

## TESIS CON CARACTER ABIERTO

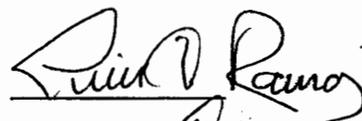
PROGRAMA: MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

---

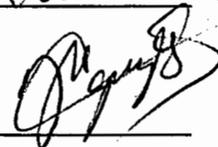
AUTOR: EDGAR NAZAREO CABRERA ALVAREZ FIRMA \_\_\_\_\_

TITULO: Síntesis de Nanocompuestos a Base de Poliamida 6,12 y PA 6:12 con Nanoarcillas Mediante Polimerización Aniónica In Situ en Lotes y Extrusión Reactiva.

ASESORES: Dr. Luis Francisco Ramos de Valle FIRMA



Dr. Francisco J. Rodríguez González FIRMA



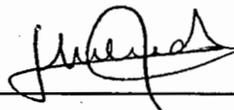
El Centro de Investigación en Química Aplicada clasifica el presente documento de tesis como ABIERTO.

Un documento clasificado como Abierto se expone en los estantes del Centro de Información para su consulta. Dicho documento no puede ser copiado en ninguna modalidad sin autorización por escrito del Titular del Centro de Información o del Director General del CIQA.

Saltillo, Coahuila, a 31 de agosto de 2010



Sello de la Institución



Dr. Juan Méndez Nonell  
Director General del CIQA



**CENTRO DE INVESTIGACION  
EN QUIMICA APLICADA**

**TESIS**

**SÍNTESIS DE NANOCOMPUESTOS A BASE DE PA6, PA12 Y  
COPOLÍMEROS DE PA6:12 CON NANOARCILLAS MEDIANTE  
POLIMERIZACIÓN ANIÓNICA *IN SITU* EN LOTES Y EXTRUSIÓN  
REACTIVA**

Que presenta:

**I.Q.I EDGAR NAZAREO CABRERA ÁLVAREZ**

Para obtener el grado de:

**MAESTRO EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS**

Asesores:

Dr. Luis Francisco Ramos de Valle

Dr. Francisco J. Rodríguez González



*Saltillo, Coahuila*

01 OCT 2010

*Agosto 2010*

**RECIBIDO**

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA**  
**Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros**

*TESIS*

**Síntesis de Nanocompuestos a Base de Poliamida 6,12 y PA 6:12 con Nanoarcillas  
Mediante Polimerización Aniónica In Situ en Lotes y Extrusión Reactiva**

*Presentada por:*

**EDGAR NAZAREO CABRERA ALVAREZ**

*Para obtener el grado de:*

**MAESTRO EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS**

*Asesorado por:*

**Dr. Luis Francisco Ramos de Valle**  
**Dr. Francisco J. Rodríguez González**

**SINODALES**



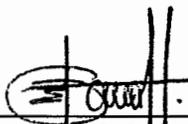
---

**Dr. Oliverio S. Rodríguez Fernández**  
**Presidente**



---

**Dr. Saúl Sánchez Valdes**  
**Secretario**



---

**Dra. Esmeralda M. Saucedo Salazar**  
**Vocal**

## **DECLARACIÓN**

Declaro que la información contenida en la Parte Experimental así como en la Parte de Resultados y Discusiones de este documento y que forman parte de las actividades de investigación y desarrollo realizadas durante el período que se me asignó para llevar a cabo mi trabajo de tesis, será propiedad del Centro de Investigación en Química Aplicada.

Saltillo, Coahuila a 31 de agosto de 2010



EDGAR NAZAREO CABRERA ALVAREZ

Nombre y Firma

## AGRADECIMIENTOS

Antes que nada agradezco a Dios por permitirme siempre lograr mis objetivos y por guiarme siempre por el camino y el lugar correcto. “El conocimiento cada vez más me afirma tu existencia”.

A mis padres Nicolás Cabrera y Medarda Álvarez por la educación que me brindaron, por los valores que me enseñaron y por sus consejos los cuales siempre me han ayudado a salir adelante.

A mis hermanos Jorge y Erick por su apoyo y enseñanza que directa o indirectamente me han brindado.

A Cristina por su amor y apoyo incondicional, gracias por estar siempre a mi lado en las buenas y en las malas, me diste el motor de mi vida, mi princesa hermosa Valeria Giselle.

A mis asesores el Dr. Luis Francisco Ramos de Valle y el Dr. Francisco J. Rodríguez González por su apoyo, sus conocimientos, y su tiempo invertido en la realización de este trabajo.

A mis Sinodales: Dr. Oliverio S. Rodríguez Fernández, Dr. Saúl Sánchez Valdés y la Dra. Esmeralda M. Saucedo Salazar por sus comentarios y correcciones que enriquecieron este trabajo.

Al Centro de Investigación en Química Aplicada, por la oportunidad de desarrollarme profesionalmente en la realización de mi trabajo de tesis. En especial gracias al **Laboratorio de Caracterización Química**, integrado por: M.C Saucedo Morales José Luis, T.L.Q. Sánchez Adame Marcelina, L.C.Q. Espinosa Muñoz J. Alejandro, M.C. Rangel Ramírez Rosario, M.P. Sánchez Molina José Ángel, L.C.Q. Ramos Ramírez Sandra Luz, M.C. José Javier Borjas Ramos y M.C. Ochoa Córdoba Anabel, por su colaboración en mi trabajo de laboratorio. Del departamento de **Procesos de Transformación de Plásticos**, agradezco al Tec. Zendejo Rodríguez Juan Francisco y Jesús Rodríguez por su apoyo en el proceso de extrusión reactiva. Del departamento de **Síntesis de Polímeros** agradezco a la Dra. Odilia Pérez Camacho y los técnicos Maricela García Zamora y Víctor Eduardo Comparán Padilla por su apoyo en el entrenamiento para realizar síntesis en condiciones anhidras. Del Laboratorio central agradezco a M.C. Silvia Solís Rosales, L.C.Q. Ma. Guadalupe Méndez, Silvia Torres, Teresa Rodríguez y Josefina Zamora por su apoyo en la caracterización de los compuestos. Agradezco el apoyo en la búsqueda bibliográfica a Patricia del Carmen Siller Flores, Daniel Alejandro Alvarado Medrano y Brunilda Segui.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por el apoyo económico con la beca número **228726**

## ÍNDICE

<b>1. RESUMEN.....</b>	<b>8</b>
<b>2. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>10</b>
<b>3. ANTECEDENTES.....</b>	<b>12</b>
<b>3.1 Generalidades de poliamidas.....</b>	<b>12</b>
<b>3.2 Propiedades de PA6, PA12 y PA6-12.....</b>	<b>14</b>
<b>3.3 Polimerización aniónica de las lactamas.....</b>	<b>18</b>
<b>3.4 Copolimerización de CL con LL.....</b>	<b>22</b>
<b>3.5 Generalidades en nanocompuestos.....</b>	<b>23</b>
<b>3.6 Arcilla montmorillonita como reforzamiento.....</b>	<b>25</b>
<b>3.7 Nanocompuestos de poliamidas y arcilla.....</b>	<b>27</b>
<b>3.7.1 Método en solución.....</b>	<b>27</b>
<b>3.7.2 Método de mezclado en fundido.....</b>	<b>27</b>
<b>3.7.3 Método de polimerización in situ.....</b>	<b>27</b>
<b>3.8 Nanocompuestos de PA6/Arcilla mediante extrusión reactiva.....</b>	<b>29</b>
<b>4. HIPOTESIS.....</b>	<b>32</b>
<b>5. OBJETIVO GENERAL.....</b>	<b>33</b>
<b>5.1 Objetivos específicas.....</b>	<b>33</b>

5.2 Metas .....	33
<b>6. DESARROLLO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>34</b>
6.1 Material y equipo.....	34
6.2 Esquema general de la experimentación.....	34
6.3 Procedimiento para la obtención de nanocompuestos mediante polimerización en lotes.....	35
6.4 Procedimiento para la obtención de nanocompuestos mediante extrusión reactiva .....	36
6.5 Caracterización de compuestos .....	40
6.5.1 Tiempo medio de residencia.....	40
6.5.2 Grado de conversión.....	41
6.5.3 Cromatografía de exclusión por tamaño (SEC o GPC).....	41
6.5.4 Difracción de Rayos X.....	42
6.5.5 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	42
6.5.6 Análisis Termogravimétrico (TGA) .....	43
6.5.7 Microscopía electrónica de barrido y transmisión (STEM).....	43
<b>7. ANALISIS DE RESULTADOS .....</b>	<b>44</b>
7.1 Nanocompuestos obtenidos por polimerización en lotes.....	44
7.1.1 Conversión y peso molecular .....	44

<i>7.1.2 Estructura y transiciones térmicas.....</i>	<i>48</i>
<i>7.1.3 Dispersión y/o exfoliación de arcillas.....</i>	<i>53</i>
<i>7.1.4 Estabilidad térmica.....</i>	<i>62</i>
<i>7.2 Extrusión reactiva de PA6.....</i>	<i>66</i>
<i>7.2.1 Efecto de la velocidad de alimentación sobre el tiempo medio de residencia, peso molecular y conversión.....</i>	<i>66</i>
<i>7.2.2 Efecto de la velocidad de giro del husillo sobre la conversión y Mw.....</i>	<i>68</i>
<i>7.3 Extrusión reactiva de nanocompuestos de PA6/NaMMT.....</i>	<i>70</i>
<i>7.3.1 Conversión y peso molecular.....</i>	<i>70</i>
<i>7.3.2 Transiciones térmicas.....</i>	<i>72</i>
<i>7.3.3 Estabilidad térmica.....</i>	<i>73</i>
<i>7.3.4 Dispersión y/o exfoliación de arcilla.....</i>	<i>74</i>
<i>8. CONCLUSIONES.....</i>	<i>78</i>
<i>9. TRABAJOS FUTUROS.....</i>	<i>80</i>
<i>10. BIBLIOGRAFÍA.....</i>	<i>81</i>

**ABREVIATURAS**

PA6	Poliamida 6 ó Nylon 6
PA12	Poliamida 12 ó Nylon 12
PA6-12	Copolímero de poliamida 6:12 ó Nylon 6:12
NaMMT	Montmorillonita de sodio
Cloisite 30B	NaMMT modificada con N-metil ácido graso, bis-2-hidroxi-etil amonio cuaternario
CL	$\epsilon$ -Caprolactama
LL	$\omega$ -Lauro lactama
CLNa	Caprolactamato sodio
CLMgBr	Bromuro de caprolactama magnesio
ACL	N-acetil caprolactama
PCN	Nanocompuestos poliméricos con arcilla
GPC	Cromatografía de exclusión por tamaño
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
TGA	Análisis termogravimétrico
DRX	Difracción de Rayos X
STEM	Microscopia electrónica de transmisión
PA6-6	Poliamida 6,6 o Nylon 6,6
PA	Poliamidas

## ABREVIATURAS

PET	Polietilen Tereftalato
PBT	Polibutilen Tereftalato
PS	Poliestireno
T <sub>c</sub>	Temperatura de cristalización
T <sub>g</sub>	Temperatura de transición vítrea
T <sub>m</sub>	Temperatura de fusión
HDT	Temperatura de flexión bajo carga
CIC	Capacidad de intercambio catiónico
TSE	Extrusor doble husillo
M <sub>w</sub>	Peso molecular en peso de un polímero
T <sub>p</sub>	Tiempo de polimerización
ΔH <sub>f</sub>	Entalpía de fusión
Kg	Kilogramo
Hrs	Horas
°C	Grados Celsius
S	Segundos
g	Gramos
P.M	Peso molecular

## ABREVIATURAS

P.F	Punto de Fusión
mm	Milímetros
ml	Mililitros
Min	Minutos
μl	Microlitros
Å	Angstrom
nm	Nanómetros
μm	Micrómetros
MA	Miliamperio
Kv	Kilovolts
mg	Miligramo
J	Joule
d	Distancia

## 1. RESUMEN

En este trabajo se estudió la síntesis de nanocompuestos a base de poliamida 6 (PA6), poliamida 12 (PA12) y copolímeros de poliamida 6-12 (PA6-12) con dos tipos de nanoarcilla: montmorillonita de sodio (NaMMT) y montmorillonita organomodificada con N-metil ácido graso, bis-2-hidroxi amonio cuaternario (Cloisite 30B), siguiendo la técnica de polimerización aniónica *in situ*, mediante los procesos de polimerización en lotes y extrusión reactiva. Los nanocompuestos desarrollados fueron evaluados por técnicas de extracción soxhlet, GPC, DSC, TGA, DRX y STEM.

Mediante la técnica de polimerización en lotes se estudió el efecto de la concentración de laurólactama (LL) sobre la conversión, el peso molecular, la exfoliación de la arcilla y las propiedades térmicas de los nanocompuestos a base de PA6-12 con referencia a PA6 y PA12. En el caso de los copolímeros se observan grandes cambios a medida que se incrementa la concentración de LL sobre la conversión y sobre la exfoliación.

También se estudió el efecto del tipo de iniciador utilizado: caprolactamato de sodio (CLNa) y bromuro de caprolactama magnesio (CLMgBr). Se observó que en nanocompuestos a base de copolímeros el CLNa tiene mayor actividad catalítica, alcanzándose mayores conversiones, especialmente en copolímeros ricos en  $\epsilon$ -caprolactama (CL), aunque esto se ve afectado por el tipo de arcilla utilizada. También se observa que según sea el tipo de iniciador usado será la estructura del copolímero PA6-12 (al azar o en bloque) y esto afecta el grado de exfoliación de la arcilla. Mediante difracción de rayos X y STEM, se observó que el grado de exfoliación de la arcilla NaMMT en nanocompuestos obtenidos con CLNa como iniciador encuentra un máximo con la matriz de PA6 y disminuye en copolímeros PA6-12 ricos en LL hasta llegar a un mínimo con la matriz de PA12, sin embargo al utilizar CLMgBr como iniciador no se observa cambio en la exfoliación de la arcilla con la matriz de PA6 y PA6-12, pero también se encuentra un mínimo aparente con la matriz de PA12. Por otra parte al usar arcilla Cloisite 30B este comportamiento es diferente, ya que a mayor cantidad de LL en PA6:12, estos presentan mayor intercalación que con la matriz de PA6.

Mediante extrusión reactiva en un extrusor doble husillo corrotatorio con L/D 40:1 se obtuvieron nanocompuestos de PA6/montmorillonita. Con esta técnica se estudió el efecto de las variables de proceso como velocidad de alimentación de los materiales al extrusor y la velocidad de giro del husillo sobre el tiempo de residencia, la conversión, el peso molecular, y la dispersión de la nanoarcilla en la matriz polimérica. Se encontró que al aumentar el flujo de alimentación el tiempo medio de residencia disminuye y la conversión se mantiene constante aunque el peso molecular ( $M_w$ ) aumenta.

El grado de distribución de la arcilla aumenta a medida que aumentan los esfuerzos de corte mediante el aumento en la velocidad de giro del husillo, aunque el peso molecular disminuye. Se observó que la velocidad de alimentación también afecta la exfoliación de la arcilla en la matriz polimérica debido al control del tiempo de residencia.

## 2. INTRODUCCIÓN

El desarrollo de nanocompuestos mediante la tecnología de polimerización *in situ* fue establecido preliminarmente por Toyota, el cual consiste en la polimerización hidrolítica de la  $\epsilon$ -caprolactama intercalada en un complejo arcilloso de ácido 12-amino dodecanoico-montmorillonita para obtener al nanocompuesto PA6/arcilla.[1][2]. Los nanocompuestos poliméricos de arcillas (PCN, polymer clay nanocomposites) muestran una mejora significativa en sus propiedades, incluyendo una mejora en propiedades mecánicas, propiedades térmicas y barrera a líquidos, en comparación con el polímero sin partículas de reforzamiento o con partículas de reforzamiento a nivel micrométrico.[3]

Diferentes tipos de polímeros se han utilizado para la síntesis de PCN tales como PA6, policaprolactona y polipropileno entre otros, pero los copolímeros de PA6-12 aun no han sido estudiados para el desarrollo de nanocompuestos. Por otra parte la arcilla NaMMT es comúnmente usada como reforzamiento en el desarrollo de los nanocompuestos polares, pero las capas de NaMMT absorben agua y la presencia de cationes entre las capas de la arcilla limita la compatibilidad de los polímeros hidrófobos con la arcilla durante la síntesis de PCN. Para lograr una mejor compatibilidad entre la arcilla y la matriz polimérica, la arcilla es químicamente tratada con modificadores orgánicos. Así, los tres constituyentes básicos de PCN son: polímero, arcilla y modificador orgánico. Dependiendo de la técnica de síntesis y de los constituyentes de PCN dos tipos de nanocompositos son formados; PCN intercalados, en donde el polímero entra en el espaciamiento interlaminar de la arcilla manteniendo la estructura periódica de las placas de arcilla, y PCN exfoliados, en la cual las nanopartículas de arcilla se delaminan en la matriz polimérica, rompiendo la estructura periódica de las capas de arcilla.[3]

Una técnica utilizada para el desarrollo de nanocompuestos poliméricos es mediante extrusión reactiva, ya que el uso de un extrusor como reactor químico se conoce desde 1950 cuando Stober y Amos [4] patentaron un proceso de polimerización térmica de estireno utilizando como principal equipo un extrusor mono-husillo. Posteriormente, Illing reportó por primera vez el proceso de polimerización de PA6 por extrusión reactiva [5]. El desarrollo de la

tecnología del extrusor doble husillo permitió mejorar los procesos de extrusión reactiva y alcanzar mayores tiempos de residencia [6].

Kye y White[7] determinaron una configuración de husillos que les permitió obtener altas conversiones en la polimerización aniónica para la obtención de PA6 por extrusión reactiva. Posteriormente se desarrollaron algunos trabajos sobre nanocompuestos a base de PA6/nanoarcilla obtenidos mediante extrusión reactiva a través de polimerización aniónica *in situ* [8], y también sobre la elaboración de nanocompuestos a base de PA12/nanoarcilla [9], pero los nanocompuestos a base de copolímeros de PA6-12/nanoarcilla aun no han sido estudiados, por lo que en este trabajo se estudió la polimerización aniónica *in situ* de lactamas con NaMMT o Cloisite 30B para obtener nanocompuestos a base de PA6, PA12 y copolímeros de PA6-12.

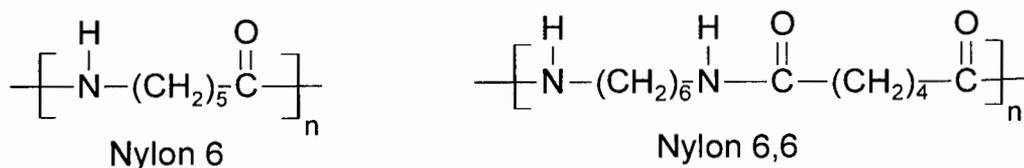
### 3. ANTECEDENTES.

#### 3.1 GENERALIDADES DE POLIAMIDAS.

Las poliamidas son sustancias sintéticas de cadena larga que poseen grupos amida (-CONH-) como parte integral de la cadena polimérica. Las poliamidas pueden obtenerse por reacciones de condensación [10] o por poliadición por apertura del anillo [11].

En 1929 el Dr. William H. Carothers trabajando para la empresa Dupont descubrió las poliamidas partiendo de hexametildiamina y ácido adípico, que al combinarse mediante una reacción de condensación formaron la poliamida 6,6 (PA6-6), llamada así por la presencia de seis átomos de carbono en cada uno de los compuestos utilizados como materia prima. Dicho producto fue desarrollado para utilizarse como fibra textil y en 1939 se comercializó bajo la marca "Nylon".

Por otra parte, en Estados Unidos en 1938 el químico P. Schlack consiguió sintetizar mediante la polimerización de  $\epsilon$ -caprolactama un material similar al obtenido por Carothers, y lo llamó poliamida 6 (PA6), por la presencia de 6 átomos de carbono del componente utilizado. En la Figura 1 se muestra la estructura de PA6 y PA6-6.



**Figura 1.** Estructura del PA6 y PA6-6.

A partir de los años 40's comienza el procesamiento de PA6 y PA6-6 por extrusión e inyección y comienza la producción de engranes y poleas, posteriormente aparecen en el mercado otros tipos de poliamidas como poliamida 6:10, poliamida 11, poliamida 6-12 (PA6-12) y poliamida 12. Mediante reacciones de condensación con componentes bifuncionales se puede obtener PA6-12 partiendo de hexametildiamina y ácido dodecanoico. En la Tabla 1 se muestra el desarrollo cronológico de poliamidas así como su inventor. [12]

**Tabla 1.** Desarrollo cronológico de las poliamidas.

AÑO	POLIAMIDA	INVENTOR
1907	Nylon 6 de bajo peso molecular	J. Von Braun
1929	Nylon 6-6, Nylon 11, Nylon 6-10, y Nylon 6-12	W. H. Carothers
1938	Nylon 6 de alto peso molecular	P. S. Schlack
1939	Nylon 6,6 comercial	Du Pont
1939	Nylon 6 /6,6	BASF
1941	Nylon 6 comercial	I. G. Farbenindustrie
1948	Nylon aromáticos	R. Hill y E. E. Walker
1960	Poli (parafenilen tereftalamida)	S. K. Kwolek
	Nylon 12	P. Lafont
	Nylon 6 En masa	Basf, Bayer, Monsanto
	Nylon 6,6 reforzado con fibra de vidrio	Fiberfil, ICI
1962	Poli (m-fenilen isoftalamida)	L. K. McCune
1965	Poliamida-imida	Amoco
1967	Nomex (fibra comercial MPD-I)	Du pont
1969	Nylon amorfo aromático	Dynamit Novel
	Extrusión reactiva de nylon 6	G. Illing
1970	Poli (p-Benzamida)	S. L. Kwolek
1972	Kevlar (fibra comercial PPD-T)	Du pont
1976	Nylon 6, 6 súper resistente	Du pont
1981	Poli éter-amida	ATO –Chimie
1983	Obtención de Nylon por RIM	Monsanto
1985	Desarrollo de síntesis de empaque de PPD-T	H. S. Yoon
1987	Nylon 4,6	DSM
1994	Extrusión reactiva de Nylon 6 por polimerización aniónica.	Kye and White

Actualmente las poliamidas se fabrican por polimerización hidrolítica y en polimerización aniónica, ambas técnicas de polimerización proceden mediante el mecanismo de adición.[13]

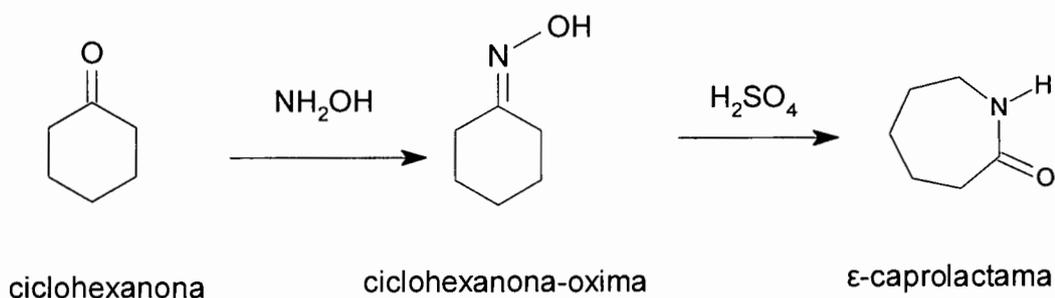
Las poliamidas pertenecen a la familia de los termoplásticos y pueden clasificarse de diferentes maneras dependiendo de:

- Polimerización: poliadición o policondensación
- Estructura química: cristalinas y amorfas
- Contenido de monómeros: homopolímeros y copolímeros
- Modificación: con cargas y con aditivos.

En nuestro trabajo estudiaremos nanocompuestos a base de PA6, PA12 y copolímeros PA6-12 con nanoarcillas, sintetizados mediante polimerización aniónica *in situ*, por lo que a continuación describimos los monómeros de los cuales partiremos, así como las propiedades de los polímeros.

### 3.2 PROPIEDADES DE PA6, PA12 y PA6-12.

La PA6 es el resultado de la polimerización de CL, la cual se obtiene a partir de la ciclohexanona-oxima en presencia de ácido, como se muestra en la Figura 2. Este material se presenta en copos de sólido blanco o líquido blanco con punto de fusión de 68-69°C, es soluble en agua, disolventes clorados, destilado de petróleo y ciclohexeno.



**Figura 2.** Mecanismo de obtención de CL.

La PA6 es uno de los materiales más populares entre las poliamidas, ésta ha alcanzado un amplio uso comercial por ser relativamente económica y por su desempeño mecánico [14]. La PA6 tiene una cristalinidad del 60%, se caracteriza por su excelente tenacidad, bajo

coeficiente de fricción y alta resistencia a la abrasión, sin embargo absorbe humedad lo cual altera sus propiedades. Otras características importantes son que tiene elevada rigidez y dureza, buena resistencia al impacto, gran capacidad de soportar cargas dinámicas, amortiguación de ruidos y vibraciones, resistencia a la abrasión y desgaste, buenas propiedades de deslizamiento, buena estabilidad a la deformación térmica, resistencia a solventes aromáticos e hidrocarburos en general.

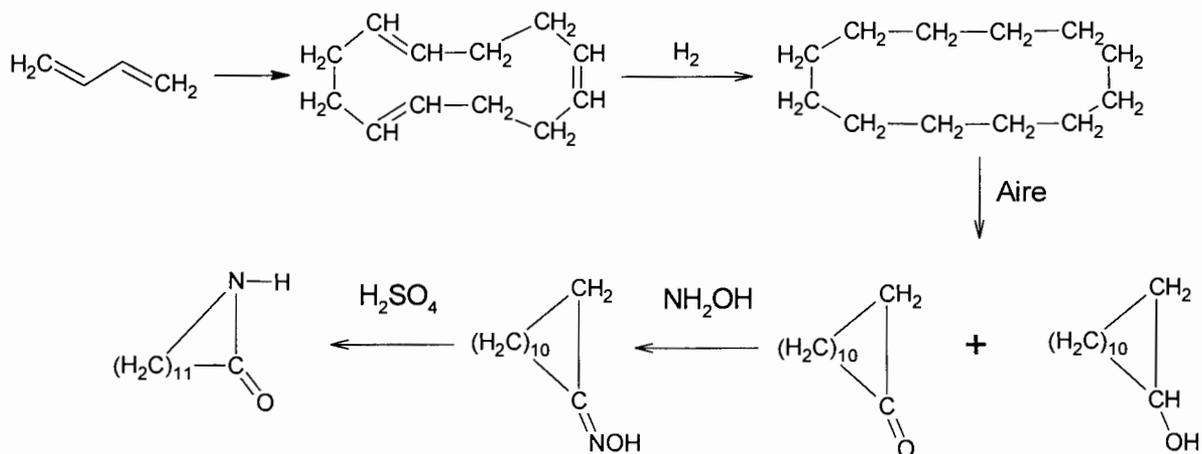
La densidad de la PA6 es de 1.12 a 1.14 g/cm<sup>3</sup>, absorbe entre 2.5-3.5% de humedad a 23 °C, lo cual ocasiona un cambio en las dimensiones de las piezas. Tiene una estructura cristalina en cuyas moléculas son polares, por lo que, no es permeable a gases y vapores inorgánicos, pero si es permeable a vapor de agua y líquidos polares. Aunque esta permeabilidad de los gases también depende del grado de cristalinidad que tenga en su estructura ya que a mayor porcentaje de material cristalino menor permeabilidad a cualquier gas tendrá. La humedad absorbida también puede actuar como plastificante modificando su resistencia al impacto, es decir a mayor contenido de humedad mayor resistencia al impacto y por lo tanto su módulo elástico disminuirá. Otra propiedad afectada debido al contenido de humedad en PA6 es la resistencia a la fricción la cual disminuye con el aumento de humedad en una pieza.

PA6 también es un buen aislante eléctrico aunque esta propiedad puede limitarse debido al contenido de humedad que puede absorber, aunque estando seco iguala el aislamiento mostrado por el PET y PBT. Por otro lado su baja resistividad superficial permite que las piezas fabricadas con PA6 no atraigan polvo manteniendo una apariencia limpia en una pieza. La temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>) de PA6 es de 60°C en muestras secas pero a medida que aumenta el contenido de humedad esta disminuye por el efecto de plastificación del agua, dando mayor movilidad a las cadenas poliméricas. La temperatura de fusión (T<sub>m</sub>) es de 220°C y su temperatura de reblandecimiento Vicat es muy alta entre 180 y 220 °C, mayor que el acetal, PET, PBT, y policarbonato.

La temperatura de deflexión bajo carga determinada a 18.5 Kg/cm<sup>2</sup> para la PA6, tiene un valor de 68°C aunque esta puede llegar a los 210°C en poliamidas reforzadas con fibra de vidrio. Estas propiedades térmicas hacen que estas poliamidas puedan utilizarse para tapa de radiadores, contactos eléctricos, soporte de tableros eléctricos y aplicaciones automotrices. La resistencia a la temperatura por periodos largos y continuos de PA6 es entre 82 y 121 °C.

La PA6 resiste satisfactoriamente el ataque de la mayoría de los agentes inorgánicos incluyendo amonio y dióxido de azufre, sustancias orgánicas como solventes, aceites, grasas, petróleo, benceno, ésteres y cetonas, pero no resiste los ácidos minerales y soluciones alcalinas de altas concentraciones. Los fenoles y cresoles disuelven a todas las poliamidas, aunque las soluciones acuosas diluidas de estas sustancias causan solo una leve degradación. La PA6 tiene gran aplicación en la industria automotriz, industria eléctrica, en válvulas, medidores, ruedas, poleas, monofilamentos y redes entre otras cosas. [13]

La PA12 se obtiene a partir de la polimerización de lauro lactama o dodecanolactama (LL). PA12 se polimerizó por primera vez a escala semicomercial en el año de 1963. El monómero es preparado partiendo del butadieno por reacciones en etapas. [15] En la primera etapa el butadieno es tratado con un catalizador Ziegler que conlleva al trímero cíclico, ciclododecano-1,5,9-trieno, éste al ser hidrogenado produce la ciclododecanol y ciclododecanona. Al tratar la mezcla del alcohol/acetona con hidroxilamina se obtiene la correspondiente oxima que al ser tratada por ácido sulfúrico forma la lauro lactama como se muestra en la Figura 3.



**Figura 3.** Mecanismo de obtención de LL.

La PA12 es una poliamida semicristalina que cuenta con alta tenacidad, resistencia a la tensión, y resistencia química como todas las poliamidas, pero se distingue por su elevada estabilidad dimensional y baja densidad ( $1.02 \text{ g/cm}^3$ ). Absorbe menor cantidad de agua que la PA 6 y el copolímero PA 6-12, lo que le permite un mejor comportamiento mecánico y eléctrico. Tiene alta tenacidad a bajas temperaturas y resistencia a la fisura por tensiones.

Su temperatura de fusión va desde 170 a 180 °C. [16] Su temperatura de transición vítrea es de 44.3°C aproximadamente y no varía con respecto a cargas que se le agreguen.[17] La temperatura deflexión bajo carga (HDT) es de 35 a 57 °C a 264 Psi.

Debido a la combinación de flexibilidad, resistencia al impacto en frío, resistencia a carburantes y lubricantes, es especialmente recomendable para la fabricación de tubería automotriz, recubrimiento de fibra óptica, cables telefónicos, perfiles, películas, sellos, conectores eléctricos, accesorios para baños y engranes.

El copolímero PA6-12 se obtiene a partir de la copolimerización aniónica de la CL con LL en presencia de un activador y un iniciador mediante mecanismo de adición pero también se obtiene por policondensación. PA6-12 es un polímero semicristalino, tienen menor absorción de agua que PA6, tiene una gran resistencia a la tracción, rigidez y mejor resistencia a la deformación por calor que la PA12 (HDT a 264 psi 58°C a 82°C). La temperatura de fusión es de entre 130 y 217 °C dependiendo de su composición.[16] Su temperatura de procesado puede ser de 232 a 287 °C.

Esta poliamida es recomendada para monofilamentos de cepillos dentales, por su flexibilidad, recuperación elástica y resistencia a la humedad, también se utiliza en folios o bolsas para embasado de embutidos, debido a su alta resistencia a la punción y baja permeabilidad al oxígeno.

PA6-6 y PA6 comprenden más del 90% de las poliamidas en el mercado, solo pequeñas cantidades de poliamida 6-9, 6-10, 6-12, 11, 12, 12-12 y 4-6 son producidas como materiales especiales, estos tipos de poliamidas con mayor número de grupos metileno que PA6 y PA6-6 tienen mayor resistencia a la humedad, mayor estabilidad dimensional y mejores propiedades eléctricas, pero el grado de cristalinidad, la temperatura de fusión y las propiedades mecánicas son más bajas respecto a las de PA6, especialmente las poliamidas sintetizadas por la dimerización de ácidos grasos que se utilizan en pegamentos tipo hot-melt y como agentes de entrecruzamiento para resinas epóxicas. La aplicación de las poliamidas se enfoca en la producción de fibras, películas para empaque, monofilamentos para cuerdas e hilos para uso industrial y en la pesca, mangueras y tubos para uso automotriz, recubrimiento para metales, engranes y poleas entre muchas otras aplicaciones. [18]

### 3.3 POLIMERIZACIÓN ANIÓNICA DE LACTAMAS.

Las lactamas (amidas cíclicas) reaccionan en presencia de agua, ácidos y bases para fabricar poliamidas. Cuando la polimerización se realiza en presencia de agua es llamada polimerización hidrolítica, cuando se utiliza un ácido se llama polimerización catiónica y cuando la reacción se realiza con una base fuerte se le llama polimerización aniónica. La iniciación aniónica es practicada especialmente en moldes para producir directamente una pieza moldeada en un solo paso partiendo del monómero. La iniciación catiónica no es usada debido a que la conversión y el peso molecular obtenido en los polímeros son considerablemente bajos. La polimerización hidrolítica es usada industrialmente en un proceso continuo o discontinuo.

La polimerización aniónica de lactamas (CL o LL), ocurre por la apertura del anillo de las mismas por el uso de bases fuertes como catalizadores tales como los metales alcalinos, hidruros metálicos y compuestos organometálicos, los cuales inician la polimerización de una lactama mediante la formación del anión lactama,[19] por ejemplo la iniciación de  $\epsilon$ -caprolactama con derivados metálicos como hidruros como se muestra en la Figura 4.

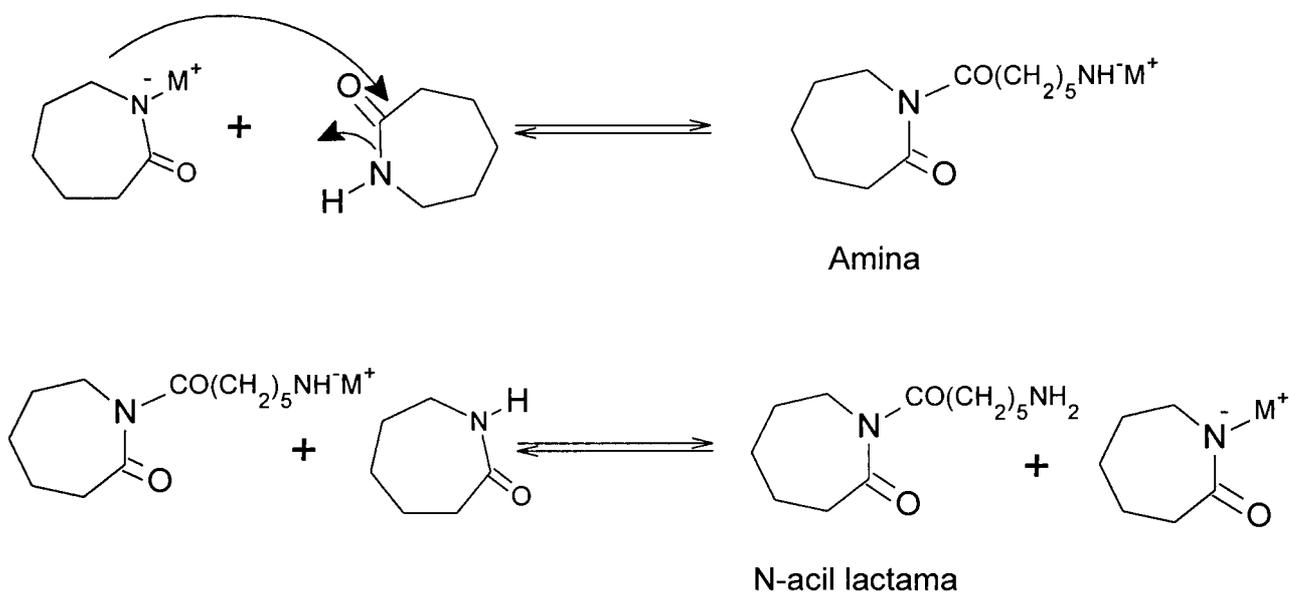


**Figura 4.** Formación del anión lactama.

Hay ventajas y desventajas con la elección de un tipo de base. El uso de las bases más débiles, producen una menor concentración del anión lactama. El uso de un metal alcalino o un Hidruro metálico da como resultado una alta concentración del anión lactama, pero existen reacciones colaterales, que pueden contaminar el producto con aminas y con agua que destruyen la reactividad y multiplicación de las especies. El uso de la mayoría de las bases, contaminan el sistema con el conjugado de ácido (BH), proveniente de la base, esto también destruye especies reactivas. El método preferido de iniciación, consiste en preformar y purificar el anión lactama, seguido por la adición al sistema de reacción. En un segundo paso

en el proceso de iniciación, el anión lactama reacciona con el monómero, por la apertura del anillo haciendo una trans-amidación para formar el principal anión amina. El anión de las aminas primarias es altamente reactivo y rápidamente sustrae un protón del monómero para formar el dímero imida y regenerar el anión lactama como se muestra en la Figura 5.

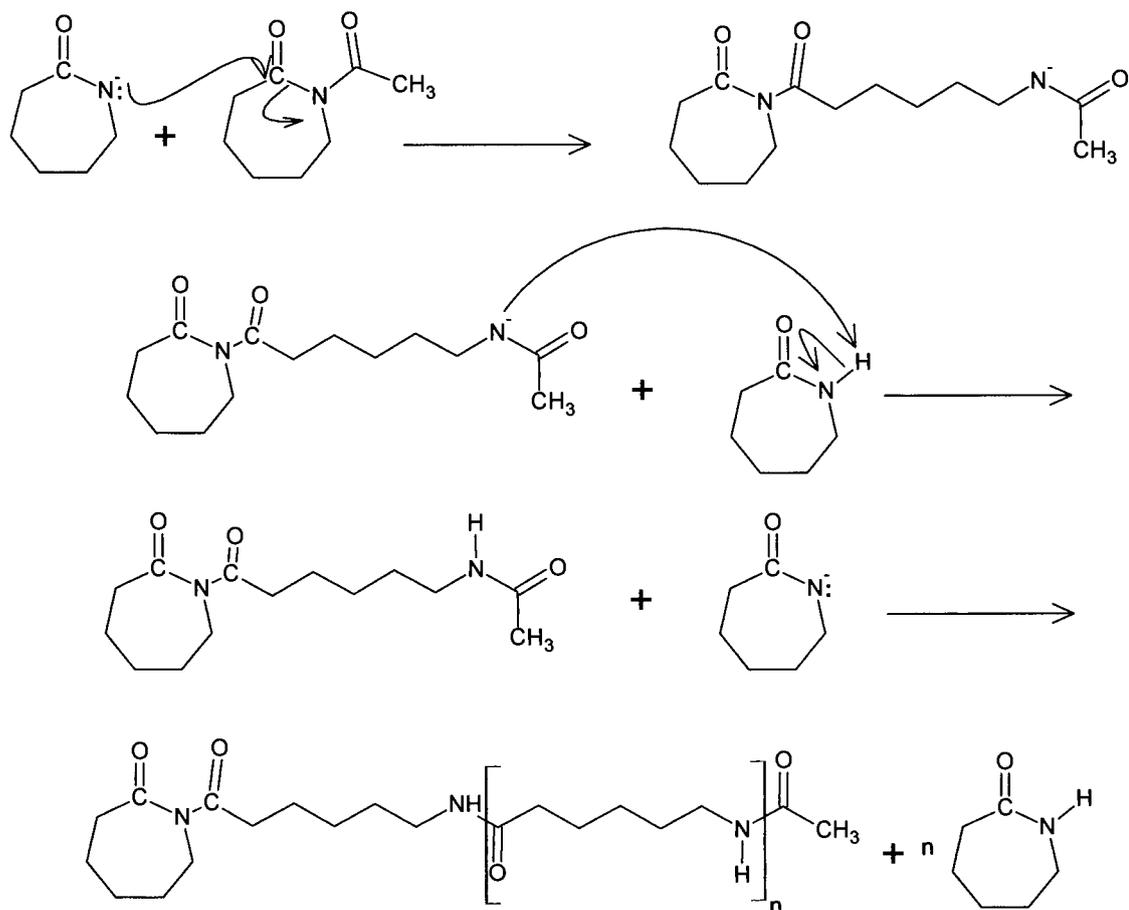
El dímero imida (N-acil lactama) se aísla y es la especie necesaria para dar inicio a la polimerización.[20] La polimerización de las lactamas se caracteriza por un período de inducción inicial donde; la velocidad de reacción es baja, debido a la concentración de dímero imida que se acumula lentamente. El dímero imida es necesario para la polimerización, debido a que el enlace de la amida en la lactama no es suficientemente reactivo hacia la trans-amidación de lactama por el anión.



**Figura 5.** Mecanismo de iniciación y propagación de la polimerización aniónica sin usar activador.

La propagación prosigue en la misma forma como en la reacción de propagación de la especie N-acil lactama y del anión lactámico, seguido de un intercambio rápido de protones con el monómero, para regenerar el anión lactama y la propagación de la N-acil lactama. El método preferido para acelerar la polimerización aniónica es usar un iniciador (base) y un activador (N-acil lactama) como sistema catalítico como se muestra en la Figura 6.

El centro de la propagación es la amida cíclica enlazada con la N-acil lactama. El monómero no se agrega a la cadena de propagación, es el anión del monómero (anión lactama), conocido con frecuencia como el monómero activado, que se suma a la propagación de la cadena [21]. La velocidad de propagación, depende de las concentraciones de aniones lactama y de N-acil lactama, los cuales son determinados por las concentraciones de la lactama y de la base.



**Figura 6.** Mecanismo de iniciación y propagación de la polimerización aniónica de lactamas usando iniciador y activador.

La formación del N-acil lactama es difícil para algunas lactamas relativamente no reactivas. Esto es superado por la formación de una imida, por la reacción de la lactama con un agente acilante, como el cloruro de ácido o anhídrido, isocianatos y otros. Por lo tanto,  $\epsilon$ -caprolactama pueden convertirse fácilmente a un N-acil-caprolactama, por reacción con un cloruro de ácido. La N-acil lactama, puede ser sintetizada, *in situ* o previamente elaborada y luego agregarse al sistema de reacción ayudando a reducir el periodo de inducción. Cuando la

polimerización se inicia adicionando un anión lactama y un N-acil lactama la iniciación consiste en la reacción de la N-acil lactama con el monómero activado, seguido por el rápido intercambio de protones con el monómero.[18] Por ejemplo al adicionar N-acetil caprolactama como grupo activador la única diferencia en la estructura final del polímero es que terminará con un grupo acetil (-COCH<sub>3</sub>) en la cadena polimérica como se muestra en la Figura 6.

La velocidad de polimerización depende de la concentración de la base y de la N-acil lactama, que determinan las concentraciones del monómero activado y las cadenas en propagación respectivamente. El grado de polimerización aumenta con la conversión y al aumentar la concentración del monómero y al disminuir la concentración de N-acil lactama. Estas características son cualitativamente similares a los de las polimerizaciones vivientes, pero rara vez las polimerizaciones de lactamas están vivas. Hay un descenso muy rápido, tanto en las concentraciones del monómero activado, como en la propagación de la cadena, debido a un complejo conjunto de reacciones secundarias [22]. Estas reacciones secundarias incluyen extracción de hidrógeno C-H, enlazados a  $\alpha$ -amida carbonilos (que resultan en la formación de varios  $\beta$ -ceto-imidas y  $\beta$ -ceto-amidas, a través de la sustitución nucleofílica por los grupos carbaniones al producir lactamas, a finales de la cadena), y las subsiguientes reacciones de condensaciones del tipo Claisen de la  $\beta$ -ceto-imidas y  $\beta$ -ceto-amidas. Esta última reacción produce agua como un subproducto, el agua reacciona con el monómero activado y la N-acil lactama disminuyendo su concentración. El índice de polidispersidad es generalmente más amplio que la mayoría de las distribuciones probables como consecuencia de la ramificación que se produce en las últimas etapas de la reacción. Ya que el monómero y las concentraciones del anión lactama disminuyen, hay un incremento para el anión amida para atacar al grupo final de la lactama de otra cadena de polímero.

La polimerización aniónica requiere de temperaturas relativamente más bajas que en el caso de la ruta hidrolítica y procede bajo condiciones cuasi-adiabáticas cuando la polimerización es llevada a gran escala. Además, el contenido de monómero residual es bajo, debido a que la polimerización se desarrolla a temperaturas por debajo de la temperatura de cristalización del polímero (aprox. 181.5° C). Así mismo, el mecanismo es ventajoso puesto que la polimerización resulta en ciclos de reacción muy cortos [23]. Aunque la reacción es desactivada por agua y oxígeno.[24] K. Ueda y colaboradores detallan la cinética de

polimerización aniónica de CL y el efecto de la concentración del iniciador (precursor del anión), en donde se observa que a medida que se aumenta la concentración de éste, el tiempo de polimerización disminuye.[25][26]

### 3.4 COPOLIMERIZACIÓN DE CL CON LL.

Mediante polimerización aniónica también se han obtenido copolímeros de PA6-12 y se han realizado diversos estudios. L. Ricco y S. Russo [27] estudiaron la copolimerización de CL con LL. La reacción se llevó a cabo a 155°C y con dos diferentes iniciadores; CLNa o la mezcla de éste con lauro lactamato de sodio, preparados *in situ* en la polimerización y como iniciador utilizaron hexametileno, 1,6-dicarbamil caprolactama en una relación equimolar. Al variar la concentración de LL en el copolímero de PA6-12 observaron que en todas las reacciones se obtienen rendimientos inferiores a los de PA6 puro y esta diferencia se hace más grande conforme el contenido de LL aumenta, debido a la diferencia de reactividades en los monómeros. También se observó que con el CLNa se obtienen mayores valores en rendimientos. Mediante estudios de espectroscopia de UV se observa que a medida que se aumenta el contenido de LL en los copolímeros se produce mayor número de reacciones secundarias en la reacción. El contenido de LL en los copolímeros de PA6-12 abate el punto de fusión y el contenido cristalino siendo más evidente este efecto a medida que se aumenta la concentración de LL, esto debido a que los cristales son más pequeños e imperfectos cuando se agregan cadenas alifáticas largas como las de LL.

J. Budín y colaboradores [16] también han estudiado la polimerización aniónica de CL y LL usando bencil-caprolactama como activador, obteniendo copolímeros de PA6-12 con estructura al azar y en bloque solo por el uso de diferentes tipos de iniciadores. Usando CLNa se obtuvieron copolímeros al azar y usando CLMgBr se obtuvieron copolímeros en bloque, aunque este tipo de estructuras es dependiente de la temperatura de polimerización y de la relación molar de los monómeros, ya que los copolímeros con estructura en bloque solo se obtienen en un intervalo de temperatura de polimerización de 150 a 180 °C y en un intervalo de composición de 30 a 70% mol de CL.

J. Budín también estudió la reactividad de la LL y encontró que es inferior al de la CL ya que en una reacción de polimerización para obtener PA6-12, mayor número de unidades monoméricas de CL están presentes en el copolímero, aunque con el uso de CLNa como iniciador la unidades monoméricas de LL se incorpora al copolímero con mayor velocidad que cuando se utiliza bromuro de caprolactama magnesio. El rendimiento de las reacciones disminuye al disminuir el contenido de CL. El módulo en flexión sufre una disminución cuando se aumenta el contenido de LL. Al estudiar la cristalinidad de los copolímeros PA6-12 se encontró que el menor contenido cristalino se encontraba a partir del 40% mol de CL. Se observó que los copolímeros ricos en contenido de CL conservan la forma  $\alpha$  cristalina de PA6, y los copolímeros ricos en LL conservan la forma  $\gamma$  cristalina, y a medida que se aumenta el contenido de LL comienza a desaparecer la forma  $\alpha$  y aparece la forma  $\gamma$  del cristal.

Gheorghe Rusu y Elena Rusu [28] sintetizaron PA6-12 con estructura al azar mediante rotomoldeo a temperatura constante, explorando solo de 0 a 50 % mol de LL en la reacción de polimerización. Encontraron que la viscosidad reducida y la densidad en los copolímeros disminuyen a medida que se aumenta el contenido de LL. Mediante la espectroscopia de IR observaron bandas características para los grupos amida en un acomodo cristalino del tipo  $\alpha$  aunque por estudios de difracción de rayos X se observan 2 fases cristalinas ( $\gamma$  y  $\alpha$ ) en copolímeros con concentración equimolar de los monómeros. Se observa que la estabilidad térmica y la resistencia al impacto aumentan a mayor contenido de LL, mientras que el porcentaje de cristalinidad, el porcentaje de absorción de humedad y el módulo en flexión disminuyen.

Ya. S. Vygodskii y colaboradores [29] sintetizaron copolímeros de PA6-12 usando poli-imidas aromáticas como activadores y bromuro de caprolactama magnesio como iniciador en condiciones adiabáticas encontrando muy bajos rendimientos de reacción.

### **3.5 GENERALIDADES EN NANOCOMPUESTOS.**

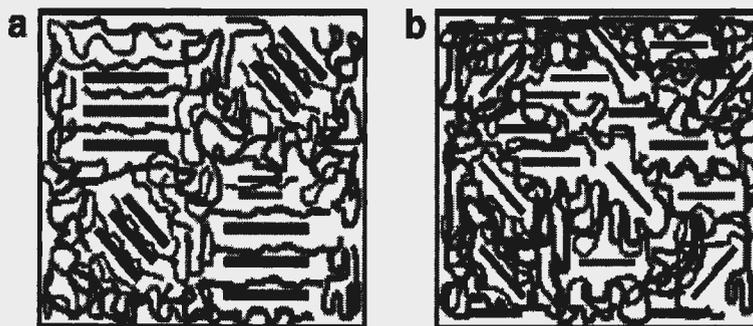
Los nanocompuestos son materiales que contienen partículas dispersas de tamaño nanométrico en una matriz. La matriz puede ser de uno o varios componentes. Los nanocompuestos pueden

contener materiales adicionales que añaden otras funcionalidades al sistema (por ejemplo conductividad, propiedades antibacteriales etc.). La matriz puede ser metálica, cerámica o polimérica. Las nano-partículas son clasificadas por su forma en laminares, fibrilares, conchas, esféricas, y otros. Para la mejora de propiedades mecánicas y de barrera, las partículas anisométricas (asimétricas) son las preferidas. Unos ejemplos de nanopartículas utilizadas son nanoarcillas, nanotubos de carbón, nanopartículas de metales y óxidos metálicos entre otros.

Los nanocompuestos poliméricos de arcillas (PCNs, polymer clay nanocomposites) muestran una mejora significativa en sus propiedades físicas, incluyendo una mejora en propiedades mecánicas, propiedades térmicas y barrera a líquidos, en comparación con el polímero sin partículas de reforzamiento y con partículas de reforzamiento a nivel micrométrico.

PCN contienen capas de cristales de arcilla mineral expandida a escala nanométrica en la matriz polimérica. Normalmente se utiliza arcilla montmorillonita para la síntesis de PCN. Muchos tipos de polímeros se han utilizado para la síntesis de PCN tales como PA6, policaprolactona y polipropileno entre otros.

Así los tres constituyentes básicos de PCN son: polímero, arcilla y modificante orgánico. Dependiendo de la técnica de síntesis y de los constituyentes de PCN dos tipos de nanocompositos son formados; 1.- PCN intercalados, en donde el polímero entra en el espaciamiento interlaminar de la arcilla manteniendo la estructura periódica de las placas de arcilla, 2.- PCN exfoliados, en la cual las nanopartículas de arcilla se delaminan o deshojan en la matriz polimérica, rompiendo la estructura periódica de las capas de arcilla.[3] En la Figura 7 se muestra un esquema de un nanocompuestos intercalado y un exfoliado.



**Figura 7.** Esquema representativo de un nanocompuesto intercalado (a) y un nanocompuesto exfoliado (b).

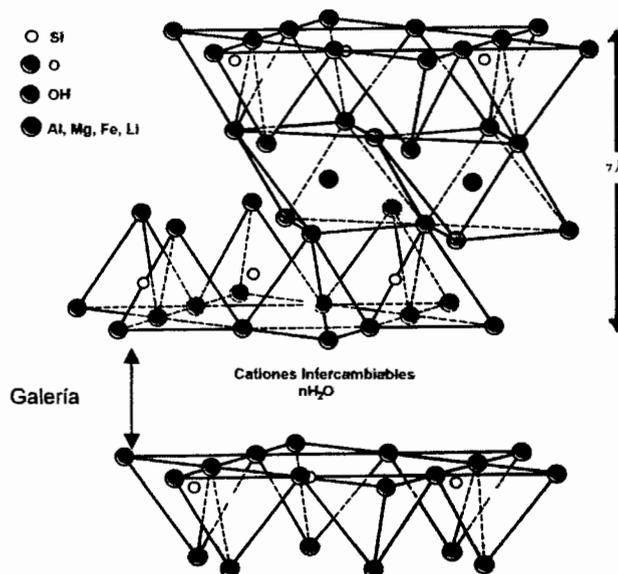
Desde el punto de vista fundamental, el efecto de refuerzo de nanopartículas está relacionada con la relación de aspecto ( $p$  = relación de dimensiones en una partícula por ejemplo longitud / espesor) y las interacciones de las partículas con la matriz. Independientemente de las dimensiones reales, el efecto de refuerzo es el mismo para  $p > 500$  a partir de una partícula infinitamente grande. [30]

### 3.6 ARCILLA MONTMORILLONITA COMO REFORZAMIENTO.

Existen diferentes tipos de arcillas minerales como saponita, hectorita y montmorillonita. La arcilla montmorillonita fue descubierta en 1847 en Francia por Damour y Salvétat [31], en la naturaleza se obtiene a partir de rocas volcánicas. Se ha empleado ampliamente como material de refuerzo en materiales poliméricos, ya que las láminas de arcilla proveen un alto nivel de reforzamiento dado que la relación de aspecto de la arcilla montmorillonita exfoliada es  $p = 100$  a  $2000$ , la superficie específica es del orden de  $800 \text{ m}^2/\text{g}$ . [32] Por lo tanto, una pequeña cantidad de partículas anisométricas de arcilla (1 nm de espesor aprox. y longitud variable de aproximadamente 100 nm) lleva a efectos mayores en las propiedades a modificar por lo que atrae la atención para utilizarse como reforzamiento, además de que el costo es bajo.

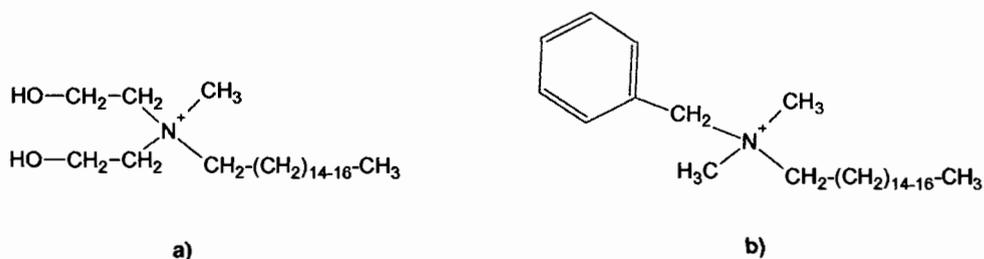
La arcilla de tipo montmorillonita tiene una estructura cristalina tipo 2:1 que consta de 2 placas tetraédricas de sílice en los extremos y una capa octaédrica de hidróxido de aluminio, magnesio o ferroso en el centro, dando origen a un aluminosilicato hidratado, sus partículas microscópicas están formadas por montones de cientos de cristales en capas. En la Figura 8 se observa la estructura cristalina de esta arcilla, que fue propuesta por Hoffman, Endell y Wilm [33]. Cada placa de arcilla está distanciada de la adyacente por una separación denominado galería y unas atracciones débiles de Van der Waals las mantienen agrupadas, estas galerías son ocupadas por cationes para balancear la carga negativa originada por la sustitución isomorfa de los átomos que constituyen el cristal ( $\text{Mg}^{+2}$  en lugar de  $\text{Al}^{+3}$  en la montmorillonita  $(\text{Na,Ca})_x (\text{Al,Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 n\text{H}_2\text{O}$ ). Los cationes son normalmente cationes de metales alcalinos. La carga parcial que se forma para cada catión en la galería la transforma en altamente hidrófila. La montmorillonita posee una elevada energía de hidratación por lo que moléculas de agua están presentes en las galerías de la arcilla. El uso de tales silicatos limita

enormemente la clase de polímeros que pueden intercalarse. Este límite puede ser superado sustituyendo el catión originariamente presente en el silicato por iones alquimonio o fosfonio.[34]



**Figura 8.** Estructura cristalina de la arcilla tipo montmorillonita.

Una importante característica de la arcilla es la capacidad de intercambio catiónico (CIC), que se define como la suma de todos los cationes de cambio que el mineral puede adsorber a un determinado pH y es equivalente al total de cargas negativas del mineral. La CIC para este tipo de arcilla es entre 80 y 200 meq/ 100 g. Las sales de alquilamonio se pueden utilizar para realizar el intercambio catiónico en la arcilla haciendo que esta sea más compatible con las moléculas orgánicas del polímero y haciendo que la galería de la arcilla sea más grande. En la Figura 9 se muestran dos iones amonio cuaternarios utilizados en la modificación orgánica de la NaMMT y el nombre comercial que la compañía Southern clay products llama a la arcilla modificada.[35][36]



**Figura 9.** Estructura del modificador orgánico para Cloisite 30B<sup>®</sup> a), y Cloisite 10A<sup>®</sup> b)

### **3.7 NANOCOMPUESTOS DE POLIAMIDAS Y ARCILLA.**

Los métodos de obtención de nanocompuestos poliméricos de poliamida con nanoarcilla son los siguientes: [37]

- En solución
- Mezclado en fundido
- Polimerización in situ

#### **3.7.1 Método en solución.**

Este método consiste en hacer una disolución de los componentes para después realizar la reacción de polimerización y obtener al nanocompuesto cuando se elimina el disolvente. Este método no se considera redituable a menos de que la matriz polimérica a reforzar sea soluble en agua. [38]

#### **3.7.2 Método de mezclado en fundido.**

En este método, la arcilla se mezcla con el polímero fundido con el fin de dispersarla en la matriz polimérica. La obtención del nanocompuesto mediante esta técnica es favorable debido a que no requiere de disolventes, ni origina productos secundarios, pero la dispersión y uniformidad de las partículas dependerá de las condiciones del proceso, como tipo de mezclado, tiempo de residencia, temperatura, etc. [39], casi toda la investigación que se a realizado de nanocompuestos de poliamidas y arcilla es mediante la obtención de nanocompuestos mediante este método.[40][41]

#### **3.7.3 Método de polimerización *in situ*.**

Como ejemplo tomaremos al híbrido PA6/arcilla que se genera por la polimerización del monómero en el espaciado interlaminar de la arcilla [42]. Por este método el monómero es previamente intercalado entre las láminas de arcilla [43] y posteriormente polimerizado por la reacción de adición mediante la apertura del anillo, originando la dispersión de las láminas de arcilla en la matriz polimérica. Los nanocompuestos obtenidos por esta técnica se caracterizan

por tener una dispersión homogénea de las láminas arcillosas en la matriz polimérica, sin la formación de los aglomerados de partículas, debido a la compatibilidad entre polímero y arcilla.

El método de polimerización *in situ* atrae la atención debido a que provee intercalación y/o exfoliación de las arcillas en la matriz polimérica en un solo paso. A partir de las investigaciones realizadas por Toyota para obtener al nanocompuesto de PA6/arcilla por polimerización *in situ* de CL a 260°C durante 6 hrs mediante reacción hidrolítica [42], se ha buscado disminuir el tiempo de reacción, lo cual se logra con la polimerización aniónica de la CL.[44] pero no se a logrado obtener una estructura completamente exfoliada mediante esta técnica. J. H. Park y colaboradores en el 2005 [45], probaron la formación del nanocompuesto PA6/NaMMT, mediante la polimerización aniónica *in situ* utilizando CLNa como iniciador y N-acetil caprolactama como activador en una atmosfera de nitrógeno a 240 °C. En este trabajo mezclaron la arcilla hasta en un 5% en peso desde el inicio de la reacción y segundos después de dar comienzo la polimerización. Se obtuvo un mayor peso molecular al mezclar la arcilla 80 segundos después del inicio de la reacción y se destacó que el nanocompuesto con la mejor dispersión consistió de una estructura intercalada y no exfoliada. También en este trabajo se propone que la intensidad del pico en difracción de rayos X está ligado con el desorden entre las capas de arcilla, es decir a mayor intensidad mayor orden entre las capas de arcilla.

A. Liu y colaboradores, [46],[47] publicaron la obtención de nanocompuesto de PA6 con arcilla NaMMT y organomodificada, mediante polimerización aniónica *in situ* a 160 °C. Para ayudar a separar las galerías de la arcilla, ésta se disperso en agua en el caso de la arcilla natural y en acetona para la arcilla organomodificada. Ellos encontraron que NaMMT se exfolia en la matriz del polímero mientras que la arcilla organomodificada solo se intercala en la matriz polimérica aunque no se muestra evidencia del nanocompuesto exfoliado. En este trabajo se reportan cambios en la estructura cristalina de la matriz polimérica cuando la arcilla se encuentra exfoliada, la PA6 tiene una preferencia para cristalizar en la forma  $\gamma$  cristalina a diferencia de cuando la arcilla se encuentra intercalada que cristaliza preferentemente en la forma  $\alpha$ . También se observó el efecto del tipo de arcilla sobre el rendimiento de la reacción de polimerización observando que cuando se ocupa arcilla organomodificada el porcentaje de conversión de la reacción disminuye.

R. Ahmed y S. Lee [48] también sintetizaron nanocompuestos de PA6 con arcilla mediante polimerización aniónica, ellos realizan el proceso en dos etapas, primero dispersaron la arcilla de sodio y CL en agua con ácido clorhídrico y posteriormente realizaron la polimerización utilizando metóxido de sodio y N-acetil caprolactama como sistema catalítico, la reacción se llevó a cabo a 150 °C. La estructura de la arcilla en la matriz de nylon fue intercalada. Observaron el efecto de diferentes concentraciones de arcilla sobre las propiedades viscoelásticas y mecánicas de los nanocompuestos.

### 3.8 NANOCOMPUESTOS DE PA6/ARCILLA MEDIANTE EXTRUSIÓN REACTIVA.

Tradicionalmente los extrusores son utilizados como equipos para procesar a los polímeros a través de ciertos dados, pero debido al desarrollo en la investigación de los materiales se ha logrado utilizar a los extrusores de uno y doble husillo como reactores de flujo continuo para realizar reacciones de polimerización, modificación y degradación en materiales poliméricos.[49] El uso de un extrusor como reactor químico se conoce desde 1950 cuando Stober y Amos [4] patentaron un proceso de polimerización térmica de estireno utilizando como principal equipo un extrusor mono-husillo. Posteriormente, Illing reportó por primera vez el proceso de polimerización de nylon 6 por extrusión reactiva utilizando un extrusor de doble husillo. Ha y White realizaron la copolimerización caprolactama con lauro lactama por extrusión reactiva mediante polimerización aniónica.[50] Distintas reacciones se han logrado realizar en un extrusor como se muestran en la Tabla 2.

**Tabla 2.** Reacciones que se pueden desarrollar en un extrusor.[51]

TIPO DE POLIMERIZACIÓN	PRODUCTO FINAL
Polimerización en pasos (reacciones de condensación)	Nylon 6, Nylon 6,6, PET, PBT,
Polimerización en cadena (reacciones de adición)	PMMA, PS,POM
Reacciones de injerto y reacciones de funcionalización	Copolímero injertado de poliolefinas con anhídrido maléico.
Reacciones de acoplamiento	PBT con di-isocianato y poliepóxido
Reacciones de degradación	Degradación del PET con etilen glicol.

Una de las ventajas de utilizar un extrusor como reactor continuo es que se pueden realizar reacciones sin utilizar disolventes, el proceso es continuo, relativa insensibilidad a cambios en viscosidad, una gran área de transferencia de calor, se puede realizar el proceso de polimerización y transformación en un solo paso.[51] Para el control del tiempo de residencia de los materiales se prefieren los extrusores doble husillo ya que se pueden configurar a la necesidad de tiempo requerido mediante elementos con restricción de flujo de material dentro del extrusor.

Kye H. y White J. estudiaron la influencia de la configuración del extrusor doble husillo (TSE, Twin Screw Extruder) sobre el rendimiento de la polimerización de CL, empleando como catalizadores CLNa y N-acetil caprolactama (ACL). Encontraron que se puede incrementar el tiempo de residencia de 1.5 a 6 minutos mediante la restricción del flujo con elementos de mezclado, y que a una velocidad del tornillo lenta de 50 rpm y temperatura alta (<250°C) dan origen a una mayor conversión de polímero hasta un 95%. También encontraron que al reducir la velocidad de alimentación y la velocidad del giro del husillo ambos reducen el tiempo de residencia y aumentan la longitud de llenado de los materiales en el extrusor. También encontraron que al reducir las temperaturas en el extrusor el rendimiento en la polimerización de la caprolactama es menor.[52]

Hornsby y colaboradores obtuvieron la poliamida 6 mediante extrusión reactiva, con una composición del 3% de caprolactamato de sodio y 2% de hexametileno diamina bisacil-lactama como activador, con una velocidad de alimentación del monómero de 90Kg/h a un TSE de 40mm de diámetro con una relación L/D= 21/1. En este estudio se observó que al someter al material a determinado tiempo de residencia, temperatura y esfuerzos de corte varía la masa molecular del PA6, ya que en condiciones extremas (bajas o altas), no hay una suficiente conversión polimérica, o bien, se puede generar degradación del polímero. Encontrando con la configuración empleada un óptimo en el desarrollo del polímero al manipular el mezclado con 90 rpm.[53]

J.L. White y colaboradores también realizaron un estudio comparativo de la polimerización aniónica de la CL entre extrusores doble husillo corrotatorios, contra-rotatorios y un mezclador interno. Utilizaron diferentes configuraciones de husillo en los dos tipos de TSE encontrando que en el TSE corrotatorio con mayor número de bloques de mezclado se

obtienen mayores rendimientos hasta del 96% a una velocidad de alimentación de 1 Kg/ hr y 20 rpm. [54]

Fornes y colaboradores reportaron el efecto del peso molecular de la matriz en la intercalación de las capas de arcilla en nanocompuestos de Nylon 6/arcilla. Sugirieron que los nanocompuestos con un alto peso molecular de la matriz, muestran una estructura intercalada de las capas de arcilla debido a la alta viscosidad. [55]

Rothe y colaboradores mediante extrusión reactiva lograron polimerizar *in situ* nanocompuestos a base de PA6 con arcilla mediante el mecanismo aniónico, lo cual resulta muy eficiente ya que se logra obtener al nanocompuesto en solo unos pocos minutos. Inicialmente mezclaron los componentes en tanques con agitación a una temperatura de 90° y por un tiempo de 5 minutos, pasado este tiempo la mezcla se alimentó a 9 Kg/hr al extrusor doble husillo de L/D 54:1, la velocidad de giro del husillo fue de 350 rpm. Ellos obtuvieron nanocompuestos a diferentes concentraciones de arcilla montmorillonita tipo nanofil SE 3010®. Al estudiar diferentes tipos de configuración de husillo observaron que cuando se utilizan configuraciones con altos esfuerzos de corte, los nanocompuestos obtenidos no mejoran mucho su módulo elástico en comparación con la PA6 pura, debido a la degradación. En conclusión lograron obtener compuestos de PA6/arcilla, donde la arcilla no se encuentra exfoliada sino intercalada.[8]

#### 4. HIPOTESIS.

Debido a que los nanocompuestos a base de PA6/NaMMT se han desarrollado actualmente en nuestro grupo de investigación mediante polimerización aniónica *in situ* tratando de obtener una estructura exfoliada de la arcilla en la matriz polimérica en un proceso rápido mediante polimerización en lotes o mediante extrusión reactiva, se ha encontrado que durante la polimerización aniónica de la CL en presencia de la arcilla NaMMT, la intercalación presentada por la CL en la arcilla se mantiene al llevar a cabo la polimerización del nanocompuesto PA6/NaMMT, mientras que cuando se utiliza la arcilla Cloisite 30B la intercalación que se observó con la CL se pierde y el espaciamiento de las placas de arcilla regresa a los valores de la arcilla pura cuando se lleva a cabo la polimerización.[56] Por lo anterior se pretende estudiar la síntesis de nanocompuestos a base de PA6, PA12 y copolímeros de PA6-12 con nanoarcilla NaMMT y Cloisite 30B, esperando encontrar que la adición de LL mejorará la intercalación de las cadenas poliméricas de copolímeros de PA6-12 en la arcilla Cloisite 30B, ya que al introducir cadenas largas alifáticas como las de la LL en la matriz polimérica, éstas entrarán en las galerías de la arcilla preferentemente y ayudarán a la exfoliación de la arcilla en la matriz polimérica.

## 5. OBJETIVO GENERAL

Estudio del efecto del tipo de matriz polimérica y su composición sobre la exfoliación/intercalación de la arcilla en nanocompuestos a base de poliamida 6, poliamida 12 y copolímeros de poliamida 6-12.

### 5.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.

1. Estudiar la polimerización aniónica *in situ* de nanocompuestos a base de poliamida 6, poliamida 12 y copolímeros de poliamida 6-12 con montmorillonita de sodio y montmorillonita organomodificada mediante un proceso en lotes.
2. Estudiar el efecto del tipo de iniciador utilizado sobre la reacción de polimerización de los nanocompuestos a obtener y el efecto que pudiera tener sobre la estructura del copolímero PA6-12.
3. Estudiar el efecto que tiene el tipo de arcilla sobre el proceso de polimerización y sobre la exfoliación en la matriz polimérica.
4. Estudiar el efecto de las velocidades de alimentación y giro del husillo sobre la conversión y el Mw de la PA6 y la intercalación de la arcilla en la matriz polimérica durante la polimerización de nanocompuestos PA6/arcilla por extrusión reactiva.

### 5.2 METAS

1. Obtener mediante polimerización en lotes nanocompuestos a base de PA6, PA12 y copolímeros PA6-12 con nanoarcillas.
2. Obtener mediante extrusión reactiva nanocompuestos de PA6/NaMMT.

## 6. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

### 6.1 MATERIALES Y EQUIPO.

Los monómeros necesarios para las reacciones de polimerización fueron;  $\epsilon$ -caprolactama (CL, p.f. 68°-70°C, P.M 113.1 g/mol) que se compró a la compañía UNIVEX de DuPont y lauro lactama (LL, p.f. 149-153°C, P.M 197.3 g/mol) que se compró a Aldrich. Se utilizaron dos iniciadores de reacción, un concentrado de caprolactamato de sodio (CLNa, P.M 135 g/mol) en CL al 18.5 % peso y un concentrado de bromuro de caprolactama magnesio (CLMgBr, P.M 216.2 g/mol) en CL al 17 % en peso, ambos adquiridos a Brüggemann chemical. Como activador de reacción se utilizó N-acetil caprolactama (ACL, P.M 155.2 g/mol) que se compró a Aldrich.

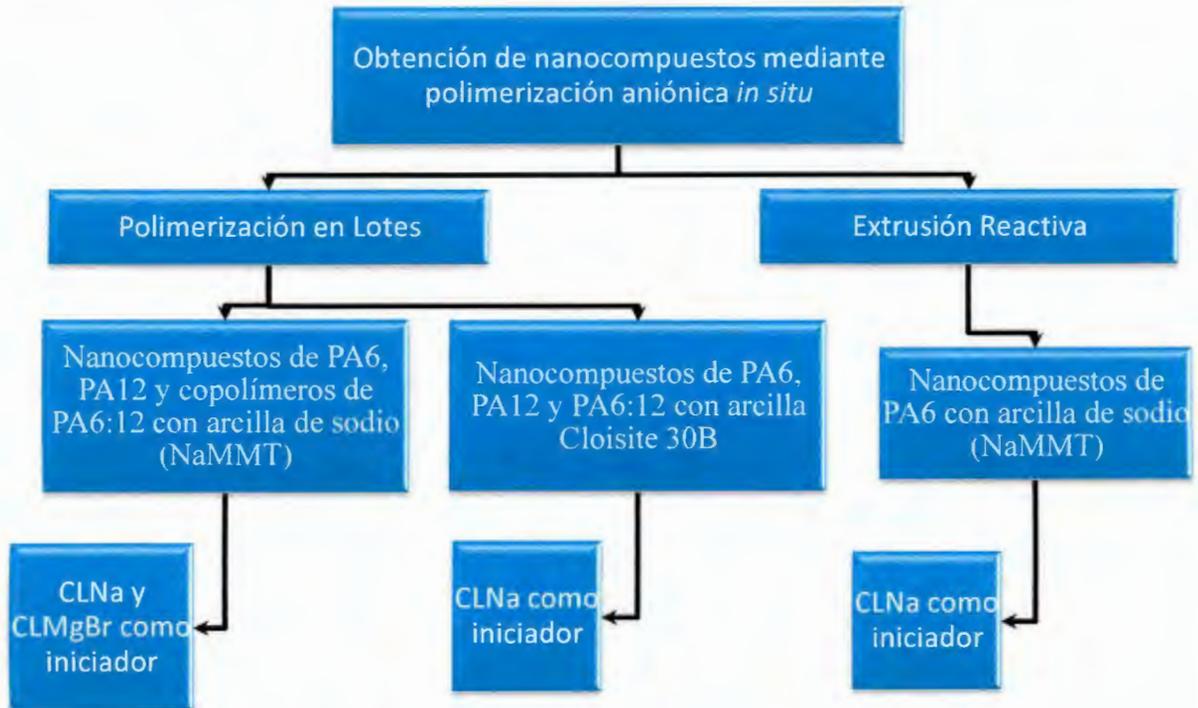
Las arcillas empleadas en este trabajo fueron la Cloisite de sodio (NaMMT) y la Cloisite 30B, ambas suministradas por Nanocor Inc.

### 6.2 ESQUEMA GENERAL DE LA EXPERIMENTACIÓN.

En el Esquema 1 se muestra una vista generalizada de la parte experimental, donde se observa que la polimerización aniónica se realizó mediante dos técnicas, polimerización en lotes y polimerización mediante extrusión reactiva.

Mediante polimerización en lotes se obtuvieron nanocompuestos de PA6, PA12 y PA6-12 con arcilla NaMMT y con Cloisite 30B. En la obtención de los nanocompuestos de poliamidas con arcilla NaMMT se probaron dos tipos de iniciadores (CLNa y CLMgBr), y en los nanocompuestos obtenidos con arcilla Cloisite 30B solo se uso un tipo de iniciador, es decir el más reactivo (CLNa).

Mediante polimerización por extrusión reactiva se obtuvieron nanocompuestos de PA6 con arcilla NaMMT usando solo un tipo de iniciador (CLNa) y diferentes velocidades de alimentación de los materiales así como diferentes velocidades de husillo.



Esquema 1. Metodología experimental.

### 6.3 PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE NANOCOMPUESTOS MEDIANTE POLIMERIZACIÓN EN LOTES.

La polimerización aniónica *in situ* en lotes de todos los nanocompuestos de poliamida/arcilla se realizó en tubos de ensaye a una temperatura de 180°C adicionando 0.5% mol de CLNa o CLMgBr como iniciador, 0.5% mol de ACL como activador y una concentración de arcilla del 2% en peso. La concentración del sistema reactivo y de la arcilla se tomó con relación a las moles totales del sistema. El tiempo de polimerización fue de 30 minutos y se realizó en una atmósfera de gas nitrógeno. La polimerización de los nanocompuestos de PA6-12/nanoarcilla se realizó a diferentes relaciones molares de los monómeros, siendo estas de 80/20, 60/40, 40/60 y 20/80 de CL y LL respectivamente. La metodología utilizada para la polimerización de los nanocompuestos fue la siguiente:

1. CL fue secada a 55°C durante 4 hrs para evitar la fusión o sublimación, LL fue secada a 110 °C durante 4 hrs, y las arcillas se secaron a 110°C durante 12 horas. El proceso de secado se realizó en una estufa con vacío a una presión de 30 psi.

2. En una parrilla con agitación y control de temperatura se colocó un baño de aceite de silicón, el cual se ajustó a una temperatura de 180°C.
3. Los tubos de ensayo previamente secados se introdujeron en una bolsa de guantes junto con los monómeros e iniciador y una balanza analítica. La bolsa de guantes se acondicionó con una atmósfera de gas nitrógeno.
4. La cantidad necesaria de los monómeros y la arcilla fue pesada en los tubos de ensayo y posteriormente éstos se sellaron con un tapón de hule. La cantidad de iniciador requerida se pesó en un vial y se tapó.
5. Los tubos de ensayo y los viales se sacaron de la bolsa de guantes, posteriormente se colocaron en el baño de silicón. Ya que los monómeros fundieron se inició la agitación y se colocó un flujo de nitrógeno en el seno de los materiales para ser burbujeado durante 60 minutos para eliminar trazas de humedad.
6. Pasado este tiempo se agregó el iniciador y se esperaron 5 minutos para homogenizar al sistema, en este punto el flujo de nitrógeno se elimina del seno de los materiales y solo se conserva la atmósfera de nitrógeno. Posteriormente se agregó el activador.
7. La reacción se dejó durante 30 minutos a una temperatura de 180°C, cabe señalar que la viscosidad del sistema se eleva drásticamente a un tiempo de 1.5 minutos y la agitación del sistema se anula, Pasado este tiempo los tubos de ensayo se dejaron enfriar a temperatura ambiente.
8. Los nanocompuestos obtenidos se molieron, se purificaron mediante extracción soxhlet y se secaron a 110°C durante 8 horas.

#### **6.4 PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE NANOCOMPUESTOS MEDIANTE EXTRUSIÓN REACTIVA.**

La polimerización aniónica *in situ* de CL con NaMMT se realizó mediante la técnica de extrusión reactiva en un extrusor doble husillo corrotatorio engranado de 24 mm de diámetro

con una relación L/D de 40:1, de la marca Thermo Scientific y modelo Prism TSE 24 MC. Se utilizaron los siguientes materiales: como iniciador 0.5% mol de CLNa, como activador 0.5% mol de ACL y 2% en peso de arcilla, todos los porcentajes son con respecto a las moles totales alimentadas de CL. Como base de cálculo se eligieron 3 Kg de CL (26.5 moles) de donde se obtuvieron las siguientes cantidades a agregar al sistema de reacción:

- 2.92 Kg (25.8 moles) de CL y 60 g. de NaMMT.
- 96.7 g de concentrado de CLNa (0.1325 moles de CLNa y 0.7 moles de CL).
- 18.7 ml de ACL (0.1325 moles)

El secado de los materiales y el manejo de los mismos se realizaron como se describió anteriormente.

En un sistema de alimentación de los materiales al extrusor constituido por 2 reactores enchaquetados de vidrio con sistema de agitación, uno de 1 litro y otro de 2 litros, se adicionó el sistema catalítico, arcilla y CL. En el reactor de 1 litro se adicionó 0.92 kg de CL y 96.7 g de concentrado de CLNa al 18.5% en peso, en el reactor de 2 litros se adicionó 2 kg de CL, 18.7 ml de ACL y 60 g de arcilla.

El protocolo de adición de los materiales a los reactores fue considerando primero el secado de la CL fundida y la arcilla bajo burbujeo de nitrógeno durante 60 minutos, y posteriormente la adición del iniciador y activador. Ya que los materiales en los reactores se encontraban homogéneos, se inició la alimentación de éstos al extrusor.

Se utilizó como medio de calentamiento para los reactores enchaquetados de vidrio un baño de recirculación de aceite de silicón a una temperatura de 150°C, también se utilizaron resistencias en las tuberías y bombas de alimentación necesarias para mantener el flujo del monómero fundido.

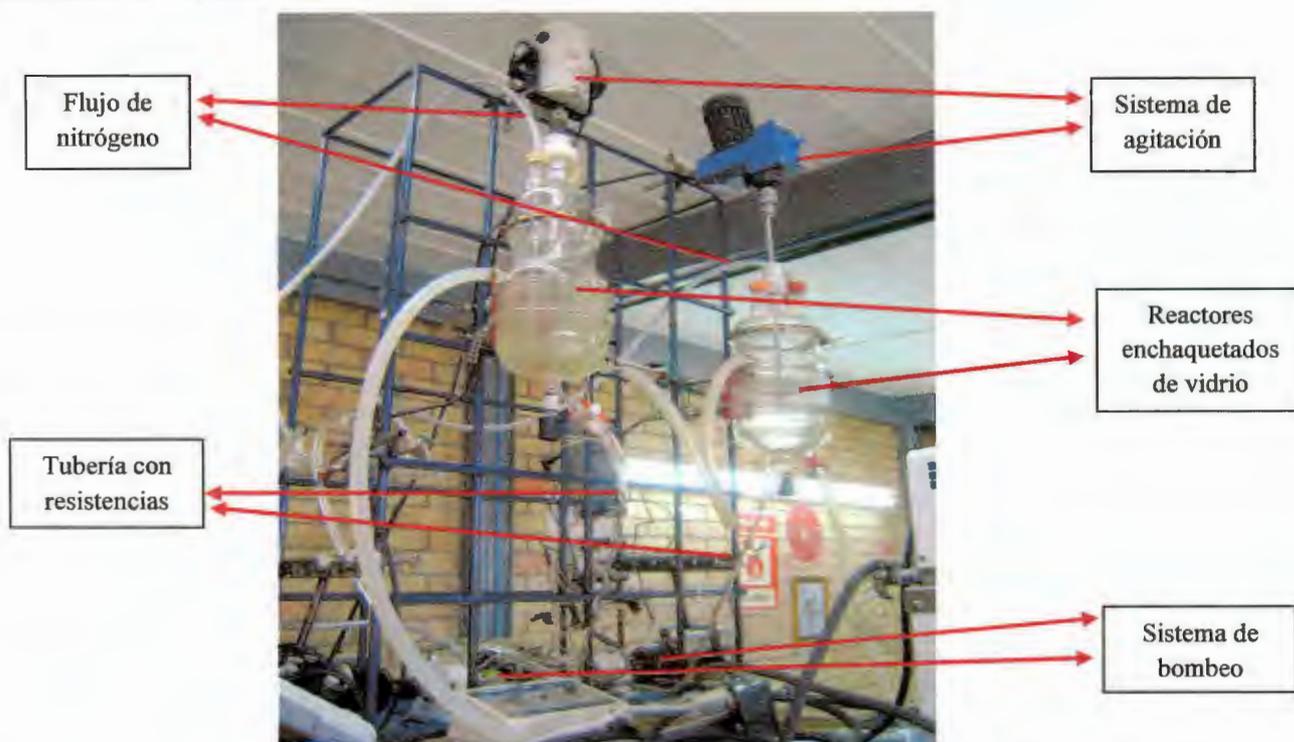
El sistema catalítico con CL y arcilla fue alimentado al extrusor pasando por un mezclador estático antes de llegar a la zona de alimentación del extrusor a velocidades de alimentación de 1, 2 y 3 Kg/hr, controlando este flujo mediante 2 bombas dosificadoras (Fluid Metering Inc.), estas bombas tenían 2 entradas y 2 salidas, por una entrada se hacía pasar el flujo de los

materiales y por el otro se hacía pasar gas nitrógeno para asegurar la ausencia de humedad y oxígeno en el sistema. Como se muestra en la Figura 10.



**Figura 10.** Sistema de bombeo de materiales.

La apertura de la carrera del pistón de las bombas de alimentación se maneja en 6 en una escala de 0-10. La calibración de los flujos de las bombas se realizó con una mezcla de CL, CLNa y agua. En la Figura 11 se observa el sistema ensamblado para la dosificación de los materiales al extrusor.

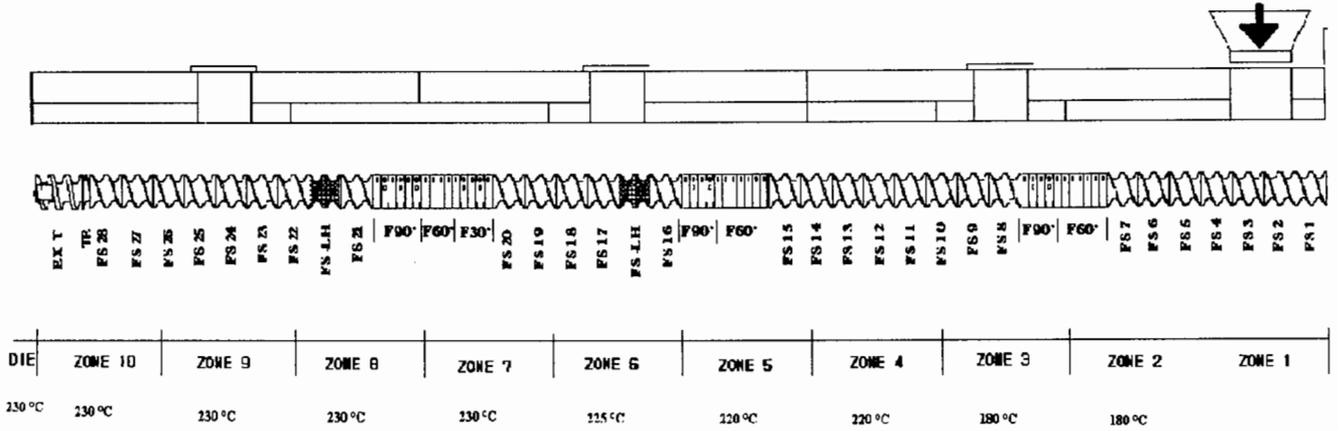


**Figura 11.** Sistema de dosificación empleado para la alimentación de los materiales al extrusor doble husillo.

La adición de la mezcla reactiva al extrusor doble husillo se realizó considerando una purga de nitrógeno en la garganta para desplazar la humedad y el oxígeno presentes. El extrusor se trabajó a velocidades de giro de los husillos de 50, 150 y 300  $\text{min}^{-1}$  dependiendo del experimento realizado.

Se utilizó una configuración de husillos del extrusor en la cual se usaron 3 zonas de mezclado que permitieron la polimerización y mezclado necesarios para la obtención de los nanocompuestos. La primera y segunda zona de mezclado se diseñó para el bombeo y mezclado de los materiales con la finalidad de homogenizar la mezcla reactiva mejorando la distribución de los puntos reactivos y el crecimiento de las cadenas poliméricas. La tercera zona de mezclado considera un bombeo del material con más lentitud con respecto al de las dos zonas anteriores, esto con la finalidad de aumentar el tiempo de residencia del material y mejorar el mezclado. En trabajos anteriores se ha estudiado el efecto de la configuración de los husillos sobre el tiempo de residencia encontrando que en configuraciones de husillo consideradas como de medio y alto esfuerzo de corte se obtienen buenos rendimientos de reacción en la polimerización aniónica de lactamas.[57] En la Figura 12 se muestra la configuración de los husillos usada y el perfil de temperaturas elegido en las diferentes zonas del extrusor. La zona de alimentación se mantuvo sin agua de enfriamiento para evitar que la CL solidificara, las siguientes dos zonas se consideraron como las zonas de polimerización y se mantuvieron a 180°C ya que en trabajos reportados se concluyó que entre temperaturas de polimerización de 160°C y 180°C se obtenían buenos rendimientos (96%) en la reacción de CL a PA6 y se evitaban reacciones secundarias. [58][52][16] Las siguientes zonas se consideran como las zonas de procesamiento de PA6 que se mantuvieron en un intervalo de 220-230°C con una rampa de calentamiento. El polímero a la salida del dado se enfrió en un baño de agua a temperatura ambiente, se cortó y se almacenó en bolsas con sello hermético.

Cabe señalar que solo alcanzado un estado estable en el proceso (estado estacionario), se tomaron las diferentes muestra para cada velocidad de alimentación y para cada velocidad de giro de los husillos.



**Figura 12.** Configuración de husillos y perfil de temperaturas en TSE para la obtención de nanocompuestos de PA6/NaMMT mediante extrusión reactiva.

En la figura anterior la simbología usada en la configuración es la que utiliza el proveedor del extrusor, donde FS se refiere a elementos de transporte y se acompaña del número consecutivo para cada elemento. Las secciones de mezclado se denotan con el símbolo F y se acompañan con el ángulo que tiene cada bloque de mezclado con respecto a otro. FS-LH son elementos de contraflujo, TE es un elemento de transición o de acoplo para la punta de los husillos denotada como EXT.

## 6.5 CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS.

### 6.5.1 Tiempo medio de residencia.

El tiempo de residencia de los materiales en el extrusor se midió mediante la adición de 0.1 g de pellets de color (master batch azul de PA6) en la garganta de alimentación, en este punto se inicio el conteo del tiempo, cuando el material a la salida del dado iniciaba a salir pigmentado se registro el tiempo llamado  $t_1$  y cuando el material terminó de salir pigmentado se registró el tiempo  $t_2$ , el tiempo medio de residencia se calculó con el promedio de estos tiempos.

### 6.5.2 Grado de conversión.

El grado de conversión en la polimerización aniónica de los nanocompuestos obtenidos se determinó mediante la extracción de los monómeros residuales por un sistema Soxhlet utilizando como medio de arrastre una mezcla de agua-metanol en una relación volumétrica 2:1 como se ha reportado[59]. El cálculo del porcentaje de rendimiento se obtiene del peso de la muestra libre de monómero residual entre el peso de la muestra inicial, esto expresado en porcentaje.

El sistema de extracción se mantuvo a reflujo de los disolventes durante un tiempo de 24 hrs a una velocidad de 20 gotas por minuto. Pasado este tiempo los dedales de celulosa con el material se secaron a una temperatura de 110°C hasta llegar a un peso constante.

### 6.5.3 Cromatografía de exclusión por tamaño (SEC o GPC).

El peso molecular de los compuestos se obtuvo por cromatografía de permeación en gel, en un equipo Alliance 2695, con columnas empacadas (vinil-benceno-estireno) de  $10^5 \text{Å}$  y una de  $10^3 \text{Å}$ , marca Polymer Laboratories y un detector ultravioleta modelo 2487 (248 nm). Se utilizó un filtro de protección de las columnas de  $5 \mu\text{m}$  de tamaño de poro. Como fase móvil se empleó tetrahidrofurano grado HPLC a 25°C, con una velocidad de flujo de 1 ml/min.

La preparación de las muestras consistió primeramente en secar las muestras a 100°C en una estufa con vacío a una presión de 30 Psi por un tiempo de 1 hora. Posteriormente se disolvieron en un matraz de aforo 10 mg de muestra purificada en 10 ml de una mezcla tetrahidrofurano y trifluoroacético anhidro con una relación volumétrica 98:2 respectivamente, a temperatura ambiente. La disolución antes de ser analizada se filtró con membranas de teflón de  $0.45 \mu\text{m}$  de tamaño de poro para eliminar al material insoluble.

El volumen de inyección constó de 25  $\mu\text{L}$  y se tomó como referencia una curva de calibración construida con base en 10 estándares de poliestireno (PS), cuyos pesos moleculares varían desde 580 hasta 1, 350,000 los cuales fueron preparados bajo las mismas condiciones que las muestras. El peso molecular se determinó conforme a Weiskopf. [60]

#### 6.5.4 Difracción de Rayos X.

La técnica de difracción de rayos X se utilizó para evaluar el cambio del espaciamiento basal entre las galerías de las placas de arcilla presentes en la matriz polimérica. Las muestras fueron analizadas en un difractómetro Siemens D-5000 con radiación de  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1.54 \text{ \AA}$ ) con filtro de níquel con un voltaje de excitación aplicado de 35 kV y una intensidad de corriente de 25 mA, en un intervalo de barrido de 2 a 12 grados  $2(\theta)$  para la evaluación de los cambios estructurales en la arcilla. La relación entre el espaciamiento basal de la arcilla con respecto a la posición del ángulo  $2(\theta)$  de la señal difractada, se determinó por la Ley de Bragg  $d = n\lambda/2\sin \theta$ , donde  $n$  es un número entero,  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación de rayos X utilizada y  $\theta$  es el ángulo de difracción medido.

La preparación de las muestras obtenidas mediante polimerización en lotes para este análisis consistió en realizar un corte circular del material sin haberse sometido al proceso de extracción Soxhlet.

La preparación de las muestras obtenidas mediante extrusión reactiva consistió en la formación de discos de 1 pulgada de diámetro por 3 mm de espesor mediante moldeo por compresión utilizando dos prensas neumáticas a una temperatura de 270°C.

#### 6.5.5 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Las transiciones térmicas de los nanocompuestos y sus características estructurales se estudiaron por medio de DSC en un Calorímetro diferencial de barrido marca TA Instruments 2920 Modulated DSC. El acondicionamiento de la muestra consistió en borrar el historial térmico con una velocidad de calentamiento de 10°C/min, hasta la temperatura de 250°C y posteriormente inducir la cristalización con una rampa de enfriamiento de 10°C/min hasta una temperatura de 0°C. Posteriormente el último ciclo de calentamiento se llevo a 10°C/min hasta una temperatura de 10°C. Todas las evaluaciones se realizaron en una atmósfera de nitrógeno a un flujo de 50 ml/min y se utilizaron 10 mg de muestra para su análisis. Para este análisis se utilizó muestra purificada mediante el proceso de extracción Soxhlet.

### **6.5.6 Análisis Termogravimétrico (TGA)**

El efecto de la presencia de arcilla sobre la estabilidad térmica de la matriz se evaluó mediante el análisis TGA. El equipo empleado fue un TGAQ500 marca TA Instruments operado en atmósfera de nitrógeno en un intervalo de temperaturas de 30 a 600 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min y de 600 a 800°C se operó en una atmósfera de oxígeno a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min. El flujo de gas nitrógeno y de gas oxígeno se mantuvo en 50 ml/min para mantener la atmósfera correspondiente. Para este análisis se utilizaron 5 mg de muestra purificada mediante el proceso de extracción Soxhlet.

### **6.5.7 Microscopia electrónica de barrido y transmisión (STEM)**

La organización estructural de la nanoarcilla en la matriz polimérica se analizó en un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo marca JEOL JSM-740 IF operado en modo STEM (Scanning transmission electron microscopy) a un voltaje de 30 kv, utilizando un detector LEI (low electron image) a una presión de vacío en la cámara del porta muestras de  $9.63 \times 10^{-5}$  Pa y con una distancia de trabajo de la muestra de 6 mm.

También se utilizó un microscopio de transmisión FEI modelo TITAN, con un filamento de Tungsteno dopado con zirconio como fuente de electrones, los cuales fueron acelerados con un potencial de 300kV y focalizados con una lente condensadora de 150  $\mu$ m de apertura. Adicionalmente, la muestra se analizó con el modo STEM cambiando la apertura de la lente condensadora a 50  $\mu$ m, para acentuar el contraste de la masa atómica entre la arcilla y matriz polimérica.

La preparación de las muestras se realizó a partir del corte en condiciones criogénicas en un equipo de corte ultra-micrótomo marca LEICA empleando una cuchilla con el borde de diamante a una temperatura de 0°C, el brazo de corte también se uso a una temperatura de 0°C y la cámara de enfriamiento se uso a una temperatura de -30°C.

## 7. ANALISIS DE RESULTADOS.

### 7.1 NANOCOMPUESTOS OBTENIDOS POR POLIMERIZACIÓN EN LOTES.

#### 7.1.1 Conversión y peso molecular.

La conversión de la reacción en la polimerización aniónica *in situ* de CL y LL con arcilla NaMMT y Cloisite 30 B se obtuvo mediante extracción Soxhlet y el peso molecular mediante GPC. Se estudió el efecto del tipo de iniciador y la concentración de LL en los nanocompuestos a base de copolímeros PA6-12/nanoarcilla en proporciones molares desde 20% hasta un 80% mol de LL y se compararon con los nanocompuestos a base de homopolímeros de PA6 y PA12. En la Tabla 3 se muestran los valores de conversión y peso molecular para los nanocompuestos de poliamidas con arcilla NaMMT obtenidos con CLNa y CLMgBr como iniciadores a un tiempo de polimerización de 30 minutos.

**Tabla 3.** Conversión y peso molecular para nanocompuestos de poliamidas obtenidos mediante polimerización aniónica en lotes con CLNa ó CLMgBr y un 2% peso de NaMMT.

Nanocompuesto	Concentración de LL (%mol)	CLNa		CLMgBr	
		Conversión (%)	Peso Molecular ( $M_w$ )	Conversión (%)	Peso Molecular ( $M_w$ )
PA6/NaMMT	0	93	86456	94.12	61218
PA6:12/NaMMT	20	89.6	89658	80.92	50745
	40	87.2	78274	72.69	44810
	60	76.9	78588	69.56	26111
	80	61	74116	71.67	49206
PA12/NaMMT	100	60.5	100885	67.97	59256

En la tabla anterior se puede observar que en los nanocompuestos obtenidos el mayor grado de conversión se obtiene con el nanocompuesto de PA6/NaMMT alcanzando un 93 % y un

mínimo grado de conversión de 60.5 % para el nanocompuesto de PA12/NaMMT cuando se utiliza CLNa como iniciador y cuando se utiliza CLMgBr un 94% y un 68 %, respectivamente, es decir el CLMgBr presenta ligeramente mayor actividad catalítica que CLNa cuando se polimeriza CL o LL.

Cuando se utiliza CLNa en la copolimerización de CL con LL para obtener nanocompuestos de PA6-12/NaMMT se obtienen valores de conversión mayores que cuando se utiliza CLMgBr, lo que significa que en la copolimerización el CLNa tiene mayor actividad catalítica que el CLMgBr, esto concuerda con lo reportado anteriormente en la copolimerización de LL con CL, en donde se observó que al usar como iniciador al CLNa y como activador el N-benzoil caprolactama, el rendimiento de los copolímeros PA6:12 es mayor y a medida que se aumenta la temperatura la conversión aumenta, pero cuando se usa CLMgBr se obtienen menor valores de conversión en comparación con los obtenidos con CLNa y la temperatura no tiene efecto sobre la conversión de los materiales.[16]

En la Tabla 3 también se observa el efecto del contenido de LL sobre la conversión de los nanocompuestos a base de copolímeros PA6-12/NaMMT, ya que al incrementar la concentración de LL la conversión disminuye debido a que la LL es menos reactiva que la CL,[61] y este efecto se observa independiente del tipo de iniciador utilizado en la polimerización. Jan Budín [16] observó que al obtener al copolímero de PA6:12 a un tiempo de polimerización de 30 minutos, la CL se incorpora a la cadena en un 90 % con respecto a la cantidad inicial incorporada y solo un 45% de la cantidad inicial de LL se incorpora a la cadena del copolímero, lo que demuestra que la adición de LL al sistema por su baja reactividad impide llegar a altos rendimientos en la reacción.

En la Tabla 3 se puede observar que para todos los nanocompuestos obtenidos con CLNa se alcanzan mayores valores de peso molecular (Mw) que cuando se utiliza CLMgBr, superando los valores de Mw obtenidos con CLMgBr hasta en un 66%, lo cual indica que el CLNa tiene mayor velocidad de iniciación que el CLMgBr, esto se comprueba con los valores del índice de polidispersidad de los nanocompuestos, a manera de ejemplo observamos que para el nanocompuesto PA6/NaMMT obtenido con CLNa se tiene una polidispersidad de 3.5 y cuando se usa CLMgBr se obtiene una polidispersidad de 2.8, es decir con CLNa se da más rápido el número de especies en crecimiento y por eso la polidispersidad es más amplia, lo

cual comprueba que la velocidad de iniciación con CLNa es mayor que con CLMgBr, aunque con este último se tiene mayor homogeneidad en el crecimiento de cadenas.

Los valores de peso molecular tienen valores más altos en los nanocompuestos de PA6/NaMMT y PA12/NaMMT, pero en copolímeros PA6-12/NaMMT se observa que a medida que se aumenta la concentración de LL disminuye el peso molecular ( $M_w$ ). Esto puede ser probablemente debido a que los aniones de la CL son más reactivos y estables que los aniones provenientes de la LL.

Por otro lado pensando en que en un proceso de extrusión reactiva se alcanzan valores de tiempo de residencia de 3 minutos aproximadamente, se estudió la conversión de los materiales a un tiempo de reacción de 3 minutos como se muestra en la Tabla 4.

**Tabla 4.** Conversión de nanocompuestos PA/NaMMT a diferentes tiempos de polimerización ( $T_p$ ) y obtenidos con CLNa como iniciador.

Nanocompuesto	Concentración de LL (%mol)	Conversión (%) a $T_p=3$ min.	Conversión (%) a $T_p=30$ min.
PA6/NaMMT	0	91.1	93.0
PA6:12/NaMMT	20	78.5	89.6
	40	69.2	87.2
	60	43.1	76.9
	80	35.3	61.0
PA12/NaMMT	100	55.8	60.5

Se encontró como era de esperarse, que la conversión de los nanocompuestos alcanza valores menores cuando se polimeriza a 3 minutos que a 30 minutos, aunque en los nanocompuestos a base de PA6 y PA12 no se observa una disminución significativa en la conversión, por lo que se sugiere que cuando se lleva a cabo la polimerización de los homopolímeros el monómero se

consume casi en su totalidad a un tiempo de 3 minutos. Por lo anterior puede ser factible realizar estas polimerizaciones mediante extrusión reactiva.

En la Tabla 4 también se logra observar que en los nanocompuestos a base de copolímeros de PA6-12 polimerizados a un tiempo de 3 minutos, el valor de la conversión disminuye notoriamente con respecto a un tiempo de 30 minutos y este efecto se observa en mayor medida cuando se tienen altas concentraciones de LL en el copolímero, lo cual nuevamente comprueba la menor reactividad de LL en comparación con la CL.

Debido a que en la polimerización de los nanocompuestos a un tiempo de polimerización de 1.5 minutos, los materiales aumentaban tanto su viscosidad que la agitación se anulaba, se esperaba que a partir de este tiempo, debido a la nula difusividad del medio, los materiales ya no pudieran seguir reaccionando y, por lo tanto, el tiempo de reacción no tuviera un efecto significativo sobre el valor de conversión, sin embargo si se observa un efecto.

Por otro lado se probó el efecto del tipo de arcilla sobre la conversión y el peso molecular. Se utilizó arcilla de sodio y arcilla Cloisite 30B para su comparación. En la Tabla 5 se muestran los valores de conversión y peso molecular para los nanocompuestos obtenidos con la arcilla Cloisite 30B.

**Tabla 5.** Conversión y peso molecular de nanocompuestos de poliamidas y arcilla 30B obtenidos con CLNa como iniciador al 1% mol, con un tiempo de polimerización de 30 min.

<b>Nanocompuesto con CLNa como iniciador</b>	<b>Concentración de LL (%mol)</b>	<b>Conversión (%)</b>	<b>Peso Molecular (Mw)</b>
<b>PA6/30B</b>	0	81.84	33405
<b>PA6-12/30B</b>	20	79.95	34028
	40	73.15	35368
<b>PA12/30B</b>	100	69.35	36250

Cabe mencionar que en la polimerización de estos nanocompuestos a una concentración de 0.5% mol de iniciador los monómeros con arcilla 30B no lograban polimerizar, por lo que para la obtención de estos nanocompuestos se utilizó una concentración de 1% mol de CLNa y 0.5 % mol de ACL con respecto a las moles totales alimentadas al sistema y un tiempo de polimerización de 30 minutos. Como se observa en la Tabla 5, los nanocompuestos polimerizados con arcilla 30 B presentan valores de conversión y peso molecular más bajos que cuando se utiliza arcilla NaMMT. Esto puede ser probablemente debido a que en la arcilla 30B existen remanentes de la sal cuaternaria de amonio utilizada para su modificación orgánica la cual puede desactivar el proceso de polimerización. Se sugiere que el mecanismo de desactivación está ligado con el mecanismo de propagación en la polimerización aniónica de las lactamas, es decir cuando el anión de la amina con carga negativa trata de estabilizarse con el protón del monómero (Figura 6), la sal cuaternaria de amonio puede combinarse con el anión de la amina provocando la terminación del crecimiento de las cadenas poliméricas y a su vez provocando que el monómero no reaccione.

En la Tabla 5 se observa que en nanocompuestos a base de copolímeros de PA6-12/30B el efecto de la concentración de LL sobre la conversión es el mismo que cuando se utiliza arcilla NaMMT. Por otro lado, el peso molecular de todos los nanocompuestos prácticamente se conserva constante aunque se nota un ligero aumento a medida que se aumenta la concentración de LL, lo cual puede ser debido a que como las cadenas en crecimiento son relativamente cortas en comparación con las obtenidas con la arcilla NaMMT y a medida que se aumenta la concentración de LL existe la probabilidad de que un mayor número de cadenas de LL entren en las cadenas en crecimiento del copolímero PA6-12 aumentando su peso molecular aunque este efecto es limitado por la reactividad de la LL.

### **7.1.2 Estructura y transiciones térmicas.**

Mediante calorimetría diferencial de barrido se lograron estudiar las transiciones térmicas y la estructura de los nanocompuestos en estudio. En la Figura 13 se observa el análisis DSC para los nanocompuestos de PA/NaMMT obtenidos con CLNa como iniciador, a un tiempo de polimerización de 30 minutos. Se puede observar que la temperatura de fusión de los

En la tabla anterior se puede observar que la entalpía de fusión de todos los nanocompuestos obtenidos no es afectada por el tipo de iniciador, pero si por la concentración de LL, ya que en nanocompuestos a base de copolímeros PA6-12 entre 40 a 60 % mol de LL se presenta un valor mínimo de entalpía de fusión, es decir en este punto se encuentra un mínimo en el grado de cristalinidad en los polímeros, y por el contrario el mayor grado de cristalinidad se encuentra en el nanocompuesto de PA6/NaMMT. Esto es debido a que en las cadenas de PA6 no hay irregularidades que impidan su acomodo cristalino del tipo  $\alpha$ , pero al copolimerizar para obtener PA6:12 las cadenas de PA12 son irregularidades que no permiten el libre acomodo de las cadenas en un arreglo cristalino  $\alpha$  e incluso compiten con un arreglo cristalino del tipo  $\gamma$ , por lo que el grado de cristalinidad disminuye en los copolímeros.

Se puede observar en la Tabla 6 que el valor en las temperaturas de transición vítrea ( $T_g$ ) se ve afectado por la concentración de LL. El valor de  $T_g$  de la PA6/NaMMT con respecto al de los copolímeros de PA6-12/NaMMT es mayor y conforme se aumenta el contenido de LL va disminuyendo hasta una concentración de 40 % mol a 60 % mol de LL. Esto se puede explicar debido a que en el copolímero de PA6-12 existen cadenas largas alifáticas de LL que permiten mayor movilidad en comparación con PA6 donde solo hay cadenas más cortas de CL, y entre menor movilidad tengan las cadenas, el valor de la  $T_g$  aumenta.

Algo similar sucede con la temperatura de cristalización la cual va disminuyendo a mayor contenido de LL en los nanocompuestos a base de copolímeros, ya que como se mencionó anteriormente la adición de LL en los nanocompuestos a base de copolímeros de PA6-12 crean defectos en el cristal, los cuales puede abatir la temperatura de cristalización.

Por otra parte se probó el efecto del tipo de arcilla utilizada como refuerzo en los nanocompuestos sobre sus transiciones térmicas, se utilizó arcilla NaMMT y arcilla Cloisite 30B para su comparación. En la Tabla 7 se muestran los valores de  $T_m$ ,  $T_g$ ,  $T_c$  y entalpía de fusión para los nanocompuestos a base de poliamidas y arcilla 30 B, usando 1% mol de CLNa como iniciador y con un tiempo de polimerización de 30 minutos.

Si se comparan los valores de  $T_m$  en la Tabla 7 con los valores de  $T_m$  de la Tabla 6 se observa que, el tipo de arcilla no tiene efecto sobre la temperatura de fusión de los nanocompuestos pero si tiene un efecto sobre la cristalinidad del polímero ya que los nanocompuestos de

poliamida con NaMMT, en comparación con lo obtenidos con la arcilla 30B presentan menores valores de entalpía de fusión. Esto puede ser debido a que la arcilla 30B puede funcionar como agente de nucleación, en mayor medida que la arcilla NaMMT debido a su grado de exfoliación como analizaremos más adelante cuando estudiemos el grado de exfoliación de la arcilla en la matriz polimérica.

**Tabla 7.** Entalpía, Temperatura de fusión, cristalización y transición vítrea de nanocompuestos de PA/30B, obtenidos con 1%mol de CLNa.

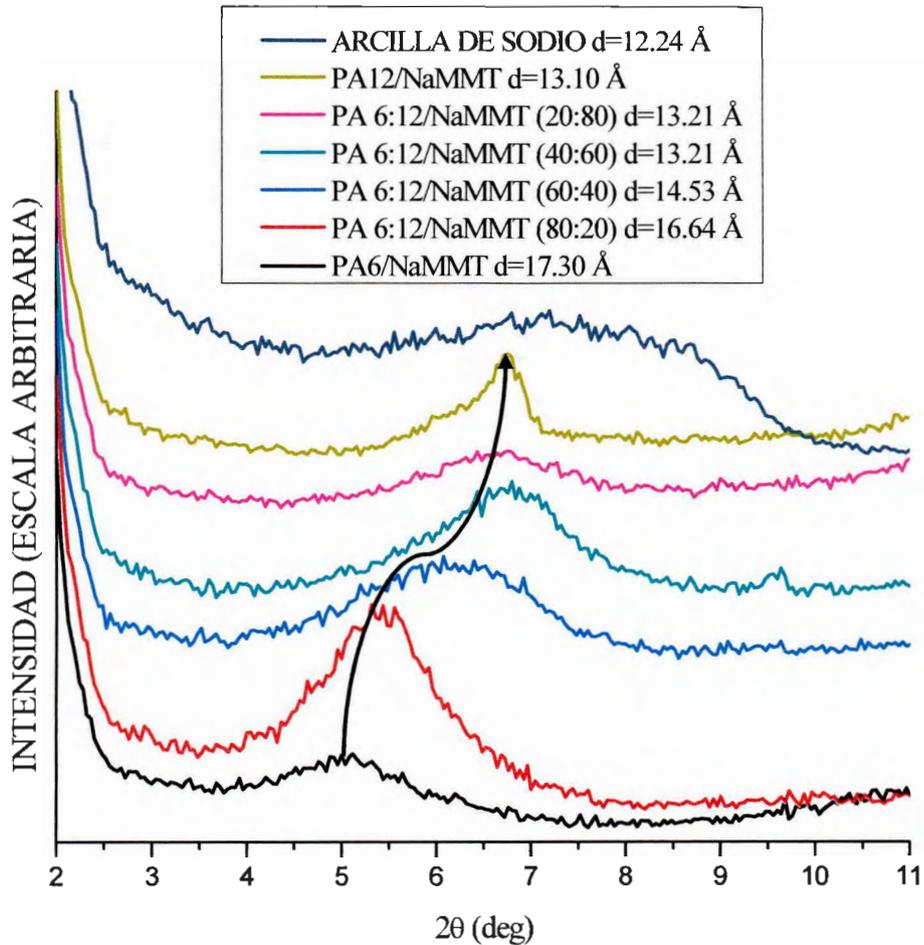
Nanocompositos con CLNa como iniciador	Concentración de LL (% mol)	T <sub>m</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)	T <sub>g</sub> (°C)	ΔH <sub>f</sub> (J/g)
PA6/30B	0	219.41	188.43	54.29	71.47
PA6-12/30B	20	189.84	143.79	37.01	53.67
	40	164.15	114.64	30.36	45.32
PA12/30B	100	170.33	143.57	45.91	76.15

En la tabla anterior se observa que la concentración de LL en los nanocompuestos de PA6:12/30B tiene el mismo efecto sobre la T<sub>m</sub>, T<sub>g</sub> y T<sub>c</sub> que con los nanocompuestos de PA6:12/NaMMT discutidos anteriormente.

### 7.1.3 Dispersión y/o exfoliación de arcillas.

Mediante difracción de rayos X se evaluó el grado de separación existente entre las placas arcillosas dispersas en la matriz polimérica y mediante el análisis de STEM se logró observar el acomodo de las placas arcillosas en la matriz polimérica.

En la Figura 15 se muestra el análisis de rayos X así como los valores de la distancia entre las placas de arcilla embebidas en la matriz polimérica para los nanocompuestos de PA/NaMMT obtenidos con CLNa como iniciador y polimerizados con un tiempo de 30 minutos A 180 °C.



**Figura 15.** Difracción de rayos X para nanocompuestos a base de poliamidas con arcilla NaMMT obtenidos con CLNa como iniciador y a un tiempo de polimerización de 30 min.

Un factor importante que se requiere para la buena exfoliación de la arcilla en la matriz polimérica es su semejanza en polaridad o bien de su energía superficial, por lo que se espera encontrar un máximo en la intercalación y/o exfoliación de arcilla a una determinada concentración de LL en los nanocompuestos a base de copolímeros de PA6-12, aunque esto será afectado según sea el tipo de arcilla por su diferencia en polaridad. Según Southern Clay Products partiendo de la hidrofobicidad de las arcillas se deduce que la arcilla NaMMT es más polar que la arcilla 30B.[\[64\]](#)

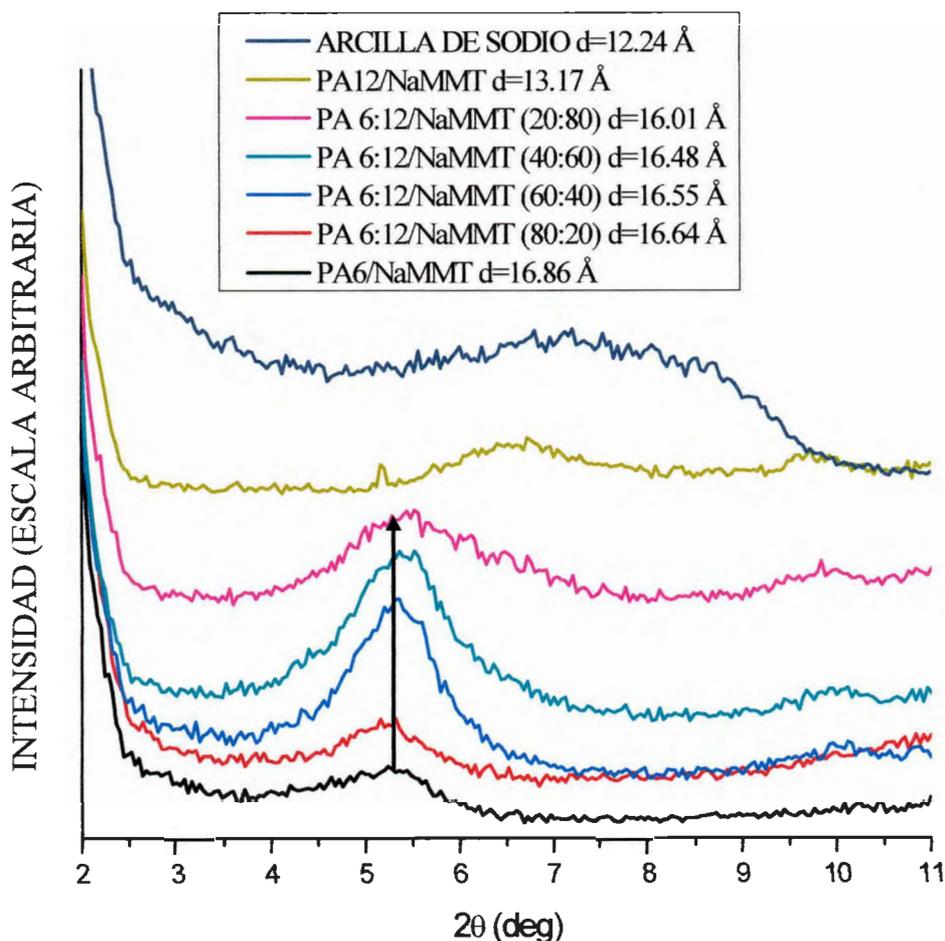
En la Figura 15 se puede observar que todos los nanocompuestos de poliamidas con arcilla NaMMT presentan desplazamientos del pico de difracción en  $2\theta$  hacia valores más bajos con respecto al de la arcilla lo cual indica que se está logrando aumentar el espaciamiento de las galerías de la arcilla por efecto de la inserción de cadenas poliméricas.

También se puede observar que se tiene un valor máximo en el espaciamiento de las galerías de la arcilla con la matriz de PA6 con una distancia de 17.3 Å y se localiza un valor mínimo con la matriz de PA12 con una distancia de 13.1 Å. Lo cual quiere decir que la matriz de PA6 es más compatible con la NaMMT que la matriz de PA12 debido a su semejanza en polaridad.

La concentración de LL en los copolímeros de PA6-12 juega un papel muy importante en la exfoliación de la arcilla ya que al introducir cadenas alifáticas de 12 carbonos entre los grupos polares amida en la cadena del copolímero, la polaridad de la matriz decrece en comparación con la matriz de PA6, ya que los grupos amidas totales presentes en la cadena polimérica de un copolímero serán menores a medida que se aumenta la concentración de LL, hasta llegar a la menor polaridad con la matriz de PA12.

En la Figura 15 se observa que en los nanocompuestos de PA6-12/NaMMT con estructura al azar, a medida que se aumenta la concentración de LL el ángulo del pico de difracción de rayos X se desplaza hacia valores más altos con respecto a PA6/NaMMT lo cual indica que se obtienen valores menores de separación de las placas arcillosas hasta llegar a un valor mínimo en el nanocompuesto de PA12/NaMMT. Esto es debido quizá a que a medida que se aumenta la concentración de LL en la matriz de PA6-12, el copolímero decrece su polaridad debido a las cadenas alifáticas de LL y provocando que la matriz polimérica sea menos compatible con la arcilla NaMMT.

Por otra parte en la Figura 16 se muestra el análisis de difracción de rayos X para los nanocompuestos a base de poliamidas y arcilla NaMMT obtenidos con CLMgBr y con un tiempo de polimerización de 30 minutos.

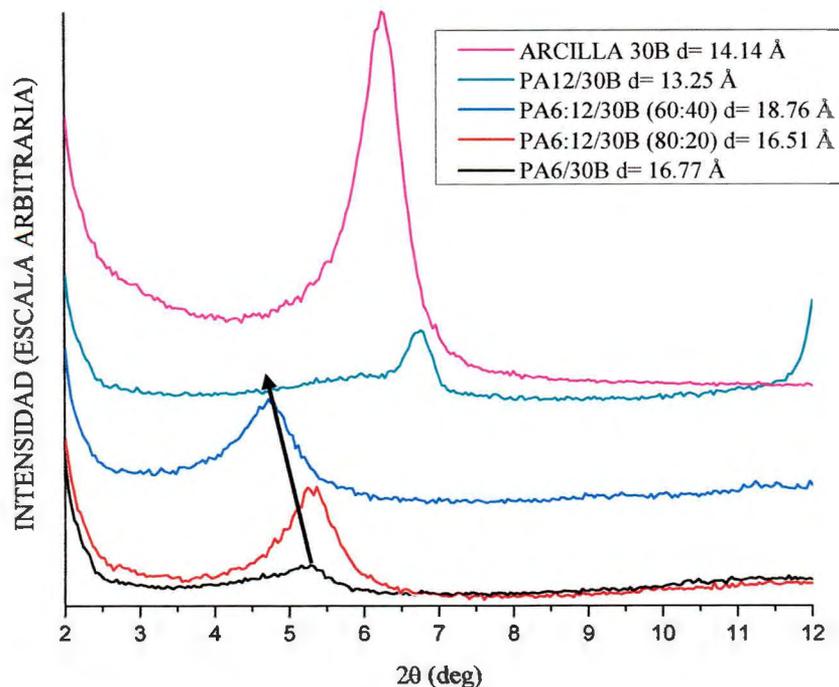


**Figura 16.** Difracción de rayos X para nanocompuestos a base de poliamidas con arcilla NaMMT, obtenidos con CLMgBr como iniciador y a un tiempo de polimerización de 30 min.

En esta Figura 16 se logra observar que la dispersión de las placas arcillosas de todos los nanocompuestos se comportan como el nanocompuesto a base de PA6/NaMMT, es decir todos los nanocompuestos del copolímero en bloque de PA6-12/NaMMT difractan a un mismo ángulo en  $2\theta$ , semejante al del nanocompuesto de PA6/NaMMT y solo el nanocompuesto de PA12/NaMMT difracta a un ángulo de difracción mayor que el de los nanocompuestos antes mencionados. Los valores de distancia entre las galerías de arcilla para los nanocompuestos de PA6 y PA6-12 con arcilla de sodio están alrededor de los 16.5 Å y se encuentra un valor mínimo en el espaciamiento de las galerías de la arcilla con un valor de 13.1 Å para la matriz de PA12. Adicionalmente, en este trabajo se encontró que la estructura del copolímero de PA6-12 está relacionada con el tipo de iniciador utilizado durante la

polimerización, ya que al polimerizar el copolímero con CLNa se obtienen copolímeros al azar y al utilizar CLMgBr se obtienen copolímeros en bloque. En los nanocompuestos a base de copolímeros de PA6-12/NaMMT con estructura en bloque (Figura 16) se observa un comportamiento diferente que cuando se tiene estructura al azar, ya que la concentración de LL no tiene efecto sobre la dispersión o exfoliación de la arcilla en la matriz polimérica de PA6-12. Esto puede ser debido a que las cadenas poliméricas de PA6 presentes en el copolímero de PA6-12 forman bloques que hacen actuar a la matriz del copolímero similar a una matriz de PA6, e incluso a bajas concentraciones de CL los bloques de PA6 formados son capaces de interactuar con las galerías de la arcilla para dispersarla como en el homopolímero.

También se observó en este estudio que según sea el tipo de arcilla usada para ser dispersada en la matriz polimérica de PA6, PA6-12 y PA12, será la intercalación. Cuando se utiliza arcilla 30B como nano-refuerzo se comporta diferente que cuando se utiliza arcilla NaMMT. En la Figura 17 se observa el análisis de rayos X para los nanocompuestos de PA/30B obtenidos con CLNa como iniciador y con un tiempo de polimerización de 30 minutos.



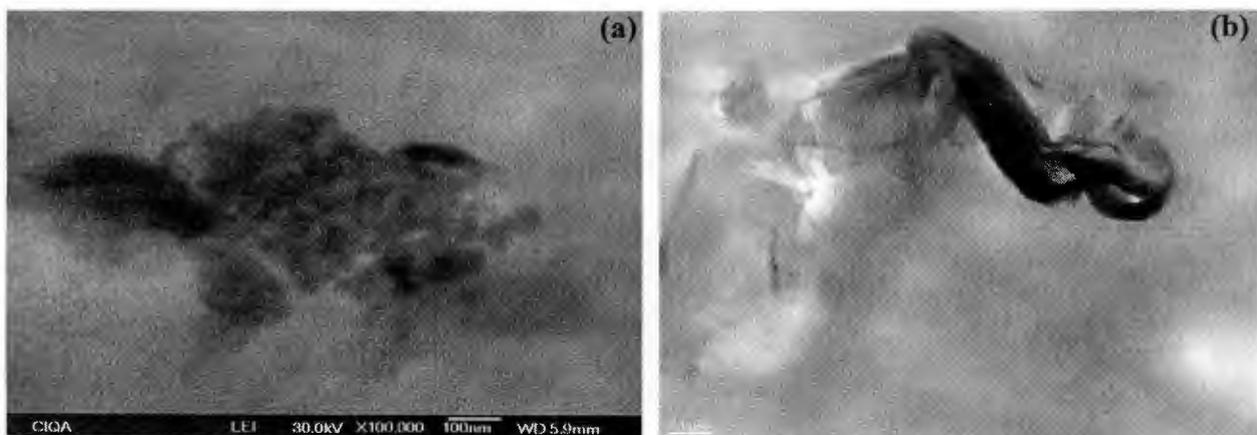
**Figura 17.** Difracción de rayos X para nanocompuestos a base de PA/30B obtenidos con 1%mol de CLNa como iniciador y a un tiempo de polimerización de 30 min.

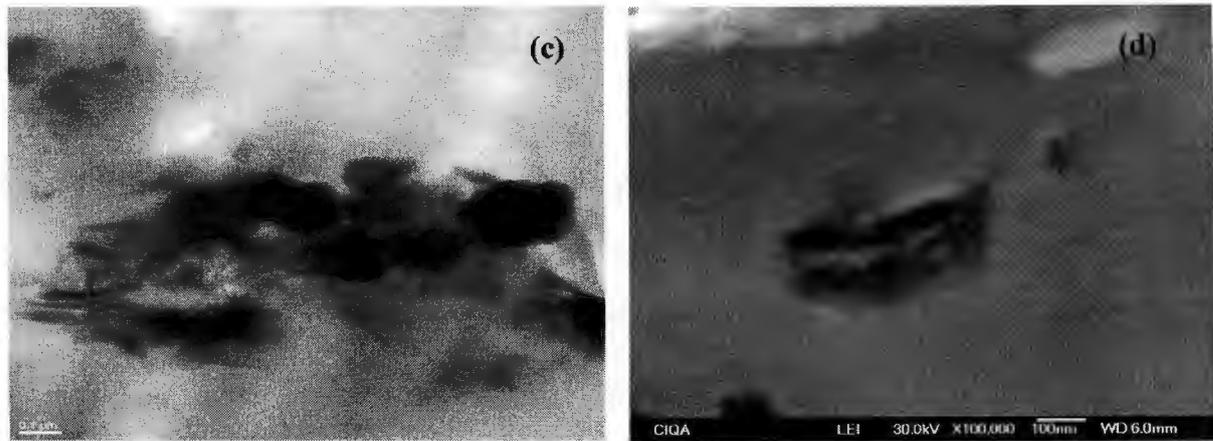
Cuando se utiliza arcilla 30B para obtener a los nanocompuestos de PA6-12/30B se observa en la Figura 17 que existe un aumento en el espaciamiento basal de las galerías de la arcilla a medida que se aumenta la concentración de LL hasta llegar a un 40 % mol y a partir de ahí este espaciamiento parece alcanzar un mínimo con la matriz de PA12, este comportamiento es diferente al de los nanocompuestos con la arcilla NaMMT donde se logra obtener un máximo espaciamiento de las galerías de la arcilla en una matriz de PA6 ( $d= 17.3 \text{ \AA}$ ) y con la arcilla 30B se encuentra un espaciamiento máximo de las galerías de la arcilla ( $18.8 \text{ \AA}$ ) en una matriz de copolímero PA6-12 con una relación molar 60:40.

Lo anterior se puede explicar debido a que la arcilla NaMMT tiene un carácter más hidrófilo que la arcilla 30B, y la matriz de PA6 también tiene carácter hidrófilo, lo cual hace más compatible a la arcilla NaMMT con la matriz de PA6 que con una matriz de PA6-12 que tiene menor carácter polar debido a la presencia de cadenas alifáticas largas.

Por otra parte en el caso de la arcilla 30B existen grupos polares hidroxilo los cuales se cree que interactúan con los grupos polares amina presentes en las cadenas poliméricas de PA6-12. Esto aunado al gran tamaño de las cadenas alifáticas como las de PA12 que entran preferentemente en las galerías de la arcilla, se logra alcanzar mayor espaciamiento basal entre las láminas de arcilla.

Mediante el análisis de STEM se pudo observar el acomodo de las placas arcillosas en la matriz polimérica. En la Figura 18 se muestran las micrografías para los nanocompuestos de PA6/NaMMT, PA6-12/NaMMT 80:20, PA6-12/NaMMT 60:40 y PA12/NaMMT.

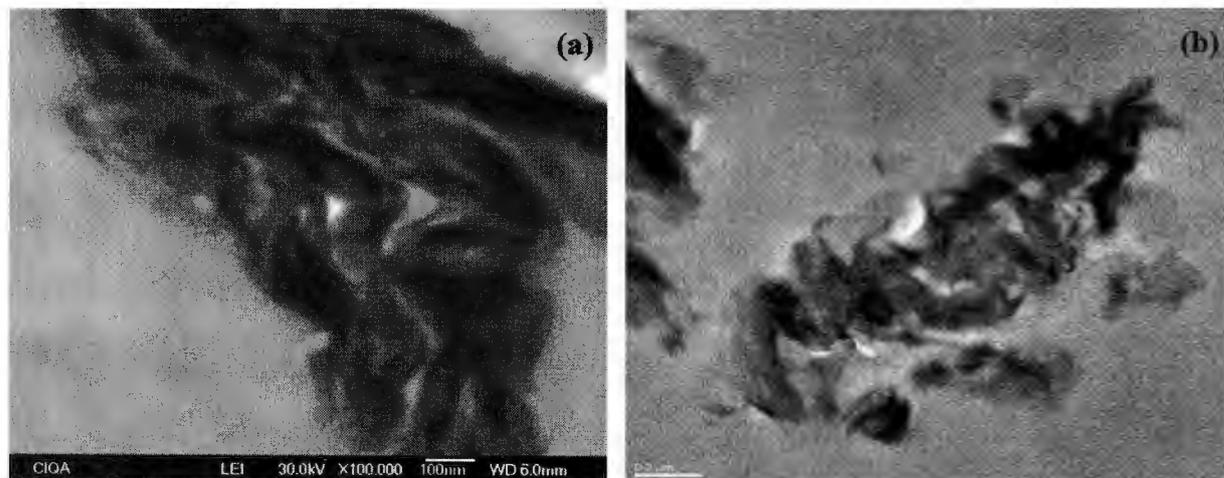


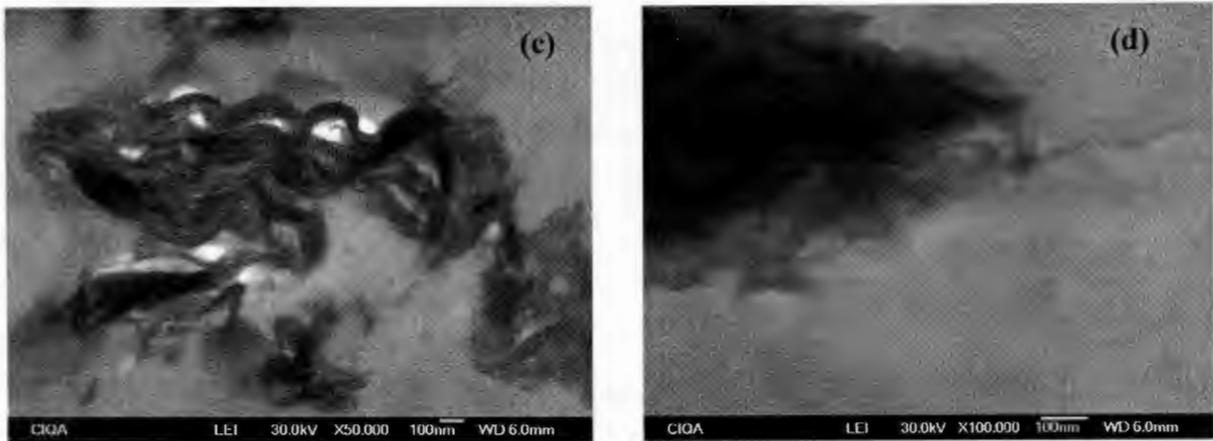


**Figura 18.** Micrografías de nanocompuestos de PA6/NaMMT (a), PA6-12/NaMMT 80:20 (b), PA6-12/NaMMT 60:40 (c), PA12/NaMMT (d), obtenidos con CLNa.

Se puede ver en las micrografías de los nanocompuestos obtenidos con CLNa (Figura 18), que la arcilla NaMMT se encuentra intercalada en la matriz polimérica y en mayor medida con la matriz de PA6 como se había determinado con el análisis de rayos X, así también se puede observar que en la micrografía con la matriz de PA12 que la arcilla se encuentra con mayor grado de aglomeración. También se logra observar en las micrografías con la matriz del copolímero PA6-12/NaMMT que a medida que se agrega LL, la arcilla presenta tactoides de mayor tamaño que en PA6/NaMMT, lo cual concuerda con los análisis de Rayos X.

En la Figura 19 se muestran las micrografías de los nanocompuestos de PA6/NaMMT (a), PA6-12/NaMMT 80:20 (b), PA6-12/NaMMT 60:40 (c), PA12/NaMMT (d), obtenidos con CLMgBr como iniciador.

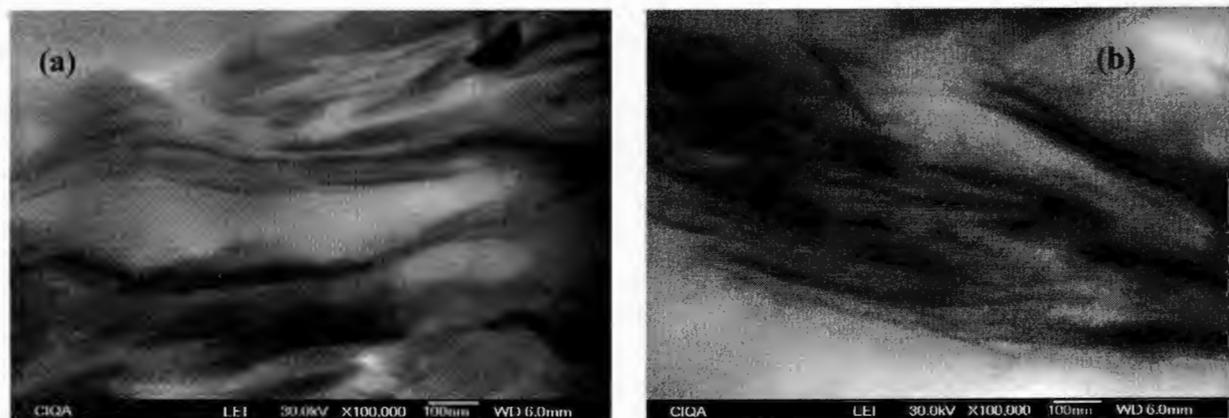


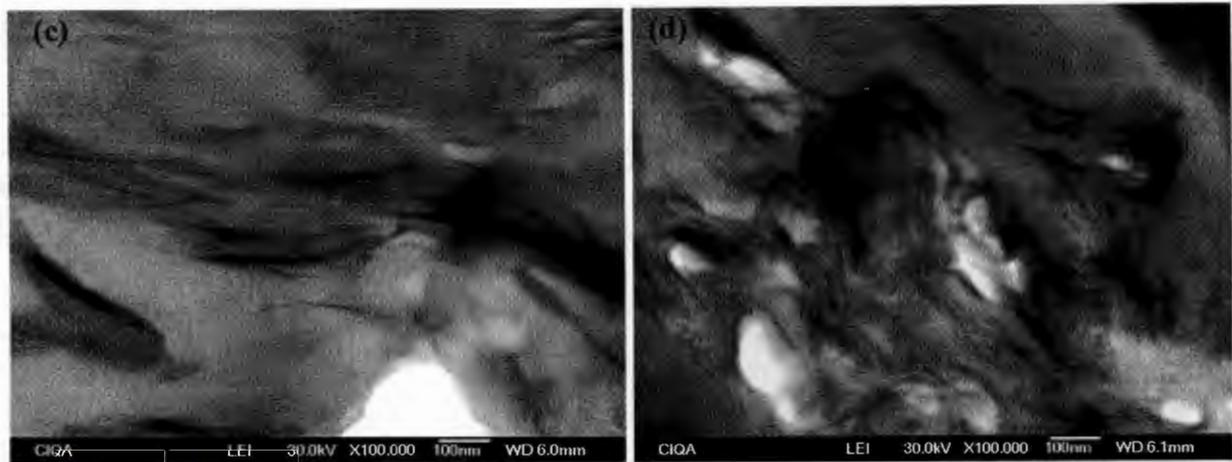


**Figura 19.** Micrografías de nanocompuestos de PA6/NaMMT (a), PA6-12/NaMMT 80:20 (b), PA6-12/NaMMT 60:40 (c), PA12/NaMMT (d), obtenidos con CLMgBr

En las micrografías anteriores de los nanocompuestos obtenidos mediante CLMgBr y con arcilla NaMMT se puede observar que todos presentan semejante intercalación y/o exfoliación a excepción de la PA12/NaMMT, lo cual está conforme a los análisis de rayos X, incluso se puede observar que hay mejor intercalación de la arcilla en estas matrices que en las obtenidas con CLNa, debido a que como se había comentado en difracción de rayos X, la separación de las placas de arcilla en los copolímeros de PA6-12/NaMMT en bloques presentan semejanza en la intercalación de la arcilla con la matriz de PA6/NaMMT en donde se obtiene un máximo del espaciamiento basal de esta arcilla.

Por otra parte se analizaron las micrografías de los nanocompuestos obtenidos con poliamidas y arcilla Cloisite 30 B. En la Figura 20 se muestran las micrografías de los nanocompuestos de PA6/30B, PA6-12/30B (80:20 relación molar), PA6-12/30B (60:40) y PA12/30B obtenidos con 1% mol de CLNa.



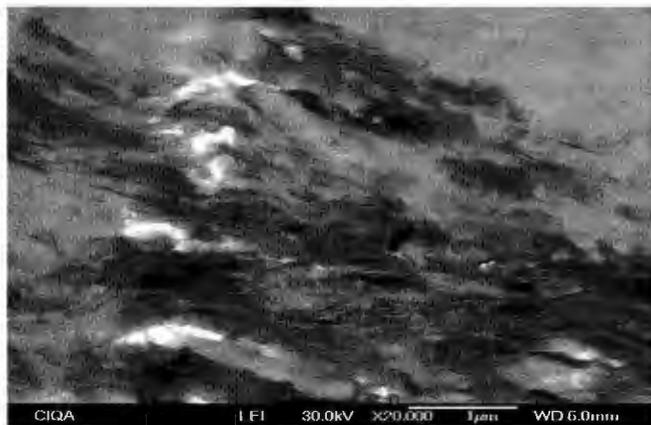


**Figura 20.** Micrografías de los nanocompuestos de PA6/30B (a), PA6-12/30B 80:20 (b), PA6-12/30B 60:40 (c) y PA12/30B (d) obtenidos con 1%mol de CLNa.

Las micrografías de la figura anterior para los nanocompuestos a base de PA6, PA6-12 y PA12 con arcilla 30B obtenidos con CLNa a un tiempo de polimerización de 30 minutos muestran una buena intercalación. Se observa que en la matriz de PA6 la arcilla 30 B presenta intercalación y/o exfoliación aunque aun presenta tactoides, pero cuando la matriz es de PA6:12, la arcilla 30 B se exfolia con mejor eficiencia que con la matriz de PA6 y a medida que se aumenta el contenido de LL, la exfoliación mejora aún en la matriz de PA12 aunque en rayos X presenta un desplazamiento del pico de difracción hacia la derecha con respecto al de la arcilla lo cual se puede explicar mediante el fenómeno de floculación, el cual es un fenómeno de aglomeración puntual de la arcilla[65].

Los resultados anteriores comprueban la hipótesis de este trabajo, la cual plantea que las cadenas largas alifáticas de PA12 entran en las galerías de la arcilla y gracias a su longitud de cadena logran exfoliar las placas de arcilla, pero no en su totalidad ya que en el análisis de difracción de rayos X aun presentan picos de difracción los cuales indican la presencia aun de tactoides, por lo que se puede concluir que este tipo de nanocompuestos son intercalados y parte exfoliados. Pero si se toma en cuenta el método de polimerización *in situ* en lotes donde no hay presencia de grandes esfuerzos de corte que ayuden a esta exfoliación, se puede esperar obtener una mejor exfoliación con otra técnica de polimerización como extrusión reactiva. Incluso en nanocompuestos con arcilla 30B, las micrografías con una vista a menor magnificación que las observadas anteriormente se logra observar una buena distribución de la

arcilla 30B en la matriz polimérica. Como ejemplo se muestra una micrografía del nanocompuesto a base de copolímero PA6-12/30B (60:40 relación molar) a 20000 magnificaciones. En la Figura 21 se muestra ésta micrografía.



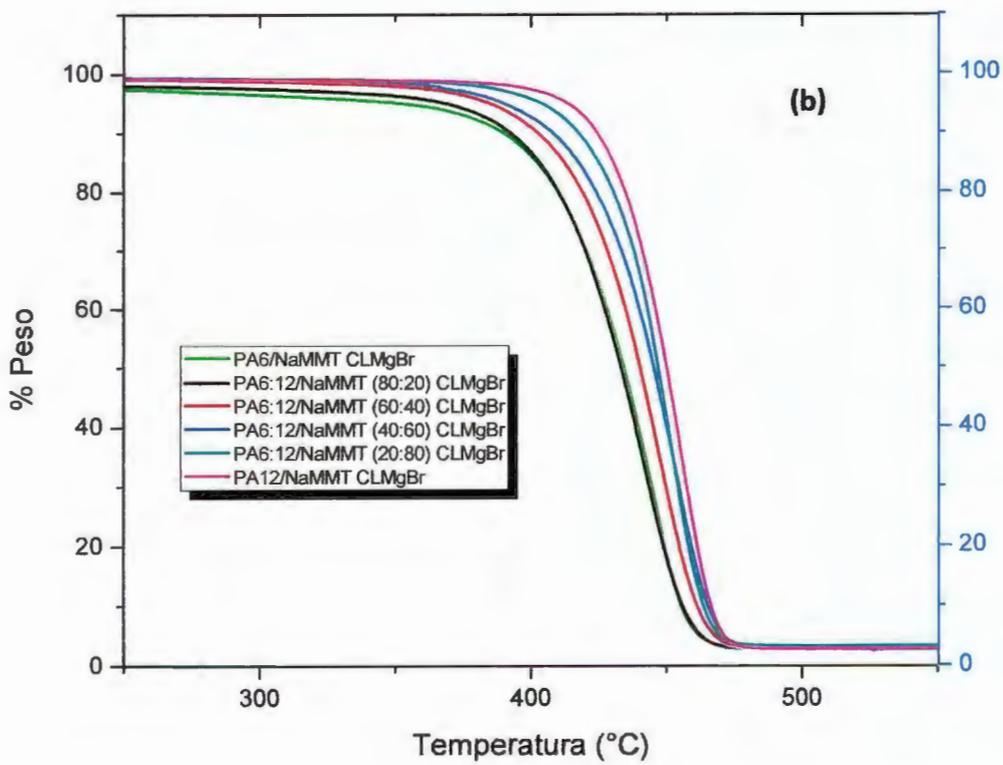
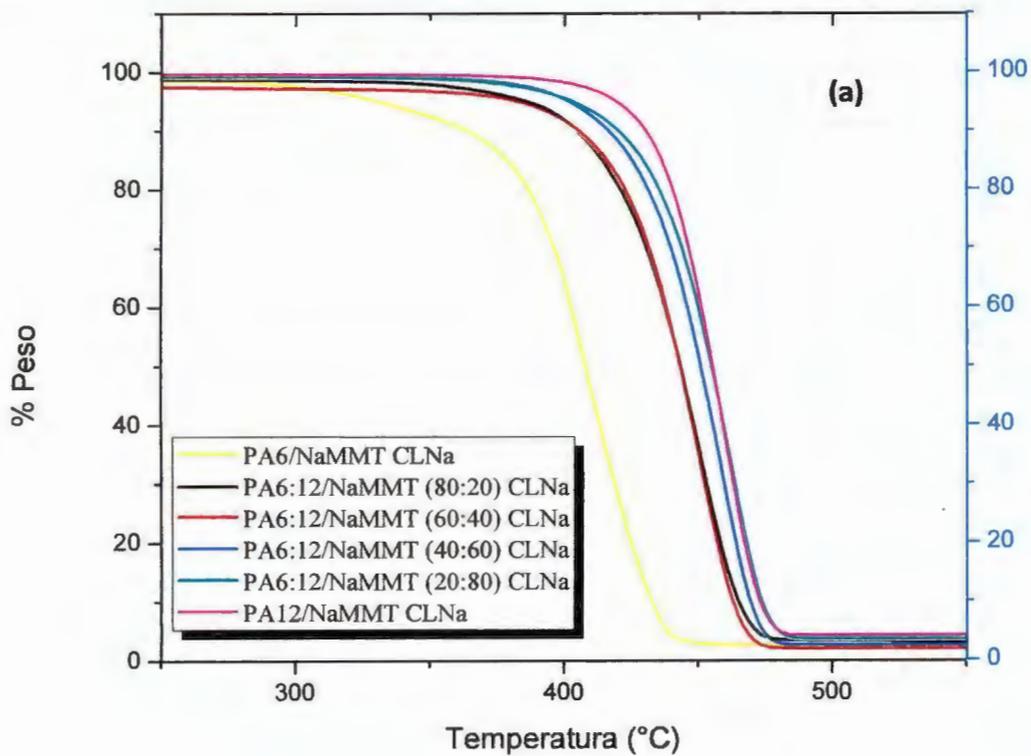
**Figura 21.** Micrografía del nanocompuesto PA6-12/30B con relación molar de los monómeros 60:40 y obtenidos con 1 %mol de CLNa a 20000 magnificaciones.

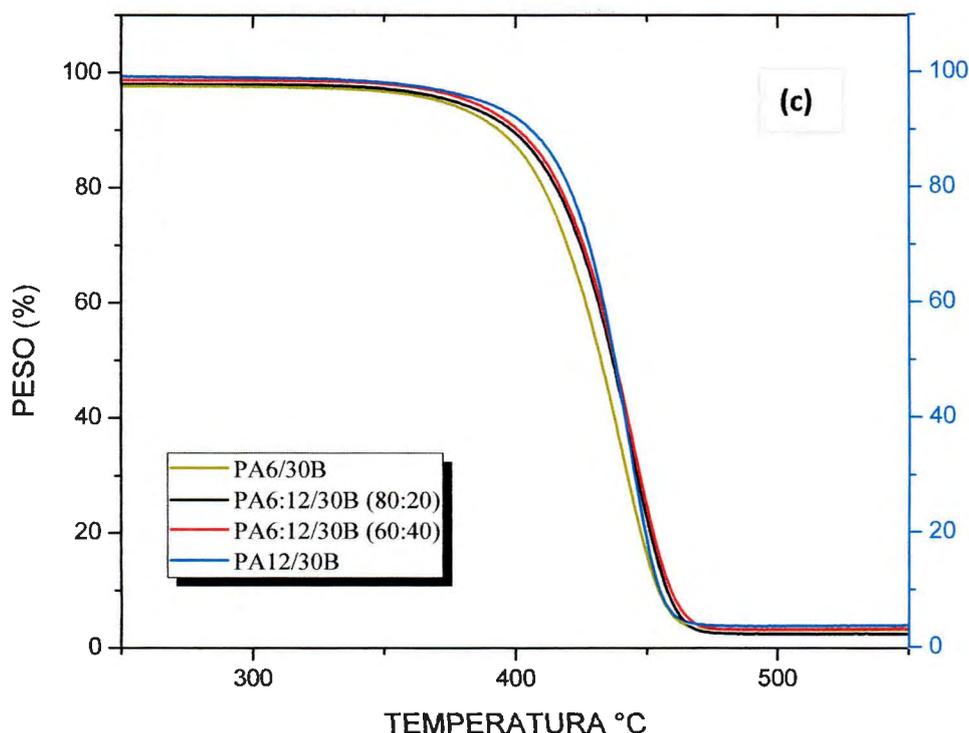
Con los resultados anteriores se puede resumir que los nanocompuestos a base de poliamidas con arcilla NaMMT polymerizados *in situ* mediante polimerización aniónica, presentan pobre intercalación/exfoliación, aunque la arcilla NaMMT inhibe poco la reacción de polimerización a diferencia de la arcilla 30B la cual inhibe con mayor medida la reacción debido a lo que se mencionó anteriormente, pero ésta última presenta una estructura intercala y/o exfoliada en la matriz polimérica de PA6-12 rica en LL.

#### 7.1.4 Estabilidad térmica.

El estudio de la estabilidad térmica de los nanocompuestos se realizó mediante análisis termogravimétrico, en donde se encontró la temperatura de descomposición de los materiales.

En la Figura 22 se muestra el análisis de TGA para los nanocompuestos de poliamida y NaMMT obtenidos con CLNa y CLMgBr como iniciador, también se muestra el análisis de TGA para los nanocompuestos de poliamida con arcilla 30B obtenidos con CLNa como iniciador.





**Figura 22.** TGA de Nanocompuestos de PA/NaMMT obtenidos con CLNa (a), con CLMgBr (b) y TGA de nanocompuestos de PA/30B obtenidos con CLNa (c).

En la figura anterior se puede observar que la estabilidad térmica para el nanocompuesto a base de PA6/NaMMT se encuentra en un mínimo valor de temperatura de descomposición en comparación con el nanocompuestos de PA12/NaMMT el cual encuentra un máximo en la temperatura de descomposición. También se puede observar el efecto de la concentración de LL sobre la estabilidad térmica de los nanocompuestos a base de PA6-12. La concentración de LL tiene un efecto sobre la estabilidad de los nanocompuestos a base de poliamidas con arcilla NaMMT y 30B. Se puede observar que a medida que se aumenta la concentración de LL en los nanocompuestos a base del copolímero PA6-12/NaMMT o PA6-12/30B, la temperatura a la cual se descomponen los materiales aumenta, este efecto se atribuye a la estabilidad del enlace del grupo amida (NCO), ya que la descomposición se inicia con la ruptura del enlace del grupo amida y a medida que se aumenta la concentración de LL el número de grupos amida disminuye dando estabilidad a las cadenas alifáticas. En la Tabla 8 se muestran los valores de temperatura de descomposición para los nanocompuestos de PA/NaMMT obtenidos con CLNa y CLMgBr así como de los nanocompuestos de PA/30B obtenidos con CLNa.

**Tabla 8.** Temperatura de descomposición de nanocompuestos.

<b>Nanocompuestos con CLNa como iniciador y arcilla NaMMT</b>	<b>Concentración de LL (%mol)</b>	<b>Temperatura de descomposición (°C)</b>
<b>PA6/NaMMT</b>	0	406.87
<b>PA6-12/NaMMT</b>	20	450.19
	40	450.19
	60	458.64
	80	461.81
<b>PA12/NaMMT</b>	100	458.64
<b>Nanocompuesto con CLMgBr como iniciador y arcilla NaMMT</b>	<b>Concentración de LL (%mol)</b>	<b>Temperatura de descomposición (°C)</b>
<b>PA6/NaMMT</b>	0	443.84
<b>PA6-12/NaMMT</b>	20	439.62
	40	447.02
	60	452.30
	80	449.57
<b>PA12/NaMMT</b>	100	453.36
<b>Nanocompuesto con CLNa como iniciador y arcilla 30B</b>	<b>Concentración de LL (%mol)</b>	<b>Temperatura de descomposición (°C)</b>
<b>PA6/30B</b>	0	441.07
<b>PA6-12/30B</b>	20	442.92
	40	443.85
<b>PA12/30B</b>	100	442.92

En la tabla anterior también se puede ver que hay un efecto en la tendencia de la temperatura de descomposición según el tipo de arcilla empleada o según el tipo de iniciador empleado. Como se puede observar el valor de la temperatura de descomposición para los nanocompuestos obtenidos con CLMgBr son más cercanos entre sí que para los

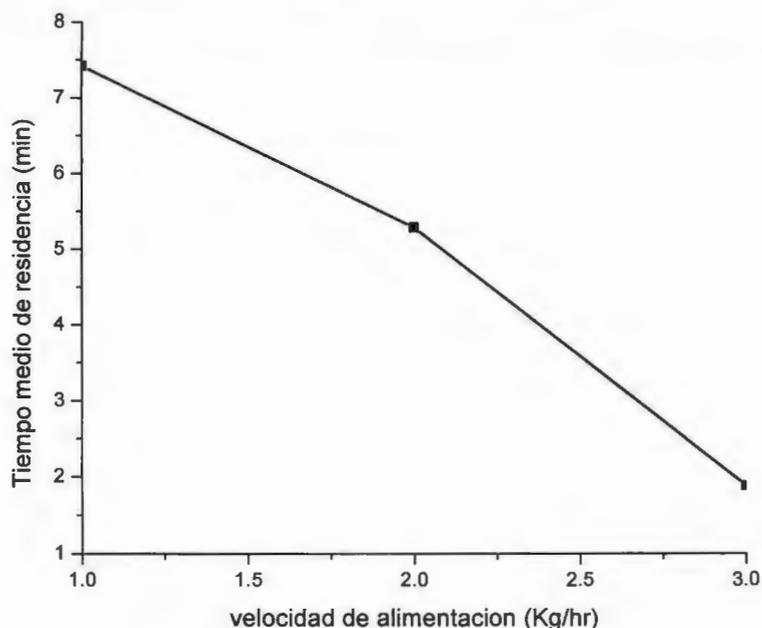
nanocompuestos obtenidos con CLNa. La diferencia puede radicar en que la dispersión y/o exfoliación de la arcilla entre los nanocompuestos es diferente según el iniciador empleado, ya que la dispersión en los nanocompuestos obtenidos con CLNa es variante según el contenido de LL y en los nanocompuestos obtenidos con CLMgBr no hay variación, en otras palabras el efecto de la arcilla sobre el mecanismo de estabilidad térmica depende del grado de dispersión de la arcilla en la matriz polimérica[66][67][8] y este efecto también puede explicar que en los nanocompuestos obtenidos con arcilla 30B casi no se observa variación en la temperatura de descomposición ya que predomina mas el efecto de la protección de arcilla por una buena interacción con la matriz polimérica y no se observa en gran medida el efecto del contenido de LL sobre la estabilidad térmica.

## **7.2 EXTRUSIÓN REACTIVA DE PA6.**

### **7.2.1 Efecto de la velocidad de alimentación sobre el tiempo medio de residencia, peso molecular y conversión.**

Como un estudio previo para el control del proceso mediante extrusión reactiva que permitiera la obtención de los nanocompuestos en estudio, inicialmente se exploró el efecto de la velocidad de alimentación de los materiales sobre el tiempo de residencia, para poder controlar la polimerización aniónica de CL a PA6, la cual permitiera observar un cambio de color de los materiales a la salida del dado del extrusor y así poder medir el tiempo de residencia.

Los tiempos de residencia para las muestras de PA6 obtenidas a diferentes velocidades de alimentación fueron los siguientes: para 1 kg/hr de alimentación fue de 7.05 a 8.22 minutos, para 2 Kg/ hr fue de 5.1 a 5.46 minutos y para 3 Kg/hr fue de 1.42 a 2.34 min. El promedio de los tiempos de residencia con respecto a la velocidad de alimentación se muestran en la Figura 23. En esta figura se puede observar que a medida que aumenta la velocidad de alimentación de los materiales al extrusor el tiempo de residencia disminuye debido a que al aumentar el flujo másico de los materiales estos a su vez ejercen una presión de avance sobre los mismos debido a una longitud de llenado. [68]



**Figura 23.** Efecto de la velocidad de alimentación sobre el tiempo medio de residencia en REX de PA6.

En la Tabla 9 se muestran los resultados del peso molecular y conversiones para las muestras obtenidas a flujos de alimentación de 1 kg/hr (PA6-1), 2 kg/hr (PA6-2) y 3 Kg/hr (PA6-3), se puede observar que los valores del peso molecular en peso ( $M_w$ ) son del orden de 55000 a 61000 g/mol, estos valores de peso molecular son superiores a los pesos moleculares de una PA6 comercial obtenida por polimerización hidrolítica que están en el orden de 25000 g/mol.[53]

**Tabla 9.** Pesos moleculares promedio en número ( $M_n$ ), en peso ( $M_w$ ) y conversiones de poliamida 6 obtenida a diferentes velocidades de alimentación.

Muestra	$M_w$	$M_n$	Conversión (%)
PA6-1	54747	17926	91.4
PA6-2	60306	19469	91.8
PA6-3	61283	20013	92.1

En la tabla anterior se observa el efecto de la velocidad de alimentación sobre el peso molecular observando una tendencia de aumento del peso molecular cuando aumenta la velocidad de alimentación, aunque los valores de peso molecular son muy cercanos entre sí. Esto puede ser probablemente debido a que se tiene un tiempo de residencia largo a bajas velocidades de alimentación que permite la degradación del material. Lo anterior concuerda con los resultados obtenidos en la medición del tiempo de residencia en este trabajo como se muestra en la figura 23.

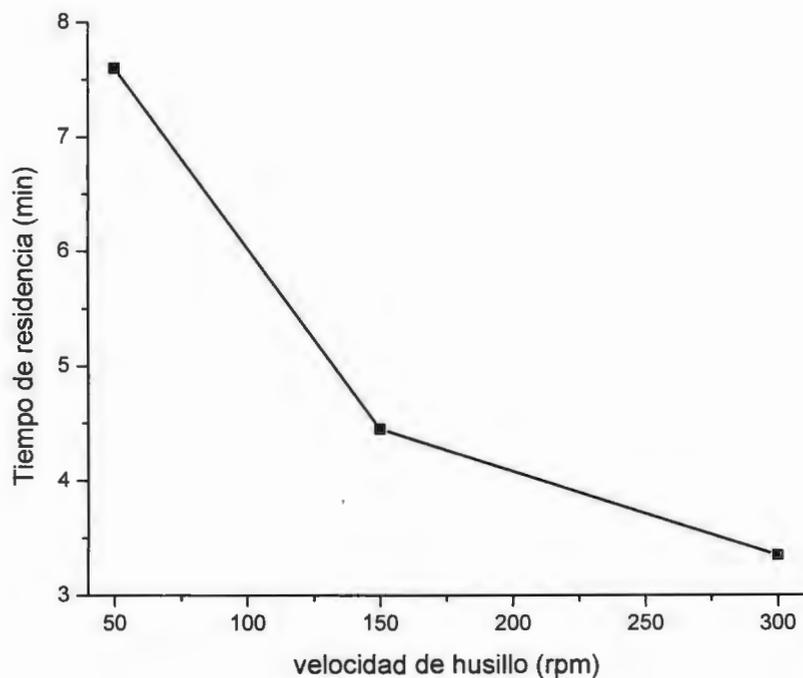
En los valores de conversión obtenidos para las muestras de PA6 a diferentes velocidades de alimentación no se observa un cambio marcado en la conversión aunque se puede percibir un pequeño aumento en la conversión a medida que aumenta la velocidad de alimentación, estos resultados ligados a tiempos de residencia no son fáciles de explicar ya que se espera que a mayor tiempo de residencia mayor conversión, pero la conversión no solo depende del tiempo de reacción (tiempo de residencia), sino también de la energía térmica y energía de corte en un proceso de extrusión reactiva según un estudio realizado por Zhu y Jaluria [68], donde ellos observan un efecto similar, es decir al aumentar el tiempo de residencia llegaban a la degradación térmica del material.

Por otra parte si consideramos que en nuestro proceso hay degradación en la última zona de procesamiento, la disminución del valor en la conversión a tiempos de residencia altos es debido a que al romper cadenas poliméricas se presentan mayores especies oligoméricas que se eliminan con el proceso de extracción por el cual se determina el valor de conversión.

### **7.2.2 Efecto de la velocidad de giro del husillo sobre la conversión y peso molecular de PA6**

Con el objetivo de observar el efecto de la velocidad de giro del husillo sobre las variables de polimerización y encontrar las condiciones óptimas para la obtención de PA6 mediante extrusión reactiva, se realizaron experimentos para la obtención de PA6 por extrusión reactiva a 50, 150 y 300 RPM con velocidades de alimentación de 1 y 3 Kg/hr. También en estos experimentos se midió el tiempo de residencia donde se observa que a medida que se aumenta la velocidad del husillo a una velocidad de alimentación dada el tiempo de residencia

disminuye. En la Figura 24 se muestra este efecto para PA6 obtenida a una velocidad de alimentación de 1 Kg/hr.



**Figura 24.** Efecto de la velocidad de giro del husillo sobre el tiempo de residencia en PA6 a una velocidad de alimentación de 1 Kg/hr.

En la tabla 10 se muestran los valores de conversión y peso molecular de PA6 obtenido a diferentes velocidades de alimentación y a diferentes velocidades de husillo.

**Tabla 10.** Conversión y Mw de PA6 a diferentes condiciones de proceso.

Muestra	Velocidad de husillo (cm <sup>-1</sup> )	Velocidad de Alimentación (kg/hr)	Mw	Conversión (%)
PA6 1-50	50	1	55572	89.2
PA6 3-50		3	61283	92.1
PA6 1-150	150	1	53743	89.1
PA6 3-150		3	60060	89.7
PA6 1-300	300	1	44310	89.0
PA6 3-300		3	47961	88.8

En la tabla anterior se puede apreciar que a medida que se disminuye el tiempo de residencia por el aumento de la velocidad de alimentación, el Mw aumenta como se había observado anteriormente, pero al aumentar la velocidad de giro del husillo a una misma velocidad de alimentación el peso molecular disminuye, por lo que se supone que los esfuerzos de corte generados a altas velocidades del husillo también generan degradación aun a un corto tiempo de residencia. Los valores de conversión no son afectados en gran medida ya que la velocidad de polimerización es muy rápida y aun a tiempo de residencia bajos (3 min aprox.) el monómero termina de polimerizar.

### 7.3 EXTRUSIÓN REACTIVA DE NANOCOMPUESTOS DE PA6/NaMMT.

#### 7.3.1 Conversión y peso molecular.

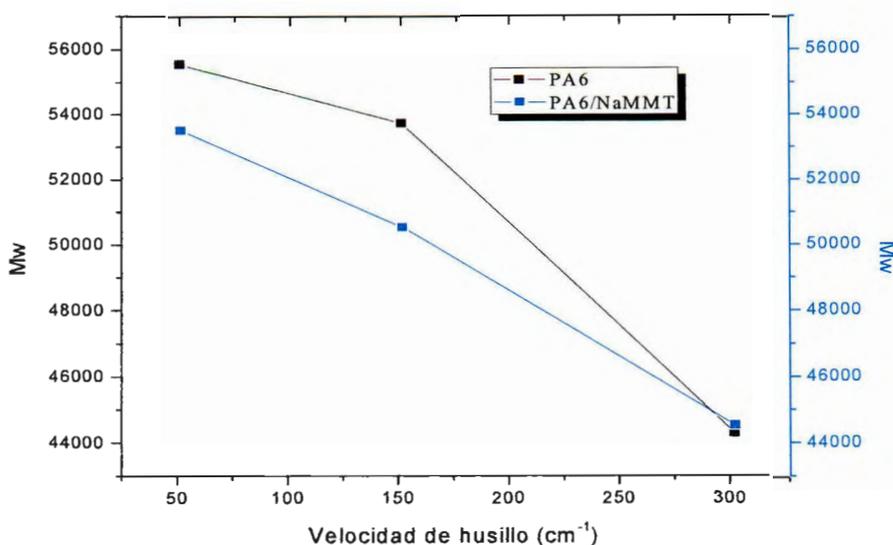
Se desarrollaron mediante extrusión reactiva los nanocompuestos a base PA6 y arcilla de NaMMT a velocidades de alimentación de 1 y 3 Kg/hr y a diferentes velocidades de giro del husillo a 50, 150 y 300 rpm. Se utilizó CLNa como iniciador y ACL como activador a una concentración de 0.5% mol de ambos. Los valores de peso molecular y conversión para los nanocompuestos obtenidos se muestran en la Tabla 11.

**Tabla 11.** Efecto de la velocidad de giro del husillo y velocidad de alimentación sobre el peso molecular y conversión en nanocompuestos de PA6/NaMMT.

Nanocompuesto (identificación)	Velocidad de husillo (RPM)	Velocidad de alimentación (kg/hr)	Peso molecular (Mw)	Conversión (%)
PA6/NaMMT 1-50	50	1	53493	88.7
PA6/NaMMT 3-50		3	53186	91.3
PA6/NaMMT 1-150	150	1	50503	89.1
PA6/NaMMT 3-150		3	53186	90.6
PA6/NaMMT 1-300	300	1	44504	89.3
PA6/NaMMT 3-300		3	52286	89.1

En la tabla 11 se puede observar que el efecto de la velocidad de alimentación y de las velocidades de giro del husillo sobre el peso molecular y conversión de los nanocompuestos de PA6/NaMMT presentan el mismo comportamiento que cuando se polimeriza solo la PA6, debido a lo que ya se discutió anteriormente. La adición de la arcilla en el sistema reactivo no tiene un efecto inhibitor importante sobre el peso molecular y la conversión, los valores alcanzados son muy similares a los alcanzados con la PA6, aunque se observa una ligera disminución en los valores de peso molecular, ya que como es bien sabido que las impurezas presentes en la polimerización aniónica desactivan las especies precursoras del crecimiento de las cadenas poliméricas por efecto de la combinación de estas especies con el anión, en nuestro caso esas especies son las partículas de arcilla.

Por otra parte como ya analizamos anteriormente a medida que aumentamos la velocidad de alimentación de los materiales y a medida que se aumenta la velocidad de giro del husillo el tiempo de residencia disminuye, en nuestro caso el menor tiempo de residencia lo obtenemos cuando operamos a 3 Kg/hr y 300 rpm, pero se observa que este tiempo de residencia es suficiente para completar la reacción ya que prácticamente no existe un cambio en la conversión de los materiales y observamos que a medida que aumenta el tiempo de residencia aumenta la degradación y se observa como una disminución del Mw. En la Figura 25 se logra observar este efecto.



**Figura 25.** Efecto de la velocidad de giro del husillo sobre el peso molecular (Mw) de PA6 y PA6/NaMMT.

Como se observa en la figura anterior aun con el reforzamiento de la arcilla en la matriz polimérica se sigue presentando degradación, y se piensa en degradación ya que en los valores de conversión no hay cambio significativo con la velocidad del husillo, lo que indica la conversión del monómero a polímero.

### 7.3.2 Transiciones térmicas.

Mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) se evaluó el efecto de las variables de proceso como; velocidad de alimentación de los materiales y velocidad de giro del husillo sobre las propiedades térmicas de los nanocompuestos de PA6/NaMMT. En la Tabla 12 se muestran los valores para temperatura de fusión ( $T_m$ ), temperatura de cristalización ( $T_c$ ) y entalpía de fusión de los nanocompuestos obtenidos en la segunda curva de calentamiento del DSC para los nanocompuestos de PA6/NaMMT obtenidos a 1 y 3 kg/hr y a 50, 150 y 300 rpm.

**Tabla 12.**  $T_m$ ,  $T_c$  y  $\Delta H_f$  para nanocompuestos de PA6/NaMMT.

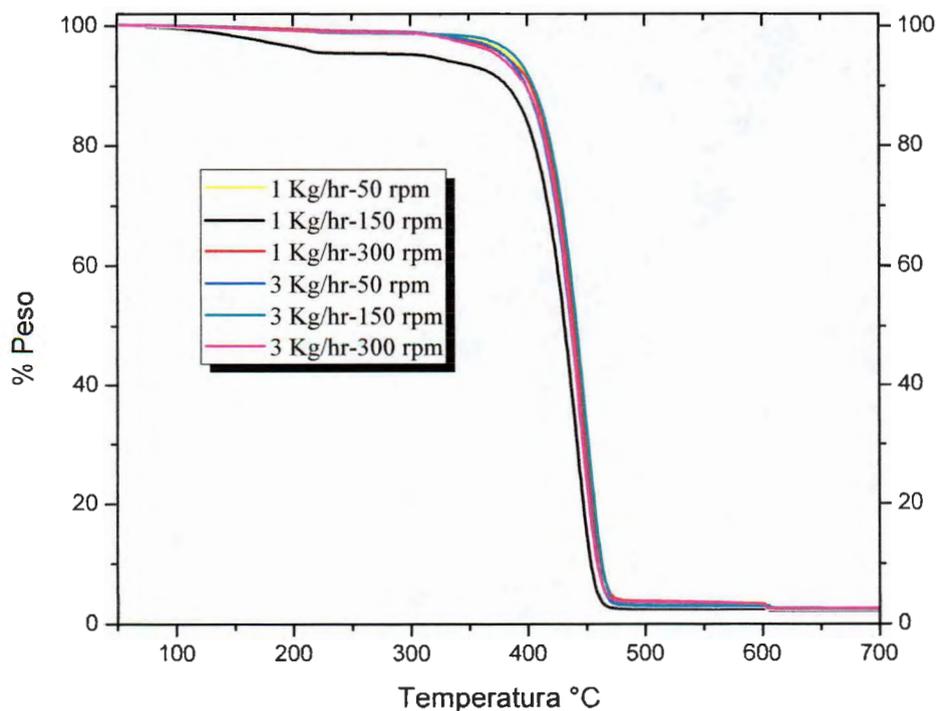
Nanocompuesto	$T_m$ (°C)	$T_c$ (°C)	$\Delta H_f$ (J/g)
PA6/NaMMT 1-50	219.64	182.47	84.5
PA6/NaMMT 1-150	219.58	184.8	88.4
PA6/NaMMT 1-300	218.32	181.32	86.62
PA6/NaMMT 3-50	219.57	182.35	90.11
PA6/NaMMT 3-150	220.12	183.3	88.57
PA6/NaMMT 3-300	219.67	182.93	90.5

Con los valores mostrados en la tabla anterior se puede observar que no existen cambios significativos ni tendencias definidas sobre el efecto de la velocidad de alimentación y la velocidad de giro del husillo sobre la temperatura de fusión y cristalización de los materiales. Tampoco se logra observar un cambio en el porcentaje de cristalinidad por medio de la entalpía de fusión, debido a que la temperatura de fusión y cristalización son una propiedad

intrínseca del material. Se esperaba observar un cambio en la entalpía de fusión de los materiales debido a un grado de exfoliación pero no se logra observar un cambio por lo que se espera en análisis de Rayos X no encontrar cambios sobre la estructura exfoliada de los nanocompuestos.

### 7.3.3 Estabilidad térmica.

Mediante análisis termogravimétrico se evaluó la estabilidad térmica de los nanocompuestos de PA6/NaMMT obtenidos. Se puede observar en los datos obtenidos que las temperaturas de descomposición máxima para todos los nanocompuestos están alrededor de 444 a los 449°C y no se observa un efecto definido de las variables de proceso sobre la estabilidad térmica, debido quizá a que no hay cambio significativo en el grado de exfoliación de la arcilla en la matriz de PA6. En la Figura 26 se muestran los termogramas para estos nanocompuestos.



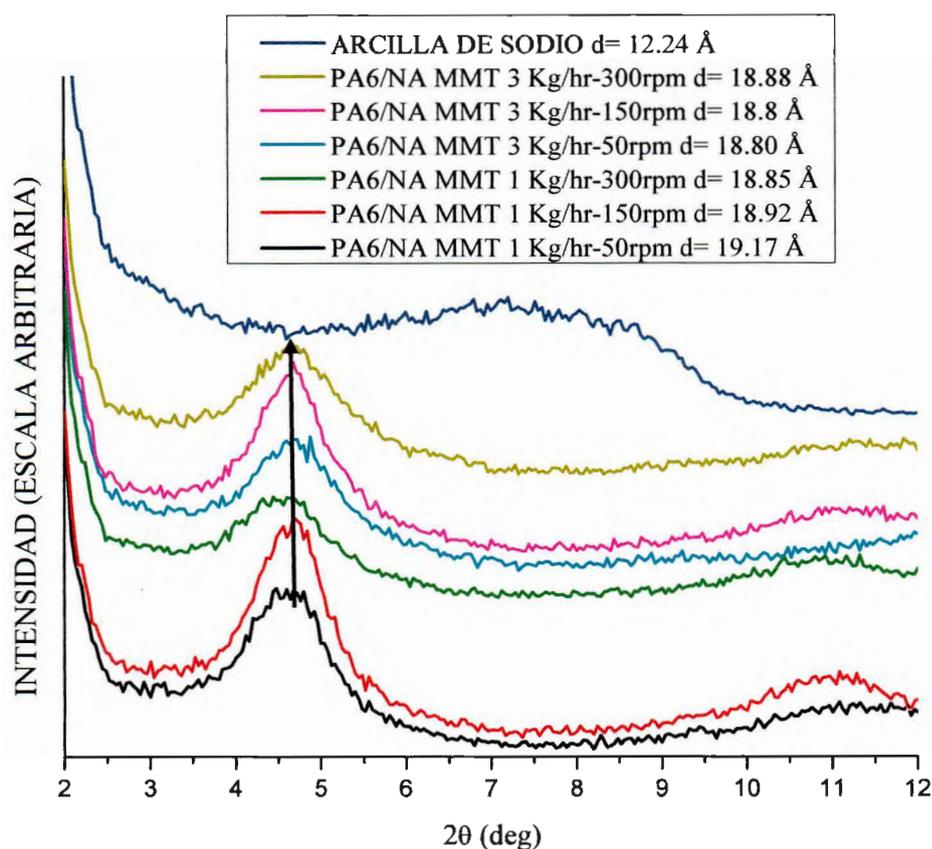
**Figura 26.** TGA para nanocompuestos de PA6/NaMMT obtenidos a diferentes condiciones de proceso.

Solo se observa un pequeño cambio en el comportamiento del termograma de PA6/NaMMT obtenido a 1 kg/hr y 150 rpm, pero este cambio se puede atribuir a que este nanocompuesto

contenía caprolactama residual que no se eliminó en su totalidad en el proceso de extracción. Se puede apreciar un aumento pequeño en la temperatura de descomposición conforme se aumenta la velocidad de giro del husillo ya que se logra en poca medida distribuir la arcilla mejor a mayores esfuerzos de corte.

### 7.3.4 Dispersión y/o exfoliación de arcilla.

Mediante difracción de rayos X se pudo evaluar la distancia entre las placas de arcilla que se originan de la intercalación de las cadenas poliméricas en un material nanocompuesto de PA6/NaMMT. Se evaluó el efecto de las condiciones de operación como la velocidad de alimentación y la velocidad de giro del husillo sobre el grado de exfoliación de las arcillas. En la Figura 27 se muestran los patrones de difracción de rayos X del nanocompuesto de PA6/NaMMT obtenido a 1 y 3 kg/hr y a 50, 150 y 300  $\text{min}^{-1}$ .



**Figura 27.** Difracción de Rayos X para los nanocompuestos de PA6/NaMMT obtenidos a diferentes velocidades de alimentación y diferentes velocidades del husillo.

En la figura anterior se logra observar que se lograron intercalar las cadenas poliméricas en las galerías de la arcilla, ya que el espaciamiento de las galerías en la arcilla de sodio pura es de 12.24 Å, la cual aumenta hasta 19 Å aproximadamente en los nanocompuestos estudiados.

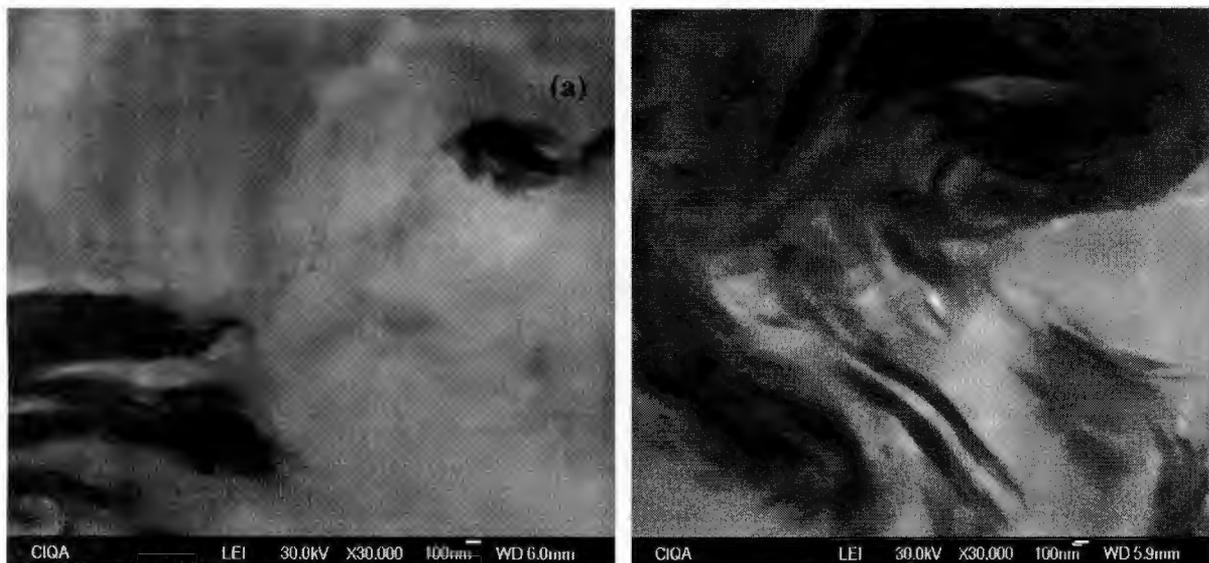
Se observa que para la velocidad de alimentación de los materiales a 1 y 3 Kg/hr no hay cambio sobre la intercalación de la arcilla, es decir el tiempo de residencia a estas diferentes velocidades de alimentación generan la misma intercalación de la arcilla.

La velocidad de giro del husillo tiene un efecto poco visible, pero se logra observar que a medida que se aumenta la velocidad de giro del husillo el espaciamiento de las galerías de la arcilla en la matriz polimérica aumenta. Es decir el nanocompuesto de PA6/NaMMT obtenido a 1 Kg/hr y a 50 rpm tiene un espaciamiento de las placas de arcilla de 19.17 Å, y este mismo nanocompuesto obtenido a 300 rpm presenta 19.85 Å.

En este punto se puede comentar que los materiales dentro del extrusor no utilizan las 3 zonas de mezclado para generar esfuerzos de corte de la arcilla-polímero para lograr exfoliar, esto es porque la primera zona de mezclado sirve para homogeneizar la mezcla reactante e iniciar la polimerización y prácticamente las últimas 2 zonas de mezclado generan los esfuerzos de corte en la matriz polimérica y logran intercalar la arcilla en la matriz polimérica, ya que como se concluyó en trabajos anteriores la polimerización *in situ* de la arcilla en la CL no se genera dentro de las galerías de ésta si no que el monómero intercalado migra de las galerías para iniciar la polimerización.[56], debido a lo anterior no se logra observar un efecto importante de los esfuerzos de corte sobre el grado de intercalación de las cadenas poliméricas en la arcilla.

Por último también se observa en los patrones de difracción que la intensidad del pico de difracción se abate a altas velocidades de giro del husillo. Si se compara en la Figura 27 el pico de difracción del nanocompuesto obtenido a una velocidad de alimentación de 1 Kg/hr y a 50 rpm, con el obtenido a la misma alimentación y con 300 rpm se nota que el pico de difracción a 300 rpm es menos intenso que el de 50 rpm, quizá esto se deba al tamaño de los tactoides presentes en la matriz polimérica. En otras palabras un pico menos intenso podría tratarse de un tactoide de menor tamaño que el de un pico más intenso el cual podría ser un aglomerado plaquetas de arcilla de mayor tamaño.

Lo anterior se puede constatar con el análisis por microscopía de barrido y de transmisión en modo STEM, donde se puede visualizar el acomodo de las placas arcillosas en la matriz polimérica. En la Figura 28 se muestran las micrografías para dos nanocompuestos de PA6/NaMMT obtenidos mediante extrusión reactiva a una velocidad de alimentación de 1 Kg/hr y a 150 rpm (Figura 28 a) y a la misma velocidad de alimentación y 300 rpm de velocidad de giro del husillo (Figura 28 b).



**Figura 28.** Micrografías para nanocompuestos de PA6/NaMMT obtenidos a 1 Kg/hr y a 150 rpm (a) y a 300 rpm (b).

En las micrografías anteriores se puede apreciar que en ambas micrografías hay tactoides presentes, aunque en la micrografía del nanocompuesto obtenida a 300 rpm se observa mejor distribución de la arcilla en la matriz polimérica que el obtenido a 150 rpm.

Aparentemente el tamaño de los tactoides disminuye con el aumento de la velocidad del husillo, aunque el tiempo de residencia disminuye, el cual también es un factor importante para lograr exfoliar la arcilla.

Por ejemplo en la Figura 29 observamos la micrografía de nanocompuestos de PA6/NaMMT obtenido a 3 kg/hr de alimentación y a 300 rpm y podemos observar que el tamaño de los tactoides presentes es mayor que el que se obtuvo a 1 Kg/hr y a 300 rpm, por lo que se concluye que en este nanocompuesto el tiempo de residencia no fue suficiente para lograr al

menos la misma distribución de la arcilla presente en el obtenido a 1 Kg/hr y 300 rpm debido al corto tiempo de residencia.



**Figura 29.** Micrografía para el nanocompuesto obtenido a 3 Kg/hr y 300 rpm.

## 8. CONCLUSIONES.

En este trabajo se lograron obtener nuevos nanocompuestos a base copolímeros de PA6-12 con arcilla NaMMT y Cloisite 30B mediante polimerización aniónica *in situ* en lotes y se compararon con los nanocompuestos a base de los homopolímeros de PA6 y PA12. También se obtuvieron nanocompuestos de PA6/NaMMT mediante extrusión reactiva.

En la polimerización aniónica en lotes realizada para obtener a los nanocompuestos de PA6/arcilla se obtuvieron pesos moleculares muy por encima de los pesos de PA6 comercial obtenida mediante polimerización hidrolítica y en los nanocompuestos de PA6:12 con arcilla se observa que la concentración de LL afecta al rendimiento y al peso molecular, ya que a mayor contenido de LL el rendimiento y el peso molecular decaen. También se observó que el uso de CLNa como iniciador para obtener al nanocompuesto de PA6:12 con arcilla propicia mayores valores de peso molecular (Mw) y rendimiento que cuando se usa CLMgBr.

El tiempo de polimerización para la obtención del nanocompuesto de PA6/arcilla es suficiente con 3 minutos, ya que a mayores tiempos de reacción no hay cambio en la conversión de los materiales. Pero cuando se obtiene al nanocompuesto de PA6:12/arcilla, el rendimiento de la reacción mejora a mayores tiempos de polimerización, y este efecto se observa en mayor medida cuando se usa mayor concentración de LL en los copolímeros.

En la síntesis de los nanocompuestos de PA6:12 con arcilla se obtuvieron estructuras al azar o en bloque solo por el uso de diferente iniciador y esta estructura afecta el comportamiento de la intercalación/exfoliación de la arcilla en la matriz, ya que en nanocompuestos a base de copolímeros al azar de PA6:12 con arcilla NaMMT a medida que se aumenta la concentración de LL el espaciamiento de las placas de arcilla disminuye, pero cuando se usan copolímeros en bloque no hay cambio en la dispersión de la arcilla.

Por otra parte se encontró que el tipo de arcilla usada para el desarrollo de los nanocompuestos tiene un efecto importante sobre el proceso de polimerización, ya que cuando se utiliza arcilla NaMMT para realizar la polimerización aniónica *in situ*, esta muestra muy poco efecto inhibitorio sobre la reacción pero cuando se utiliza arcilla Cloisite 30B la reacción se inhibe de manera importante, ya que para obtener a los nanocompuestos a base de poliamidas con arcilla 30B se utilizó una concentración de iniciador del 1% mol.

El comportamiento de la exfoliación de la arcilla depende del tipo de matriz, ya que la arcilla de sodio tiene mayor grado de intercalación y/o exfoliación con la matriz de PA6, y cuando se utiliza arcilla Cloisite 30B presenta mayor grado de intercalación y/o exfoliación con la matriz del copolímero PA6-12 debido a la inserción de cadenas alifáticas largas como las de PA12 que ayudan a obtener mayor espaciamiento entre las galerías de la arcilla, con esto se comprueba la hipótesis de este trabajo la cual plantea que las cadenas de PA12 ayudan a aumentar el espaciamiento de las placas de arcilla 30B debido a su longitud.

En extrusión reactiva se concluye que la velocidad de alimentación de los materiales al extrusor y la velocidad de giro del husillo juegan un papel importante para el control de la polimerización aniónica de la  $\epsilon$ - caprolactama, ya que las dos variables controlan el tiempo de residencia de los materiales en el extrusor, lo cual logra controlar la conversión y peso molecular de los nanocompuestos obtenidos y un tiempo de residencia menor a 3 minutos es suficiente para terminar la polimerización mediante esta técnica.

En el proceso de extrusión reactiva el control del tiempo de residencia y de los esfuerzos de corte a los que se somete el material pueden provocar la degradación térmica por un largo tiempo de residencia y la degradación mecánica puede ser provocada por altos esfuerzos de corte por lo que un equilibrio de entre estas dos variables es necesario para el control del peso molecular de los nanocompuestos.

Mediante el estudio de DRX y STEM se observa que el esfuerzo de corte, tiene un efecto sobre la intercalación de las cadenas poliméricas en las galerías de la arcilla, y la intensidad del pico de difracción de RX podría estar asociado con el tamaño de los aglomerados de la arcilla.

## 9. TRABAJO A FUTURO

Realizar la polimerización aniónica in situ de nanocompuestos a base de PA6:12 con arcilla 30B mediante extrusión reactiva.

Usar diferentes configuraciones de husillo para controlar el tiempo de residencia necesario para obtener al nanocompuesto PA6:12/30B.

Probar el efecto del contenido de arcilla en nanocompuestos de PA6:12 con arcilla.

Mediante la modificación de la arcilla, tratar de que ésta funcione como iniciador de la reacción, y realizar la síntesis mediante extrusión reactiva.

## 10. REFERENCIAS

- [1] Okada, Y. Fukushima, M. Kawasumi, S. Inagaki, A. Usuki, S. Sugiyama, T. Kurauchi, O. Kamigaito, "Composite material and process for manufacturing same", US Patent 4,739,007 (1988).
- [2] M. Kawasumi, M. Kohzaki, Y. Kojima, A. Okada, O. Kamigaito, "Process for producing composite material", US Patent 4,810,734 (1989).
- [3] D. Sikdar, D. R. Katti, K. S. Katti, "A Molecular Model for E-Caprolactam-Based Intercalated Polymer Clay Nanocomposite: Integrating Modeling and Experiments", *Langmuir*, Vol. 22 (18), pag. 7738-7747 (2006).
- [4] K.E. Stober, J.L. Amos. US Patent 2,530,409 (1950).
- [5] G. Illing. "Direct extrusion of nylon products from lactams" *Modern Plastics*. Vol.46, Pag.70-76 (1969).
- [6] W.A. Mack. R. Herter. *Chemical Engineering Progress*. Vol.72, Pag64-Pag70 (1976).
- [7] H. Kye, J. White. "Continuous polymerization of caprolactam in a modular intermeshing corotating twin screw extruder integrated with continuous melt spinning of polyamide 6 fiber: Influence of screw design and process conditions", *J. Appl. Polym. Sci.* Vol.52, 9. P.1249-1262 (1994).
- [8] B. Rothe, A. Elas, W. Michaeli, "In Situ Polymerization of Polyamide-6 Nanocompounds from Caprolactam and Layered Silicates", *Macromol. Mater. Eng.* Vol. 294, Pag. 54-58 (2009).
- [9] T. D. Fornes, D. R. Paul, "Structure and Properties of Nanocomposites Based on Nylon-11 and -12 Compared with Those Based on Nylon-6", *Macromolecules*, Vol. 37 (20), pag. 7698-7709 (2004).
- [10] U.S. Pat. 2,130,523, W. H. Carothers (to E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc.) (Sep. 20, 1938).
- [11] U.S. Pat. 2,241,321, P. Schlack (to I. G. Farbenindustrie), (May 6, 1941).

- [12] John J. Meister, “polymer modification, principles techniques an applications” editorial; Marcel Dekker, pag. 431-480 (2000).
- [13] Instituto mexicano del plástico industrial, “enciclopedia del plástico”, tomo 2, capitulo 14, (2000).
- [14] P. Galanty, G. Bujtas, “Modern Plastics Encyclopedia”, McGraw Hill, pag. 23-30 (1992).
- [15] J. A. Brydson, Butterworths, “Plastics materials”, 7a edition London, pag. 478-485, (1999).
- [16] J. Budín, J. Brozek, J. Roda, “Polymerization of lactams 96, anionic copolymerization of  $\epsilon$ -caprolactam with  $\omega$ -laurolactam”, Polymer, vol. 47, pag. 140–147 (2006).
- [17] Y. Zhang, J. H. Yang, T. S. Ellis, J. Shi, “Crystal Structures and Their Effects on the Properties of Polyamide 12/Clay and Polyamide 6–Polyamide 66/Clay Nanocomposites”, Journal of Applied Polymer Science, vol. 100, pag. 4782–4794, (2006).
- [18] George Odian, “Principles of Polymerization”, fourth edition, John Wiley & Sons, Inc, pag. 97-101 y 569-580 (2004).
- [19] K.Hashimoto, Prog. Polym. Sci., vol. 25, pag. 1411 (2000), Y J. Sebenda, “Anionic Ring-Opening Polymerization: Lactams”, in Comprehensive Polymer Science, Vol. 3, Chapter. 35 G. C. Eastmond, A. Ledwith, S. Russo, and P. Sigwalt, eds., Pergamon Press, London (1989). Y M. Szwarcz, “Ions and Ion Pairs in Organic Reactions”, in Szwarcz Michael, vol 2., editorial: Wiley, New York, pp 424-426 (1974).
- [20] H. K. Hall Jr , “Structural Effects on the Polymerization of Lactams”, J. Amer. Chem. Soc., vol 80 (23), pag. 6404-6409 (1958).
- [21] M. Szwarc, Adv. Polym. Sci., vol. 4, number 1 (1965); y Pure Appl. Chem., vol. 12, pag. 127 (1966).
- [22] J. Roda, J. Kralicek, and K. Sanda, Eur. Polym. J., vol. 12, pag. 729 (1976).
- [23] M. Shaul, “N-Nylons: their synthesis, structure, and properties”, wiley, 1<sup>a</sup> ed, pag. 188-193. (1997).

- [24] P. Bernat, O. Hladká, M. Fismanova, J. Roda, J. Brozek. “polimerization of lactams. 98: influence of wáter on the non-activated polimerization of  $\epsilon$ -caprolactam, European polymer journal, vol. 44, pag. 32-41, (2008).
- [25] K. Ueda, M. Nakai, M. Hosoda, k. Tai, “synthesis of high molecular weight nylon 6 by anionic polymerization of  $\epsilon$ -caprolactam. Mechanism and kinetic”, Polymer Journal, vol. 29 (7), pag. 568-573 (1997).
- [26] K. Ueda, K. Yamada, M. Nakai, T. Matsuda, M. Hosoda, k. Tai, “synthesis of high molecular weight nylon 6 by anionic polymerization of  $\epsilon$ -caprolactam”, Polymer Journal, vol. 28 (5), pag. 446-451 (1996).
- [27] L. Ricco, S. Russo, G. Orefice, F. Riva, “Caprolactam-Laurolactam Copolymers: Fast Activated Anionic Synthesis, Thermal Properties and Structural Investigations”, Macromol. Chem. Phys. vol. 202, pag. 2114-2121 (2001).
- [28] G. Rusu, E. Rusu, “Caprolactam-Laurolactam (Nylon 6/12) Copolymers: Synthesis and Characterization”, High Performance Polymers, vol. 16, pag. 569-584 (2004).
- [29] Ya. S. Vygodskii, T. V. Volkova, O. N. Pashkova, T. L. Batalova, I. I. Dubovik, L. A. Chekulaeva, I. A. Garbuzova, “Anionic Polymerization of  $\epsilon$ -Caprolactam and Its Copolymerization with  $\omega$ -Dodecanelactam in the Presence of Aromatic Polyimides”, Polymer Science, Series A, vol. 48 (6), pag. 557-562 (2006).
- [30] L. A. Utracki, M.R. Kamal, “clay-containing polymeric nanocompositos” The Arabian Journal for Science and Engineering, vol. 27, Number 1C, pag. 43-67 (2002).
- [31] A. A. Damour and D. Salvetat, “Et analyses sur un hydrosilicate d’alumine trouvé à Montmorillon”, Ann. Chim. Phys. ser.,vol. 21, pag 376-383 (1847).
- [32] L.A. Utracki in *Rheological Fundamentals of Polymer Processing*. ed. J.A. Covas, J.F. Agassant, A.C. Diogo, J. Vlachopoulos, and K. Walters. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, pag. 113 (1995).
- [33] U. Hoffman, K. Endell, and D. Wilm, “Kristallstruktur and Quellung von Montmorillonit” , *Z. Krist.*, vol 86, pag. 340-348 (1933).



[43] Usuki A, Kato M, Okada A, Kurauchi T, Kamigaito O, "Swelling behavior of montmorillonite cation- exchanged for  $\omega$ -amino acids by  $\epsilon$ -caprolactam", Journal Materials Research, 8 (5), 1174-1178(1993a).

[44] F. Dan, C. Vasiliu-Oprea, "anionic polymerization of caprolactam in organic media. Morphological aspects", Colloid Polymm Sci, vol. 276 (6), pag. 483-495 (1998).

[45] J.H. Park, W.N. Kim, "Disordering of clay layeres in the Nylon 6/clay nanocomposites prepared by anionic polymerization", Macromolecular Research, vol. 13 (5), pag. 367-372 (2005).

[46] A. Liu, T. Xie, G. Yang, "Comparison of Polyamide-6 Nanocomposites Based on Pristine and Organic Montmorillonite Obtained via Anionic Ring-Opening Polymerization", Macromol. Chem. Phys., vol. 207, pag. 1174–1181 (2006).

[47] A. Liu, T. Xie, G. Yang, "Synthesis of Exfoliated Monomer Casting Polyamide 6/Na<sup>+</sup>-Montmorillonite Nanocomposites by Anionic Ring Opening Polymerization", Macromol. Chem. Phys., vol. 207, pag. 701–707 (2006).

[48] R. Ahmed, S. J. Lee, "Polyamide-Clay Nanocomposites and their Non-Linear Viscoelastic Characterization", journal of advanced Materials, vol. 2. Pag.127-133 (2007).

[49] S. Bruce Brown, "Chemical Processes Applied To Reactive Extrusion Of Polymers", Annu. Rev. Mater. Sci. Vol. 21, pag. 409-35 (1991).

[50] S.K. Ha, J.L. White, "continuous polymerization and copolymerization of lauryl lactama in a modular corotating twin screw extruder", intern. Polymer processing, vol 8 (2), pag. 136-140 (1998).

[51] Leon, P.B.M. Janssen, "Reactive Extrusion Systems", Marcel Dekker Inc, pag. 7-250 (2004).

[52] H. Kye, J. L. White "continuous polymerization of caprolactama in a modular intermeshing corotating twin screw extruder integrated with continuous melt spinning of polyamide 6 fiber: influence of screw design and process conditions", Journal of Applied Polymer Science, vol. 52, pag. 1249–1262 (1994).

- [53] P. Hornsby, J. Tung, K. Tarverdi, "Characterization of polyamide made by reactive extrusion. I. Synthesis and characterization of properties", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 53, pag. 891-897 (1994).
- [54] B. J. Kim, S. K. Ha, and J. L. White, "paper presented at Polymer processing Society Meeting", Toronto (1999).
- [55] T. D. Fornes, P. J. Yoon, H. Keskkula, and D. R. Paul. "Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight", *Polymer*, 42(25), pag. 9929-9940 (2001).
- [56] Z. V. Quiñones, "Modificación e incorporación de nanoarcillas en la polimerización in situ de  $\epsilon$ -caprolactama (CPL) vía extrusión reactiva", tesis doctoral, pag. 42-83 (2009).
- [57] I. Kim, J. L. White, "Continuous Polymerization of  $\omega$ -Lauryl Lactam in an Intermeshing Corotating Twin-Screw Extruder", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 97, pag. 1605-1620 (2005).
- [58] J. Merna, D. Chromcová, J. Brozek, J. Roda, "Polymerization of Lactams: 97. Anionic polymerization of  $\epsilon$ -caprolactam activated by esters", *European Polymer Journal*, Vol. 42 (7), Pag.1569-1580 (2006).
- [59] C.L. Zhang, L.F. Feng, G.H. Hu, "Anionic Polymerization of Lactams: A Comparative Study on Various Methods of Measuring the Conversion of  $\epsilon$ -Caprolactam to Polyamide 6", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 101, pag. 1972-1981 (2006).
- [60] K. Weisskopf; "Determination of molecular weight averages and molecular weight distribution by GPC of n-trifluoroacetylated polyamides"; *Polymer*, vol. 26, Pag.1187 (1985).
- [61] T.M. Frunze, V.A. Kotelnikov, V.V. Kurashev, S.L. Ivanova, L.I. Komarova, V.V. Korshak, "the relative reactivities of  $\epsilon$ -caprolactam and  $\omega$ -dodecanolactam in activated anionic copolymerization", *Polymer Science USSR*, Vol 18 (2), pag. 348-353 (1976).
- [62] H. Kubota, J.B. Nowell, "changes in the morphology of cast nylon 6 through copolymerization", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 19, pag.1521-1538 (1975).

[63] D. P. Garner, P.D. Fasulo, “the effect of composition on the properties of nylon 6,12 copolymers”, Journal of Applied Polymers Science, Vol. 36, pag. 495-509 (1988).

[64] Southern Clay Products / a subsidiary of Rockwood Specialties INC, PRODUCT BULLETIN/Cloisite® Na and 30B.

[65] M.Ll. MasPOCH, E. Franco-Urquiza, M. Boggio, H. Boitel, J.I. Velasco, O.O. Santana, “Comportamiento a fractura de films de nanocompuestos de un copolímero EVOH”, Anales de Mecánica de la Fractura, Vol. II, pag. 533-538 (2006).

[66] T.D Fornes, P.J. Yoon, D.R. Paul, “Polymer Matrix degradation and color formation in melt processed nylon 6/clay nanocomposites”, Polymer, Vol. 44, pag. 7545-7556. (2003).

[67] E. P. Giannelis, R. Krishnamoorti, E. Manias, “Polymer-Silicate Nanocomposites: Model Systems for Confined Polymers and Polymer Brushes”, Advances in Polymer Science, Vol.138, pag. 108-143 (1999).

[68] W. Zhu, Y. Jaluria, “residence time and conversion in the extrusion of chemically reactive materials”, Polymer Engineering and Science, Vol. 41 (7), Pag. 1280-1291 (2001).