CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

ANÁLISIS DE LA MODIFICACIÓN ORGÁNICA DE LAS ARCILLAS LAMINARES

CASO DE ESTUDIO

PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE:

ESPECIALIZACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

OPCIÓN: PROCESOS DE TRANSFORMACIÓN DE PLÁSTICOS

PRESENTA:

MARÍA EUGENIA RAMOS JACOBO

CENTRO DE INFORMACIÓN

13 AGO 2010

RECIBIDO

SALTILLO, COAHUILA **AGOSTO 2010**

097

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

ANÁLISIS DE LA MODIFICACIÓN ORGÁNICA DE LAS ARCILLAS LAMINARES

CASO DE ESTUDIO

PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE:

ESPECIALIZACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

OPCIÓN: PROCESOS DE TRANSFORMACIÓN DE PLÁSTICOS

PRESENTA:

MARÍA EUGENIA RAMOS JACOBO

ASESOR

Rafael Aguirre Flores

SALTILLO, COAHUILA **AGOSTO 2010**

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

ANÁLISIS DE LA MODIFICACIÓN ORGÁNICA DE LAS ARCILLAS LAMINARES

CASO DE ESTUDIO

PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE:

ESPECIALIZACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

OPCIÓN: PROCESOS DE TRANSFORMACIÓN DE PLÁSTICOS

PRESENTA:

MARÍA EUGENIA RAMOS JACOBO

EVALUADORES

M.C. Gladys de los Santos Villarreal **M.C. María del Rosario Rangel Ramírez**

SALTILLO, COAHUILA **AGOSTO 2010**

ÍNDICE

Titulo	*Página*
ÍNDICE	I
INDICE DE FIGURAS	III
INDICE DE TABLAS	V
1. INTRODUCCIÓN	1
2. REVISIÓN BIBLIOGRAFÍCA	3
2.1. ¿Que son las arcillas?	3
2.1.1. Clasificación de las arcillas	4
2.1.2. Propiedades de la arcilla	6
2.2. Aplicaciones de la arcilla	10
2.3. Estructura y propiedades de los silicatos laminares	11
2.4. Modificación orgánica de silicatos laminares (OMLS)	14
2.5. Nanocompuestos Poliméricos	17
2.5.1. Propiedades Físicas de las Partículas Nanométricas	17
2.6. Nanocompuestos de silicatos laminares (OMMT)	20
2.7. Técnicas usadas para la caracterización de los nanocompuestos.	22
2.8. Dispersión de las nanopartículas	23
2.9. Métodos para la síntesis de nanocompuestos PLS	23

3. ESTADO ACTUAL DEL CONOCIMIENTO 27

4. ÁREAS DE OPORTUNIDAD 39

5. CONCLUSIONES 40

7. REVISIÓN BIBLIOGRAFICA 41

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	*Página*
Figura 1. Diferentes estructuras de arcillas	9
Figura 2. Ilustración de diferentes aplicaciones de la arcilla	10
Figura 3. Estructura general de una partícula de un compuesto laminar (a) láminas apiladas; (b) Plaqueta	11
Figura 4. Estructura de filosilicatos 2:1	12
Figura 5. Representación esquemática del tratamiento de superficie en la arcilla con alquil amonio	15
Figura 6. Estructura de las sales alquil amonio y alquil fosfonio	15
Figura 7. Diferentes arreglos de las cadenas alquil entre las láminas de silicato	16
Figura 8. Geometría de diferentes partículas y su relación de área volumen	18
Figura 9. Esquematización de los tipos de nanocompuestos	21
Figura 10. Imágenes patrones (a) WAXD (b) TEM, de 3 diferentes nanocompuestos	22
Figura 11. Polimerización en solución	23
Figura 12. Polimerización in-situ	24
Figura 13. Comportamiento de Hinchamiento de la MMT con el aminoácido y el monómero ε- caprolactama	25

Figura ***Página***

Figura 14. Esquematización de intercalación en fundido 26

Figura 15. Estructura de la arcilla, modificador y compatibilizantes utilizados 37

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla	*Página*
Tabla 1. Clasificación de los Silicatos propuesto por Mackenzie	5
Tabla 2. Características de las arcillas	12

ANÁLISIS DE LA MODIFICACIÓN ORGÁNICA DE LAS ARCILLAS LAMINARES

1. INTRODUCCIÓN

Se consideran arcillas a todas las fracciones con un tamaño de grano a menor a 2μm. De acuerdo a esta definición todos los filosilicatos pueden considerarse verdaderas arcillas si se encuentra dentro de dicho rango de tamaños. Los grupos de arcillas se dividen en: difórmicos (1:1), trifórmicos (2:1) y tetrafórmicos (2:2), de acuerdo al número de capas tetraédricas y octaédricas comprometidas.

Sin duda las propiedades más notables de la arcilla se relacionan con su naturaleza coloidal, su estructura cristalina, la fracción activa, característica de plasticidad, capacidad de absorción, la capacidad de intercambio iónico, su comportamiento tixotrópico. Las arcillas tienen un gran interés económico y aplicaciones en muchos campos: como materiales de construcción, cerámicos, refractarios, absorbentes, industria química, entre otras.

Los silicatos laminares de uso común para la preparación de nanocompuestos (PLS) pertenecen a la misma familia conocida como filosilicatos 2:1, la estructura cristalina que presenta los silicatos laminares consiste en dos capas tetraédricas, con átomos de silicio (Si^{4+}) en coordinación tetraédrica y tres oxígenos. Las capas tetraédricas están ubicadas en los extremos y una capa central octaédrica con átomos de magnesio (Mg^{2+}). El espesor de la laminilla es de alrededor de 1nm y las dimensiones laterales pueden variar de 30 nm a varios micrómetros, depende de la partícula de silicato.

La mezcla física de un polímero y silicatos laminares, en la mayoría de los casos no pueden formar un nanocompuesto. Esto se logra por las reacciones de intercambio catiónico con cationes primarios, secundarios, terciarios y cuaternarios, también con alquilamonio ó alquilfosfonio. Estos cationes en los organosilicatos bajan la energía superficial de la fase inorgánica y mejora las características de humectación de la matriz polimérica, generando un mayor espacio en las intercapas

En la actualidad los nanocompuestos poliméricos son ampliamente estudiados, ya que estos materiales presentan propiedades mecánicas, térmicas, ópticas, magnéticas, electrónicas entre otras.

Los nanocompuestos poliméricos son materiales que consisten de dos o más fases. El material está constituido por la dispersión homogénea de partículas de relleno de dimensiones nanométricas (10^{-9} m) en el interior de una matriz polimérica.

Existen varios métodos para la preparación de este tipo de materiales; todos ellos consisten en la incorporación de las partículas dentro de la matriz polimérica solo que dicha incorporación es mediante mezclado mecánico (en fundido), mezclado en solución y mediante la síntesis "in situ" de las partículas en la matriz polimérica.

En general las estructuras de los nanocompuestos han sido establecidas por la técnica de ángulo difracción de rayos X (WAXD) y observación por TEM.

Se ha logrado la exfoliación de la organomontmorillonita (OMMT) en varios polímeros como fase continúa esto por el tratamiento que se realiza a la superficie de la MMT, la capacidad de dispersión también esta en función de la efectividad del mezclado, del contenido de grupos polares y el tipo de arcilla.

2. REVISIÓN BIBLIOGRAFICA

2.1 ¿Que son las arcillas?

La palabra arcilla proviene del latín "orgilla" y del griego "argos" o "argilos" que significa blanco. La arcilla tiene diferentes definiciones dependiendo de que punto o área se vea.

Por ejemplo:

- Desde el punto de vista mineralógico, en el cual se engloba a un grupo de minerales (minerales de arcilla), entre los que encuentran en mayor proporción los filosilicatos, se sabe que las propiedades físico-químicas dependen tanto de su estructura como del tamaño de granulo (menor a 2μm).

- Pero desde el punto de vista petrológico, la arcilla es una roca sedimentaria, en la mayoría de los casos de origen detrítico (partículas sólidas procedentes de grandes rocas que se van disgregando en fragmentos cada vez mas pequeños y cada una conserva las características del material original), con características bien definidas. Para un sedimentólogo, la arcilla es un término granulométrico, que abarca los sedimentos con un tamaño de grano menor a 2μm.

- Para un ceramista una arcilla es un material natural que cuando se mezcla con agua en la cantidad adecuada se convierte en una pasta plástica.

- Desde el punto de vista económico las arcillas son un grupo de minerales industriales con diferentes características mineralógicas, con distintas propiedades tecnológicas y aplicaciones.

Por tanto, el término arcilla no sólo tiene connotaciones mineralógicas, sino también de tamaño de partícula, en este sentido se consideran arcillas todas las fracciones con un tamaño de grano menor a 2μm. De acuerdo a esta definición todos los filosilicatos pueden considerarse verdaderas arcillas si se encuentran dentro de dicho rango de tamaños. [1] [2]

Las arcillas son constituyentes esenciales de gran parte de los suelos y sedimentos debido a que son, en su mayor parte, productos finales de la meteorización de los silicatos, formados a mayores presiones y temperaturas, y que en el medio exógeno (intemperie) se hidrolizan. [2]

2.1.1. Clasificación de las arcillas.

Se conocen numerosos sistemas de clasificación de las arcillas, sobre pasan 20 diferentes tipos de arcillas, la diferencia que hay entre una y otra se basa en razones cristalográficas y de propiedades. Existe un comité llamado CIPEA (Comité Internacional Pour l'Étude des Argiles), es el que se encarga de clasificar las arcillas para su estudio. [1]

Los grupos de arcillas dividen en difórmicos (1:1), trifórmicos (2:1) y tetrafórmicos (2:2), de acuerdo al número de capas tetraédricas y octaédricas comprometidas. En el paréntesis el número que se encuentra a la izquierda indica las capas tetraédricas de silicio y el de la derecha el número de capas octaédricas de aluminio o magnesio. [1]

El grupo (2:1) es también conocido como filosilicatos del griego "filo" hojas, en el cual se encuentra, la montmorillonita. [2] Se presentan en cristales muy pequeños, de tamaño micrométrico, en forma laminar o fibrosa.

Tabla 1. Clasificación de los Silicatos propuesto por Mackenzie

Clase general	Composición de las capas	Población de capa octaédrica	Nombre del grupo	Minerales	Formula
Tipo red de capas	Difórmicos (1:1)	Dioctaédricas	Kanditas	Nacrita	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
				Dickita	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
				Caolinita Tc	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
				Caolinita M	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
				Metahaloisita	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
				Haloisita	$Al_2Si_2O_5(OH)_4\ {}_2H_2O$
				Anauxita	$Al_2Si_3O_7(OH)_4$ (?)
		Tioctaédricas	Septecloritas	Antigorita	$Mg_6Si_4O_{10}(OH)_8$
				Crisolito	$Mg_6Si_4O_{10}(OH)_8$
				Amesita	$(Mg, Fe)\ Al_4Si_2O_{10}(OH)_8$
				Cronstedita	$Fe_4\ Fe_4\ Si_2O_{10}\ (OH)_8$
				Berthierina	$(Fe, Fe, Mg, Al_6)\ (Si_3Al)\ O_{10}\ (OH)_8$
	Tetrafórmicos (2:2)	Dioctaédricas, trioctaédricas o mixtas	Cloritas	Cloritas	Variable $(Mg_{4,65}\ Fe^{3+}{}_{0,40}\ Al_{0,90})(Si_{3,20}\ Al_{0,80})\ O_{10}\ (OH)_8$
	Trifórmicos (2:1)	Dioctaédrica	Micas	Illita	$(K, H_3O)\ Al_2\ (Si, Al)_4O_{10}(OH)_2$
				Glauconita	$(K, H_3O)(Al, Fe)_2\ (Si, Al_4)O_{10}(OH)_2$
			Esmectitas	Montmorillonita	$0{,}33M^+(Al_{1.67}\ Mg_{0.33})\ Si_4\ O_{10}(OH)_2$
				Beidelita	$0{,}33M^+(Al_2)(Si_{3,67}\ Al_{0.33})O_{10}(OH)_2$
				Nontronita	$0{,}33M^+\ Fe_2(Si_{3,67}\ Al_{0.33})O_{10}(OH)_2$
				Volkonskoita	$0{,}33M^+\ (Fe, Cr, Al)_2(Si, Al)_4O_{10}\ (OH)_2$
		Trioctaédricas	Vermiculita	Vermiculita	$O{,}67M^+(Al, Fe, etc)_2(Si, Al)_4\ (OH)_2$
				Dioctaédrica	.....
			Micas	Ledikita	$(K, H_3O)\ Mg_3\ (Si, Al)_4\ O_{10}(OH)_2$
			Esmectitas	Saponita	$0{,}33\ M^+\ Mg_3(Si_{3,67}\ A_{0,33})$
				Sauconita	$0{,}33\ M^+(Mg, Zn)_3\ (Si_{3,67}\ O_{0.33})O_{10}(OH)_2$
				Hectorita	$0{,}33\ M^+\ (Mg, Li)_3\ (Si, Al)_4{}^o{}_{10}(OH)_2$
			Vermiculita	Vermiculita	$0{,}67M^+(Mg,Fe, etc.)_3\ (Si, A)_4\ O_{10}\ (OH)_2$
	Di, tri, tetrafórmicos o mezclados	Minerales Interestratificados		Rectorita	Variable, según composición
Tipo red de cadena	Trifórmicos	Tioctaédricas	Hormitas	Sepiolita	$H_6Mg_8Si_{12}O_{30}(OH)_{10}.6H_2O$
				Palygorskita	$H_4Mg_5Si_8O_{20}(OH)_6.6H_2O$

2.1.2. Propiedades de la arcilla.

Sin duda las propiedades más notables de la arcilla se relacionan con su naturaleza coloidal, su estructura cristalina, la fracción activa, la plasticidad de la arcilla, capacidad de absorción, la capacidad de intercambio iónico, su comportamiento tixotrópico, etc.

Las ***propiedades físicas*** más importantes de las arcillas en las que influye la granulometría son:

- Plasticidad, esta característica permite que la arcilla se pueda moldear
- Retención de la humedad
- Succión del agua
- Resistencia a compresión, tensión y cizallamiento ó esfuerzo de corte (deformación que se produce por una fuerza externa).
- Retracción tanto en el secado como durante su calentamiento en el horno
- Temperatura de cocción y vitrificación
- Color de calcinación, que se debe principalmente a los óxidos de hierro presentes.

La granulometría influye en ***propiedades químicas*** tan importantes como la capacidad de intercambio iónico.

Las importantes aplicaciones industriales de este grupo de minerales radican en sus propiedades ***físico-químicas.***

- En el tamaño de partícula menor a 2μm.

- Su morfología laminar (filosilicatos).

- Las sustituciones isomórficas, que dan lugar a la aparición de carga en las láminas y a la presencia de cationes débilmente ligados en el espacio interlaminar.

Como consecuencia de estos factores, las arcillas presentan por una parte, un valor elevado del área superficial y, a la vez una importante área superficial activa, con enlaces no saturados. Por ello pueden interaccionar con muy diversas sustancias, en especial con

compuestos polares, por lo que tienen comportamiento plástico en mezclas arcilla-agua con elevada proporción sólido/líquido y son capaces en algunos casos de hincharse.

Por otra parte, la existencia de carga en las láminas se compensa, como ya se ha citado, con la entrada en el espacio interlaminar de cationes débilmente ligados y con estado variable de hidratación, que pueden ser intercambiados fácilmente mediante la puesta en contacto de la arcilla con una solución saturada en otros cationes. A esta propiedad se le conoce como capacidad de intercambio catiónico y es también la base de multitud de aplicaciones industriales.

- **Superficie específica**

La superficie específica o área superficial de una arcilla se define como el área de la superficie externa más el área de la superficie interna (en el caso de que esta exista) de las partículas constituyentes por unidad de masa, expresada en m^2/g. La interacción sólido-fluido depende directamente de esta propiedad.

- **Capacidad de Intercambio catiónico (CEC)**

Es una propiedad fundamental de las esmectitas. Las cuales son capaces de cambiar fácilmente, los iones fijados en la superficie exterior de sus cristales, en los espacios interlaminares, o en otros espacios interiores de las estructuras, por otros existentes en las soluciones acuosas envolventes.

La capacidad de intercambio catiónico (CEC) se puede definir como la suma de todos los cationes de cambio que un mineral puede adsorber a un determinado pH. Es equivalente a la medida del total de cargas negativas del mineral. Estas cargas negativas pueden ser generadas de tres formas diferentes:

- Sustituciones isomórficas ó iónica dentro de la estructura.
- Enlaces insaturados en los bordes y superficies externas.
- Disociación de los grupos hidroxilos accesibles.

El primer tipo es conocido como carga permanente y supone un 80 % de la carga neta de la partícula; además es independiente de las condiciones de pH y actividad iónica del medio. Los dos últimos tipos de origen varían en función del pH y de la actividad iónica. Corresponden a bordes cristalinos, químicamente activos y representan el 20 % de la carga total de la lámina.

- **Capacidad de absorción**

Algunas arcillas como las esmectitas pueden absorber agua u otras moléculas en el espacio interlaminar.

La capacidad de absorción está directamente relacionada con las características texturales (superficie específica o área activa y porosidad) y se puede hablar de dos tipos de procesos que difícilmente se dan de forma aislada: absorción (cuando se trata de procesos físicos como la retención por capilaridad) y adsorción (cuando existe una interacción de tipo químico entre el adsorbente, en este caso la arcilla, y el líquido o gas adsorbido, denominado adsorbato).

La capacidad de adsorción se expresa en porcentaje de absorbato con respecto a la masa y depende, para una misma arcilla, de la sustancia de que se trate. La absorción de agua de arcillas absorbentes es mayor del 100% con respecto al peso.

- **Hidratación e hinchamiento**

La hidratación y deshidratación del espacio interlaminar son propiedades características de las esmectitas, y cuya importancia es crucial en los diferentes usos industriales. Aunque hidratación y deshidratación ocurren con independencia del tipo de catión de cambio presente, el grado de hidratación sí está ligado a la naturaleza del catión interlaminar y a la carga de la lámina.

La absorción de agua en el espacio interlaminar tiene como consecuencia la separación de las láminas dando lugar al hinchamiento. Este proceso depende del balance entre la atracción electrostática catión-lámina y la energía de hidratación del catión. A medida que se intercalan capas de agua y la separación entre las láminas aumenta, las fuerzas que

predominan son de repulsión electrostática entre láminas, lo que contribuye a que el proceso de hinchamiento pueda llegar a disociar completamente unas láminas de otras.

Cuando el catión interlaminar es el sodio, las esmectitas tienen una gran capacidad de hinchamiento, pudiendo llegar a producirse la completa disociación de cristales individuales de esmectita, teniendo como resultado un alto grado de dispersión y un máximo desarrollo de propiedades coloidales. Si por el contrario, tienen Ca o Mg como cationes de cambio su capacidad de hinchamiento será mucho más reducida.

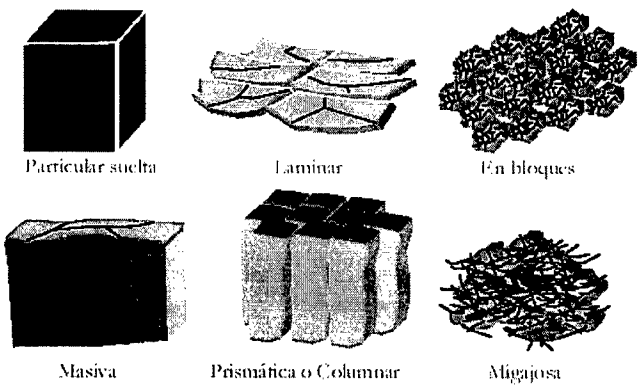

Figura 1. Diferentes estructuras de arcillas.

2.2. Aplicaciones de la arcilla.

Las arcillas tienen un gran interés económico y aplicaciones en muchos campos:

- ***Materiales de construcción,*** Dentro del campo de la construcción, la arcilla no es utilizada directamente sino más bien se le usa en la fabricación de ladrillos, sanitarios, tejas, y en la mezcla de las pinturas, etc.

- ***Cerámicos y refractarios,*** Las arcillas de cocción blanca o refractarias se utilizan en las pastas de diversos sectores cerámicos, de los cuales las más importantes son los pavimentos cerámicos y porcelánicos, si bien también se utilizan arcillas refractarias especiales en esmaltes, pastas para loza, porcelana y sanitarios.

- ***Absorbentes,*** Bentonitas en la industria de los absorbentes y el petróleo, Tierras de Fuller como absorbentes industriales

- ***Cosmética,*** Sílice La arcilla contiene sílice, mineral que fortalece los tejidos elásticos del cuerpo como la piel, tendones y los tejidos del sistema cardiovascular. Bentonitas (especialistas en la piel), estas arcillas son especialmente eficaces para la piel: la limpian, la suavizan, la refuerzan, la hidratan.

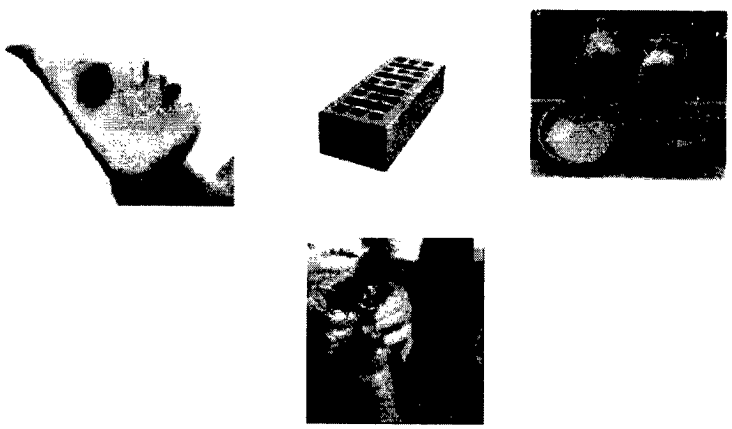

Figura 2. Ilustración de diferentes aplicaciones de la arcilla.

2.3. Estructura y propiedades de los silicatos laminares.

Los silicatos laminares de uso común para la preparación de nanocompuestos polímero-silicato laminares (PLS) pertenecen a la misma familia conocidas como filosilicatos 2:1, la estructura cristalina que presenta los silicatos laminares consiste en dos capas tetraédricas, con átomos de silicio (Si^{4+}) en coordinación tetraédrica y tres oxígenos, las capas tetraédricas están ubicadas en los extremos y una capa central octaédrica con átomos de magnesio (Mg^{2+}). [2]

El espesor de la laminilla es alrededor de 1nm y las dimensiones laterales pueden variar de 30 nm a varios micrómetros, depende de la partícula de silicato. Los silicatos apilados se presentan por las fuerzas regulares de Van der Waals que existen entre las láminas, también conocido como galerías. [2][3]

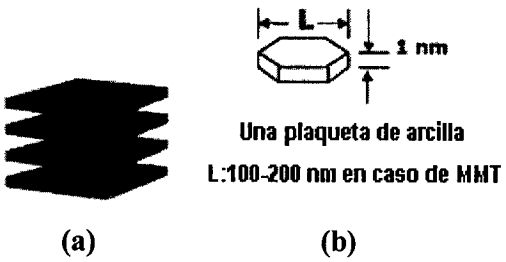

Figura 3. Estructura general de una partícula de un compuesto laminar (a) láminas apiladas; (b) Plaqueta.

La sustitución de cationes isomorficos dentro de las laminas, por ejemplo, Al^{+3} remplazado por Mg^{+2} Fe^{+2} ó Mg^{+2} remplazado por Li^{+1}, genera cargas negativas que son compensados por cationes álcali o alcalino-terros los cuales se sitúan entre las capas "galerías" cuando los estratos están electrostáticamente neutros, es decir, los cationes estructurales están compensados por oxígeno o hidroxilos y los espacios interlaminares están vacíos. [4][5]

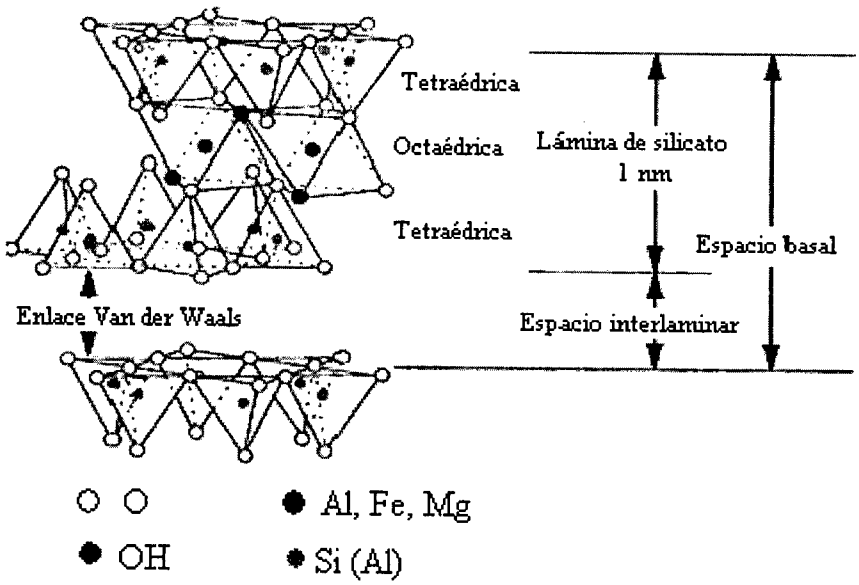

Figura 4. Estructura de filosilicatos 2:1.

Los silicatos laminares se caracterizan por moderar la carga de la superficie, conocida como la Capacidad de Intercambio Catiónico (CEC) y generalmente es expresado como mequiv/100g, este cambio no es constante varía de lámina a lámina, se considera como un valor promedio en el cristal entero.

La montmorillonita, hectorita y saponita son los silicatos laminares más utilizados del grupo de los filosilicatos 2:1. El valor de CEC para montmorillonita depende de cual sea el origen mineral de la arcilla, pero un valor típico es de 90 a 120 meq/100g. [3]

En la tabla 1 se muestran las características de las arcillas más utilizadas.

Tabla 2. Características de las arcillas.

Formula química y parámetros característicos de los filosilicatos 2:1

2:1 filosilicatos	*Formula química*	*CEC(mequiv/100g)*	*longitud partícula*
Montmorillonita	$M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$	110	100-150
Hectorita	$M_x(Mg_{6-x}Li_x)Si_8O_{20}(OH)_4$	120	200-300
Saponita	$M_xMg_6(Si_{8-x}Al_x)Si_8O_{20}(OH)_4$	86,6	50-60

M, catión monovalente; *x*, grado de sustitución isomorfa (entre 0.5 y 1.3)

Los silicatos laminares deben de tener dos características particulares para que se considere nanocompuesto de PLS.

1. La capacidad de dispersarse en capas o láminas individuales.

2. La capacidad de ajustar la composición química de la superficie, a través de intercambios iónicos con cationes orgánicos ó inorgánicos.

Estas dos características están relacionadas entre si. El grado de dispersión de las láminas de silicato en una matriz polimérica depende del catión que se encuentra en la interlámina.

2.4. Modificación orgánica de silicatos laminares (OMLS).

La mezcla física de un polímero y silicatos laminares, en la mayoría de los casos no permite obtener un nanocompuesto, ya que es una situación análoga a la mezcla de polímeros, y en la mayoría de los casos ocurre una separación de fases. Esto sucede en los sistemas inmiscibles que normalmente corresponden a los polímeros convencionales, la pobre interacción física que existe entre los componentes orgánico e inorgánico da como resultando malas propiedades mecánicas y térmicas. Por el contrario cuando hay fuerte interacción entre el polímero y la laminillas de silicato, existe una dispersión de fase orgánica e inorgánica en escala nanométrica. [6]

Las silicatos hidratados por lo general contienen iones de Na^+ y K^+, así son solo miscibles con polímeros hidrofílicos por ejemplo PEO (poli oxido de etileno) o PVA (poli vinil alcohol). Para hacer silicatos miscibles con otras matrices poliméricas se convierte la superficie del silicato de hidrofilica a organofílico, para que exista la mayor interacción posible con el polímero.

Esto se logra por las reacciones de intercambio catiónico, con cationes primarios, secundarios, terciarios y cuaternarios, como también alquilamonio ó alquilfosfonio, los cuales en los organosilicatos bajan la energía superficial de la fase inorgánica y mejora las características de humectación de la matriz polimérica, generando un mayor espacio en las intercapas.

Además los cationes alquilamonio o alquilfosfonio pueden proveer grupos funcionales que pueden reaccionar con la matriz polimérica y en algunos casos iniciar la polimerización del monómero para mejorar la fuerza de la interfaz entre el polímero y la arcilla.

La distancia entre dos laminillas consecutivas depende del tamaño de los cationes alojados en el espacio interlaminar por lo que, sustituyendo los cationes sodio o calcio por cationes orgánicos de mayor tamaño, tales como alquil-amonios, se puede incrementar dicha distancia considerablemente. Esta sustitución da lugar a lo que se conoce como silicatos "organofílicos", con su superficie laminar modificada y su espacio interlaminar expandido *(figura 5)*. Dependiendo de los grupos funcionales, el empaquetamiento y la longitud de los modificadores orgánicos, se pueden preparar arcillas modificadas diseñadas para

optimizar su compatibilidad con los polímeros y mejorar su dispersión a nivel nanométrico [5].

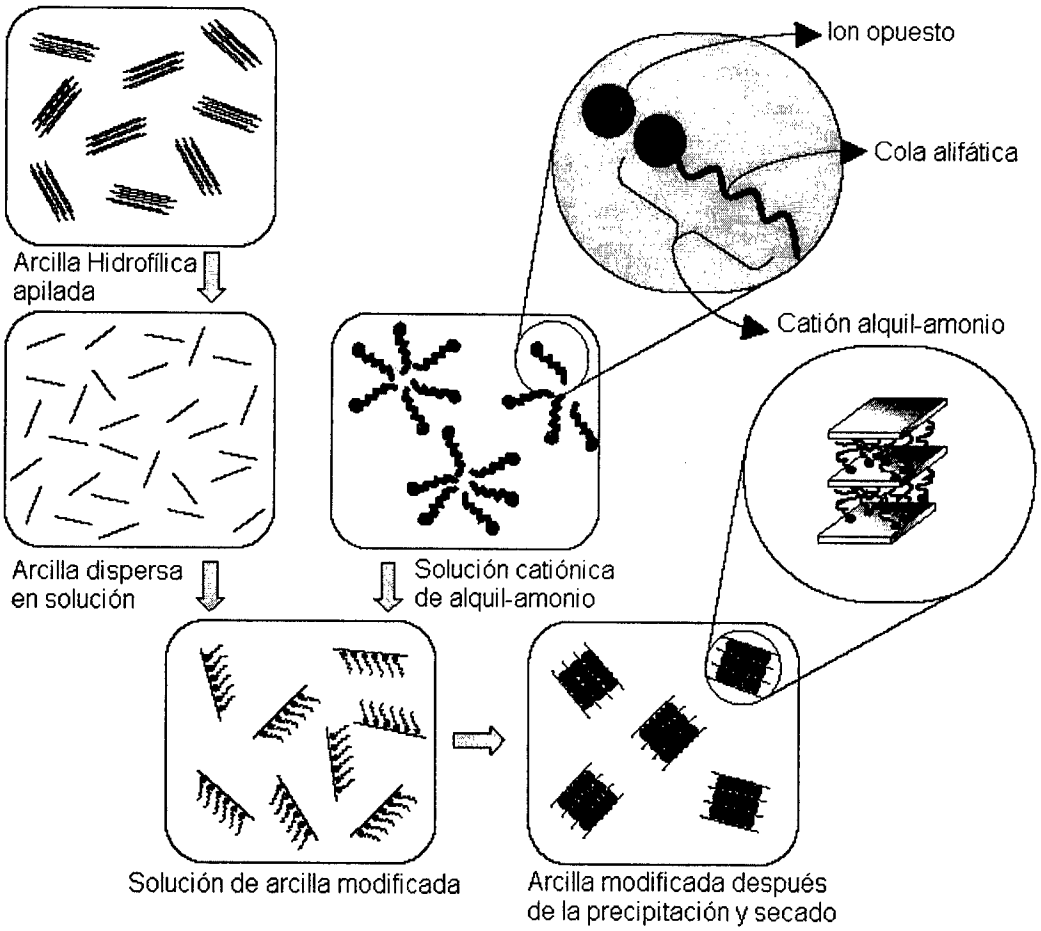

Figura 5. Representación esquemática del tratamiento de superficie en la arcilla con alquil amonio.

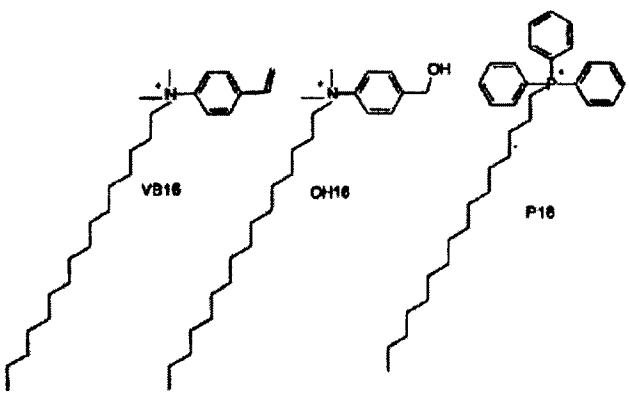

Figura 6. Estructura de las sales alquil amonio y alquil fosfonio.

Las órganoarcillas (arcillas modificadas con soluciones de alquil amonio) mejoran la **compatibilidad** de una matriz polimérica y la intercalación del polímero. [5]

La caracterización tradicional para determinar la orientación y el arreglo de las cadenas alquil se realiza mediante el ángulo de difracción de rayos X (WAXD). Dependiendo de la densidad, temperatura y la longitud de la cadena de alquil, las cadenas de alquil se pueden encontrar en forma paralela a las láminas, en mono o bi-capa, o con un ángulo o en forma radian de las láminas de silicato formando arreglos mono ó bimoleculares como se muestra en la figura 7.

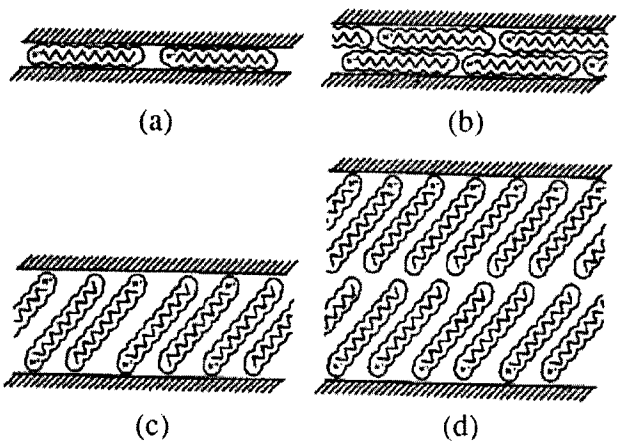

Figura 7. Diferentes arreglos de las cadenas alquil entre las láminas de silicato.

2.5. Nanocompuestos Poliméricos.

En la actualidad los nanocompuestos poliméricos son ampliamente estudiados, Estos materiales presentan propiedades mecánicas, térmicas, ópticas, magnéticas, electrónicas entre otras.

Los nanocompuestos poliméricos son materiales que consisten de dos o más fases, en donde al menos una de ellas tiene un tamaño nanométrico y por convención éste debe ser menor a 100 nm. El material está constituido por la dispersión homogénea de partículas de relleno de dimensiones nanométricas (10^{-9}) en el interior de una matriz polimérica. Para la obtención de estos materiales nanocompuestos es importante prevenir la agregación o aglomeración de las nanopartículas. [6]

Existen varios métodos para la preparación de este tipo de materiales: consiste en la incorporación de las partículas dentro de la matriz polimérica mediante mezclado mecánico (en fundido), mezclado en solución y mediante la síntesis "in situ" de las partículas en la matriz polimérica [7] [8]

2.5.1. Propiedades Físicas de las Partículas Nanométricas.

Las propiedades físicas de los materiales nanoestructurados, se debe a que tienen una gran relación de área por unidad de volumen. La alta relación superficial combinada con las distintas propiedades superficiales son las responsables de algunas propiedades físicas y químicas de estos materiales. En el caso de partículas y fibras, el área superficial por unidad de volumen es inversamente proporcional al diámetro del material, es decir, que las partículas con diámetros más pequeños, tienen una relación A/V mayor. Las nanoestructuras más comunes y su geometría se muestran en la Figura 8.

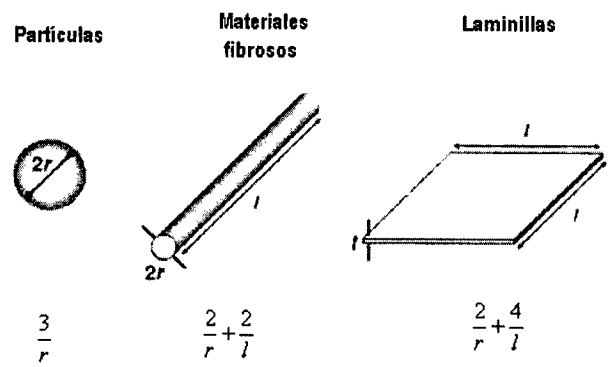

Figura 8. Geometría de diferentes partículas y su relación de área volumen.

Los materiales comunes utilizados en la preparación de nanocompuestos con estas geometrías incluyen: Nanotubos, nanofibras, nanoalambres, y nanoarcillas, etc. En base a las dimensiones de los materiales nanoestructurados se ha definido un concepto que aporta una idea de la geometría de dichos materiales; es denominado "relación de forma" (aspect ratio) que es definida como la relación existente entre la longitud y el diámetro de la partícula (*l/d*). En el caso de una partícula esférica tiene una relación de forma de 1, mientras que las nanopartículas fibrosas tienen relaciones de forma que oscilan desde valores de 10 hasta 1000 como es el caso de nanotubos de carbono (CNTs) y Nanofibras de carbono (CNFs).

Factores que Inciden en las Propiedades Mecánicas de los Nanocompuestos

- ***Dispersión:***

La dispersión de las partículas es uno de los factores más importantes, que influyen en las propiedades mecánicas del nanocompuesto. Si hay presencia de aglomerados de la fase dispersa, estos actúan como concentradores de esfuerzo y es, en estos aglomerados, en donde el material fallará. Es importante lograr el máximo de dispersión de las partículas nanométricas.

- ***Concentración de la fase dispersa:***

Se ha reportado que ha pequeñas concentraciones (menores 5%) de carga se obtienen una considerable mejora en las propiedades de los materiales. Se ha reportado que al incrementar la concentración, existe un incremento en las propiedades mecánicas. Pero existe un máximo a partir del cual, las propiedades disminuyen. Este límite depende del umbral de percolación, definido como la fracción de la fase dispersa donde las partículas comienzan a tener contacto físico.

- ***Interacción Interpartícula:***

Este factor está íntimamente ligado a la concentración de la fase dispersa ya que. debido a las interacciones interpartículas, es complicado romper los aglomerados. Belouschek y col. (1991) calcularon las fuerzas de interacción electrostática entre partículas elipsoidales y concluyeron que la contribución de la fuerza electrostática y las fuerzas Van der Walls es mayor para partículas alineadas de manera paralela.

- ***El tipo de matriz.***

Es muy importante ya que dependiendo de la polaridad del polímero será la interacción con la partícula. De esta forma, las propiedades mecánicas mejoraran en mayor proporción en los polímeros polares con respecto a los no polares.

- ***La morfología de las nanopartículas:***

Normalmente las propiedades de las partículas con grandes relaciones de forma incrementan en mayor medida las propiedades mecánicas del compuesto debido principalmente a su gran relación área/volumen.

Básicamente estos mismos factores son los responsables de mejorar las propiedades térmicas, de estabilidad, permeabilidad, conductividad eléctrica y térmica, etc.

2.6. Nanocompuestos de silicatos laminares (OMMT).

En los recientes años los nanocompuestos polímero-silicatos laminares (PLS) han despertado gran interés tanto en la industria, como en el mundo académico, debido a que muestran notables mejoras en las propiedades térmicas y mecánicas.

Los nanocompuestos (PLS) presentan alto modulo, un incremento en la fuerza y la resistencia, una disminución en la permeabilidad de gases y la famabilidad, también presentan una mayor estabilidad térmica. [4][9]

Por otro lado hay un considerable interés tanto de la parte teórica como de simulación, en la preparación y propiedades que presentan estos materiales.

El campo de los nanocompuestos PLS se ha impulsado recientemente. Principalmente dos trabajos de investigación los cuales han estimulado el interés en estos materiales, teniendo en primer lugar el trabajo de investigación del grupo Toyota, [10] un nanocompuesto de Nylon 6 y montmorillonita, en el cual cantidades pequeñas de cargas de laminares de silicato presentaron como resultado una mejora pronunciada en las propiedades térmicas y mecánica del compuesto. El segundo trabajo, es la observación de VAIA, [11] en donde concluye que es posible fundir los polímeros y mezclarlos con cargas (silicatos laminares) sin el uso de disolventes orgánicos, se ha realizado a nivel mundial con casi todos los tipos de matrices poliméricas.

En general las laminillas de silicato tienen el espesor de la lámina alrededor de 1nm y tiene una relación muy alta entre longitud y espesor, (por ejemplo 10-1000). Los nanocompuestos ofrecen significativas mejoras sobre los polímeros base, se ha encontrado que pequeñas cantidades de nanopartículas mejoran considerablemente algunas características de las propiedades físico-mecánicas de los nanocompuestos. Dependiendo de la fuerza interfacial entre la matriz polimérica y las laminas de silicato (modificada o no). Tres diferentes tipos de nanocompuestos PLS son termodinámicamente realizables.

- **Nanocompuestos Intercalados:** En estos nanocompuestos la inserción de una matriz polimérica de las laminas de silicato ocurre en una manera cristalográficamente regular, independientemente de la relación arcilla-polímero

estos nanocompuestos, normalmente son intercalados por unas pocas moléculas de polímeros, las propiedades de estos materiales se parece a las propiedades de los materiales cerámicos.

- **Nanocompuestos Floculados:** Son igual a los nanocompuestos intercalados, las láminas de silicato algunas veces son floculadas debido a las interacciones hidroxiladas de lámina –lámina de los silicatos.

- **Nanocompuestos Exfoliados:** Las laminillas de silicatos son separadas individualmente en una fase continua que es la matriz polimérica por una distancia promedio que depende de la carga de arcilla. Usualmente el contenido de arcilla en un nanocompuesto exfoliado es mucho menor que en un nanocompuesto intercalado.

En la siguiente figura se muestran tres nanocompuestos que se obtienen de la mezcla polímero-arcilla.

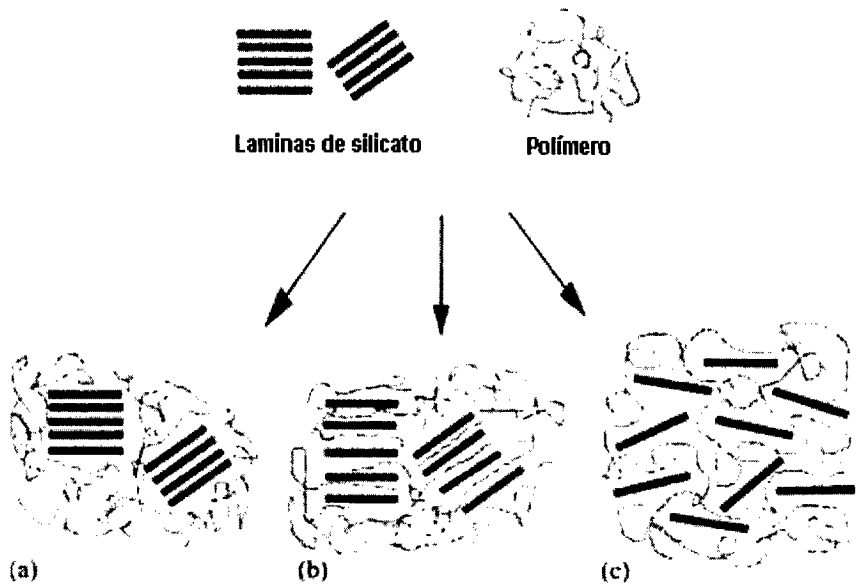

Figura 9. Esquematización de los tipos de nanocompuestos (a) floculados, (b) intercalado, (c) exfoliado.

2.7. Técnicas usadas para la caracterización de los nanocompuestos.

En general las estructuras de los nanocompuestos han sido establecidas por la técnica de ángulo difracción de rayos X (WAXD) y observación por TEM, el TEM arroja información cualitativa mientras que la WAXD da resultados cuantitativos en donde las intensidades (picos) permiten cuantificar los cambios en el espaciamiento de las laminillas. [4]

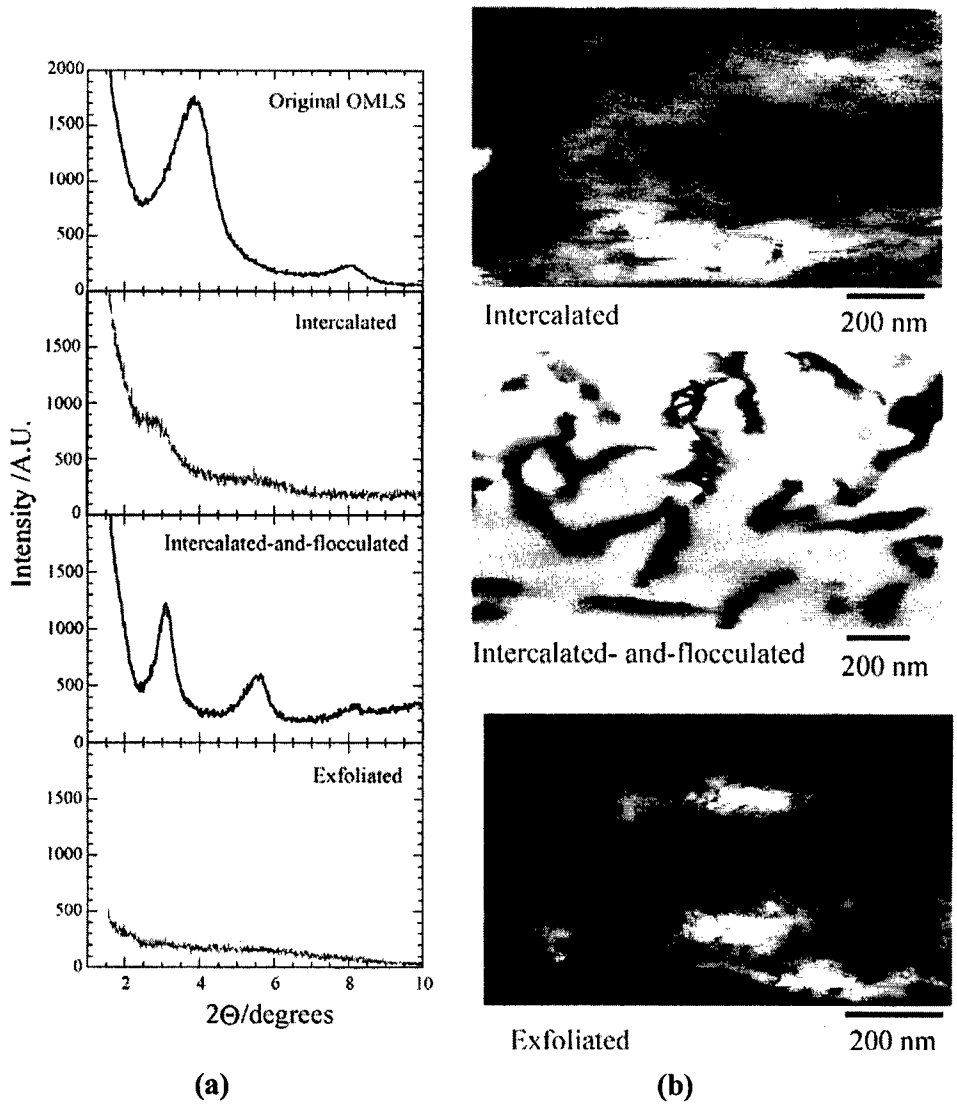

Figura 10. Imágenes patrones (a) WAXD (b) TEM, de 3 diferentes nanocompuestos

2.8. Dispersión de las nanopartículas.

Se ha logrado la exfoliación de la organomontmorillonita (OMMT) en varios polímeros como fase continúa esto por el tratamiento que se realiza a la superficie de la MMT, la capacidad de dispersión también esta en función de la efectividad del mezclado (equipos y aparatos que se utilizan) del contenido de grupos polares y el tipo de arcilla [9]. Se sabe que los mejores resultados se alcanzan cuando las nanopartículas se encuentran homogéneamente dispersas en la matriz polimérica, se observa con la compatibilidad del la matriz como de la arcilla. [12]

2.9. Métodos para la síntesis de nanocompuestos PLS.

La intercalación de los polímeros en laminares de silicato ha demostrado ser un éxito para sintetizar nanocompuestos PLS, los métodos de preparación se dividen en 3 grupos, conforme a los materiales utilizados y las técnicas de proceso.

- ***Intercalación de polímero en solución:***

Este método se basa en un sistema de disolvente en el cual el polímero es soluble y las laminillas de silicato son hinchables, las laminillas de silicato se hinchan con el solvente (que puede ser agua, tolueno ó cloroformo), cuando el polímero y las láminas de silicato son mezcladas en solución, las cadenas del polímero se intercalan y desplaza el solvente dentro de la lámina de silicato, después de remover el solvente, se tiene una estructura intercalada, dando lugar a un nanocompuesto de PLS.

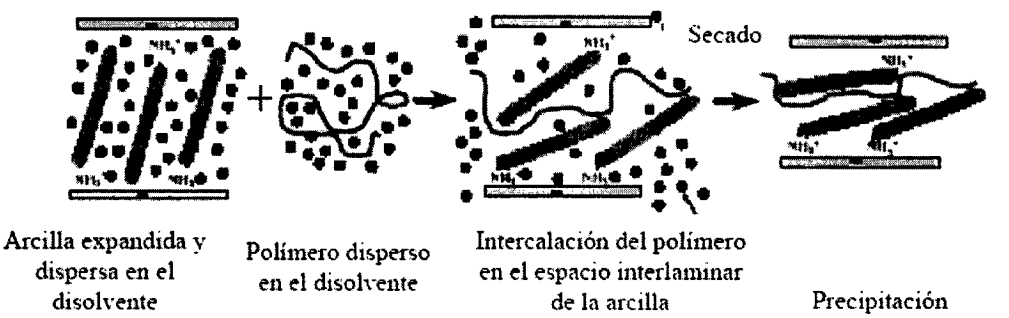

Figura 11. Polimerización en solución.

Este método es bueno para polímeros de poca o nula polaridad, facilita la producción de películas delgadas con orientación intercalada del polímero/arcilla.

En 1992 Aranda y Ruiz Hitzky [13] reportaron la primera preparación del nanocompuesto PEO/MMT por este método, en esta investigación llevaron una serie de experimentos para intercalar PEO (PM= g/mol) en Na^{+}-MMT utilizaron diferentes solventes polares (agua, metanol, mezclas de agua/metanol y metanol/acetonitrilo).

En este método la naturaleza del solvente es crítica para facilitar la inserción del polímero. La alta polaridad del agua causa hinchamiento en la Na^{+}-MMT provocando fracturas en la el metanol no es un buen solvente por su alto peso molecular.

Recientemente Choi [14] preparo PEO/MMT utilizando cloroformo como co-disolvente, el análisis lo realizó por la técnica de ángulo difracción de rayos X (WAXD) y TEM para establecer la estructura intercalada del compuesto.

Otros autores también han utilizado el mismo método y mismos solventes para la preparación de nanocompuestos de PEO/ arcillas.

- ***Método de intercalación por polimerización in-situ***

En este método las láminas de silicato se hinchan dentro de una solución del monómero por lo que la intercalación del polímero puede ocurrir entre la intercalación de las hojas. La polimerización puede ser iniciada también por calor o radiación, por la difusión de un iniciador adecuado, también por un iniciador orgánico, ó con un catalizador de intercambio de cationes dentro de las intercapas antes de la hinchazón.

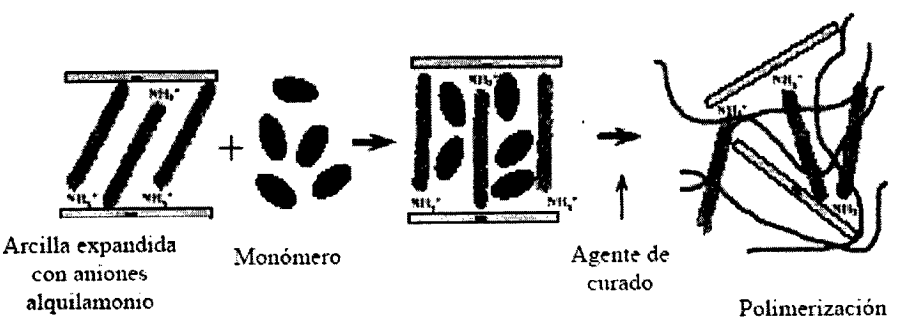

Figura 12. Polimerización in-situ

El campo de los nanocompuestos de PLS ha cobrado impulso recientemente debido al reporte presentado por el grupo de investigación Toyota, [10] de un nanocompuesto N6/ MMT. En este reporte muestra que pequeñas cantidades de carga (laminillas de silicato), obtienen mejoras considerables en las propiedades térmicas y mecánicas de estos nanocompuestos.

Este experimento se llevo a cabo por el método de intercalación por polimerización in-situ, en donde se reporto por primera vez la eficiencia de un aminoácido $(COOH\text{-}(CH_2))_{n-1}\text{-}NH_2$ modificando la arcilla (Na^+MMT) con el monómero ε caprolactama a 100°C y posteriormente iniciar su polimerización obteniendo nanocompuestos N6/MMT.

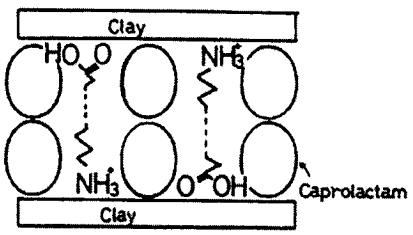

Figura 13. Comportamiento de Hinchamiento de la MMT con el aminoácido y el monómero ε- caprolactama.

➢ ***Método de intercalación en fundido:***

Este método consiste en mezclar físicamente a alta temperatura, en una extrusora de doble husillo o un mezclador de rodillos, el polímero y el compuesto laminar previamente expandido produciéndose un mezclado en estado fundido. Mediante este procedimiento se pueden preparar un amplio rango de nanocompuestos con estructuras intercaladas o exfoliadas dependiendo del grado de penetración del polímero en las galerías del compuesto laminar. Tiene, grandes ventajas sobre los otros dos métodos anteriormente descritos, ya que, en primer lugar, desde el punto de vista medioambiental, no tiene los inconvenientes del uso de disolventes orgánicos y en segundo lugar, porque es compatible con los procesos industriales que se usan para preparar los plásticos de gran consumo, como la extrusión o la inyección.

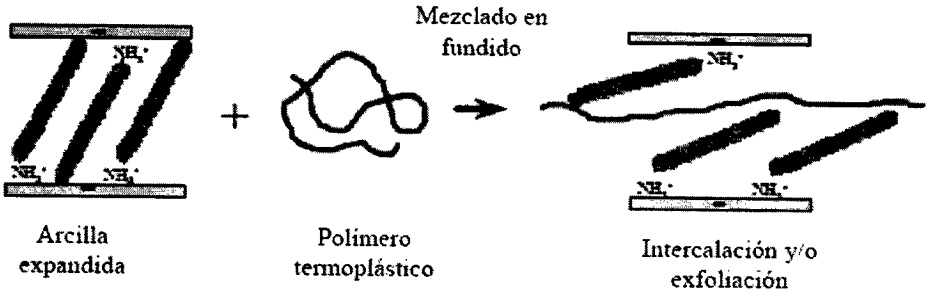

Figura 14. Esquematización de intercalación en fundido.

3. ESTADO ACTUAL DEL CONOCIMIENTO.

G. Ranga Rao y Braja Gopal Mishra [15] (2002), describieron el método para pilarizar la arcilla de montmorillonita con oxido de Al/Ce. La metodología fue la siguiente, una cantidad de 2mol/dm^3 de NaOH es añadido gota a gota agitando fuertemente la solución de $AlCl_3*6H_2O$-$CeCl_3$-H_2O, con el fin de obtener $\frac{OH}{(Al-Ce)}$ con una relación de 2, cuando la relación de $\frac{Al}{Ce}$ se mantiene siempre en 5.

La solución resultante se dejó reposando durante 7 días a temperatura ambiente, y se calienta a 60°C por dos horas antes de usarse para el proceso de pilarización.

Después se llevó a cabo el proceso de pilarización, con el siguiente procedimiento, 2 gramos de MMT-Na se dispersión en 200 ml de agua desionizada, para formar un compuesto acuoso de arcilla al 1% en peso, el compuesto acuoso es agitado durante una hora a temperatura ambiente, también se zonifica por 15 para obtener una mejor dispersión,

La cantidad de solución de Al-Ce pilarizado requerida para obtener una relación de 20mmol/g de $\frac{(Al+Ce)}{MMT}$ fue añadida gota a gota en la mezcla de la arcilla, la mezcla se mantuvo en agitación constante durante 24 horas a temperatura ambiente, después se lavó con agua desionizada hasta quedar libres de iones cloruro, esto se realiza con la prueba de $AgNO_3$, se centrifuga y se seca con aire.

Se concluye que el método de pilarización con oxido de Al/Ce utilizado en este trabajo obtuvo una arcilla montmorillonita pilarizada.

M. Arroyo, M.A. López Manchado, B. Herrero [16] (2003) estudiaron la sustitución del carbono negro por una organo-montmorillonita, en un hule natural.

El procedimiento utilizado para la preparación de la organomontmorillonita es el siguiente:

20 gramos de montmorillonita de Na fueron dispersos en 1000 ml de agua caliente a 80°C con agitación continúa.

Se prepara una solución de (7.7 g, 28mmol) de Octadecilamina y 2.9 ml de ácido clorhídrico son disueltos en 500ml de agua caliente a 80°C.

Esta solución se añadió a la dispersión con fuerte agitación durante 50min para obtener una arcilla floculada, la precipitación obtenida es filtrada y lavada 3 veces con 500 ml de agua caliente a 80°C, produciendo la nanoarcilla pilarizada.

La posibilidad de sustituir el carbono negro por una carga reforzante es ampliamente investigada, pero en particular el análisis realizado se hace para una montmorillonita modificada por octadecilamina.

La organoarcilla obtienen un alto grado de entrecruzamiento comprado con el carbono negro el cuál se refleja en un considerable incremento en las propiedades mecánicas de los elastómeros, la organoarcilla actúa como un agente reforzante para el hule.

Solo 10 phr de la organoarcilla son suficientes para obtener un comportamiento similar al comportamiento obtenido con 40 phr de carbono negro.

Este resultado se le asume a la modificación orgánica del silicato, el cual incrementa el espacio basal entre las láminas, permitiendo la dispersión de los silicatos laminares de una escala nanométrica y mejora la compatibilidad de polímero/carga.

F. Bergaya, T. Mandalia, P. Amigouet [17] (2005), realizaron un breve estudio sobre nanocompuestos, basados en una matriz de PE sin modificar y arcillas organo-pilarizadas.

En este trabajo se realizó la modificación de tres arcillas de diferente manera:

- (OMMT) Organomontmorillonita
- (PMMT) Montmorillonita pilarizada
- (OPMMT) Montmorillonita organo-pilarizada

Preparación de los tres métodos

OMMT: se preparo una solución de 0.01 M de hexadecil trimetilbromuro de amonio (HDTAB) la cuál se añadió gota a gota a una dispersión de 2% de MMT con una fuerte agitación. La cantidad de surfactante añadida fue equivalente a la capacidad de intercambio catiónico (CEC) de la arcilla.

El producto de arcilla fue filtrada y lavada con agua desionizada, hasta quedar libre de iones haluros. La organoarcilla fue entonces liofilizada, la ventaja de la técnica de liofilización es obtener un material con un tamaño fino de partículas.

PMMT: se preparó una dispersión de 2% de montmorillonita, y una solución de olígomeros Al-Fe con una relación molar de $\frac{Fe}{Fe} + Al = 0.6$ es añadida a la dispersión, con fuerte agitación.

La relación metal/Arcilla fue de $30\frac{meq}{g}$. La dispersión de la arcilla obtenida fue centrifugada y lavada con agua desionizada hasta quedar libre de iones haluros. La arcilla intercalada obtenida en polvo se liofilizo. Después de la liofilización, el polvo de la arcilla se calienta a 300°C, durante 3 horas para obtener el material pilarizado.

OPMMT: prepararon una solución de 0.01 M de HDTMAB, la cuál fue añadida con una fuerte agitación a la dispersión de montmorillonita/Agua.

La cantidad del surfactante que se añadió fue calculada por la capacidad de intercambio catiónico (CEC) de la arcilla original.

La arcilla fue lavada y centrifugada hasta estar libre de iones haluros, el producto obtenido fue también liofilizado.

Concluyendo que el mejor resultado de los nanocompuestos PE/Arcilla se obtiene con OPMMT como carga de acuerdo con los valores obtenidos en liberación total de calor, se muestra efecto barrera, retraza el tiempo de ignición.

A. Akelah, A. Rehab, E. R Kenawy, M. S. Abou Zeid [18] (2006), estudiaron la actividad catalítica de compuestos polímero/montmorillonita en reacciones químicas.

Intercalación de polímero con sales de onium en la MMT.

Polímero I.

Preparación de poli(clorometilestireno –co-hidroxietilmetilacrilato)

Una mezcla de 0.3 g de (mol) CMS (clorometilestireno) y 112.79 g (98mmol) HEMA (hidroxietilmetilacrilato) se calentaron a 70°C por 20 horas en la presencia de 0.1 g de AIBN como iniciador. El producto que resulto fue disuelto en DFM y precipitado en benceno. El producto precipitado blando es filtrado y lavado con benceno, secado a vacío a 40°C para obtener 9.5 g (72.6% de rendimiento), en polímero en polvo blanco.

Polímero II.

Polimerización con sal amonio.

Una solución de 5 g de polímero I y 0.1 ml de trietilamina en 5 ml de DMF es agitado a temperatura ambiente por 48 horas. El producto obtenido se precipito en benceno y filtro, se lavo varias veces con benceno, se secó en vacío a 40°C para obtener el producto II.

Polímero III

Polímero intercalado con montmorillonita con sal amonio.

5 gramos de montmorillonita es hinchado en 150 ml de agua destilada bajo agitación durante la noche, se le añade 100 ml dioxano bajo fuerte agitación. Una solución de polímero II (5 g en 100 ml DFM) es añadido gota a gota con agitación. La agitación se mantiene continúa a temperatura ambiente por 48 horas.

La suspensión fue precipitada en acetona y filtrada. El producto se lavó varias veces con DMF para disolver el polímero con etanol y finalmente secado a 40°C a vació con un rendimiento de 7 gramos, de montmorillonita intercalada.

Se concluyó que la determinación de estas estructuras tiene que ser estudiados por varias técnicas. Las propiedades térmicas de los polímeros/arcilla intercalados fueron investigadas por TGA, el cuál indicó que el contenido de arcilla tiene un efecto en las propiedades térmicas. La reactividad química de la preparación de polímeros funcionales injertados en las interlaminas de la montmorillonita ha sido investigada en sustituciones núcleofilicas de ión triocianto y cianato para mejorar la eficiencia del procedimiento convencional químico.

La efectividad de esta nueva catálisis tiene que ser examinada con respecto a los tiempos de reacciones, composición química del polímero, cantidad de catalítica, naturaleza del solvente y temperatura de reacción.

Chinnakkannu Karikal Chozhan, Muthukaruppan Alagar, Rajkumar Josephine Sharmila, Periyannan Gnanasundaram [19] (2007), estudiaron el comportamiento termomecánico en un nanocompuesto con matriz poliéster epoxi con una arcilla modificada orgánicamente.

15 gramos de montmorillonita de NA fueron dispersos en 1200 ml de agua destilada a 80°C. Una solución de 5.7g de cetiltrimel bromuro de amonio en 300ml de agua destilada es añadida a la dispersión caliente de montmorillonita/Agua y es agitado fuertemente durante una hora a 8°C.

El precipitado blanco se filtra y se lava varias veces con agua caliente/etanol (1:1) hasta que se muestra que no se detecta cloro en el filtrado esto se realiza con la prueba de $AgNO_3$.

El ión cetiltrimetil bromuro de amonio intercambiado en la montmorillonita se secó después de varios días a 75°C. La nanoarcillla organofilica se almaceno en un desecador para su uso posterior.

Se concluye que los sistemas de poliéster epoxi como matriz polimérica son desarrollados, las propiedades térmicas como Tg y HDT de los sistemas epoxi han sido comparadas con los sistemas epoxi sin modificar.

La reducción de los valores de Tg en estos sistemas se debe a la flexibilidad impartida por el poliéster no saturado a la matriz epoxi. Los estudios de mecánica infieren una mejor en la resistencia de impacto.

Se caracteriza por difracción de rayos X y SEM, las micro estructuras homogéneas por SEM, confirman la interacción efectiva de la arcilla OMMT con la resina epoxi.

Los picos de difracción de rayos X, por la estructura cristalina de la arcilla también comprobó la formación de nanocompuestos intercalados.

La incorporación de OMMT en la matriz epoxi mejoró en gran medida los valores de Tg, HDT, flexión, tensión, resistencia al impacto como estabilidad térmica y también propiedades de absorción.

La carga (arcilla OMMT) en una matriz de sistema epoxi se puede utilizar para la fabricación de componentes avanzados.

Aplicaciones como en el área aeroespacial y en Ingeniería.

Salawudeen T. Olalekan, Isam Y. Qudsieh, Nassereldeen A. Kabbashi1, Maan Alkhatib, Suleyman A. Muyibi1, Faridah Yusof1, Qasim H. Shah [20] estudiaron el efecto de las propiedades fisicoquímicas y térmicas de la arcilla organofilica, la modificación se realizó con octadecilamina.

La octadecilamina ha sido usada por muchos autores para la modificación de las arcillas obteniendo excelentes resultados en comparación con otros modificadores de propiedades similares.

La metodología fue la siguiente: 100 ml de agua destilada se calienta manteniendo a una temperatura de 80°C. Se miden 20 gramos de la arcilla y se agrega al agua caliente y se deja que disperse en un mezclador a 300rpm durante 90 min.

Una solución que contiene 10 gramos de octadecilamina con 4.2 ml de acido clorhídrico (HCl) concentrado en 500 ml de agua destilada caliente manteniendo a 70°C, la solución se añadió posteriormente a la mezcla y se deja mezclando por otros 90 minutos con una agitación de 400 rpm.

Después el sólido se filtra y se lava por separado con dos litros de agua destilada caliente, el residuo de la arcilla fue secado en una estufa de vacio a 70°C por 48 horas.

La montmorillonita modificada tiene mejores propiedades mecánicas y térmicas que la arcilla sin modificar.

Zdenka Sedlakova, Josef Plestil , Josef Baldrian, Miroslav S louf, Pavel Holub [22] (2009), estudiaron nanocompuestos polímero/arcilla preparados vía in-situ en emulsión.

La organoarcilla en este estudio se preparó por reacción de intercambio catiónico de la MMT-Na con un monómero que contenga el grupo amonio cuaternario, en particular con [2-(acriloiloxi)] trimetilamonio cloruro de etilo.

10 gramos de MMT-Na fueron dispersas en 60 ml de agua con agitación, a temperatura ambiente durante 24 horas. Después se incrementa la temperatura a 70°C y sigue en agitación durante una hora.

Después de enfriarse, una cantidad calculada de modificador, que es el monómero orgánico correspondiente a múltiplos de la capacidad de intercambio catiónico de la arcilla (1, 1.5, 2 y 3) respectivamente se agrega a la dispersión.

La adición del monómero se realizó por etapas, al inicio se añadió una cantidad de monómero en forma de sal amonio cuaternario, Luego la mezcla fue agitada de 4 a 6 horas a temperatura ambiente seguida por la otra cantidad del monómero, el tiempo total e intercambio icónico fue de 12 horas, posteriormente la suspensión fue filtrada y lavada con agua destilada varias veces hasta quitar el exceso de cationes.

La técnica de ángulo de difracción de rayos X arrojó que el nanocompuesto poliestireno/OMMT tiene estructura exfoliada.

R. Peila, G. Malucelli, A. Priola J . [23] (2009) estudiaron la preparación y caracterización de nanocompuestos acrílicos/OMMT.

Utilizaron dos tipos de montmorillonita comercial:

- (Clo-Na)
- (Clo-30B)

Se utilizó como modificados el [9-octadecil-1-amonium N,N-bis (2-hidroxietil)-N cloruro de metil] el cual se llama Clo-ETH.

Utilizaron 4 compatibilizantes proporcionados por Aldrich:

- Dodecilsuccinic-anhídrido (DSA)
- Octadecil amina (ODA)
- Octadecainol alcohol (ODOH)
- Ácido octadecainoico (AcOD)

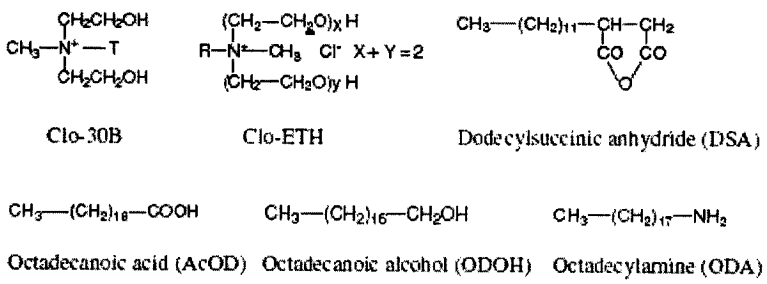

Figura 15. Estructura de la montmorillonita, modificador y los compatibilizantes.

Procedimiento para la preparación de la arcilla modificada

Arcilla 1.

La arcilla Clo-NA fue tratada con ETH al fin de intercambiar los iones de NA con los iones de la sal amonio cuaternario.

1% m/m de arcilla se disperso en agua desionizada, se añadió ETH con un valor superior al 20% con respecto a el CEC de Clo-Na, la agitación se realizó con agitación durante 24 horas a 333°K.

El intercambio de Clo-Na se lavó con agua natural limpia, monitoreando la desaparición de los iones de cloruro con una solución de $AgNO_3$.

Arcilla 2

Clo-30B ésta arcilla fue modificada con los compatibilizantes orgánicos antes mencionados.

5 gramos de la nanoarcilla se dispersaron en 2,2 dimetoxetano a 348°K, una cantidad estequiométrica de cada modificador, con respecto a los grupos OH de las arcillas por modificar fue añadido a la dispersión, se mantuvo durante 2 horas a 348°K.

Después se filtran y se lava con nuevos solventes y se deja en la estufa a 343°K, hasta que se seque la arcilla. Algunos de los productos de Clo-30B modificados con los compatibilizantes orgánicos, se utilizan para la preparación de nanocompuesto de polietileno de baja densidad.

Obtuvieron un incremento en el espacio basal, los cuales se revelaron por el análisis de difracción de rayos X, se logro la dispersión de la arcilla modificada en la resina acrílica con una concentración de 5% m/ y fue curada por UV.

La presencia de la arcilla no afectó la curación y la conversión. El DRX mostró un ligero aumento entre las capas interlaminar dando una formación de estructuras intercalas.

El DSC indicó que la Tg del nanocompuesto no cambió con respecto a la resina. El TGA mostró un ligero incremento de las temperaturas de la degradación térmica.

4. ÁREAS DE OPORTUNIDAD.

Dentro de las áreas de oportunidad podemos mencionar:

Debido a que aún esta en investigación un número considerable de sales de diferentes tipos de onions, es posible probar la funcionalidad de distintas pilarizaciones para nanocompuestos.

Desarrolla métodos de interacción química en la pilarización, mas eficientes en tiempos para reducirlos, esto debido a que en los distintos métodos encontrados estos tiempos son demasiado largos.

El desarrollar nuevos materiales como nanocompuestos con las nuevas sales pilarizadas.

5. CONCLUSIONES.

Como conclusiones podemos mencionar que, los métodos de pilarización, varían en función al sistema que se utiliza para pilarizar las arcillas de tamaño nanométrico. El tiempo de proceso de modificación de las sales es largo, y aumenta cuando existe la hinchazón de la sales para permitir la adecuada inserción de los distintos grupos funcionales.

La separación de la láminas de arcillas esta en función de las sales utilizadas y del número de carbono que lo constituye.

Los materiales nanocompuestos si presentan distinción o cambios en propiedades en funciona al compuesto pilarizado.

Se ha concluido que el oxido de Al/Ce da como resultado una arcilla montmorillonita pilarizada

También se puede sustituir el carbono negro por una organo-arcilla obteniendo mejores propiedades mecánicas, utilizando cantidades más pequeñas de organo-arcilla se obtiene un comportamiento similar al comportamiento con mayor cantidad de carbono negro, esto se debe a la modificación orgánica de la arcilla, incrementando el espacio basal entre las láminas, permitiendo una mejor dispersión y compatibilidad con el polímero.

Se concluye que la incorporación de OMMT en la matriz mejora en gran medida los valores de Tg, HDT, flexión, tensión, resistencia al impacto, estabilidad térmica y propiedades de absorción.

Concluyendo que la montmorillonita modificada da mejores propiedades mecánicas y térmicas que una arcilla sin modificar en un nanocompuesto polímero-arcilla.

6. REFERENCIAS.

[1] Eduardo Besoain; Mineralogía de arcillas de suelos; editorial San José, Costa Rica; 1985, Página 103.

[2] Joan Carles Melgarejo y Draper Atlas de asociaciones minerales en lámina delgada; Volumen 1; Publicaciones de la Universidad de Barcelona; 1997, pagina 183.

[3] E.P. Giannelis. *JOM* (Journal of Minerals, Metals and Material Society), 1992, 44(3), 28.

[4] S. Sinha Ray, M. Okamoto Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing; Prog. Polym.,2003 Sci. 28 1539–1641.

[5] Joseph H. Koo; Polymer nanocomposite: processing, characterization and aplications; McGraw Hill, 2006, pagina 11.

[6] Michael Alexandre, Philippe Dubois; Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials; Materials Science and Engineering, 28 (2000) 1-63.

[7] Sati N. Bhattacharya,Musa Rasim Kamal,Rahul K. Gupta; Polymeric nanocomposites: theory and practice; Editorial Hanse Gardner, 2008, pagina 5.

[8] Yiu Wing Mai And Zhong-Zhen Yu; Polymer nanocomposites.CRC, Woodhead Publishing in Materials, 2006 paginas 3-27.

[9] Rakesh K. Gupta Elliot Kennel, Kwang; Polimer Nanocomposites Handboook. CRC,2010. pagina 30.

[10] Okada A, Kawasumi M, Usuki A, Kojima Y, Kurauchi T, Kamigaito O. Synthesis and properties of nylon-6/clay hybrids. In: Schaefer DW, Mark JE, editors. Polymer based molecular composites. MRS Symposium Proceedings, Pittsburgh, vol. 171; 1990. p. 45–50.

[11] Vaia RA, Ishii H, Giannelis EP. Synthesis and properties of two-dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates. Chem Mater 1993; 5: 1694–6.

[12] PascuaL, E. Fages, O. Fenollar, D. García, Rafael Balart; Influence of the compatibilizer/nanoclay ratio on final properties of polypropylene matrix modified with montmorillonite-based organoclay J.

[13] Aranda P, Ruiz-Hitzky E. Poly(ethylene oxide)-silicate intercalation materials. Chem Mater 1992; 4:1395–403.

[14] Choi HJ, Kim SG, Hyun YH, Jhon MS. Preparation and rheological characteristics of solvent-cast poly(ethylene oxide)/montmorillonite nanocomposites. Macromol Rapid Commun 2001; 22:320–5.

[15] G. Ranga Rao And Braja Gopal Mishra; Mixed Al/Ce Oxide Pillaring Of Montmorillonite: Xrd And Uv-Vis Diffuse Reflectance Study Jointly Published Kinet.Catal.Lett, 2002, 75: 2, 251-258.

[16] M. Arroyo, M.A. López- Manchado; B. Herrero; Organo-montmorillonite as subtitute of carbon black in natural rubber compounds;, Polymer 2003, 44: 2447-2453.

[17] F. Bergaya, T. Mandalia; P. Amigouet; A brief survey on CLAYPEN and Nanocomposites based on unmodified PE and organo-pillared clays; Colloid Polym Sci 2005, 283: 773–782.

[18] A. Akelah, A. Rehab, E. –R Kenawy, M. S. Abou Zeid;Catalytic Activity of polymer-Montmorillonite composites in chemical Reactions; journal of Applied Polymer Science, 2006, 101: 1121-1129.

[19] Chinnakkannu Karikal Chozhan &Muthukaruppan Alagar & Rajkumar Josephine Sharmila & Periyannan Gnanasundaram; Thermo mechanical behaviour of unsaturated polyester toughened epoxy–clay hybrid nanocomposites J Polym Res 2007, 14:319–328.

[20] Salawudeen T. Olalekan, Isam Y. Qudsieh, Nassereldeen A. Kabbashi1, Maan Alkhatib, Suleyman A. Muyibi1, Faridah Yusof1, Qasim H. Shah;Effect of Modification on the Physicochemical and Thermal Properties of Organophilic Clay Modified with Octadecylamine International Journal of Engineering & Technology IJET-IJENS V 10: 01.

[21] Felipe Avalos, José Carlos Ortiz, Roerto Zitzumbo, Miguel Angel López; Raquel Verdejo; Miguel Arroyo;Efffect of montmorillonite intercalant structure on the cure parameters of natural rubber; European Plymer Jounal 2008, 44: 3108-3115.

[22] Zdenka Sedlakova, Josef Plestil , Josef Baldrian, Miroslav S louf, Pavel Holub; Polymer-clay nanocomposites prepared via in situ emulsion polymerization; Polym. Bull. 2009, 63:365–384.

[20] R. Peila, G. Malucelli, A. Priola J; Preparation and characterization of UV-cured acrylic nanocomposites based on modified organophilic montmorillonites; Therm Anal Calorim 2009, 97:839–844.

APENDICE

OMMT: Organomontmorillonita

WAXD: Ángulo difracción de rayos X

MMT: Montmorillonita

µm: Micrómetro

CEC: Capacidad de intercambio catiónico

nm: Nanómetro

OMLS: Modificación orgánica de silicatos laminares

PEO: Poli oxido de etileno

PVA: Poli vinil alcohol

A/V: Área/volumen

l: Longitud

d: Diámetro

CNTs: Nanotubos de carbono

CNFs: Nanofibras de carbono

PLS: Polímero-silicatos laminares

TEM: Microscopia electrónica de transmisión

Al: Aluminio

Ce: Cesio

NaOH: Hidróxido de sodio

MMT-Na: Montmorillonita de sodio

ml: Mililitro

$AgNO_3$: Nitrato de plata

Na: Sodio

mmol: milimol

min: minuto

phr: parte por cien de resina

PMMT: Montmorillonita pilarizada

OPMMT: Montmorillonita organo-pilarizada

M: Mol

Fe: Fierro

Tg: Temperatura de transición vítrea

rpm: Revoluciones por minuto