

Pa 44

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA



**“INCORPORACIÓN DE NANOARCILLAS EN UNA MATRIZ
DE NYLON 6 MEDIANTE MEZCLADO MECÁNICO Y
POLIMERIZACIÓN IN SITU: EFECTO DEL MÉTODO DE
INCORPORACIÓN SOBRE EL GRADO DE DISPERSIÓN,
MORFOLOGÍA Y PROPIEDADES FINALES DE LOS
NANOCOMPÓSITOS”**

CASO DE ESTUDIO

PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE:

ESPECIALIZACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

OPCIÓN: PROCESOS DE TRANSFORMACIÓN DE PLÁSTICOS.

PRESENTA:

RIGOBERTO MENDOZA LÓPEZ



SALTILLO, COAHUILA

26 OCT 2007

AGOSTO 2007

RECIBIDO

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA



**“INCORPORACIÓN DE NANOARCILLAS EN UNA MATRIZ
DE NYLON 6 MEDIANTE MEZCLADO MECÁNICO Y
POLIMERIZACIÓN IN SITU: EFECTO DEL MÉTODO DE
INCORPORACIÓN SOBRE EL GRADO DE DISPERSIÓN,
MORFOLOGÍA Y PROPIEDADES FINALES DE LOS
NANOCOMPÓSITOS”**

CASO DE ESTUDIO

PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE:

ESPECIALIZACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

OPCIÓN: PROCESOS DE TRANSFORMACIÓN DE PLÁSTICOS.

PRESENTA:

RIGOBERTO MENDOZA LÓPEZ

ASESORES:

**DRA. GRACIELA MORALES BALADO
M. C. FLORENTINO SORIANO CORRAL**

SALTILLO, COAHUILA

AGOSTO 2007

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA



**“INCORPORACIÓN DE NANOARCILLAS EN UNA MATRIZ
DE NYLON 6 MEDIANTE MEZCLADO MECÁNICO Y
POLIMERIZACIÓN IN SITU: EFECTO DEL MÉTODO DE
INCORPORACIÓN SOBRE EL GRADO DE DISPERSIÓN,
MORFOLOGÍA Y PROPIEDADES FINALES DE LOS
NANOCOMPÓSITOS”**

CASO DE ESTUDIO

PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE:

ESPECIALIZACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

OPCIÓN: PROCESOS DE TRANSFORMACIÓN DE PLÁSTICOS.

PRESENTA:

RIGOBERTO MENDOZA LÓPEZ

EVALUADORES:

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Luis Ramos'.

DR. LUIS F. RAMOS DE VALLE

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Eduardo Ramírez Vargas'.

DR. EDUARDO RAMÍREZ VARGAS

SALTILLO, COAHUILA

AGOSTO 2007

ÍNDICE.

I. INTRODUCCIÓN.....	1
II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 Síntesis de nylon.....	5
2.1.1 Polimerización hidrolítica.....	7
2.1.1.1 Polimerización hidrolítica empleando agua como sistema de iniciación.....	7
2.1.1.2 Polimerización hidrolítica empleando bases fuertes como sistema de iniciación.....	11
2.2 Propiedades de los nylons	13
2.3 Estructura y propiedades de los silicatos.....	15
2.3.1 Estructura de las arcillas.....	16
2.3.2 Tipos de arcillas.....	19
2.3.2.1 Montmorillonita.....	21
2.4 Nanocompuestos poliméricos base arcillas.....	22
2.4.1 Dispersión y distribución de cargas en nanocompuestos poliméricos base arcillas.....	24
III. ESTADO ACTUAL DEL CONOCIMIENTO.....	27
3.1 Métodos para la obtención de nanocompuestos poliamida/nanoarcillas...	27
3.1.1 Polimerización <i>in situ</i>	27
3.1.1.1 Nanocompuestos nylon 6/arcilla mediante el método de polimerización <i>in situ</i> en seco.....	27
3.1.1.2 Nanocompuestos nylon 6/arcilla mediante el método de polimerización <i>in situ</i> en húmedo.....	35
3.1.2 Intercalación del polímero en una solución	38
3.1.3 Intercalación directa del polímero fundido.....	41
3.1.4 Tecnología de solución en gel.....	52

3.2 Síntesis de nanocompuestos nylon 6/arcilla utilizando diferentes tipos de arcilla.....	52
IV. ÁREAS DE OPORTUNIDAD	55
V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	56
VI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	58
INDICE DE FIGURAS	62
INDICE DE TABLAS.....	63
INDICE DE ESQUEMAS.....	63
NOMENCLATURA.....	64

I. Introducción

Los nanocompuestos poliméricos son una clase de materiales relativamente nueva, surgida a finales de la década del los 80's del siglo pasado, en los cuales se incorporan partículas inorgánicas en una matriz polimérica. Dichas partículas presentan dimensiones en el intervalo nanométrico (1-100 nm) y entre ellas se pueden mencionar algunos óxidos metálicos, diversas arcillas y nanotubos de carbón, destacando entre éstos como los más analizados para ser usados como carga inorgánica, las nanoarcillas tales como mica sintética, saponita, hectorita y principalmente, la montmorillonita.

Actualmente, se tiene una clara evidencia de que los polímeros reforzados con partículas de tamaño nanométrico adquieren significativas mejorías respecto a los polímeros vírgenes y a aquellos reforzados con partículas de tamaño micrométrico tales como fibra de vidrio, talco y carbonato de calcio, entre otras. Adicionalmente, estas mejoras se alcanzan utilizando concentraciones de nanopartículas del orden del 1 al 5 % en peso, mientras que utilizando cargas convencionales de tamaño micrométrico usualmente se requiere de una concentración del 20 al 40% en peso.

Como consecuencia de la combinación de matrices poliméricas –principalmente de polímeros de ingeniería- con nanopartículas, se obtienen materiales que permiten la elaboración u obtención de piezas con mejores propiedades de desempeño así como mayor ligereza y en ocasiones, mejores propiedades estéticas. Esto ha conducido a que los polímeros así reforzados puedan sustituir a materiales metálicos como materia prima para fabricar componentes y piezas del sector automotriz, construcción, aeronáutica, entre otros.

Entre los polímeros de ingeniería más utilizados en este tipo de compuestos poliméricos se puede mencionar a la Poliamida 6 (nylon 6), un polímero termoplástico, el cual ha sido frecuentemente reforzado con fibra de vidrio y fibra de carbón. Así, una fibra, regularmente de tamaño micrométrico es incorporada dentro del material, incrementando sus propiedades. La matriz polimérica y las fibras, la cuales actúan en este caso como materiales reforzantes, son

enlazadas físicamente entre ellas por fuerzas intermoleculares débiles, y rara vez el enlace que se establece es de naturaleza química.

Contrariamente, cuando entre el material reforzante dispersado en la matriz polimérica hasta escala molecular (nivel nanométrico) interactúa con la matriz por medio de enlaces físicos y químicos, entonces las propiedades mecánicas se mejoran significativamente e inclusive pueden aparecer nuevas propiedades no esperadas. Esto último se debe fundamentalmente al incremento en el área superficial específica de contacto entre las nanopartículas y la matriz polimérica. Así, una lámina de silicato de arcilla mineral sin modificar, con dimensiones aproximadas de 1 nm de espesor y 100 nm de ancho, representa una carga con una relación ancho-espesor significativamente grande (1:100), mientras que una fibra de vidrio con 13 μm de diámetro y una longitud de 0.3 mm (300 μm) representa por un lado, una carga con una relación longitud-diámetro de 1:23 y por otro, es 4×10^5 veces el tamaño de una lámina de silicato típica. En otras palabras, si volúmenes iguales de fibra de vidrio y silicato fueran uniformemente dispersadas, habría aproximadamente 10^5 veces más silicatos, con una exponencialmente mayor área superficial específica disponible.

Respecto al método de incorporación de nanoarcillas en matrices poliméricas, y específicamente en el nylon 6, comúnmente se utiliza el mezclado en fundido –melt mixing– utilizando equipo de extrusión con doble tornillo sin embargo, las nanocapas que componen la nanoarcilla son difíciles de dispersar en la mayoría de los polímeros debido a la preferencia de las mismas por acomodarse cara a cara formando aglomerados conocidos como tactoides.

En los nanocompuestos polímero/arcilla, al igual que en la mayoría de los nanocompuestos poliméricos, el efecto reforzante de las nanopartículas se debe principalmente a las interacciones entre nanopartículas y la matriz polimérica. Sin embargo, la dispersión de los tactoides en monocapas es influenciada por la incompatibilidad intrínseca entre las láminas de silicato y el polímero. Al respecto, se han hecho modificaciones superficiales en las diferentes nanoarcillas a fin de incrementar dicha compatibilidad incrementando así la dispersión y por ende, el reforzamiento del nylon 6.

En este mismo sentido, para obtener una dispersión homogénea de nanopartículas en el nylon 6, cuidando que propiedades como la resistencia al impacto y el porcentaje de elongación al rompimiento no se vean afectadas significativamente, el reforzamiento *in situ* mediante la polimerización aniónica de ϵ -caprolactama, monómero base para la obtención de nylon 6, se vislumbra como un método de incorporación más eficiente ya que la reacción de polimerización puede ocurrir entre las monocapas que componen las partículas de nanoarcilla provocando una mayor interacción polímero/arcilla y por lo tanto, una mejor dispersión. Esto trae como consecuencia un incremento en las propiedades de desempeño del nanocompuesto final.

Teniendo en cuenta lo anterior, el presente caso de estudio comprende fundamentalmente una revisión bibliográfica exhaustiva de los distintos métodos de incorporación de nanopartículas de arcilla (MMT) en una matriz de nylon 6, así como el análisis del efecto que dicha incorporación provoca sobre el grado de dispersión, morfología y propiedades finales de los nanocompuestos. Estos métodos involucran principalmente: polimerización *in situ*, intercalación del polímero en una solución, intercalación directa en el polímero fundido y tecnología de solución en gel.

II. Revisión Bibliográfica

Existe una gran variedad de materiales poliméricos que se han hecho imprescindibles en el mundo tecnológico actual tales como fibras, cauchos, resinas sintéticas, pinturas, entre otros. Estos polímeros y otros tantos, han sustituido en numerosas aplicaciones a metales, papel, algodón, lana y vidrio, entre otros, siendo los más ampliamente utilizados, los termoplásticos, los cuales representan el 89% del consumo mundial [IMPI, 2006], con aplicaciones que van desde embalajes hasta fibras sintéticas, entre las más importantes.

Dentro de los polímeros sintéticos se encuentran los plásticos de consumo o “comodities”, que por su bajo precio y sus buenas propiedades se consumen masivamente. Otro grupo formado por un numeroso conjunto de productos de alto precio y pequeño consumo, pero de importantes propiedades específicas, se les ha denominado plásticos de ingeniería, llamados así debido a que la mayoría de sus aplicaciones se destacan en el campo de la construcción, componentes de máquinas, aeronaves, etc. Estos materiales plásticos de altas prestaciones están reemplazando a los metales en una gran variedad de aplicaciones como electrodomésticos y piezas automotrices, entre otras muchas.

Un grupo importante de polímeros, que engloba a materiales naturales y sintéticos, y que pertenecen precisamente a los plásticos de ingeniería, es el de las poliamidas, familia cuya característica común es la presencia del grupo amida, $-NHCO-$, en su cadena. Este grupo amida es capaz de formar puentes de hidrógeno, provocando fuertes interacciones entre las cadenas poliméricas. La relación entre el número de grupos amida y el número de grupos alifáticos marca las diferencias estructurales y las particulares características de estos polímeros. Por un lado, se encuentran las poliamidas con poca densidad de grupos amida, las cuales presentan propiedades similares a las del polietileno y por otro lado, están las proteínas y los polipéptidos, con los grupos amida separados únicamente por un grupo $-CH_2-$ ó $-CHR-$ y presentan características diferentes a las primeras. Las poliamidas de interés comercial tienen una proporción de grupos amida intermedia entre el polietileno $-[CH_2-CH_2]_n-$, el cual no presenta grupos amida, y los polipéptidos $-[CH_2-NHCO]_n-$ los cuales presentan un 50% de grupos amida a lo largo de su cadena polimérica.

Las poliamidas fueron los primeros plásticos que empezaron a competir con otros materiales tradicionales que parecían insustituibles por su resistencia mecánica: los metales. Este hito se produjo en 1930, en el complejo químico de DuPont, cuando Carothers y Hill descubrieron un polímero que hilaba con mucha facilidad en hebras de gran resistencia. Se trataba de la poliamida 6,6, que tendría su entrada en el mercado textil diez años después bajo la marca registrada de nylon, nombre que se ha tomado como genérico para las poliamidas alifáticas.

Las excelentes características de las poliamidas comerciales las han impuesto como materiales insustituibles en la construcción de elementos de máquinas y mecanismos, comportándose satisfactoriamente en un amplio margen de temperatura, encabezando por ello, el grupo de los plásticos de ingeniería (ver Figura 1).

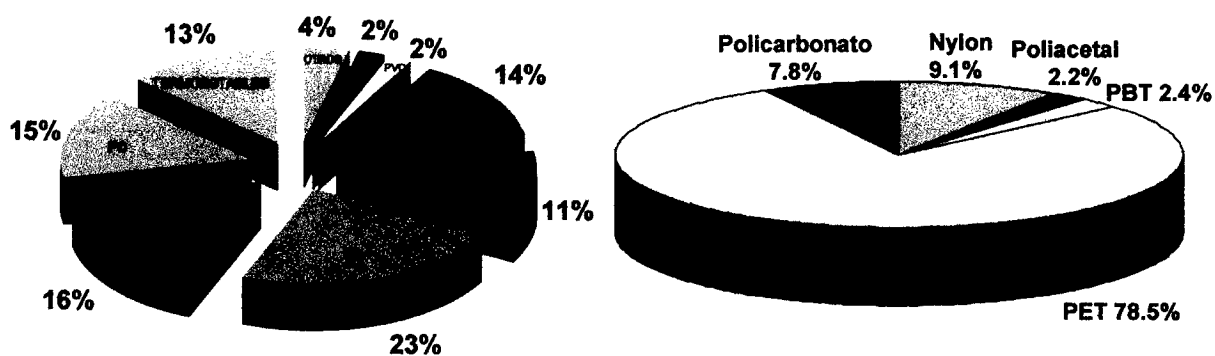


Figura 1.- Relevancia de las poliamidas en los materiales poliméricos [Tecnirama, 2006].

2.1 Síntesis de nylon.

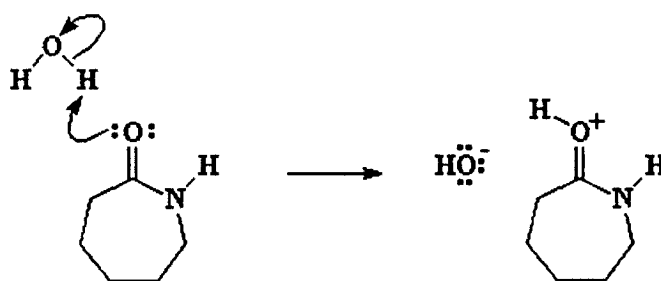
Los nylons se pueden obtener a partir de ω -aminoácidos -nylons n- (donde n es el número de átomos de carbono del aminoácido), o por polimerización de diácidos y diaminas -nylons m,n- (donde m es el número de carbonos de la diamina y n el número de carbonos del ácido dibásico). Las unidades estructurales de ambos tipos de nylons son las siguientes:

En el caso particular de la polimerización de lactamas (amidas cíclicas), como es el caso de la ϵ -caprolactama, ésta puede ser iniciada por bases, ácidos y agua [Reimschuessel, 1977; Sebenda, 1976, 1978; Sekiguchi, 1984]. La iniciación por agua, conocida como polimerización hidrolítica, es el método más comúnmente usado para la polimerización industrial de las lactamas. Por otro lado, la iniciación aniónica encuentra también aplicación práctica, especialmente en los métodos de inyección reactiva. Por su parte, la iniciación catiónica no encuentra aplicación en la síntesis de poliamidas debido fundamentalmente a que la conversión y el peso molecular del polímero son considerablemente bajos [Odian, 2004].

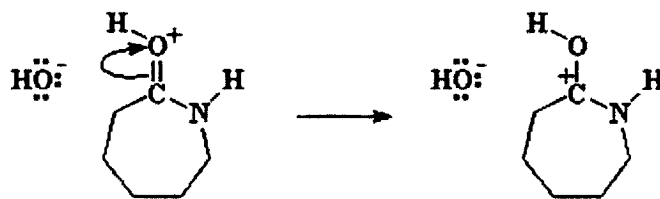
2.1.1 Polimerización hidrolítica.

2.1.1.1 Polimerización hidrolítica empleando agua como sistema de iniciación.

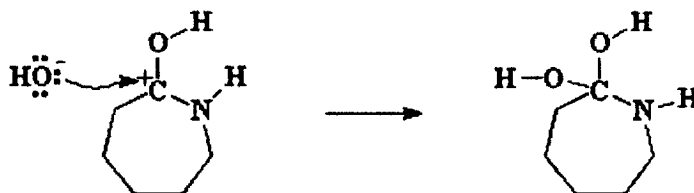
La polimerización hidrolítica de la ϵ -caprolactama para formar nylon 6 se lleva a cabo comercialmente en procesos en continuo y en lotes (batch) por calentamiento del monómero en la presencia de 5-10% en peso de agua, a temperaturas de 250-270°C por períodos de tiempo que oscilan entre 12 a 24 horas [Anton, 1996; Zimmerman, 1988]. El mecanismo de dicha polimerización se presenta en el Esquema 3 a continuación.



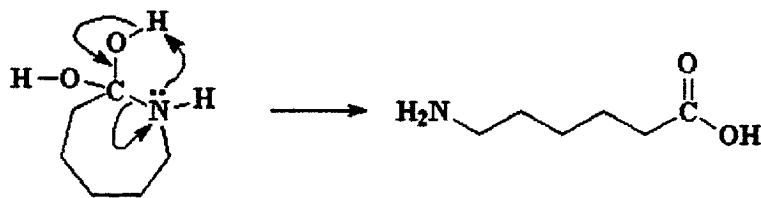
El oxígeno del carbonilo dona un par de electrones a un átomo de hidrógeno de una molécula de agua.



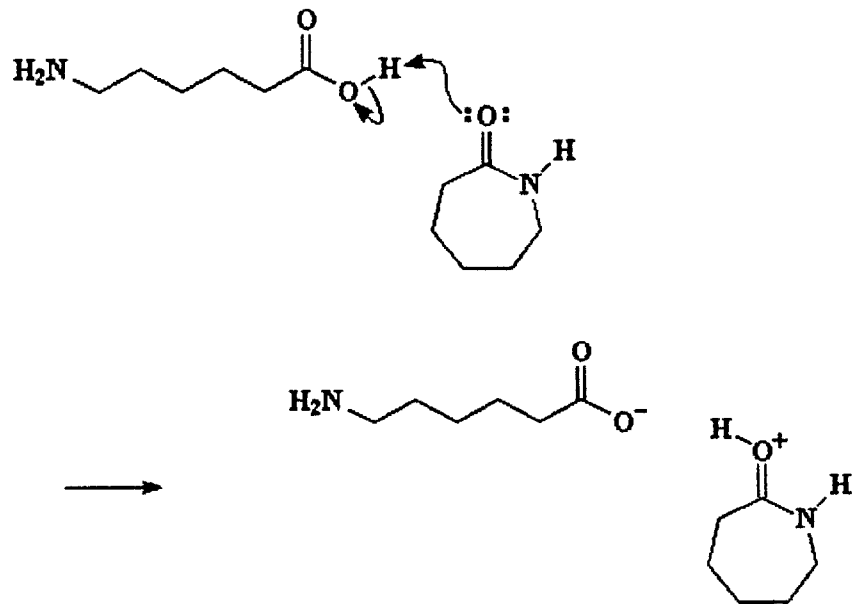
El oxígeno toma un par de electrones del doble enlace, generando un carbocatión.



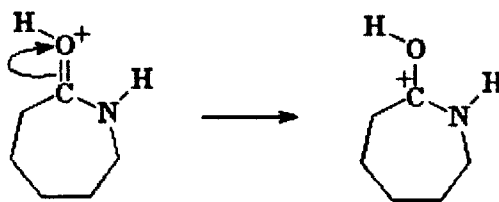
El hidróxido ataca para dar un diol inestable.



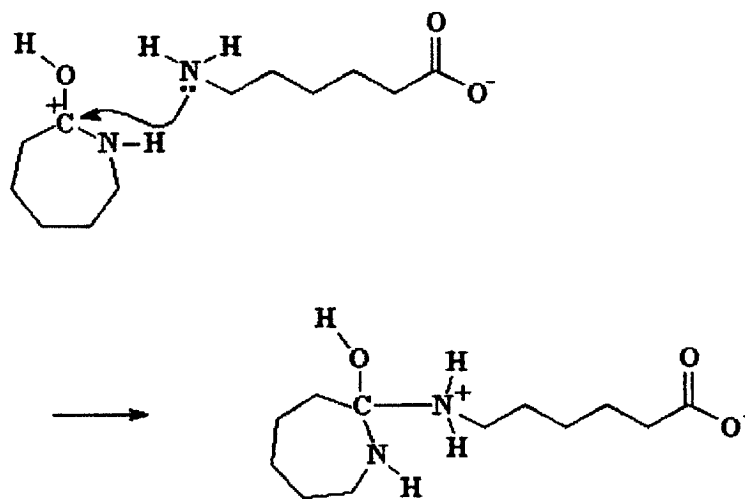
Una oleada de movimiento de electrones rompe el anillo y forma un aminoácido lineal.



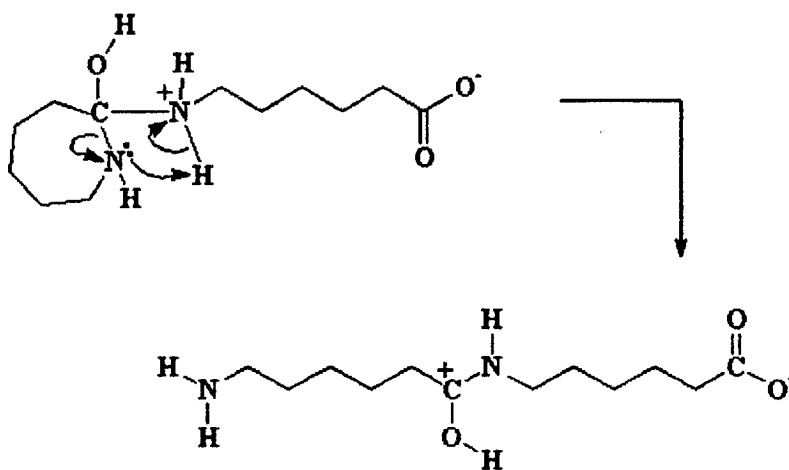
Una molécula de ϵ -caprolactama se apodera del hidrógeno del ácido del aminoácido formado.



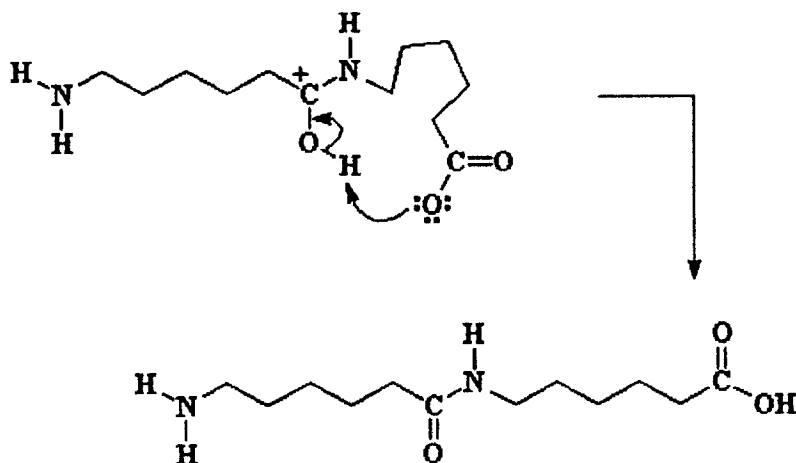
Los electrones se reordenan para volver a formar el carbocatión, el cual queda disponible para ser atacado por un nucleófilo.



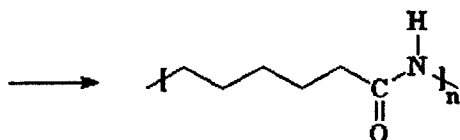
El aminoácido lineal ataca, formándose un derivado de amonio.



Nuevamente se da un acomodo de electrones, abriendo el anillo formando una molécula lineal.



El grupo carboxilato del extremo roba el hidrógeno del alcohol, y se forma el dímero completo.

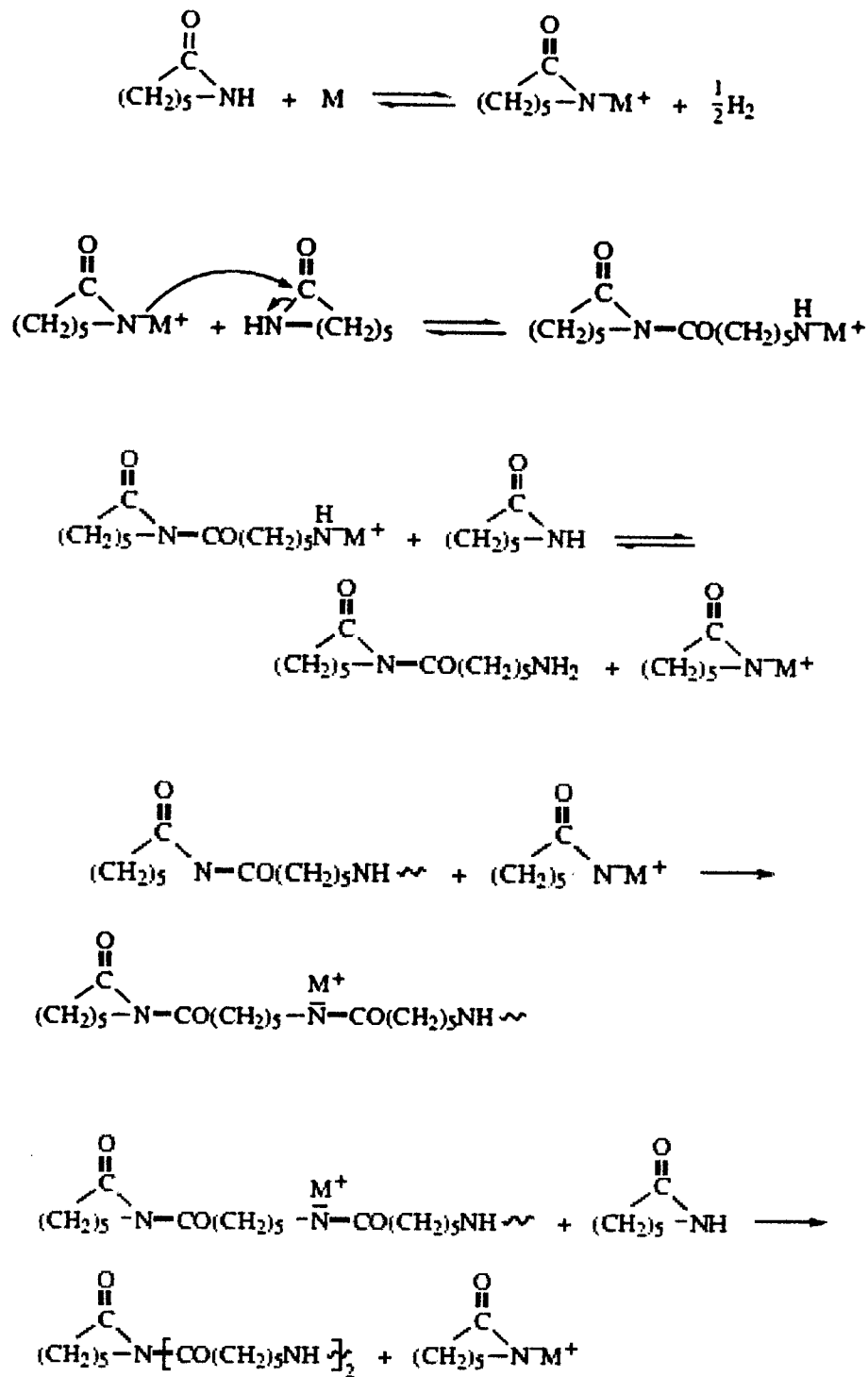


El dímero reacciona con más monómero y finalmente se obtiene nylon 6.

Esquema 3.- Mecanismo propuesto para la polimerización hidrolítica del nylon 6, empleando agua como sistema de iniciación.

2.1.1.2 Polimerización hidrolítica empleando bases fuertes como sistema de iniciación.

Bases fuertes como metales alcalinos, hidruros metálicos, amidas metálicas, alcóxidos metálicos y compuestos organometálicos pueden iniciar la polimerización de una lactama por formación de un anión lactama [Hashimoto, 2000; Sebenda, 1989; Sekiguchi, 1984], de acuerdo al Esquema 4.



Esquema 4.- Mecanismo propuesto para la polimerización hidrolítica del nylon 6, empleando bases fuertes como sistema de iniciación.

Cabe resaltar que el uso de una base fuerte para la polimerización de lactamas es limitado. Solo las lactamas más reactivas como la ϵ -caprolactama y la 7-heptanolactama polimerizan con facilidad.

2.2 Propiedades de los Nylons.

En las poliamidas sintéticas alifáticas se combinan zonas cristalinas de alta atracción molecular y zonas amorfas, que confieren al polímero una gran flexibilidad. Hay una serie de variables estructurales que pueden afectar considerablemente a las propiedades de este tipo de poliamidas: la distancia entre los grupos amida, el número y la paridad de grupos metileno en los monómeros, el peso molecular y la copolimerización.

Asimismo, la existencia de puentes de hidrógeno entre los grupos amida proporciona a las poliamidas un alto grado de cristalinidad, una alta temperatura de fusión y en una elevada resistencia a la tracción. Cabe mencionar que ambas propiedades aumentan en función del incremento en el número de grupos amida existentes, a igualdad de número de átomos totales de carbono. Sin embargo, por encima del punto de fusión la viscosidad del material fundido es baja debido principalmente a su relativamente bajo peso molecular.

En lo que se refiere a las propiedades de desempeño, las poliamidas poseen importantes propiedades mecánicas por ejemplo, fibras con gran resistencia a la tracción, a la abrasión y a la flexión. Las fibras pueden ser estiradas en frío y presentar una elevada capacidad de absorción de humedad, donde las moléculas de agua se enlazan físicamente a los grupos amida mediante la formación de puentes de hidrógeno. Dicha humedad influye decisivamente en las propiedades eléctricas del polímero y también en las propiedades mecánicas disminuyéndolas debido a que, si bien aumenta su tenacidad, también afecta sensiblemente a su estabilidad dimensional (la pieza se hincha). La absorción de agua depende, por un lado, de la densidad de los grupos amida (hidrófilos) a lo largo de la cadena y por otro, del grado de cristalinidad; cuanto mayor es el grado de cristalinidad -mayor interacción mediante puentes de hidrógeno entre grupos amida- menor es la absorción de agua. En procesos de transformación, debe

eliminarse antes esta agua, lo que obliga a procesos de secado muy rigurosos. Este inconveniente ha hecho que otros plásticos sustituyan a las poliamidas en muchas aplicaciones.

Por otro lado, la acción de reforzantes tales como fibra de vidrio, caolín y mica en cantidades relativamente grandes, de hasta un 40-45% en peso, aumentan la resistencia a la tracción y la estabilidad dimensional a alta temperatura de las poliamidas alifáticas, disminuyendo su porcentaje de deformación a la ruptura (% de elongación).

Otra aplicación no menos importante de las poliamidas sintéticas es su empleo como recubrimiento de piezas metálicas; donde estos recubrimientos tienen fundamentalmente una función protectora frente a agentes químicos o ambientales, de tal suerte que puede emplearse por ejemplo en piezas de barcos, para protegerlas del ataque salino.

2.3 Estructura y propiedades de los silicatos.

No fue sino hasta el año de 1912 cuando, gracias a los físicos W. L. Bragg y M. Laue, que descubrieron las propiedades de los rayos X, que fue posible desentrañar la estructura interna de los minerales. Estos son compuestos cristalinos, es decir, que a escala molecular están formados por planos y caras muy bien definidos, los cuales tienen la propiedad de dispersar los rayos X y producir así patrones de interferencia, los cuales proporcionan información muy valiosa sobre los arreglos cristalinos de las sustancias minerales.

Después, con el microscopio electrónico, desarrollado por primera vez por E. Ruska en 1931, fue posible observar directamente los cristales minerales, su forma y su geometría.

Mediante las técnicas apuntadas, se sabe que los silicatos están formados por cristales regulares y, estos cristales tienen a su vez una unidad básica: el tetraedro, tal y como se ilustra en la Figura 2.

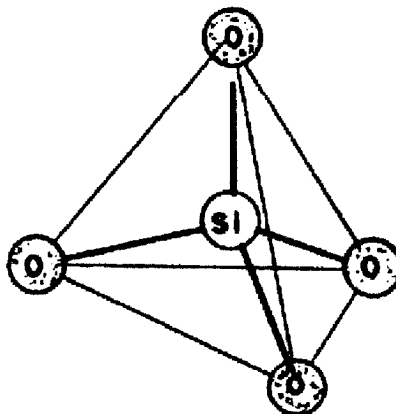


Figura 2.- Tetraedro compuesto por un átomo central de silicio y cuatro átomos de oxígeno.

En particular, las redes de tetraedros que se extienden a lo largo y a lo ancho formando hojas completas, constituyen el grupo de filosilicatos, o estructuras laminares, del que forman parte las arcillas (Ver Figura 3).

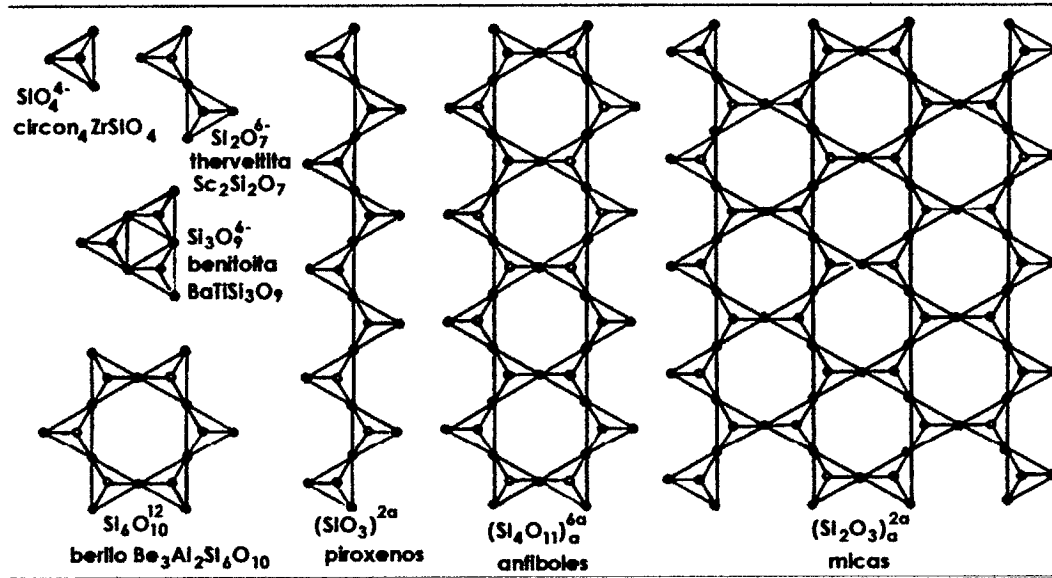


Figura 3.- Estructura de los silicatos.

Una propiedad extraordinaria de estas estructuras es su posibilidad de ser capaces de sustituir al átomo de silicio (Si), situado en el centro de los tetraedros, por otro de menor carga como el aluminio (Al^{3+}), generando así una deficiencia de carga positiva, o un exceso de carga negativa en el tetraedro, la cual necesita atraer a otros cationes para compensarse, por ejemplo Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , etc. Este mecanismo permite a los silicatos tener propiedades superficiales únicas de acidez e intercambio iónico relevantes, por las cuales las arcillas presentan propiedades catalíticas. Esto es un ejemplo típico de lo que ocurre a menudo en la química, es decir, que los arreglos cristalinos y las sustituciones, entre otros procesos, representan aspectos físicos que ocurren a escala molecular, estableciendo o modificando las propiedades químicas de los materiales: el fundamento de las propiedades químicas de las sustancias es la física que ocurre a escala molecular.

2.3.1 Estructura de las arcillas

La unión de varios tetraedros genera hojas que se extienden a lo largo y a lo ancho, dando origen a las estructuras laminares. Al unir los vértices para formar anillos tipo 6T (seis tetraedros), sucede lo ilustrado en la Figura 4(b). Las puntas de los tetraedros se encuentran a

la misma altura, formando un plano, de igual manera ocurre con los átomos de silicio situados en el centro de los tetraedros y con los átomos de oxígeno situados en las bases. La articulación de esos tres planos conduce a la formación de una hoja tetraédrica (tipo T).

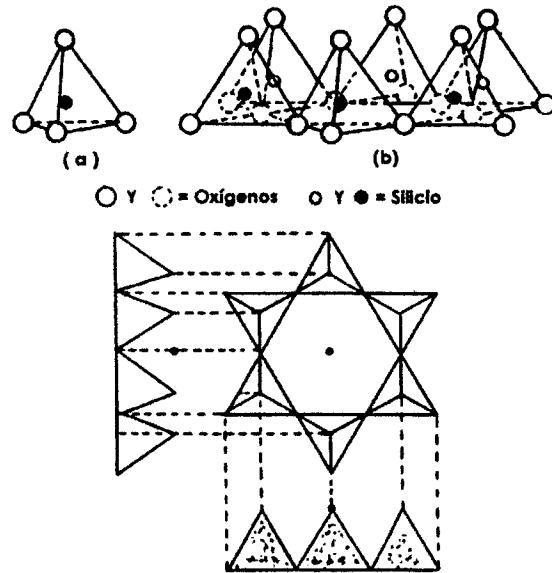


Figura 4.- Anillo de seis tetraedros.

Siguiendo esta secuencia, se pueden unir dos hojas para formar una lámina tetraédrica, tal y como se ilustra en la Figura 5. En ésta se observa que las dos hojas se encuentran invertidas, una con respecto a la otra, compartiendo uno de los vértices.

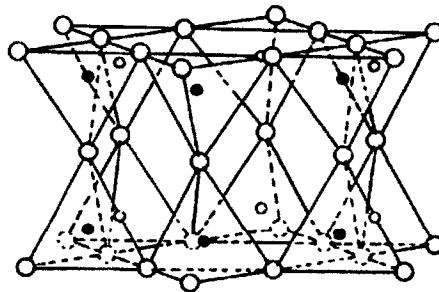


Figura 5.- Lámina de tetraedros.

De manera similar, existen otros cuerpos poligonales que se unen entre sí para formar cadenas, tal y como ocurre con el octaedro, representado en la Figura 6, formación típica de los

compuestos de aluminio, por ejemplo $Al(OH)_6$, o de magnesio. Este arreglo es una hoja octaédrica (tipo O).

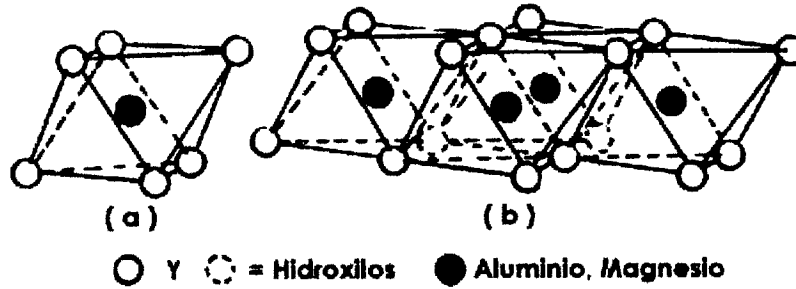


Figura 6.- Hoja de octaedros.

Ahora bien, la unión de una hoja del tipo T, con otra del tipo O, genera una lámina T- O, o lámina 1:1, tal y como se ilustra en la Figura 7. La coincidencia sin embargo, no es perfecta cuando se trata de hojas T formadas por silicio-oxígeno y de hojas tipo O formadas por aluminio-oxígeno-hidroxilo, lo cual crea un efecto de esfuerzo o tensión entre las hojas, el cual es de gran importancia para algunas de las aplicaciones de las arcillas que presentan este tipo de láminas (T-O), por ejemplo el caolín.

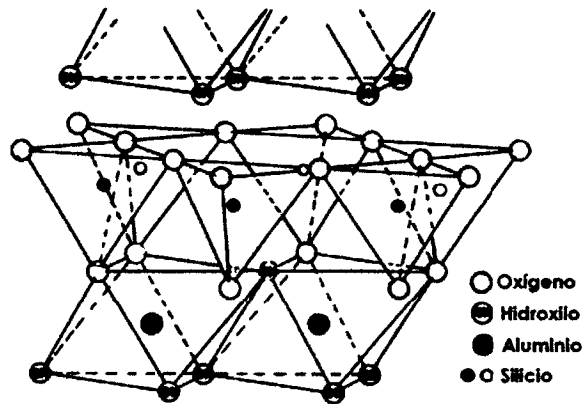


Figura 7.- Lámina tetraédrica-octaédrica.

La secuencia se termina agregando una tercera hoja tipo T a la lámina T-O mencionada arriba y el resultado se ilustra en la Figura 8, que muestra la lámina T-O-T o también comúnmente llamada estructura de “sandwich”. Esta lámina tiene dos hojas T y una hoja O, es decir la lámina es del tipo 2:1. La lámina T-O-T es la más completa y no acepta una nueva adición, debido a la saturación de los enlaces.

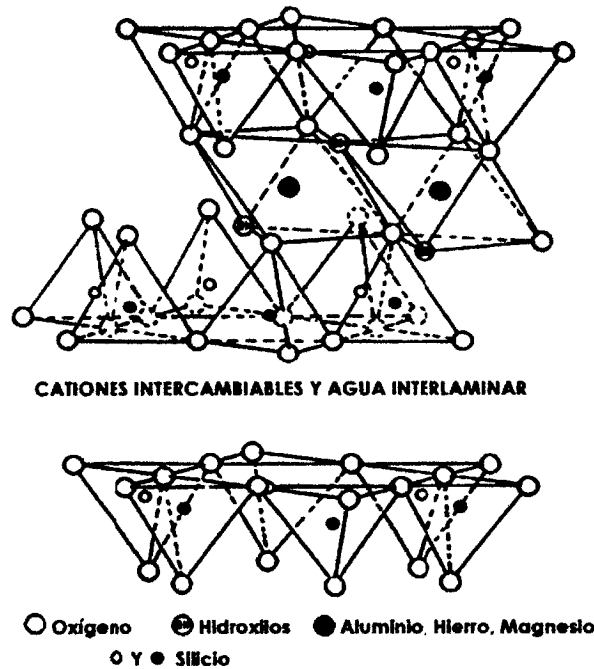


Figura 8.- Lámina tetraédrica-octaédrica-tetraédrica.

2.3.2 Tipos de arcillas.

Una arcilla, desde el punto de vista químico puede definirse como un silicoaluminato hidratado, es decir que está compuesta de silicio (Si), aluminio (Al), oxígeno (O) e hidrógeno (H); y de acuerdo a su composición, propiedades mecánicas, propiedades térmicas y apariencia se han clasificado de la siguiente manera:

- *Arcilla figulina*: es aquella que contiene impurezas como arena, caliza y óxidos de hierro.

- *Arcilla refractaria*: es rica en óxidos metálicos y tiene la propiedad de ser muy resistente al calor.
- *Arcilla roja*: esta clase la integra generalmente un depósito de tipo marino formado por los restos de materiales calcáreos, polvo volcánico, restos de esponjas silíceas, dientes de tiburón, etc. El color rojizo proviene por lo común de sus componentes férricos. Se ha encontrado que estos depósitos son muy extensos, y cubren hasta el 60% de la superficie marina.
- *Arcilla ferruginosa*: contiene en su composición diferentes cantidades y tipos de óxido de hierro y puede ser de color amarillo, ocre e inclusive negra (tierras de Siena) debido al óxido de hierro hidratado, mientras que las arcillas rojas contienen, por lo general, un óxido conocido como hematita.
- *Arcilla magra y arcilla grasa*: estos materiales contienen cierto grado de impurezas, lo que afecta sus propiedades plásticas, es decir, a mayor contenido de impurezas se obtiene una pasta menos plástica (arcilla magra) al amasarla con agua.
- *Arcilla de batán*: llamadas también tierra de batán, debido al uso que tuvieron en el "batanado" de las telas y de las fibras vegetales como el algodón. Este proceso consistía en limpiar las fibras formadas en la máquina (batán) eliminando la materia grasa mediante la adición de arcilla, por lo general del tipo esmectita, cuyo nombre proviene del griego smektikós: "que limpia."
- *Arcilla marga*: es un material impermeable y frágil, con un contenido de caliza de entre 20 y 60% aproximadamente.
- *Arcillas de esquisto o pizarra*: las constituyen formaciones antiguas que se presentan en forma de estratos o de plaquetas paralelas que se han dividido por la presión del suelo.

- *Arcilla atapulgita*: también conocida como tierra de Florida o floridrín, aunque algunas veces se la llamó tierra de Fuller. El último apelativo se empleó también para denominar a las sepiolitas. Actualmente la atapulgita es llamada paligorskita.
- *Arcilla bentonita*: nombre comercial de las arcillas tipo montmorillonita, las que, tratadas con compuestos químicos aminados (por ejemplo, dodecilamonio) se vuelven repelentes al agua -hidrofóbicas-, aunque mantienen gran afinidad por las especies orgánicas, en particular los aceites, las grasas y los colorantes o pigmentos naturales. El nombre bentonita proviene de Fort Benton, Wyoming, EUA, donde W. C. Knight descubrió un enorme yacimiento de este tipo de arcilla en 1896.

Ahora bien, dado el objetivo general de este trabajo, a continuación se describirá de manera detallada esta última clasificación de arcillas y más particularmente, la montmorillonita, ya que ésta es la nanoarcilla más ampliamente estudiada y evaluada en compuestos poliméricos.

2.3.2.1 Montmorillonita.

En lo que respecta a la montmorillonita (MMT), material que compete en el presente trabajo y cuyo nombre se deriva del francés Montmorillon, lugar de Francia en que se encontró esta arcilla típica en 1874, ésta representa la carga más comúnmente utilizada en la fabricación de nanocompuestos polímero-arcilla. La MMT tiene como base estructuras de capas del tipo 2:1 como los ya mencionados filosilicatos, de los cuales es la más representativa. Si bien la MMT es la arcilla más utilizada, otros silicatos de la misma familia pueden también ser usadas para los mismos fines, tales como la hectorita, la saponita, la mica, el talco, la vermiculita, etc. La estructura cristalina de la MMT está formada por capas de 1 nm de espesor, con una capa octaédrica de alúmina entre dos capas externas de sílice. La Figura 9 ilustra la composición de las láminas T-O-T para todas las arcillas del tipo esmectita, es decir, las láminas tipo 2:1, entre las que destaca la montmorillonita.

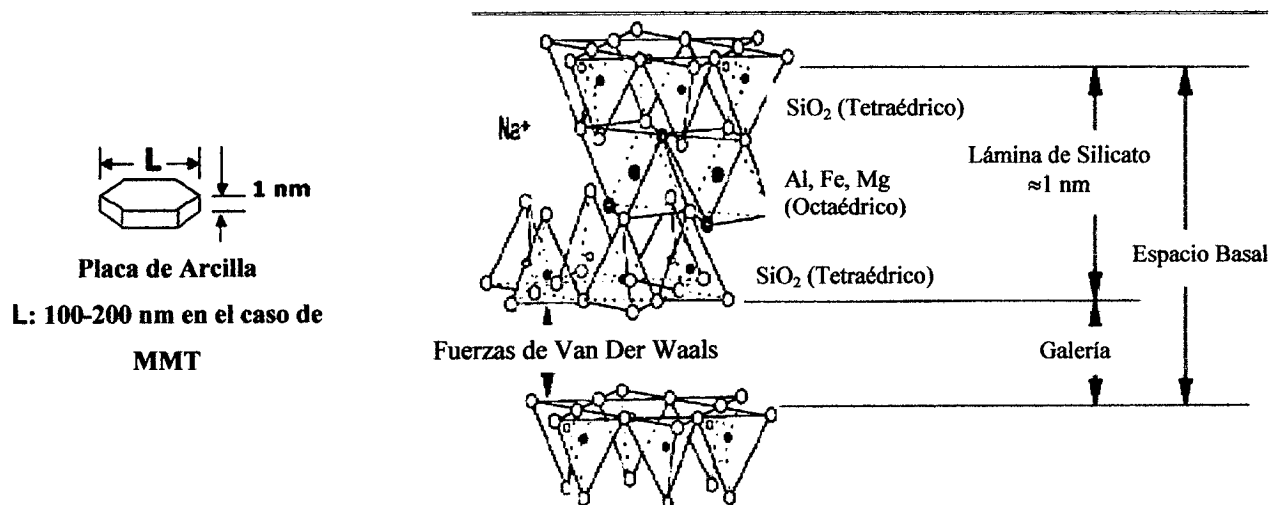


Figura 9.- Estructura idealizada de la montmorillonita mostrando arreglo de láminas tipo 2:1 (2 capas de silicato y un núcleo metálico).

2.4 Nanocompuestos poliméricos base arcillas.

Como se ha mencionado con anterioridad, originalmente el reforzamiento de las poliamidas se ha realizado con cargas de tamaño micrométrico (fibra de vidrio, fibra de carbón, caolín, mica, etc.); no obstante, debido a ciertas ventajas tales como la mejoría en propiedades y bajo contenido de carga, entre otras, que presenta el reforzamiento con cargas nanométricas, ha obligado a desarrollar en los últimos años la tecnología de nanocompuestos polímero/arcilla.

Hace 20 años, el término “nanocompuesto” no era muy popular, se utilizaban los términos “híbrido” o “compósito molecular”. De acuerdo a “Thomson’s Web of Science” (WOS), la palabra “nanocompuesto” apareció por primera vez en 1990 en un artículo en el campo de polímeros cuando automóviles equipados con partes híbridas polímero-arcilla fueron manejados a través de ciudades y carreteras. Desde entonces, muchos científicos utilizan el término “nanocompuesto” en lugar de “híbrido” [Okada, 2006].

En 1985 Okada y colaboradores inventaron en Toyota Central R&D Labs Inc. (Toyota) los nanocompuestos a base de polímero/arcilla [Kawasumi, 1987], con lo que tuvo lugar el nuevo

concepto de nanocompuestos poliméricos, expandiéndose el campo de la ciencia de polímeros incluyendo preparación, estructura e interfaces y llevándolo a nuevas aplicaciones para industria automotriz, eléctrica y de alimentos. En 1989 salieron al mercado automóviles equipados con nanocompuestos polímero/arcilla, sólo cuatro años después del descubrimiento. Desde entonces, se ha extendido la investigación a nivel mundial sobre nanocompuestos polímero/arcilla y no sólo en el sector industrial, sino también en el sector académico [Okada, 2006].

Durante la última década, el interés en nanocompuestos polímero/silicatos (PLS) ha incrementado rápidamente en un nivel sin precedentes, tanto industrialmente como académicamente debido a su potencial para mejorar propiedades físicas, químicas y mecánicas comparadas con compuestos con cargas convencionales [Usuki, 1993].

Nguyen y Baird describen a los nanocompuestos poliméricos como materiales de dos fases en los cuales los polímeros son reforzados comúnmente con partículas minerales inorgánicas que tienen al menos una dimensión en el intervalo nanométrico (10^{-9} m) [Nguyen, 2006]. Como carga mineral generalmente se utilizan silicatos, específicamente del grupo esmectita, entre los que se encuentran arcillas minerales naturales como la montmorillonita, hectorita y saponita. Las principales ventajas de los nanocompuestos en comparación con los compuestos convencionales son las siguientes [López, 2004]:

1. Son más ligeros que los compuestos convencionales.
2. Con un bajo contenido de carga (1-5% en peso) pueden obtenerse las mismas y/o superiores propiedades mecánicas que los compuestos convencionales.
3. Aumentan la resistencia a la flama y presentan propiedad de barrera a los gases.
4. Incremento en la rigidez.

Como se mencionó en párrafos anteriores, el contenido de carga en compósitos convencionales usualmente se encuentra entre 20 y 40% en peso, y en ocasiones llega a exceder el 50 % en peso en resinas termofijas [Okada, 2006].

En nanocompuestos de polímero/arcilla (PCN) (Polymer Clay Nanocomposites), un determinado porcentaje en peso de cada capa de silicato de arcilla mineral es aleatoria y homogéneamente dispersado a nivel molecular en la matriz polimérica. Al ser moldeados, las propiedades mecánicas, térmicas y de barrera de estos materiales son superiores a aquellas de los polímeros vírgenes y/o compósitos convencionales. Los efectos son sobresalientes, y han sido ampliamente reportados en algunos artículos recientemente publicados [Utracki, 2004].

Así por ejemplo, Rigail señala que en nanocompuestos de polímero-arcilla con un 2 a 5% en peso de nanoarcilla, se puede alcanzar un efecto retardante de llama similar a un 50% en peso de un aditivo clásico retardante de fuego [Rigail, 2006]. Comparando las tecnologías entre un nanocompuesto y un compuesto tradicional, un nanocompuesto hecho de polímeros y nanoarcilla alcanzará las mismas propiedades mecánicas que un compuesto de polímero y talco utilizando un 75% menos de material mineral. Asimismo, la incorporación de un 5% arcilla a un material polimérico puede mejorar la dureza a igual nivel que un 40% de talco o carbonato de calcio [Rigail, 2006].

Un ejemplo contundente en cuanto a los beneficios que aporta el reforzamiento de matrices poliméricas con nanopartículas, lo constituye el nanocompuesto de nylon 6/montmorillonita (MMT) reportado por Nguyen, en el cual con una pequeña carga de MMT (4.2 % en peso) se logra que el módulo incrementa al doble, la resistencia tensil crezca más del 50% y la temperatura de distorsión al calor aumente 100°C, respecto al nylon 6 de origen [Nguyen, 2006].

2.4.1 Dispersión y distribución de cargas en nanocompuestos poliméricos base arcillas.

Para que un nanocompuesto base arcilla presente buenas propiedades como las mencionadas en el apartado anterior, se hace necesaria la incorporación de la nanoarcilla de manera efectiva, pues el grado de dispersión de las plaquetas de arcilla dentro de la matriz polimérica determina la estructura del nanocompuesto, y por ende sus propiedades.

Además, teniendo en cuenta la estructura de las arcillas como la montmorillonita descrita con anterioridad, es manifiesto que la montmorillonita en su estado natural solo es miscible con polímeros hidrofílicos. Sin embargo, con la mayoría de los polímeros se hace necesario incrementar la miscibilidad de la arcilla, lo cual se logra mediante el intercambio de iones sodio (Na^+) por iones organofílicos como los iones amonio. Este intercambio de iones resulta en un complejo órgano-arcilloso, con una distancia interlaminar mayor debido al mayor volumen de los grupos amonio, el cual es compatible con una gran variedad de materiales poliméricos y permite que las placas de arcilla puedan dispersarse más fácilmente en la matriz polimérica (ver Figura 10).

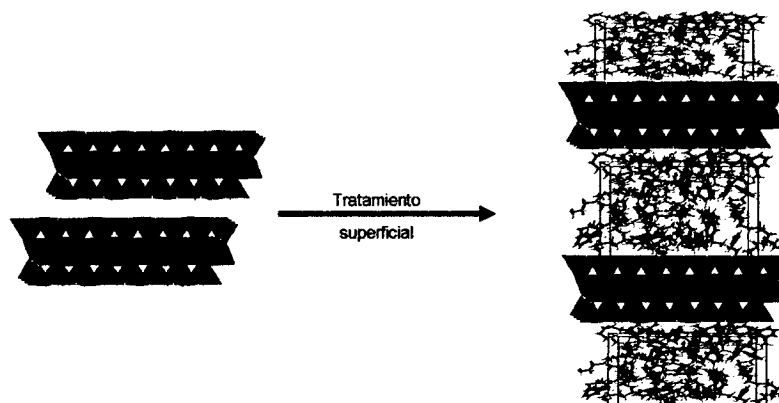


Figura 10.- Estructura de nanoarcilla modificada (complejo órgano-arcilloso).

En general, se pueden distinguir 3 categorías de nanocompuestos polímero/arcilla, dependiendo de la naturaleza de los componentes, entre ellos la matriz polimérica, la concentración de arcilla, así como su separación y distribución dentro de la matriz polimérica (Figura 11):

Microcompuestos o nanocompuesto convencional.- Formado cuando el polímero no penetra entre las capas de las partículas de arcilla. Las placas de arcilla (tactoides) permanecen en su estado original, sin existir una intercalación del polímero entre las capas de la arcilla. Los tactoides de arcilla son dispersados simplemente como una fase segregada. En este caso, la nanoarcilla sólo imparte un aumento mínimo a las propiedades de la matriz.

Nanocompuesto intercalado.- Se forma cuando una o más cadenas de polímero están entre las capas de arcilla. En este tipo de nanocompuestos el polímero es insertado (intercalado) dentro de la estructura de la arcilla entre las capas en un arreglo cristalográfico regular. Las placas de los silicatos mantienen su apilamiento, pero las cadenas del polímero son insertadas dentro de las galerías de la arcilla. La distancia entre las placas y por lo tanto, el espacio ocupado por el polímero, es comúnmente del orden de nanómetros.

Nanocompuesto exfoliado o delaminado.- La mayor parte de las cadenas de polímero están entre las capas de arcilla, por lo que no se muestra ninguna periodicidad en su arreglo. Las capas individuales del silicato pierden su geometría laminada y son dispersadas en el polímero. La distancia entre las capas es del orden del radio de giro del polímero (aprox. 40-60 nm). El nanocompuesto así obtenido presenta excelentes propiedades físicas con tan sólo pequeñas cantidades de nanoarcilla, donde las propiedades son gobernadas principalmente por la matriz.

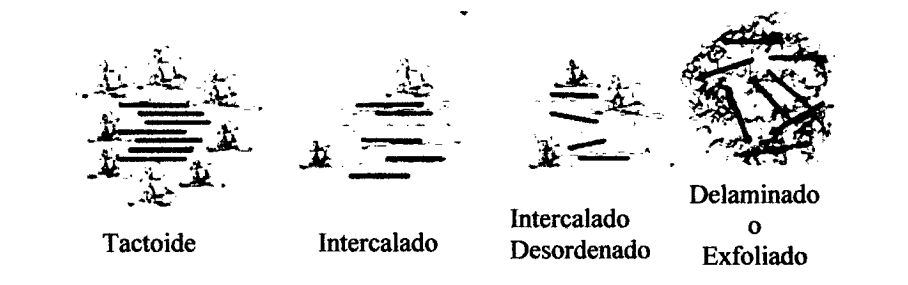


Figura 11.- Esquema de los diferentes tipos de estructuras presentes en los nanocompuestos.

III. Estado Actual del Conocimiento

3.1 Métodos para la obtención de nanocompuestos poliamida/nanoarcillas.

Los nanocompuestos polímero/arcilla se forman mediante la separación de las láminas de silicatos por diferentes procesos que dan lugar a estructuras intercaladas o exfoliadas. En estas estructuras se consigue que las cadenas poliméricas queden insertadas entre las capas de las arcillas o incluso lleguen a dispersar completamente las láminas de la arcilla inicial. Existen cuatro métodos para la síntesis de nanocompuestos de polímero/arcilla:

- a. Intercalación mediante polimerización *in situ*.
- b. Intercalación del polímero en una solución.
- c. Intercalación directa del polímero fundido.
- d. Intercalación mediante tecnología de solución en gel.

En el apartado a continuación se describirá como se lleva a cabo cada uno de los métodos citados y se presentarán los resultados de los estudios más relevantes realizados en cada caso.

3.1.1 Polimerización *in situ*.

3.1.1.1 Nanocompuestos nylon 6/arcilla mediante el método de polimerización *in situ* en seco.

En la polimerización *in situ*, las moléculas de monómero son absorbidas dentro de los espacios contenidos en compuestos interplanares (canales u otras cavidades) y posteriormente mediante un tratamiento térmico se induce la polimerización.

Un evento fundamental de esta tecnología fue el desarrollado por Toyota al producir nanocompuestos nylon 6/arcilla usando un proceso de polimerización *in situ*, mediante el cual

se exfolió efectivamente las capas de aluminosilicato mediante un mecanismo químico fácilmente entendible [Usuki, 1993]. El proceso Toyota se ilustra de manera esquemática en la Figura 12, donde la montmorillonita sódica es mezclada con un α,ω -aminoácido (por ejemplo, ácido aminolaúrico) en ácido clorhídrico acuoso a fin de protonar el ácido aminolaúrico. El aminoácido así protonado puede entonces intercambiar cationes con el sodio, de tal suerte que las unidades alquílicas resultantes de la órgano-arcilla tratada tienen grupos carboxilo terminales. Bajo apropiadas condiciones de reacción, los grupos carboxilos de la órgano-arcilla pueden iniciar la polimerización por apertura de anillo del monómero para formar cadenas de nylon 6 iónicamente enlazadas a las láminas de aluminosilicato. El crecimiento de estas cadenas, manejado por la energía libre de polimerización, obliga a que las placas se separen hasta que se lleve a cabo la exfoliación [Fornes, 2003].

El grupo de investigación de Toyota demostró que con cantidades muy pequeñas de silicatos, las propiedades térmicas y mecánicas del nylon 6 mejoran notablemente. Asimismo, fueron los primeros en descubrir la capacidad del monómero de ϵ -caprolactama, conjuntamente con α,ω -aminoácidos ($\text{COOH}-(\text{CH}_2)_{n-1}-\text{NH}_2^+$ con $n= 2, 3, 4, 5, 6, 8, 11, 12$ y 18) para expandir o hinchar la nanoarcilla, modificando la montmorillonita sódica ($\text{Na}^+\text{-MMT}$) a 100°C y subsecuentemente, iniciar la polimerización del monómero por apertura de anillo para obtener nanocompuestos nylon 6/MMT [Usuki, 1993].

Los α,ω -aminoácidos empleados que condujeron a resultados exitosos, es decir que condujeron a la obtención de nanocompuestos exfoliados, fueron aquellos que presentaron en su estructura el catión amonio ya que éstos permiten un mayor espaciamiento basal que conduce al intercalado de la ϵ -caprolactama y su posterior polimerización por apertura de anillo catalizada por las funciones ácidas de los α,ω -aminoácidos.

Por otro lado, se demostró que el comportamiento de hinchamiento de la MMT mediante el empleo de α,ω -aminoácidos es fuertemente afectado por el número de átomos de carbono en los α,ω -aminoácidos, proponiendo que el grado de intercalación del monómero es alto cuando el número de átomos de carbono en el α,ω -aminoácido es alto, mayor a 8 átomos de carbono.

Lo anterior se demostró mediante la obtención de nanocompuestos Nylon 6/MMT, con montmorillonita modificada a fin de que ésta presente un comportamiento organofílico. Para tal efecto, Usuki y colaboradores utilizaron cloruro de hidrógeno y α,ω -amino ácidos (AA) con diferente número de carbonos (desde 2 hasta 18) como agentes de hinchamiento, donde el protón del grupo carboxilo (-COOH) de los aminoácidos puede iniciar la polimerización de ϵ -caprolactama (CL) [Usuki, 1993].

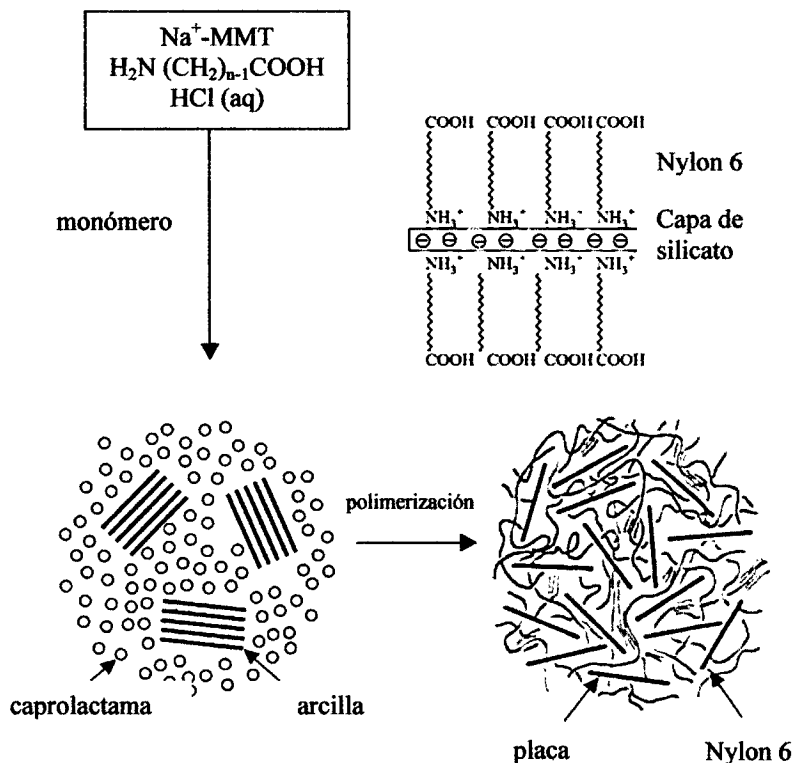


Figura 12.- Formación de nanocompuestos de nylon 6 mediante polimerización in situ (Proceso Toyota).

En la Figura 13 se muestran los resultados de estudios de difracción de rayos X (XRD), donde el espaciamiento basal obtenido con los aminoácidos de C2 hasta C8 es el mismo, lo cual es

indicativo de que el aminoácido se encuentra ubicado paralelamente a las capas de silicato. Desde C8 hasta C18, el espaciamento basal varía, y se incrementa conforme aumenta el número de carbonos del α,ω -amino ácido. De lo anterior se infiere que los α,ω -amino ácidos con bajo número de carbonos (desde 2 hasta 8) no son capaces de lograr un hinchamiento en la arcilla; mientras que α,ω -amino ácidos con mayor número de carbonos (más de 8) pueden aumentar el espaciamento basal [Usuki, 1993].

Asimismo, se analizó el efecto que produce sobre los nanocompuestos, una mezcla de aminoácido con ϵ -caprolactama (punto de fusión=70°C) a diferentes temperaturas, 25 y 100°C. A 25°C todos los espaciamentos basales corresponden a la suma de la longitud de enlace (o de cadena) de los aminoácidos más 1 nm (espesor del silicato), mientras que a 100°C, con la ϵ -caprolactama completamente fundida, el espaciamento basal en aminoácidos (AA) con C1 a C8 es el mismo que la longitud de los aminoácidos utilizados más 1 nm, lo cual indica que los AA presentan un arreglo perpendicular con respecto al silicato, mientras que para los aminoácidos con 11 y más carbonos, el espaciamento basal es más grande que la longitud de los aminoácidos, lo cual indica que las moléculas de ϵ -caprolactama ocupan los espacios intercapa una después de otra [Usuki, 1993].

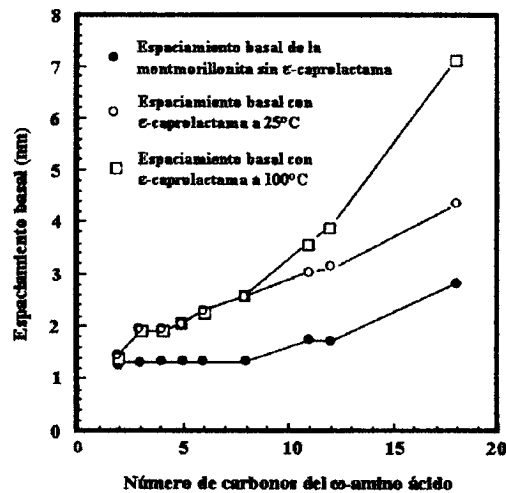


Figura 13.- Espaciamento basal vs. número de carbonos del aminoácido.

En estudios paralelos, Usuki y Okada utilizaron la montmorillonita modificada con ácido 12-aminododecanoico (ADA), 12-Mt [Usuki, 1993]. Se formularon varias composiciones de 12-Mt/ ϵ -caprolactama y se llevó a cabo la polimerización. Las muestras fueron nombradas como NCH2, NCH5, NCH8, NCH15, NCH30, NCH50 y NCH70 (donde NCH significa nanocompuesto nylon 6/arcilla y el numeral representa el porcentaje en peso de 12-Mt).

Con fines meramente comparativos, se preparó mediante mezclado en fundido, nylon 6 con montmorillonita virgen (Na^+ -MMT) para formar un nanocompuesto convencional (NCC) (compósito nylon 6/arcilla). La Figura 14 esquematiza la formación de NCH y NCC.

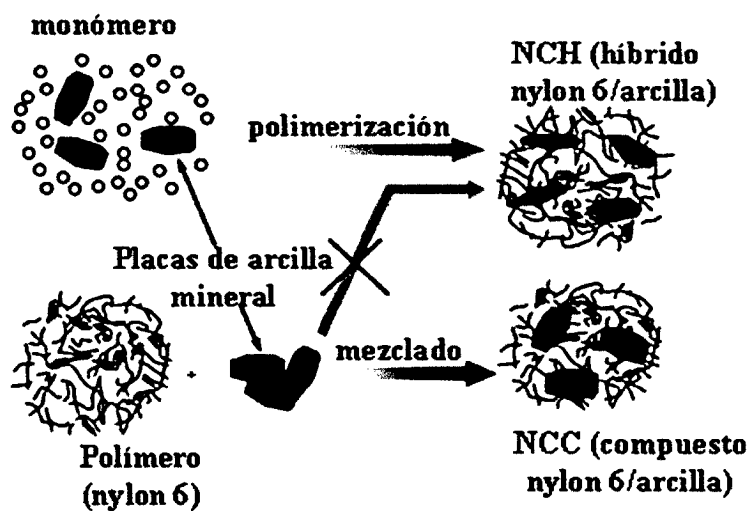


Figura 14.- Esquema representativo para la preparación de NCH y NCC, de acuerdo a lo reportado por Usuki y colaboradores (Usuki, 1993).

Tanto los NCH como los NCC fueron caracterizados respecto al contenido inorgánico, el cual fue calculado determinando el contenido de cenizas después de calcinación. Por otro lado, el análisis de grupos terminales del nylon 6 en NCH se hizo por titulación para $-\text{NH}_2$ y $-\text{COOH}$. En nylon 6 virgen, ambos valores coinciden, y a partir de ellos se puede determinar el peso molecular promedio en número (M_n). En la Tabla I se resumen las cantidades de MMT y los valores de grupos terminales.

Cuando el contenido de grupo terminales se grafica contra el porcentaje en peso de 12-Mt (Figura 15), el contenido de grupo -COOH se incrementa linealmente con el contenido de MMT mientras que el contenido de -NH₂ permanece prácticamente sin cambios (cerca de cero). Esto implica que el grupo amino terminal en nylon 6 se convierte en iones amonio y se enlaza iónicamente al silicato. De esta manera, el Mn se puede calcular a partir de la cantidad de -COOH utilizando la Ecuación (1).

$$M_n = 1.04 \times 10^3 \times R + 216 \quad \text{Ecuación (1)}$$

Tabla I. *Análisis de NCHs obtenidos por Usuki y colaboradores mediante polimerización in situ.*

	Contenido de arcilla (% en peso)	C _{NH₂} ^{a)} (10 ⁻⁵ eq · g ⁻¹)	C _{COOH} ^{a)} (10 ⁻⁵ eq · g ⁻¹)	M _n ^{b)} (kg · mol ⁻¹)	Espaciamiento basal (nm)
NCH2	1.5	3.85	5.69	17.2	-
NCH5	3.9	4.86	9.49	10.0	-
NCH8	6.8	6.70	14.4	6.34	-
NCH15	13.0	8.04	22.9	3.80	12.1
NCH30	26.2	12.6	44.3	1.66	6.0
NCH50	42.8	12.1	70.6	0.810	4.4
NCH70	59.6	6.64	86.7	0.466	2.6
12-Mt	78.7	-	-	(0.216) ^{c)}	1.7
Nylon 6	0	5.69	5.41	-	-

^{a)} De análisis de grupos terminales

^{b)} De C_{COOH}

^{c)} Peso molecular del ácido 12-aminododecanoico

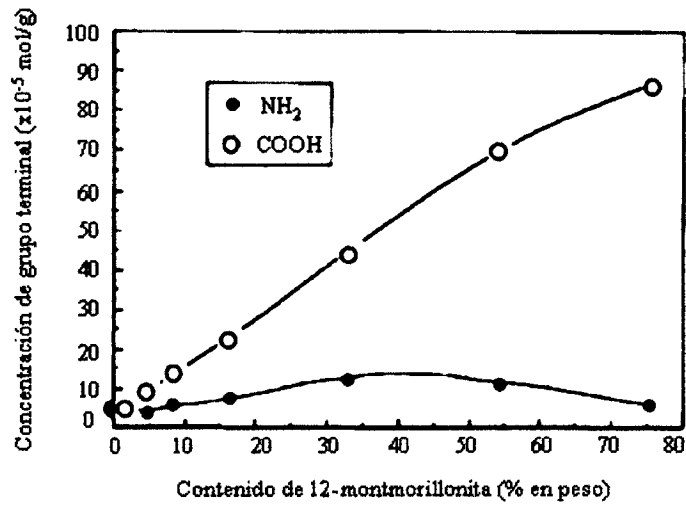


Figura 15.- Concentración de grupos terminales en NCH.

Así, el Mn disminuye cuando se incrementa el contenido de MMT, lo cual prueba que casi toda la polimerización del nylon fue iniciada por 12-Mt en los espacios interlaminares, asumiendo que solo $-\text{COOH}$ es el iniciador y $R =$ relación nylon/12-Mt. El Mn calculado a partir de la Ecuación (1) (línea punteada) y los obtenidos de resultados experimentales (O, línea sólida) se muestran en la Figura 16. El gradiente de los datos experimentales es algo bajo pero ambos tiene buena concordancia [Usuki, 1993].

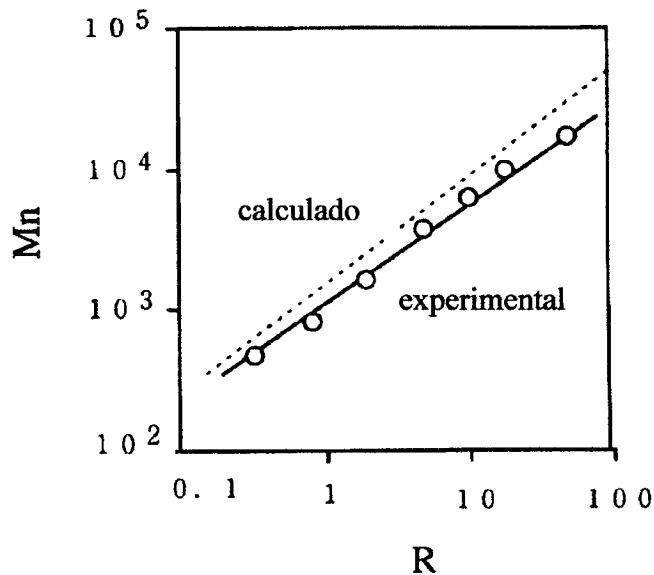


Figura 16. M_n del nanocompuesto nylon 6/arcilla vs. $R =$ relación nylon/12-Mt.

Por otro lado, se midió la dispersión de los silicatos en los NCH por XRD y microscopía electrónica de transmisión (TEM). Por su parte, la técnica de XRD da información de las reflexiones en las regiones de bajos ángulos, indicando el espaciamiento basal de los nanocompuestos en el caso de tener estructuras intercaladas y, exfoliadas cuando no se presenta pico de reflexión. Así, se observó por XRD para NCH70 y NCH50 un espaciamiento basal por medio del pico correspondiente al plano $d(001)$, lo cual fue corroborado también por TEM. En el caso de NCH30 y NCH15, sólo se observó un pico débil y finalmente, en NCH5 y NCH2 no se presentó señal alguna [Usuki, 1993].

La Figura 17(a) muestra una micrografía por TEM correspondiente al NCH5 donde las monocapas de silicato se observan como líneas negras, lo cual prueba que los silicatos son exfoliados aleatoriamente y homogéneamente dispersos a nivel molecular. El NCH con menos de 8% en peso de MMT no muestran un pico claro $d(001)$, y la arcilla es aleatoria y homogéneamente dispersa. Por otra parte, en NCH con 10% en peso de MMT, la arcilla es dispersada molecularmente pero manteniendo su estructura de arcilla virgen, y por lo tanto es difícil designar si es un nanocompuesto polímero/arcilla exfoliado. En la práctica, un NCH con 10% en peso de MMT se vuelve muy frágil lo cual es indicativo de una pobre dispersión, mientras que un NCH con menos de 5% en peso de MMT presenta mayor resistencia [Usuki, 1993].

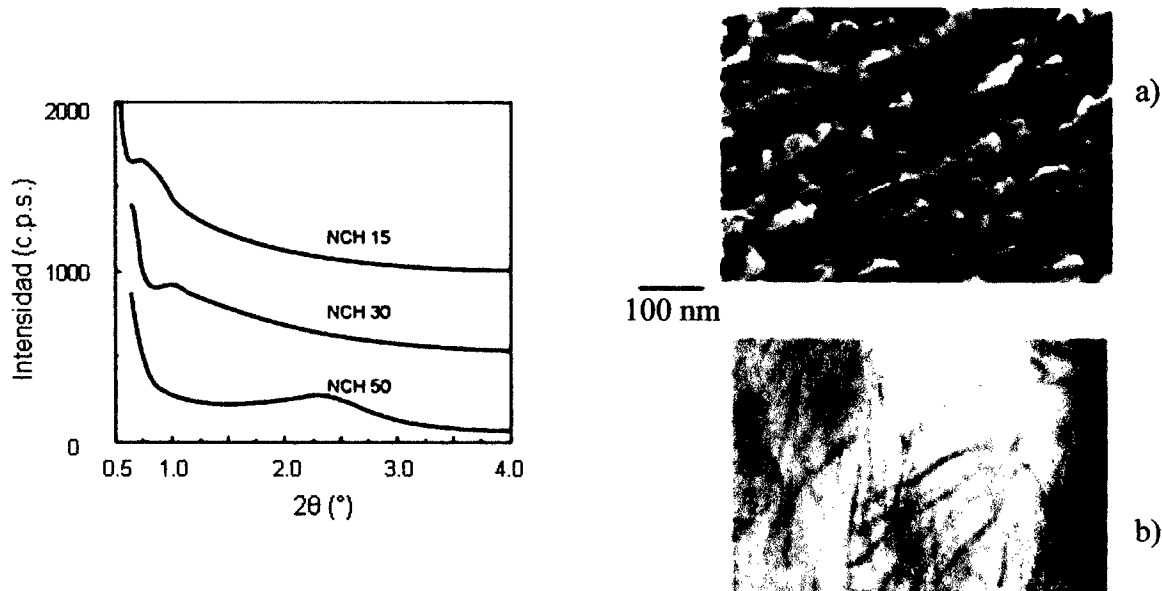


Figura 17. Der., patrones de difracción de rayos X para NCH 15, 30 y 50. Izq., imágenes de NCH5 por a)TEM y b)SEM.

Por su parte, Fujiwara y colaboradores [Fujiwara, 1997], sintetizaron un compuesto utilizando ácido 6-aminohexanoico (AHA) o ácido 11-aminoundecanoico (AUA) y montmorillonita ($\approx 23-33$ % en peso de MMT), mezclada con ϵ -caprolactama. Los resultados experimentales demostraron que el espaciamiento basal en el compósito final fue expandido a 2 nm en el caso de emplear AHA y a 5 nm cuando se empleó AUA. Los productos obtenidos presentaron además, características parecidas a materiales cerámicos, donde la resistencia tensil de un espécimen de 0.6 mm de diámetro fue aproximadamente un tercio del valor obtenido para el nylon 6 virgen. La tecnología reportada por estos autores está históricamente en el límite entre compósitos convencionales y nanocompuestos.

Cabe resaltar que las concentraciones de MMT empleadas por Fujiwara, al igual que las utilizadas primeramente por Okada y Usuki son extremadamente grandes, lo cual puede ser la causa de las características de sus materiales. Sin embargo, es ya claro que sólo es necesario el empleo de muy pequeñas cantidades para obtener un mejoramiento sustancial en las propiedades de los nanocompuestos, donde la exfoliación y la pérdida de ordenamiento en la estructura de la arcilla es un indicador de éxito en los nanocompuestos polímero/arcilla. Por otro lado, es de resaltar que los NCH con menos del 10% en peso de MMT pueden ser moldeado por inyección bajo las mismas condiciones que el nylon 6 virgen, mientras que con más del 10% en peso de MMT presentan dificultad en el moldeo debido a su alta viscosidad.

3.1.1.2 Nanocompuestos nylon 6/arcilla mediante el método de polimerización in situ en húmedo.

Comúnmente, el método utilizado para la síntesis de nylon 6 se basa en una polimerización acuosa de ϵ -caprolactama a altas temperaturas. El motivo por el cual Okada y colaboradores usaran 12-Mt seca fue que se tenía como meta extender el método de síntesis hasta moldeo por inyección reactiva base-catalizador, donde la velocidad de polimerización aniónica -la cual puede llevarse a cabo completamente libre de agua- es 10^7 veces más grande que la llevada a cabo en una polimerización utilizando ácido como catalizador [Kohan, 1973], y permite el moldeo de partes específicas.

No obstante, aún cuando la polimerización aniónica se realizó arriba del punto de fusión del nylon 6, no siempre se alcanzó una exfoliación completa. En la preparación de NCH por este método, la velocidad media debe ser controlada por la difusión de una molécula gigante de silicato. Así, en 1987 Okada y colaboradores comenzaron a trabajar sobre polimerización acuosa (Kawasumi, 1989). El tiempo y costos consumidos en el secado de 12-Mt se volvieron así innecesarios. De esta manera, se obtuvo una masa filtrada pero hidratada de 12-Mt y se mezcló con ϵ -caprolactama, teniendo lugar posteriormente la polimerización de la ϵ -caprolactama. Mientras que para la polimerización en seco en la síntesis de los nanocompuestos se necesitaban más de 60 horas para llevarse a cabo, el método en húmedo sólo necesita alrededor de 11 a 13 horas y las propiedades mecánicas de los materiales obtenidos fueron las mismas que para el material obtenido por el método de polimerización en seco. Desde entonces, este procedimiento se volvió un método de preparación estándar.

Las propiedades mecánicas de 3 de los NCH obtenidos por polimerización *in situ* en húmedo se presentan en la Tabla II y se comparan con los valores correspondientes al nylon 6 virgen. De los datos reportados se observa que adicionando pequeñas cantidades de arcilla se mejora la resistencia tensil, el módulo y, en particular, la temperatura de distorsión al calor (HDT). Estas propiedades alcanzaron un mejor balance o punto de equilibrio utilizando un 5 % en peso de arcilla. Si el contenido de arcilla se incrementa al 8 % en peso, las mejoras observadas no son significativas. El coeficiente anisotrópico de expansión térmica reportado en la Tabla II indica la anisotropía en la orientación de las moléculas.

Tabla II. *Propiedades mecánicas de NCHs obtenidos por el método de polimerización in situ en húmedo.*

Propiedad	Observación	Unidad	NCH1	NCH2	NCH3	Nylon 6
Contenido de MMT		% en peso	1.5	3.9	6.8	-----
Resistencia tensil	23°C	MPa	76.4	97.2	93.6	68.6
	120°C		29.7	32.3	31.4	26.6
Elongación	23°C	%	>100	7.30	2.5	>100
	120°C		>100	>100	51.6	>100
Módulo tensil	23°C	GPa	1.43	1.87	2.11	1.11
	120°C		0.32	0.61	0.72	0.19
Resistencia a la flexión	23°C	MPa	107	143	122	89.3
	120°C		23.8	32.7	37.4	12.5
Módulo de flexión	23°C	GPa	2.99	4.34	5.32	1.94
	120°C		0.75	1.16	1.87	0.29
Impacto Charpy (sin muesca)		kJ · m ⁻²	102	52.5	16.8	>150
HDT		°C	118	152	153	65
Coeficiente de expansión térmico	Dirección de flujo	cm · °C ⁻¹		6.3x10 ⁻⁵		11.7x10 ⁻⁵
	Dirección perpendicular			13.1x10 ⁻⁵		11.8x10 ⁻⁵

Respecto a propiedades estéticas, la apariencia de un NCH es muy diferente de la apariencia del nylon 6 virgen. Por ejemplo, los NCH1 y NCH2 presentan mayor transparencia, suavidad y brillo que el nylon 6 virgen. Contrariamente, el NCH15 (no reportado en la Tabla II, con contenido de MMT del 13.0% en peso) presenta superficies ásperas y son completamente opacas.

En general, los NCH obtenidos presentan un cambio, continuo pero gradual, desde la intercalación hasta la exfoliación en la medida que disminuye el contenido de MMT en los

mismos. Asimismo, la dispersión de los silicatos también sufre un cambio continuo y gradual, desde el estado muy ordenado hasta el estado aleatorio con la disminución de MMT.

3.1.2 Intercalación del polímero en una solución.

La intercalación del polímero en una solución es un proceso en dos etapas en el cual el polímero se intercambia con un solvente apropiado, previamente intercalado (Ver Figura 18). Así, en una primera etapa las placas de silicato se embeben en un solvente adecuado, mientras que el polímero se disuelve separadamente en el mismo solvente. En una segunda etapa, ambas soluciones/dispersiones se mezclan y finalmente se extrae el solvente. El intercambio espontáneo de solvente por polímero requiere una variación negativa en la energía libre de Gibbs, lo cual se logra con la disminución de entropía. La disminución de entropía se atribuye al confinamiento del polímero y a la correspondiente compensación provocada por un aumento de desorción de una multitud de moléculas de solvente intercalado.

El inconveniente de este método es precisamente, el requerimiento de un solvente adecuado. De hecho, se ha mostrado que la intercalación solo ocurre para ciertos pares de polímero/solvente o monómero/solvente. Así, la aplicación de este método a nivel industrial es poco viable, especialmente por los altos costos que alcanza el proceso asociado con el costo de los solventes, su confinamiento y el impacto ambiental [Zanetti, 2000].

Por otro lado, y en lo que a propiedades de los compuestos se refiere, éstas son menores a las obtenidas por el método de polimerización *in situ* ya que sólo se logra una intercalación parcial de las cadenas poliméricas en las galerías de las nanoarcillas.

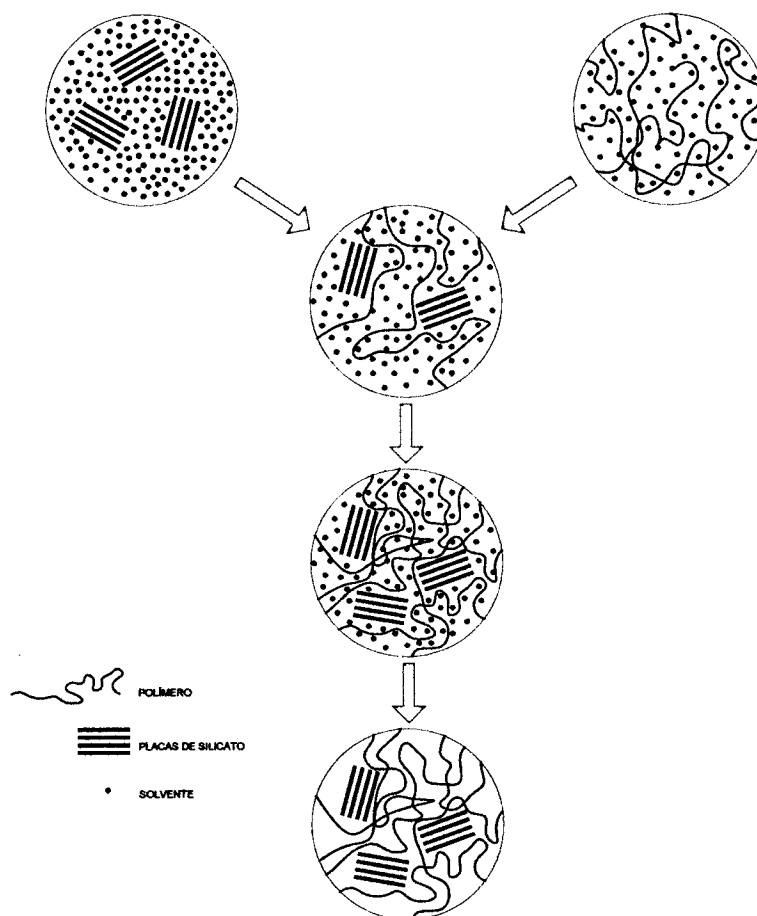


Figura 18. Representación esquemática de compuestos polímero/silicatos obtenido por intercalación de una solución.

Aranda reportó la primera preparación de nanocompuestos por este método al intercalar poli(óxido de etileno) (PEO) en Na^+ -MMT usando diferentes solventes polares incluyendo agua, metanol, acetonitrilo y sus mezclas (1:1) [Aranda, 1992]. Los resultados de su investigación ponen de manifiesto que al emplear este método de preparación de compuestos poliméricos, tanto la naturaleza de los solventes como la polaridad del medio son factores críticos para la inserción de los polímeros entre las placas de silicatos. Así por ejemplo, la alta polaridad del agua promueve el hinchamiento de la Na^+ -MMT, mientras que el metanol es totalmente inadecuado para la síntesis de PEO de alto peso molecular. Por su parte, mediante el empleo de mezclas de agua/metanol es posible la síntesis de compuestos intercalados si bien muchas veces se observa resquebrajamiento de los productos así obtenidos.

Por su parte, Zhong y Wang estudiaron la exfoliación de nanoarcillas en solventes orgánicos como xileno y tolueno, exponiendo las soluciones de arcilla, con una concentración de arcilla variable de 1 a 10% en peso, a un tratamiento con ultrasonido durante varias horas (Zhong, 2003). En la medida que las capas de nanoarcillas se exfolian, lo cual fue fehacientemente corroborado por TEM y difracción de rayos X, las soluciones se tornaron transparentes y extremadamente viscosas. Por otro lado, estos autores observaron que solventes como el THF conducen a la formación de soluciones no exfoliadas de nanoarcillas, lo cual pudo ser evidenciado por la formación de soluciones turbias de baja viscosidad. Si bien los resultados obtenidos revelan la importancia del solvente en la exfoliación de la arcilla, la información obtenida no se aplicó a la obtención de compósitos termoplásticos.

Asimismo, otros autores reportan haber aplicado esta técnica para la preparación de nanocompuestos con otros polímeros. Jeon aplicó esta técnica en la preparación de nanocompuestos a base de copolímeros de nitrilo y de polietileno, disueltos en una mezcla de xileno y acetonitrilo y usando MMT modificada [Jeon, 1998]. Por su parte, Sur preparó nanocompuestos a base de polisulfona/organoarcilla mediante la aplicación de mezclas a base de diferentes solventes [Sur, 2001]. En otro reporte, Magaraphan reporta la obtención de nanocompuestos de poliimida/MMT utilizando N-metil-2-pirrolidona como solvente [Magaraphan, 2001]. Una característica distintiva en todos los trabajos mencionados anteriormente, es que mediante esta técnica se obtienen nanocompuestos con muy bajo grado de intercalación del polímero en las arcillas y poca exfoliación de las placas, permaneciendo las arcillas en forma de tactoides.

Cabe mencionar que si bien existen reportados un número considerable de estudios sobre la síntesis de compuestos poliméricos mediante la aplicación de esta técnica, no se encontraron reportes de trabajos acerca de la preparación de nanocompuestos nylon 6/arcilla mediante la técnica de intercalación del polímero en una solución.

3.1.3 Intercalación directa del polímero fundido.

Este método fue implementado por primera vez por Vaia [Vaia, 1993], reactivando el interés en nanocompuestos polímero/arcilla. En años recientes este método se ha convertido en el principal para la fabricación de nanocompuestos polímero/arcilla, debido a que es simple, económico y amigable para el medio ambiente [Nguyen, 2006], ya que la intercalación directa de polímero fundido es un método que no requiere de solvente.

Este método de preparación de nanocompuestos se basa fundamentalmente en templar una mezcla de polímero/silicatos arriba de la temperatura de transición vítrea, ya sea en estado estático o bajo condiciones de flujo permitiendo que las cadenas de polímero se expanden desde la masa fundida dentro de las galerías de los silicatos para formar compuestos intercalados o delaminados, de acuerdo al grado de penetración (Figura 19). A fin de promover un mayor grado de intercalación se utilizan generalmente silicatos modificados.

Sin embargo, el factor que determina el tipo de compuestos obtenidos está relacionado con factores termodinámicos tales como la entropía [Zanetti, 2000]. En este caso, la disminución en la entropía debido al confinamiento del polímero en el nanocompósito intercalado no es compensado por un incremento en la desorción de moléculas de solventes, como ocurría en el proceso en solución. Giannelis y colaboradores [Giannelis, 1995] sugieren que un proceso espontáneo puede interpretarse postulando que una ganancia en la entropía se debe a una mayor energía conformacional de las cadenas alifáticas de los cationes alquilamonio, como consecuencia de un incremento en el tamaño de las galerías causadas por la inserción de polímero. Esta ganancia en entropía debido a la energía conformacional, compensa la pérdida debido al confinamiento del polímero permitiendo que el proceso sea isoentrópico.

Por otro lado, se hace necesario un cambio negativo de la entalpía como consecuencia de un aumento en la energía de interacción entre el polímero y las capas de silicatos. Esta condición se alcanza mediante el establecimiento de fuerzas débiles tales como fuerzas de Van der Waals, puente de hidrógeno o dipolo-dipolo. Sin embargo, la entalpía asociada al establecimiento de estos enlaces es muy pequeña y se requeriría de muchos enlaces para

provocar una variación sustancial en dicha propiedad termodinámica. Así, si la variación no es suficiente predomina la delaminación de los silicatos, resultando en una ganancia tanto de entropía debido al desorden como una ganancia en la entalpía debido a un aumento en el área de contacto entre el polímero y los silicatos dado por un mayor número de interacciones.

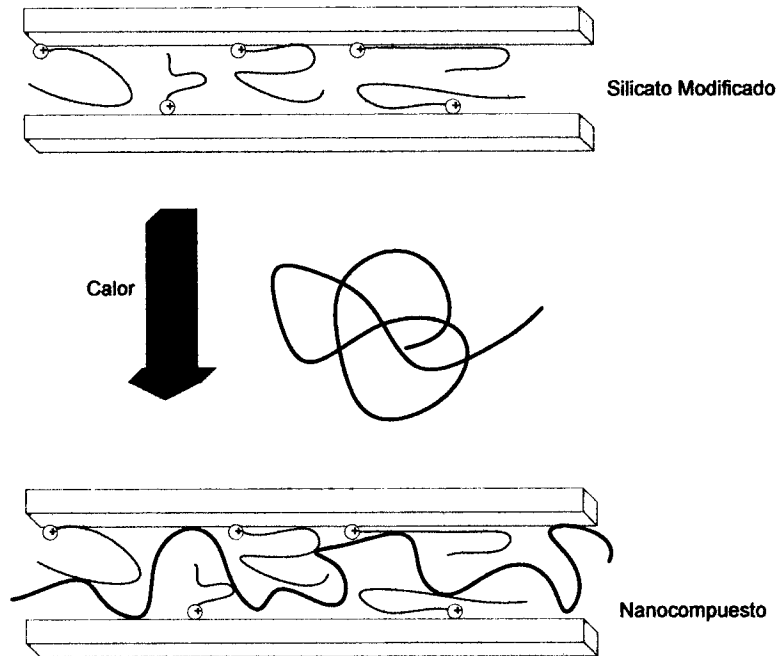


Figura 19.- Representación esquemática de nanocompuesto polímero/silicato obtenido por intercalación directa en fundido.

Ahora bien, la intercalación directa del polímero fundido requiere del uso de un equipo de mezclado como el extrusor para el fundido del polímero y el mezclado con la arcilla. Debido a la combinación entre **condiciones de proceso** (esfuerzos de corte) y buena afinidad polímero/organoarcilla, dada por la **modificación de la arcilla**, la extrusión por doble husillo da a los compósitos propiedades comparables a aquellos producidos por técnicas *in situ* [Cho, 2001]. Las ventajas de formar nanocompósitos por proceso en fundido son así completamente atractivas.

Diversos estudios han demostrado que las *condiciones del proceso* en fundido juegan un papel clave para lograr altos niveles de exfoliación.

Entre estos estudios puede mencionarse el realizado por Dennis [Dennis, 2001] quien indica que para facilitar la exfoliación y dispersión de las placas de silicatos se requiere de un balance óptimo entre el tiempo de residencia y el nivel de corte, además de la elección adecuada de una organoarcilla, lo cual es crítico.

En lo que se refiere específicamente a la producción de nanocompuestos de arcilla/nylon 6 (NCH), Maxfield de Allied Signal (ahora Honeywell) obtuvo un nanocompuesto por medio del mezclado de arcilla y nylon 6 con esfuerzos de corte arriba de 10 s^{-1} [Maxfield, 1993]. Las propiedades del compuesto así obtenido se presentan en la Tabla III, donde puede observarse que las mejoras obtenidas, en comparación con las propiedades del nylon 6 virgen, son muy pequeñas. Estos resultados fueron atribuidos a la ausencia de exfoliación debido a las condiciones de proceso empleadas.

Tabla III. *Propiedades Mecánicas del NCH obtenido por Maxfield.*

Propiedad	Unidad	NCH	Nylon 6
Contenido de arcilla		2.95	-
Modificador orgánico		Dibencilamina	-
Resistencia tensil	MPa	80	66
Elongación	%	44	26
Módulo de tensión	GPa	3.37	2.41
HDT	°C	72	55

Por su parte, Liu aplicó el método de intercalación en fundido para preparar nanocompuestos de nylon 6 con octadecilamonio-MMT, usando un extrusor de doble husillo a 30 rpm e incrementando la temperatura desde 180 °C en la zona de alimentación hasta 220°C en el dado, con concentraciones variables de arcilla [Liu, 1999], ésto con la finalidad de investigar los efectos de la concentración de arcilla y las condiciones de procesamiento en la dispersión de la arcilla sobre la estructura y propiedades de nanocompuestos PA6/arcilla.

Resultados de análisis por XRD y TEM indicaron que luego de la intercalación en fundido, la intensidad de los picos de difracción correspondientes a la órgano-arcilla se reducen considerablemente y además, aparece un nuevo pico el cual corresponde al NCH no exfoliado. Sin embargo, si se trabaja a concentraciones de arcilla menores al 10% en peso, este nuevo pico característico del NCH no exfoliado desaparece, lo cual da cuenta de que las capas de silicato fueron exfoliadas y dispersas en la matriz de nylon 6. Más aún, el tamaño de las placas de silicato presentaron una reducción considerable en su tamaño, de 40-70 μm en su estado original, a 20-50 μm luego del proceso de mezclado en fundido.

En lo que se refiere al efecto del contenido de arcilla sobre las propiedades mecánicas, se encontró que a una carga de arcilla del 4.2% en peso, el esfuerzo de corte se incrementó de 68.2 a 91.3 MPa, el módulo tensil se incrementó de 3.0 a 4.1 GPa y la temperatura de distorsión al calor aumentó de 62°C a 112°C, superiores todas ellas a las obtenidas por Allied Signal. Sin embargo, la resistencia tensil y la temperatura de deflexión bajo carga fueron inferiores a las obtenidas mediante el método de polimerización *in situ*. El alto efecto de reforzamiento implica una fuerte interacción entre la matriz y la interfase de la arcilla, así como una dispersión uniforme de las capas de silicato en la matriz de nylon 6.

En lo que respecta a condiciones de proceso, la temperatura de procesamiento de los nanocompuestos de PA6/arcilla fue un poco alta, lo que pudiera generar alguna degradación en las modificaciones orgánicas. Sin embargo, los autores no analizan este efecto como así tampoco su repercusión sobre la estructura final y las propiedades de los nanocompuestos.

Kato por su parte, obtuvo NCH completamente exfoliados; tanto por métodos de polimerización, como por el método de mezclado en fundido; usando un extrusor de doble husillo, bajo condiciones óptimas de presión y esfuerzo de corte [Kato, 1999]. La exfoliación de la arcilla fue comprobada tanto por WAXD como por TEM, lo que permitió que el nanocompuesto obtenido presentara propiedades sustancialmente superiores (ver Tabla IV) a aquellas reportadas por Maxfield, aún con contenidos muy bajos de arcilla (concentraciones muy por debajo de las empleadas por Liu).

Tabla IV. *Propiedades Mecánicas de NCH obtenidos por Kato.*

Propiedad	Observación	Unidad	NCH	NCH	Nylon 6
Contenido de arcilla			1.8	1.6	-
Modificador orgánico			C18-amina	-	-
Método de preparación			Composición en seco	Composición en húmedo	Polímero
Resistencia tensil	23°C	MPa	82	82	69
Módulo tensil	23°C	GPa	1.41	1.38	1.1
HDT		°C	135	102	75

Así, se puede decir que la producción de NCH por el método de mezclado en fundido fue exitoso 13 años después de haberse desarrollado su producción por métodos de polimerización.

Por su parte, la adecuada *selección y modificación de las nanoarcillas* juega un rol importante tanto en la exfoliación de la misma como en las propiedades finales de desempeño de los nanocompósitos obtenidos. Diferentes estudios prueban que una prudente elección del ión que modifica las arcillas permite superar la desfavorable pérdida de entropía conformacional

asociada con la intercalación de cadenas poliméricas poco polares en las capas de la arcilla, lo que ocasiona una disminución en el confinamiento del polímero dentro de las galerías.

Una prueba de ello son los estudios realizados por Sing y colaboradores en Triton Systems Inc. [Sing, 2000], quienes empleando la técnica de mezclado en fundido y MMT modificada con tetrafenilfosfonio y obtuvieron NCH con incrementos importantes en las propiedades mecánicas (Ver Tabla V), como consecuencia de la exfoliación de las arcillas utilizadas. Si bien se logró la completa exfoliación de la arcilla, la desventaja en este caso es que el reactivo utilizado es muy caro.

Tabla V. Propiedades mecánicas de los NCH obtenidos por Sing.

Propiedad	Unidad	NCH	Nylon 6
Contenido de arcilla		4.0	-
Modificador orgánico		Tetrafenilfosfonio	-
Resistencia tensil	MPa	107	69
Módulo tensil	GPa	2.1	1.1
HDT	°C	145	65

Con el objetivo de bajar costos en la producción de NCH por este método, Hasegawa mezcló MMT sin modificación alguna, nylon 6 y agua en un extrusor de doble husillo para intentar obtener un compósito exfoliado [Hasegawa, 2003]. Sin embargo, la HDT del nanocompuesto así obtenido se encontró 30°C por debajo de los obtenidos por el método de mezclado sin agua, mientras que la resistencia y módulo fueron similares, razón por lo cual hace que este método no sea exitoso para la producción de NCH, en comparación con el reportado por Sing.

Por otra parte, Gilman reportó la preparación de nanocompuestos de poliamida 6 con MMT modificada con cationes trialquilimidazolio. Análisis por XRD y TEM mostraron una estructura exfoliada para los nanocompuestos obtenidos [Gilman, 2002].

Por su parte, Fornes reporta un estudio muy completo sobre el efecto de la modificación de mortmorillonita (Na^+ -MMT) sobre la dispersión y distribución de la nanoarcilla sobre las propiedades finales de nanocompuestos poliméricos (NCH) base nylon 6/MMT [Fornes, 2002]. En su estudio utilizó diferentes tipos de compuestos hidrocarbonados que presentan intercambio iónico con la Na^+ -MMT, y presentan características diferentes tanto en el número de carbonos y número de colas (C), como en la estructura química de los grupos funcionales. En la Figura 20 se muestran las estructuras de los diferentes compuestos utilizados donde, M, H y HE representan a los sustituyentes metilo, hidrógeno e hidroxietilo, mientras que C* (contiene predominantemente cadenas con 12 C (48%)), T (cadenas de aproximadamente 18 C (65%)); R (cadenas con 22 C (45 %)) y HT (cadenas hidrogenadas). Asimismo, se presentan en la Figura 21 los efectos principales estudiados por Fornes: número de colas alquílicas, tipo de grupo funcional, relación de miliequivalente de cada compuesto utilizado para la modificación, tipo de amina, saturación de enlaces en las cadenas alquílicas y longitud de cola alquílica.

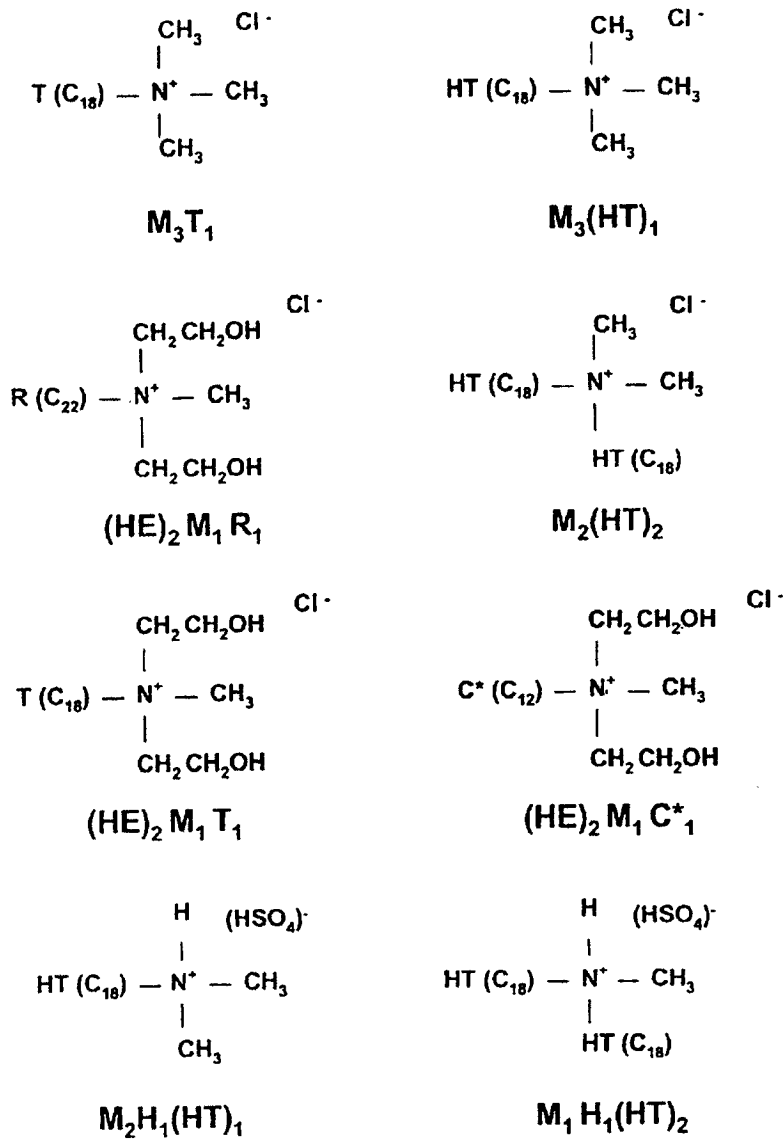


Figura 20.- Estructura molecular y nomenclatura de las sales amina usadas para la modificación orgánica de Na⁺-MMT por intercambio iónico.

Efecto	Organoarcillas		
Número de colas alquílicas	$M_3(HT)_1$	vs.	$M_2(HT)_2-95$
	$M_2H_1(HT)_1$	vs.	$M_1H_1(HT)_2$
Hidroxietilo vs. metilo	M_3T_1	vs.	$(HE)_2M_1T_1$
Relación de miliequivalente	$M_2(HT)_2-95$	vs.	$M_2(HT)_2-125$
Cuaternaria vs. terciaria	$M_3(HT)_1$	vs.	$M_2H_1(HT)_1$
	$M_2(HT)_2-95$	vs.	$M_1H_1(HT)_2$
Saturación	M_3T_1	vs.	$M_3(HT)_1$
Longitud de cola alquílica			$(HE)_2M_1C^*_1$
			$(HE)_2M_1T_1$
			$(HE)_2M_1R_1$

Figura 21.- Organoarcillas usadas para evaluar el efecto de las variaciones estructurales de los cationes amina sobre la morfología y propiedades de los nanocompósitos.

La obtención de los nanocompuestos se realizó mediante la técnica de mezclado en fundido utilizando un extrusor de doble tornillo co-rotatorio a una temperatura de barril de 240 °C y una velocidad de husillos de 280 rpm para incrementar el esfuerzo de corte.

Respecto a la evaluación de la MMT modificada mediante XRD, los resultados evidencian que tanto la longitud de cadena de los iones amonio como el tamaño de los sustituyentes en los mismos, provoca un incremento en el espaciamiento basal, dado por el desplazamiento de la banda característica de la Na^+ -MMT ($2\theta = 9$) hacia ángulos menores, $2\theta = 5$ y 3 , lo cual indica que las galerías de la MMT se expanden ante la necesidad de intercalar mayor cantidad de

material entre las mismas. Asimismo, se observó un incremento en el espaciamiento basal al aumentar el peso molecular del catión.

Para evaluar el efecto de la estructura física de la MMT modificada sobre las propiedades mecánicas de los nanocompuestos Nylon 6/MMT de alto peso molecular, estos autores relacionaron el espaciamiento basal de la MMT modificada con los diferentes compuestos hidrocarbonados tanto con el módulo como con el esfuerzo a la cadencia, observándose que al incrementar el espaciamiento basal en la MMT ambas propiedades disminuyen ligeramente. La disminución en el esfuerzo a la cadencia sugiere una disminución en la fuerza interfacial (nylon 6/MMT) y por ende una pobre exfoliación, comportamiento contrario a lo reportado por Reichert y colaboradores (Reichert, 2000). Un incremento en el espacio basal, causado por el incremento en el número de carbonos (4 hasta 12) del grupo alquílico, provoca un aumento en el módulo tensil y un nanocompuesto altamente exfoliado. Es importante considerar también que la exfoliación no sólo se promueve con el número de carbonos en las cadenas alquílicas del compuesto surfactante, sino que también depende de factores termodinámicos como interacciones entre polímero-MMT, polímero-surfactante y MMT-MMT.

Por otro lado, al comparar el número de grupos alquílicos ($M_3(HT)_1$ y $M_2(HT)_{2-95}$) en una amina cuaternaria, se observó que el nanocompuesto $M_3(HT)_1$ no presenta evidencia de reflexiones características de la MMT, lo cual sugiere una alta exfoliación, mientras que para el compuesto $M_2(HT)_{2-95}$ (2 grupos alquílicos) presenta una banda aproximada $2Q = 2.15^\circ$ correspondiente a un espaciamiento basal de 41 \AA , lo que indica la presencia de tactoides. Esto trae como consecuencia que el nanocompuesto $M_3(HT)_1$ presente un nivel más alto de reforzamiento.

Al comparar compuestos con una amina terciaria con una y dos colas ($M_2H_1(HT)_1$ y $M_1H_1(HT)_2$), el comportamiento es similar a los resultados observados para compuestos con amina cuaternaria.

En base a lo anterior, se puede concluir que las arcillas modificadas con aminas de un grupo alquílico (cola) incrementan la exfoliación de placas de la MMT. Si se tiene en cuenta que el

nylon 6 es relativamente polar con un alto grado de enlaces de hidrógeno, esto permite que la poliamida presente una relativa afinidad a la superficie polar de las placas de silicato en la MMT. Así, un surfactante alifático con mayor número de colas limitará el acceso de los segmentos de nylon 6 a la superficie del silicato.

Por otro lado, respecto a la influencia de los grupos sustituyentes en el ión amonio (metilo e hidroxietilo) sobre la exfoliación de los NCH, ponen de manifiesto que la diferencia en la exfoliación de ambos compuestos repercute sobre la evaluación del desempeño mecánico, debido a la cantidad deseable de interacciones entre la poliamida-silicato. Así por ejemplo, los grupo -OH preferentemente residen en la superficie del silicato en forma plana (como consecuencia de la interacción que presenta con el oxígeno de la MMT), reduciendo el número de contactos poliamida-arcilla, lo cual reduce el nivel de exfoliación.

Respecto al efecto del exceso de agente surfactante (modificante) en la MMT, se observó que éste no presenta ninguna ventaja para la dispersión de placas de la MMT.

Con respecto al efecto de la longitud del compuesto hidrocarbonato (cola) enlazado al ión amonio utilizado para modificar la MMT, se observó que aún incrementando el número de carbonos de 12 a 22, permite la obtención de NCH con alta exfoliación y las propiedades mecánicas muestran tendencias similares con lo cual se deduce que la longitud de cadena del agente modificador de la MMT no presenta ningún efecto significativo en la morfología y las propiedades de desempeño de los NCH base nylon 6.

Asimismo, al comparar NCHs base nylon 6 con alto (HMW) y bajo peso molecular (LMW), con dos diferentes tipos de arcillas modificadas, el grado de exfoliación varía ya que el NCH de HMW presenta mayor viscosidad y por ende, el tiempo de exfoliación es más corto, mientras que para el NCH de LMW el tiempo es más largo pudiendo ocurrir un proceso de degradación. Así, el nylon 6 HMW presenta mayor eficiencia para exfoliar MMT modificada durante el proceso de mezclado en fundido que el nylon 6 LMW.

3.1.4 Tecnología de solución en gel.

Consiste de una cristalización directa de la arcilla por tratamiento hidrotérmico de un gel que contiene compuestos orgánicos y organometálicos, incluyendo al polímero. Como precursor para la arcilla se utiliza solución de sílica, solución de hidróxido de magnesio y fluoruro de litio. Si bien los pocos reportes existentes sobre el empleo de este método sugieren que la técnica de solución en gel tiene el potencial de promover una alta dispersión de las capas de silicato en procesos de un solo paso, sin necesidad de la presencia de iones [Zanetti, 2000], no se ha encontrado en la bibliografía reportes que describan la síntesis de nanocompuestos base arcilla.

3.2 Síntesis de nanocompuestos nylon 6/arcilla utilizando diferentes tipos de arcillas.

Todo lo reportado hasta el momento contemplaba la formación u obtención de nanocompuestos poliméricos base arcilla (NCH), usando particularmente MMT como arcilla. En este apartado se describirán NCH hechos con otros tipos de arcillas tales como fluoromica sintética, saponita y hectorita, con contenidos de arcilla de $\approx 2-8\%$ en peso por el método de polimerización *in situ* [Usuki, 1995]. En todos los casos, las láminas de silicato fueron uniformemente dispersadas en los NCHs a nivel molecular. El espesor de las capas de silicato fue de 1 nm en todos los nanocompósitos pero el ancho de los mismos varió dependiendo del tipo de arcilla. En el caso de los nanocompósitos a base de MMT y mica sintética, éste fue de 100 nm y en los compósitos a base de saponita y hectorita fue de 50 nm, ambas determinaciones fueron hechas a partir de análisis de TEM.

Para cualquier arcilla el efecto de reforzamiento se saturó con un contenido del 5% en peso. Las propiedades mecánicas de los NCHs con 5% en peso de diferentes arcillas se muestran en la Tabla VI. De los datos reportados en la tabla se puede observar que el efecto de reforzamiento es de la siguiente manera: MMT > mica > saponita > hectorita.

Tabla VI. *Propiedades mecánicas de NCHs empleando diferentes arcillas base.*

Propiedad	Unidad	NCH/MMT	NCHM/mica	NCHP/saponita	NCHH/hectorita	Nylon 6	
Resistencia tensil	23°C	MPa	97.2	93.1	84.7	89.5	68.6
	120°C		32.3	30.2	29.0	26.4	26.6
Elongación	23°C	%	7.3	7.2	>100	>100	>100
Módulo tensil	23°C	GPa	1.87	2.02	1.59	1.65	1.11
	120°C		0.61	0.52	0.29	0.29	0.19
HDT		°C	152	145	107	93	65
Calor de fusión		J · g ⁻¹	61.1	57.2	51.5	48.4	70.9

En todos los casos, y basado en resultados de titulación, se considera que el grupo terminal amonio $-NH_3^+$ del nylon 6 es enlazado al silicato, mientras que el grupo terminal $-COOH$ permanece libre. Asimismo, se ha podido calcular que aproximadamente 20000 moléculas de nylon pueden ser enlazadas al silicato, y el silicato trabaja como un entrecruzante, como se muestra en la Figura 22, donde la fuerza del enlace iónico entre el silicato y el grupo terminal amonio es importante.

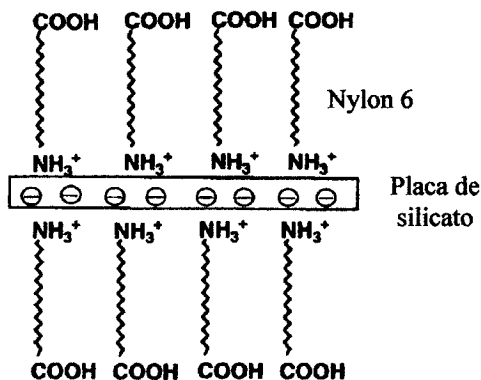


Figura 22. *Entrecruzamiento de moléculas de nylon por un silicato.*

Teniendo en cuenta estos resultados y a fin de comprender las diferencias en las propiedades mecánicas de estos nanocompuestos, se analizó la afinidad interfacial entre las diferentes arcillas y el nylon 6 mediante estudios de RMN del nitrógeno al final de la cadena del nylon 6. Dado que la concentración de grupos nitrógeno terminales en el nylon 6 es extremadamente bajo, se realizaron estudios comparativos con compuestos modelos tales como glicina ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$) y hexameten-diamina ($\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$) (HMDA). En la Tabla VII se muestran los desplazamientos químicos de ^{15}N para las arcillas a base glicina y de la HMDA.

Tabla VII. *Desplazamientos químicos del ^{15}N de los compuestos modelos.*

Componentes	Desplazamiento químico* (ppm)		
$\text{ClNH}_3^+\text{CH}_2\text{COOH}$	15.6		Grande
Montmorillonita- $\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COOH}$	11.2	} Parcialmente ionizado	↑ δ^+ del átomo de nitrógeno
Mica- $\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COOH}$	9.4		
Saponita- $\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COOH}$	8.4		
Hectorita $\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COOH}$	8.3		
HMDA	7.0	Neutral	Pequeño

* ppm relativo a $^{15}\text{NH}_4\text{NO}_3$

Se observa que los desplazamientos químicos de los 4 tipos de arcillas a base glicina caen en valores intermedios a los valores del cloruro de glicina (compuesto altamente polar) y los de HMDA (neutro). En la medida que los desplazamientos químicos se mueven hacia campos más bajos, la densidad electrónica decrece, polarizando positivamente al nitrógeno (δ^+). Se piensa que si δ^+ del nitrógeno es alta, se establecerán entonces enlaces iónicos más fuertes con las cargas negativas de las capas de silicato de la arcilla.

Así, en el caso del nitrógeno de la montmorillonita, éste posee la mayor δ^+ , correspondiente a un desplazamiento de 11.2 ppm. En los restantes casos la δ^+ decrece en el siguiente orden: mica sintética > saponita > hectorita, con lo que se puede inferir que la arcilla montmorillonita se enlaza más fuertemente al nylon 6.

IV. Áreas de Oportunidad

En lo que respecta a las nuevas áreas de oportunidad de los nanocompósitos base arcilla pudieran destacarse por un lado, la búsqueda de nuevos métodos escalables, de bajo costo y sostenibles que faciliten la implementación industrial de los nanocompósitos ya que los costos, aparentemente altos, de los materiales de alta tecnología pueden redundar en ahorros en vida útil, desempeño o consumo de resina base.

Asimismo, dado las características que imparten a los nanocompósitos los métodos de obtención a partir de solución en gel e intercalación del polímero en una solución, se propone poder extender estos métodos a la síntesis de nanocompósitos base nylon.

Por otro lado, las acciones más relevantes en la línea de nanocompósitos debieran dirigirse hacia la obtención de nuevos materiales poliméricos con propiedades específicas. En este caso debe hacerse una consideración especial, sobre todo teniendo en cuenta los altos costos de materia prima y la necesidad de mejorar la diversificación y la competitividad de los productos plásticos. Con esto en mente, se propone el desarrollado de materiales con cargas micrométricas y nanométricas, para aplicaciones nuevas y atractivas posibilidades que puedan generar -y mejorar- no solo las propiedades de los polímeros base sino también solucionar problemas referentes al sector salud, aeronáutico, industria militar, entre otros.

En el caso de la industria automotriz, pudiera centrarse el desarrollo en nuevos productos a través del proceso de composición. Los esfuerzos se centran en los nanocompuestos de nylon

para el moldeoado por inyección y en los nanocompuestos de alta viscosidad para el moldeoado por presión de líquidos.

Asimismo, pudiera pensarse en las siguientes aplicaciones:

- Resinas para moldeo, en particular; componentes automotrices que requieran propiedades de alta dureza.
- Uso en películas delgadas, especialmente para película de empaque en alimentos.
- Aplicación a hules que requieran desempeño de barrera como por ejemplo, mangueras en la industria automotriz.
- Uso en resinas para electrodomésticos que requieran resistencia a la flama.

V. Conclusiones y Recomendaciones

De acuerdo a la revisión bibliográfica realizada y la discusión de resultados llevada a cabo por los diferentes autores se puede concluir lo siguiente:

- Se han desarrollado una gran variedad de nanocompuestos base poliamidas, en especial base nylon, las cuales presentan aplicaciones prácticas.
- Es posible la obtención de nanocompuestos base arcilla con un alto desempeño y mejoramiento en sus propiedades, a partir de muy bajos contenidos de arcilla (menores al 5% en peso).
- El alto desempeño en los nanocompuestos base arcilla depende fundamentalmente de la dispersión homogénea de la nanoarcilla en la matriz polimérica y de la interacción entre ambas fases (nanoarcilla/matriz polimérica).
- A fin de lograr una mayor interacción entre la nanoarcilla y la matriz polimérica se hace necesaria la modificación química de la nanoarcilla a fin de volverla más órgano-fílica.
- El modificante debe reunir los siguientes requisitos:
 - Poseer un ión amonio en uno de sus extremos para que pueda interactuar con la arcilla a través de uniones de tipo iónico.

- Poseer un grupo ácido (-COOH) en su otro extremo, de tal suerte que pueda iniciar la polimerización de la ϵ -caprolactama.
 - Poseer una polaridad intermedia que permita a la ϵ -caprolactama intercalarse entre las capas de silicato.
- Si bien existen reportados varios métodos para la obtención de nanocompuestos base arcilla, los más relevantes, dada la más eficiente dispersión de la arcilla, son: polimerización *in situ* y mezclado en fundido, cada uno de ellos con ventajas y desventajas.
- En el caso de los métodos de intercalación del polímero por polimerización *in situ*, las propiedades de desempeño alcanzadas en los nanocompuestos obtenidos son superiores a las obtenidas por cualquier otro método. Sin embargo, el mayor inconveniente en este tipo de método es la necesidad de usar un solvente, lo cual los convierte en no muy viables de aplicación en producciones a nivel industrial especialmente por los altos costos de remoción de solventes, su enajenación y el impacto negativo que provocan en el ambiente donde además, el nivel de intercalación depende en gran medida del tipo de solvente utilizado. Por otro lado, los tiempos requeridos para la obtención de los nanocompuestos es relativamente largo (12 a 24 horas).
- Respecto a la técnica de intercalación en fundido, las propiedades mecánicas alcanzadas por los nanocompuestos son superiores a aquellas del material virgen sin embargo, no logran superar las obtenidas por polimerización *in situ*. Los inconvenientes de éste método estriban fundamentalmente, en la dependencia con las condiciones de proceso y en la necesidad de una muy buena interacción entre el polímero y la arcilla.

La principal recomendación que surge del análisis hecho en el presente trabajo, se basa en una mayor profundización, entre la industria y la academia, acerca del mecanismo de reforzamiento ya que hasta el momento no existe un claro entendimiento del mismo. Una mayor profundización en el tema permitiría probablemente, la creación de nuevos materiales con propiedades específicas y/o muy superiores a los materiales ya existentes en el mercado abriendo así el abanico de aplicaciones de los nanocompuestos poliméricos.

VI. Referencias Bibliográficas

Anton, A.; Baird, B.R.; "Polyamides Fibers" in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, H.-J. Arpe, ed., Wiley, New York, 2002 (online version), (1996).

Aranda, P.; Ruiz-Hitzky, E.; *Chem. Mater.*, **4**, 1395, (1992).

Cho, J.W. ; Paul, D.R. ; *Polymer.*, **42**(3), pp. 1083-1094, (2001).

Dennis, H.R.; Hunter, D.L.; Chang, D.; Kim, S.; White, J.L.; Cho, J.W.; Paul, D.R.; *Polymer*, **42** (23), pp. 9513-22, (2001).

Domínguez, J.M.; Schifter, I.; "*Las arcillas: el barro noble*", Fondo de Cultura Económica, (1995).

Fornes, T. D.; Paul, D.R.; *Polímeros: Ciencia e Tecnología*, **13**(4), pp. 212-217, (2003).

Fornes, T.D.; Yoon, P.J.; Hunter, D.L.; Keskkula, H.; Paul, D.D.; *Polymer*, **43**, 5915, (2002).

Fujiwara, S.; Sakamoto, T.; *Chem. Abstr.*, **86**, 141002, (1997).

Giannelis, E.P.; Burnside, S.D.; *Chem. Mater.*, **7**, 1596, (1995).

Gilman, J.W.; Awad, W.H.; Davis, R.D.; Shields, J.; Harris, R.H.; Davis, C.; Morgan, A.B.; Sutto, T.E.; Callahan, J.; Trulove, P.C.; DeLong, H.C.; *Chem. Mater.*, **14**, 3776, (2002).

Hasegawa, N.; Okamoto, H.; Kato, M.; Usuki, A.; Sato, N.; *Polymer*, **44**, 2933, (2003).

Hashimoto, K.; *Prog. Polym. Sci.*, **25**, 1411, (2000).

IMPI; www.plastico.com.mx

- Jeon, G.; Jung, T.; Lee, W.; Hudson, D.; *Polym. Bull.*, **41**, 107, (1998).
- Kato, M.; Okamoto, H.; Hasegawa, N.; Usuki, A.; Sato, N.; *Proc. 6th Japan Int. SAMPE*, 693, (1999).
- Kawasumi, M.; Kohzaki, M.; Kojima, Y.; Okada, A.; Kamigaito, O.; *Chem. Abstr.*, **110**, 115983, (1989).
- Kohan, M.I.; "Nylon Plastics", John Wiley & Sons, New York, (1973).
- Liu, L.M.; Qi, Z.N.; Zhu, X.G.; *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 1133, (1999).
- Liu, T.; Tjiu, W.C.; He, C.; Na, S.S.; Chung, T.S.; *Polym. Int.*, **53**, 392, (2004).
- López, A.S.; Sifuentes, P.; Kim, K.J.; *Tecnol. Ciencia Ed. (IMIQ)*, **19**, 1, pp. 30-35, (2004).
- Magaraphan, R.; Lilayuthalert, W.; Sirivat, A.; Schwank, J.W.; *Compos. Sci. Technol.*, **61**, 1253, (2001).
- Massersmith, P. B.; Giannelis, E. P.; *Chem. Mater.*, **10**, 3769, (1998).
- Maxfield M., Eur. Patent N° 598836 (1997).
- Maxfield, M.; Shacklett, L.W.; Baughman, R.H.; Christiani, B.R.; *Chem. Abstr.*, **119**, 272839, (1993).
- Nguyen, Q.T.; Baird, D.G.; *Adv. Polym. Technol.*, **25**, 4, pp. 270-285, (2006).
- Okada, A.; Usuki, A.; *Macromol. Mater. Eng.*, 291, **12**, pp. 1449-1476 (2006).
- Okamoto, H.; Kato, M.; Hasegawa, N.; Usuki, A.; Sato, N.; U. S. Patent N° 6472460, (2002).

Reichert, P.; Nitz, H.; Klinke, S.; Bransch, R.; Thomann, R.; Mulhaupt, R.; *Macromol. Mater. Eng.*, 275:8-17 (2000).

Reimschuessel, H. K.; *J. Polym. Sci. Macromol. Rev.*, 12, 65 (1977).

Rigail, E.F.; *Publicación ASEPLAS*, Ecuador, 2, (2006).

Sebenda, J.; “Lactams”; Chap. 6 in *Comprehensive Chemical Kinetics*, Vol. 15, C. H. Bamford and C. F. H. Tipper, eds., Elsevier, New York, (1976).

Sebenda, J.; “Anionic Ring-Opening Polymerization: Lactams”, Chap. 35 in *Comprehensive Polymer Science*, Vol. 3; G. C. Eastmond, A. Ledwith, S. Russo, and P. Sigwalt, eds., Pergamon Press, London, (1989).

Sebenda, J.; *Prog. Polym. Sci.*, 6, 123, (1978).

Sekiguchi, H.; “Lactams and Cyclic Imides”, Chap. 12 in *Ring-Opening Polymerization*, Vol. 2, K. J. Ivin and T. Saegusa, eds., Elsevier, London, (1984).

Singh, A.; Haghghat, R.; U.S. Patent N° 6057035, (2000).

Sur, G.S. ; Sun, H.L.; Lyu, S.G.; Mark, J.E.; *Polymer*, 42, 9783, (2001).

Tecnirama, Plásticos Universales (2006).

Usuki, A.; Koiwai, A.; Kojima, Y.; Kawasumi, M.; Okada, A.; Kurauchi, T.; Kamigaito, O.; *J. Appl. Polym. Sci.*, 55, 119 (1995).

Usuki, A.; Kojima, Y.; Kawasumi, M.; Okada, A.; Kurauchi, T.; Kamigaito, O.; *J. Mater. Res.*, 8, 1179, (1993).

Utracki, L.A.; “*Clay-Containing Polymeric Nanocomposites*”, Rapra Tech. Ltd., London, (2004).

Vaia, R.A.; Ishii, H.; Giannelis, E.P.; *Chem. Mater.*, **5**, 1694, (1993).

Zanetti, M; Lomakin, S.; Camino, G.; *Macromol. Mater. Eng.*, **279**, pp. 1-9, (2000).

Zhong, Y.; Wang, S. Q. J, *Rheol.*, **47**(2), 483, (2003).

Zimmerman, J.; “Polyamides,” pp. 315–381 in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2nd ed., Vol. 11, H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, and G. Menges, eds., Wiley-Interscience, New York (1988).

INDICE DE FIGURAS

Figura		Página
1.	<i>Relevancia de las poliamidas en los materiales poliméricos</i>	5
2.	<i>Tetraedro compuesto por un átomo central de silicio y cuatro átomos de oxígeno</i>	15
3.	<i>Estructura de los silicatos</i>	16
4.	<i>Anillo de seis tetraedros</i>	17
5.	<i>Lámina de tetraedros</i>	17
6.	<i>Hoja de octaedros</i>	18
7.	<i>Lámina tetraédrica-octaédrica</i>	18
8.	<i>Lámina tetraédrica-octaédrica-tetraédrica</i>	19
9.	<i>Estructura idealizada de la montmorillonita mostrando arreglo de láminas tipo 2:1(2 capas de silicato y un núcleo metálico)</i>	22
10.	<i>Estructura de nanoarcilla modificada (complejo órgano-arcilloso)</i>	25
11.	<i>Esquema de los diferentes tipos de estructuras presentes en los nanocompuestos</i>	26
12.	<i>Formación de nanocompuestos de nylon 6 mediante polimerización in situ (Proceso Toyota)</i>	29
13.	<i>Espaciamiento basal vs. número de carbonos del aminoácido</i>	30
14.	<i>Esquema representativo para la preparación de NCH y NCC, de acuerdo a lo reportado por Usuki y colaboradores (Usuki, 1993)</i>	31
15.	<i>Concentración de grupos terminales en NCH</i>	33
16.	<i>Mn del nanocompuesto nylon 6/arcilla vs. R= relación nylon/12-Mt</i>	33
17.	<i>Der., patrones de difracción de rayos X para NCH 15, 30 y 50. Izq., imágenes de NCH5 por a)TEM y b)SEM.</i>	34
18.	<i>Representación esquemática de compuestos polímero/silicatos obtenido por intercalación de una solución</i>	39
19.	<i>Representación esquemática de nanocompuesto polímero/silicato obtenido por intercalación directa en fundido</i>	42
20.	<i>Estructura molecular y nomenclatura de las sales amina usadas para la modificación orgánica de Na⁺-MMT por intercambio iónico</i>	48

Figura		Página
	<i>Organoarcillas usadas para evaluar el efecto de las variaciones</i>	
21.	<i>estructurales de los cationes amina sobre la morfología y propiedades de los nanocompósitos</i>	49
22.	<i>Entrecruzamiento de moléculas de nylon por un silicato</i>	53

INDICE DE TABLAS

Tabla		Página
I.	<i>Análisis de NCHs obtenidos por Usuki y colaboradores mediante polimerización in situ</i>	32
II.	<i>Propiedades mecánicas de NCHs obtenidos por el método de polimerización in situ en húmedo</i>	37
III.	<i>Propiedades Mecánicas del NCH obtenido por Maxfield</i>	43
IV.	<i>Propiedades Mecánicas de NCH obtenidos por Kato</i>	45
V.	<i>Propiedades mecánicas de los NCH obtenidos por Sing</i>	46
VI.	<i>Propiedades mecánicas de NCHs empleando diferentes arcillas base</i>	53
VII.	<i>Desplazamientos químicos del ¹⁵N de los compuestos modelos</i>	54

INDICE DE ESQUEMAS

Esquema		Página
1.	<i>Reacción de polimerización para la síntesis de nylon 6,6</i>	6
2.	<i>Reacción de polimerización por apertura de anillo para la síntesis de nylon 6</i>	6
3.	<i>Mecanismo propuesto para la polimerización hidrolítica del nylon 6, empleando agua como sistema de iniciación</i>	11
4.	<i>Mecanismo propuesto para la polimerización hidrolítica del nylon 6, empleando bases fuertes como sistema de iniciación</i>	12

NOMENCLATURA

12-Mt (Montmorillonita modificada con ácido 12-aminododecanoico)

AA (α,ω -amino ácidos)

ADA (ácido 12-aminododecanoico)

AHA (ácido 6-aminohexanoico)

AUA (11-aminoundecanoico)

CL (ϵ -caprolactama)

HDT (Temperatura de distorsión al calor)

HMDA (Hexametilén-diamina)

HMW (Alto peso molecular)

LMW (Bajo peso molecular)

MMT (Montmorillonita)

Mn (Peso molecular promedio en número)

Na⁺-MMT (Montmorillonita sódica)

NCC (Nylon 6/Clay Composite)

NCH (Nylon 6/Clay Hybrid)

O (Lámina de tipo octaédrica)

PCN (Polymer Clay Nanocomposites)

PEO (poli (óxido de etileno))

PLS (Polymer Layered Silicate)

RMN (Resonancia magnética nuclear)

T (Lámina de tipo tetraédrica)

TEM (Microscopía Electrónica de Transmisión)

THF (Tetrahidrofurano)

WAXD (Difracción de Rayos X de ángulo amplio, “Wide-Angle X-ray Diffraction”)

WOS (Thomson’s Web of Science)

XRD (Difracción de rayos X, “X-Ray Diffraction”)