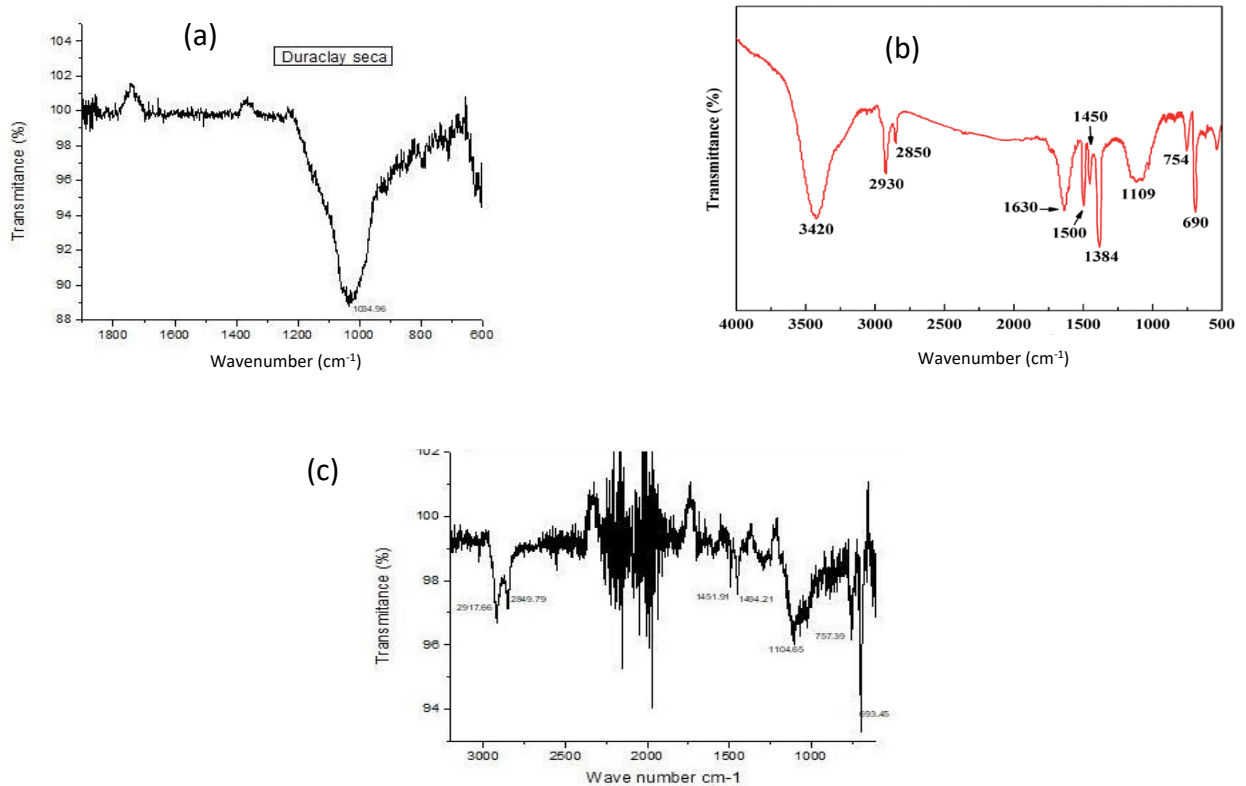




**Figura 30.** Proceso de extrusión de doble husillo para la obtención del NPH.

## Discusión y análisis de resultados.

### Análisis de FTIR de Montmorillonita



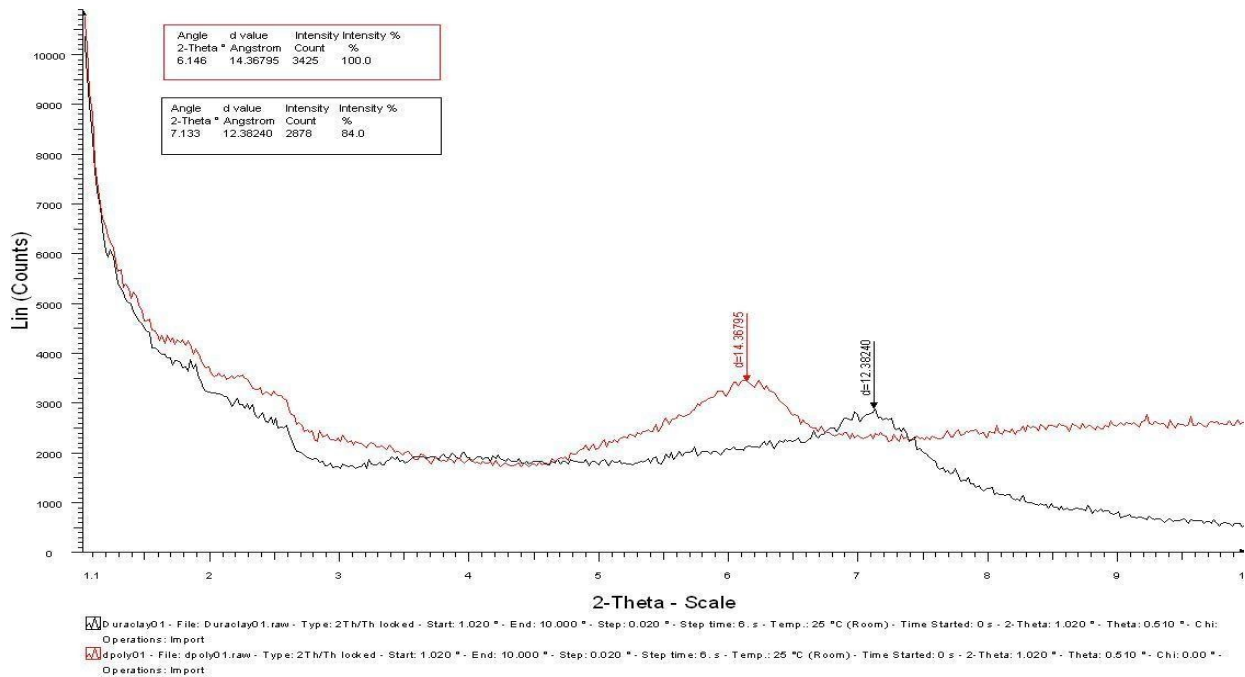
**Figura 31.** Espectro de infrarrojo de montmorillonita prístina seca duraclay (a), DADMAC (b) y montmorillonita duraclay injertada con DADMAC (c).

El espectro de infrarrojo de la montmorillonita duraclay seca se encuentra en la Figura 31 (a), la señal característica de la arcilla aparece a  $1035\text{ cm}^{-1}$ . Las señales obtenidas por infrarrojo para el DADMAC se pueden ver en la Figura 31 (b). A  $3420\text{ cm}^{-1}$ , aparece la señal correspondiente a las aminos cuaternarios; la señal se encuentra en  $2930\text{ cm}^{-1}$ , corresponde a los metilenos  $\text{CH}_2$ , la señal de los metilos  $\text{CH}_3$  se encuentra a  $2850\text{ cm}^{-1}$ . La señal que aparece en  $1500\text{ cm}^{-1}$  es debido al enlace carbono nitrógeno C-N. El espectro de la montmorillonita injertada con el DADMAC se encuentra en la Figura 30 (c), en donde se observan las señales presentes en el DADMAC, Figura 31 (b) mencionadas anteriormente a  $3420$ ,  $2930$ ,  $2850$ ,  $2918$  y  $1500\text{ cm}^{-1}$ . Además, la señal de la arcilla montmorillonita se muestra a  $1104\text{ cm}^{-1}$ . La presencia de las señales tanto de la montmorillonita como del DADMAC confirman la presencia de los grupos funcionales de las dos especies mencionadas.

### Análisis de difracción de rayos X de montmorillonita

El difracto grama por rayos X de la arcilla montmorillonita prístina y la arcilla modificada químicamente con DADMAC se encuentra en la Figura 32. En este difractograma se observa una señal a una distancia interplanar de  $12.38$  nanómetros para la montmorillonita duraclay prístina, mientras que el valor de la distancia interplanar para la arcilla duraclay modificada con DADMAC es de  $14.37$  nanómetros. Este aumento de la distancia interplanar de  $1.99$  nanómetros en la arcilla modificada químicamente confirma el injerto del DADMAC.

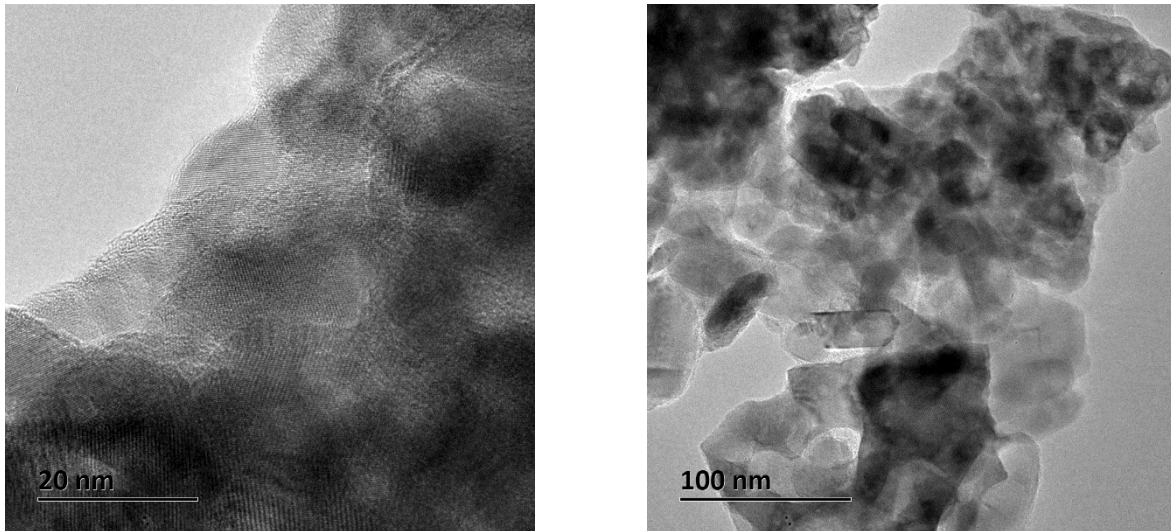
El DADMAC dentro de las galerías de la arcilla permitirá el injerto de estireno por medio de la reacción en emulsión por radicales libres.



**Figura 32.** Difractograma de la arcilla duraclay prístina (línea negra) y de la arcilla duraclay modificada con DADMAC (línea roja).

## Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

Para comprobar que se logró la dispersión de la montmorillonita modificada químicamente en la matriz polimérica de poliestireno prístino. Se realizó al nanocompuesto polimérico híbrido un análisis de microscopía de transmisión electrónica TEM. Obteniendo como resultado las imágenes de la Figura 33, donde se puede observar la integración y dispersión de la montmorillonita a escala de 20 nm y 100 nm, lo que sustenta la formación del nanocompuesto.



*Figura 33. TEM de nanocompuesto polimérico híbrido ampliación de 20 nm y 100 nm.*

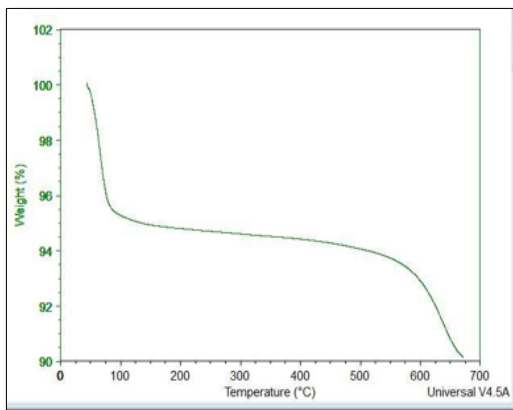
## Análisis Termogravimétrico (TGA)

El termograma por TGA de la arcilla montmorillonita prístina se encuentra en la Figura 34 (a), en la que se observa una pérdida de peso del 5 % a 93 °C, que corresponde a la humedad presente en la muestra. Mientras que la pérdida del 5% entre 93 y 639 °C se debe a la deshidroxilación de la montmorillonita <sup>[57]</sup>.

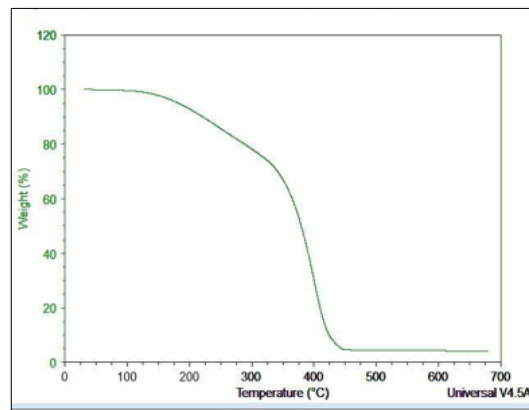
El termograma del monómero catiónico DADMAC se muestra en la Figura 34 (b), en la que se pueden observar 3 etapas de pérdida de peso. En la primera etapa, comprendida desde la temperatura ambiente hasta 148 °C, se observa una pérdida de peso del 4%, debida a la humedad y e impurezas de los disolventes de disolventes.

La segunda etapa está comprendida desde 148 hasta 337 °C en la que los grupos cloruro y amino se eliminan de la molécula de DADMAC y ocasionan una pérdida de peso del 24%. La tercera y última etapa está comprendida entre 347-425 °C, en la cual se muestra la mayor pérdida de peso de las tres etapas, en la que se pierde el 67%. En estudios previos de caracterización de DADMAC se muestran las misma tres etapas de descomposición, las cuales inician y terminan a las mismas temperaturas [57,58].

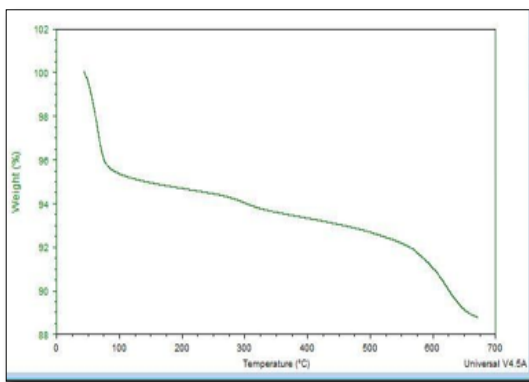
La pérdida de peso de la montmorillonita injertada con DADMAC se muestra en tres etapas en la Figura 34 (c). La primera etapa de temperatura ambiente hasta 80 °C, se pierde peso debido a humedad e impurezas de ambos materiales. En la segunda etapa comprendida de 80° a 321 °C, se considera la pérdida de peso debida a la descomposición del DADMAC, lo cual corresponde a un 2.3% de peso de la muestra. Entre 321 a 640 °C se presenta una pérdida de peso del 6%, debido a la deshidroxilación de la arcilla. En esta muestra se observa que la pérdida de peso se presenta a menores temperaturas que la de los componentes puros.



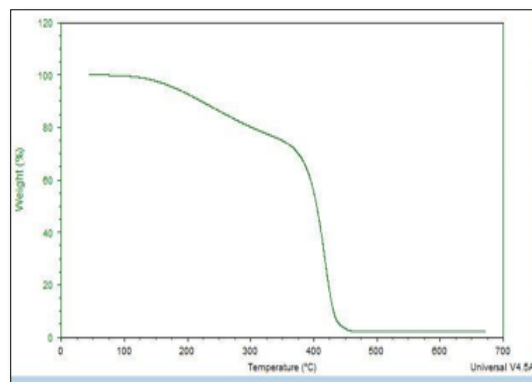
(a)



(b)



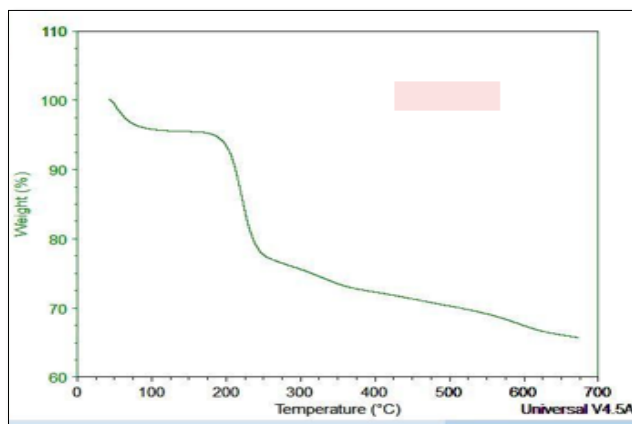
(c)



(d)

**Figura 34.** Termograma de montmorillonita prístina seca duraclay (a), DADMAC (b) y montmorillonita duraclay injertada con DADMAC (c), montmorillonita injertada con DADMAC (d).

El poliestireno cristal prístino muestra dos etapas de pérdida de peso; La primera etapa va de temperatura ambiente a 92 °C, y representa un 5% del peso inicial. La segunda etapa va desde 92 °C a 392 °C, en la que se pierde el 95% del total de la muestra, Figura 34 (d), lo que concuerda con los resultados de la literatura [59].

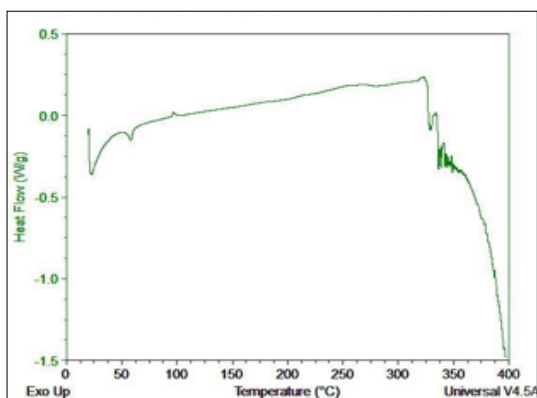


**Figura 35.** Termograma de montmorillonita modificada con DADMAC y poliestireno.

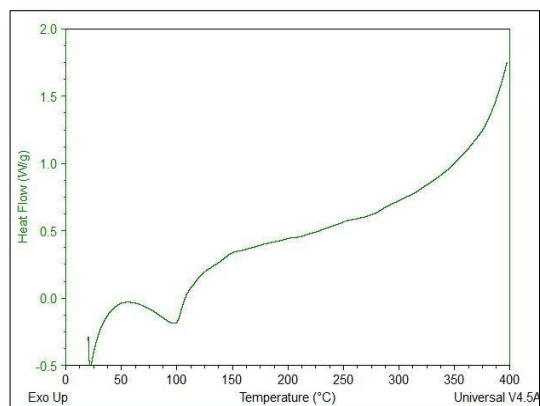
El termograma de la muestra que contiene arcilla modificada con DADMAC mezclada con poliestireno cristal prístino se observa en la Figura 35. y contiene cuatro etapas de pérdida de peso. La primera etapa representa una pérdida de peso a 4% de una temperatura ambiente a 102 °C, que comprende humedad y residuos de solventes. La segunda etapa representa una pérdida de poliestireno de 22% a una temperatura 102 a 250 con una pérdida de peso de 22%. La tercera etapa inicia en 250 °C y termina en 374 °C; esta etapa corresponde a la descomposición del DADMAC y representa una pérdida del 6%, mientras que la etapa final, se encuentra entre final se encuentra entre 374 °C y 650 °C, y es debido a la deshidroxilación de la arcilla<sup>[68]</sup>, lo cual representa el 13% pérdida de peso. La segunda etapa donde se da la descomposición del poliestireno es a una temperatura menor a la que ocurre en el poliestireno prístino.

## Análisis por calorimetría diferencial barrido (DSC)

A partir del análisis diferencial de barrido se obtuvieron las gráficas de la montmorillonita prístina, Figura 36 (a), en la cual no se observa la transición vítrea en el intervalo de 0 a 400 °C. Al realizar la mezcla por extrusión entre el poliestireno cristal, la arcilla modificada con DADMAC e injertada con estireno, se observa la temperatura de transición vítrea del poliestireno, en 100 °C que se observa en la Figura 36 (b).



(a)



(b)

**Figura 36.** Termogramas de las muestras por DSC (a) Montmorillonita prístina, (b) Poliestireno cristal con montmorillonita modificada con DADMAC.



## Propiedades mecánicas en tensión de PS HF555 con montmorillonita modificada químicamente.

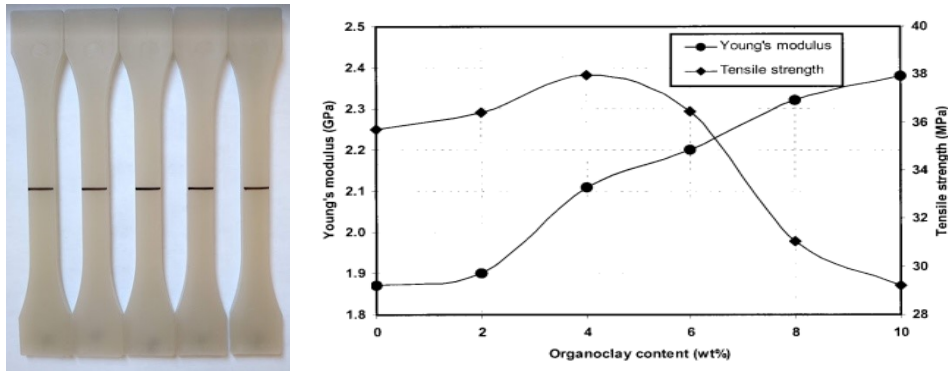
Las propiedades mecánicas del PS prístino y del nanocompuesto de montmorillonita modificada químicamente se muestra en la Tabla 10.

**Tabla 10.** *Propiedades mecánicas a la tensión del poliestireno prístino con 3,5 y 8 % de Montmorillonita modificada con DADMAC e injertada con estireno.*

<b>PS/MMT</b>	<b>Resistencia a la tensión (MPa)</b>	<b>Deformación (%)</b>	<b>Módulo elástico (MPa)</b>
<b>PS/0%MMT</b>	9.6	0.33	232
<b>PS/3%MMT</b>	10.1	0.35	236
<b>PS/5%MMT</b>	36.8	1.47	878
<b>PS/8%MMT</b>	38.2	1.48	902

La resistencia a la tensión aumenta al adicionar la montmorillonita modificada desde 9.2 MPa, para el poliestireno cristal, hasta 38.2 MPa con 8% de montmorillonita modificada. La deformación del poliestireno prístino es de 0.33%, mientras que al agregar la montmorillonita modificada, este valor se incrementa. Por su parte, el módulo elástico también incrementa su valor al incrementar el contenido de montmorillonita. Aunque el aumento de estas tres propiedades mecánicas es alrededor de cuatro veces el valor que presenta el poliestireno prístino, el menor incremento al adicionar una mayor cantidad de montmorillonita se da entre el 5 y 8%. Por lo que es necesario hacer un estudio económico para evaluar la conveniencia de agregar hasta 8% de montmorillonita modificada químicamente. El incremento en las propiedades mecánicas obtenidas en este trabajo es considerablemente mayor que los reportados en la literatura por W. S.

Chow, Z. A. Mohd en su trabajo “*The Effect of Organoclay on the Mechanical Properties and Morphology of Injection –Model Polyamide 6/Polypropylene Nanocomposites*” [10] que se observa en la Figura 37 y en los que también se obtuvieron un incremento en las propiedades en tensión.



**Figura 37.** Probetas para ensayo de tensión ISO-527 y comportamiento de las propiedades de tensión vs contenido de montmorillonita modificada [60].

### Propiedades retardantes a la flama del nanocompuesto polimérico híbrido.

Los criterios de aceptación para la prueba UL94 vertical se describen en la Tabla 11 de la norma UL 94, “*The Standard for safety of flammability of plastic materials for parts in devices and appliances testing, Underwriters Laboratories, USA.*” [61].

La clasificación que demanda mayor desempeño de auto extinción de un material polimérico es la clasificación V0, que especifica un tiempo máximo de extinción de 10 s y para cada probeta ensayada.

La clasificación V1 incrementa el tiempo de extinción a de cada probeta ensayada a 30 s, sin encender el algodón por partículas o gotas. La clasificación con menor demanda de desempeño en el tiempo de auto extinción es la clasificación V2, que establece un tiempo de 30 s para cada probeta ensayada y provoca el encendido del algodón.

**Tabla 11. Criterios para la clasificación de la flamabilidad de los materiales poliméricos en forma vertical.**

<b>Criterios</b>	<b>V-0</b>	<b>V-1</b>	<b>V-2</b>
<b>Tiempo de encendido de la llama para cada probeta individual, <math>t_1</math> o <math>t_2</math>.</b>	$\leq 10s$	$\leq 30s$	$\leq 30s$
<b>Tiempo total de encendido de la llama para cualquier conjunto de condiciones (<math>T_{total}=t_1 + t_2</math>, para las 5 probetas)</b>	$\leq 50s$	$\leq 250s$	$\leq 250s$
<b>Tiempo de encendido de la llama más tiempo de incandescencia para cada probeta individual, después de la segunda aplicación de la llama (<math>T = t_2 + t_3</math>).</b>	$\leq 30s$	$\leq 60s$	$\leq 60s$
<b>Alcance de la llama o de la incandescencia hasta las pinzas de sujeción.</b>	No	No	No
<b>Ignición del algodón por partículas de la llama o gotas.</b>	No	No	Si

Para realizar la evaluación de la flamabilidad UL establece en la norma UL-94 las dimensiones del equipo, gas que se debe utilizar del equipo que debe utilizarse. En la Figura 38 se puede apreciar la cámara de flamabilidad que cumple con dichos estándares y en los que se llevó a cabo la evaluación de los nanocompuestos poliméricos híbridos.



**Figura 38.** Cámara de flamabilidad marca United Test.

El poliestireno cristal no logró tiempos de extinción de la flama superiores a los requeridos en ninguna de las tres clasificaciones V0, V1 y V2, ya que superó el tiempo de extinción máximo permitido por la norma UL 94 <sup>[64]</sup>, que es de 30 segundos, los resultados se pueden observar en la Tabla 12. Este comportamiento se repitió en las muestras del nanocompuesto de poliestireno cristal con 3% y 5% de montmorillonita modificada, como se observa en las Tablas 13 y 14.

**Tabla 12.** Tiempo de extinción para la prueba de flamabilidad para el poliestireno cristal prístino.

No.	Probetas	Test Date	Operator	Tiempo de extinción 1 (segundos)	Tiempo de extinción 2 (segundos)	Enciende el algodón	Clasificación
1	PS prístino	21/07/2021	Jonathan	180	0	si	S/C
2	PS prístino	21/07/2021	Jonathan	180	0	si	S/C
3	PS prístino	21/07/2021	Jonathan	180	0	si	S/C
4	PS prístino	21/07/2021	Jonathan	180	0	si	S/C
5	PS prístino	21/07/2021	Jonathan	180	0	si	S/C
			Suma total	900	0		

**Tabla 13.** Tiempo de extinción para la prueba de flamabilidad para el poliestireno cristal prístino más 3% de montmorillonita modificada.

No.	Probetas	Test Date	Operator	Tiempo de extinción 1 (segundos)	Tiempo de extinción 2 (segundos)	Enciende el algodón	Clasificación
1	PS3%T-1	21/07/2021	Jonathan	180	0	si	S/C
2	PS3%T-2	21/07/2021	Jonathan	180	0	si	S/C
3	PS3%T-3	21/07/2021	Jonathan	180	0	si	S/C
4	PS3%T-4	21/07/2021	Jonathan	180	0	si	S/C
5	PS3%T-5	21/07/2021	Jonathan	180	0	si	S/C
			Suma total	900	0		

**Tabla 14.** Tiempo de extinción para la prueba de flamabilidad para el poliestireno cristal prístino más 5% de montmorillonita modificada.

No.	Probetas	Test Date	Operator	Tiempo de extinción 1 (segundos)	Tiempo de extinción 2 (segundos)	Enciende el algodón	Clasificación
1	PS5%T-1	21/07/2021	Jonathan	180	0	si	S/C
2	PS5%T-2	21/07/2021	Jonathan	180	0	si	S/C
3	PS5%T-3	21/07/2021	Jonathan	180	0	si	S/C
4	PS5%T-4	21/07/2021	Jonathan	180	0	si	S/C
5	PS5%T-5	21/07/2021	Jonathan	180	0	si	S/C
			Suma total	900	0		

**Tabla 15.** Tiempo de extinción para la prueba de flamabilidad para el poliestireno cristal prístino más 8% de montmorillonita modificada.

No.	Probetas	Test Date	Operator	Tiempo de extinción 1 (segundos)	Tiempo de extinción 2 (segundos)	Enciende el algodón	Clasificación
1	PS8%T-1	21/07/2021	Jonathan	26	26	si	V2
2	PS8%T-2	21/07/2021	Jonathan	34	24	si	V2
3	PS8%T-3	21/07/2021	Jonathan	32	28	si	V2
4	PS8%T-4	21/07/2021	Jonathan	36	28	si	V2
5	PS8%T-5	21/07/2021	Jonathan	38	29	si	V2
			Suma total	166	135		

El incremento del contenido de montmorillonita modificada en la matriz de poliestireno cristal mejora las propiedades retardantes a la flama del nanocompuesto. Al adicionar un porcentaje del 8% de montmorillonita modificada, con DADMAC se logró alcanzar la clasificación V2, ya que el tiempo de extinción es menor a 30 segundos. Es recomendable incrementar el contenido de montmorillonita al 10 % y 12%, para saber si el nanocompuesto alcanza una

clasificación de flamabilidad superior, como lo es la V1 o V0. Estos resultados coinciden con los resultados obtenidos por Dr. Ginter Beyer of Kabelwerk Eupen AG<sup>[62]</sup>, quienes incorporaron filosilicatos para la formación de nanocompuestos y obtuvieron nanocompuestos poliméricos con propiedades retardantes a la flama<sup>[64]</sup>.

## Conclusiones

Con el diseño de experimento propuesto se logró el intercambio catiónico entre la montmorillonita y el DADMAC, así como el injerto de estireno por medio de la reacción de polimerización en emulsión, para mejorar la compatibilidad entre la montmorillonita y el poliestireno. Esto tuvo como resultado un incremento considerable en las propiedades mecánicas a la tensión y un moderado incremento en la prueba de flamabilidad.

La reacción entre la montmorillonita y el DADMAC se verificó mediante la técnica de FTIR, en la que se encontraron las señales correspondientes tanto del DADMAC como la montmorillonita en la muestra de montmorillonita modificada, después del proceso de purificación para eliminar los subproductos de reacción.

La intercalación de montmorillonita con DADMAC se confirmó mediante el análisis por rayos X, en donde se encontró un aumento de 1.99 nanómetros en la distancia interlaminar en la montmorillonita modificada con DADMAC, respecto a la montmorillonita prístina.

Los resultados del análisis TEM demuestran que la arcilla montmorillonita modificada químicamente alcanzó la dispersión en el tamaño nanométrico que va de los 20 nm a los 100 nm en la matriz de poliestireno prístino.

La incorporación de la montmorillonita modificada por el método de extrusión en doble husillo a la matriz de poliestireno incrementó de manera notable la resistencia a la tensión, la deformación y el módulo elástico del nanocompuesto híbrido polimérico, ya que el incremento en las tres propiedades mecánicas fue alrededor de cuatro veces, con respecto a las propiedades mecánicas en tensión del poliestireno cristal prístino. Este incremento en las propiedades mecánicas confirma que se logró mejorar la interacción física y una probable mejor dispersión entre la montmorillonita y la matriz polimérica de poliestireno cristal prístino.



## Bibliografía.

- [1]. Pandey, J.K., Kumar, A.P., Misra, M., Mohanty, A.K., Drzal, L.T. and Singh, R.P., **(2005)**, “*Recent Advances in Biodegradable Nanocomposites*”, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 5, 497–526.
- [2]. U. Javaid, Z.M. Khan, M. Khan, Bassiouny S.-S. **(2016)**. “*Compos. Part B Eng*”, 257-266.
- [3]. Darder, M., Aranda, P., Ruiz- Hitzky, E., **(2007)**. “*Advanced Materials*”, (19), 1309–1319.
- [4]. Sánchez, C, Julián, B.,Belleville, P., Popall, M., **(2005)**. “*Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites*”, Journal of Material Chemistry.
- [5]. Bordes, P., Pollet E., Averous L., **(2009)**, “*Nano-biocomposites: biodegradable polyester/nanoclay systems*”, Progress in Polymer Science, (34) 55-125.
- [6]. Jenck, JF., Agterberg F., Droeshner MJ., **(2004)**. “*Products and Processes for a Sustainable Chemical Industry*”, a review of achievements and prospect. Green Chemistry. (6),544-56
- [7]. Dujardin, E., Mann, S., **(2002)**. “*Advanced Materials*”, (14), 775–788.
- [8]. Sánchez, C, Julián, B.,Belleville, P., Popall, M., **(2005)**. “*Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites*”, Journal of Material Chemistry.
- [9]. Ruiz-Hitzky, E., Darder, M., **(2006)**. “*Special Issue on Trends in Biohybrid Nanostructured Materials*”, Current Nanoscience, (2), 153–294.
- [10]. W. S. Chow, Z. A. Mohd. Ishiak, U.S. Ishiaku, J. Karger-Kocsis, A. A. Apostolov., **(2004)**, “*The Effect of Organoclay on the Mechanical Properties and Morphology of Injection –Model Polyamide 6/Polypropylene Nanocomposites*”. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 91, 175-189, Wiley Periodicals, Inc.
- [11]. Steffen Kozempel, Klaus Tañer, Gudrun Rother, **(2005)**, “*Aqueous heterophase polymerization of styrene-a study by means of multy-angle laser light scattering*”. Polymer 46,1169-1179.
- [12]. Pavlidoua, C.D. Papispyridesb **(2008)**. “*A review on polymer-layered silicate nanocomposites*”, Progress in Polymer Science 33 1119–1198 S.
- [13]. Besoain Eduardo, **(1985)**, “*Mineralogía de arcillas de suelos, Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura*”, Editorial IICA, Costa Rica, pag. 384-399.
- [14]. Gilman, J.W.; Bourbigot, S.; Bellayer, S.; Stretz, H.; Paul, D. R. **(2005)**, “*Styrene-Acrylonitrile Copolymer Montmorillonite Nanocomposite: Processing, Characterization and Flammability. Fire Retardancy of Polymers. New Applications of Mineral Fillers*”. Chapter 13, Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 177-186 p.
- [15]. Bok Nam Jamg, Dongyan Wang, and Charles A. **(2005)**, “*Relationship between the Solubility Parameter of Polymers and the Clay Dispersion in Polymer/Clay Nanocomposites and the Role of the Surfactant*”. Wilkie Macromolecules, Vol. 38, No. 15.

- [16] Mrah, L., & Meghabar, R. (2021), "In situ polymerization of styrene–clay nanocomposites and their properties", *Polymer Bulletin* 78(7), pp. 3509-3526
- [17] Kazemi, S., Mirzamohammadi, S., Akbarzadeh, A., & Ebrahimnezhad-Khaljiri, H., (2021), "Synthesis of Clay/Poly (styrene/2-ethylhexyl acrylate) Nanocomposite Latexes via Emulsion Polymerization", *Silicon*, 13(3), pp. 831-840.
- [18] Fujiwara S, Sakamoto T. (1976), Japan, Patent No. JP-A-51-109998; assigned to Unitika Ltd.
- [19]. B. Chen, (2002), "Polymer-clay nanocomposites: an overview with emphasis on interaction mechanisms", *British Ceramic Transactions*, Vol. 103. No. 6
- [20]. Chuzo Kato, Kazuyuki Kuroda, and Hideyuki Takahara, (1981), "Preparation and Electrical Properties of Quaternary Ammonium Montmorillonite-Polyestirene Complexes. *Clays and Clay Minerals*", Vol. 29, No. 4, 294-298.
- [21] Surendran, A., Geethamma, VG., Kalarikkal, N., & Thomas, S., (2021), "Propiedades mecánicas y térmicas de epoxi / poli (estireno-co-acrilonitrilo) (SAN) / nanocompuestos de arcilla orgánica", *Simposios macromoleculares* 398 (1), 2000184.
- [22]. Luang T. Nguyen, Donald G. Baird., (2006), "Preparation of Polymer-Clay Nanocomposites and Their Properties". *Advances in Polymer Technology*, Vol. 25, No. 4, 270-285 Wiley Periodicals, Inc.
- [23]. Jae Goo Doh, Iwhan Cho, (1998), "Síntesis and properties of polystyrene-organoammonium montmorillonite hybrid, *Polymer*", *Bulletin* 41, 511-518.
- [24] D. Gao, J. Ma, & B. Lv, (2013), "Characterization and properties of polymer diallyldimethylammonium chloride/montmorillonite nanocomposite tannage", *Polymeric Materials Science and Engennering*
- [25] D. Gao, J. Ma, & B. Lv, (2009), "Characterization and properties of polymer diallyldimethylammonium chloride/montmorillonite nanocomposite tannage", *College of Resource and Environment, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an.*
- [26] Bordes, P., Pollet E., & Averous L., (2009), "Nano-biocomposites: biodegradable polyester/nanoclay systems", *Progress in Polymer Science*, (34) 55-125.
- [27] Hannah, R., (2018), "Plastic Pollution", *Our World In Data.org*, Available at: <https://ourworldindata.org/plastic-pollution> (Accessed: 16 Noviembre 2020)
- [28] Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial, (2021), "Reporte de búsqueda del estado de la técnica e innovación". <https://www.gob.mx/impi>
- [29]. Ruiz-Hitzky, E., Darder, M., Aranda, P., (2005). "Journal of Materials Chemistry", (15), 3650–3662.
- [30] T. Glass, F. Espinoza, 2021, "2021, año de reactivación y retos para los plásticos: perspectivas de la industria ANIPAC", *Plastics Technology México*, (2021), <https://www.pt->

[mexico.com/noticias/post/2021-ano-de-reactivacion-y-retos-para-los-plasticos-perspectivas-de-la-industria-anipac](https://mexico.com/noticias/post/2021-ano-de-reactivacion-y-retos-para-los-plasticos-perspectivas-de-la-industria-anipac)

[31] Darder, M., Aranda, P., & Ruiz- Hitzky, E., (2007), “*Bionanocomposites: a new concept of ecological, bioinspired, and functional hybrid materials*”, *Advanced Materials*, (19), 1309–1319.

[32] Chengcheng Y., Yangchuan K., & Qingchun D., (2018), “*Synthesis and Characterization of Polystyrene-Montmorillonite Nanocomposite Particles Using an Anionic-Surfactant-Modified Clay and Their Friction Performance*”. Nanotechnology Center of Energy Resources, CNPC Nanochemistry Key Laboratory, College of Science, China University of Petroleum, Beijing 102249, China.

[33]. Schejteman, S., Brunetti, V., Martinelli, M., Strumia, M., (2017). “*Chemistry of hybrid multifuncional and multibrnached Composites, Hybrid Composite Materials: Structure and Chemistry*”, (3) 31-58.

[34]. Steinmetz, D. (2020). “*Estructura de la montmorillonita*”, Evolución de la textura en el procesamiento de nanocompuestos poliestireno-arcilla.

[35]. Yee. H., Bello, L.A., Rodriguez M., González R., (2012), “*Propiedades mecánicas y de barrera de películas elaboradas con harina de arroz y plátano reforzadas con nanopartículas: Estudio con superficie de respuesta*” *Revista mexicana de química* 12(1):165-176.

[36]. GB Butler, RJ Angelo (1957) *J. Am. Química. Soc.* , 79, 3128.

[37]. George B. Butler and Rudolph J. Angelo, (1957), “*Preparation and Polymerization of Unsaturated Quaternary Ammonium Compounds. VIII. A Proposed Alternating Intramolecular-Intermolecular Chain Propagation*”, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 12, 3128–3131.

[38]. Seth Gilchrist, (2019), “*Poliestireno, ventajas, desventajas y química*”, *Lest`s talk science*.

[39]. Resirene (2022) Productos-polímeros-hoja técnica <https://www.resirene.com.mx/es/poliestireno/>

[40] W Han, W Song, Y Shen, C Ge, R Zhang, X Zhang, (2019), “*Multiwalled carbon nanotubes encapsulated polystyrene: a facile one-step synthesis, electrical and thermal properties* *Journal science materiales*”, *Journal of Materials Science*, Springer.

[41] M Roco, Conferend NNI, (1998), 204 W Hermann, *Chem Tech eng*, 21(7), 549.

[42]. Alejandra Oropeza. (2020), “*Nanotecnología impulsa la industria del futuro*”, <https://mexicoindustry.com/noticia/nanotecnologia-impulsa-la-industria-del-futuro>.

- [43]. Oz, Murat; Lorke, Dietrich E.; Hasan, Mohammed; Petroianu, George A. (2011). "Cellular and molecular actions of Methylene Blue in the nervous system". *Medicinal Research Reviews* 31 (1): 93-117. doi:10.1002/med.20177.
- [44]. Sagrario L. Ramirez, Anayansi E. Monje, Juan Roberto Herrera-Reséndiz., (2015), "Copolimerización en Emulsión del Acrilato de Butilo y Estireno", *CONCIENCIA TECNOLÓGICA* No. 50, 32-37.
- [45]. Yu, H., Li, J., & Chen, G., (2020), "Effects of phosphate emulsion-based montmorillonite on structure and properties of poly(styrene-ethylene-butylene-styrene) triblock copolymer", *Polymer Engineering and Science*, 60(6), pp. 1343-1352.
- [46]. Callister, William., (1997), "Ciencia e Ingeniería de los Materiales." Editorial Reverté. España, 1997. Tomo 1, pp. 114-127.
- [47]. Cervantes-Uc, J. M., J. V. Cauich-Rodriguez, J. Vazquez-Torres, L. F. Garfias-Mesias & D. R. Paul, (2007), "Thermal degradation of commercially available organoclays studied by TGA-FTIR", *Thermochimica Acta* 457, 92-102 <https://doi.org/10.1016/j.tca.2007.03.008>
- [48]. D. Gnanasangeetha and M. Suresh (2020), "A Review on Green Synthesis of Metal and Metal Oxide Nanoparticles" *Nature Environment and Pollution Technology An International Quarterly Scientific Journal*, Vol. 19, pág. 1789-1800.
- [49]. Drenth., (1999). "Principles of protein x-ray crystallography" Ed. 2ª., Springer. pp. 34-35. ISBN 9780387985879.
- [50]. Universidad Nacional de Tecnología de Taipei Centro de Investigación y Desarrollo de Materiales y Análisis de Precisión., (2015), <https://rmdcic.ntut.edu.tw/p/412-1099-10704.php?Lang=zh-tw>.
- [51.] ASTM D638-10, "Standard test method for tensile properties of plastics", ASTM International, West Conshohocken, PA, (2010), DOI: 10.1520/D0638-10, [www.astm.org](http://www.astm.org).
- [52]. ISO 527-1 e ISO 527-2, "Ensayo de tracción plástico", <https://normasiso.org/norma-iso-527-2/>
- [53]. Askeland R. (1998). "Ciencia e Ingeniería de los Materiales". International Thomson Editores. p.130-138, 320.
- [54]. Wit, C.A. (2000), "Brominated flame retardants". Swedish Environmental Protection Agency, Elanders Gotab, Suecia.
- [55]. Ticona, W., Blanco M., Cabrera S., (2006), "Caracterización química mineralógica estructural de dos arcillas bolivianas", *Revista boliviana de química*. Vol. 23.
- [56]. Alateyah, A.I., Dhakal, H.N., & Zhang, Z.Y. (2013). "Processing, properties, and applications of polymer nanocomposites based on layer silicates", A review. *Advances in Polymer Technology*, 32(4), 1-49.
- [57] Lijun Wang, Guodong Li, Yiqian Zhang, He Xiao., (2013), "Synthesis and Evaluation of P(AM-b-DADMAC) as Fixative for Dissolved and Colloidal Substances", *Journal of applied polymer science*.
- [58] Schejteman, S., Brunetti, V., Martinelli, M., & Strumia, M., (2017), "Chemistry of hybrid multifuncional and multibranching Composites", *Hybrid Composite Materials: Structure and Chemistry*, (3) 31-58.

- [59] Dike, A.S., & Yilmazer, U., (2020), "Mechanical, thermal and rheological characterization of polystyrene/organoclay nanocomposites containing aliphatic elastomer modifiers", *Materials Research Express* 7(1),015055.
- [60] Romo-Uribe, A., (2021), "Montmorillonite nanoclay aggregated in a fractal structure in an acrylic-styrene matrix, slowed the chain dynamics and increased an order of magnitude the tensile modulus", *Polymers for Advanced Technologies* 32(8), pp. 3082-3094.
- [61] UL 94, "The Standard for safety of flammability of plastic materials for parts in devices and appliances testing", Underwriters Laboratories, USA.
- [62]. Dr. Giinter Beyer of Kabelwerk, (2002) "Nanocomposites: a new class of flame retardants for polymers", *Plastics Additives & Compounding*, 22-28
- [63] MLC Mazzucco, MS Marchesin, EG Fernandes, RA Da Costa, J Marini, RES Bretas, (2016) "Nanocomposites of acrylonitrile-butadiene-styrene/montmorillonite/styrene block copolymers: Structural, rheological, mechanical and flammability studies on the effect of organoclays and compatibilizers using statistically designed experiments", *Journal of Composite Materials*.
- [64]. Cambridge, UK, (2005), "Fire Retardancy of Polymers. New Applications of Mineral Fillers". Chapter 13, Royal Society of Chemistry, 177-186 p.
- [65] Nanoscience instruments <https://www.nanoscience.com/techniques/transmission-electron-microscopy/>.
- [66]. B. Chen, (2002) Polymer-clay nanocomposites: an overview with emphasis on interaction mechanisms., *British Ceramic Transactions*, Vol. 103. No. 6
- [67]. N. Salahuddin and A. Akelah (2002), "Syntesis and Characterization of Poly(styrene-maleic Anhydride)-montmorillonite Nanocomposite". *Polymer For Advanced Technologies*, 13, 339-345
- [68] Brown, Michael. (1995), "Introduction to Termal Análisis. Techniques and Applications". Chapman & may. Gran Bretaña,. pp. 3-49.
- [69] R.S.H. Koralege., & C.K. Jayasuriya., (2015), "Synthesis and Characterization of Polystyrene-Clay Composites", *Journal of Emerging Trends in Engieneering and Applied Sciences*. 6(4): 248-252.
- [70] Giovanna Di., & Antonino P., (2017), "Properties of Polystyrene Clay Nanocomposites Prepared Using Two New Imidazolium Surfactants", *Journal of nanomaterials*.
- [71]. Ray S.S., Okamoto M., (2003), "Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing". *Prog. Polym. Sci.* 28: 1539-1641.
- [72] Abolghasemi-Fakhri, L., Ghanbarzadeh, B., Dehghannya, J., Abbasi, F., & Adun, P. (2019), "Styrene monomer migration from polystyrene based food packaging nanocomposite: Effect of clay and ZnO nanoparticles" *Food and Chemical Toxicology*, 129, pp. 77-86.

# Anexo.

## Anexo I. Capacidad de intercambio catiónico (CIC).

### A. Objetivo de la determinación de la CIC.

La capacidad de intercambio catiónico (CIC) es un ensayo práctico de laboratorio que tiene su fundamento en la adición de pequeñas dosis (0.2ml ~ 0.5ml) de disolución de azul de metileno a una suspensión de montmorillonita con agua desionizada, comparando la absorción del catión AM por parte de la muestra y realizando una prueba de coloración sobre papel filtro.

### B. Instrumentos, Reactivos y Equipo.

- 10 g de Azul de metileno (AM)
- 1000 ml Agua desionizada.
- Matraz de bola aforado de 100 ml.
- Vidrio de Reloj.
- Espátula.
- Balanza analítica.
- Matraz Erlenmeyer de 250 ml.
- Vaso de precipitados de 250 ml.
- Papel filtro de tamaño de poro medio  $\Phi$  125mm.
- Varilla de vidrio de  $\Phi$  8 mm.
- Agitador magnético.
- Parrilla agitadora con velocidad variable.
- Bureta de 100 mL.
- Pinzas de tres dedos.

- Cronómetro.
- Vaso de precipitados de 2L y de 250 mL.
- Probeta graduada de 500 mL.
- Estufa ventilada ( $110 \pm 5$ ) °C.
- Termómetro.
- Desecador.

### **C. Preparación de la disolución de azul de metileno.**

**1c.-** Se pesan 10 g de azul de metileno en polvo y se colocan dentro de la estufa de laboratorio para retirar el exceso de humedad. El proceso de secado se realiza en un rango de temperatura de  $96 - 100$  °C durante un periodo mínimo de 6 horas.

**2c.-** Una vez que se ha cumplido el periodo mínimo de secado, se retira de la estufa de laboratorio el azul de metileno y se coloca inmediatamente dentro de un matraz de bola aforado de 1000 ml.

**3c.-** Se agrega agua desionizada al matraz de bola hasta aforar a 1000 ml y se agita vigorosamente para disolver todas las partículas sólidas.

Al realizar la disolución anterior se considera que cada 100 g de agua desionizada contiene un gramo de azul de metileno. En cada  $\text{cm}^3$  de disolución se encuentra diluido 0.01 g de azul de metileno, por lo tanto  $1 \text{ ml} = 0,01$  miliequivalentes.

**Nota 1.** Una vez preparada la disolución, debe almacenarse en un contenedor oscuro, para evitar que los rayos de luz reflejen sobre ella y dañen la disolución. Debe ser usada dentro de los primeros 28 días.

### **D. Preparación de la suspensión de montmorillonita.**

**1d.-** Se pesan 4 gramos de arcilla en un vidrio de reloj y se colocan dentro un vaso de precipitados de 250 ml. Posteriormente se agregan 100 ml de agua desionizada.

**2d.-** Colocar el vaso de precipitados sobre una parrilla de agitación e introducir un agitador magnético, para homogenizar la suspensión de montmorillonita y agua.

**3d.-** Mantener una agitación constante a una velocidad de 300 RPM, durante 30 minutos a temperatura ambiente ( $22$  °C –  $25$  °C).

**4d.-** Tomar dos mililitros de la suspensión de montmorillonita y agua desionizada preparada en el paso 1C. Colocarla en un matraz Erlenmeyer de 250 ml y agregar 10 ml de agua desionizada.

**5d.-** Colocar sobre la parrilla de agitación el matraz Erlenmeyer e introducir un agitador magnético, para homogenizar la suspensión diluida.

**6d.-** Agregar al matraz Erlenmeyer 15 mL de peróxido de hidrógeno  $H_2O_2$  y agitar durante 10 min.

**Nota.** El peróxido de hidrógeno se agrega a la suspensión de montmorillonita y agua para eliminar el efecto que puedan tener las trazas de material orgánico en la determinación de CIC, si es que se encuentran presentes.

**7d.-** Con ayuda de una pipeta volumétrica de 0.5 ml, agregar ácido sulfúrico 5N y agitar continuamente durante 10 min.

De esta manera ya se encuentra preparada la suspensión de montmorillonita para evaluar la CIC, por el método de titulación con azul de metileno.



*Figura 1. Titulación con azul de metileno.*

## **E. Determinación de la capacidad de intercambio catiónico CIC**

Los pasos para seguir en la técnica de absorción de AM basada en la capilaridad en un papel filtro para detectar el exceso de AM

**1e.-** Se monta el equipo y material de laboratorio para iniciar la titulación de la suspensión de montmorillonita, agua, peróxido de hidrógeno y ácido sulfúrico.



**2e.-** Se llena la bureta de 100 ml con la disolución de AM y se identifica el punto inicial de la titulación.

**3e.-** Abriendo lentamente la llave de la bureta agregar 0.5 ml de AM a la suspensión de montmorillonita.

**4e.-** Mezclar la suspensión durante un minuto, para dar tiempo al catión de AM de absorberse en la superficie del mineral, reemplazando los cationes de la capa difusa.

**5e.-** Transcurrido el minuto de agitación de la suspensión de montmorillonita con AM, tomar con ayuda de una varilla de vidrio, una gota de la suspensión y colocarla sobre el papel filtro.

**Nota #.** La varilla de vidrio debe ser colocada de forma vertical y presionando firmemente sobre el papel filtro, para formar círculos uniformes en cada determinación.

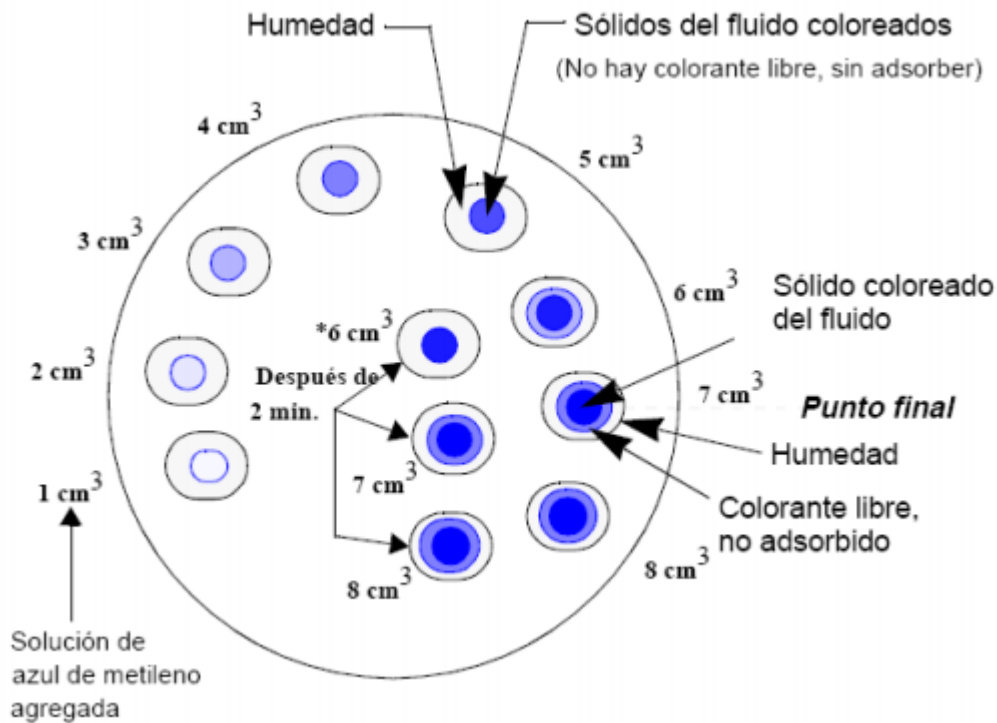
**6e.-** Esperar que la gota de la suspensión se absorba por capilaridad y forme una marca circular.

**7e.-** Repetir los pasos 1D al 5D las veces que sean necesarias hasta observar la formación de un halo azul concéntricamente alrededor de la gota que se colocó sobre el papel filtro. Como se muestra en la Figura #.

**8e.-** Una vez que aparece el halo azul se comienza a medir la permanencia, es decir, se comienzan a tomar nuevas gotas de la suspensión minuto a minuto durante 5 minutos (sin agregar más cantidad de AM).

**9e.-** Si la permanencia del halo azul no se conserva durante 5 minutos después de ser detectado, se agregan dosis de 0.2 ml de AM y se repite el proceso de toma de muestra (gotas) por cinco minutos más.

**10e.-** Una vez que aparezca de nuevo el halo de azul de metileno con dosificaciones bajas de este, se repite el procedimiento de toma de muestra de la suspensión durante cinco minutos, para evaluar nuevamente su permanencia.



**Figura 2.** Prueba de titulación con azul de metileno BAKER HUGHES INTEQ, (1998),

**11e.-** La formación y permanencia de dicho halo a dosificaciones bajas de AM indica el punto final de la titulación, ya que se ha alcanzado la saturación de la superficie de la montmorillonita.

**F. Registro de resultados.**

Registro para la detección del halo de azul de metileno con incrementos de 0.5 ml.

**Tabla 1.** Registro de la adición y aparición del halo de AM en alta dosificación.

Dosis (ml)	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
Reacción	-	-	-	-	-	-	-	+

En el momento que aparece el halo de azul de metileno la reacción se considera positiva (+), si no se mantiene la reacción se considera negativa (-).

Registro para la permanencia del halo azul durante 5 minutos posteriores a su detección agregando AM en incrementos de 0.5 ml.

**Tabla 2.** Registro de la no permanencia del halo de azul de metileno.

<b>Tiempo (min)</b>	1	2	3	4	5
<b>Reacción</b>	+	+	+	+	-

Registro de la adición de 0.2 ml de azul de metileno una vez detectado el halo de azul de metilo y no se conservará por más de 5 minutos.

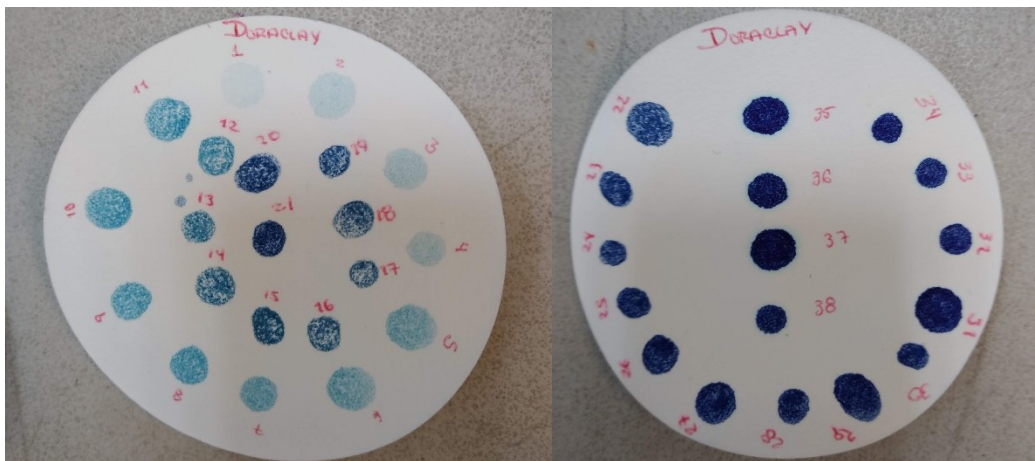
**Tabla 3.** Registro de la adición y aparición del halo de AM en baja dosificación.

<b>Dosis (ml)</b>	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2
<b>Reacción</b>	-	-	-	-	-	+

Para el caso donde aparece el halo de azul de metileno y se cumple la permanencia de este en el papel filtro durante cinco minutos.

**Tabla 4.** Registro de la permanencia del halo de AM.

<b>Tiempo (min)</b>	1	2	3	4	5
<b>Reacción</b>	+	+	+	+	+



**Figura 3.** Resultados de la medición del intercambio catiónico de la montmorillonita .