

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA



**SÍNTESIS DE POLÍMEROS NANOCOMPOSITOS A PARTIR DE CATALIZADORES
TIPO DIIMINA DE NIQUEL SOPORTADOS EN ARCILLA MONTMORILLONITA
CÁLCICA, MODIFICADA CON UNA SAL DE AMINA CUATERNARIA.**

Tutor: Dr. Carlos Chinaa

Trabajo especial de grado,
presentado ante la ilustre
Universidad Central de
Venezuela, por la Br. Fabiola
Gil Colmenares, para optar al
título de Licenciado en
Química.

Caracas, Abril de 2009

Los abajo firmantes designados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del trabajo especial de grado titulado: **SÍNTESIS DE POLÍMEROS NANOCOMPOSITOS A PARTIR DE CATALIZADORES TIPO DIIMINA DE NIQUEL SOPORTADOS EN ARCILLA MONTMORILLONITA CÁLCICA, MODIFICADA CON UNA SAL DE AMINA CUATERNARIA.** Presentado por la Br. Fabiola E. Gil Colmenares, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por el reglamento de Trabajo Especial de Grado de la Escuela de Química.

Dr. Carlos Chinaa
(Director)

Dra. Josefina Pérez de Scott
(Jurado)

Dr. Guillermo Arribas
(Jurado)

AGRADECIMIENTOS

A DIOS padre todopoderoso, por iluminarme en todos estos años dándome la paciencia y constancia necesaria para culminar esta gran carrera.

A mis padres, Maritza y Humberto, por brindarme su amor y apoyo en todos mis años de vida, y aun más por ayudarme a convertirme en la mujer que soy ahora.

A mis hermanos, Javito y moni, por ser únicos y mi ejemplo a seguir, en lo que se refiere a cumplir los sueños y la constancia en el trabajo. También por su bella amistad y por darme los mejores consejos.

A mi gran amiga María Camero, mejor dicho Mariale, por su linda amistad, apoyo y gran positivismo que día a día me brindó a lo largo de estos años; también por estar conmigo en los momentos felices y en los momentos de tristeza y desesperación... gracias mari.

A mis amigos, Jesús por ser mi "pinza, a Janeth (frita) por todos los momentos de risa y tristeza juntas en el laboratorio de polímeros, a Yudith (cone-rat) por ser única y permitirme desahogar mi stress imitándola y a Manu por ser tan buen cuña.... a todos gracias por su amistad, ayuda y compañía en todo este tiempo.

A mi tutor, el Dr. Carlos Chinae por su ayuda prestada en este trabajo especial de grado.

A mis jurados, Dra. Josefina de Scott y el Dr. Guillermo Arribas por brindarme un poco de su tiempo y ayudarme a canalizar algunas ideas de mi trabajo especial de grado.

A la Dra. Lola de Lima por su gran ayuda y paciencia en la elucidación de mis compuestos. A Juan Álvarez por su ayuda y colaboración a lo largo del trabajo especial de grado. A mi tío Carlos Gil por ayudarme amablemente en la corrección de mi trabajo especial de grado.

A la Universidad Central de Venezuela, por ser mí segunda casa y brindarme todas las herramientas necesarias para ser una gran profesional

Y por último a un gran hombre que con su amor, paciencia, apoyo y una hermosa sonrisa le dio sentido a mis días, llenándolos de alegría y cariño, gracias mi dieguito Te amo...

SIMBOLOGÍA

MAO: Metilaluminoxano

MMAO: Metilaluminoxano modificado

IRTF: Infrarrojo con Transformada de Fourier

RMN¹H: Resonancia Magnética Nuclear de protones

RMN¹³C: Resonancia Magnética Nuclear de protones

DSC: Calorimetría Diferencial de Barrido

TGA: Análisis termogravimétrico

EAA-Llama: Absorción atómica con llama

DRX: Difracción de Rayos X

TEM: Microscopía Electrónica de Transmisión

Ni(acac)₂: bis(acetilacetato) níquel (II) comercial

DME: Dimetoxietano

MMT: Montmorillonita

Ca-MMT: Montmorillonita Cálcica

N-MMT: Ca-MMT intercalada con CH₃(CH₂)₁₅N(CH₃)₃⁺Br⁻

M-N-MMT: N-MMT tratada con MMAO

α-M-N-MMT: M-N-MMT intercalada con el complejo Bromuro de diacetil bis(α- metil bencil) imina de Níquel (II)

Ac-M-N-MMT: M-N-MMT intercalada con el complejo bis(acetilacetato) níquel (II)

COMERCIAL (Ni(acac)₂)

DMG: Dimetilglioxima

PB: Polibutadieno

PMMA: Polimetilmetacrilato

BD-MMA: Copolímero (Butadieno-Metilmetacrilato)

T_g: Temperatura de transición vítrea

RESUMEN

Hoy en día, el objetivo de muchos laboratorios de investigación continúa siendo la síntesis de polímeros nanocomposito empleando diferentes catalizadores de metales de transición tardíos. En este trabajo se sintetizó el catalizador Diacetilbutil bis(2,4,6-trimetilfenil)imina de níquel (II) comparando su actividad catalítica con la del catalizador bis(acetil acetato) níquel (II) comercial, en las homopolimerizaciones y copolimerizaciones del 1,3-butadieno y metilmetacrilato en fase homogénea; además se soportaron ambos catalizadores en una arcilla montmorillonita cálcica, funcionalizada con una sal de amina cuaternaria, para comparar sus actividades en las homopolimerizaciones y copolimerizaciones de los mismos monómeros. Los resultados en fase homogénea y heterogénea muestran que ambos catalizadores presentaron mayor actividad catalítica al aumentar la relación aluminio-níquel (Al/Ni); pero de igual forma al comparar ambos sistemas catalíticos, el más activo resultó ser el catalizador bis(acetil acetato) níquel (II) comercial (en ambas fases). En la comparación de los polímeros y copolímeros obtenidos, se observó que las propiedades térmicas (degradación y temperatura de transición vítrea) de los polímeros sintetizados en fase heterogénea no mejoraron con respecto a la observada en los polímeros sintetizados en fase homogénea; mientras que en la inflamabilidad el PMMA nanocomposito (fase heterogénea) retardó la inflamabilidad del material, con respecto al PMMA virgen (fase homogénea). Por último mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de transmisión se logró confirmar la obtención de nanocompositos de: polibutadieno, polimetilmetacrilato (con mezcla de exfoliación e intercalación) y de copolímero (BD:MMA) con mezcla de estados: tactoíde, intercalado y exfoliado.

ÍNDICE

I. INTRODUCCIÓN.....	1
II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	4
II.1. Evolución de los catalizadores metallocénicos.....	4
II.2. Complejos α -diimina de metales de transición tardíos.....	6
II.3. Catalizadores Diimina Soportados.....	10
II.4. Nanocompositos.....	13
II.5. Montmorillonita (MMT).....	16
II.6. Métodos para la síntesis de nanocompositos:.....	18
II.7. Intercalación de la arcilla.....	22
III. OBJETIVOS.....	25
III.1. Objetivo General.....	25
III.2. Objetivos Específicos.....	25
IV. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	26
IV.1. Solventes.....	26
IV.2. Reactivos y solventes.....	27
IV.3. Preparación del ligando α -diimina: Diacetilbutil bis(2,4,6-trimetilfenil) imina.....	28
IV.4. Preparación de la sal de bromuro de níquel $\text{NiBr}_2(\text{DME})$	29
IV.5. Preparación del complejo α - diimina de Níquel.....	29
IV.6. Tratamiento de la arcilla intercalada con la sal de amina cuaternaria $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+ \text{Br}^-$	30
IV.7. Tratamiento de N-MMT con MMAO para la obtención de M-N-MMT.....	31
IV.8. Intercalación de M-N-MMT con los complejos α - diimina de níquel y $\text{Ni}(\text{acac})_2$	32
IV.9. Polimerizaciones en fase homogénea y fase heterogénea.....	34
IV.9.1. 1,3-Butadieno.....	34
IV.9.2. Metil metacrilato (MMA).....	36
IV.9.2.1. Cálculo de Peso Molecular (M) al α -PMMA 500 homogéneo.....	38

IV.9.3. Copolimerización del 1,3-Butadieno y Metilmetacrilato.....	40
IV.9.4. Caracterización de los homopolímeros y copolímeros sintetizados en fase homogénea y heterogénea	42
V. RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	44
V.1. Estudio del ligando α -diimina: Diacetilbutil bis(2,4,6-trimetilfenil)imina.....	44
V.1.1. Análisis con espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (IRTF)	44
V.1.2. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de Protones (RMN ^1H) .	49
V.2. Análisis del complejo α - diimina de Níquel con $\text{NiBr}_2(\text{DME})$	50
V.2.1. Análisis con espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (IRTF)	50
V.3. Análisis de la arcilla intercalada con la sal de amina cuaternaria $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{Br}^-$	54
V.3.1. Caracterización por Difracción de Rayos X.....	54
V.3.2. Caracterización por análisis termogravimétrico	55
V.4. Análisis del tratamiento con MMAO y la intercalación de los complejos α - diimina de Níquel y $\text{Ni}(\text{acac})_2$	56
V.4.1. Caracterización por análisis termogravimétrico de la M-N-MMT.....	56
V.4.2. Análisis cuantitativo de Níquel (Ni) y Silicio (Si), en las arcillas intercaladas	57
V.4.3. Análisis termogravimétrico de las arcillas intercaladas (α -M-N-MMT y Ac-M-N-MMT)	58
V.5. Polimerizaciones en fase homogéneas y en fase heterogéneas.....	60
V.5.1. Polimerización del 1,3-Butadieno.....	60
V.5.1.1. Análisis con espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier .	63
V.5.1.2. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de Protones (RMN ^1H)	67
V.5.1.3. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de Carbono (RMN ^{13}C)	72

V.5.1.4. Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido.....	73
V.5.1.3. Difracción de Rayos X.....	77
V.5.3.5. Microscopia electrónica de transmisión.....	79
V.5.2. Polimerización del metilmetacrilato.....	81
V.5.2.1. Análisis con espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier	82
V.5.2.2. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de Protones (RMN ¹ H)	85
V.5.2.3. Calorimetría Diferencial de Barrido.	89
V.5.2.4. Análisis termogravimétrico.	90
V.5.2.5. Difracción de Rayos X.....	91
V.5.2.6. Microscopia electrónica de transmisión.....	93
V.5.2.7. Prueba de inflamabilidad	95
V.5.2.8. Cálculo de Peso Molecular (M)	98
V.5.3. Copolimerización (BD-MMA).....	99
V.5.3.1. Análisis con espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier	100
V.5.3.2. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de Protones (RMN ¹ H)	103
V.5.3.4. Calorimetría Diferencial de Barrido.	106
V.5.3.3. Análisis termogravimétrico	107
V.5.2.3. Difracción de Rayos X.....	109
V.5.3.5. Microscopia electrónica de transmisión.....	111
VI. CONCLUSIONES	114
VII. RECOMENDACIONES	116
VIII. BIBLIOGRAFÍA	117
IX. ANEXOS	120
IX.1. Análisis con espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier	120
IX.2. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de Protones (RMN ¹ H).....	124

IX.3. Análisis termogravimétrico	131
IX.4. Calorimetría diferencial de barrido.....	133
IX.5. Microscopía electrónica de transmisión.....	136
X. APÉNDICE.....	138
X.1.Cálculo de Rendimiento	138
X.2.Porcentaje de Intercalación en la arcilla	139
X.3.Cálculos para el tratamiento de la N-MMT con MMAO	139
X.4.Intercalación del complejo	140
X.5.Cálculo de Actividades	141
X.6.Cálculo de espaciamentos “d”	141
X.7.Cálculo de PM	142

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura química típica de un catalizador metalocénico.....	5
Figura 2. Reacción de Polimerización del sistema catalítico NiCl ₂ -MAO.....	6
Figura 3. Mecanismo Catalítico. Cadena Caminante	8
Figura 4. Mecanismo propuesto para la polimerización de α -olefinas con sistemas de diiminas de níquel.	9
Figura 5. Complejo α -diimina de hierro soportado en sílice.	11
Figura 6. Complejos α -diiminas de Níquel soportados, sintetizados por Meylin Chiu	12
Figura 7. Polímeros Nanocompositos.....	14
Figura 8. Sales utilizadas por Jin Zhu y col. para la formación de la arcilla modificada	15
Figura 9. Estructura de la Montmorillonita (MMT)	17
Figura 10. Síntesis de nanocompositos por el Método del Solvente	18
Figura 11. Síntesis de nanocompositos por Intercalación por Fundido.	19

Figura 12. Síntesis de nanocompositos por el método In-Situ.	19
Figura 13. Polimerización de monómeros con diferentes momentos dipolares.....	21
Figura 14. Sistema de destilación y reflujo para los solventes.	26
Figura 15. Viscosímetro Capilar empleado para la determinación de la viscosidad.....	39
Figura 16. Espectro infrarrojo para la 2,3- butanodiona	45
Figura 17. Espectro infrarrojo de la 2,4,6-trimetilanilina	46
Figura 18. Espectro infrarrojo del ligando α - diimina.	47
Figura 19. Espectro infrarrojo de los reactivos para la formación del ligando α - diimina y del ligando α - diimina formado	48
Figura 20. Espectro infrarrojo del complejo α - diimina de níquel.....	51
Figura 21. Espectro infrarrojo del ligando α - diimina y del complejo α - diimina de níquel	52
Figura 22. Deconvolución al espectro infrarrojo del complejo α - diimina de níquel.....	53
Figura 23. Rayos X de la <i>Ca-MMT</i> y <i>N-MMT</i>	54
Figura 24. Análisis Termogravimétrico de la sal de amina cuaternaria, <i>Ca-MMT</i> y <i>N-MMT</i>	55
Figura 25. Análisis termogravimétrico de la sal de amina cuaternaria, <i>Ca-MMT</i> , <i>N-MMT</i> y <i>M-N-MMT</i>	56
Figura 26. Termograma de la <i>N-MMT</i> , <i>M-N-MMT</i> , α - <i>M-N-MMT</i> y complejo α -diimina Ni.	58
Figura 27. Termograma de la <i>N-MMT</i> , <i>M-N-MMT</i> , α - <i>M-N-MMT</i> y complejo α -diimina Ni. (Acercamiento hasta 400 °C)	59
Figura 28. Termograma de la <i>N-MMT</i> , <i>M-N-MMT</i> , <i>Ac- M-N-MMT</i> y el complejo acetilacetato de níquel.....	59
Figura 29. Proceso de precipitación y separación de los PB sintetizados en fase heterogénea.	62
Figura 30. Muestra de un espectro infrarrojo realizado al PB sintetizado con el catalizador α - diimina de níquel.....	63

Figura 31. Muestra de un espectro infrarrojo realizados al PB sintetizado con el catalizador Ni(acac) ₂	64
Figura 32. RMN ¹ H para el α-PB 500	67
Figura 33. RMN ¹ H para el Ac-PB 500	68
Figura 34. Muestra de los termogramas del polibutadieno en ambas fases.....	74
Figura 35. DSC para el Polibutadieno sintetizado en fase homogénea y heterogénea	75
Figure 36. DSC para el polibutadieno+arcilla (método del solvente).....	76
Figura 37. Rayos X de la <i>Ca-MMT</i> , <i>N-MMT</i> y <i>PB</i>	77
Figure 38. Micrografías del polibutadieno a 20 nm.....	79
Figure 39. Micrografías del polibutadieno a 50 nm.....	80
Figura 40. Muestra de un espectro infrarrojo realizado al PMMA (con ambos catalizadores).	83
Figura 41. RMN ¹ H para el α-PMMA 500	85
Figura 42. RMN ¹ H para el Ac-PMMA 500.	86
Figura 43. Muestra de uno de los termogramas del PMMA.	90
Figura 44. Rayos X de la <i>Ca-MMT</i> , <i>N-MMT</i> y <i>PMMA</i>	91
Figura 45. Micrografías del polimetilmetacrilato a 20nm	93
Figura 46. Micrografías del polimetilmetacrilato a 50 nm	94
Figura 47. PMMA sintetizado en fase homogénea en el proceso de inflamación	96
Figura 48. PMMA en fase heterogénea (nanocomposito) en el proceso de inflamación	97
Figura 49. Gráfico [η] vs. 1/Ci, para la determinación de la viscosidad intrínseca.....	98
Figura 50. Muestra del espectro infrarrojo realizado al Copolímero (BD:MMA).	100
Figure 51. RMN ¹ H para el α-Copolímero (BD:MMA).....	103
Figura 52. Muestra de uno de los termogramas de los copolímeros (PB:PMMA).	108
Figura 53. Rayos X de la <i>Ca-MMT</i> , <i>N-MMT</i> y <i>Copolímero (BD:MMA)</i>	109
Figura 54. Micrografías del copolímero (BD:MMA) a 20nm.....	111
Figura 55. Micrografías del copolímero (BD:MMA) a 50 nm.....	112

Figura 56. Micrografías del copolímero (BD:MMA) a 50 nm.....	112
Figura 57. Espectro infrarrojo de la arcilla.....	120
Figura 58. Espectros infrarrojos de polibutadienos obtenidos por ambos catalizadores, en fase homogénea y heterogénea a la relación 500/1 Al/Ni.	121
Figura 59. Espectros infrarrojos de polimetilmetacrilatos obtenidos por ambos catalizadores, en fase homogénea y heterogénea a la relación 500/1 Al/Ni.	122
Figura 60. Espectros infrarrojos de los copolímeros obtenidos por ambos catalizadores, en fase homogénea y heterogénea a la relación 500/1 Al/Ni.	123
Figura 61. RMN ¹ H para el ligando α -diimina: Diacetilbutil bis(2,4,6-trimetilfenil)imina	124
Figura 62. Integrales del ligando α -diimina: Diacetilbutil bis(2,4,6-trimetilfenil)	124
Figura 63. RMN ¹ H para el α -PB 100	125
Figura 64. RMN ¹ H para el Ac-PB 100	125
Figura 65. RMN ¹ H para el M-Ac-PB	126
Figura 66. Integrales del espectro de RMN ¹ H para el M-Ac-PB.....	126
Figura 67. Integrales del espectro de RMN ¹³ C para el M-Ac-PB.....	127
Figura 68. RMN ¹ H para el α -PMMA 100	128
Figura 69. RMN ¹ H para el Ac-PMMA 100	128
Figura 70. RMN ¹ H para el copolímero PB:PMMA	129
Figura 71. Integrales del espectro de RMN ¹ H para el copolímero PB:PMMA	130
Figura 72. Termogramas de los PB sintetizados	131
Figura 73. Termogramas de PMMA sintetizados.	131
Figura 74. Termogramas de copolímeros sintetizados.....	132
Figura 75. DSC para el α -PMMA (500/1, 100/1) sintetizado en fase homogénea	133
Figura 76. DSC para el Ac-PMMA (500/1 y 100/1) sintetizado en fase homogénea	133
Figura 77. DSC para el α -PMMA (500/1 y 100/1) nanocomposito (fase heterogénea)..	134
Figura 78. DSC para el Ac-PMMA (500/1 Y 100/1) nanocomposito (fase heterogénea)	134

Figura 79. DSC para el α - copolímero y el Ac-copolímero, sintetizados en fase homogénea.	135
Figura 80. DSC para los nanocomposito α - Copolímero y Ac-copolímero	135
Figura 81. Micrografías del polibutadieno a 100 nm y 20 nm.	136
Figura 82. Micrografías del polimetilmetacrilato a 50 nm y 10 nm.....	136
Figura 83. Micrografías del copolímero (BD:MMA) a 100 nm y 50 nm.....	137

ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1. Reacción de formación del ligando α - diimina.....	28
Esquema 2. Reacción para la formación de la sal de níquel.....	29
Esquema 3. Reacción para la formación del complejo α - diimina de níquel.	30

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Resultados de la polimerización de etileno con catalizador soportado (CC) y vía homogénea.	12
Tabla 2. Actividades en las arcillas utilizadas por Gallardo y co. Para la polimerización de estireno.....	13
Tabla 3. Procedimientos utilizados para la intercalación de Ca-MMT con $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3+\text{Br}^-$	24
Tabla 4. Solventes y agentes desecantes utilizados para la destilación.	26
Tabla 5. Cantidades utilizadas en el estudio de tiempo de radiación ultrasónica en la intercalación de los complejos α - diimina de níquel y $\text{Ni}(\text{acac})_2$	33
Tabla 6. Cantidades de reactivos utilizados para la polimerización del 1,3-butadieno con el complejo α - diimina de níquel, en fase homogénea y heterogénea.....	35

Tabla 7. Cantidades de reactivos utilizados para la polimerización del 1,3-butadieno con el complejo $Ni(acac)_2$, en fase homogénea y heterogénea.....	36
Tabla 8. Cantidades de reactivos utilizados para la polimerización del metilmetacrilato con el complejo α - diimina de níquel, en fase homogénea y heterogénea.....	37
Tabla 9. Cantidades de reactivos utilizados para la polimerización del metilmetacrilato con el complejo $Ni(acac)_2$ en fase homogénea y heterogénea.....	38
Tabla 10. Cantidades de reactivos utilizados para la copolimerización del 1,3-butadieno y metilmetacrilato, con el complejo α - diimina de níquel en fase homogénea y heterogénea	41
Tabla 11. Cantidades de reactivos utilizados para la copolimerización del 1,3-butadieno y metilmetacrilato con el complejo $Ni(acac)_2$ en fase homogénea y heterogénea.....	41
Tabla 12. Bandas observadas en el espectro del ligando α - diimina.....	47
Tabla 13. Desplazamientos observados en el RMN ¹ H del ligando α - diimina.....	49
Tabla 14. Porcentajes de Ni y Si para las arcillas intercaladas con los complejos α -diimina de níquel y $Ni(acac)_2$	57
Tabla 15. Polibutadienos sintetizados en fase homogénea y heterogénea con el catalizador α - diimina de níquel y el catalizador $Ni(acac)_2$	60
Tabla 16. Bandas observadas en los espectros infrarrojos de los PB obtenidos con ambos catalizadores en fase homogénea y heterogénea.	65
Tabla 17. Porcentaje de los isómeros (<i>cis</i> , <i>trans</i> y <i>vinilo</i>) presentes en los polibutadienos sintetizados, por la técnica de IRTF.	66
Tabla 18. Desplazamientos observados en los RMN ¹ H de los PB sintetizados con ambos catalizadores.....	69
Tabla 19. Contenido de <i>inserción 1,4</i> e <i>inserción 1,2</i> en los RMN ¹ H de los PB, obtenidos por ambos catalizadores.	71
Tabla 20. Desplazamiento observado en el RMN ¹³ C del PB.....	72
Tabla 21. Espaciamiento “d” de las arcillas <i>Ca-MMT</i> , <i>N-MMT</i> y <i>PB</i>	77
Tabla 22. PMMA sintetizados en fase homogénea y heterogénea con ambos catalizadores	81

Tabla 23. Bandas observadas en los espectros de los PMMA sintetizados en fase homogénea y heterogénea.....	84
Tabla 24. Desplazamientos observados en el RMN ¹ H de los PMMA sintetizados en fase homogénea.....	87
Tabla 25. Temperaturas de transición vítrea (Tg) para los PMMA obtenidos.....	89
Tabla 26. Espaciamiento “d” de las arcillas <i>Ca-MMT</i> , <i>N-MMT</i> y <i>PMMA</i>	92
Tabla 27. Copolímeros (BD-MMA) obtenidos en fase homogénea y heterogénea con los complejos, α - diimina de níquel y Ni(acac) ₂	99
Tabla 28. Bandas observadas en los espectros de los copolímeros (BD-MMA) sintetizados en fase homogénea y heterogénea, con ambos catalizadores.....	101
Tabla 29. Porcentaje de las microestructuras presentes en los segmentos de polibutadieno en los copolímeros sintetizados en fase homogénea y heterogénea.....	102
Tabla 30. Desplazamientos observados en el RMN ¹ H del Copolímero convencional.	104
Tabla 31. Temperaturas de transición vítrea (Tg) para los copolímeros obtenidos.....	106
Tabla 32. Espaciamiento “d” de las arcillas <i>Ca-MMT</i> , <i>N-MMT</i> y <i>Copolímero (BD:MMA)</i>	110

I. INTRODUCCIÓN.

Los sistemas catalíticos metallocénicos se han estado desarrollando desde la década de los años 50, superando expectativas debido al realce en sus propiedades y versatilidad, para la polimerización de innumerables olefinas.¹ En 1991 comenzó el uso comercial de catalizadores metallocénicos en la producción de poliolefinas, obteniéndose una gran aplicabilidad e interés de los mismos en la industria polimérica. Estos sistemas, también llamados catalizadores de un solo sitio, poseen igual reactividad en cada sitio catalítico, a diferencia de los catalizadores Ziegler-Natta convencionales, los cuales poseen múltiples sitios catalíticos.²

Los centros metálicos más comúnmente utilizados en los catalizadores metallocénicos, para la polimerización de olefinas son: Zr, Ti y Hf. Estos fueron estudiados por el grupo de Giulio Natta², pero presentaron una baja actividad cuando se utilizaron con co-catalizadores Ziegler-Natta (Z-N) tradicionales.²

La innovación catalítica ocurre cuando Kamisnski y col.² descubren que la actividad catalítica de los sistemas metallocénicos aumentaba significativamente al emplear el triisobutilaluminio, como co-catalizador; cuando este reaccionaba con agua produciendo alquilaluminóxano (MAO), esta combinación ocasionó un avance en el desarrollo del sistema catalítico metalloceno/aluminóxano, para la polimerización de olefinas. Los titanocenos, circonocenos y hafnocenos, activados con MAO, forman catalizadores muy activos para la polimerización de α -olefinas, superando en algunos casos las actividades reportadas con los catalizadores Ziegler-Natta tradicionales.²

En 1995, Brookhart y col.³ estudiaron catalizadores de diiminas de Ni y de paladio, para la polimerización de olefinas, descubriendo que estos son los últimos

sistemas de metales tardíos, capaces de convertir las α -olefinas en polímeros de elevado peso molecular, y son los primeros sistemas reportados, donde la variación simple de la presión, temperatura, y de los sustitutos del ligando, permiten el acceso a un homopolímero del etileno cuya estructura varía de un material altamente ramificado y totalmente amorfo, a un material lineal, semicristalino, y de alta densidad.

El estudio extensivo de catalizadores de polimerización de olefinas a través del tiempo se debe a su importancia, a pesar de que en general presentan algunas desventajas, como son: sus malas propiedades térmicas, propiedades mecánicas, comportamiento de la expansión térmica, resistencia al desgaste por frotación, entre otros. Estas desventajas son mejoradas, en algunos casos, con la formación de copolímeros o terpolímeros, de manera que cada monómero pudiese brindar una o todas sus propiedades al material^{4, 7}

La posibilidad de mejorar algunas propiedades se hizo factible con los adelantos en el área de investigación del campo de la nanotecnología, la cual permite la manipulación de la estructura de la materia a pequeñísima escala. Por medio de la nanotecnología se pueden modificar radicalmente las propiedades de los materiales conocidos, generando estructuras con características diferentes de aquellos utilizados corrientemente.⁵

Los nanocompositos basados en polímeros han mostrado un gran interés en el campo industrial, debido al mejoramiento en algunas propiedades mecánicas y térmicas, como: módulo elástico, límite elástico, incremento de la resistencia al calor, entre otros. Esto se debe a la dispersión de partículas de tamaño nanométrico,. Esta capacidad de actuar sobre la estructura de los materiales a escala nanométrica está produciendo efectos de gran importancia en la industria polimérica.⁵

En este trabajo se sintetizaron polímeros nanocompositos, empleando catalizadores de níquel del tipo diimina y $\text{Ni}(\text{acac})_2$, soportados en arcilla montmorillonita cálcica modificada, comparando los resultados obtenidos con los polímeros convencionales.

II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

II.1.Evolución de los catalizadores metallocénicos.

El primer catalizador metallocénico homogéneo fue preparado en 1957 por Natta y Breslow, quienes utilizaron compuestos bis(ciclopentadienil)titanio(IV) activado con alquilaluminio monocloro, para la polimerización del etileno. Estos sistemas catalíticos, obtenidos a partir del reemplazo del ligando cloruro del metal de transición del sistema catalítico Ziegler-Natta por derivados ciclopentadienilos, fueron usados principalmente para estudios mecanísticos; sin embargo presentaron poca actividad.⁶

La década de los 80 fue testigo del desarrollo evolutivo de los catalizadores metallocénicos homogéneos, con el metilaluminoxano (MAO) como co-catalizador. De acuerdo con la reacción de polimerización en su totalidad, estos sistemas generalmente se llaman catalizadores de un solo sitio, comparado a los catalizadores Ziegler-Natta convencionales, los cuales presentan diversos sitios activos.²

Un descubrimiento importante se encuentra cuando Kaminsky y col.² notan que la adición de agua al trialquilaluminio, durante la polimerización del etileno, mejora perceptiblemente la actividad del catalizador. Para esa época ya era conocido que el trialquilaluminio reaccionaba con agua produciendo alquilaluminoxano; de modo que deciden utilizar el alquilaluminoxano como un co-catalizador para los sistemas catalíticos metallocénicos; esta combinación ocasionó un avance en el desarrollo del sistema catalítico metalloceno/aluminoxano, para la polimerización de olefinas.⁶

La típica estructura química de un catalizador metallocénico, consiste en un átomo de metal de transición impedido estéricamente por ligandos carbocíclicos, (ciclopentadienil, fluorenil, o sus estructuras sustituidas). Éste se encuentra

representado en la Figura 1, donde **M** corresponde al metal de transición, normalmente Zr, Ti; **A** es un átomo de silicio o Carbono que sirve de puente entre los ligandos; **R** es un alquil, un H, u otro grupo hidrocarburo; y por ultimo **X**, que corresponde a un halógeno.²

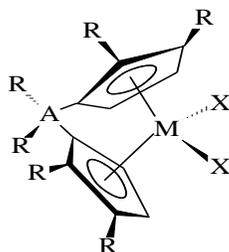


Figura 1. Estructura química típica de un catalizador metalocénico.

Los Catalizadores metalocénicos, en comparación a los catalizadores Ziegler-Natta convencionales, se caracterizan por: (1) Presentar actividades más altas, (2) una estrecha distribución del peso molecular, (3) una única forma de incorporación del monómero, (4) la capacidad excepcional de incorporar los monómeros impedidos estéricamente, y (5) la capacidad de variar la distribución del monómero sobre el esqueleto del polímero.²

Riccardo Po y col.⁷ polimerizaron estireno empleando el níquel como centro metálico y probaron con diferentes ligandos, obteniendo que los sistemas catalíticos $\text{Ni}(\text{acac})_2$ y NiCl_2 mostraron la mayor actividad, con respecto a los demás estudiados. Así mismo ellos se centraron en el estudio del $\text{Ni}(\text{acac})_2/\text{MAO}$ y variando algunos parámetros como la temperatura y el solvente; encontraron que los pesos moleculares, disminuían a medida que aumentaba la temperatura en el intervalo 25 °C- 90 °C.

Kiyoshi E y col.⁸ Estudiaron la polimerización del butadieno con las partes solubles e insolubles del sistema catalítico $\text{NiCl}_2\text{-MAO}$, con el fin de compararlo con

sistemas catalíticos $\text{Ni}(\text{X})_2\text{-MAO}$ (X: acac y Cp), anteriormente estudiados. Como el NiCl_2 es insoluble en solventes orgánicos, el sistema catalítico ($\text{NiCl}_2\text{-MAO}$) mostraría una actividad débil. Obtuvieron que la actividad catalítica del $\text{NiCl}_2\text{-MAO}$, para la polimerización del butadieno, resultó menor que la del sistema catalítico $\text{Ni}(\text{acac})_2\text{-MAO}$, pero con actividad comparable a la del sistema $\text{Ni}(\text{Cp})_2\text{-MAO}$. Así mismo ellos reportaron que ambas partes del catalizador $\text{NiCl}_2\text{-MAO}$ (soluble e insoluble) producían polibutadieno de alto peso molecular principalmente de la estructura *cis*-1,4, mostrando mayor actividad para la parte soluble, que para la parte insoluble, de manera que proponen que este resultado se debe a que el NiCl_2 reacciona con el MAO para obtener un complejo alquil-níquel que resulta soluble en solventes orgánicos, logrando una mejor actividad para la polimerización de butadieno.

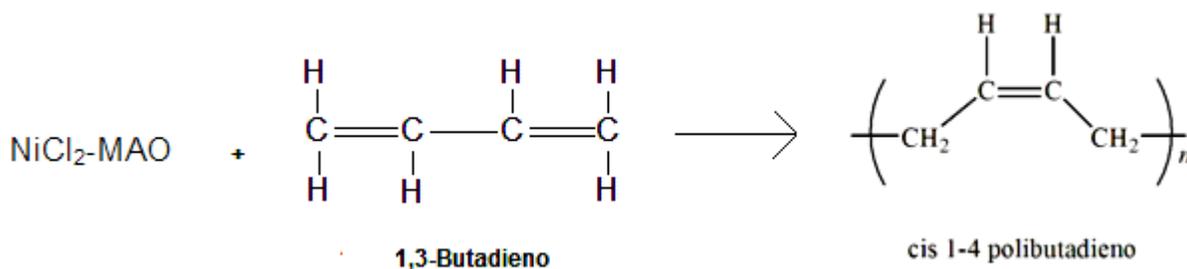


Figura 2. Reacción de Polimerización del sistema catalítico $\text{NiCl}_2\text{-MAO}$

II.2. Complejos α -diimina de metales de transición tardíos.

Recientemente, los nuevos catalizadores de metales de transición tardíos para la polimerización de olefinas han atraído la atención de la industria. Estos catalizadores tienen características únicas y prácticas; una de estas muy importante y que los hace diferenciar de los sistemas catalíticos de metales de transición tempranos es su tolerancia a impurezas polares, debido a su menor comportamiento electrofílico y menor estado de oxidación en comparación a los sistemas catalíticos de metales de transición

tempranos, los cuales son muy sensibles a impurezas polares y grupos que contengan oxígenos en los monómeros.^{9, 10.}

Estos complejos de metales de transición tardíos, pueden copolimerizar el etileno con ciertos monómeros polares; En particular complejos α -diimina de níquel (II) aril sustituidos, en combinación con diversos co-catalizadores, mostraron actividades más altas en la polimerización de etileno. Con estos catalizadores, la microestructura de los polímeros puede ser variada cambiando el tamaño de los sustituyentes en posición orto en los anillos aril y cambiando la presión o temperatura.¹¹

Brookhart y col.¹¹ reportaron sistemas catalíticos eficientes de Pd(II) y Ni(II) para convertir etileno y α -olefinas en polímeros con alta masa molar y con microestructuras únicas. Para ello, utilizaron complejos di bromados de Ni y Pd, con ligandos quelantes de α -diiminas y sustituyentes voluminosos en presencia de MAO. Para el caso del sistema de Pd se obtuvo un polietileno con extensas ramificaciones a lo largo de la cadena polimérica; mientras que para el sistema catalítico de Ni, los polietilenos obtenidos se extendieron de polímeros lineales hasta polímeros con ramificaciones moderadas, siendo las metílicas las más predominantes, concluyendo que el grado de ramificación es una función de la temperatura, de la presión del etileno, y de la estructura del catalizador, ya que las ramificaciones se incrementan, con el aumento de la temperatura.

El mecanismo propuesto para estos tipos de catalizadores, consiste en la formación de un complejo alquílico catiónico (formado de la reacción del precursor catalítico con el co-catalizador), indicado por la estructura **1**, ocurriendo una inserción migratoria dando a lugar a **2**, el cual puede coordinarse rápidamente por el etileno para reformar la especie **1**; alternativamente, **2** puede eliminar el β -hidruro, para obtener una nueva olefina **3**. El complejo **3** puede experimentar dos tipos de reinserción, la (1,2),

que produce **2** nuevamente, o la reinserción (2,1) con regioquímica opuesta, que introduce un grupo metil ramificado en **5**, originándose la propagación de la cadena. La terminación podría ocurrir solamente por desplazamiento asociativo de una olefina coordinada por una nueva molécula de monómero, como se observa en la especie **4**, obteniendo cadenas más cortas.^{3, 12}

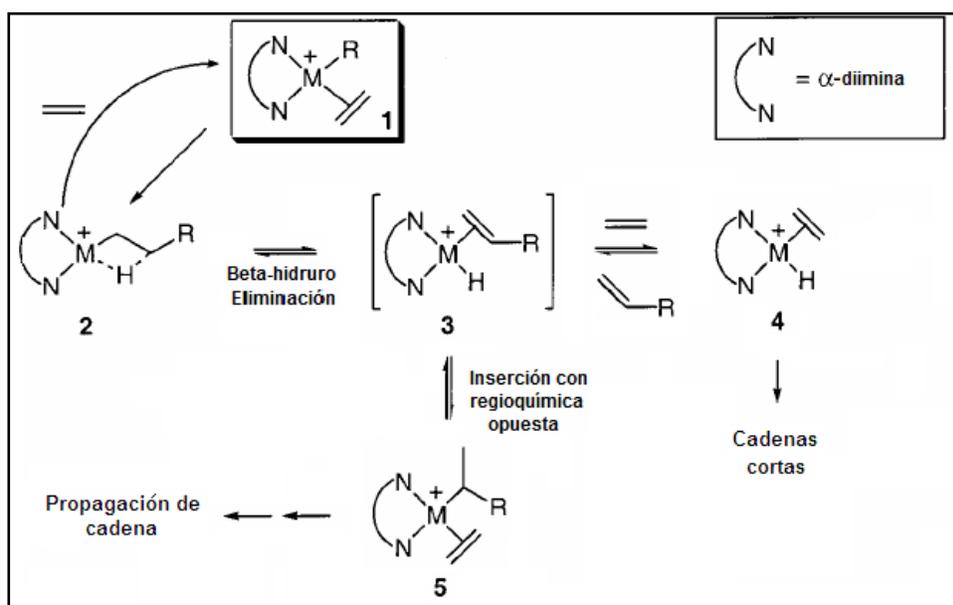


Figura 3. Mecanismo Catalítico. Cadena Caminante

En los sistemas de níquel, planar cuadrados d^8 , la transferencia de cadena puede ocurrir por la dislocación asociativa de la olefina, la cual es obstaculizada por el volumen axial proporcionado por los sustituyentes ortos de los anillos aril. Brookhart y col. comprobaron que los índices de desplazamiento asociativo y transferencia de la cadena son retardados grandemente por el impedimento estérico de los ligandos diimina, ya que los anillos aril se mantienen perpendiculares al plano cuadrado, y los sustituyentes orto bloquean el acercamiento axial de olefinas. Esta característica da lugar a mayores índices de propagación de cadena, con respecto a los índices de

transferencia de cadena, permitiendo así la formación de polímeros con elevados pesos moleculares.^{3,12}

El mecanismo descrito anteriormente para el etileno, puede ser marcadamente diferente para la polimerización de α -olefinas, figura 4.

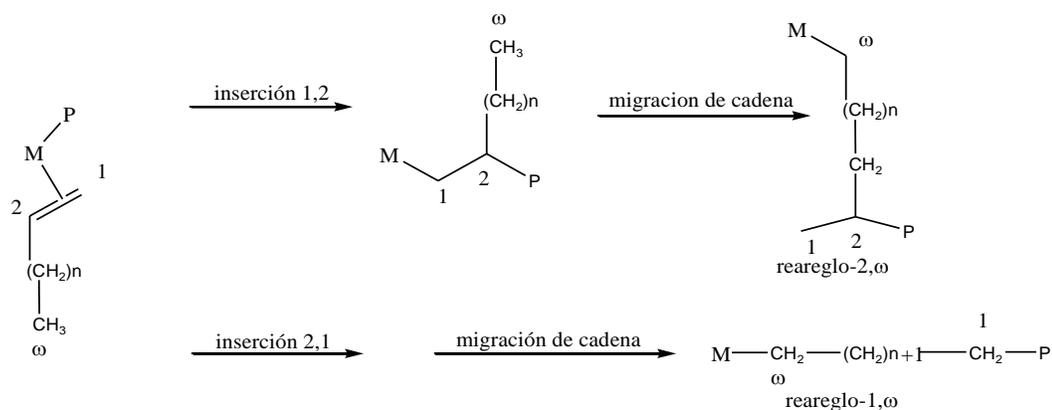


Figura 4. Mecanismo propuesto para la polimerización de α -olefinas con sistemas de diiminas de níquel.

Durante la polimerización de α -olefinas pueden ocurrir diferentes mecanismos, ya sea inserciones 1,2 o 2,1. En estas inserciones una fracción significativa de la α -olefina cambia. La inserción 1,2, seguida de la migración del metal al carbono terminal, produce una inserción 2, ω , lo cual tiene las consecuencias de producir ramificaciones metálicas en la cadena principal del polímero; mientras que la inserción 2,1, y la subsiguiente migración de cadena, produce un reareglo 1, ω , el cual produce segmentos lineales del polímero. La longitud de los segmentos lineales aumenta con la longitud de cadena de la α -olefina y resulta en el aumento de temperaturas de fusión en estos polímeros semicristalinos, además el cociente de inserciones 1,2- contra 2,1 es sensible a la naturaleza del ligando α -diimina.¹³

II.3. Catalizadores Diimina Soportados

En sistemas catalíticos homogéneos metalloceno/MAO cada sitio del catalizador participa teóricamente en el efecto catalítico. La heterogenización es muy importante para desarrollar el proceso industrial a gran escala. Los típicos sistemas catalíticos heterogéneos para la polimerización de olefinas, consisten en: (1) un soporte, (2) una modificación de la superficie (por ejemplo trialkilaluminio) (3) un precursor del catalizador, y (4) un co-catalizador que activa el complejo.²

La actividad catalítica de estos sistemas es afectada fuertemente, según el orden de adición del metalloceno y del aluminóxano: (1) el complejo catalizador/co-catalizador se puede agregar al soporte pretratado, (2) el metalloceno solo o disuelto en un solvente conveniente puede ser agregado (o impregnado) en el soporte pretratado seguido por la adición del aluminóxano o viceversa, (3) el aluminóxano y el metalloceno se pueden agregar al soporte simultáneamente, (4) el soporte se podría pretratar con aditivos seguido por la adición del catalizador y del co-catalizador.^{2, 14}

Carlos China y col.¹⁵ Sintetizaron el complejo dicloruro de 2,6-diacetilpiridina-bis-(2, 4,6-trimetil-fenil-imino) de hierro (II), el cual fue soportado sobre sílice y MCM41 (Figura 5). Ellos compararon la actividad del catalizador homogéneo y heterogéneo de hierro; siendo el heterogéneo el que presentó actividad para la homopolimerización y copolimerización de etileno y metacrilato de metilo.

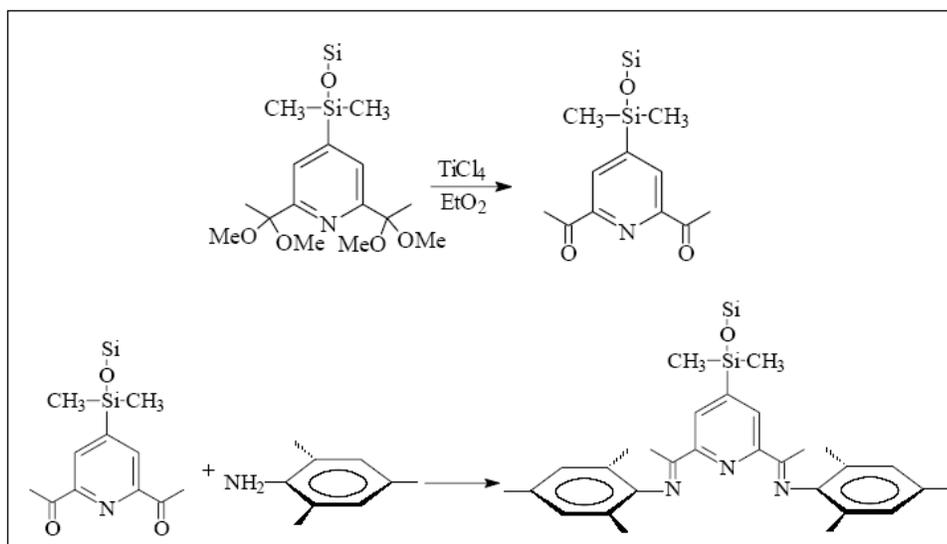


Figura 5. Complejo α -diimina de hierro soportado en sílice.

Hong Xu y Col.¹⁶ trabajaron en la polimerización de etileno a partir de un catalizador de diimina basado en hierro (cloruro de 2,6-bis[1-(2,6-diisopropilfenilimino)etil]piridina de hierro II) soportado en un silicato (CAS-1), el cual fue modificado con MAO. Ellos compararon ambos sistemas (homogéneo y heterogéneo), usando el mismo catalizador, obteniendo mejores resultados para el sistema heterogéneo ya que el peso molecular del polietileno obtenido resultó mayor; estos materiales no presentaron cambios significativos en la temperatura de fusión T_m , pero si un aumento en la temperatura de descomposición T_{onset} , indicando que los polietilenos sintetizados por sistemas heterogéneos fueron térmicamente más estables (tabla 1).

Tabla 1. Resultados de la polimerización de etileno con catalizador soportado (CC) y vía homogénea.

Entrada	Cat/ Co-cat	Al/Fe (mol/mol)	Actividad ^b	Mn (10 ⁴ g/mol)	Tm (°C)	T onset (°C)
1	I/MAO	1500	5.91	5.53	131.2	440.6
2	CC/MAO	500	0.88	28.18	135.0	447.3
3	CC/MAO	800	1.97	27.36	134.9	466.1
4	CC/MAO	1000	2.54	27.05	134.5	459.5
5	CC/MAO	1200	3.39	26.39	133.9	464.5
6	CC/MAO	1500	2.49	25.98	134.2	458.2

^a Fe= 4μmol; presión del etileno= 0.1MPa; solvente= 100ml de tolueno; temperatura de polimerización= 60°C

^b 10⁶gPE/(mol Fe.h).

I = cloruro de 2,6-bis[1-(2,6- diisopropilfenilimino)etil]piridina de hierro II

Meylin Chiu y col.¹⁷ Sintetizaron complejos α-diiminas de Níquel soportados en una matriz polimérica (figura 6) para polimerizaciones y copolimerizaciones de estireno y metilmetacrilato. Ellos observaron que el catalizador simétrico homogéneo presentaba mayor actividad, que el heterogéneo para homopolimerizaciones; mientras que para las copolimerizaciones de α-olefinas con monómeros polares, ambos catalizadores fueron activos.

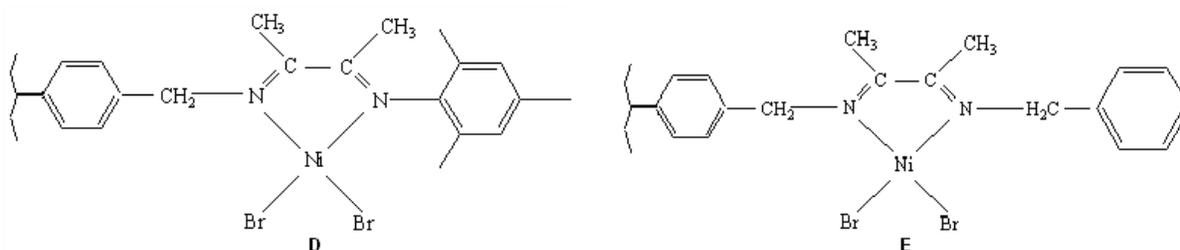


Figura 6. Complejos α-diiminas de Níquel soportados, sintetizados por Meylin Chiu

Gallardo, K y col.¹⁸ llevaron a cabo polimerizaciones en fase homogénea y heterogénea de estireno; en las polimerizaciones en fase homogénea se empleó el complejo α-diimina de Níquel y MMAO; mientras que en las polimerizaciones heterogéneas se utilizaron dos arcillas: la arcilla intercalada con el complejo α-diimina

de níquel directamente y la arcilla tratada con MMAO/intercalada con el complejo α -diimina de níquel, encontrándose que el complejo en fase homogénea presentó mayor actividad que el complejo en fase heterogénea en la reacción de polimerización de estireno; así mismo al comparar la actividad catalítica heterogénea, se observó que la arcilla pretratada con MMAO, tenía mayor actividad catalítica que la arcilla no tratada (tabla 2).

Tabla 2. Actividades en las arcillas utilizadas por Gallardo y co. Para la polimerización de estireno.

Arcilla con complejo	Relación Al/Ni	Activación complejo (minutos)	Tiempo de polimerización (horas)	Temp (°C)	PE (gramos)	Actividad (g/(moles.h.Atm)) ^a
G-KLM _{US} A3	500/1	10 (agitación)	24	55	0.2041	425
GM-KLMUSA3	500/1	10 (agitación)	24	55	0.5950	1240

GM-KLMUSA3= Arcilla tratada previamente con MAO.

^a La actividad del catalizador se calcula por medio de la fórmula:

(Gramos de polímero/(moles de catalizador. Tiempo de reacción. Presión))

II.4. Nanocompositos

Los Nanocompositos han sido estudiados extensivamente, especialmente en el desarrollo de nuevos materiales poliméricos, donde han tenido un considerable auge, en particular los nanocompuestos de polímero/silicato laminado orgánicamente modificado, los cuales representan una gran alternativa a los polímeros convencionales. Estos materiales son nanocompuestos de matriz polimérica con una fase inorgánica arcillosa que involucran la intercalación o exfoliación de capas inorgánicas al polímero.⁵

Tres tipos de nanocompositos son posibles: Un polímero nanocomposito “**Tactoíde**” donde el polímero no queda en las láminas, sino alrededor de las mismas, Un nanocomposito de polímero “**Intercalado**” donde si ocurre la difusión en las

láminas pero las capas siguen apiladas, y por último un nanocomposito “**Exfoliado**” donde si se supera la atracción interplanar y se separan las capas del silicato, mezclado con el polímero formado.⁵

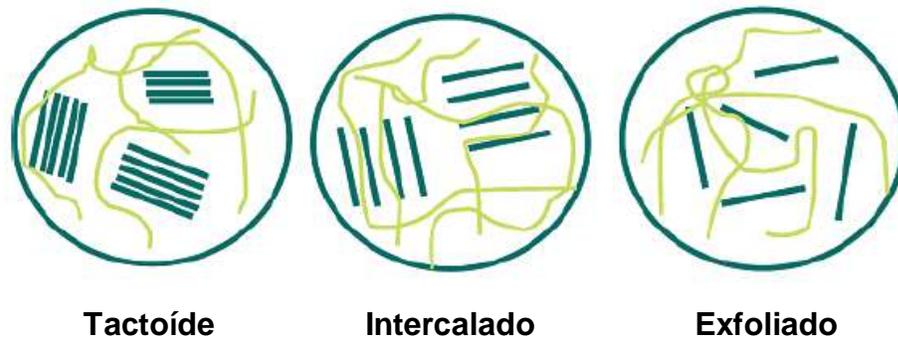


Figura 7. Polímeros Nanocompositos

La adición de nanopartículas a una matriz polimérica produce por lo general modificaciones y mejoras de las propiedades de los polímeros, principalmente las propiedades mecánicas y de estabilidad térmica.¹⁹

Jin Zhu y Co²⁰. reportaron resultados en la formación de nanocompositos de poliestireno, utilizando la arcilla montmorillonita sódica (Na-MMT), modificada con tres sales diferentes, dos de amonio y una de fosfato (figura 8). Estos poliestirenos nanocompositos sintetizados demostraron que tanto las características mecánicas como las térmicas de los nanocompositos mejoraron notoriamente, con respecto al poliestireno convencional. Para ello, midieron a los tres nanocompositos la fuerza a la rotura, el alargamiento en la rotura y el índice de calor. Ellos observaron que la fuerza de rotura aumentaba en 300% para el nanocomposito VB-16; mientras que el aumento era menor para los otros nanocompositos, 120% para OH-16, y 90% para P-16. Así mismo para el alargamiento en la rotura, ellos observaron que aumentaba en 45% para VB-16 mientras que para OH-16 y P-16 no se observaron cambios. El nanocomposito

exfoliado (VB-16) presentó características mecánicas mucho más altas que los sistemas intercalados. Esta exfoliación casi total, se debe a que es posible la iniciación de la polimerización con la sal de amonio (VB16), ya que la misma posee un doble enlace que puede reaccionar entre las láminas de la arcilla, ocurriendo la polimerización lo cual aumenta las posibilidades de que se origine una exfoliación.

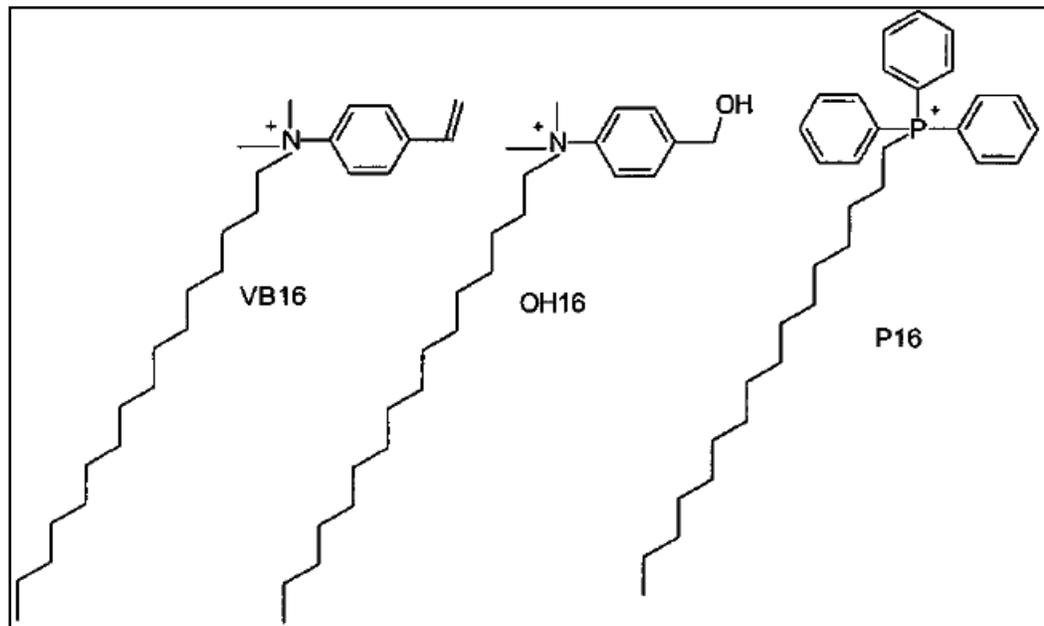


Figura 8. Sales utilizadas por Jin Zhu y col. para la formación de la arcilla modificada

En lo relativo a la inflamabilidad, ellos reportaron que los materiales obtuvieron una disminución en esta propiedad con respecto al polímero virgen. Todos los sistemas se estudiaron en función de la cantidad de arcilla presente en el nanocomposito, y obtuvieron que la arcilla intercalada era más eficaz que la exfoliada, para retardar el fuego, como fue el caso del nanocomposito, OH-16, el cual se encontraba casi todo intercalado, observándose una disminución en la inflamabilidad mucho más pronunciada que los otros dos sistemas que presentaban significativa exfoliación. Para explicar estos resultados Jin Zhu.²¹ plantea que se debe a la formación de carbón, por

presencia de arcilla en el material, que sirve de barrera en el transporte de energía. Siendo razonable que al aumentar el porcentaje de arcilla, la cantidad de carbón aumenta y la inflamabilidad disminuye.

Uno de los sistemas más utilizados en la formación de nanocompositos y con mayor investigación es la obtención de nanopartículas mediante tratamiento de arcillas y su dispersión en diferentes polímeros. Las arcillas más utilizadas son las del tipo smectitas como: montmorillonita, hectorita, saponita, vermiculita, entre otras.²¹ Estos materiales son aluminosilicatos con estructura laminar que poseen dos componentes estructurales básicos: Tetraedro de silicio-oxígeno y Octaedro de un átomo de aluminio, magnesio o hierro, que está rodeado por seis aniones (2 o 4 oxígenos y 4 ó 2 hidroxilos).²²

II.5. Montmorillonita (MMT)

La MMT, cuya unidad estructural está formada por dos capas de tetraedros (con silicio como centro metálico) con una capa de octaedros (con aluminio como centro metálico entre ellas); Es la más utilizada para la síntesis de polímeros nanocompositos, ya que presenta propiedades importantes, como son:

- El pequeño tamaño de partícula
- Su morfología laminar.
- Las sustituciones isomórficas, que dan a lugar a la aparición de cargas en las láminas.
- Hidrofóbica.

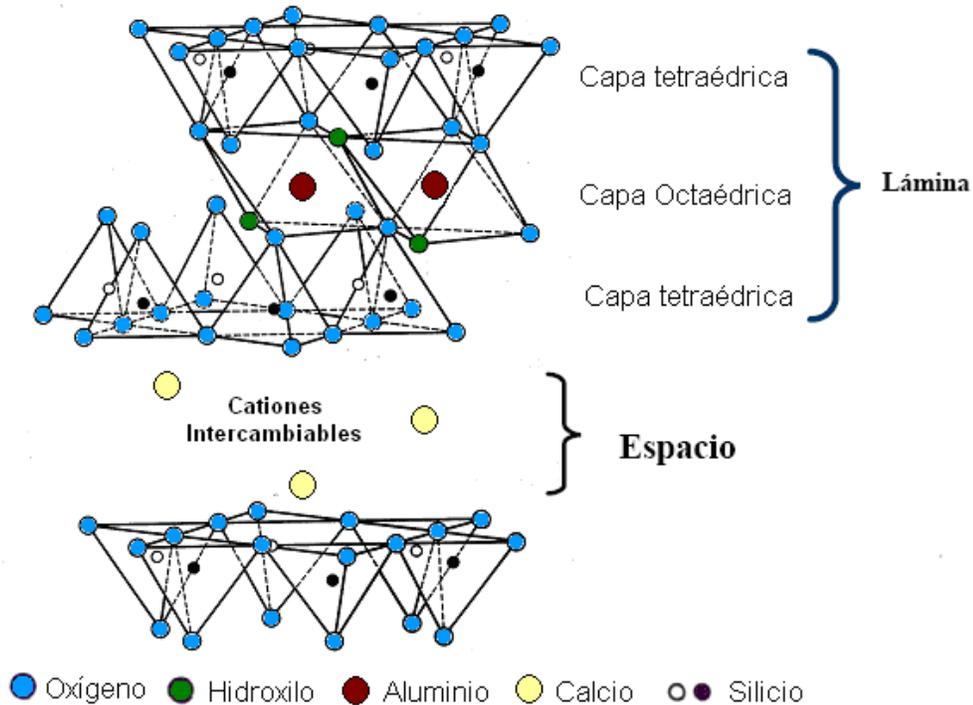


Figura 9. Estructura de la Montmorillonita (MMT)

La existencia de carga en las láminas se compensa, 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 la conoce como capacidad de intercambio catiónico. Esta es una propiedad fundamental de la montmorillonita, ya que es capaz 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.^{22,23}

Debido a las propiedades que tiene la arcilla y sabiendo que los cationes que posee son fácilmente sustituibles por otros cationes, se busca intercalar especies entre las láminas, las cuales ayuden a que el polímero sea compatible con esta especie inorgánica, así como también permitir la separación entre las capas de la arcilla de

manera que la polimerización se lleve a cabo en la capa interna de la arcilla, favoreciendo la formación del nanocomposito polímero-arcilla.²⁴

II.6. Métodos para la síntesis de nanocompositos:

1. **Método del Solvente:** Consiste en disolver la arcilla y el polímero en un solvente apropiado y agitar el sistema para que el polímero pueda introducirse entre las láminas de la arcilla, posteriormente se evapora el solvente hasta obtener una muestra sólida, en la cual se espera obtener el nanocomposito (figura.10).^{5,22}
2. **Intercalación por Fundido:** consiste en calentar el polímero hasta su completa fusión. Cuando es adicionada la arcilla el polímero es introducido entre las láminas de ésta (figura 11).^{5,22}
3. **Método In-situ:** implica la intercalación del silicato por el iniciador o el catalizador, seguido por la introducción del monómero, ocurriendo la polimerización de monómeros u oligómeros dentro de las láminas. A medida que crece la cadena del polímero, ésta irá separando las láminas hasta dispersarlas (figura 12).^{5,22}

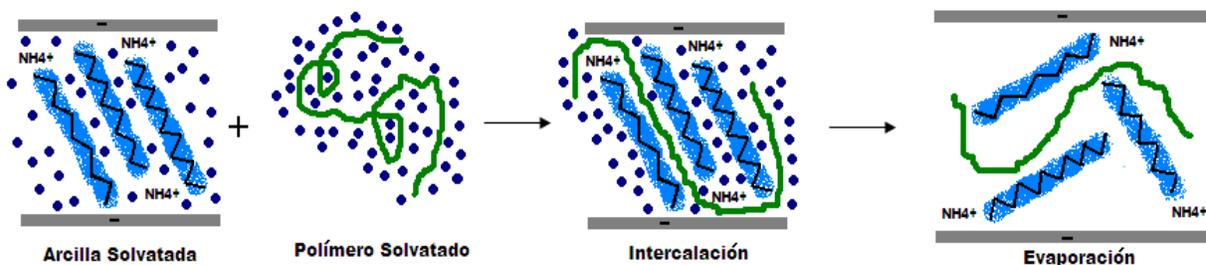


Figura 10. Síntesis de nanocompositos por el Método del Solvente

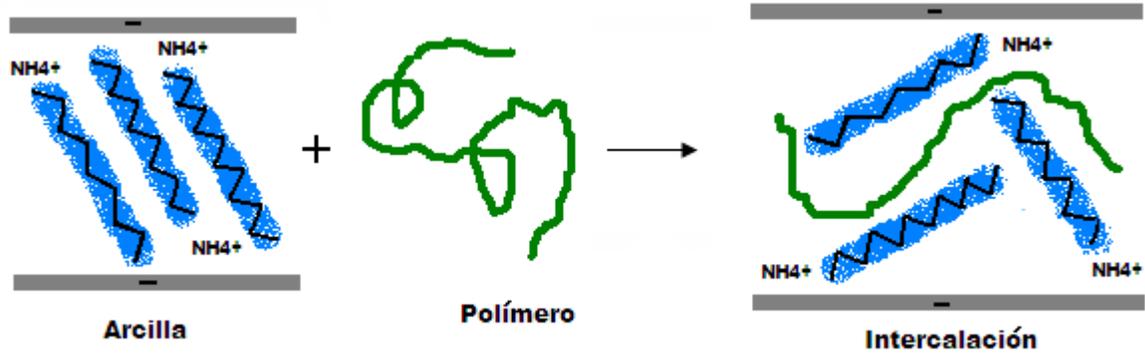


Figura 11. Síntesis de nanocompositos por Intercalación por Fundido.

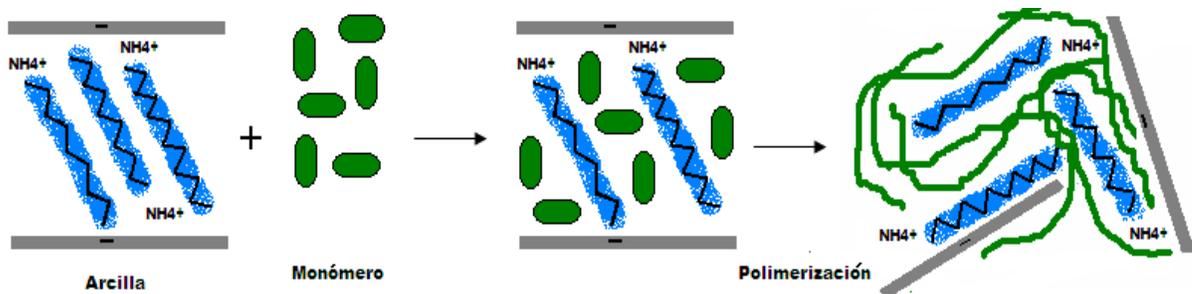


Figura 12. Síntesis de nanocompositos por el método In-Situ.

En estos tipos de síntesis (intercalación por fundido y método del solvente), se requiere en algunos casos que el polímero este formado, el cual puede obtenerse por medio de los métodos de síntesis ya conocidos, como lo son vía de radicales libres, vía catiónica y aniónica, copolimerización, policondensación, poliadición, etc. A este polímero ya formado se le añade el silicato, donde se produce la exfoliación del mismo dependiendo del método utilizado; El tamaño molecular de los intercalantes tiene mayor

ventaja para polimerizaciones in situ sobre los métodos de intercalación por fundido y método del solvente ya que, los intercalantes de la polimerización in situ tales como los monómeros o precursores, pueden penetrar los espacios de la capa intermedia de la arcilla más fácil que los polímeros o las macromoléculas que se requieren para los otros dos métodos.²³

Kathleen Carrado y col²⁴. Prepararon nanocompositos de polímero-arcilla mediante síntesis de polimerización in situ. Ellos utilizaron diferentes monómeros y midieron las cantidades de polímero incorporadas en la arcilla, obteniendo resultados del 86% , lo cual pudo lograrse agregando más polímero a las soluciones, por 24 horas después del tiempo de reacción. Para la polianilina (PANI) - y poliacrilonitrilo (PACN) - las muestras de arcilla contenían el polímero incorporado en un 57% y un 76%, respectivamente, después de una adición secuencial de más polímero a la solución. Los aumentos en la incorporación del polímero y espaciamientos básicos fueron observados para todos los polímeros neutrales estudiados. Kathleen Carrado sugiere que la completa exfoliación, alcanza un pequeño número de casos y que puede pronunciarse cuando los polímeros contienen grupos funcionales polares. Esto se ha atribuido a la compatibilidad de los grupos hidroxilo polares de la arcilla con la funcionabilidad del polímero.

Yeong Choi y Col.²⁵ reportaron que monómeros con altos momentos dipolares mostraban grandes espaciamientos antes de la polimerización, y produjeron nanocompositos de polímero-MMT exfoliado, mientras que los monómeros con bajos momentos dipolares mostraron espaciamientos más pequeños y produjeron nanocompositos de polímero-MMT intercalados. Estos investigadores utilizaron un surfactante que tenía grupos iónicos que sustituían los iones de sodio, y notaron que, de todas las interacciones, las dipolares eran las más significativas. Para investigar el grado de las interacciones, utilizaron los momentos dipolares de cuatro monómeros (acrilonitrilo, estireno, metilmetacrilato y butil acrilato) y utilizaron solventes orgánicos

para examinar el espaciamiento básico de la MMT. Ellos determinaron que la extensión básica del espaciamiento está relacionada con los momentos dipolares del monómero y con las estructuras de los nanocompositos de polímero-MMT²⁵

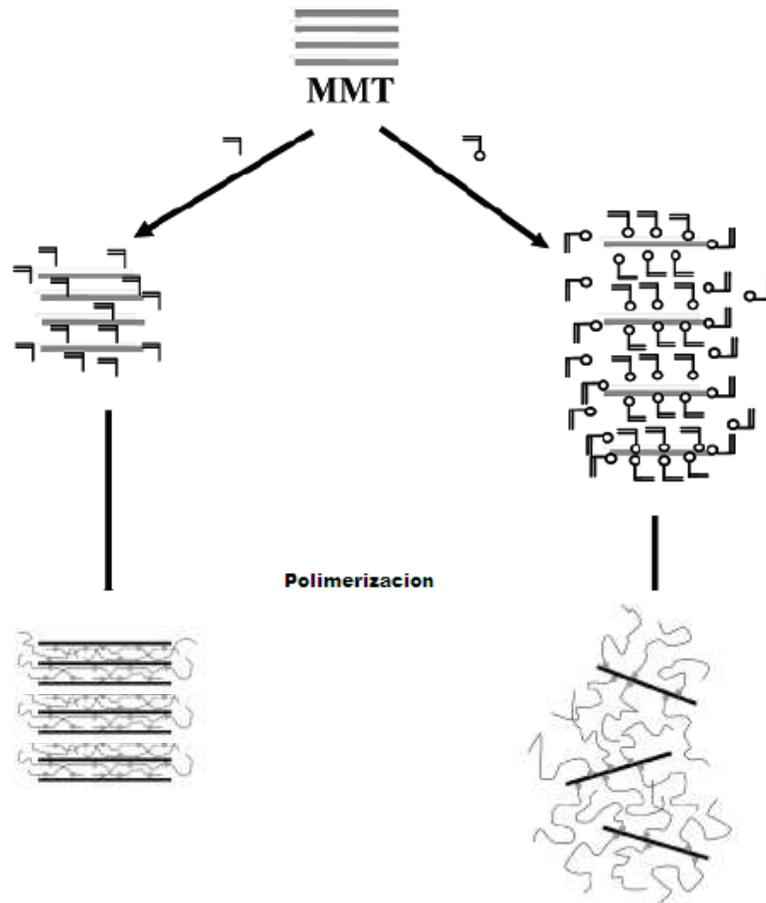


Figura 13. Polimerización de monómeros con diferentes momentos dipolares.

El nanocomposito polímero-arcilla más deseado es aquel que comprende una estructura intercalada y/o exfoliada, ya que pueden lograr grados de tiesura y de temperaturas mayores a los nanocompositos convencionales. Cuanto más alto es el grado de intercalación y/o exfoliación en el nanocomposito de polímero-arcilla, mayor es

el realce de estas características. El equipo de Toyota demostró con la exfoliación de arcillas en una matriz de nylon-6, (a finales de 1980 y comienzos de 1990), que se mejoraban en fuerza y el módulo comparado al nylon puro y a los compuestos convencionales, sin sacrificar la resistencia de impacto.^{26,27}

II.7. Intercalación de la arcilla

Típicamente, la intercalación de un monómero conveniente, promueve la dispersión de las capas de la arcilla. Esto es seguido por la polimerización del monómero que lleva a matrices lineales o reticuladas del polímero., Sin embargo, a menudo la arcilla se debe dispersar usando un paso preliminar de intercalación, siendo usualmente una cadena larga de amonio cuaternario.²⁸

Ha sido demostrado por HauserZa y Jordania²⁹, que las aminas reaccionan químicamente con montmorillonita para formar complejos órgano-arcilla. Estos complejos son el resultado del proceso del intercambio catiónico, donde ocurren atracciones entre los grupos catiónicos de la amina y los sitios aniónicos en la arcilla.

Cuando se intercambia un ión de la amina con uno de sodio o calcio en la arcilla, Hausen y Jordania sugieren que por lo menos cuatro hechos ocurren:

1. entrada del ión de sodio o calcio proveniente de la arcilla a la solución.
2. El ión de la amina sale de la fase de la solución y se asocia con la partícula coloidal de la arcilla.
3. El ión de la amina se orienta alrededor, según el sitio del intercambio, y su carga iónica es balanceada por la carga en la lámina de arcilla.

4. La cadena del hidrocarburo de la amina se fija por adsorción sobre la superficie laminar de la arcilla acompañada por el retiro del agua que fue fijada por adsorción previamente en esta superficie. Es decir, las superficies laminares hidrofílicas se transforman en superficies hidrofóbicas.⁵

Un importante estudio fue el realizado por Yong-Hyun y Co.³⁰ quienes reportaron la obtención de polietileno nanocomposito, mediante polimerización in situ, haciendo un estudio basado en la intercalación de aminas con cadenas largas entre las capas de la arcilla montmorillonita, y a su vez, a estas cadenas se le introdujeron grupos hidroxilos para fijar el catalizador y permitir que ocurra la polimerización entre las láminas de la arcilla. Ellos reportan que los siguientes cambios son necesarios en la arcilla por varias razones:

- Expandir la distancia entre las capas de la arcilla, ya que al introducir la sal de amonio, este es un catión mas grande que los que posee la arcilla natural (Na, Ca)
- Ayudar a la solubilidad del proceso de polimerización, lo cual es la finalidad de las cadenas largas en la sal de amina, debido a que los grupos hidroxilo ofrecen polaridad, lo cual hace que el proceso de polimerización se desfavorezca.
- Fijar el catalizador y que el mismo quede atrapado entre las capas de la arcilla, gracias a los grupos hidroxilo.

Así mismo Keiddy y Col¹⁸. sintetizaron complejos α -diiminas de níquel, soportado en montmorillonita cálcica modificada, para la polimerización homogénea y heterogénea del estireno; ellos estudiaron los efectos del uso de agitación en lugar de reflujo en la etapa de solvatación de la arcilla, y del uso de radiación ultrasónica en sustitución del reflujo en la etapa de intercambio; Para ello realizaron diferentes procedimientos para la intercalación general de la Ca-MMT con la sal de amina cuaternaria. (Tabla 3).

Tabla 3. Procedimientos utilizados para la intercalación de Ca-MMT con $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3+\text{Br}^-$

Arcilla obtenida	Solvatación ^a	Intercambio ^b
KLM _{CONV}	Reflujo 2 h	Reflujo 24 h
KLM _{US} A2	Agitación 30 min	Ultrasonido 2 h
KLM _{US} A3	Agitación 30 min	Ultrasonido 3 h
KLM _{US} A4	Agitación 30 min	Ultrasonido 4 h
KLM _{US}	Reflujo 2 h	Ultrasonido 3 h

^a Para llevar a cabo este procedimiento se le añadió a la Ca-MMT una mezcla de 50 mL Et/H₂O ¼ v/v

^b Para este procedimiento la sal de amina $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{Br}^-$ se disolvió en una mezcla de 50 mL Et/H₂O 1/1 v/v y se añadió a la solución con la Ca-MMT

Estos investigadores reportaron para la etapa de solvatación, que las características de las arcillas obtenidas, utilizando ambos métodos (agitación y reflujo), fueron muy similares, por lo que concluyeron que el uso de agitación puede ser utilizado para solvatar la arcilla evitando las complicaciones que presenta el reflujo

Para la otra etapa (intercambio), ellos reportaron que las arcillas tenían el mismo grado de intercambio, pero que la exfoliación en una de ellas era mayor, lo cual era indicativo de que la técnica de reflujo por Veinticuatro (24) horas es menos destructiva que la técnica de ultrasonido por tres (3) horas. El tiempo de radiación ultrasónica fue otro estudio, en el cual analizaron varias arcillas, de manera que el tiempo necesario resultó de tres (3) horas.

III. OBJETIVOS.

III.1. Objetivo General

Soportar complejos tipo diimina de níquel y acetyl acetato de níquel (comercial) en arcilla montmorillonita cálcica (Ca- MMT) funcionalizada con una sal de amina cuaternaria para la síntesis de polímeros nanocompositos.

III.2. Objetivos Específicos

1. Modificar la Ca- MMT con una sal de amina cuaternaria, y su caracterización por análisis termogravimétrico (TGA) y difracción de Rayos X (DRX).
2. Sintetizar el Complejo de α -diimina de níquel.
3. Caracterizar el complejo de α -diimina de níquel, por espectroscopía IRTF.
4. Soportar los complejos α -diimina de níquel y $\text{Ni}(\text{acac})_2$ en la arcilla modificada.
5. Caracterizar los complejos soportados, por análisis termogravimétrico (TGA) y espectroscopía de absorción atómica (EAA)
6. Polimerización homogénea y heterogénea de butadieno, metil metacrilato y butadieno- metil metacrilato.
7. Caracterización de los productos obtenidos, utilizando métodos de espectroscopía RMN ^1H , RMN ^{13}C , IRTF, calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termogravimétrico (TGA), difracción de Rayos X (DRX) y microscopía electrónica de transmisión (TEM).

IV. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

IV.1. Solventes

Todas las operaciones fueron realizadas en atmósfera inerte de nitrógeno o Argón, por ser sensibles al aire y/o a la humedad. Los solventes utilizados en estos procedimientos, requirieron de secado y destilación, utilizando los agentes desecantes se muestran en la tabla 4, con un montaje como el que se presenta en la figura 14.

Tabla 4. Solventes y agentes desecantes utilizados para la destilación.

Solvente	Agente desecante
Diclorometano, hexano*, metilmetacrilato y acetona	Hidruro de Calcio
Tolueno*	Sodio Metálico

* Destilado a presión reducida.

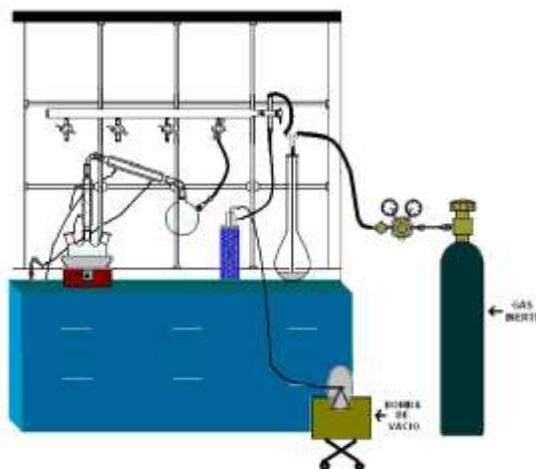


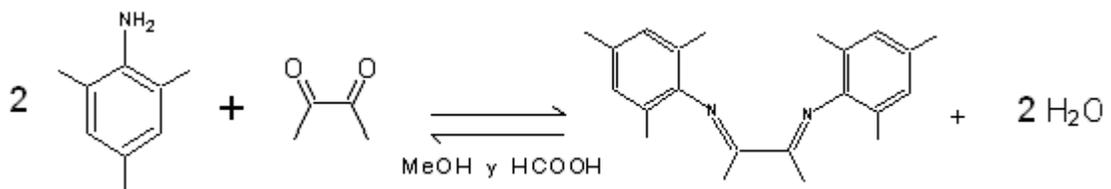
Figura 14. Sistema de destilación y reflujo para los solventes.

IV.2. Reactivos y solventes

REACTIVO / SOLVENTE	MARCA
2,3 Butanodiona (C ₄ H ₆ O ₂)	Aldrich Chemical
Ácido fórmico (CH ₂ O ₂)	Aldrich Chemical
2,4,6-trimetilanilina (C ₉ H ₁₃ N)	Aldrich Chemical
Metanol (CH ₃ OH)	Aldrich Chemical
Diclorometano (CH ₂ Cl ₂)	Aldrich Chemical
Ácido clorhídrico (HCl)	Aldrich Chemical
Dibromuro de níquel hidratado (NiBr ₂ ·6H ₂ O)	Aldrich Chemical
Dimetoxietano (CH ₃ -O-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃)	Aldrich Chemical
Níquel acetilacetato (Ni(acac) ₂)	Aldrich Chemical
Etanol (CH ₃ CH ₂ OH)	Aldrich Chemical
Amina cuaternaria (CH ₃ (CH ₂) ₁₅ N(CH ₃) ₃ ⁺ Br ⁻)	
Montmorillonita Cálcica (Ca-MMT)	
Dimetilglioxima (C ₄ H ₈ O ₂ N ₂)	Merck´s Reagenzien
Acetona (C ₃ H ₆ O)	Aldrich Chemical
1,3- Butadieno (C ₄ H ₆)	Aldrich Chemical
Metil Metacrilato (MMA)	Resimon
Nitrógeno (N ₂)	Gases Industriales de Venezuela
Argón (Ar)	Gases Industriales de Venezuela
Metilaluminóxano (MAO)	Aldrich Chemical
Tolueno (C ₆ H ₅ - CH ₃)	Aldrich Chemical
Inhibidor Irganox 1010	Ciba

IV.3. Preparación del ligando α -diimina: Diacetilbutil bis(2,4,6-trimetilfenil) imina

Para la preparación del ligando α - diimina se colocó en un schlenk 0,6 mL de 2,3-butanodiona ($M=86,09$ g/mol) en 10 mL de metanol. A continuación se añadieron 1,8 mL de 2,4,6-trimetilanilina ($M= 135,21$ g/mol) y dos gotas de ácido fórmico, manteniendo la mezcla en agitación durante 24 h a 25 °C. Transcurrido este tiempo se observó la aparición de un sólido amarillo, que posteriormente se filtró a vacío, lavándose el mismo varias veces, con metanol frío para eliminar la anilina sin reaccionar; obteniéndose el ligando α - diimina. (Esquema 1)



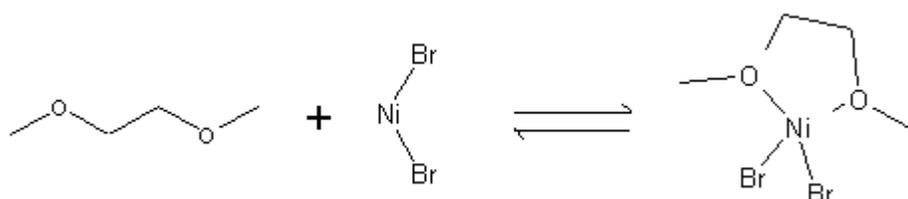
Esquema 1. Reacción de formación del ligando α - diimina.

El ligando α - diimina fue caracterizado por:

- Análisis con espectroscopía de infrarrojo con la transformada de Fourier (IRTF): Se tomó una mínima cantidad del ligando α -diimina y se mezcló con KBr. Se empleo un equipo Perkin-Elmer modelo 1760-X.
- Análisis con espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN 1H): Se disolvieron pequeñas cantidades del ligando α -diimina en cloroformo deuterado ($CDCl_3$), empleando un equipo JOEL, modelo 270 MHz.

IV.4. Preparación de la sal de bromuro de níquel NiBr₂(DME)

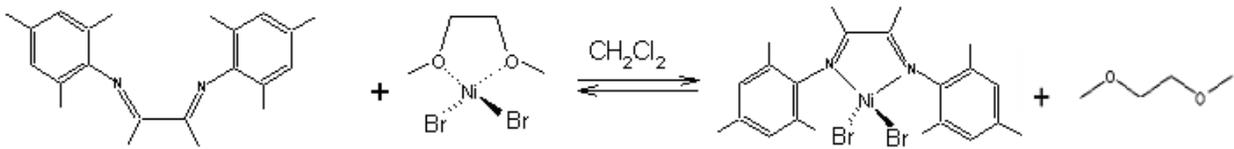
En un claysen (en atmósfera inerte), se colocaron 1,2 gramos de bromuro de níquel, con 5mL de dimetoxietano (DME), dejando en reflujo por dos (2) horas. Luego se destiló el exceso de DME ($P_{eb} = 84\text{ }^{\circ}\text{C}$) para obtener finalmente la sal de níquel, de color amarillo pardo. (Esquema 2)



Esquema 2. Reacción para la formación de la sal de níquel.

IV.5. Preparación del complejo α - diimina de Níquel

Se disolvieron 0,9848 g del ligando α - diimina en CH_2Cl_2 , colocándose en un schlenk (en atmósfera inerte de nitrógeno); así mismo, en otro schlenk se colocaron 0,9482 g de la sal de níquel en suspensión con CH_2Cl_2 . La solución con el ligando se añadió a la suspensión de la sal dejándose en agitación por 72 horas, en atmósfera inerte y a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, para que se llevara a cabo la reacción. Transcurridas las 72 horas se dejó sedimentar el compuesto marrón oscuro obtenido y se extrajo la solución remanente con una pipeta, para proceder a realizar lavados con hexano hasta observar la solución transparente. Finalmente se evaporó el hexano con vacío obteniéndose el complejo α -diimina de Níquel seco.



Esquema 3. Reacción para la formación del complejo α - diimina de níquel.

El complejo α - diimina de níquel fue caracterizado por:

- a) Análisis con espectroscopía de infrarrojo con la transformada de Fourier (IRTF):
Se colocó una película líquida del complejo disuelto en diclorometano, posteriormente al evaporar el solvente se analizó la muestra empleando un equipo Perkin-Elmer modelo 1760-X.

IV.6. Tratamiento de la arcilla intercalada con la sal de amina cuaternaria $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+ \text{Br}^-$

Para la intercalación se utilizó la arcilla montmorillonita cálcica (*Ca-MMT*), con la sal de amina cuaternaria, realizando el procedimiento en dos pasos; uno de solvatación y otro de intercambio.

1. Para el proceso de solvatación de la arcilla *Ca-MMT* se pesaron 12,0290 gramos, colocándose en un balón, donde posteriormente se añadieron 100 mL de una mezcla EtOH/H₂O ¼ v/v, colocándose en agitación por 30 minutos a 25 °C.
2. Para el proceso de intercambio se disolvieron 9,4110 gramos de la sal de amina cuaternaria ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+ \text{Br}^-$), en 100 mL de una mezcla EtOH/H₂O 1/1 v/v. Esta solución se añadió al balón con la solución de *Ca-MMT* (Paso 1), colocándose posteriormente en radiación ultrasónica por 3 horas.

Luego de realizar los pasos anteriores, se lavó la arcilla funcionalizada (*N*-*MMT*) varias veces con mezclas de EtOH/H₂O, con el propósito de eliminar los restos de la sal de amina cuaternaria no intercalada en el proceso. Así mismo, la separación del sólido, del líquido sobrenadante, se realizó por centrifugación con posterior decantación. Una vez separado el sólido del líquido se secó el mismo en la estufa a 70 °C por 48 horas.

Esta arcilla funcionalizada se caracterizó por:

- a) Análisis termogravimétrico (TGA): Se colocaron 20 mg de la arcilla en un mini crisol, sometiéndola a un aumento de temperatura desde 25°C hasta 800°C a una velocidad de 20°C/min. Se utilizó un equipo Perkin Elmer, modelo TGA6

- b) Difracción de Rayos X (DRX): 0,5g de la arcilla se compactaron en un portamuestra, posteriormente se introdujo en el difractor. Se realizó este análisis con la finalidad de saber si estos conservaron su cristalinidad y espaciado basal al comparar con *Ca*-*MMT*. Se utilizó un difractor modelo: PW-1840 con lámpara de Cr ($\lambda = 2,29 \text{ \AA}$), Compact-X-Ray Diffractometer System.

IV.7. Tratamiento de N-MMT con MMAO para la obtención de M-N-MMT

Se preparó una suspensión de 2,25 mL de (MAO) (equivalente a una relación 0,613 mmol de Al/g de arcilla) en 22,5 mL de tolueno en atmósfera inerte de argón, para luego añadirle 8,8970 gramos de arcilla *N*-*MMT*, dejando en reflujo por 24 horas a una temperatura de 110°C.

Transcurridas las 24 horas se dejó sedimentar la arcilla *M*-*N*-*MMT* y con una pipeta se extrajo la solución sobrenadante para eliminar la cantidad de MMAO no

intercalado; posteriormente se realizaron varios lavados con tolueno, para asegurar en la arcilla solo el MMAO intercalado. Se evaporó el tolueno con vacío obteniéndose la arcilla *M-N-MMT* seca.

La arcilla *M-N-MMT* fue caracterizada por:

- a) Análisis termogravimétrico (TGA): se colocaron 20 mg de la arcilla en un mini crisol, sometiendo a un aumento de temperatura desde 25°C hasta 800°C a una velocidad de 20°C/min. Se empleó un equipo Perkin Elmer, modelo TGA6

IV.8. Intercalación de M-N-MMT con los complejos α - diimina de níquel y Ni(acac)₂.

Según una relación de 0,6mmol de Ni/g de arcilla se pesaron (en balones separados) los complejos α - diimina de níquel y Ni(acac)₂, y se disolvieron en acetona. Posteriormente se añadió la arcilla pretratada con MMAO (*M-N-MMT*) y se colocaron las mezclas en radiación ultrasónica.

Con respecto al tiempo de radiación a emplear, se realizó un estudio donde se varió este tiempo para cada complejo, a fin de encontrar el tiempo óptimo de radiación que permita la mayor intercalación de níquel en la arcilla *M-N-MMT*.

En la tabla 5 se muestran las cantidades utilizadas en el estudio de radiación ultrasónica en la intercalación de ambos complejos

Tabla 5. Cantidades utilizadas en el estudio de tiempo de radiación ultrasónica en la intercalación de los complejos α - diimina de níquel y $\text{Ni}(\text{acac})_2$.

Balón	Complejo	Gramos de Complejo	Gramos de Arcilla (<i>M-N-MMT</i>)	Horas de radiación Ultrasónica
1	α - diimina de níquel	0,7449	2,2143	1
2	α - diimina de níquel	0,7458	2,2410	2
3	$\text{Ni}(\text{acac})_2$	0,3369	2,0836	1
4	$\text{Ni}(\text{acac})_2$	0,3419	2,0034	2

Al finalizar el tiempo requerido para cada complejo, se retiró la mezcla del ultrasonido, dejando sedimentar la arcilla. Posteriormente se extrajo con una pipeta la solución sobrenadante y se realizaron varios lavados con acetona de manera de extraer el complejo α - diimina de níquel y/o $\text{Ni}(\text{acac})_2$, no intercalado. Así mismo se comprobó la ausencia de níquel, añadiendo dimetilglioxima en etanol a todos los lavados extraídos de la arcilla.

Finalmente se evaporó la acetona con vacío, obteniendo los complejos α - diimina de níquel y el $\text{Ni}(\text{acac})_2$, soportados en la montmorillonita modificada y pretratada con MMAO (*α -M-N-MMT* y *Ac-M-N-MMT*.)

Para la caracterización de los complejos soportados en la arcilla, se emplearon:

- a) Análisis termogravimétrico (TGA): Se colocaron 20 mg de la arcilla intercalada en un mini crisol, sometiéndola a un aumento de temperatura desde 50°C hasta 800°C a una velocidad de 20°C/min. Se utilizó un equipo Perkin Elmer, modelo TGA6

b) Absorción atómica con llama (EAA-Llama): Estos análisis se realizaron con la finalidad de conocer la cantidad de Níquel (Ni) y Silicio (Si) en las arcillas, para realizar comparaciones con la arcilla original (Ca-MMT). El equipo empleado fue un G.B.C, Modelo Avanta.

IV.9. Polimerizaciones en fase homogénea y fase heterogénea.

IV.9.1. 1,3-Butadieno

En un schlenk A, se preparó una solución en atmósfera de argón de 20 mL de tolueno y MMAO, con la relación de Al/Ni (100/1 y 500/1). Posteriormente se añadieron 20 μ moles del complejo, α - diimina de níquel o Ni(acac)₂, (En las polimerizaciones en fase heterogénea, se añadieron 20 μ moles de los mismos complejos soportados en la arcilla), dejando en agitación por 10 minutos para formar la especie activa del catalizador. Mientras se formaba esta especie, en un schlenk B (sumergido en nitrógeno líquido), se introdujo el 1,3-butadieno (gas), ocurriendo la licuefacción del mismo, hasta obtener 2mL aprox. del monómero. Al transcurrir los 10 minutos en la formación de la especie activa del catalizador, se añadió la solución del schlenk A (catalizador activado) al schlenk B, que contenía el 1,3-butadieno, dejando que la polimerización se llevara a cabo por 24 h a 25 °C. Al culminar este tiempo, la polimerización se detuvo añadiendo la solución del schlenk a un beaker con una mezcla de EtOH/HCl 10%/Inhibidor.

Todos los polibutadienos sintetizados en fase homogénea, fueron aceitosos por lo que fueron trasvasados con una pipeta a un beaker previamente pesado. Posteriormente se procedió a secarlos con vacío, siendo el aspecto final de éstos, una pasta gomosa de color crema. En el caso de los polibutadienos sintetizados en fase heterogénea, al inducir la precipitación se observaron dos fases y un sólido en el fondo del recipiente. Posteriormente al filtrar la solución y al secar ambas fases (orgánica y

acuosa), se observó en la fase orgánica una pasta gomosa color crema (similar al PB obtenido en fase homogénea).

En las tablas 6 y 7 se muestran las cantidades utilizadas para la polimerización del 1,3-butadieno con ambos catalizadores, en ambas fases.

Tabla 6. Cantidades de reactivos utilizados para la polimerización del 1,3-butadieno con el complejo α - diimina de níquel, en fase homogénea y heterogénea

Relación Al/Ni	MMAO (mL) ^a	Complejo α - diimina de níquel	1,3-butadieno (mL)
100/1	0,7	20 μ moles ^b	2
500/1	3,85	20 μ moles ^b	2
100/1	0,7	0,1560 g de Arcilla ^c	2
500/1	3,85	0,1528 g de Arcilla ^c	2

^a Cantidad de MMAO añadida a 20 mL de tolueno seco

^b Se pesaron 0,1180g de complejo α - diimina de níquel y se disolvieron en 55 mL de tolueno seco. De esta solución se tomaron 5 mL para obtener 20 μ moles de complejo α - diimina de níquel.

^c Teniendo el porcentaje de Ni soportado, se calculó la cantidad de arcilla intercalada con el complejo α - diimina de níquel (α -M-N-MMT), que debía pesarse para obtener 20 μ moles de complejo.

Tabla 7. Cantidades de reactivos utilizados para la polimerización del 1,3-butadieno con el complejo Ni(acac)₂, en fase homogénea y heterogénea

Relación Al/Ni	MMAO (mL) ^a	Complejo Ni(acac) ₂ [Ⓢ]	1,3-butadieno (mL)
100/1	0,7	20 μmoles ^b	2
500/1	3,85	20 μmoles ^b	2
100/1	0,7	0.1690 g de Arcilla ^c	2
500/1	3,85	0.1643 g de Arcilla ^c	2

^a Cantidad de MMAO añadida a 20 mL de tolueno seco

^b Se pesaron 0,0660g de complejo Ni(acac)₂ y se disolvieron en 60 mL de tolueno seco (el mismo es parcialmente soluble). De esta solución se tomaron 5 mL para obtener 20 μmoles de complejo Ni(acac)₂

^c Teniendo el porcentaje de Ni soportado, se calculó la cantidad de arcilla intercalada con el complejo Ni(acac)₂ (*Ac-M-N-MMT*), que debía pesarse para obtener 20μmoles de complejo

IV.9.2. Metil metacrilato (MMA)

En un schlenk se preparó una suspensión en atmósfera de argón, de 20 mL de tolueno y MMAO con la relación de Al/Ni (100/1 y 500/1). Posteriormente se añadieron 20 μmoles del complejo, α- diimina de níquel o Ni(acac)₂ (En las polimerizaciones en fase heterogénea, se añadieron 20 μmoles de los mismos complejos soportados en la arcilla), se agitó por 10 minutos y posteriormente se añadieron 2 mL de metilmetacrilato (MMA) dejando por 24 horas a 25 °C.

La polimerización se detuvo añadiendo la solución del schlenk a un beaker con una mezcla de EtOH/HCl 10%.

Todos los polimetilmetacrilatos sintetizados en fase homogénea, fueron sólidos de color blanco con aspecto de goma, los cuales después de secarse a vacío, cambiaban su aspecto a un sólido blanco pulverizado; tres (3) de ellos eran solubles en solventes comunes (cloroformo, diclorometano), mientras que uno de ellos, resultó ser insoluble

en estos, pero parcialmente soluble en acetona. Todos los polimetilmetacrilatos sintetizados en fase heterogénea, eran sólidos de color grisáceo, que se filtraron por succión y se secaron a vacío. El aspecto final de estos polímeros consistía en un sólido gris claro.

En las tablas 8 y 9 se muestran las cantidades utilizadas para la polimerización del polimetilmetacrilato con ambos catalizadores, en ambas fases.

Tabla 8. Cantidades de reactivos utilizados para la polimerización del metilmetacrilato con el complejo α - diimina de níquel, en fase homogénea y heterogénea

Relación Al/Ni	MMAO (mL) ^a	Complejo α - diimina de níquel	MMA (mL)
100/1	0,7	20 μ moles ^b	2
500/1	3,85	20 μ moles ^b	2
100/1	0,7	0,1533 g de arcilla ^c	2
500/1	3,85	0,1530 g de arcilla ^c	2

^a Cantidad de MMAO añadida a 20 mL de tolueno seco

^b Se pesaron 0,1180g de complejo α - diimina de níquel y se disolvieron en 55 mL de tolueno seco. De esta solución se tomaron 5 mL para obtener 20 μ moles de complejo α - diimina de níquel.

^c Teniendo el porcentaje de Ni soportado se calculó la cantidad arcilla intercalada con el complejo α - diimina de níquel (α -M-N-MMT), que debía pesarse para obtener 20 μ moles de complejo.

Tabla 9. Cantidades de reactivos utilizados para la polimerización del metilmetacrilato con el complejo Ni(acac)₂ en fase homogénea y heterogénea

Relación Al/Ni	MMAO (mL) ^a	Complejo Ni(acac) ₂	Metilmetacrilato (mL)
100/1	0,7	20 μmoles ^b	2
500/1	3,85	20 μmoles ^b	2
100/1	0,7	0.1658 g de arcilla ^c	2
500/1	3,85	0.1645 g de arcilla ^c	2

^a Cantidad de MMAO añadida a 20 mL de tolueno seco

^b Se pesaron 0,0660g de complejo Ni(acac)₂ y se disolvieron en 60 mL de tolueno seco. De esta solución se tomaron 5 mL para obtener 20 μmoles de complejo Ni(acac)₂

^c Teniendo el porcentaje de Ni soportado se calculó la cantidad arcilla intercalada con el complejo Ni(acac)₂ (Ac-M-N-MMT), que debía pesarse para obtener 20μmoles de complejo.

IV.9.2.1.Cálculo de Peso Molecular (M) al α-PMMA 500 homogéneo

Se agregaron 0.0382g del α-PMMA 500, en 30mL de acetona, tratando de disolver la mayor cantidad posible de polímero, posteriormente se filtró a succión el PMMA insoluble, secándose el sólido, para poder pesarlo y realizar un balance de masa. Con los gramos solubles se preparó una solución madre de 34,6% p/v, de la cual se tomaron diferentes alícuotas para preparar diferentes concentraciones, desde 1,5% p/v hasta 0,3% p/v; posteriormente se utilizó un viscosímetro capilar, marca Schott Mainz, (figura 15).

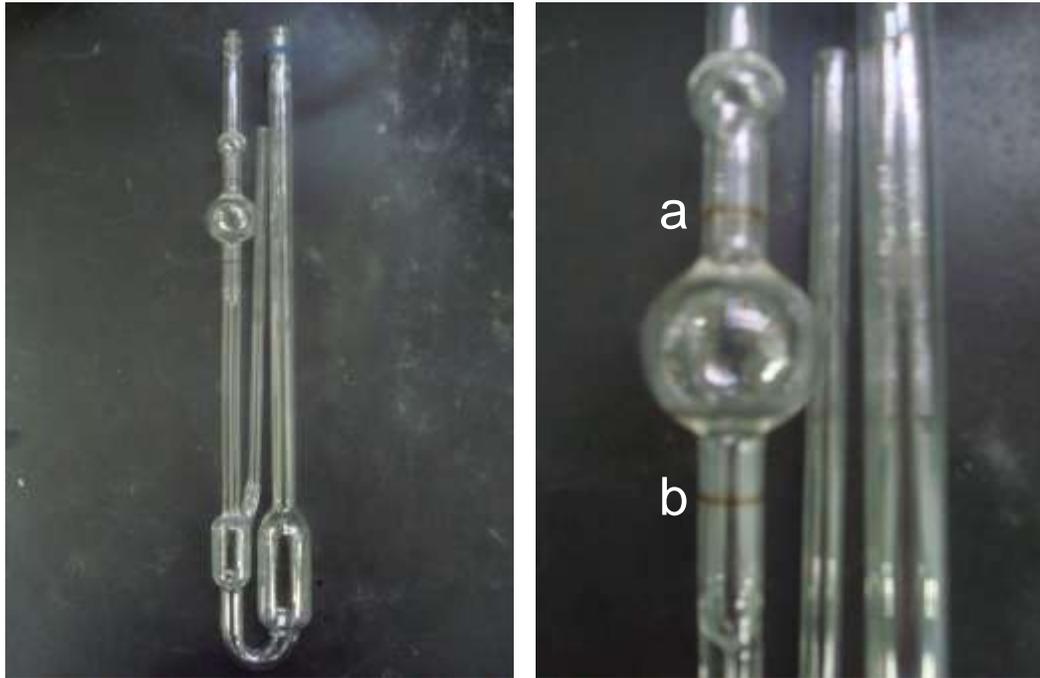


Figura 15. Viscosímetro Capilar empleado para la determinación de la viscosidad

A cada solución se le tomó el tiempo (t_i) en descender desde el punto **a** hasta el punto **b** (por triplicado), para realizar posteriormente una gráfica de $[\eta]_{\text{intrínseca}}$ vs. $1/C_i$ y realizar una extrapolación a $1/C_i = 0$, de manera que se obtuviera el valor de la viscosidad intrínseca de la solución; posteriormente se calculó el peso molecular utilizando la ecuación de Mark Houwink:

$$[\eta]_{\text{int}} = K \cdot M^a$$

Donde K y a son constantes que dependen del polímero, solvente y temperatura. Para el PMMA, en acetona y a $30\text{ }^\circ\text{C}$, se tomaron los siguientes valores de $K = 7,7 \cdot 10^{-03}$ mL/g, y $a = 0,7$.³¹

IV.9.3. Copolimerización del 1,3-Butadieno y Metilmetacrilato

En un schlenk A, se preparó una suspensión en atmósfera de argón, de 20 mL de tolueno y MMAO con la relación de Al/Ni (500/1). Posteriormente se añadieron 20 μ moles del complejo, α - diimina de níquel o Ni(acac)₂ (En las polimerizaciones en fase heterogénea, se añadieron 20 μ moles de los mismos complejos soportados en la arcilla), dejando en agitación por 10 minutos para formar la especie activa del catalizador; Mientras se formaba esta especie, en un schlenk B (sumergido en nitrógeno líquido), se introdujo el 1,3-butadieno (gas), ocurriendo la licuefacción del mismo, hasta obtener 2mL aprox. de monómero, para luego añadir a este mismo Schlenk B, 2mL de metil metacrilato. Al transcurrir los 10 minutos en la formación de la especie activa del catalizador, se añadió la solución del schlenk A (catalizador activado) al schlenk B, que contenía ambos monómeros (1,3-butadieno y metilmetacrilato), dejando que la polimerización se llevara a cabo por 24 h a 25 °C.

La copolimerización se detuvo añadiendo la solución del schlenk a un beaker con una mezcla de EtOH/HCl 10%/Inhibidor, obteniéndose el Copolímero; el cual se lavó con 2-butanona y cloroformo para eliminar los homopolímeros de 1,3-butadieno y metilmetacrilato; siendo el producto insoluble en ambos solventes el copolímero (BD:MMA).

El aspecto final de los copolímeros sintetizados en fase homogénea, fue un sólido gomoso de color blanco; Mientras que los copolímeros sintetizados en fase heterogénea, fueron sólidos gomosos de color gris claro.

En las tablas 10 y 11 se muestran las cantidades utilizadas para la copolimerización con ambos catalizadores, en ambas fases.

Tabla 10. Cantidades de reactivos utilizados para la copolimerización del 1,3-butadieno y metilmetacrilato, con el complejo α - diimina de níquel en fase homogénea y heterogénea

Relación Al/Ni	MMAO (mL) ^a	Complejo α - diimina de níquel	1,3-butadieno (mL)	MMA (mL)
500/1	3,85	20 μ moles ^b	2	2
500/1	3,85	0,1540 ^c	2	2

^a Cantidad de MMAO añadida a 20 mL de tolueno seco

^b Se pesaron 0,1180g de complejo α - diimina de níquel y se disolvieron en 55 mL de tolueno seco. De esta solución se tomaron 5 mL para obtener 20 μ moles de complejo α - diimina de níquel.

^c Teniendo el porcentaje de Ni soportado se calculó la cantidad arcilla intercalada con el complejo α - diimina de níquel (α -M-N-MMT), que debía pesarse para obtener 20 μ moles de complejo.

Tabla 11. Cantidades de reactivos utilizados para la copolimerización del 1,3-butadieno y metilmetacrilato con el complejo Ni(acac)₂ en fase homogénea y heterogénea

Relación Al/Ni	MMAO (mL) ^a	Complejo Ni(acac) ₂ [©]	Butadieno (mL)	Metilmetacrilato (mL)
500/1	3,85	20 μ moles ^b	2	2
500/1	3,85	0.1640 ^c	2	2

^a Cantidad de MMAO añadida a 20 mL de tolueno seco

^b Se pesaron 0,0660g de complejo Ni(acac)₂ y se disolvieron en 60 mL de tolueno seco. De esta solución se tomaron 5 mL para obtener 20 μ moles de complejo Ni(acac)₂

^c Teniendo el porcentaje de Ni soportado se calculó la cantidad arcilla intercalada con el complejo Ni(acac)₂ (Ac-M-N-MMT), que debía pesarse para obtener 20 μ moles de complejo.

IV.9.4. Caracterización de los homopolímeros y copolímeros sintetizados en fase homogénea y heterogénea

- a) Análisis con espectroscopía de infrarrojo con la transformada de Fourier (IRTF): Se tomó una pequeña porción de cada polímero con KBr, empleando un equipo Perkin-Elmer, modelo 1760-X. En el caso del polibutadieno se colocó una película del polímero
- b) Análisis con espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN ^1H y ^{13}C (solo polímeros sintetizados en fase homogénea)): Se disolvieron pequeñas cantidades del polímero en cloroformo deuterado (CDCl_3). Para analizar las muestras se empleó un equipo JOEL modelo 270 MHz.
- c) Análisis termogravimétrico (TGA): Se añadieron aproximadamente 20 mg del polímero en un mini crisol, sometiéndolo a un aumento de temperatura desde 25°C hasta 600°C a una velocidad de $20^\circ\text{C}/\text{min}$. Se utilizó un equipo Perkin Elmer, modelo TGA6
- d) Calorimetría diferencial de barrido (DSC): Se prepararon pastillas de 10 a 15mg de polímero, en una cápsula, para luego introducir las en un equipo calorímetro diferencial de barrido DSC Perkin-Elmer DSC7 donde también se encontraba una cápsula de referencia. Los termogramas obtenidos fueron bajo las siguientes condiciones: $T_{\text{inicial}}=25^\circ\text{C}$, velocidad de calentamiento $V_c= 10^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta $T_{\text{final}}= 180^\circ\text{C}$, se mantuvo por 10min a esa temperatura, luego se enfrió a $T= 25^\circ\text{C}$ a una velocidad de enfriamiento $V_e= 10^\circ\text{C}/\text{min}$.
- e) Difracción de Rayos X (DRX (solo polímeros sintetizados en fase heterogénea)): Del sólido se tomó una porción del polímero y se compactaron en un porta muestra, posteriormente se introdujo en el difractómetro. Se realizó este análisis

con la finalidad de saber si todas las arcillas (*N-MMT*, *PB*, *PMMA* y *Copolímero*) conservaron su cristalinidad y espaciado basal al compararse con la *Ca-MMT*. Se utilizó un difractómetro modelo: d8 Advance, Bruker AXS con lámpara de Cu ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$).

- f) Microscopía electrónica de transmisión (solo polímeros obtenidos en fase heterogénea): cada muestra (*PB*, *PMMA* y *Copolímero (BD:MMA)*) se incluyó en una resina epoxi, de manera que quedasen en suspensión; luego se hicieron cortes entre 50 nm-100 nm con una cuchilla de diamante; cada corte se colocó en una rendija, y luego se introdujeron en un microscopio electrónico de transmisión, modelo JOEL JEM-2100, que operaba con un voltaje acelerador de 250 kv y un filamento de lantano (LaB_6)

V. RESULTADOS Y DISCUSIONES

V.1. Estudio del ligando α -diimina: Diacetilbutil bis(2,4,6-trimetilfenil)imina

La cantidad de ligando obtenido fue de 2,8065g, lo que representa un rendimiento del 42% para la reacción de síntesis.

V.1.1. Análisis con espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (IRTF)

Todos estos análisis se realizaron tanto a los reactivos como al producto obtenido, con la finalidad de observar la aparición y/o desaparición de ciertas señales características, como fueron la señal correspondiente a la vibración del enlace C=O y señales de flexión y tensión -NH₂, las cuales desaparecieron para dar lugar a la señal correspondiente a la vibración de tensión del enlace C=N formado en la reacción. Esta desaparición y/o aparición se muestran en los siguientes espectros.

En la figura 16 se presenta el espectro infrarrojo de la 2,3- butanodiona, donde se observa la señal característica de la vibración de tensión del enlace C=O de una dicetona (1757,95 cm⁻¹). Esta señal se siguió para la caracterización del ligando α -diimina: Diacetilbutil bis(2,4,6-trimetilfenil) imina

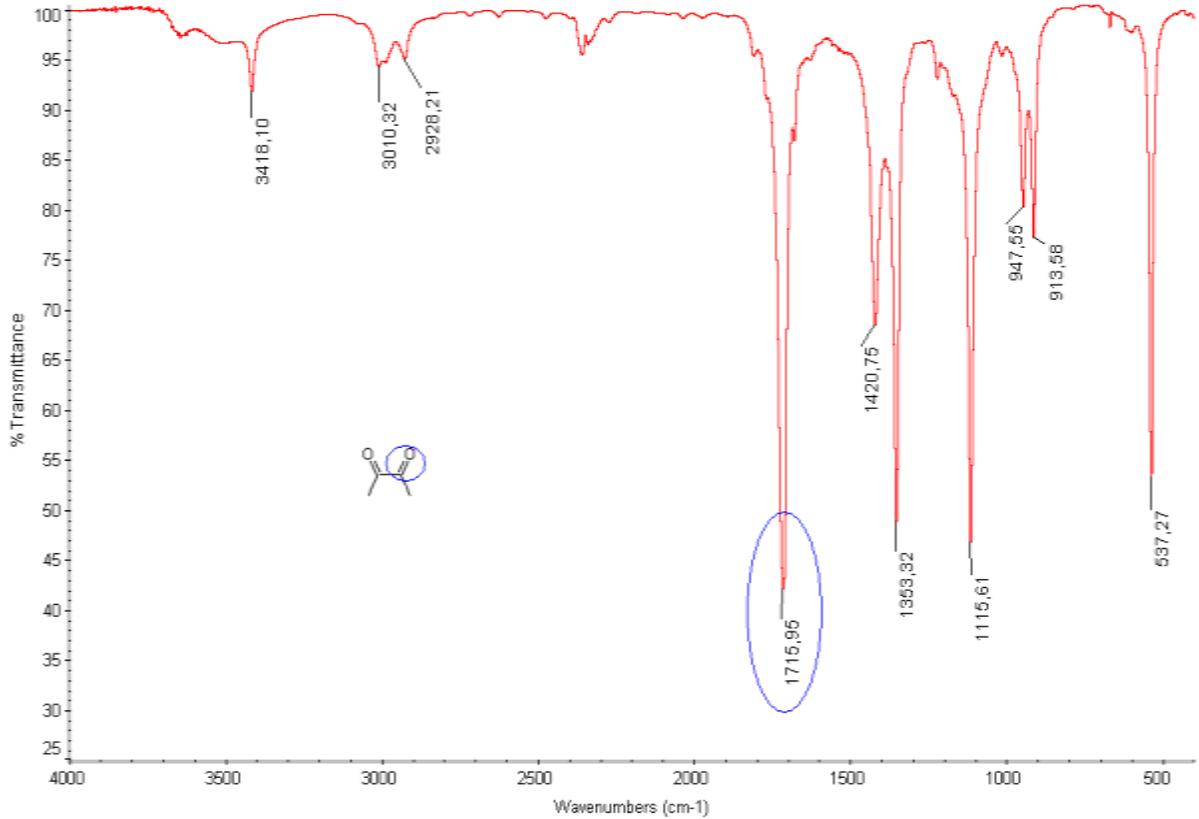


Figura 16. Espectro infrarrojo para la 2,3- butanodiona

En la figura 17 se muestra el espectro infrarrojo de la 2,4,6-trimetilanilina, donde se observan las señales correspondientes a las vibraciones de tensión -NH₂, encontradas en 3463,55 cm⁻¹ y 3378,65 cm⁻¹ y de flexión -NH₂, en 1626,61 y 1605,82 cm⁻¹. Estas últimas fueron las señales que se tomaron en cuenta para la caracterización del ligando α-diimina: Diacetilbutil bis(2,4,6-trimetilfenil) imina.

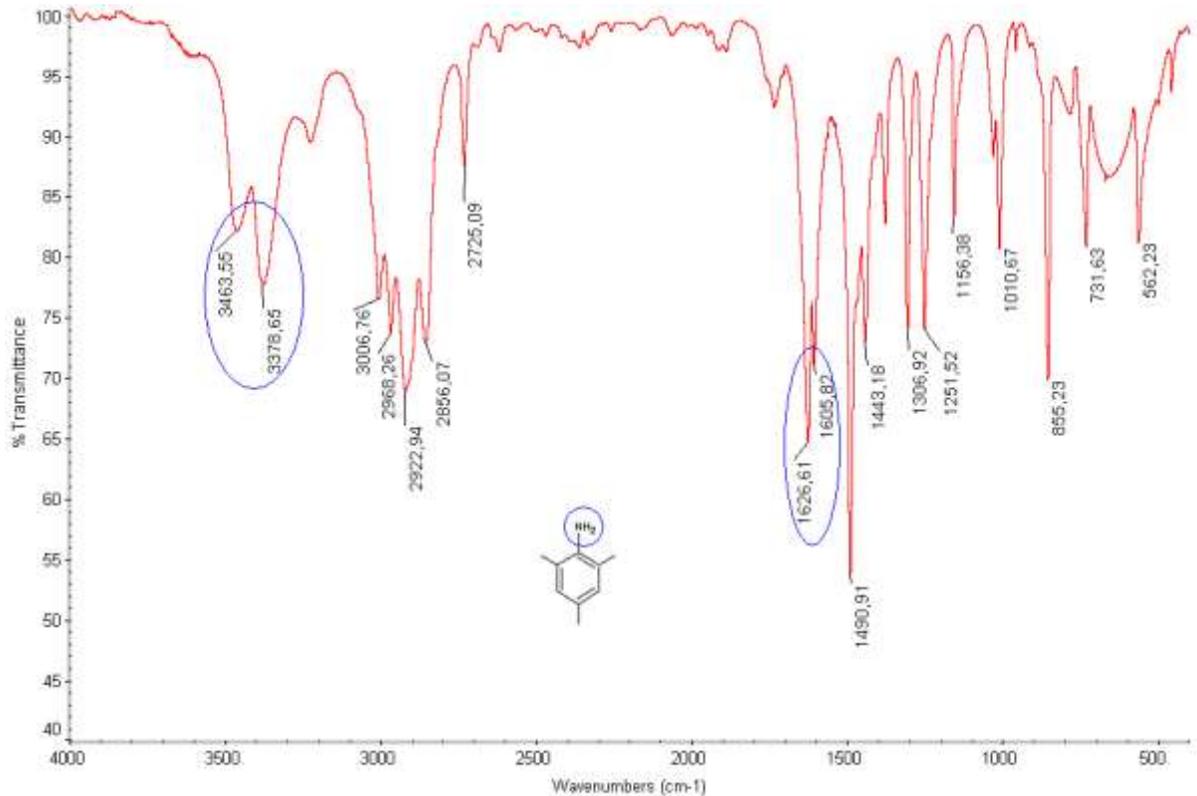


Figura 17. Espectro infrarrojo de la 2,4,6-trimetilanilina

En la figura figura 18, se presenta el espectro del ligando α - diimina, donde se observa la aparición de una señal en $1636,91 \text{ cm}^{-1}$ correspondiente a la vibración de tensión del enlace C=N formado en la reacción. Las señales presentes en el espectro del ligando α - diimina se muestran en la tabla 12.

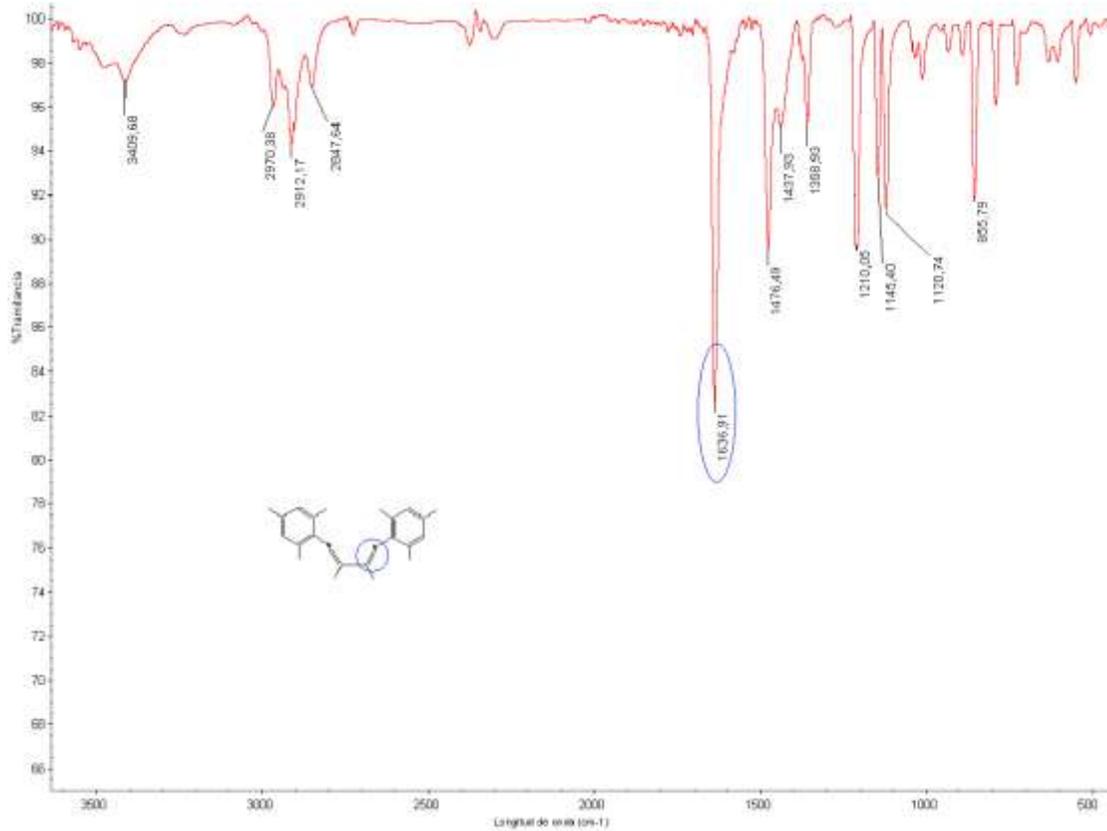


Figura 18. Espectro infrarrojo del ligando α - diimina.

Tabla 12. Bandas observadas en el espectro del ligando α - diimina

Vibración	Enlace	Intervalo reportado (cm^{-1})	Observación en espectro (cm^{-1})
Tensión	$\text{C}_{\text{Sp}^3}\text{-H}$	3000- 2800	2970,38 2912,17 y 2847,64
Tensión	$\text{C}=\text{N}$	1650- 1550	1636,91
Tensión	$\text{C}=\text{C}$ aromático	1600- 1475	1476,49
Flexión asimétrica	$\text{C}_{\text{Sp}^3}\text{-H}$	1470- 1430	1437,93
Tensión	C-N	1200- 1025	1145,40 y 1120,74

Así mismo, en la figura 19 se presentan los espectros infrarrojos del ligando α -diimina, la 2,3- butanodiona y la 2,4,6-trimetilanilina, en un acercamiento en la zona de 1600 y 2000 cm^{-1} , donde se observa mejor la aparición de la señal de la diimina y la desaparición de las señales de los reactivos en esta zona.

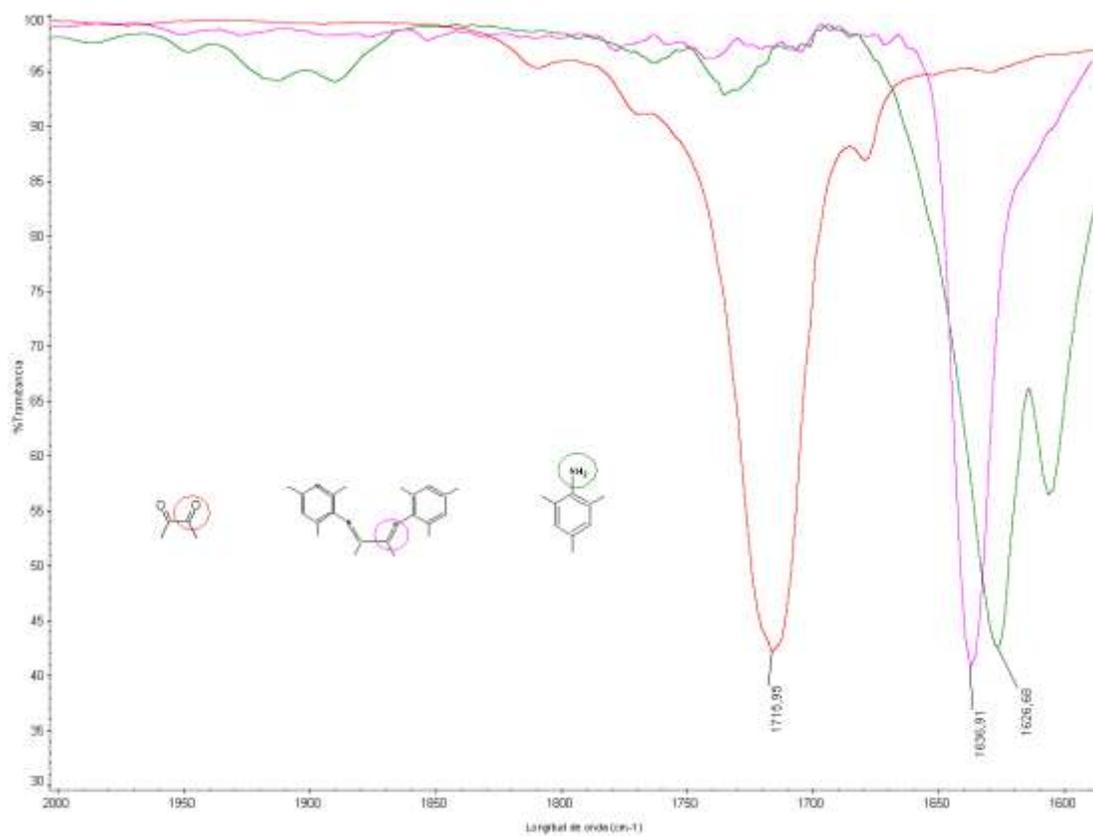


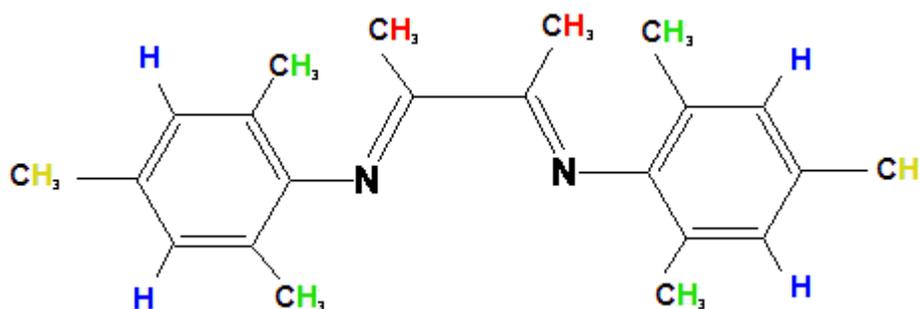
Figura 19. Espectro infrarrojo de los reactivos para la formación del ligando α - diimina y del ligando α - diimina formado

V.1.2. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de Protones (RMN ^1H)

Las señales características y desplazamientos observados, en el espectro RMN ^1H para el ligando α -diimina: Diacetilbutil bis(2,4,6-trimetilfenil)imina, se presentan en la tabla 13.

Tabla 13. Desplazamientos observados en el RMN ^1H del ligando α - diimina

Asignación	δ (ppm)	Integral	multiplicidad
-CH $_3$	1,97	12 H	s
-CH $_3$	2,26	6 H	m
-CH $_3$	2,55	6 H	s
-H	6,85	4 H	d,d



Molécula del ligando α - diimina en el análisis de RMN ^1H

Como se observa en la tabla anterior y en las figuras 61 y 62 de los anexos, se encuentra un singlete en 1,97 ppm, correspondiente a los protones de los metilos en posiciones *-orto* de los anillos aromáticos; un multiplete en 2,26 ppm, correspondiente a los protones de los metilos en las posiciones *-para* de los anillos aromáticos; un singlete en 2,55 ppm, correspondiente a los protones de los carbonos primarios que se encuentran unidos a los carbonos de las iminas, y por último un doblete de doblete en 6,85 ppm correspondiente a los protones aromáticos.

Se tiene que a pesar de haberse lavado el ligando varias veces con metanol frío, se encontraron restos de la 2,3-butanodiona en el ligando, ya que se observó un singlete poco intenso en 2,38 ppm, correspondiente a los protones de los carbonos primarios, que se encuentran unidos a los carbonos de los carbonilos.

V.2. Análisis del complejo α - diimina de Níquel con $\text{NiBr}_2(\text{DME})$

En la síntesis de este complejo se obtuvieron 1,2806g, los cuales representaban un rendimiento del 77%.

V.2.1. Análisis con espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (IRTF)

En la figura 20, se muestra el espectro del complejo α - diimina de níquel obtenido, donde puede observarse que algunas señales son muy similares a las mostradas en el espectro del ligando α - diimina (figura 18).

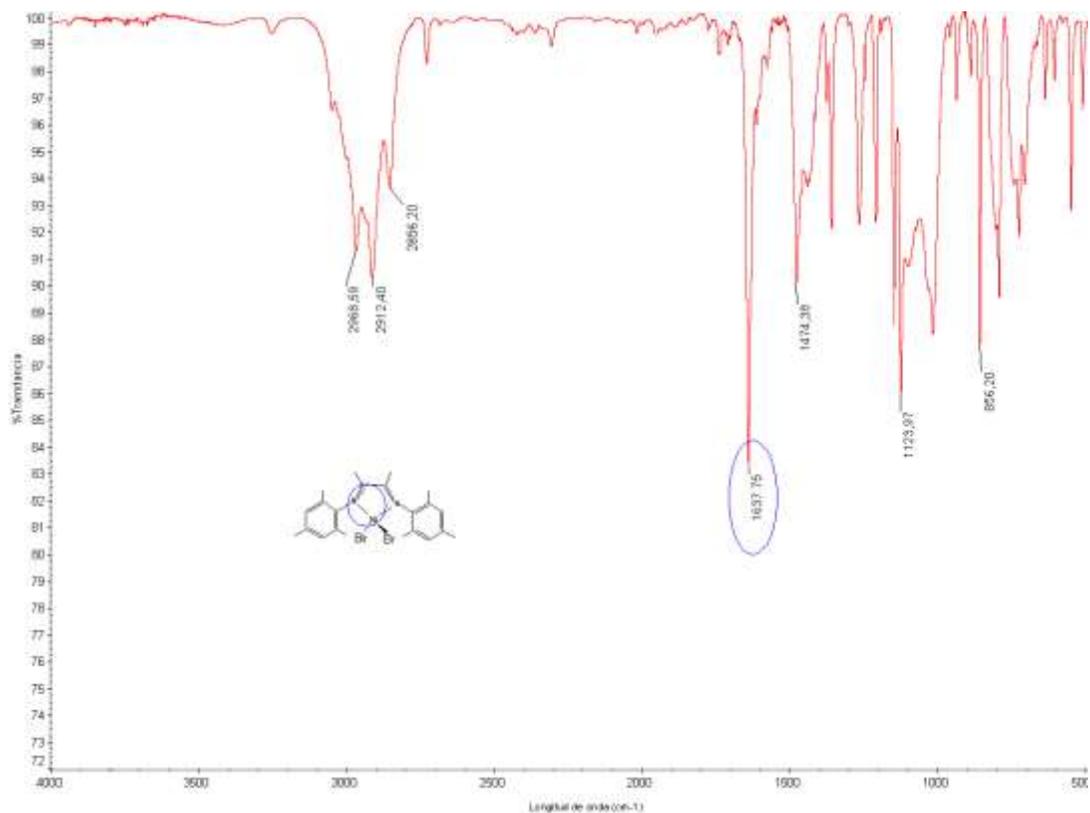


Figura 20. Espectro infrarrojo del complejo α - diimina de níquel

En la figura 21, se presenta un acercamiento en la zona de 1500 y 1700 cm^{-1} , tanto para el espectro del ligando α - diimina, como del complejo α - diimina de níquel.

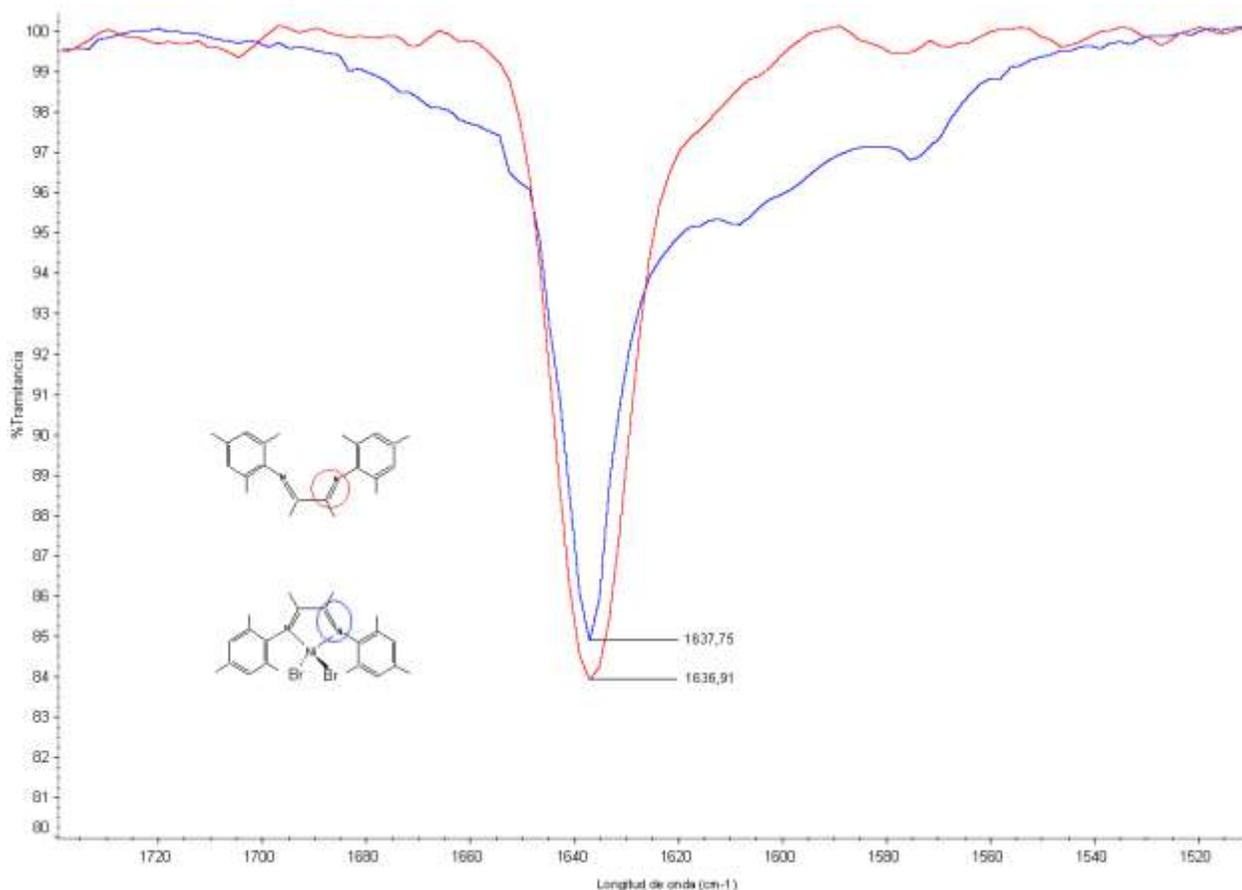


Figura 21. Espectro infrarrojo del ligando α - diimina y del complejo α - diimina de níquel

Se observa claramente un ensanchamiento en la banda del enlace C=N, del complejo α - diimina de níquel, debido a la interacción del níquel con los nitrógenos de las iminas. Como ambas bandas fueron muy similares, se realizó una deconvolución a la señal del complejo α - diimina de níquel.

La deconvolución, se refiere a operaciones matemáticas empleadas en restauración de señales para recuperar datos que se encuentran solapados³². En la figura 22, se muestra la deconvolución realizada al espectro infrarrojo del complejo α - diimina de níquel.

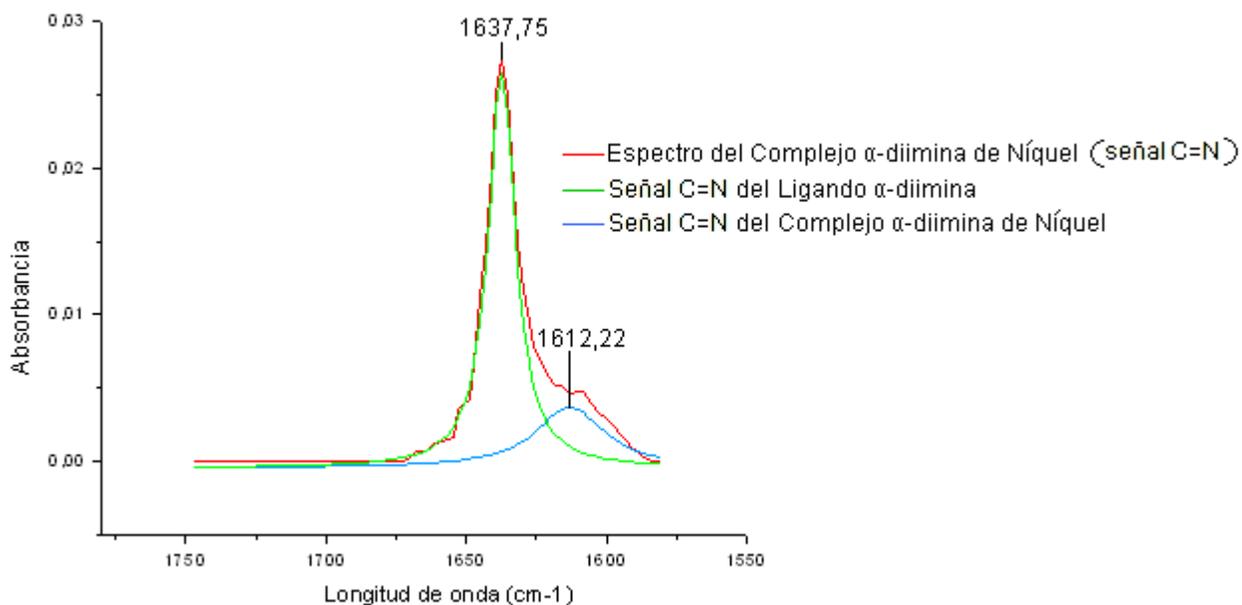


Figura 22. Deconvolución al espectro infrarrojo del complejo α- diimina de níquel

Se observan dos (2) señales, una correspondiente al pico en $1637,75 \text{ cm}^{-1}$ y una nueva señal en $1612,22 \text{ cm}^{-1}$. Esta última señal, se encontraba solapada en el espectro del complejo α- diimina de níquel, y es evidente que se trata de la señal correspondiente al complejo α- diimina de níquel formado, ya que la banda se encuentra a menor frecuencia, debido a la interacción del níquel con los nitrógenos de las iminas. Finalmente, se logró sintetizar el complejo α- diimina de níquel y el mismo se encontraba impuro con el ligando α-diimina.

V.3. Análisis de la arcilla intercalada con la sal de amina cuaternaria



Luego de realizarle el tratamiento a la arcilla Ca-MMT, con la sal de amina cuaternaria, se procedió a efectuarle los diferentes análisis de caracterización para su estudio.

V.3.1. Caracterización por Difracción de Rayos X

La figura 23 muestra los difractogramas obtenidos para las arcillas (*Ca-MMT*, y *N-MMT*), donde pueden observarse las intensidades de ambas.

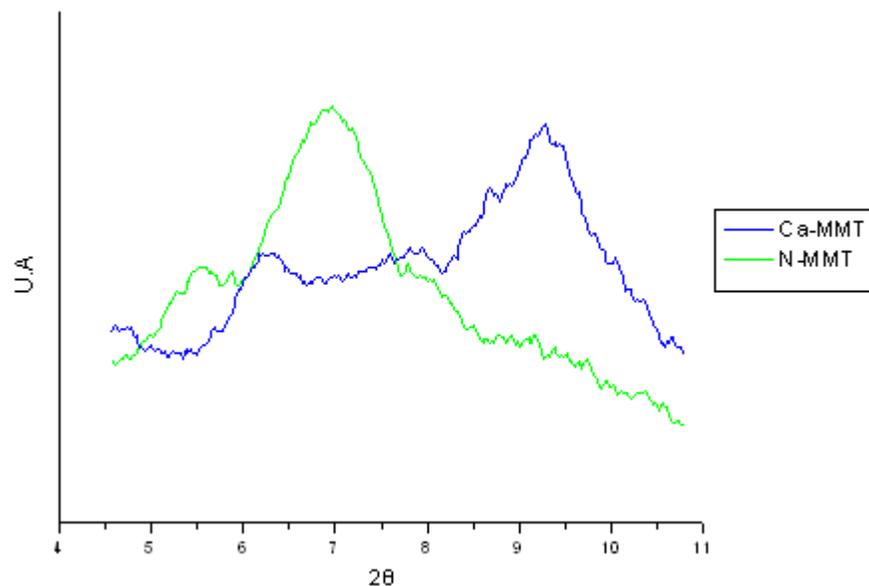


Figura 23. Rayos X de la *Ca-MMT* y *N-MMT*

Como se observa en el difractograma anterior, el ángulo de mayor intensidad para la arcilla funcionalizada (N-MMT) se encuentra a un ángulo menor que el correspondiente a la arcilla original (Ca-MMT), indicando el aumento del espacio

interlaminar; Asimismo se calcularon los espaciamentos “d” para ambas arcillas, empleando la ley de Bragg; Para la *Ca-MMT* se obtuvo un $d=14,3 \text{ \AA}$, mientras que para la *N-MMT* se obtuvo un $d=19,0 \text{ \AA}$ (cálculos en la Pág. 145); este incremento indica que hubo intercambio del catión calcio por el de la amina cuaternaria, y este último, al ser un catión mucho más grande, conlleva a que el espaciamento entre las láminas aumente, primordial objetivo para el posterior soporte de catalizadores dentro de la estructura laminar.

V.3.2. Caracterización por análisis termogravimétrico

Los resultados de la caracterización de las arcillas *Ca-MMT* y *N-MMT*, mediante la técnica de TGA se muestran en la figura 24.

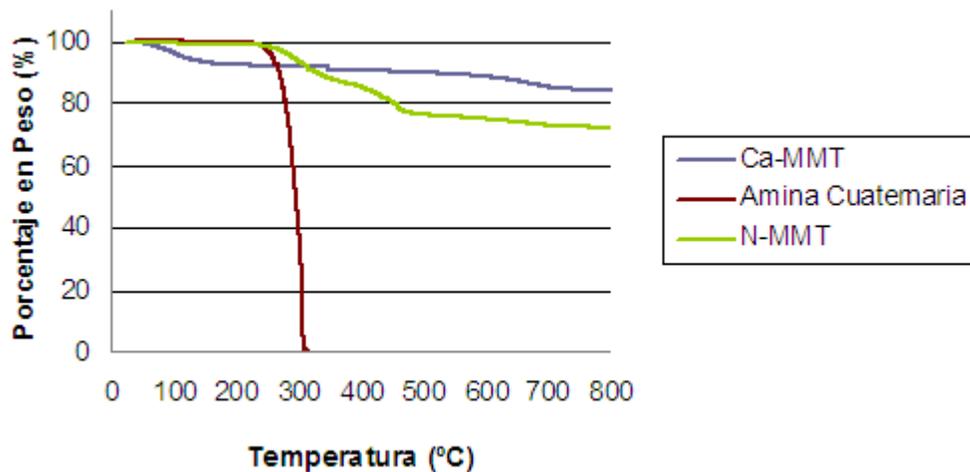


Figura 24. Análisis Termogravimétrico de la sal de amina cuaternaria, *Ca-MMT* y *N-MMT*

Como era de esperar, la arcilla intercalada presenta pérdida de masa diferente a la arcilla original; esta última muestra una pérdida de peso del 10%, a una temperatura entre 100 °C y 200 °C , lo cual puede atribuirse a agua adsorbida en el espacio

interlaminar de la arcilla. Por el contrario, la arcilla intercalada (N-MMT) no pierde peso, entre 100 °C -200 °C, pero presenta una pérdida de peso del 22,5 % a partir de 250 °C, correspondiente a la pérdida de sal de amina cuaternaria. Estos resultados evidencian la intercalación de la sal de amonio en la arcilla y a su vez, que la arcilla modificada (N-MMT) obtenida era hidrofóbica.

V.4. Análisis del tratamiento con MMAO y la intercalación de los complejos α - diimina de Níquel y Ni(acac)₂.

V.4.1. Caracterización por análisis termogravimétrico de la M-N-MMT

En la figura 25, se muestran los resultados obtenidos del análisis Termogravimétrico de las diferentes arcillas y de la amina cuaternaria.

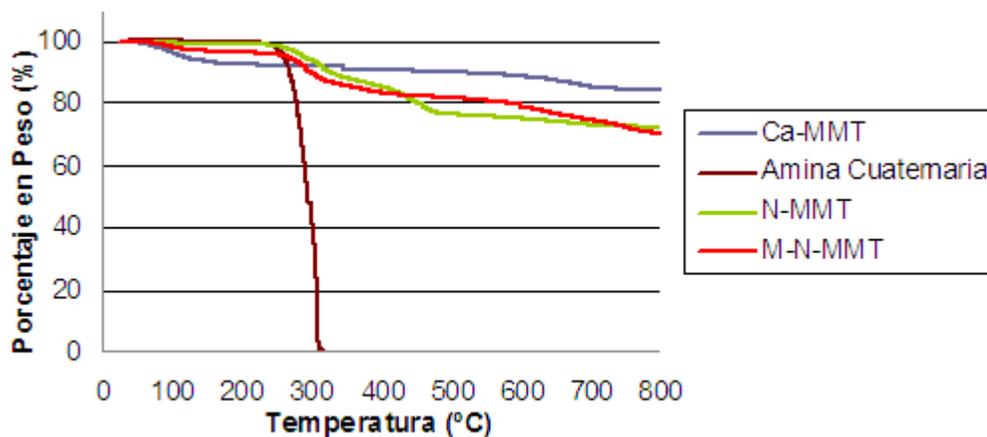


Figura 25. Análisis termogravimétrico de la sal de amina cuaternaria, Ca-MMT, N-MMT y M-N-MMT.

En la Arcilla M-N-MMT, puede observarse un comportamiento similar a la arcilla N-MMT, presentándose una pérdida de peso de más del 10%, a partir de 250 °C,

correspondiente a la amina cuaternaria presente en la arcilla; es importante acotar que esta arcilla (*M-N-MMT*), presentó menos pérdida de peso de amina cuaternaria, debido a que la arcilla tenía nuevas especies, como el MMAO, en su espacio interlaminar, y el mismo al intercalarse en la arcilla, posiblemente desplazó cationes de la amina cuaternaria.

V.4.2. Análisis cuantitativo de Níquel (Ni) y Silicio (Si), en las arcillas intercaladas

En la tabla 14 se muestran los porcentajes obtenidos de Níquel (Ni), Silicio (Si) y la relación Ni/Si, para las arcillas de interés, en el estudio de radiación ultrasónica para la intercalación de níquel en la arcilla *M-N-MMT*.

Tabla 14. Porcentajes de Ni y Si para las arcillas intercaladas con los complejos α -diimina de níquel y $Ni(acac)_2$

Arcilla	%Ni (p/p)	%Ni _{prom} (p/p)	% Si (p/p)	Ni/Si
α -M-N-MMT (1h)	0,78 \pm 0,02		20,2 \pm 0,3	0,037
α -M-N-MMT (2h)	0,75 \pm 0,02	0,765 \pm 0,03	19,8 \pm 0,3	0,038
Ac-M-N-MMT (1h)	0,69 \pm 0,01		18,1 \pm 0,8	0,038
Ac-M-N-MMT (2h)	0,72 \pm 0,01	0,705 \pm 0,01	20,1 \pm 0,3	0,036

Como se observa, la variación de la relación Ni/Si para las cuatro arcillas estudiadas, no fue muy significativa, lo cual nos indica que se intercaló aproximadamente la misma cantidad de complejo en cada una de ellas, independientemente del tiempo de radiación empleado (1 ó 2 horas). Es por ello que este resultado demuestra que, una (1) hora de radiación ultrasónica resulta suficiente para lograr la intercalación del complejo en la arcilla, evitando la destrucción de la misma.

Como las relaciones fueron muy similares para cada complejo, se mezclaron las arcillas (correspondiente a cada complejo), y se calculó un promedio de %Ni, para emplearlo en el proceso de polimerizaciones heterogéneas.

V.4.3. Análisis termogravimétrico de las arcillas intercaladas (α -*M-N-MMT* y *Ac-M-N-MMT*)

En la figura 26 se muestra el análisis termogravimétrico realizado a las arcillas *M-N-MMT*, α -*M-N-MMT*, así como a la amina cuaternaria y al complejo α -diimina de níquel.

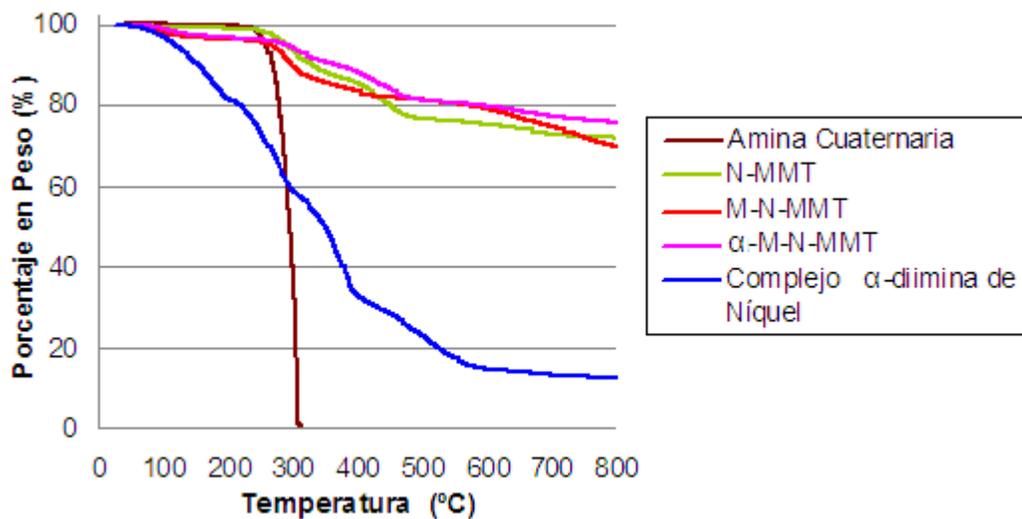


Figura 26. Termograma de la *N-MMT*, *M-N-MMT*, α -*M-N-MMT* y complejo α -diimina Ni.

Se observa que las curvas de ambas arcillas (*M-N-MMT* y α -*M-N-MMT*), son muy similares; observándose mejor la pérdida de peso al hacer un acercamiento hasta 400 °C (figura 27). Para la *M-N-MMT* se observa la pérdida de MMAO y para la α -*M-N-MMT* se observa la pérdida tanto del MMAO como del complejo α -diimina de níquel.

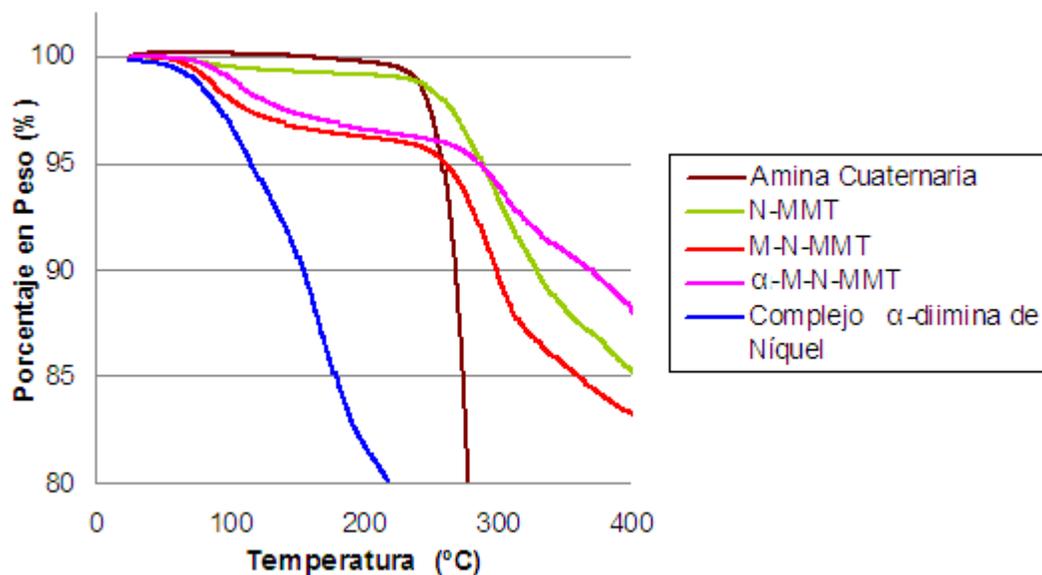


Figura 27. Termograma de la *N*-MMT, *M*-*N*-MMT, α -*M*-*N*-MMT y complejo α -diimina Ni. (Acercamiento hasta 400 °C)

Los resultados de la caracterización mediante TGA de las arcillas *N*-MMT, *M*-*N*-MMT, *Ac*-*M*-*N*-MMT, y del complejo Ni(acac)₂, se muestran en la figura 28.

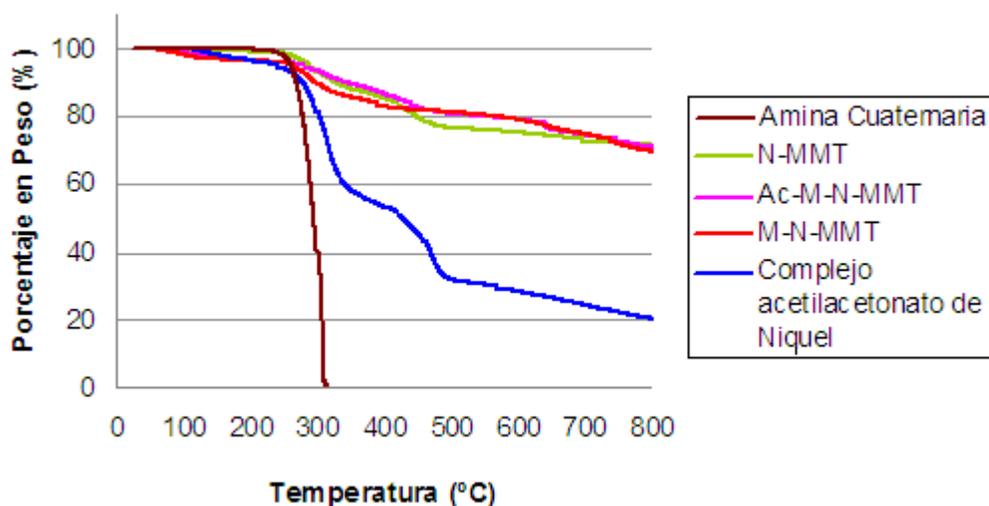


Figura 28. Termograma de la *N*-MMT, *M*-*N*-MMT, *Ac*-*M*-*N*-MMT y el complejo acetilacetonato de níquel

En este termograma se observa que la curva de la arcilla *Ac-M-N-MMT*, presenta un comportamiento similar a la *M-N-MMT*, sin embargo, la pérdida de peso de la misma (*Ac-M-N-MMT*), se debe a la presencia del complejo $\text{Ni}(\text{acac})_2$, el cual tiene pérdida de masa en este intervalo de temperatura (250 °C- 350 °C), es importante señalar, que la descomposición del complejo ocurre a la misma temperatura de la amina cuaternaria, por lo que la arcilla *Ac-M-N-MMT* está perdiendo a la vez complejo y amina a esa temperatura.

V.5. Polimerizaciones en fase homogéneas y en fase heterogéneas

V.5.1. Polimerización del 1,3-Butadieno

En la tabla 15 se muestran los resultados obtenidos para las polimerizaciones en fase homogénea y heterogénea, tanto con el catalizador α - diimina de níquel como con el catalizador $\text{Ni}(\text{acac})_2$

Tabla 15. Polibutadienos sintetizados en fase homogénea y heterogénea con el catalizador α - diimina de níquel y el catalizador $\text{Ni}(\text{acac})_2$

Fase	Catalizador	Relación Al/Ni	PB (g)	Actividad (g/(moles.h)) ^a
Homogénea	α - diimina de níquel	100/1	0,0146	30,4
Homogénea	α - diimina de níquel	500/1	1,0054	2094,6
Heterogénea	α - diimina de níquel	100/1	---	---
Heterogénea	α - diimina de níquel	500/1	0,5188	1080,8
Homogénea	$\text{Ni}(\text{acac})_2$	100/1	0,0878	182,9
Homogénea	$\text{Ni}(\text{acac})_2$	500/1	0,1686	351,2
Heterogénea	$\text{Ni}(\text{acac})_2$	100/1	0,6386	1330,4
Heterogénea	$\text{Ni}(\text{acac})_2$	500/1	0,7777	1620,2

^a La actividad del catalizador se calcula por medio de la fórmula:

$$\text{(Gramos de polímero)/(moles de catalizador . Tiempo de reacción)}$$

Como se observa, para los polibutadienos sintetizados con el catalizador α - diimina de níquel, las actividades variaron mucho entre sí, observándose que al aumentar la relación Al/Ni la actividad aumenta en la reacción en fase homogénea, mientras que en fase heterogénea no se observa un aumento significativo. Con respecto al catalizador $\text{Ni}(\text{acac})_2$, las actividades también aumentaron al incrementar la relación Al/Ni, sin embargo el catalizador resulto ser mas activo en fase heterogénea que en fase heterogenea. Este resultado es bastante interesante, ya que las actividades del catalizador $\text{Ni}(\text{acac})_2$ soportado en arcilla montmorillonita, para la síntesis de nanocompositos, no habían sido estudiadas anteriormente.

Ambos catalizadores, presentaron mayor actividad catalítica para la relación Al/Ni 500/1, lo cual indica que es necesario añadir mayor cantidad de co-catalizador (MMAO), para obtener mejores resultados en la homopolimerización del butadieno.

Con respecto a los polibutadienos obtenidos en fase heterogénea, es importante acotar que todos fueron aceitosos, indicando un polibutadieno de bajo peso molecular; atribuido probablemente a factores de difusión del monómero a los sitios activos. De igual manera, estos aceites resultaron inmiscibles en la fase acuosa donde se encontraba la arcilla (figura 29).

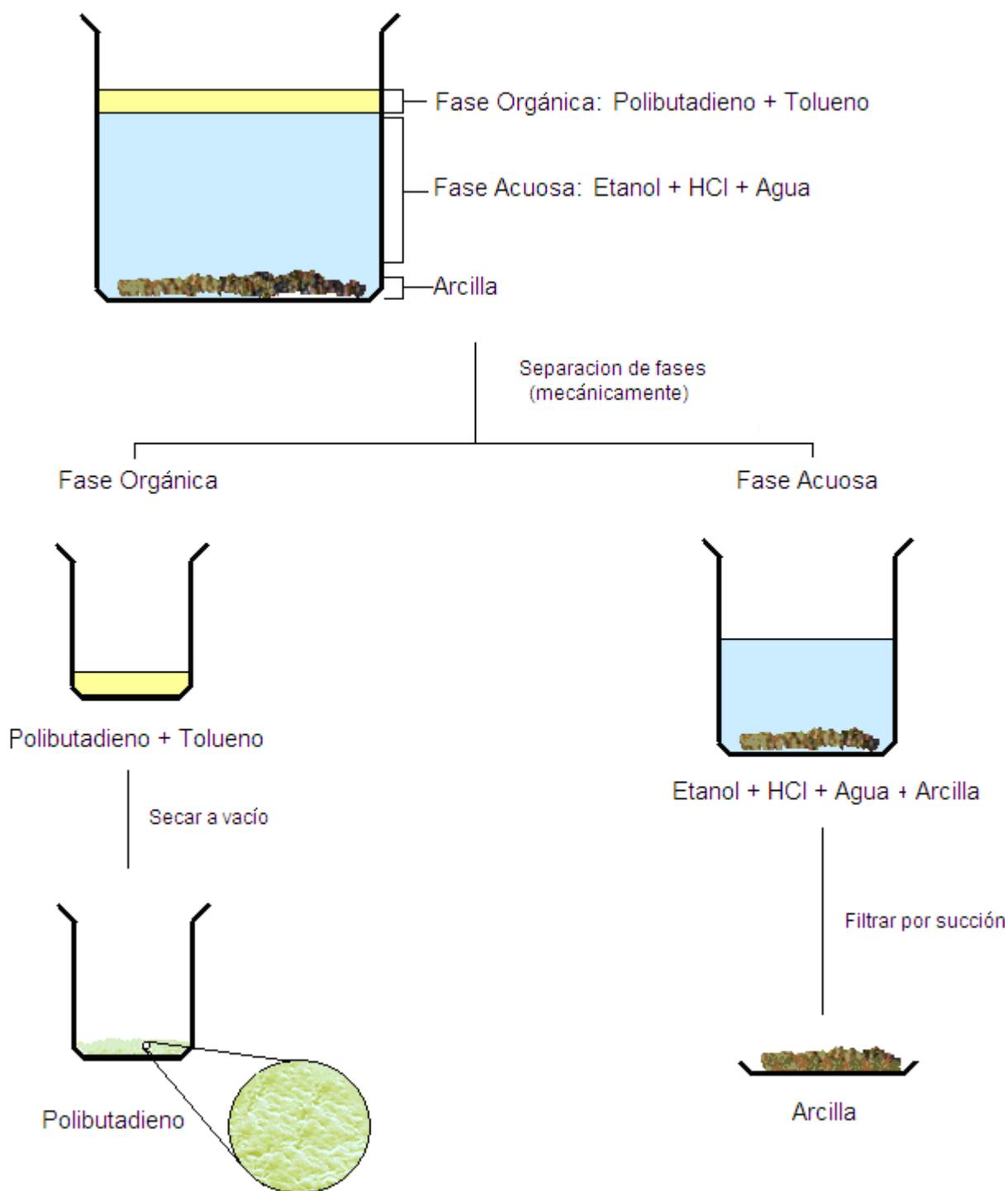


Figura 29. Proceso de precipitación y separación de los PB sintetizados en fase heterogénea.

V.5.1.1. Análisis con espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier

En la figura 30 se muestra el espectro del polibutadieno sintetizados en fase homogénea y heterogénea con el catalizador α - diimina de níquel.

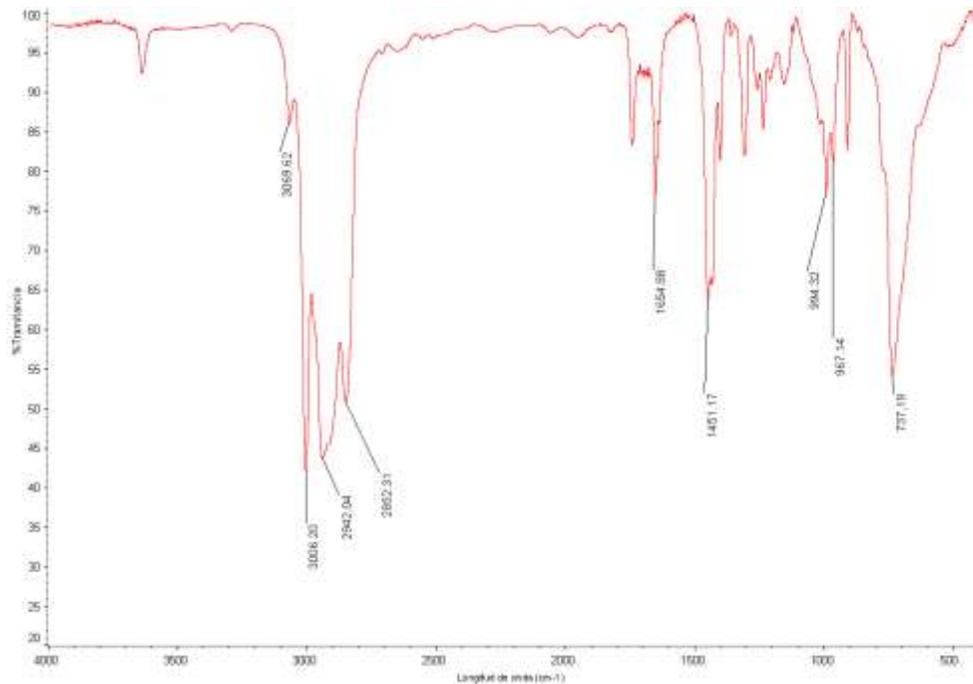


Figura 30. Muestra de un espectro infrarrojo realizado al PB sintetizado con el catalizador α - diimina de níquel.

En la figura 31, se muestra el espectro del polibutadieno sintetizado en fase homogénea y heterogénea con el catalizador $\text{Ni}(\text{acac})_2$.

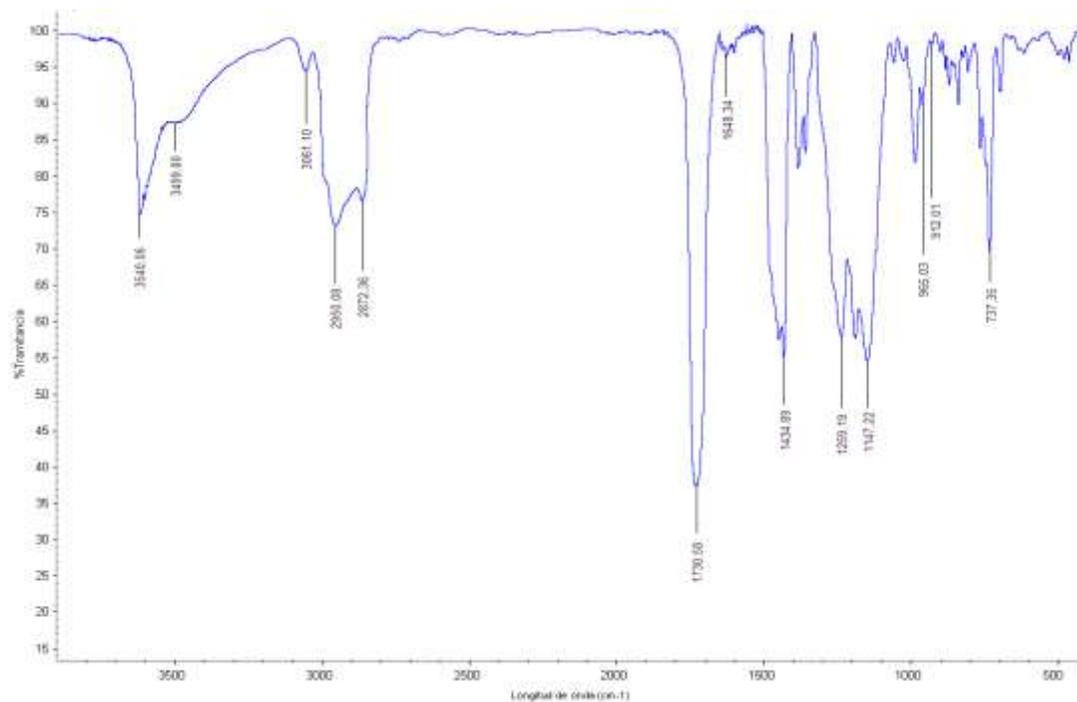


Figura 31. Muestra de un espectro infrarrojo realizados al PB sintetizado con el catalizador $\text{Ni}(\text{acac})_2$.

Las señales observadas para los polibutadienos sintetizados con ambos catalizadores, en ambas fases se encuentran en la tabla 16.

Tabla 16. Bandas observadas en los espectros infrarrojos de los PB obtenidos con ambos catalizadores en fase homogénea y heterogénea.

Vibración	Enlace	Intervalo reportado (cm^{-1})	Rangos observados en los Espectros (cm^{-1})	
			PB sintetizados en fase homogénea	PB sintetizados en fase heterogénea
Tensión	=CH ₂	3080- 3000	3071- 3064	3061- 3058
Tensión	-CH ₃	3000- 2800	3006- 2852	2962- 2866
Tensión	C=C (trans)	1680- 1660	No apreciable	No apreciable
Tensión	C=C (cis)	1660- 1620	1656 - 1629	1651- 1632
Flexión	C=C (vinilo)	1660- 1620	1656- 1629	1651- 1632
Flexión	-CH ₃	1470- 1450	1470 - 1451	1468- 1448
Flexión fuera del plano	CH ₂ =C-H (vinilo)	910	912- 908	910- 908
Flexión fuera del plano	=C-H (trans)	965	967- 965	966- 965
Flexión fuera del plano	=C-H (cis)	735- 675	740- 733	737- 736

Las señales observadas para los PB sintetizados en fase homogénea (con ambos catalizadores), se encuentran en el rango de las señales reportadas en la literatura para este polímero^{33,34}. Así mismo, se observaron señales no correspondientes, en aquellos PB sintetizados con el catalizador Ni(acac)₂Ⓢ (en ambas fases), y en uno de los PB sintetizados con el catalizador α - diimina de níquel. Estas señales fueron, la vibración de tensión del enlace C=O entre 1738 cm^{-1} - 1730 cm^{-1} y la vibración de flexión simétrica y asimétrica del enlace C-O entre 1260 cm^{-1} - 1140 cm^{-1} . La aparición de estas señales en los PB sintetizados, se debe a la posible oxidación de uno o más dobles enlaces existentes en polibutadieno.

Cada molécula de polibutadieno contiene una cierta proporción de tres isómeros distintos, denominados *cis*, *trans* y *vinilo*, los cuales dependen del tipo de inserción (1,4 y/o 1,2), de las condiciones de reacción, pero sobre todo del tipo de catalizador utilizado.³⁵ Los porcentajes de las microestructuras presentes en los polibutadienos sintetizados, se muestran en la tabla 17.

Tabla 17. Porcentaje de los isómeros (*cis*, *trans* y *vinilo*) presentes en los polibutadienos sintetizados, por la técnica de IRTF.

Polibutadieno	Catalizador	Relación (Al/Ni)	Microestructura del polibutadieno (% _{rel}) ^a		
			<i>cis</i> - 1,4	<i>trans</i> - 1,4	<i>vinilo</i> - 1,2
Homogéneo	α- diimina de níquel	100/1	85,2	4,5	10,3
Homogéneo	α- diimina de níquel	500/1	97,7	2,3	---
Heterogéneo	α- diimina de níquel	100/1	---	---	---
Heterogéneo	α- diimina de níquel	500/1	50,9	31,2	17,9
Homogéneo	Ni(acac) ₂ ⊙	100/1	99,4	0,6	---
Homogéneo	Ni(acac) ₂ ⊙	500/1	70,5	0,08	29,4
Heterogéneo	Ni(acac) ₂ ⊙	100/1	76,8	16,5	7,1
Heterogéneo	Ni(acac) ₂ ⊙	500/1	99,5	0,5	---

^a Calculado con el área proporcionada por los espectros infrarrojos (IRFT)

Como se observa en la tabla anterior, todos los polibutadienos sintetizados (con ambos catalizadores de níquel), presentaron mayor inserción del tipo *cis*-1,4, con presencia de la inserción *trans*-1,4 y poca (o ninguna en varios casos), de la inserción 1,2 (*vinilo*). Esto nos evidencia la gran estereoselectividad de los sistemas catalíticos utilizados.

V.5.1.2. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de Protones (RMN ^1H)

A continuación se presentan dos (2) espectros RMN ^1H de los PB sintetizados con ambos catalizadores

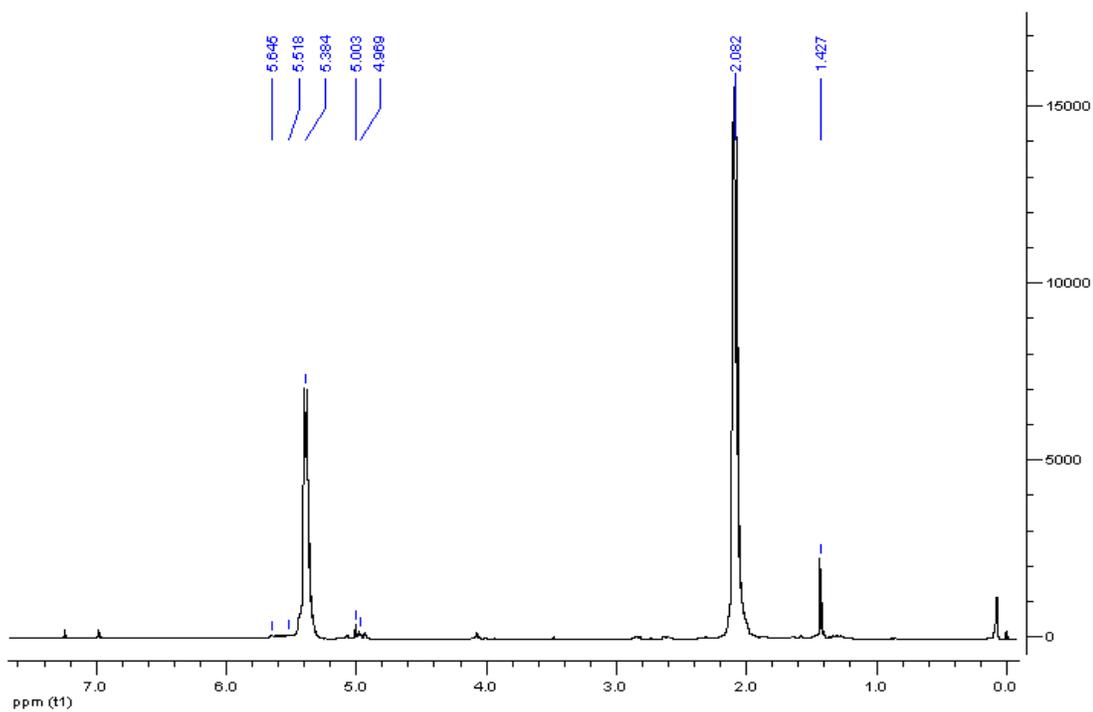


Figura 32. RMN ^1H para el α -PB 500

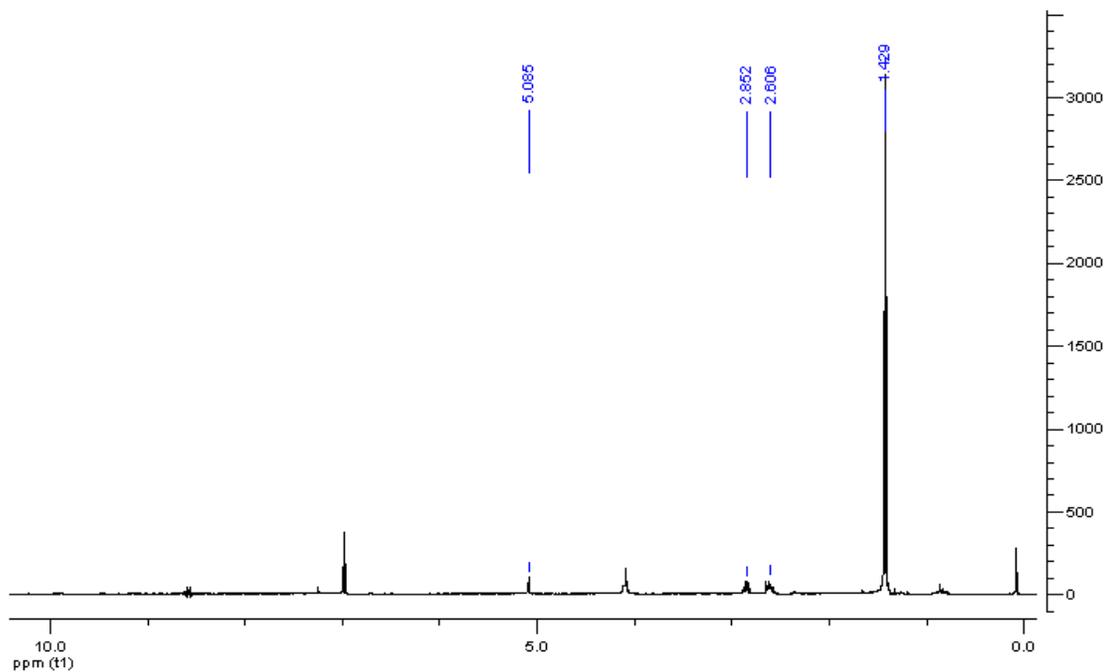
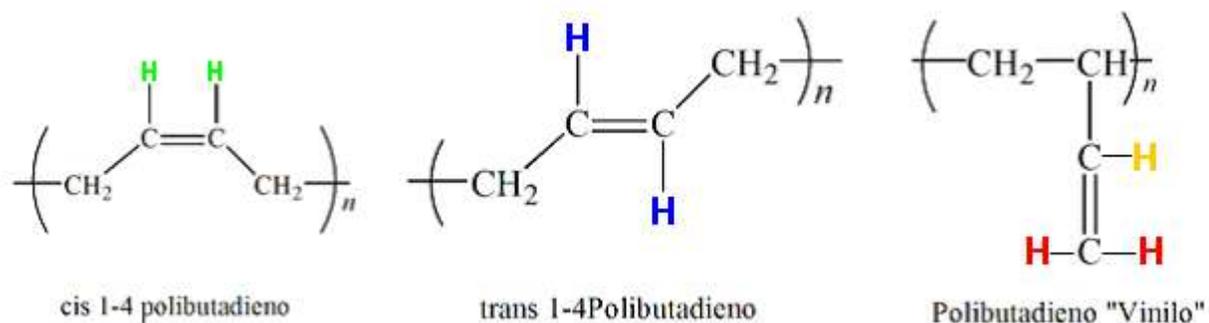


Figura 33. RMN ^1H para el Ac-PB 500

Las señales características y desplazamientos observados, en los espectros RMN ^1H para los polibutadienos sintetizados, se presentan en la tabla 18.

Tabla 18. Desplazamientos observados en los RMN¹H de los PB sintetizados con ambos catalizadores

Asignación	Desplazamiento δ (ppm)					Multiplicidad				
	α -PB 500	α -PB 100	Ac-PB 500	Ac-PB 100	Ac-PB 500 (Heterog)	α -PB 500	α -PB 100	Ac-PB 500	Ac- PB 100	Ac-PB 500 (Heterog)
-CH ₂ vinílicos	1,42	1,43	1,42	1,68	1,42	s	s	s	s	s
(-CH ₂ -) <i>cis</i> =			2,59/	2,86/		s	s	dt	dt	s
(-CH ₂ -) <i>trans</i>	2,08	2,10	2,83	3,10	2,08					
-CH = -CH <i>cis</i> = <i>trans</i>	5,38	5,40	--	5,34	5,38	s	s	--	s	s
-CH ₂	4,96	4,98	5,07	--	4,94	s	s	s	--	s
-CH	5,64	5,66	--	--	--	s	s	--	--	s



Microestructuras posibles del polibutadieno en el análisis de RMN¹H.

Como se observa en la tabla anterior, los cinco PB presentaron diferentes desplazamientos en los protones, por lo que fue necesario analizar cada PB por separado (figuras 32, 33 y figuras 63, 64, 65 y 66 de los anexos).

En los PB sintetizados con el catalizador α -diimina de níquel y Ac-PB sintetizado en fase heterogénea, se observa un singlete poco intenso entre 1,43 ppm - 1,42 ppm, correspondiente a los -CH₂ de las unidades vinílicas en el polímero, y un singlete

intenso en 2,10 ppm- 2,08 ppm, correspondiente a los $-\text{CH}_2-$ (cis + trans), presentes en la cadena del polibutadieno; con respecto a los protones olefínicos, en ambos PB se encontraron desplazamientos para los tres tipos de inserciones, observándose para los protones (cis + trans), un singlete intenso en 5,40 ppm- 5,38 ppm; Mientras que para los protones de las unidades vinílicas (inserción 1,2), se observaron dos multipletes poco intensos, en 4,98 ppm- 4,96 ppm ($=\text{CH}_2$) y en 5,66 ppm- 5,64 ppm ($-\text{CH}=\text{}$). Todas estas señales correspondieron a las reportadas por Schneider, B., y colaboradores.³⁶, para el análisis del polibutadieno por RMN¹H.

Para los PB sintetizados con el catalizador $\text{Ni}(\text{acac})_2$ se observa un singlete intenso en 1,68 ppm - 1,42 ppm, correspondiente a los $-\text{CH}_2-$ de las unidades vinílicas en el polímero y un doblete de triplete (dt), correspondiente a los $-\text{CH}_2-$ (cis + trans), presentes en la cadena del polibutadieno; con respecto a los protones olefínicos, para el Ac-PB 500 solo se observó un singlete poco intenso, en 5,07 ppm correspondiente a los protones de las unidades vinílicas (inserción 1,2); mientras que para el Ac-PB 100, solo se observó un singlete poco intenso en 5,34 ppm, el cual corresponde a los protones (cis + trans) de la inserción 1,4. En estos dos espectros se observó, un singlete en 4,07 ppm y un doblete de triplete en 3,10 ppm- 2,59 ppm; siendo estas nuevas señales correspondientes a la oxidación de los polibutadienos.

Mediante las integrales obtenidas por cada espectro de RMN¹H, se muestra en la tabla 19, el porcentaje de inserción 1,4 e inserción 1,2 presentes en cada polibutadieno.

Tabla 19. Contenido de *inserción 1,4* e *inserción 1,2* en los RMN¹H de los PB, obtenidos por ambos catalizadores.

Asignación	Integral (%) ^a				
	α -PB 500	α -PB 100	Ac-PB 500	Ac-PB 100	Ac-PB 500 (Heterogéneo)
<i>Inserción- 1,4</i> (<i>cis + trans</i>)	95,0	95,2	--	--	99,5
<i>Inserción 1,2</i> (<i>unidades vinílicas</i>)	5,0	4,8	--	--	0,5

^a determinado por los espectros de RMN¹H

Como se observa en la tabla anterior, tres (3) de los PB analizados por RMN¹H, presentaron mayor porcentaje de inserción 1,4 (*cis+trans*) con respecto a la inserción 1,2; para los otros dos (2) PB, no fue posible determinar los porcentajes de inserción 1,4 y 1,2, debido a lo oxidado que estos se encontraban. Así mismo con estas integrales se calculó la relación de inserción 1,4 con respecto a la inserción 1,2, resultando 100 a 1.

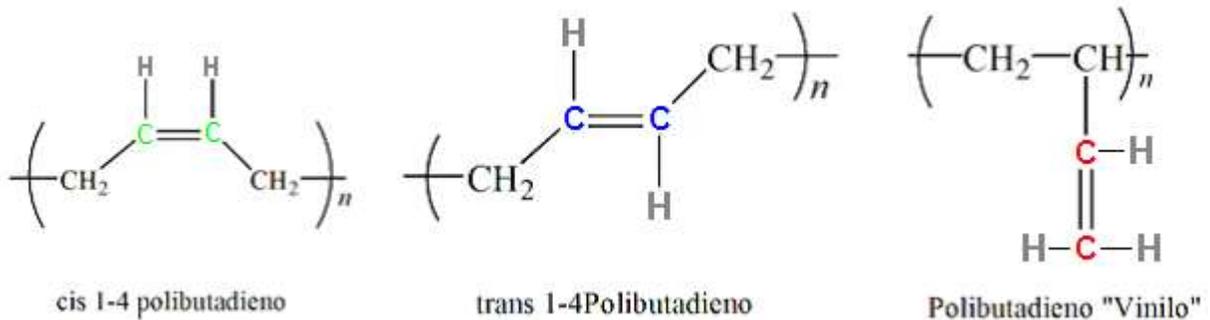
Es importante señalar que los resultados obtenidos por RMN¹H solo pueden indicar, la relación de la inserción 1,4 con respecto a la inserción 1,2; es por ello que para poder determinar el porcentaje de cada una de las microestructuras posibles (*cis-1,4*, *trans-1,4* y *1,2* (unidades vinílicas)), el estudio debe completarse con RMN¹³C.

V.5.1.3. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de Carbono (RMN ^{13}C)

Las señales características y desplazamientos observados, en el espectro RMN ^{13}C para el Polibutadieno (figura 67 de los anexos), se presentan en la tabla 20.

Tabla 20. Desplazamiento observado en el RMN ^{13}C del PB

Asignación	Desplazamiento δ (ppm)	Integral
<i>cis</i> - 1,4 (C=C)	27,52	91,7
<i>trans</i> - 1,4 (C=C)	32,81	4,6
1,2 (C=C)	114,58 142,64	3,7



Microestructuras posibles del polibutadieno en el análisis de RMN ^{13}C .

En la tabla anterior se observan los desplazamientos de los tres tipos de inserción posible para el polibutadieno; Se observa un singlete intenso en 27,52 ppm correspondiente a los carbonos de la inserción *cis*-1,4, un singlete poco intenso en 32,81 ppm, correspondiente a los carbonos de la inserción *trans*-1,4 y por último dos

singletes poco intensos en 114,58 ppm y 142,64 ppm, correspondientes a los carbonos de la inserción 1,2. Todas estas señales correspondieron a las reportadas por Appukuttan, V., y colaboradores.³⁷, en el análisis del polibutadieno por RMN¹³C.

Mediante las integrales se obtuvo, un 91,7%, de inserción *cis*-1,4, seguida por 4,6% de inserción *trans*-1,4, y por último un 3,7% de inserción 1,2.

En definitiva se tiene que todos los PB sintetizados con ambos catalizadores de níquel, presentaron más del 96% de la inserción 1,4 (*cis* + *trans*), con poca presencia de la inserción 1,2 (menos del 4%), tal y como se observó en los resultados obtenidos por espectroscopia de infrarrojo. Ambos resultados coinciden, con los encontrados por los investigadores de Nexant Chemsystem³⁸, donde indican que los polibutadienos sintetizados con catalizadores basados en níquel, presentan en general, una inserción mayoritariamente 1,4 (*cis* 96% y *trans* 3%).

V.5.1.4. Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido

A los polibutadienos sintetizados en fase homogénea y heterogénea, se les realizó análisis termogravimétrico TGA y calorimetría diferencial de barrido DSC con el fin de observar que diferencias presentaban en la estabilidad térmica.

Así mismo, en vista de que en la fase heterogénea, el polibutadieno y la arcilla quedaban por separado en el momento de la precipitación, se mezclaron ambos (polibutadieno+arcilla) por método del solvente; es decir se disolvió el polímero en cloroformo y se agregó la arcilla, colocándose en agitación el sistema para que el polímero pudiera introducirse entre las láminas de la arcilla; posteriormente se evaporó el solvente hasta obtener una muestra sólida, la cual se analizó térmicamente, con el fin

de comparar, si al cargar el polibutadieno con arcilla, éste tendría alguna variación en sus propiedades térmicas, con respecto al polibutadieno obtenido en fase homogénea.

El termograma que se observa en la figura 34 y en la figura 72 de los anexos se muestra el TGA del polibutadieno sintetizado por ambos catalizadores en fase homogénea, heterogénea y al polibutadieno+arcilla obtenido por el método del solvente.

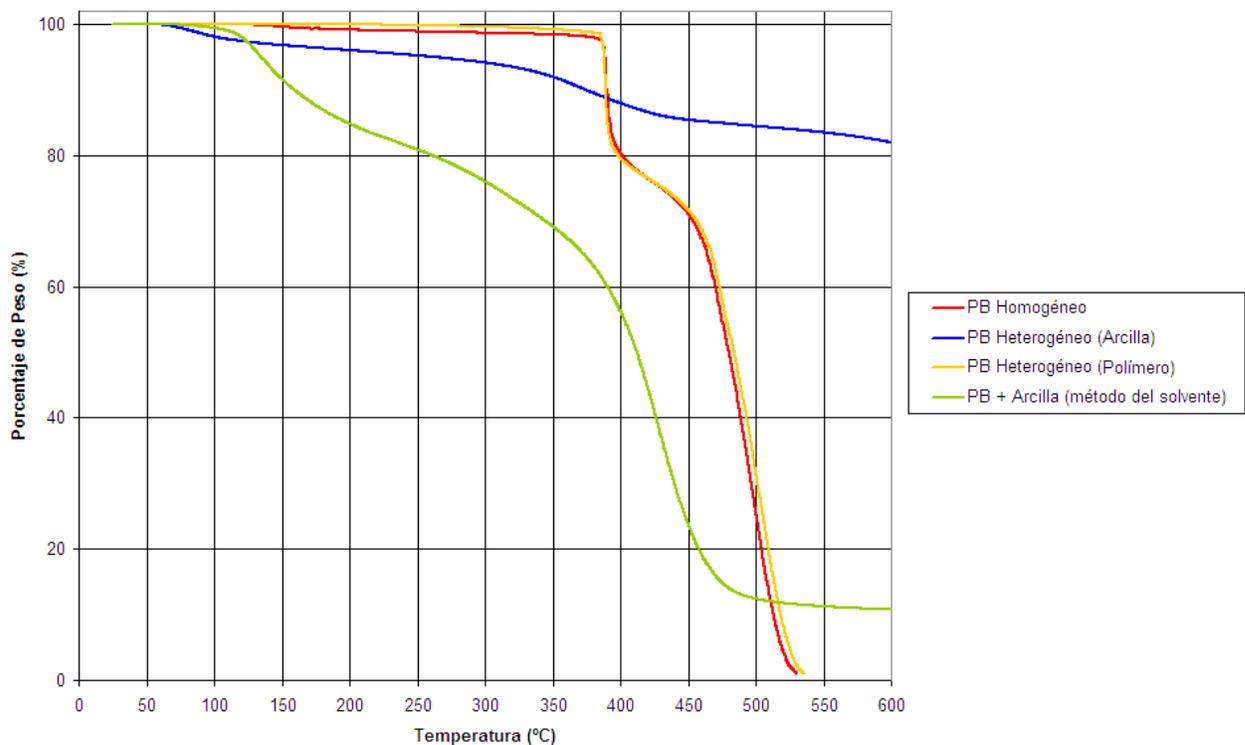


Figura 34. Muestra de los termogramas del polibutadieno en ambas fases.

En el análisis termogravimétrico, se observó que la descomposición para los polibutadienos sintetizados en fase homogénea empezaba a partir de 380 °C, siendo una descomposición rápida y completa; mientras que para los polibutadienos sintetizados en fase heterogénea, se analizó el comportamiento térmico, tanto de la arcilla como del polímero (obtenidos en fase heterogénea), observándose para la

primera una pérdida del 20% en peso, desde 50 °C hasta 600 °C, evidenciando el poco contenido de polibutadieno en la arcilla; por otra parte se analizó el PB sintetizado en fase heterogénea, observándose una pérdida de peso de más del 98% a partir de 380 °C hasta 540 °C, siendo una descomposición rápida y muy parecida a la de los PB en fase homogénea.

En el polibutadieno+arcilla, obtenido por el método del solvente, se observa que desde el inicio del análisis empieza a perder peso; sin embargo a partir de 350 °C se observa una mayor pendiente de pérdida de peso hasta los 500 °C, donde permanece constante debido al peso remanente de arcilla.

En las figuras 35 y 36, se presentan los análisis de DSC realizados a los polibutadienos, en fase homogénea, heterogénea y al polibutadieno+arcilla (método del solvente).

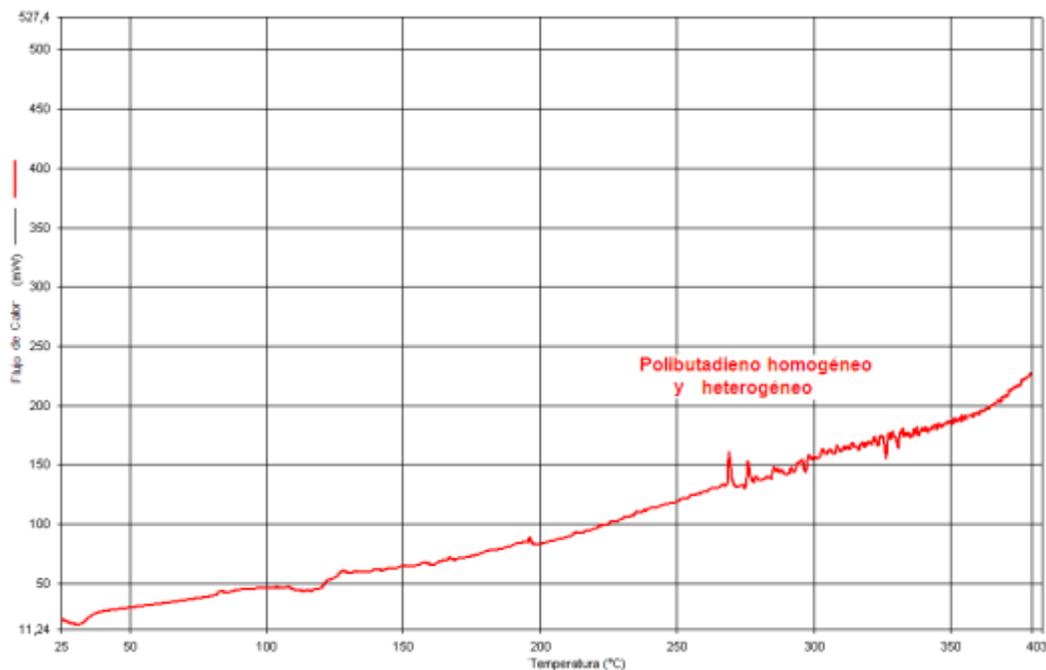


Figura 35. DSC para el Polibutadieno sintetizado en fase homogénea y heterogénea.

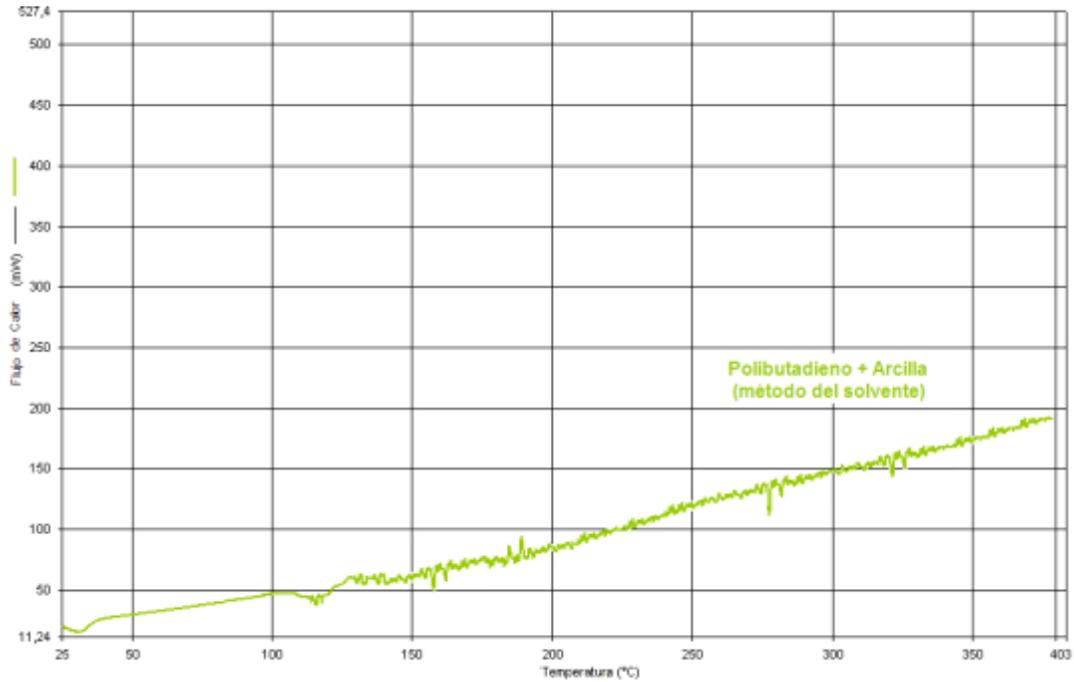


Figure 36. DSC para el polibutadieno+arcilla (método del solvente)

Como se observa en el termograma de los polibutadienos sintetizados en fase homogénea y heterogénea (figura 35), a partir de los 275 °C, se observa la descomposición del polibutadieno en todo ese rango de temperatura; mientras que para el termograma del polibutadieno+arcilla (método del solvente) en la figura 36, este comportamiento se observa a partir de los 100 °C, indicando también la descomposición del material; Ambos resultados térmicos confirman lo observado en el análisis termogravimétrico para cada polibutadieno.

V.5.1.3. Difracción de Rayos X

La figura 37 muestra los difractogramas obtenidos para las arcillas *Ca-MMT*, *N-MMT* y *PB*; así mismo en la tabla 21 se muestran los espaciamientos “d” para cada arcilla.

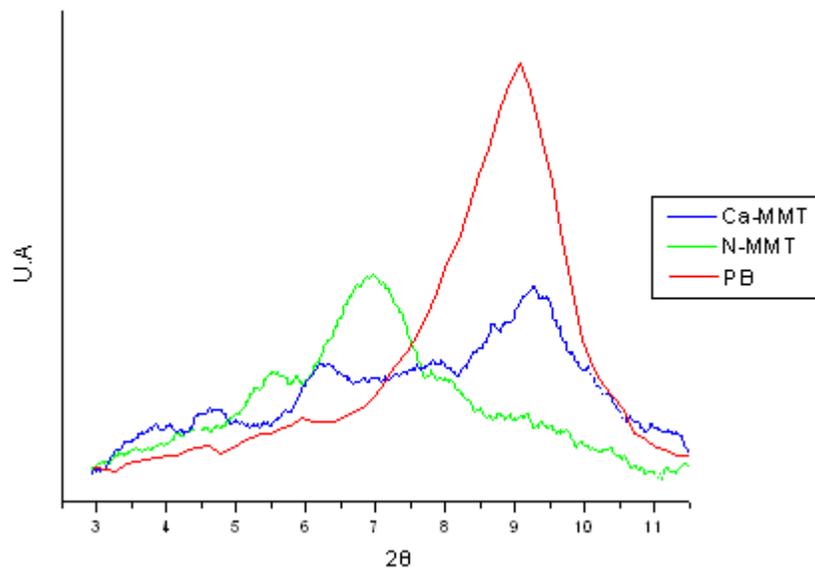


Figura 37. Rayos X de la *Ca-MMT*, *N-MMT* y *PB*

Tabla 21. Espaciamento “d” de las arcillas *Ca-MMT*, *N-MMT* y *PB*

Muestra	d ^a (Å)
Ca-MMT	14,3
N-MMT	19,0
PB	14,5

^a Calculado por la Ley de Bragg: $n\lambda = 2d \sin(\theta)$. $\lambda_{Cr} = 2,29\text{Å}$ y $n=1$

Como observamos en el difractograma de la figura 37 y en la tabla 21, el espaciamento interlamilar de la muestra *PB* resultó muy similar al determinado para la arcilla original *Ca-MMT* y menor que el “d” de la arcilla modificada *N-MMT*.

Este resultado puede indicar (1) que existe de una mezcla de arcilla intercalada o exfoliada, con arcilla que no sufrió cambios en su estructura laminar en los diferentes tratamientos; de manera que al incidir la radiación de rayos X sobre toda la muestra, se obtiene un patrón con diferentes intensidades a lo largo del ángulo 2θ , donde el pico más intenso en el difractograma corresponde a la arcilla que no ha perdido su orden; o (2) que creció una monocapa de polibutadieno paralelamente a las laminas de la arcilla; estos resultados coinciden con lo observado por Lagaly³⁹ y Lazo⁴⁰, quienes establecieron una distribución interlaminar de cadenas alifáticas en función del espaciado basal, permitiendo relacionar un espaciamiento de 13,7 Å con la adsorción de una monocapa de cadenas alifáticas paralelas a la superficie de las láminas de la arcilla.

Para asegurar que los picos de difracción observados en el difractograma, solo correspondiesen a la arcilla, y no al polímero, se buscó en la base de datos PCPDFWIN, los patrones de rayos X de diferentes polímeros. En todos los patrones de rayos X, los picos de difracción se muestran en ángulos 2θ superiores a 17° , por lo que se confirma que los picos de difracción observados en la figura 37, corresponden única y exclusivamente a la arcilla.

Los resultados obtenidos por difracción de rayos X, proporcionan una información útil del estado del nanocomposito, más no una visión completa del mismo, ya que, no es suficiente caracterizar un nanocomposito solo con información por DRX, sino que es necesario emplear microscopía electrónica de transmisión para un estudio completo del nanocomposito.

V.5.3.5. Microscopia electrónica de transmisión

A continuación se presentan las micrografías obtenidas para la muestra PB, donde se observa la dispersión de la arcilla montmorillonita en la matriz del polibutadieno con diferentes situaciones.

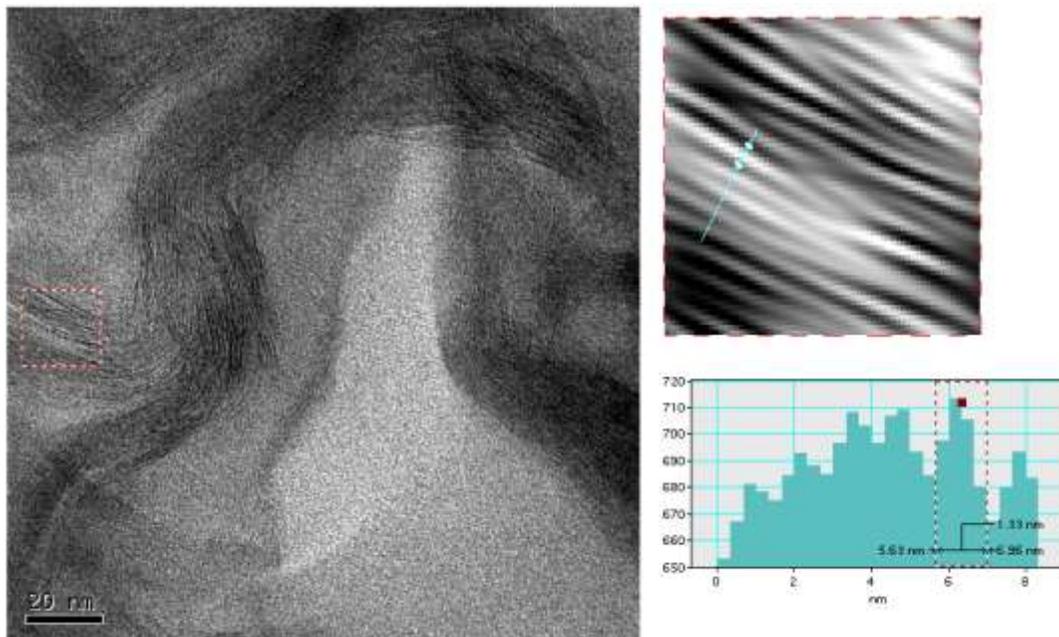


Figure 38. Micrografías del polibutadieno a 20 nm

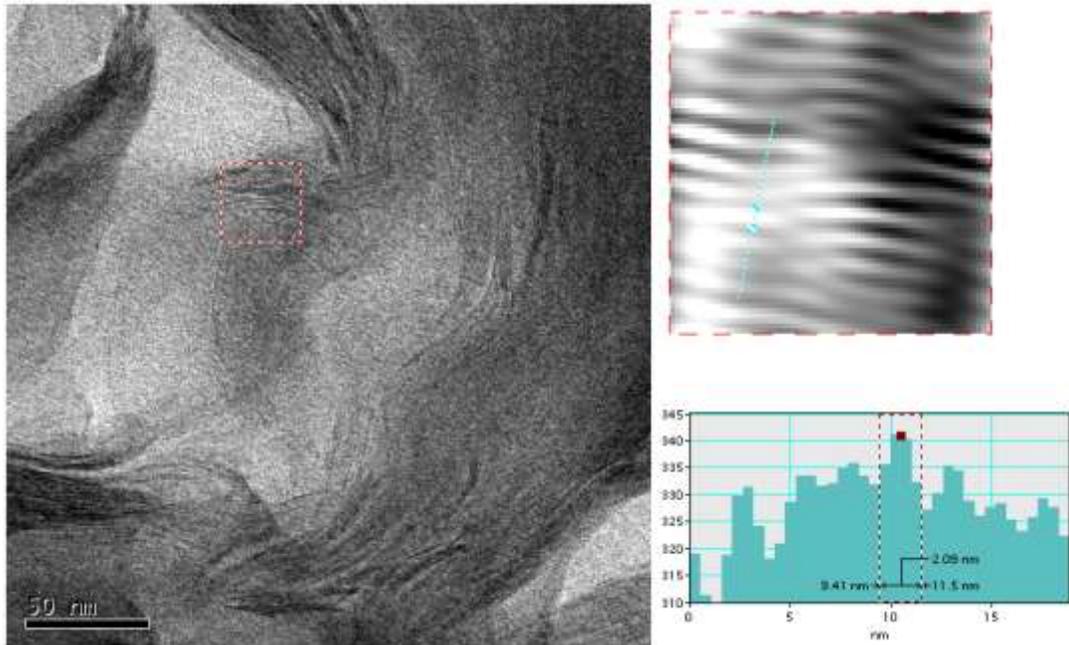


Figure 39. Micrografías del polibutadieno a 50 nm

En estas imágenes se presentan las micrografías obtenidas a 20 nm y 50 nm (las demás micrografías se encuentran en la figura 81 de los anexos), efectuándose acercamientos en zonas de interés seleccionadas, para determinar la distancia interlaminar de la montmorillonita; este acercamiento previamente se filtró, para eliminar los patrones de difracción de la luz y obtener una imagen mas nítida y definida de la zona a estudiar.

En la micrografía de la figura 38 se muestra una zona donde la arcilla mantuvo su orden y arreglo laminar; conservando su distancia interlaminar ($d = 1,33 \text{ nm}$ equivalente a $13,3 \text{ \AA}$); lo cual coincide con lo observado por DRX para esta muestra. Este resultado puede estar asociado al crecimiento de una monocapa de polibutadieno, paralela a las láminas de la arcilla. Igualmente en la micrografía de la figura 39 se muestra una zona donde la distancia interlaminar de la arcilla aumentó ($d = 2,09 \text{ nm}$ equivalente a $20,9 \text{ \AA}$).

En definitiva, todas las micrografías muestran que la arcilla no se encontraba totalmente dispersa, debiéndose principalmente al polibutadieno, ya que, éste al ser una pasta gomosa, aglomera la arcilla evitando la exfoliación total de la misma. Esto nos confirma que se sintetizó el nanocomposito con mezcla de estados: intercalado, exfoliado y aglomerado (tactoíde)

V.5.2. Polimerización del metilmetacrilato

En la tabla 22 se muestran los resultados obtenidos para los polimetilmetacrilatos (PMMA) sintetizados con los catalizadores, α - diimina de níquel y $\text{Ni}(\text{acac})_2$ en ambas fases.

Tabla 22. PMMA sintetizados en fase homogénea y heterogénea con ambos catalizadores

Fase	Catalizador	Relación Al/Ni	PMMA (g)	Actividad (g/(moles.h)) ^a
Homogénea	α - diimina de níquel	100/1	0,2305	339,2
Homogénea	α - diimina de níquel	500/1	0,1628	470,4
Heterogénea	α - diimina de níquel	100/1	0,2083	114,6
Heterogénea	α - diimina de níquel	500/1	0,3042	315,0
Homogénea	$\text{Ni}(\text{acac})_2$	100/1	2,3195	4832,3
Homogénea	$\text{Ni}(\text{acac})_2$	500/1	2,5450	5090,0
Heterogénea	$\text{Ni}(\text{acac})_2$	100/1	0,8131	1341,9
Heterogénea	$\text{Ni}(\text{acac})_2$	500/1	1,0384	1696,0

^a La actividad del catalizador se calcula por medio de la fórmula:

$$\text{(Gramos de polímero)/(moles de catalizador . Tiempo de reacción)}$$

Las actividades obtenidas por el catalizador α -diimina de níquel, en la polimerización (homogénea y heterogénea) del metilmetacrilato, fueron muy similares entre sí. El catalizador resultó más activo para la relación de Al/Ni 500/1 en ambas fases.

Con respecto a las actividades obtenidas por el catalizador $\text{Ni}(\text{acac})_2$, se observa que resultaron ser mucho más altas, en comparación al catalizador α -diimina de níquel; siendo la relación Al/Ni 500/1, en fase homogénea como en heterogénea, las que presentaron mayor actividad catalítica.

Es evidente la diferencia que presentaron los dos catalizadores, en las actividades obtenidas en la polimerización del MMA, siendo el catalizador $\text{Ni}(\text{acac})_2$, el más activo de los dos, en ambas fases, a las dos relaciones de Al/Ni (500/1 y 100/1)

V.5.2.1. Análisis con espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier

El espectro que se observa en la figura 40, es una muestra de los IRFT realizados a los polimetilmetacrilatos sintetizados con ambos catalizadores, en ambas fases.

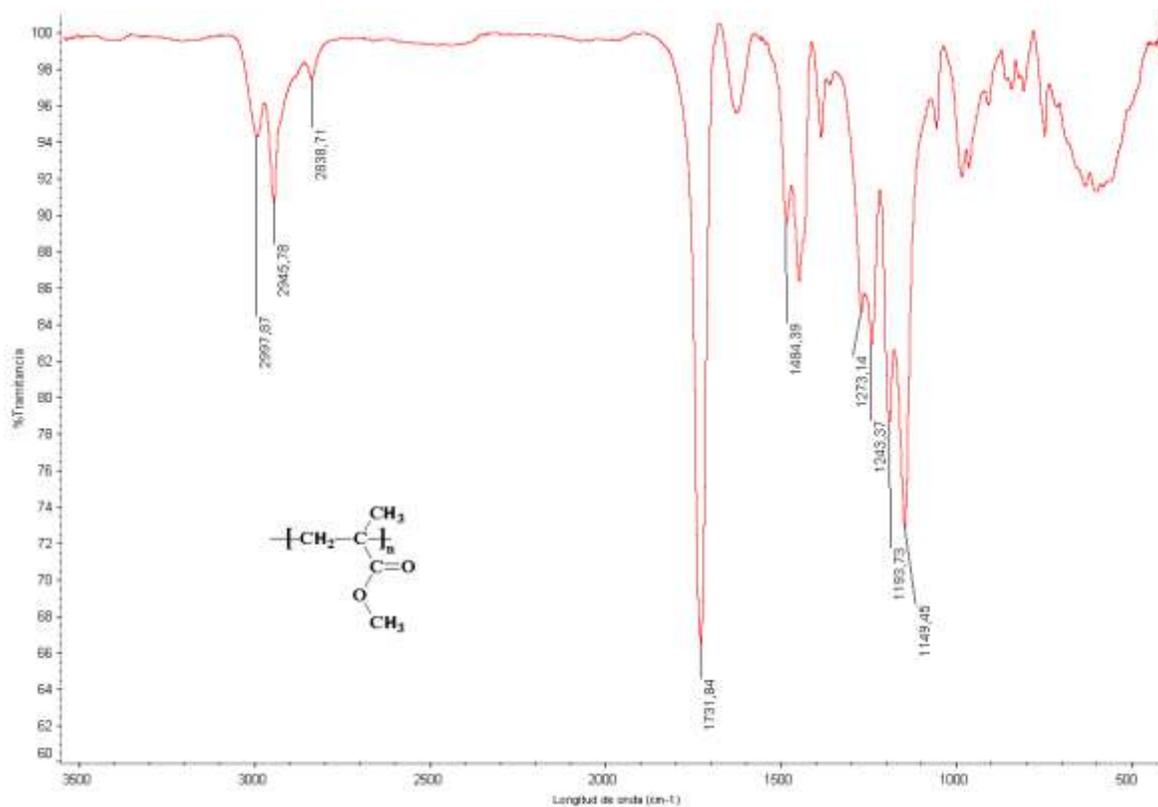


Figura 40. Muestra de un espectro infrarrojo realizado al PMMA (con ambos catalizadores).

Las señales observadas, para los PMMA sintetizados en fase homogénea y heterogénea, se encuentra en la tabla 23.

Tabla 23. Bandas observadas en los espectros de los PMMA sintetizados en fase homogénea y heterogénea

Vibración	Enlace	Intervalo reportado (cm^{-1})	Rango observados en los espectros (cm^{-1})
Tensión	-CH ₃	3000- 2940	2996- 2946
Flexión (Éteres metílicos)	O-CH ₃	2875- 2830	2850- 2838
Tensión	C=O	1750- 1715	1732- 1731
Flexión	-CH ₃	1485- 1450	1486- 1481
Flexión Simétrica y Asimétrica	C-O	1300 – 1100	1276 – 1146

Las señales observadas para los PMMA sintetizados en fase homogénea y heterogénea, se encuentran en el rango de las señales reportadas en la literatura para este polímero⁴¹.

Igualmente es importante señalar que los PMMA nanocompositos presentaron nuevos picos de absorción en 1040 cm^{-1} , correspondiente a la vibración de tensión del enlace Si-O, en 520 cm^{-1} correspondiente a la tensión del enlace Al-O, y por último en 463 cm^{-1} correspondiente a la tensión del enlace Mg-O⁴²; todas estas señales son características de la arcilla (espectro en la figura 57 de los anexos), por lo que se confirma la presencia de la misma en el polímero.

V.5.2.2. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de Protones (RMN ^1H)

A continuación se presentan dos (2) espectros RMN ^1H de los PMMA sintetizados en fase homogénea, con los catalizadores α -diimina de níquel y $\text{Ni}(\text{acac})_2$

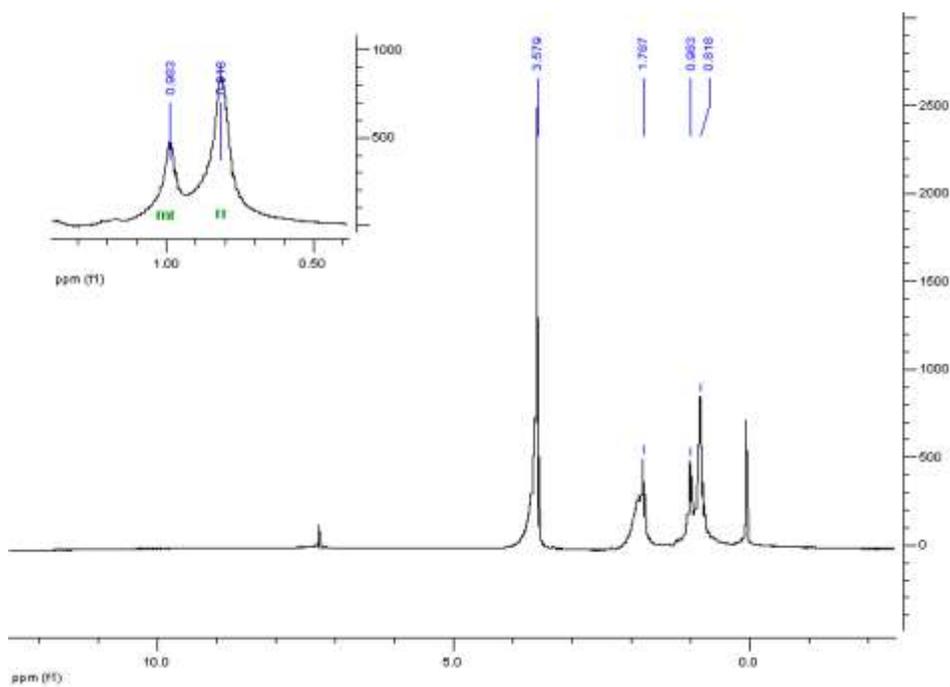


Figura 41. RMN ^1H para el α -PMMA 500

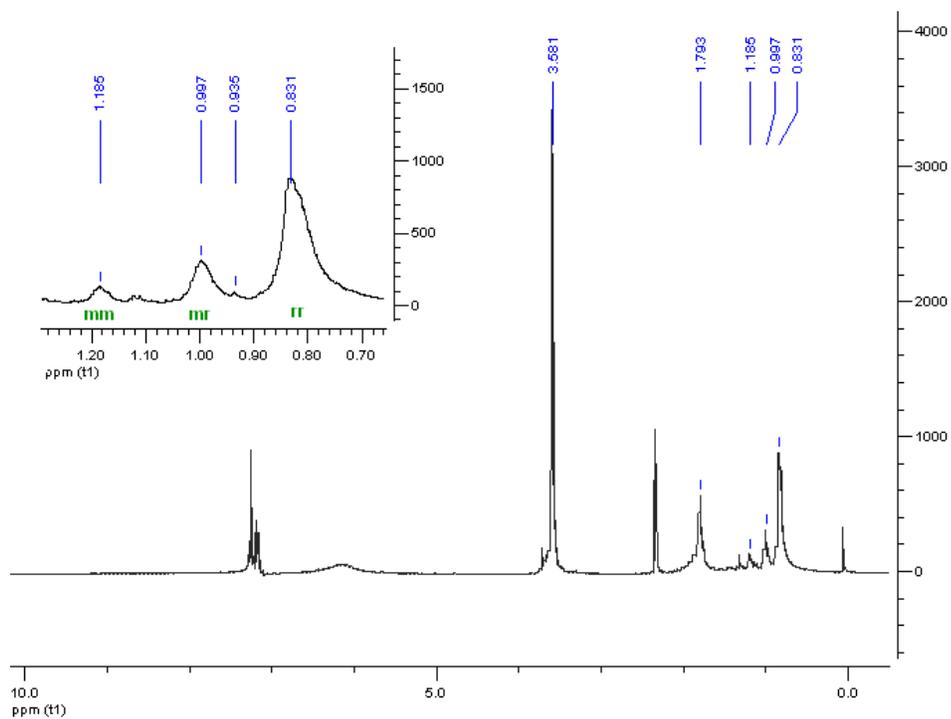
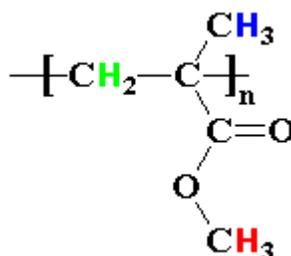


Figura 42. RMN ^1H para el Ac-PMMA 500.

Las señales características y desplazamientos observados, en los espectros RMN ^1H para los PMMA sintetizados en fase homogénea, se presentan en la tabla 24.

Tabla 24. Desplazamientos observados en el RMN¹H de los PMMA sintetizados en fase homogénea

Asignación	Desplazamiento δ (ppm)				Multiplicidad			
	α -PMMA	α -PMMA	AcPMMA	AcPMMA	α -PMMA	α -PMMA	AcPMMA	AcPMMA
	500	100	500	100	500	100	500	100
-CH ₂	1,787	1,784	1,789	1,793	s	s	s	s
-CH ₃	3,579	3,570	3,574	3,581	s	s	s	s
-CH ₃ (rr)	0,818	0,814	0,828	0,831	s	s	s	s
-CH ₃ (mr)			0,928	0,935	s	s	s	s
	0,983	0,988	0,993	0,997				
-CH ₃ (mm)	---	1,182	1,185	1,183	---	s	s	s



Molécula del polimetilmetacrilato en el análisis de RMN¹H.

Como se observa en la tabla anterior, los cuatro PMMA presentaron desplazamientos similares en los diferentes protones (ver figuras 68 y 69 de los anexos). En cada uno de los espectros se encuentra un singlete entre 1,78 ppm- 1,79 ppm, y un singlete intenso en 3,57 ppm- 3,58 ppm. A pesar de haberse secado cada uno de los PMMA a vacío, en dos de ellos, quedaron restos de solvente (tolueno), apareciendo nuevas señales, en 2,33 ppm- 2,36 ppm, un singlete poco intenso correspondiente a los protones del grupo metil unido al anillo, y entre 7,16 ppm- 7,20 ppm, un multiplete poco intenso correspondiente a los protones aromáticos del tolueno.

Cada espectro de RMN¹H presentó picos correspondientes a los protones del grupo metil (-CH₃), según la tacticidad que presentaba el PMMA. Los picos ubicados entre 0,81 ppm y 0,83 ppm; corresponden a la forma sindiotáctica (rr, conformación *racémica*) del PMMA. Picos ubicados entre 0,92 y 1,04 ppm; corresponden a los protones del CH₃ de las formas atácticas (rm y mr); y por último una señal más tenue ubicada en 1,18 ppm aproximadamente, perteneciente a los protones metílicos de las formas isotácticas del PMMA (mm, conformación *meso*). Todos los desplazamientos observados, corresponden con los reportados por diversas investigaciones, como la de Uegaki, H., y col.⁴³, y la de Yamamoto, A.⁴⁴, para este polímero.

Aunque en los picos de la zona de micro-tacticidad de todos los PMMA, se observó una mayor intensidad en la señal de la conformación racémica (PMMA sindiotáctico), el hecho de que existiesen picos correspondientes a las formas atácticas e isotácticas del PMMA, indica en general, que los PMMA obtenidos presentaban configuración atáctica (mr, rm), es decir sin ningún orden específico.

V.5.2.3. Calorimetría Diferencial de Barrido.

En los análisis de DSC realizados a los polímetilmetacrilatos, se observaron las temperaturas de transición vítrea (Tg) presentadas en la tabla 25.

Tabla 25. Temperaturas de transición vítrea (Tg) para los PMMA obtenidos

PMMA	Catalizador	Relación Al/Ni	T transición vítrea, Tg/°C
Homogéneo	α - diimina de níquel	100/1	87,29
Homogéneo	α - diimina de níquel	500/1	87,40
Heterogéneo	α - diimina de níquel	100/1	87,22
Heterogéneo	α - diimina de níquel	500/1	87,27
Homogéneo	Ni(acac) ₂	100/1	87,39
Homogéneo	Ni(acac) ₂	500/1	87,10
Heterogéneo	Ni(acac) ₂	100/1	87,23
Heterogéneo	Ni(acac) ₂	500/1	87,10

Como se observa en la tabla anterior, todos los PMMA sintetizados en fase homogénea y heterogénea, presentaron su Tg alrededor de 87 °C (ver figuras 75- 78 de los anexos). Aunque el rango de temperatura de transición vítrea reportado en la literatura para las formas, sindiotácticas (116-126 °C), atáctica (105-110 °C) e isotáctica (43°C)⁴¹, lo que indica que el haber cargado la matriz polimérica con arcilla no modificó la temperatura de transición vítrea del PMMA, por lo que sus propiedades térmicas permanecieron iguales a la de los PMMA sintetizados en fase homogénea.

V.5.2.4. Análisis termogravimétrico.

El termograma que se observa en la figura 43, y en la figura 73 de los anexos, muestra el TGA del PMMA sintetizado en fase homogénea y heterogénea con los catalizadores α -diimina de níquel y $\text{Ni}(\text{acac})_2$

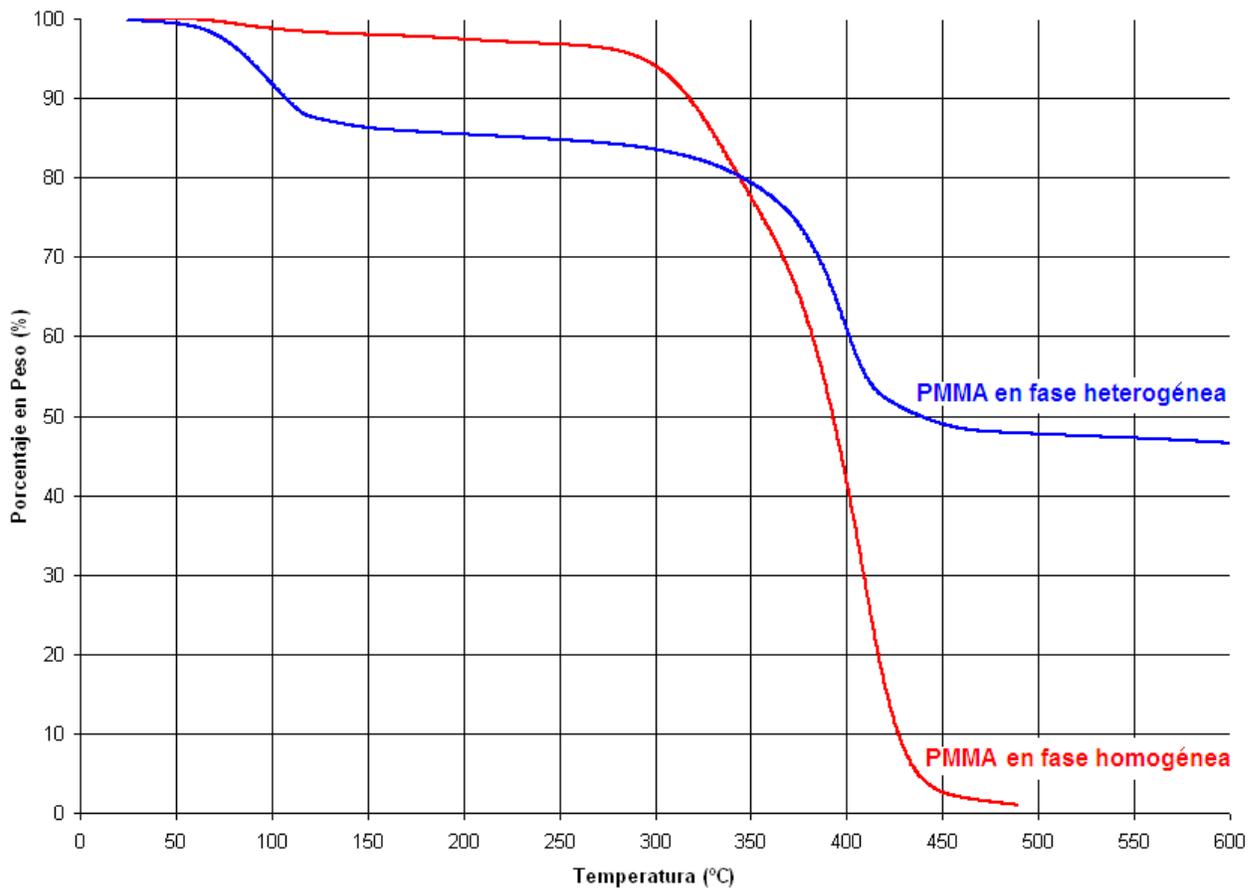


Figura 43. Muestra de uno de los termogramas del PMMA.

En el análisis termogravimétrico realizado se observó, que la descomposición para los polimetilmetacrilatos (sintetizados en fase homogénea), empezaba a partir de 300 °C, siendo una descomposición rápida y completa; mientras que para los polimetilmetacrilatos sintetizados en fase heterogénea, se observó una pérdida de peso

del 15% entre 80 °C y 125 °C, la cual se debe posiblemente a la desorción de solventes, como el etanol y el agua, de la estructura del PMMA y/o arcilla. Asimismo, se observó que la descomposición del polímero fue mas lenta a la del polímero sintetizado en fase homogénea; en el intervalo donde ocurre la mayor pérdida de peso se observa que la pendiente es menor y además no descomponen por completo, lo cual se debe a la presencia de la arcilla en el polímero.

V.5.2.5. Difracción de Rayos X

La figura 43 muestra los difractogramas obtenidos para las arcillas *Ca-MMT*, *N-MMT* y *PMMA*; igualmente, en la tabla 26 se muestran los espaciamientos “d” para cada arcilla.

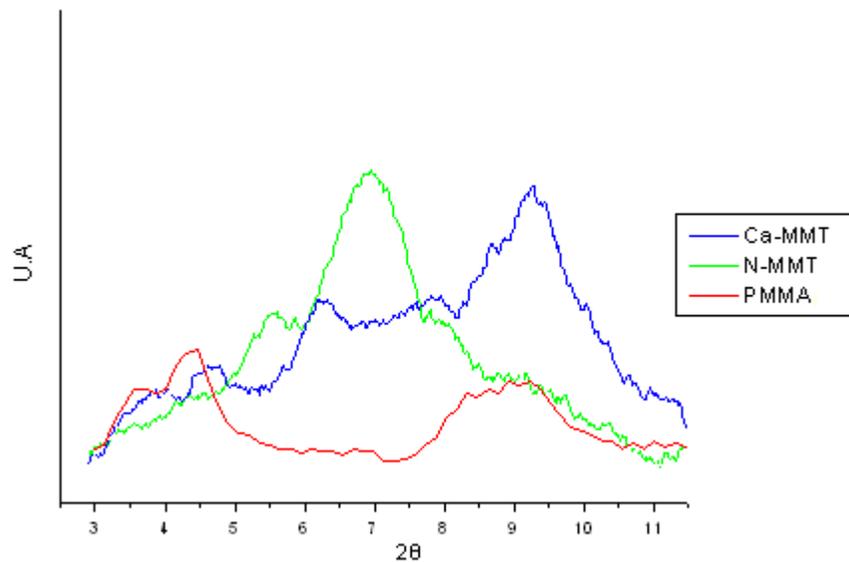


Figura 44. Rayos X de la *Ca-MMT*, *N-MMT* y *PMMA*

Tabla 26. Espaciamiento “d” de las arcillas *Ca-MMT*, *N-MMT* y *PMMA*

Muestra	d ^a (Å)
Ca-MMT	14,3
N-MMT	19,0
PMMA	29,6

^a Calculado por la Ley de Bragg: $n\lambda = 2d \sin(\theta)$. $\lambda_{Cr} = 2,29 \text{ \AA}$ y $n = 1$

Como observamos en el difractograma de la figura 44 y en la tabla 26, la muestra PMMA exhibe el pico de difracción a un ángulo 2θ de $4,4^\circ$, con una distancia basal de $29,6 \text{ \AA}$. Estos resultados demuestran que existe un incremento de la distancia basal de la arcilla de $10,6 \text{ \AA}$, con respecto a la arcilla modificada N-MMT, lo que indica que el polímero (PMMA) se intercaló entre las láminas de la arcilla, obteniéndose el polimetilmetacrilato nanocomposito.

Para asegurar que los picos de difracción observados en el difractograma, solo correspondiesen a la arcilla, y no al polímero, se buscó en la base de datos PCPDFWIN, los patrones de rayos X de diferentes polímeros. En todos los patrones de rayos X, los picos de difracción se muestran en ángulos 2θ superiores a 17° , por lo que se confirma que los picos de difracción observados en la figura 44, corresponden única y exclusivamente a la arcilla.

Los resultados obtenidos por difracción de rayos X, proporcionan una información útil del estado del nanocomposito, más no una visión completa del mismo, ya que, no es suficiente caracterizar un nanocomposito solo con información por DRX, sino que es necesario emplear microscopía electrónica de transmisión para un estudio completo del nanocomposito

V.5.2.6. Microscopia electrónica de transmisión

A continuación se presentan las imágenes de microscopía electrónica de transmisión del PMMA, donde se muestra la dispersión de la arcilla montmorillonita en la matriz polimérica.

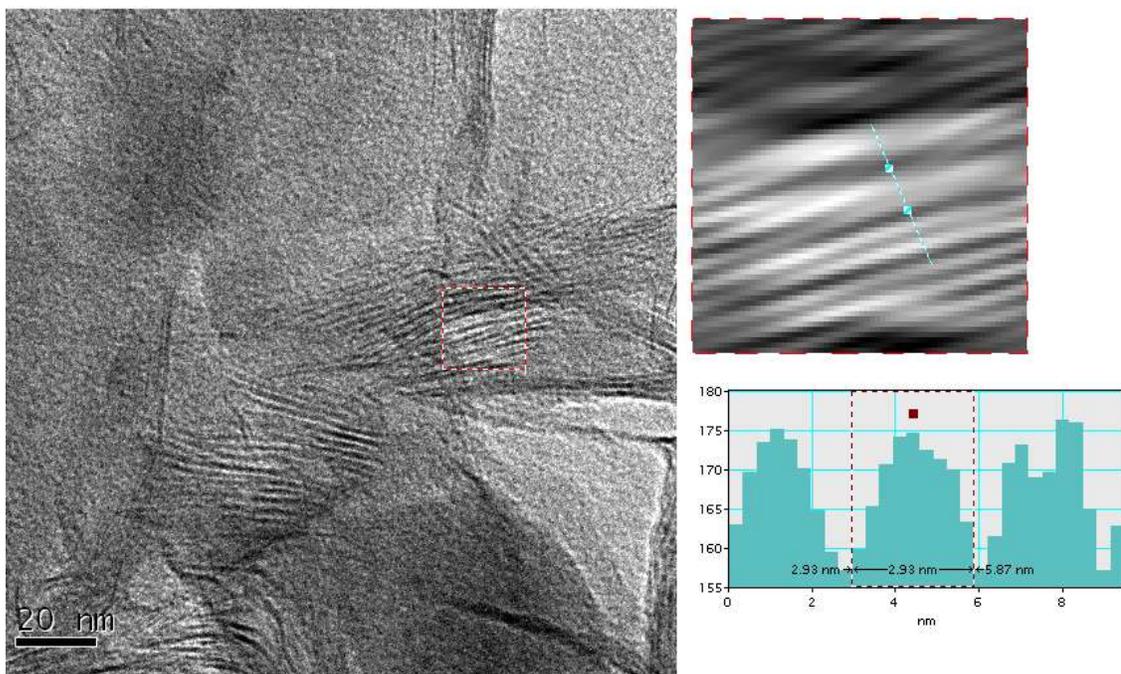


Figura 45. Micrografías del polimetilmetacrilato a 20nm

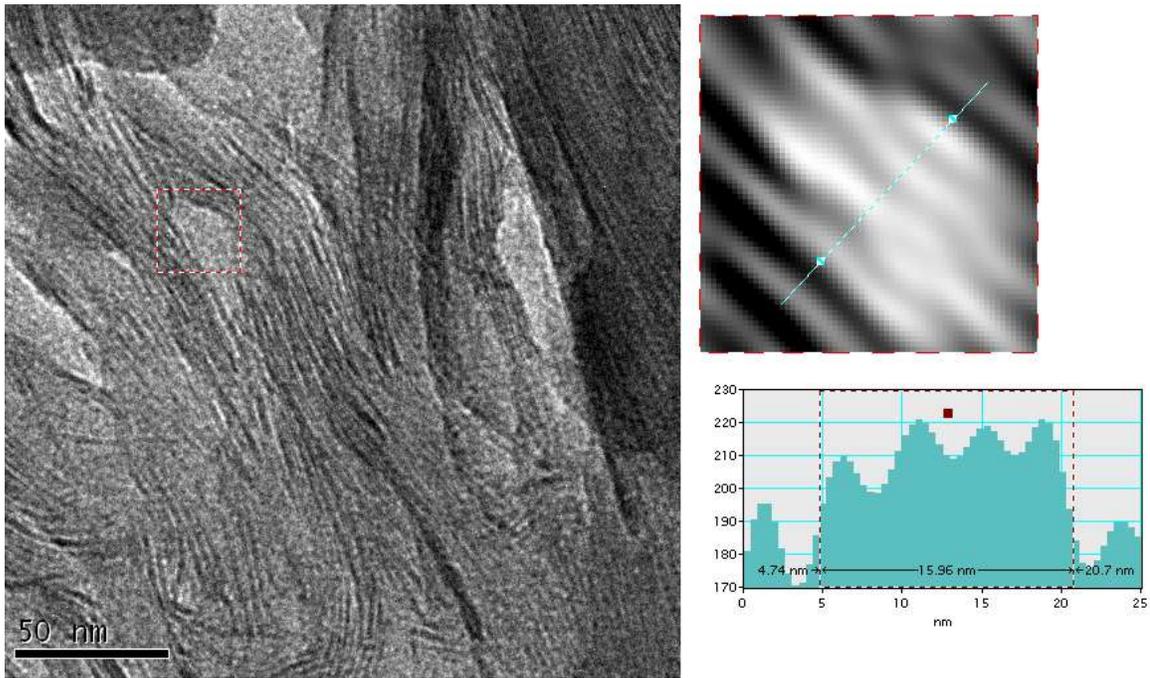


Figura 46. Micrografías del polimetilmetacrilato a 50 nm

En estas imágenes se presentan las micrografías obtenidas a 20 nm y 50 nm (las demás micrografías se encuentran en la figura 82 de los anexos), efectuándose acercamientos en zonas de interés seleccionadas, para determinar la distancia interlaminar de la montmorillonita; este acercamiento previamente se filtró, para eliminar los patrones de difracción de la luz y obtener una imagen más nítida y definida de la zona a estudiar.

En la micrografía de la figura 45 es posible apreciar un nanocomposito con estructura intercalada; donde la distancia interlaminar de la zona punteada en rojo fue de 2,93 nm, equivalente a 29,3 Å; Mientras que en la micrografía de la figura 46 se observa un alto grado de delaminación en el material, donde la distancia interlaminar de la zona punteada en rojo fue de 15,96 nm, equivalente a 159,6 Å. Siendo razonable describirlo como material exfoliado.

En definitiva, las imágenes de microscopía electrónica de transmisión confirman lo observado por DRX, y nos permite comprobar la formación del PMMA nanocomposito el cual presentó una mezcla de exfoliación e intercalación

V.5.2.7. Prueba de inflamabilidad

A los PMMA obtenidos se les realizaron pruebas de inflamabilidad, con la finalidad de observar si se encontraban cambios entre los polímeros sintetizados en fase homogénea y heterogénea (nanocompositos). Para los polímeros obtenidos con el catalizador homogéneo se observó que estos se inflamaban rápidamente goteando polímero en llama, consumiéndose por completo en un corto tiempo (Figura 47). Estos resultados demuestran la alta inflamabilidad que presentan estos polímeros.

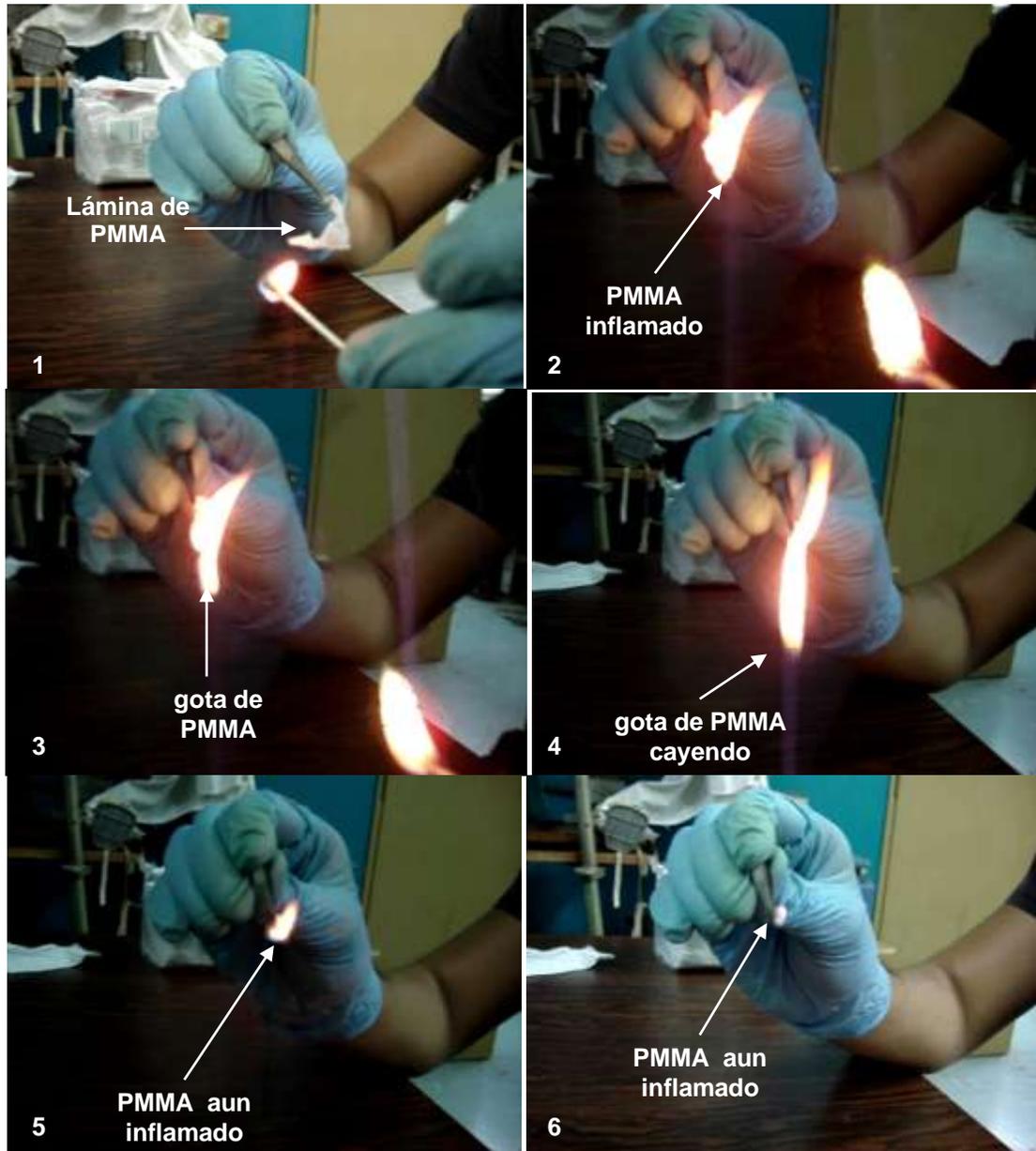


Figura 47. PMMA sintetizado en fase homogénea en el proceso de inflamación

Mientras que en los PMMA obtenidos en fase heterogénea (nanocomposito) se observó, que al encenderlos no se consumieron completamente, sino que inmediatamente se apagaban (Figura 48), indicando que la presencia de la arcilla en los

PMMA retarda la inflamabilidad del material, tal como se observó en los trabajos de Gilman ⁴⁵.

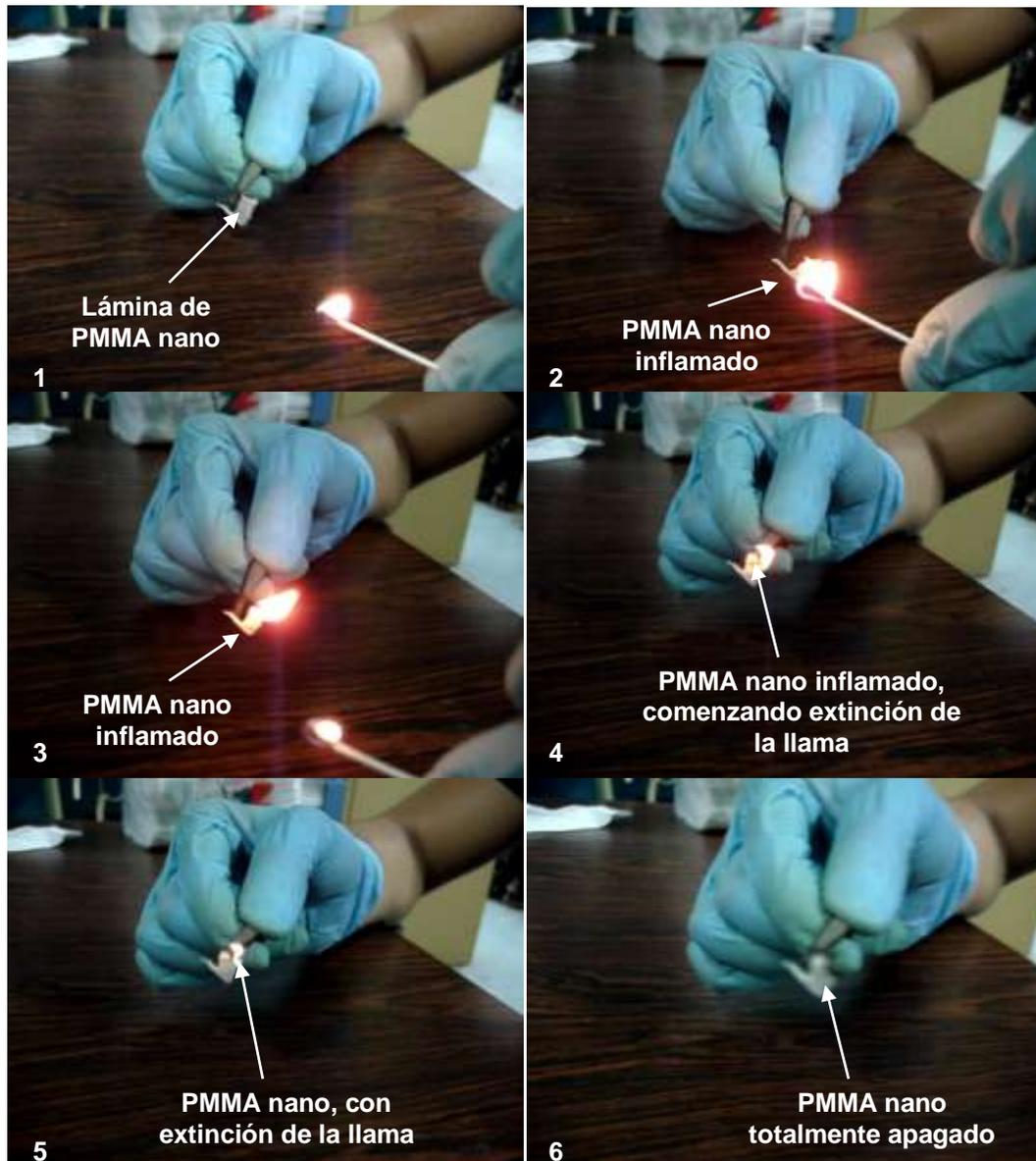


Figura 48. PMMA en fase heterogénea (nanocomposito) en el proceso de inflamación

V.5.2.8. Cálculo de Peso Molecular (M)

Con los datos obtenidos de la viscosimetría se realizó el gráfico $[\eta]_{\text{intrínseca}}$ vs. $1/C_i$ (figura 49), y posteriormente se extrapoló hacia el eje Y, obteniéndose el valor de la viscosidad intrínseca de la solución ($[\eta]_{\text{int}} = 0,276$ L/g).

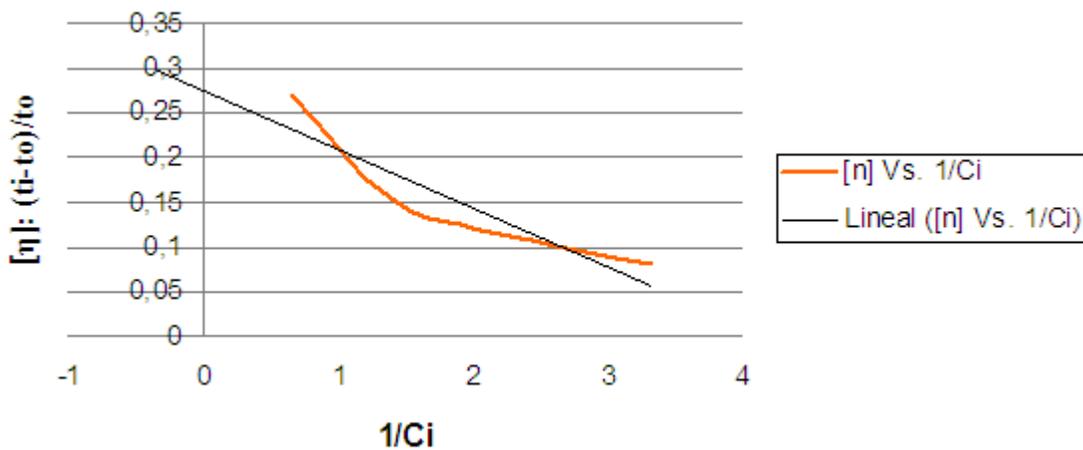


Figura 49. Gráfico $[\eta]$ vs. $1/C_i$, para la determinación de la viscosidad intrínseca

Con el valor determinado gráficamente de la viscosidad intrínseca, y utilizando la ecuación de Mark Houwink, se calculó el peso molecular de la porción soluble en acetona, del α -PMMA 500, M: $3,2 \times 10^6$ g/mol. Esto indica que el α -PMMA 500 sintetizado en fase homogénea, resultó ser de elevado peso molecular ($M \geq 3,2 \times 10^6$ g/mol) por lo que su disolución en diferentes solventes era parcial.

V.5.3. Copolimerización (BD-MMA)

En la tabla 27 se muestran los resultados obtenidos para los copolímeros (Butadieno-MMA) sintetizados en fase homogénea y heterogénea, tanto con el complejo α - diimina de níquel como el $\text{Ni}(\text{acac})_2$

Tabla 27. Copolímeros (BD-MMA) obtenidos en fase homogénea y heterogénea con los complejos, α - diimina de níquel y $\text{Ni}(\text{acac})_2$.

Fase	Catalizador	Relación Al/Ni	Copolímero (g)	Actividad (g/(moles.h)) ^a
Homogénea	α - diimina de níquel	500/1	0,3458	720,4
Heterogénea	α - diimina de níquel	500/1	0,2942	612,9
Homogénea	$\text{Ni}(\text{acac})_2$	500/1	0,7853	1636,0
Heterogénea	$\text{Ni}(\text{acac})_2$	500/1	0,3554	740,42

^a La actividad del catalizador se calcula por medio de la fórmula:

$$\text{(Gramos de polímero)/(moles de catalizador . Tiempo de reacción)}$$

Como las homopolimerizaciones de BD y MMA, presentaron mayores actividades con la relación 500/1 de Al/Ni; en las copolimerizaciones de ambos monómeros, se empleó solamente esta relación.

Las actividades obtenidas por el catalizador α -diimina de níquel, en la copolimerización (homogénea y heterogénea) del BD-MMA, fueron similares entre si, resultando más activo el catalizador en fase homogénea; igualmente el catalizador $\text{Ni}(\text{acac})_2$, presentó la mayor actividad catalítica, en fase homogénea.

En definitiva se tiene que el catalizador $\text{Ni}(\text{acac})_2$, resultó más activo en la copolimerización, homogénea y heterogénea, del 1,3-butadieno y metilmetacrilato, que el catalizador α -diimina de níquel.

V.5.3.1. Análisis con espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier

En la figura 50, se muestran los espectros infrarrojos de los copolímeros sintetizados en fase homogénea y heterogénea, con los catalizadores α -diimina de níquel y $\text{Ni}(\text{acac})_2$.

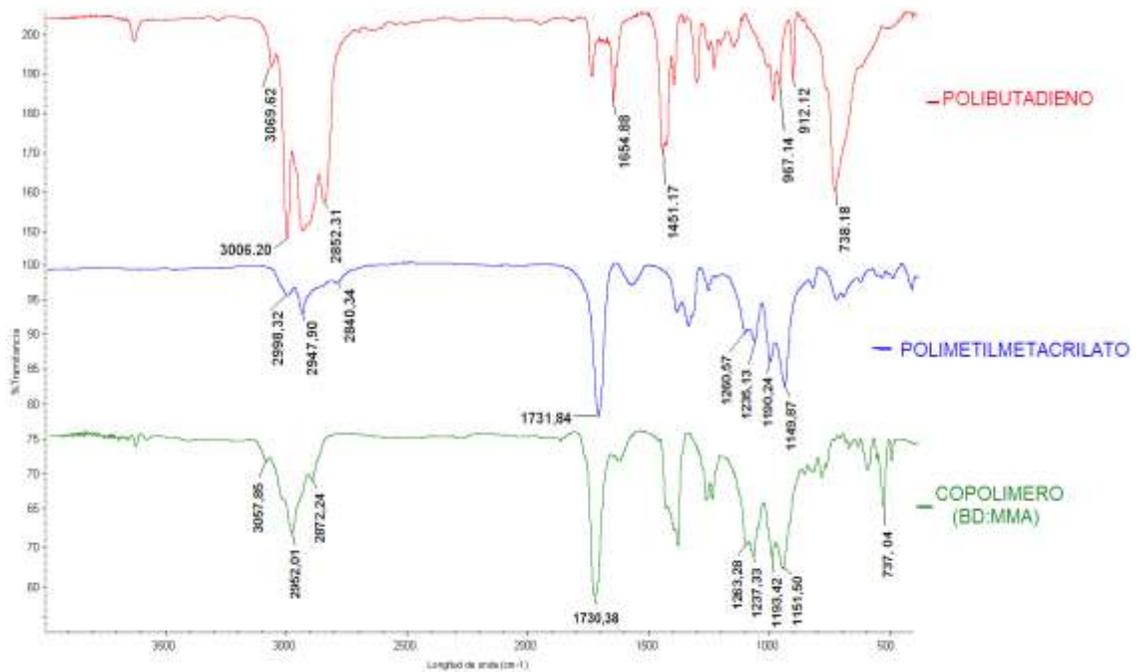


Figura 50. Muestra del espectro infrarrojo realizado al Copolímero (BD:MMA).

Las señales observadas para los copolímeros (BD:MMA) sintetizados en fase homogénea y heterogénea, se encuentran en la tabla 28

Tabla 28. Bandas observadas en los espectros de los copolímeros (BD-MMA) sintetizados en fase homogénea y heterogénea, con ambos catalizadores

Vibración	Enlace	Intervalo reportado (cm^{-1})	Rango observados en los espectros (cm^{-1})
Tensión	=CH ₂	3080- 3000	3057- 3001
Tensión	-CH ₃	3000- 2940	2998- 2948
Flexión	O-CH ₃	2875- 2830	2872- 2839
Flexión (Éteres metálicos)	C=O	1750- 1715	1732- 1728
Tensión	C=C (trans)	1680- 1660	---
Tensión	C=C (cis)	1660- 1620	1646- 1632
Tensión	C=C (vinilo)	1660- 1620	1646- 1632
Tensión	-CH ₃	1485- 1450	1454- 1447
Flexión Simétrica Y Asimétrica	C-O	1300 – 1100	1278- 1147
Flexión fuera del plano	=C-H (trans)	965	967- 964
Flexión fuera del plano	CH ₂ =C-H (vinilo)	910	914- 909
Flexión fuera del plano	=C-H (cis)	735- 675	749- 737

Los copolímeros sintetizados en fase homogénea y heterogénea con ambos catalizadores, presentaron señales correspondientes a la vibración de tensión del enlace Csp²-H del polibutadieno, así como la señal asociada a la tensión C=O del polimetilmetacrilato y la de flexión del C-O; sin embargo al comparar el espectro de

infrarrojo del copolímero, con los espectros de cada homopolímero, se observa claramente que el espectro del copolímero tiene mucha similitud con el espectro del homopolímero de metilmetacrilato.

Asimismo en los copolímeros sintetizados en fase heterogénea se observaron señales correspondientes a la arcilla como fueron en, 1038 cm^{-1} correspondiente a la vibración de tensión del enlace Si-O, en 525 cm^{-1} correspondiente a la tensión del enlace Al-O, y por último en 459 cm^{-1} correspondiente a la tensión del enlace Mg-O⁴²; todas estas señales son características de la arcilla (cuyo espectro se muestra en la figura 57 de los anexos), por lo que se confirma la presencia de la misma en el copolímero.

Como el copolímero BD:MMA sintetizado, pudo presentar diferentes formas en la unión de los monómeros, butadieno y metilmetacrilato (aleatoria, periódica, etc), fue necesario calcular el porcentaje ($\%_{\text{rel}}$) de microestructuras presentes en los segmentos de polibutadieno en el copolímero, según el tipo de inserción (cis-1,4, trans-1,4 y 1,2)

Tabla 29. Porcentaje de las microestructuras presentes en los segmentos de polibutadieno en los copolímeros sintetizados en fase homogénea y heterogénea.

Copolímero	Catalizador	Relación (Al/Ni)	Microestructura del polibutadieno ($\%_{\text{rel}}$) ^a		
			<i>cis- 1,4</i>	<i>trans- 1,4</i>	<i>vinilo- 1,2</i>
Homogéneo	α - diimina de níquel	500/1	72,0	14,3	13,7
Heterogéneo	α - diimina de níquel	500/1	46,1	19,4	34,4
Homogéneo	Ni(acac) ₂	500/1	90,9	5,6	3,4
Heterogéneo	Ni(acac) ₂	500/1	54,2	3,8	41,9

^a Calculado con el área proporcionada por los espectros infrarrojos (IRFT)

Como se observa en la tabla anterior, todos los segmentos de polibutadieno presentes en los copolímeros, presentaron mayor contenido *cis*- 1,4, lo cual nuevamente confirma lo obtenido en investigaciones pasadas, donde se indica que los polibutadienos sintetizados con catalizadores basados en níquel, presentan mayor contenido *cis* (96%).³⁸

V.5.3.2. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de Protones (RMN ¹H)

En la figura 51 se presenta el espectro RMN¹H del Copolímero (BD:MMA), obtenido con el catalizador α - diimina de níquel

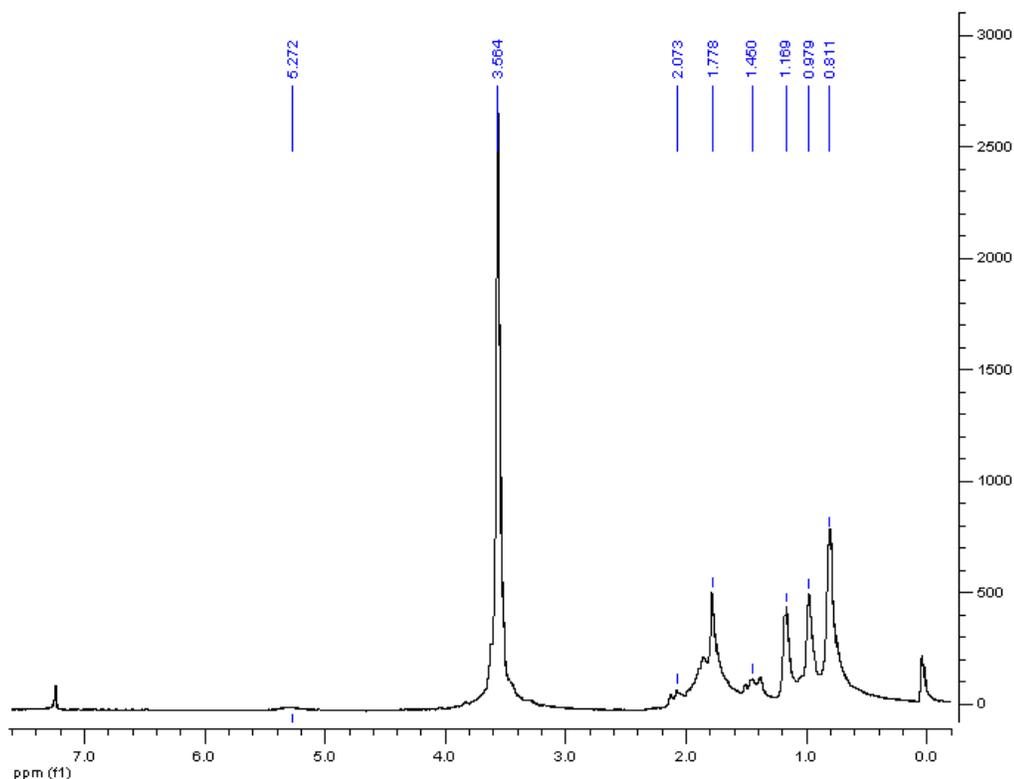
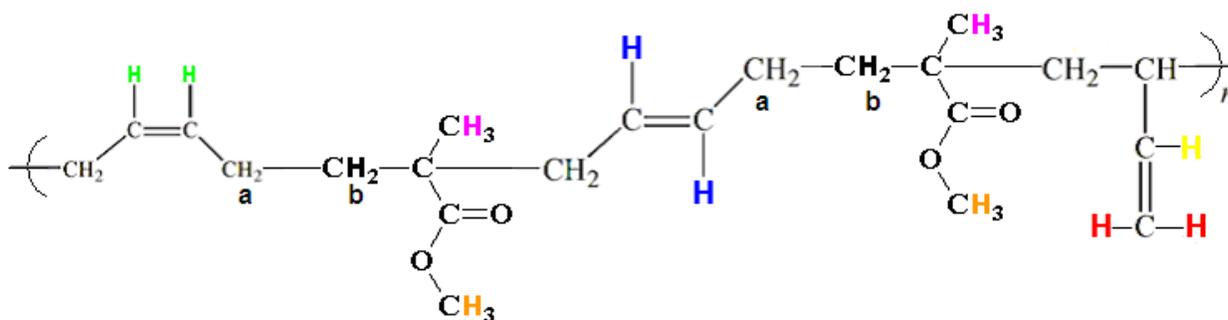


Figure 51. RMN¹H para el α -Copolímero (BD:MMA)

Las señales características y desplazamientos observados, en el espectro RMN¹H para el copolímero homogéneo, se presentan en la tabla 30.

Tabla 30. Desplazamientos observados en el RMN¹H del Copolímero convencional.

Asignación	Desplazamiento δ (ppm)	multiplicidad
	α -COPOL 500	α -COPOL 500
Ha y Hb	1,50- 1,40	m
(-CH ₂ -) _{cis} = (-CH ₂ -) _{trans}	2,07	m
-CH = -CH cis = trans	5,27	s
-CH ₂ vinilo	--	--
-CH vinilo	--	--
-CH ₂	1,77	d
-CH ₃	3,56	s
-CH ₃ (rr)	0,81	s
-CH ₃ (mr)	0,97	s
-CH ₃ (mm)	1,16	s



Molécula del Copolímero en el análisis de RMN¹H.

En el espectro del copolímero, se observaron dos multipletes poco intensos en 1,50 ppm- 1,40 ppm, y en 2,00 ppm- 2,80 ppm, ambos correspondientes a los $-\text{CH}_2$ de las unidades de 1,3-butadieno en el copolímero; con respecto a los protones olefínicos, se encontraron desplazamientos para un solo tipo de inserción (1,4), observándose para los protones (cis + trans), un singlete muy pequeño (poco apreciable) en 5,27 ppm.

Asimismo se observa, un singlete en 1,77 ppm ($-\text{CH}_2$), un singlete intenso en 3,56 ppm ($-\text{CH}_3$) y varios singletes correspondientes a los protones del grupo metil ($-\text{CH}_3$), según la tacticidad que presentaban los segmentos de PMMA en el copolímero. El singlete ubicado en 0,81 ppm; corresponde a las formas sindiotácticas (rr configuración *racémica*) del PMMA. El singlete ubicado en 0,97 ppm; corresponde a los protones del CH_3 de las formas atácticas (rm y/o mr); y por último un singlete menos intenso, en 1,16 ppm, perteneciente a los protones metílicos de las formas isotácticas del PMMA (mm configuración *meso*).

Las señales observadas para el 1,3-butadieno en el copolímero presentaron muy poca intensidad con respecto a las del metilmetacrilato; asimismo se observó que para el 1,3-butadieno, tanto el desplazamiento químico de los protones alifáticos ($-\text{CH}_2$), como la multiplicidad de cada señal, variaron con respecto a los rangos observados en el homopolímero. Estos hechos se deben a que el número de configuraciones posibles aumenta (afectando el desplazamiento y multiplicidad de cada protón), cuando se habla de copolímeros, es decir cuando están presentes más de un monómero.

Por otra parte, mediante las integrales de las señales de cada monómero en el espectro RMN^1H del copolímero (ver figura 71 de los anexos), se calculó la relación de inserción de los monómeros BD:MMA (1:5,36). El resultado obtenido indica que por cada unidad de 1,3-butadieno en el copolímero, se encontraban aproximadamente 5 unidades de metilmetacrilato, por lo que el copolímero obtenido presentaba mayor contenido de MMA que de BD.

Aunque muchas investigaciones indican que los copolímeros de monómeros polares- no polares, son difíciles de obtener, debido a sus diferentes polimerizabilidades⁴⁶, en este copolímero se puede pensar que los radios de reactividad de cada monómero jugaron un papel importante en la copolimerización; es decir se piensa que el monómero MMA tenía más afinidad de polimerizar con él mismo que con el 1,3-butadieno, mientras que el monómero 1,3-butadieno tuvo más afinidad de polimerizar con el MMA, obteniéndose por lo tanto un copolímero totalmente al azar o estadístico, con mayor contenido de MMA.

V.5.3.4. Calorimetría Diferencial de Barrido.

En los análisis de DSC realizados a los copolímeros, se observaron las temperaturas de transición vítrea (Tg) mostradas en la tabla 31.

Tabla 31. Temperaturas de transición vítrea (Tg) para los copolímeros obtenidos

Copolímero	Catalizador	Relación Al/Ni	T transición vítrea, Tg/°C
Homogéneo	α - diimina de níquel	500/1	87,13
Heterogéneo	α - diimina de níquel	500/1	87,14
Homogéneo	Ni(acac) ₂	500/1	87,81
Heterogéneo	Ni(acac) ₂	500/1	87,16

La temperatura de transición vítrea (tg) de un copolímero al azar comúnmente cae entre las correspondientes de los homopolímeros, siendo la Tg para el copolímero una medida ponderal dependiente de las Tg individuales de cada homopolímero y las fracciones de peso de los monómeros en el copolímero. El hecho de que el copolímero formado, conste de unidades repetitivas de butadieno y metilmetacrilato, unidas entre si al azar, indica que al realizar un estudio térmico del mismo, podrían observarse

desviaciones tanto positivas como negativas de esta relación lineal, es decir de la temperatura de transición vítrea del copolímero.⁴⁷

Como se observa en la tabla anterior, todos los copolímeros presentaron una Tg alrededor de 87 °C (todos los DSC se muestran en las figuras 79 y 80 de los anexos), similar a la presentada por los homopolímeros de MMA, lo que indica que la Tg observada se debe exclusivamente a las unidades de PMMA presentes en el copolímero; esto era de esperarse, debido a los resultados obtenidos por RMN¹H, los cuales indicaron que existía mucho más contenido de MMA que de BD en el copolímero (relación BD:MMA igual 1: 5).

V.5.3.3. Análisis termogravimétrico

El termograma que se observa en la figura 52 y en la figura 74 de los anexos muestra el TGA de los copolímeros (PB:PMMA) sintetizados en fase homogénea y heterogénea, con los catalizadores α - diimina de níquel y Ni(acac)₂.

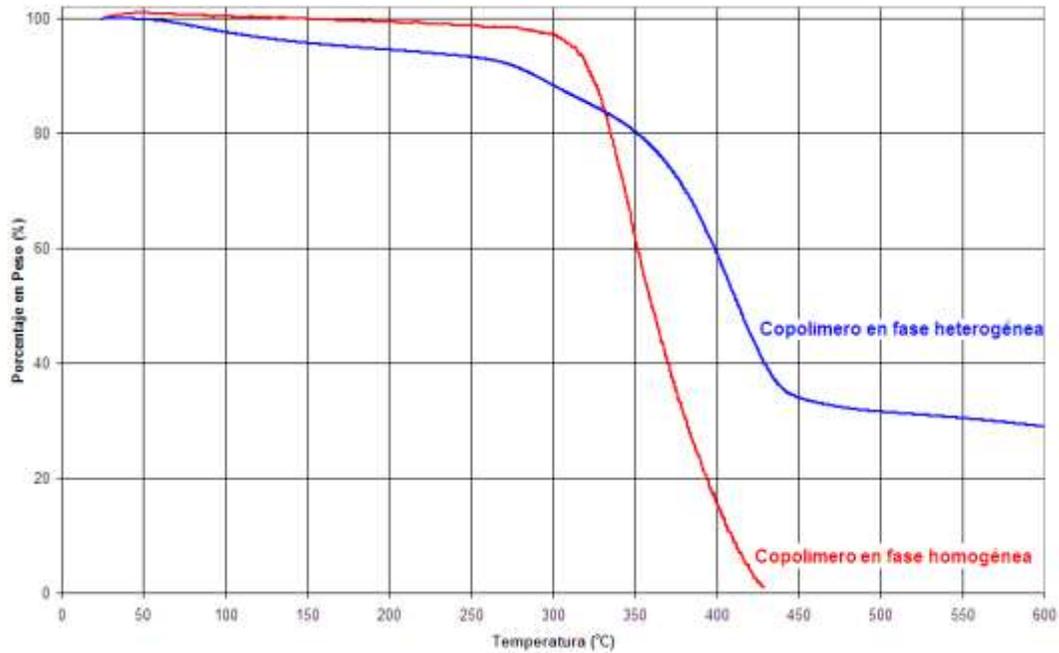


Figura 52. Muestra de uno de los termogramas de los copolímeros (PB:PMMA).

En el análisis termogravimétrico realizado se observó, que la descomposición para los copolímeros sintetizados en fase homogénea empezaba a partir de 300 °C, siendo una descomposición rápida y completa; mientras que para los copolímeros sintetizados en fase heterogénea, se observó una pérdida de peso del 10% entre 70 °C y 270 °C, el cual se debe posiblemente a la desorción de solventes, como el etanol, agua y tolueno, de la estructura del copolímero y/o arcilla. Asimismo, se observó que la descomposición del copolímero fue más lenta a la del copolímero sintetizado en fase homogénea; en el intervalo donde ocurre la mayor pérdida de peso se observa que la pendiente es menor y además no descomponen por completo, lo cual se debe a la presencia de la arcilla en el copolímero.

El análisis termogravimétrico presenta un comportamiento similar al del homopolímero de MMA (figura 40), lo cual evidencia nuevamente que el copolímero obtenido presentaba mucho más contenido de MMA que de BD. Igualmente es

importante señalar que aunque el copolímero sintetizado en fase heterogénea presentó una descomposición más gradual y lenta, con respecto a la descomposición del copolímero sintetizado en fase homogénea.

V.5.2.3. Difracción de Rayos X

La figura 53 muestra los difractogramas obtenidos para las arcillas *Ca-MMT*, *N-MMT* y *Copolímero (BD:MMA)*; igualmente, en la tabla 32 se muestran los espaciamientos “d” para cada arcilla.

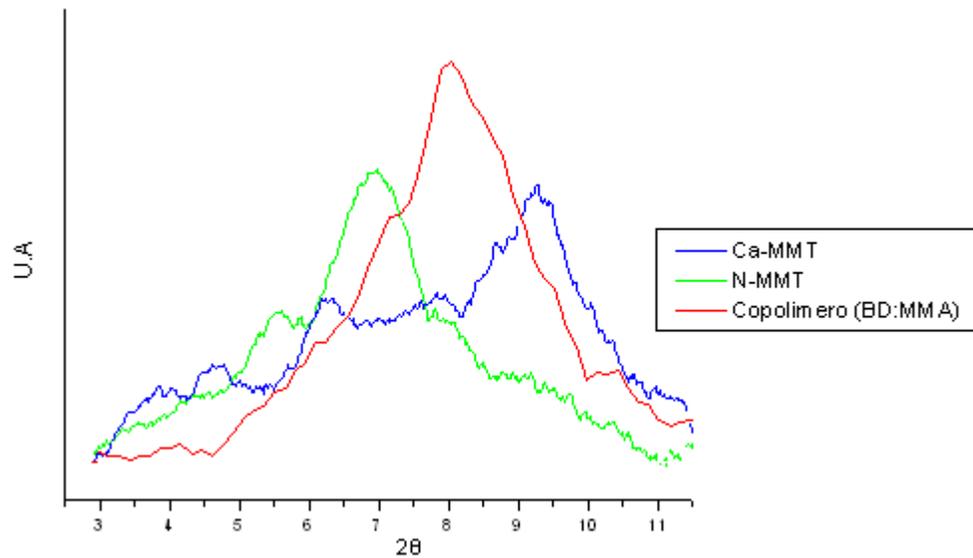


Figura 53. Rayos X de la *Ca-MMT*, *N-MMT* y *Copolímero (BD:MMA)*

Tabla 32. Espaciamiento “d” de las arcillas *Ca-MMT*, *N-MMT* y *Copolímero (BD:MMA)*

Muestra	d ^a (Å)
Ca-MMT	14,3
N-MMT	19,0
Copolímero	16,4

^a Calculado por la Ley de Bragg: $n\lambda = 2d \sin(\theta)$. $\lambda_{Cr} = 2,29 \text{ \AA}$ y $n=1$

Como observamos en el difractograma de la figura 53 y en la tabla 33, la muestra del copolímero exhibe el pico de difracción a un ángulo 2θ de $8,0^\circ$, con una distancia basal de $16,4 \text{ \AA}$. Este resultado pudiera atribuirse (1) a la existencia de una mezcla de arcilla intercalada o exfoliada, con arcilla que no sufrió cambios en su estructura laminar en los diferentes tratamientos, o (2) que, creció una bicapa de copolímero (BD:MMA) paralelo a las laminas de la arcilla; estos resultados coinciden con lo observado por Lagaly³⁹ y Lazo⁴⁰, quienes establecieron una distribución interlaminar de cadenas alifáticas en función del espaciado basal, permitiendo relacionar un espaciamiento de $17,7$ correspondiente con la adsorción de una bicapa de cadenas alifáticas paralelas a la superficie de las láminas de la arcilla.

Para asegurar que los picos de difracción observados en el difractograma, solo correspondiesen a la arcilla, y no al polímero, se buscó en la base de datos PCPDFWIN, los patrones de rayos X de diferentes polímeros. En todos los patrones de rayos X, los picos de difracción se muestran en ángulos 2θ superiores a 17° , por lo que se confirma que los picos de difracción observados en la figura 53, corresponden única y exclusivamente a la arcilla.

Los resultados obtenidos por difracción de rayos X, proporcionan una información útil del estado del nanocomposito, más no una visión completa del mismo, ya que, no es suficiente caracterizar un nanocomposito solo con información por DRX, sino que es

necesario emplear microscopía electrónica de transmisión para un estudio completo del nanocomposito

V.5.3.5. Microscopia electrónica de transmisión

A continuación se presentan las imágenes de microscopía electrónica de transmisión del copolímero (BD:MMA), donde se muestra la dispersión de la arcilla montmorillonita en la matriz polimérica.

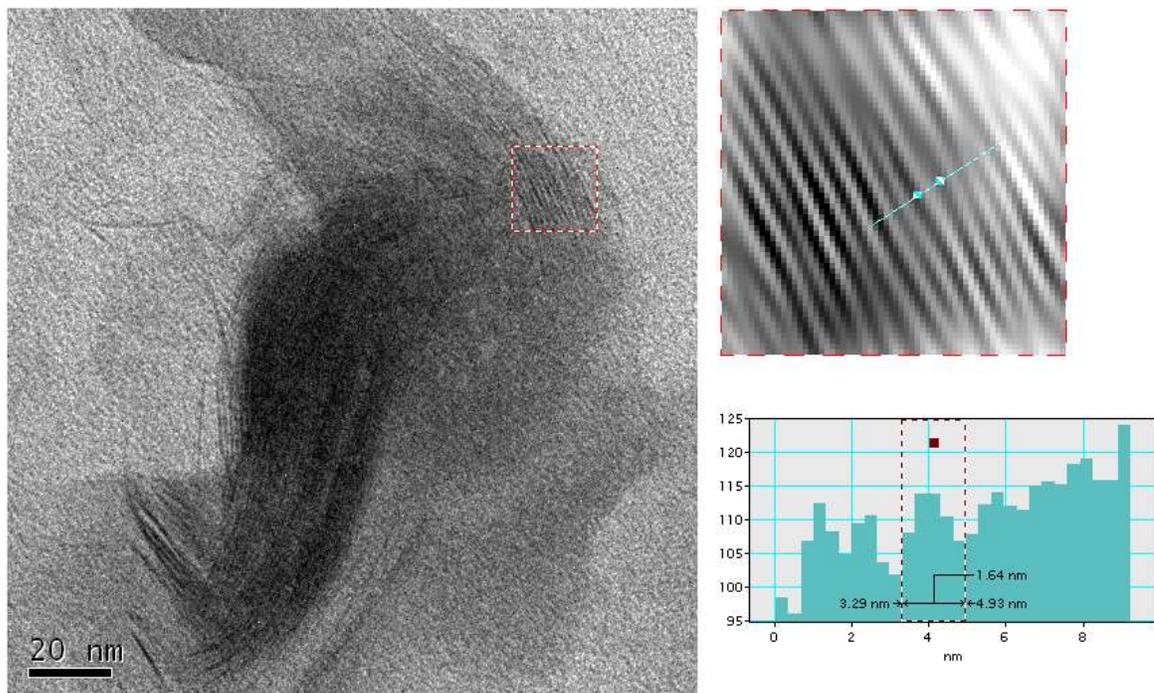


Figura 54. Micrografías del copolímero (BD:MMA) a 20nm

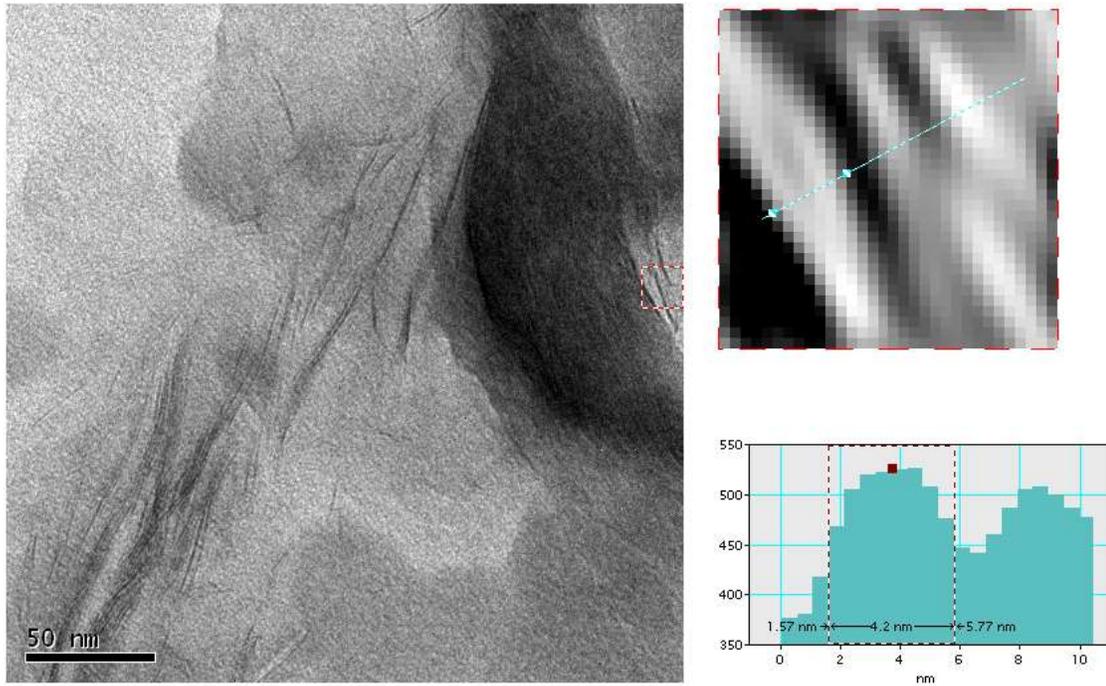


Figura 55. Micrografías del copolímero (BD:MMA) a 50 nm

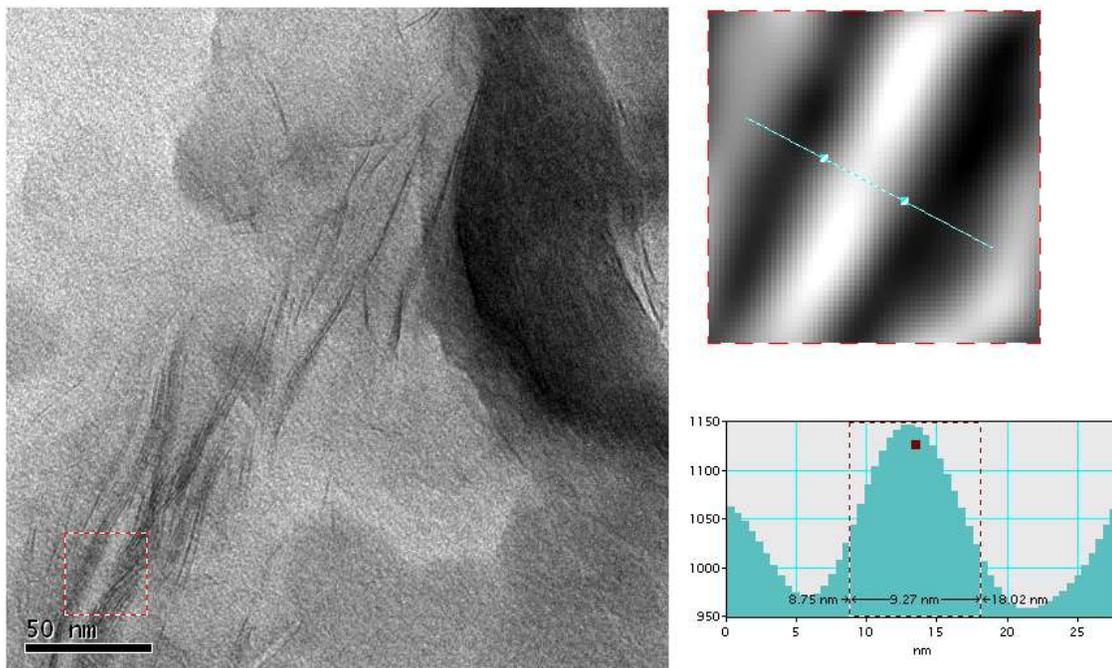


Figura 56. Micrografías del copolímero (BD:MMA) a 50 nm

En estas imágenes se presentan las micrografías obtenidas a 20 nm y 50 nm (las demás micrografías se encuentran en la figura 83 de los anexos), efectuándose acercamientos en zonas de interés seleccionadas, para determinar la distancia interlaminar de la montmorillonita; este acercamiento previamente se filtró, para eliminar los patrones de difracción de la luz y obtener una imagen más nítida y definida de la zona a estudiar.

En la micrografía de la figura 54 es posible apreciar un estado tactoíde, donde el copolímero creció alrededor de la arcilla sin perturbar su arreglo y orden; con una distancia interlaminar de 1,64 nm, equivalente a 16,4 Å; lo cual coincide con lo observado por DRX para esta muestra. Este resultado puede estar asociado al crecimiento de una bicapa de copolímero (BD:MMA), paralela a las láminas de la arcilla.

Por otro lado en las micrografías de la figura 55 y 56 se observan dos situaciones diferentes; una donde se aprecia un nanocomposito intercalado con una distancia interlaminar de 4,2 nm equivalente a 42,0 Å; y otra donde la delaminación del material es mucho mayor; con una distancia interlaminar de 9,27 nm, equivalente a 92,7 Å; pudiéndose describir como un material exfoliado.

En definitiva, las imágenes de microscopía electrónica de transmisión confirmaron lo observado por DRX, indicando la formación de un copolímero (BD:MMA) nanocomposito con mezcla de estados: tactoíde, intercalado y exfoliado.

VI. CONCLUSIONES

- ✓ Se logró sintetizar el ligando α -diimina: Diacetilbutil bis(2,4,6-trimetilfenil)imina, obteniéndose un rendimiento del 42%.
- ✓ Se sintetizó el complejo diacetilbutil bis(2,4,6-trimetilfenil)imina níquel (II), obteniéndose un rendimiento del 77%, y el mismo se encontraba impuro con el ligando α -diimina de níquel.
- ✓ Se intercaló 22,5% de sal de amonio cuaternaria en la arcilla montmorillonita cálcica (Ca-MMT), lográndose un aumento del espacio interlaminar de 4,7 Å.
- ✓ Se logró soportar ambos complejos, α -diimina de níquel y $\text{Ni}(\text{acac})_{2\text{O}}$, en la arcilla modificada; determinándose por espectroscopía de absorción atómica una relación de intercalación Ni/Si de 0,037 para ambos catalizadores.
- ✓ Se demostró que una (1) hora de radiación ultrasónica resulta suficiente para intercalar los complejos (α -diimina de níquel y $\text{Ni}(\text{acac})_{2\text{O}}$) en la arcilla montmorillonita.
- ✓ Ambos catalizadores α -diimina de níquel y $\text{Ni}(\text{acac})_{2\text{O}}$ presentaron mayores actividades para una relación Al/Ni de 500/1, indicando que para mejores resultados en la homopolimerización y copolimerización, de butadieno y metilmetacrilato, se necesitaba agregar mayor cantidad de co-catalizador (MMAO).

- ✓ El catalizador acetilacetonato de níquel (II), resultó más activo que el complejo diacetilbutil bis(2,4,6-trimetilfenil)imina níquel (II), en la homopolimerización, y copolimerización, de butadieno y metilmetacrilato.
- ✓ Ambos catalizadores presentaron regioselectividad y estereoselectividad en la polimerización del 1,3-butadieno.
- ✓ Ambos catalizadores no presentaron un control estereoquímico de la cadena creciente del PMMA, por lo que su configuración resultó ser estadística
- ✓ Se demostró que la presencia de arcilla en los PMMA retarda la inflamabilidad del material.
- ✓ El copolímero (BD:MMA) obtenido, presentó una relación de inserción de monómero BD:MMA igual 1:5, indicando que por cada unidad de 1,3-butadieno, se encontraban cinco unidades de metilmetacrilato, lo cual indica que el copolímero obtenido era al azar y presentaba mayor contenido de MMA.
- ✓ Los polímeros nanocompositos sintetizados presentaron diferentes mezclas de estados: tactoíde, intercalado, exfoliado y aglomerado.

VII. RECOMENDACIONES

- ✓ Emplear RMN¹³C para determinar detalladamente el porcentaje (%) de microestructuras presentes en cada polibutadieno, según su tipo de inserción.
- ✓ Realizar un estudio más detallado en la copolimerización del 1,3-butadieno, y metilmetacrilato, variando diferentes parámetros, como temperatura, cantidad de monómeros, y el modo de agregarlos.
- ✓ Hacer un estudio mas detallado en el tiempo de radiación ultrasónica para la intercalación del complejo en la arcilla, variando desde 10 minutos hasta 50 minutos.
- ✓ Emplear otras arcillas, como la hectorita o la montmorillonita sodica, en la síntesis de polímeros nanocompositos.

VIII. BIBLIOGRAFÍA

- ¹IPA, **1998** año: 3, N: 10,
- ² Olabisi, O., Kaminsky, W., *Rev. Macromol. Chem. Phys.* **1997**,519-554.
- ³ Brookhart, M., *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6414-6415.
- ⁴ T. Hanemann, J. R. Binder, J. Bohn, E. Ritzhaupt- Kleissl; "*Revista de micro y nano tecnología para la América Latina*",**2005**, N°5, Año I.
- ⁵ Acevedo, E., *Nanotecnología y Nanocompositos*, Universidad de Chile.
- ⁶ Andersen, A., Cordes, H., Herwig, J., Kaminsky, W., Merk, A., Mottweiler, R., Pein, J., Sinn, H., Vollmer, H., *Angew. Chem.*, **1976**, 88, 68,9
- ⁷ Po, R., Cardi, N., Po Et Al, **1998**,2119-2125.
- ⁸ Endo, K., Yamanaka, Y., *Macromol. Rapid Commun.*, **1999**,20, 312-314.
- ⁹ Kaminsky, W., Kieseewetter, J., *Polymer*, **2006**,47, 3302-3314.
- ¹⁰ Brookhart, M., Jonson, L., Killian, C., *J. Polym. Prep.* **1996**,37, 254.
- ¹¹ Brookhart, M., Preishuber, P., *Macromolecules*, **2002**, 35, 6074-6076.
- ¹² Brookhart, M., Huff, L., *Organometallics*, **2001**,20, 3975-3982.
- ¹³ Brookhart, M., Christopher, M., *J. Am. Chem.*, **1996**,118, 11664-11665.
- ¹⁴ Hlatky, G., *Chem. Rev.*, **2000**,100, 1347-1376.
- ¹⁵ C. Chinaea , A. Ismayel, S. Valenti, A. Altomare, F. Ciardelli, G. Arribas; *Revista iberoamericana de polímeros*, **2003**,Vol. 4.
- ¹⁶ Xu, H., Guo, C., *European Polymer Journal*, **2006**,42.
- ¹⁷ Meylin, C., Chinaea, C., Arribas, G., "*Polimerización y Copolimerización de estireno y metacrilato de metilo empleando catalizadores α -diimina de níquel soportados en una matriz polimérica*", Facultad de Ciencias, Escuela de Química, UCV, **2005**
- ¹⁸ Gallardo, K., Chinaea, C., "*Diseño de método para la modificación de arcillas con sales de amina cuaternaria y estudio de su posible aplicación como soporte de catalizadores en la reacción de polimerización de estireno*", Facultad de Ciencias, Escuela de Química, UCV, **2007**

- ¹⁹ Giannelis, E., Krishnamoorti, E., *Advances in Polymer Science*, **1999**, 138,
- ²⁰ Wang, D., Zhu, J., *Chem. Mater*, **2002**, 174, 3837-3843.
- ²¹ M. A., Toro, F. E., Monasterio, " *Modificación de arcillas argentinas mediante el intercambio con sales de amonio cuaternario para la preparación de nanocompuestos* ", Universidad Nacional de Salta, Buenos Aires, Argentina.
- ²² García, E., *Arcillas: Sus Propiedades y Usos*, Universidad Complutense de Madrid.
- ²³ Alexander, J., *Industrial and Engineering Chemistry*, **1924**, Vol 16, 1140-1142.
- ²⁴ Carrado, K., Xu, L., *Chem. Mater.*, **1998**, 10, 1440-1445.
- ²⁵ BChung, J., Choi, Y., *Chem. Mater*, **2004**, 16, 2522-2529.
- ²⁶ Evans, J., Chen, B., *J. Phys. Chem.*, **2004**, 108, 14986-14990.
- ²⁷ Manias, E., Chung, T., *Macromolecules*, **2003**, 36, 8919-8922.
- ²⁸ Zhu, J., Morgan, A., *Chem. Mater*, **2001**, 13, 3774-3780.
- ²⁹ Slabaugh, W., *Cation-Exchange Prop.*, **1954**, 58, 162-164.
- ³⁰ Hyun, Y., Park, H., *Macromol. Rapid commun*, **2002**, Vol 23.
- ³¹ Brandrup, J. y Immergut, E., *Polymer Handbook*, 2nd. Edition. New York. **1975**.
- ³² Página Web: <http://es.wikipedia.org/wiki/Deconvoluci%C3%B3n>
- ³³ Jiang D. D., Wilkie C. A. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **1997**, 35, 965
- ³⁴ Chandrasiri J. A., Wilkie C. A. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **1996**, 34, 1113
- ³⁵ *Polybutadiene*, documento técnico del International Institute of Synthetic Rubber Producers
- ³⁶ Schneider, B., Doskocilová, D., *Polymer*, **1993**, Volume 34, Number 2
- ³⁷ Appukuttan, V., Zhang, L., *Polymer*, **2009**, 1050-1058.
- ³⁸ Nexant ChemSystems *Styrene Butadiene Rubber / Butadiene Rubber*. **2004**. New York, p.3.
- ³⁹ Lagaly, G. *Clays and Clay Minerals*, **1982**, 30, 215.
- ⁴⁰ Lazo, J., *Rev Soc Quím Perú*. **2008**, 74, Nº 1 (3-19)
- ⁴¹ Parra, C., González, G., Albano, C., *Rev. LatinAm. Met. Mat.*, **2006**, vol.26, 29-42
- ⁴² J.-M. Yeh, Kung, C., *Mater. Chem. Phys.* **2009**
- ⁴³ Uegaki, H., Kotani, Y., *Macromolecules*, **1997**, 30, 2249- 2253

⁴⁴Yamamoto, A., Shimizu, T., *Polymer Journal*, **1970**, Vol. 1, No. 2, pp.171- 180

⁴⁵ Gilman, J., Morgan, A., *Chem. Mater.* **2000**, 12, 1866- 1873

⁴⁶ Qin, R., Hong, J., *Journal of Polymer Science*, vol 31, 847- 851**1993**.

⁴⁷ Wallace, Fred. *Ciencia de los polímeros*, p 232, editorial Reverté **1978**.

IX. ANEXOS

IX.1. Análisis con espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier

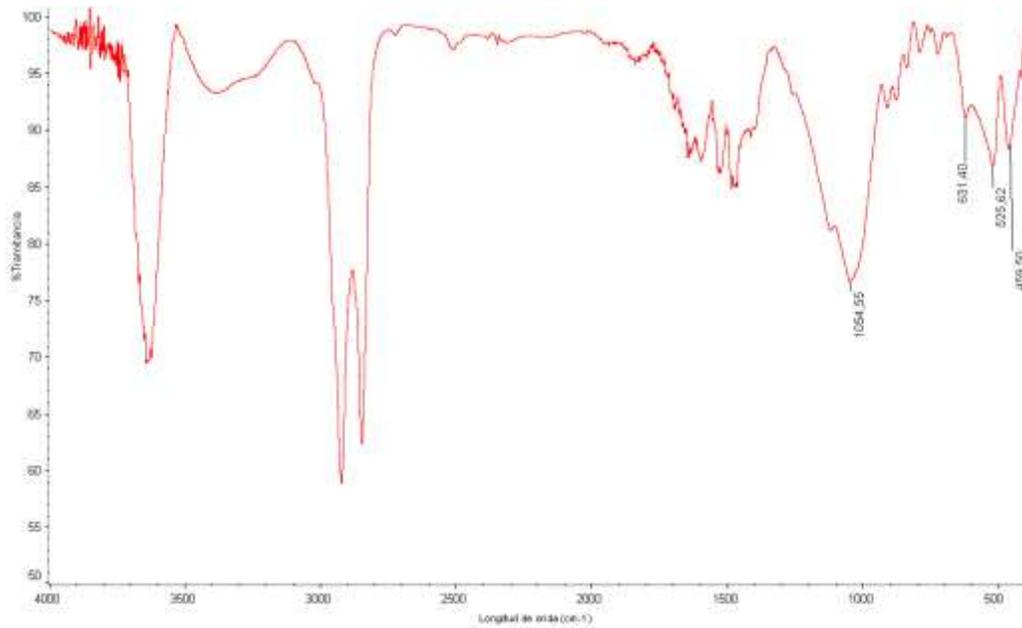


Figura 57. Espectro infrarrojo de la arcilla.

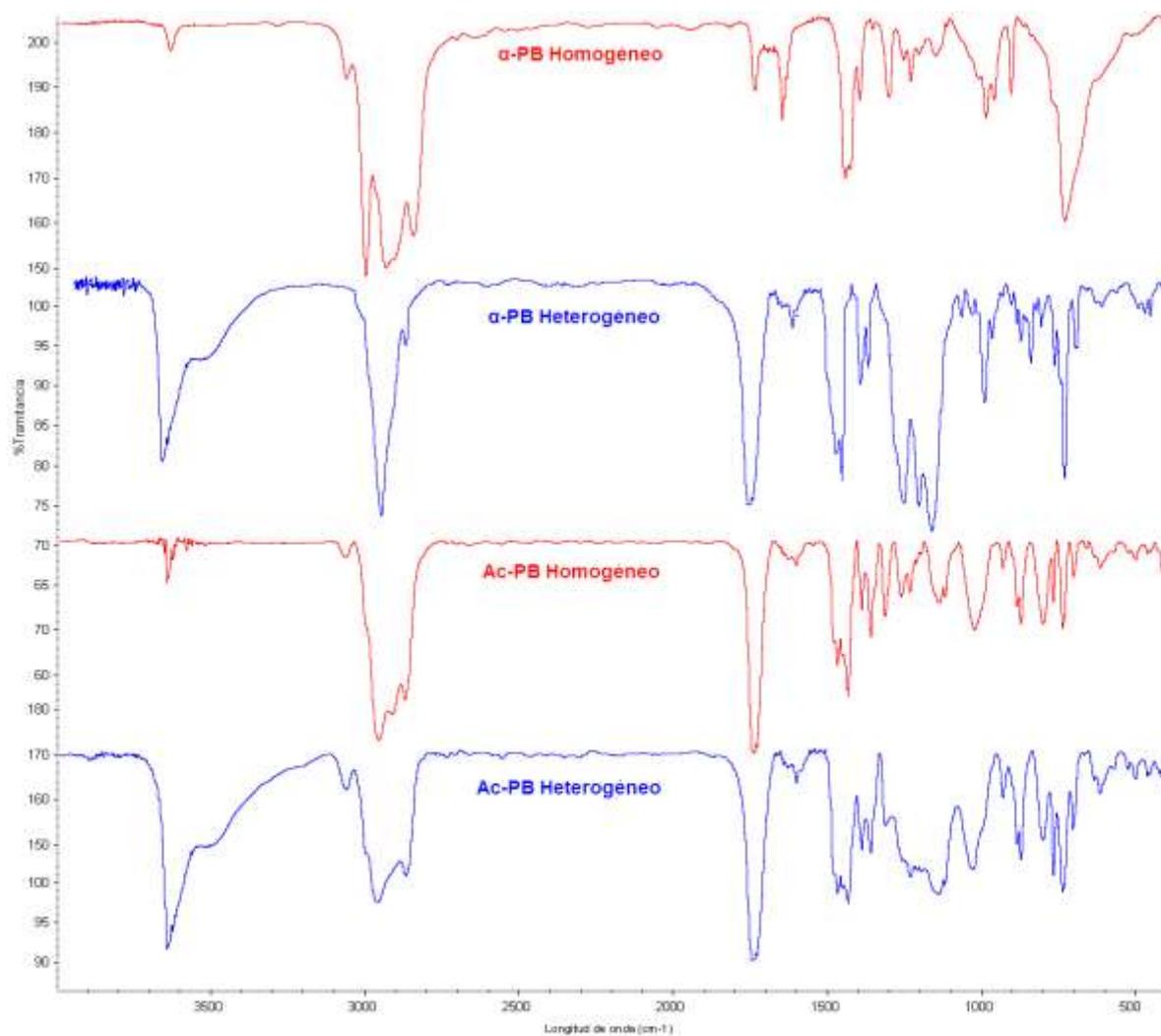


Figura 58. Espectros infrarrojos de polibutadienos obtenidos por ambos catalizadores, en fase homogénea y heterogénea a la relación 500/1 Al/Ni.

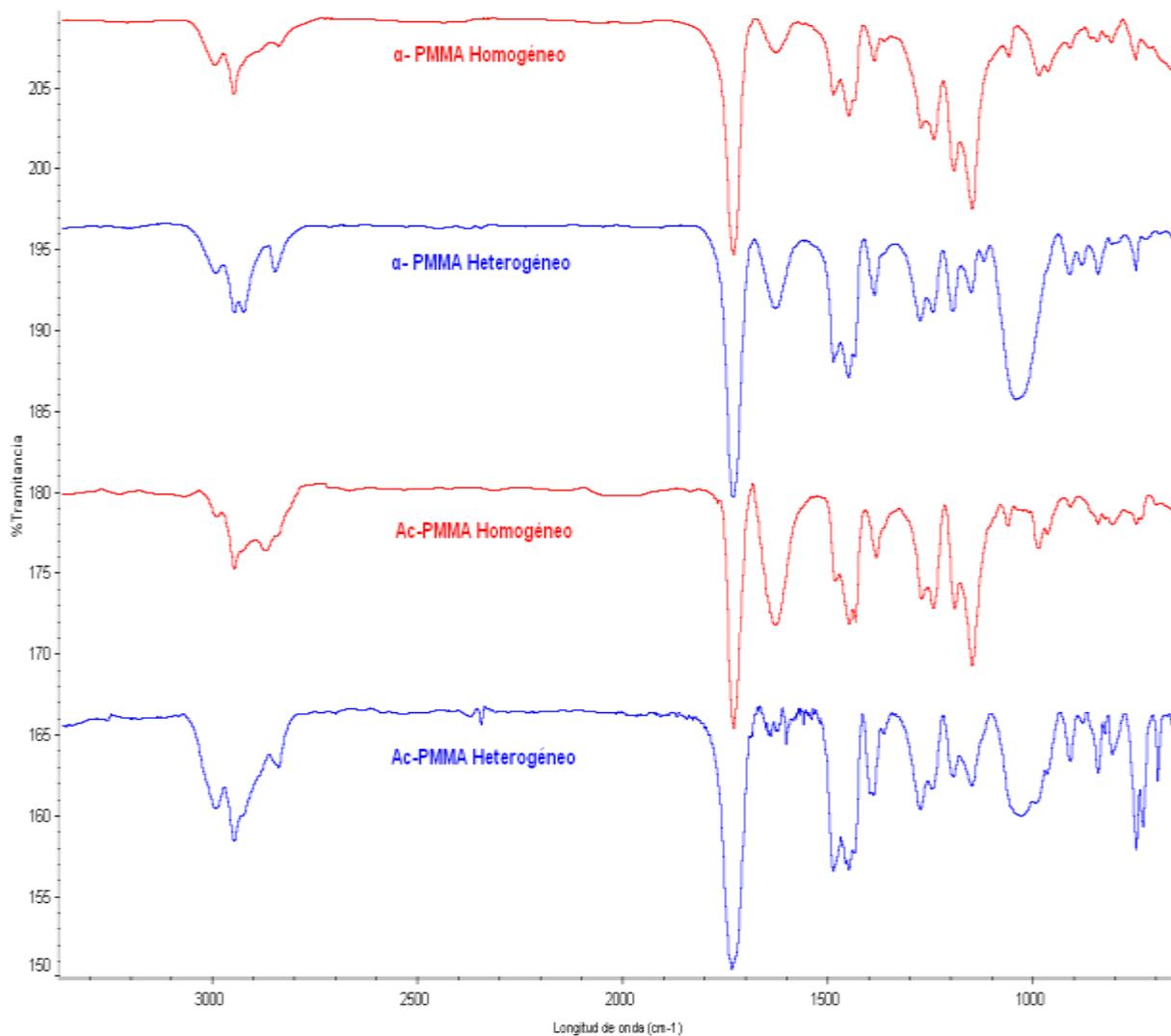


Figura 59. Espectros infrarrojos de polimetilmetacrilatos obtenidos por ambos catalizadores, en fase homogénea y heterogénea a la relación 500/1 Al/Ni.

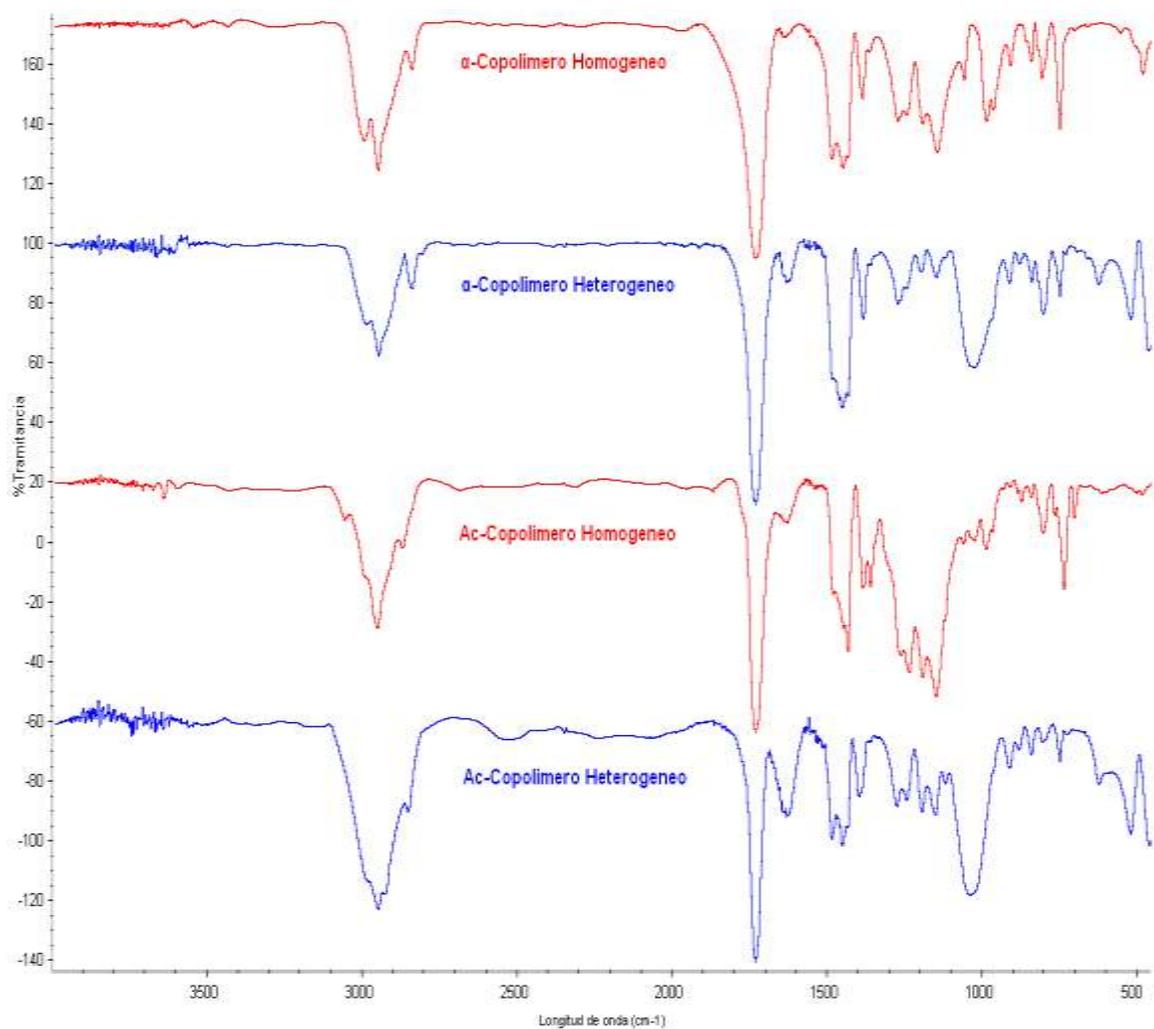


Figura 60. Espectros infrarrojos de los copolímeros obtenidos por ambos catalizadores, en fase homogénea y heterogénea a la relación 500/1 Al/Ni.

IX.2. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de Protones (RMN¹H)

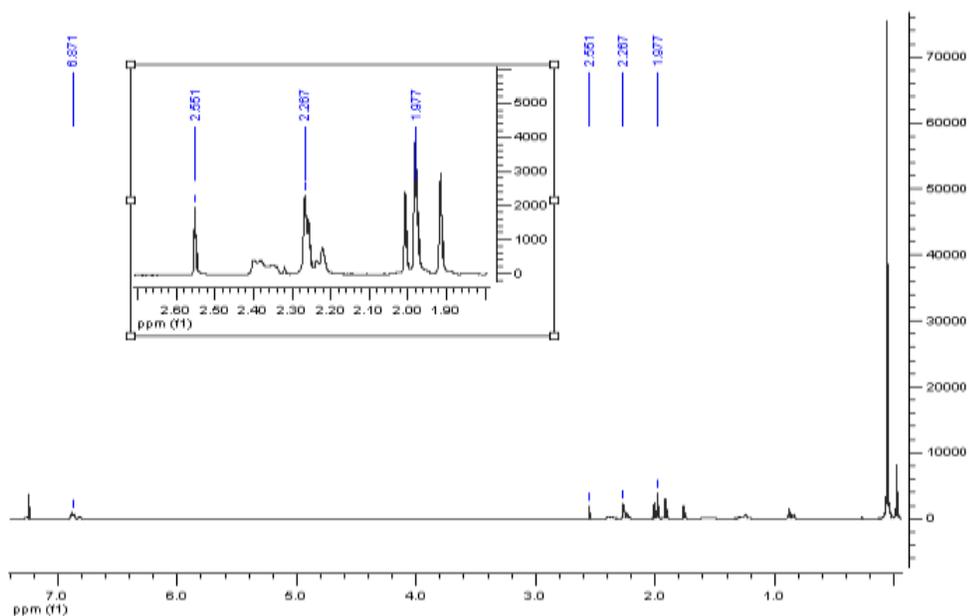


Figura 61. RMN¹H para el ligando α-diimina: Diacetilbutil bis(2,4,6-trimetilfenil)imina

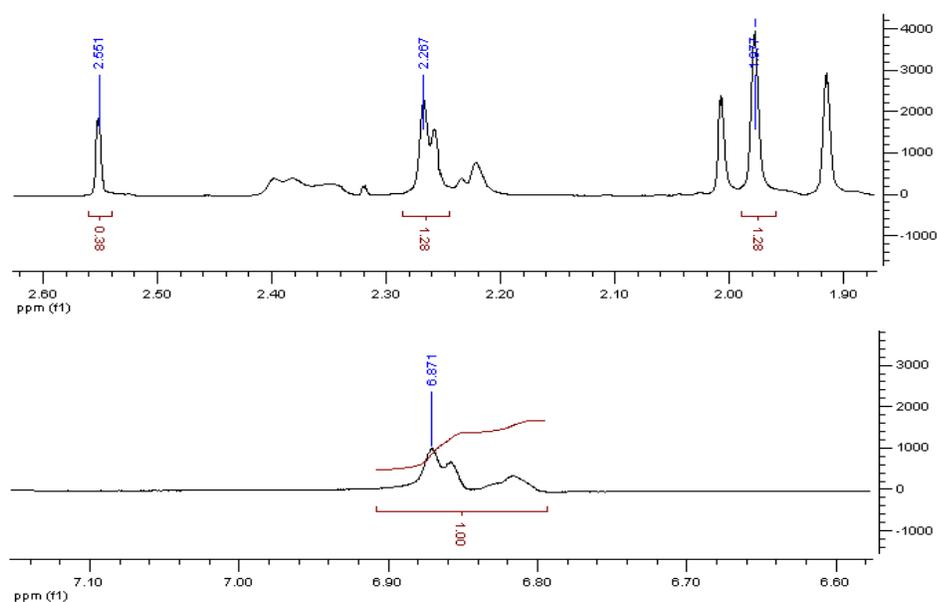
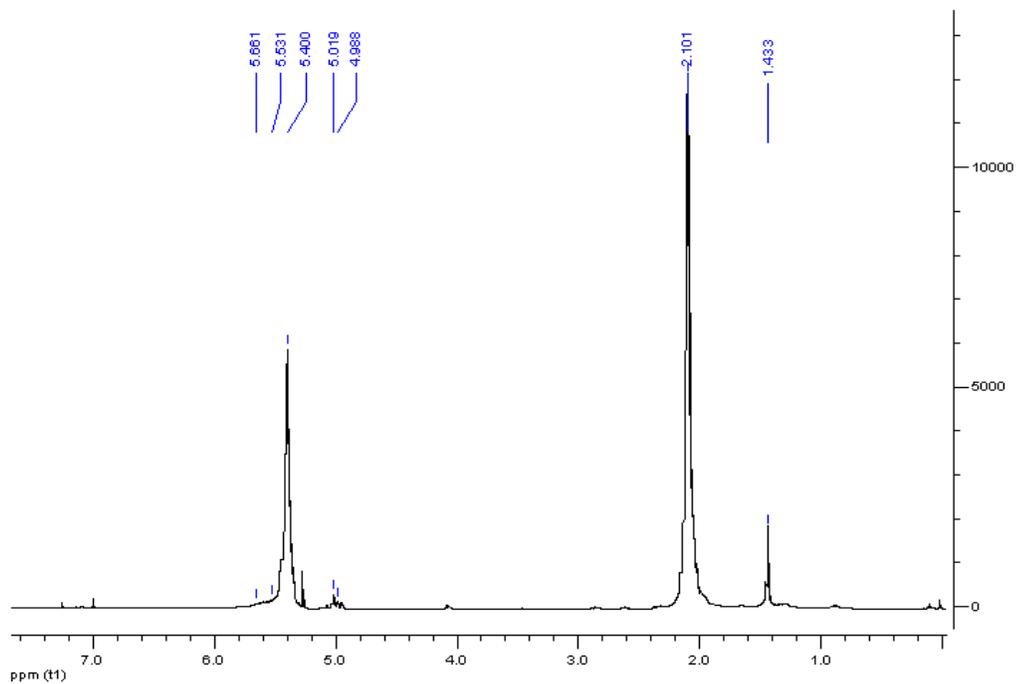
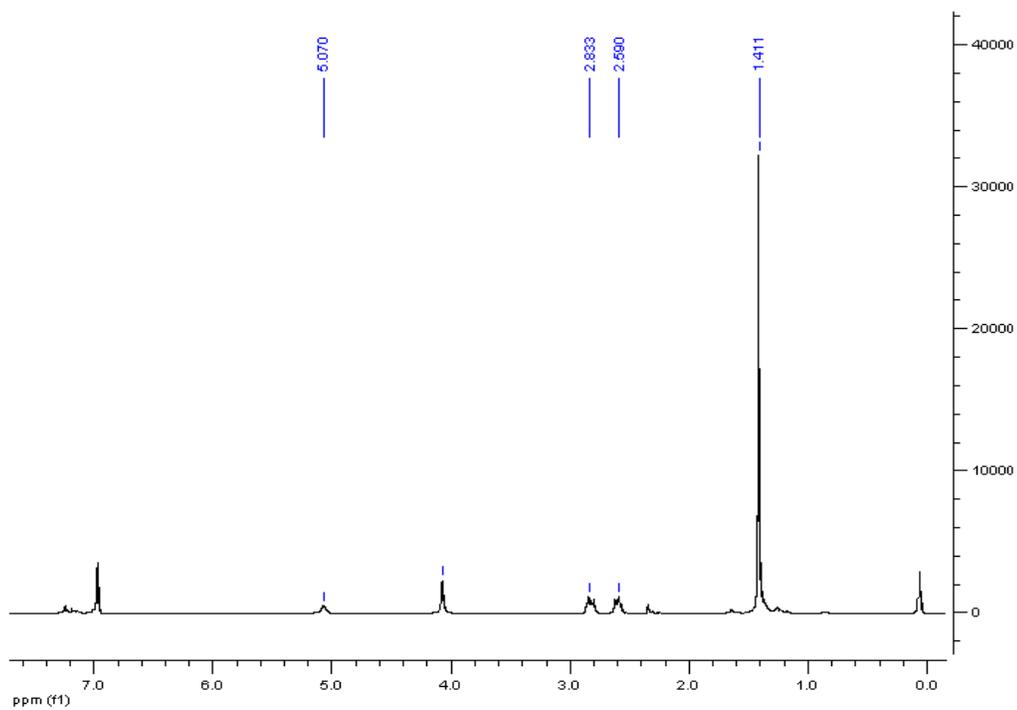
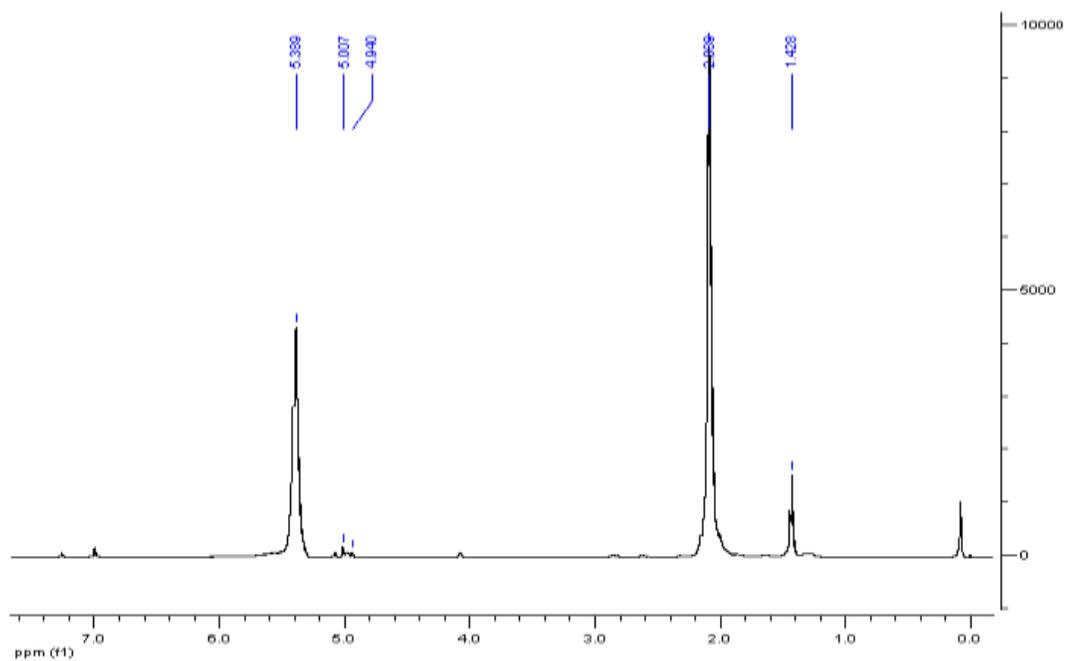
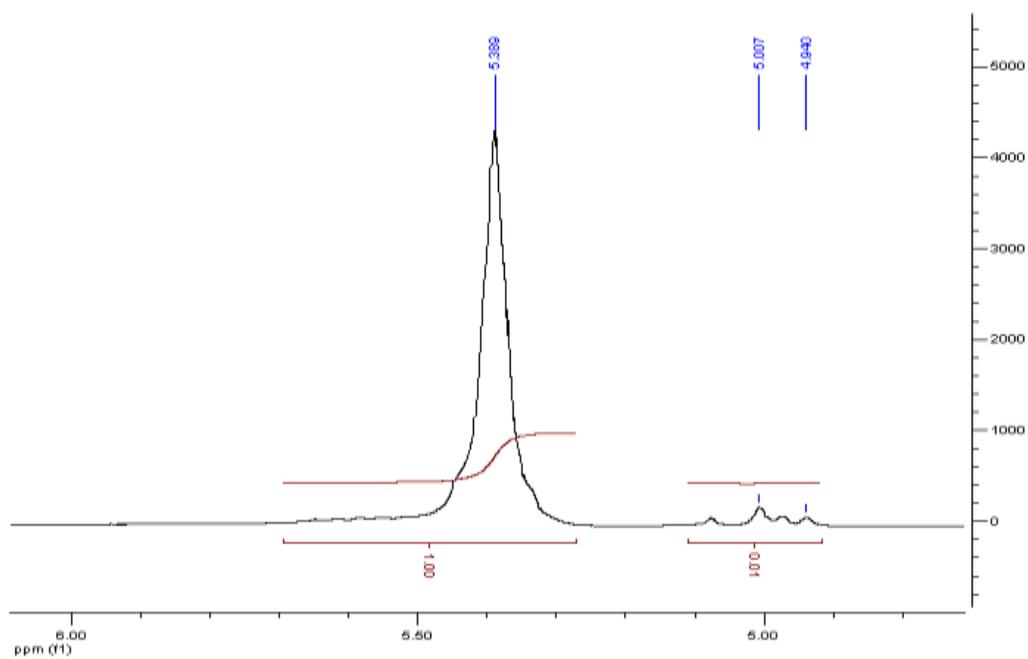


Figura 62. Integrales del ligando α-diimina: Diacetilbutil bis(2,4,6-trimetilfenil)

Figura 63. RMN¹H para el α-PB 100Figura 64. RMN¹H para el Ac-PB 100

Figura 65. RMN ^1H para el M-Ac-PBFigura 66. Integrales del espectro de RMN ^1H para el M-Ac-PB

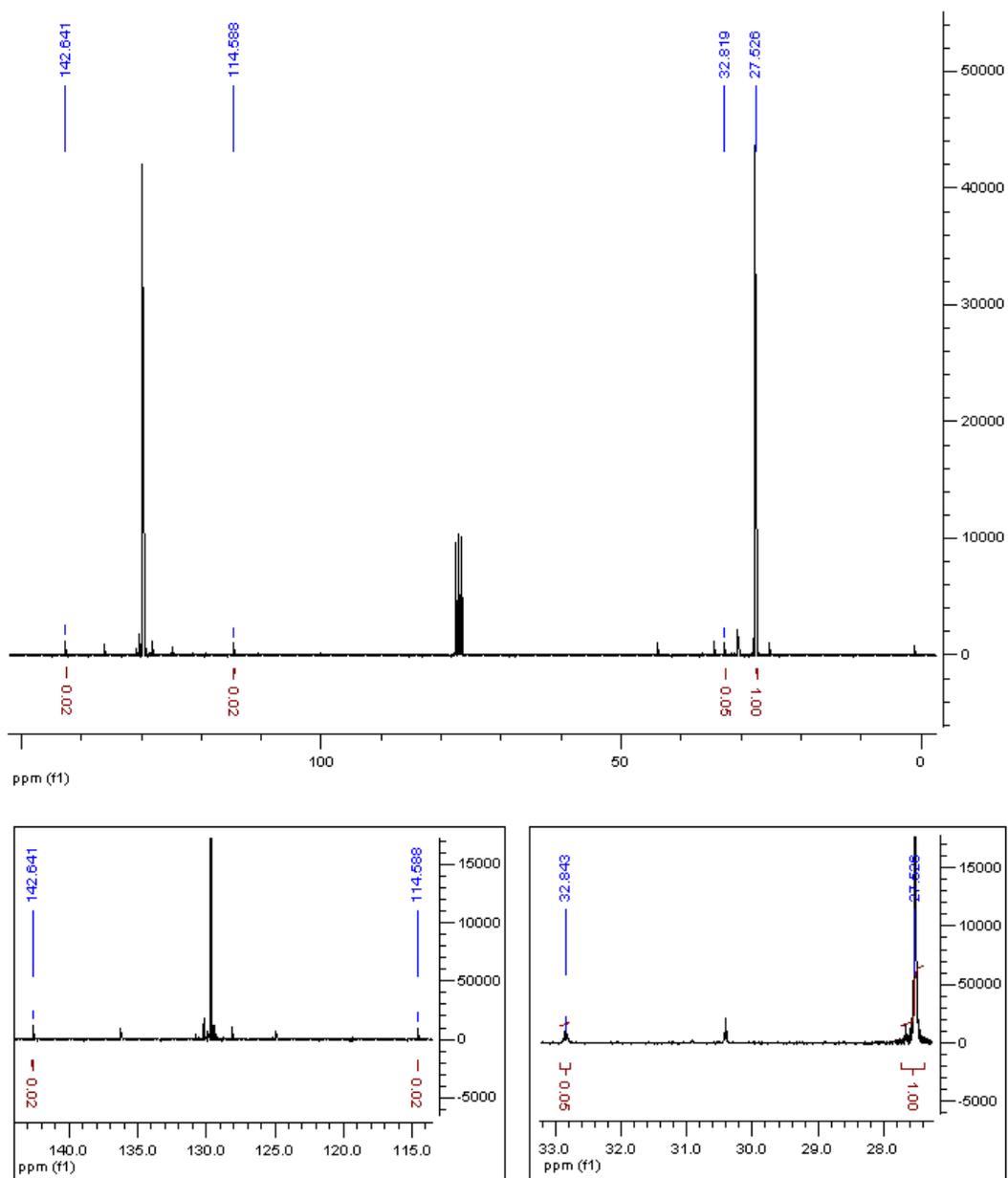


Figura 67. Integrales del espectro de RMN ^{13}C para el M-Ac-PB

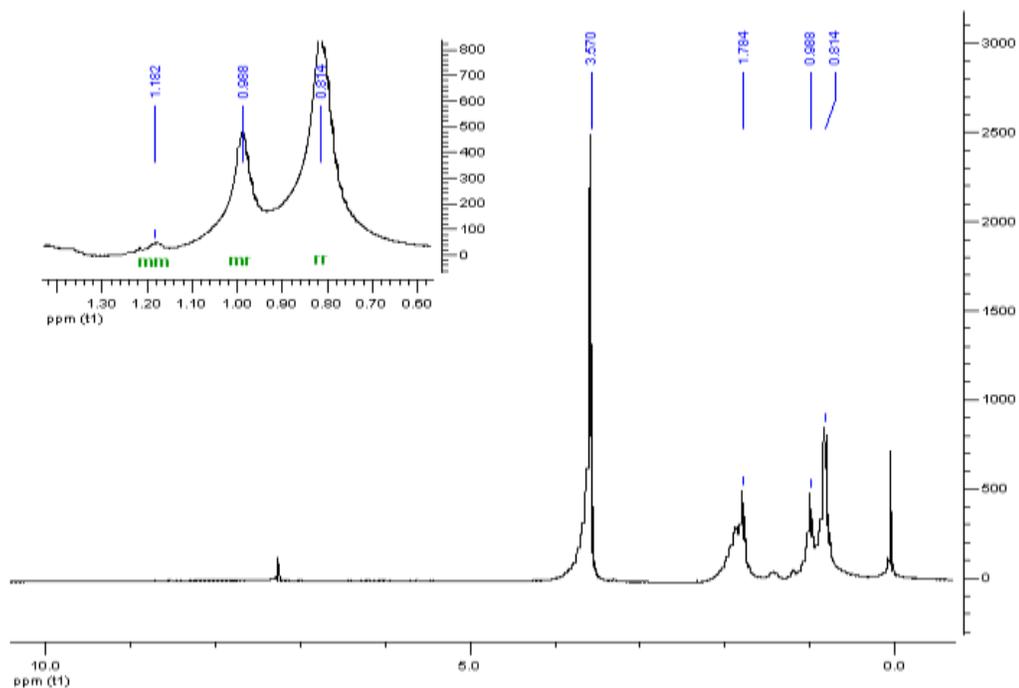


Figura 68. RMN¹H para el α -PMMA 100

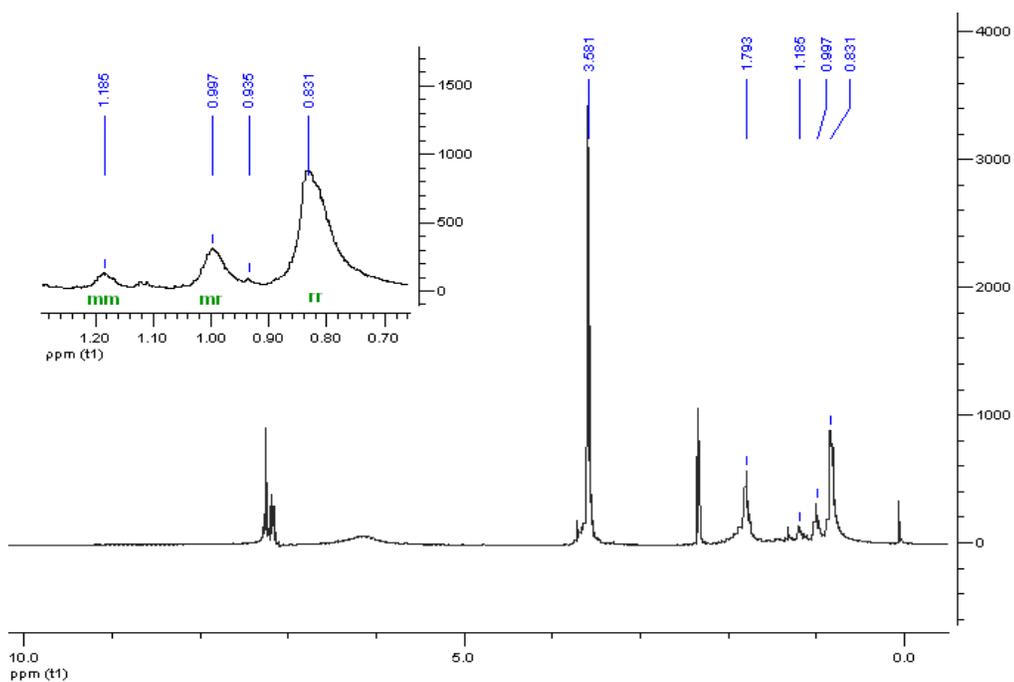


Figura 69. RMN¹H para el Ac-PMMA 100

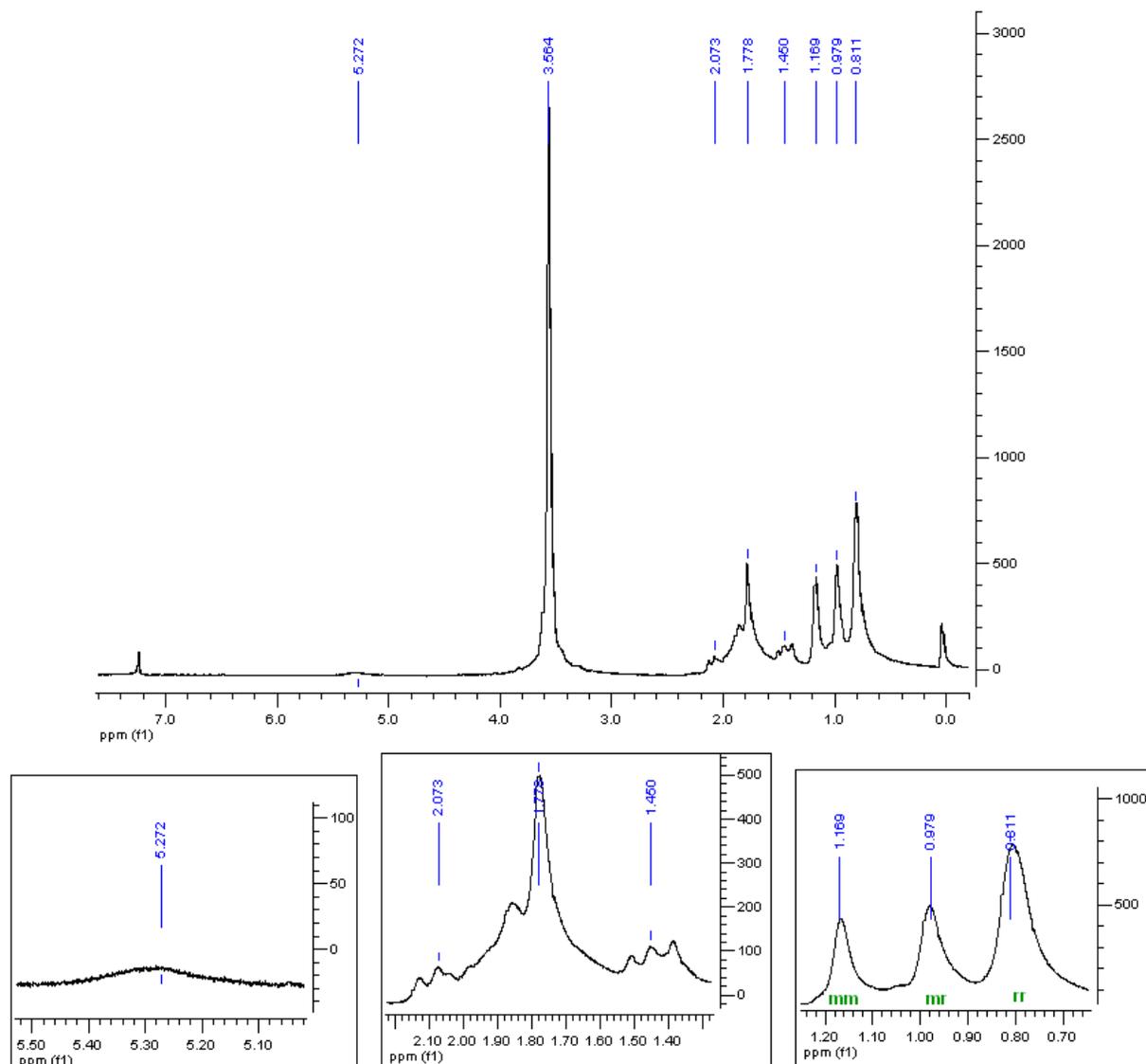


Figura 70. RMN ^1H para el copolímero PB:PMMA

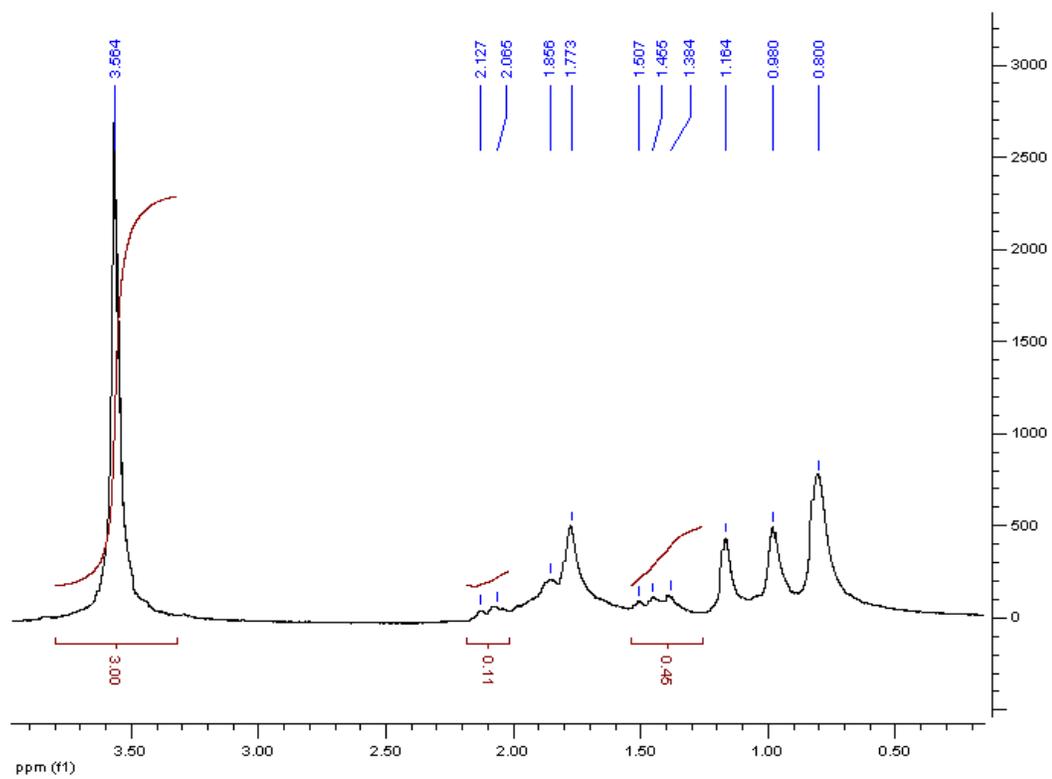


Figura 71. Integrales del espectro de RMN^1H para el copolímero PB:PMMA

IX.3. Análisis termogravimétrico

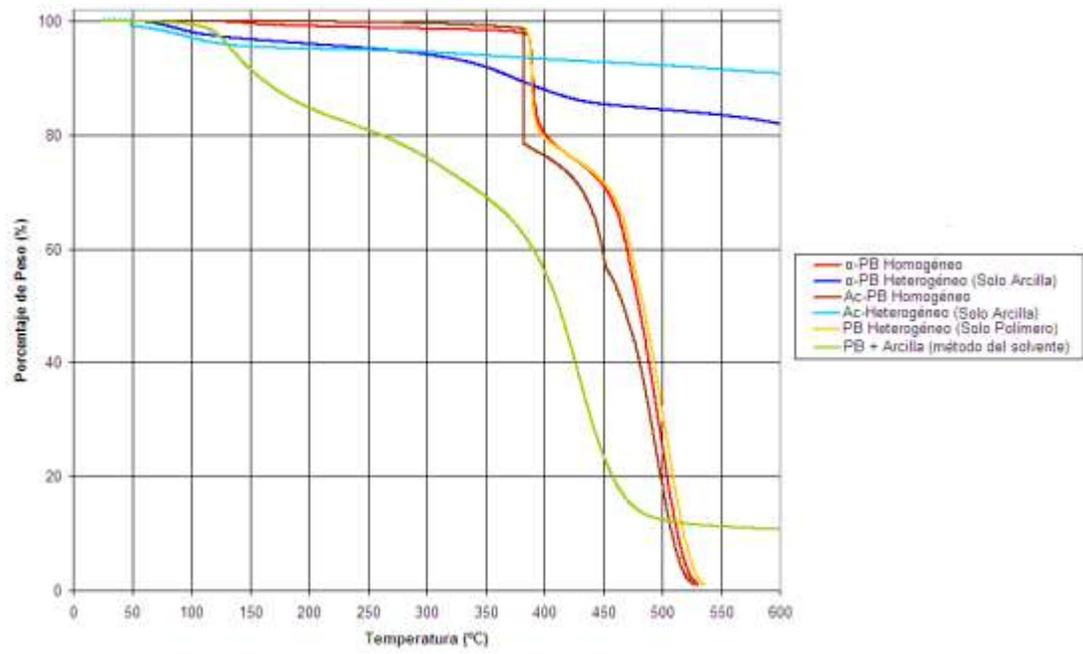


Figura 72. Termogramas de los PB sintetizados

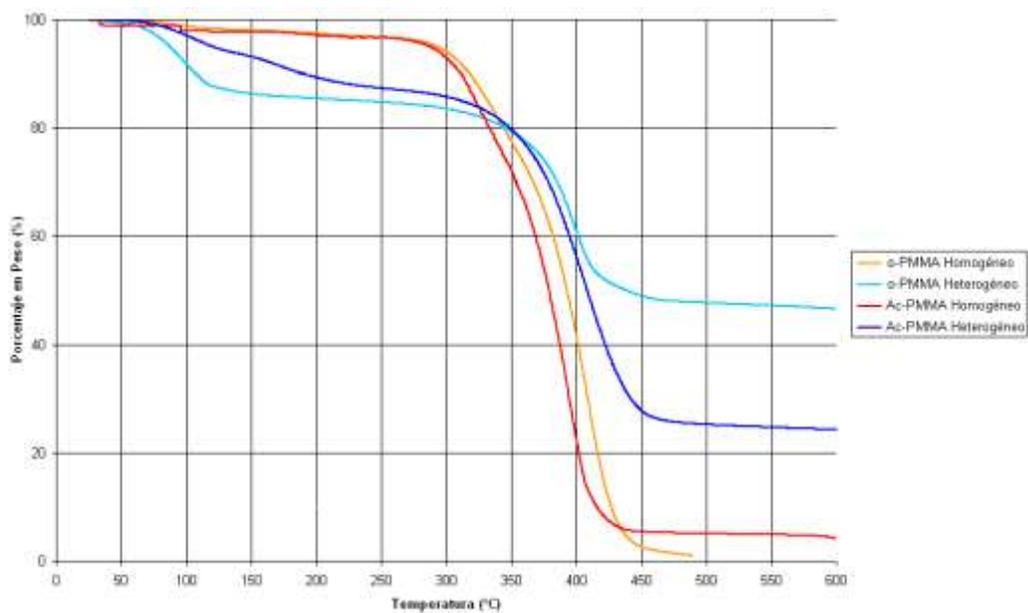


Figura 73. Termogramas de PMMA sintetizados.

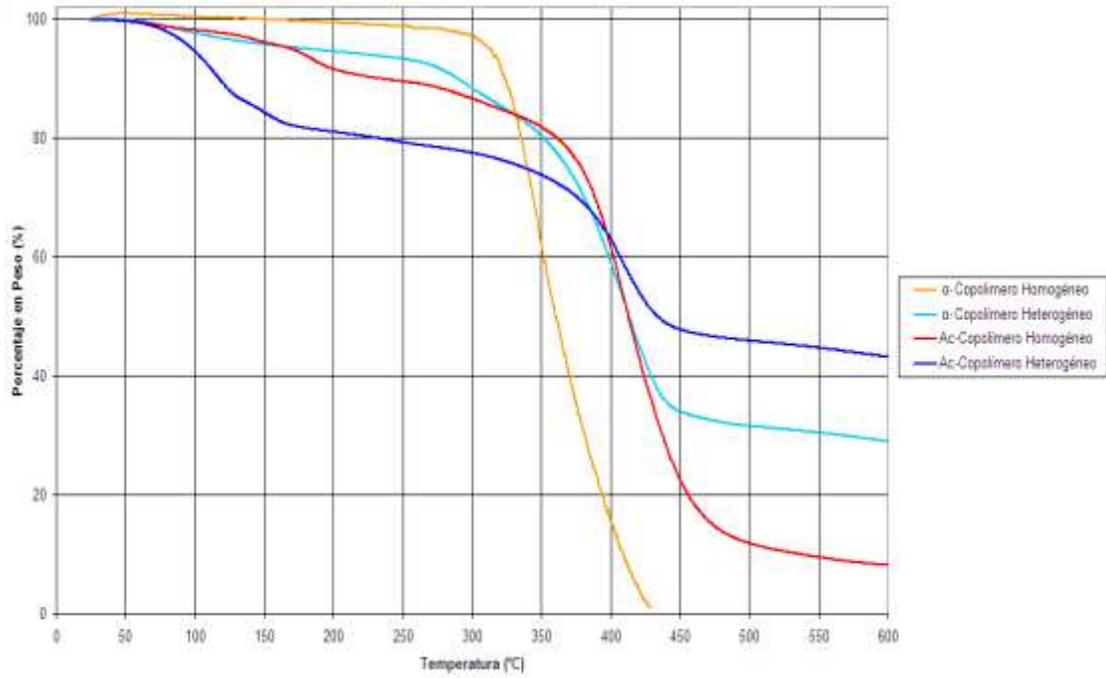


Figura 74. Termogramas de copolímeros sintetizados

IX.4. Calorimetría diferencial de barrido

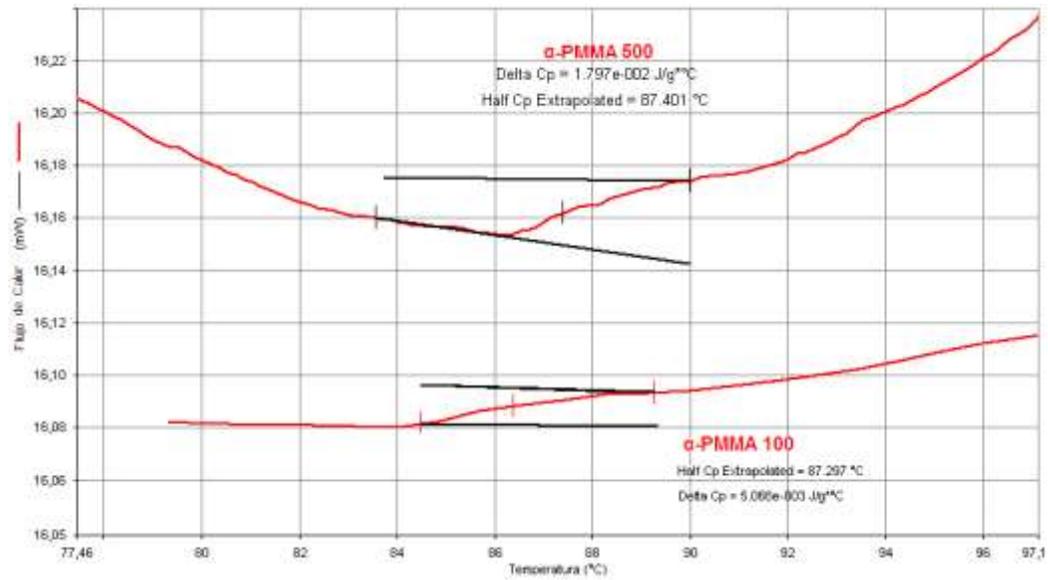


Figura 75. DSC para el α -PMMA (500/1, 100/1) sintetizado en fase homogénea

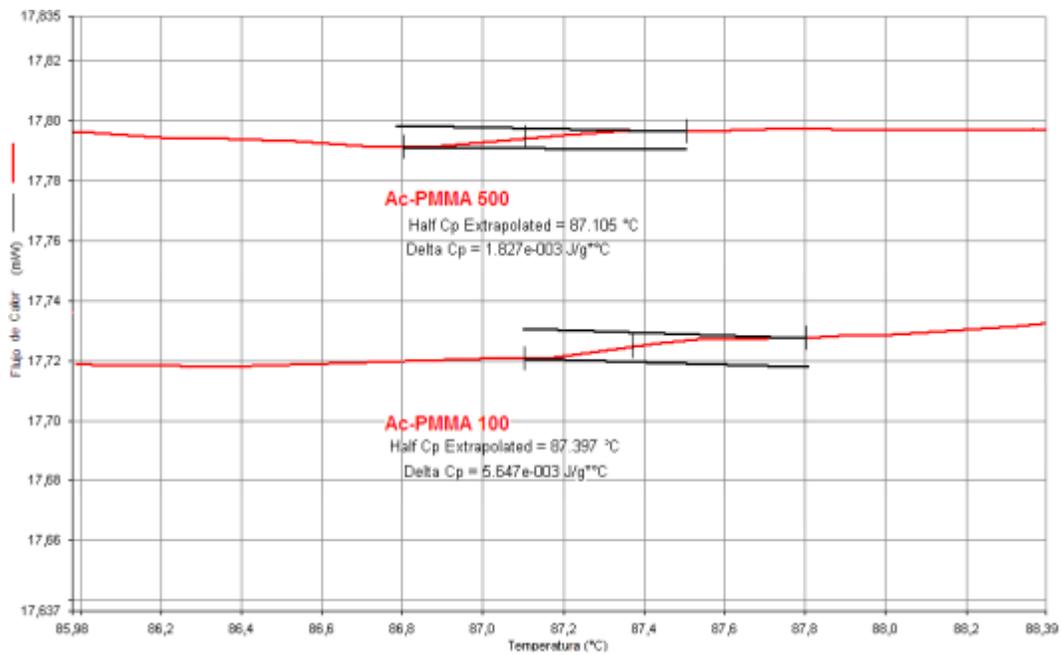


Figura 76. DSC para el Ac-PMMA (500/1 y 100/1) sintetizado en fase homogénea

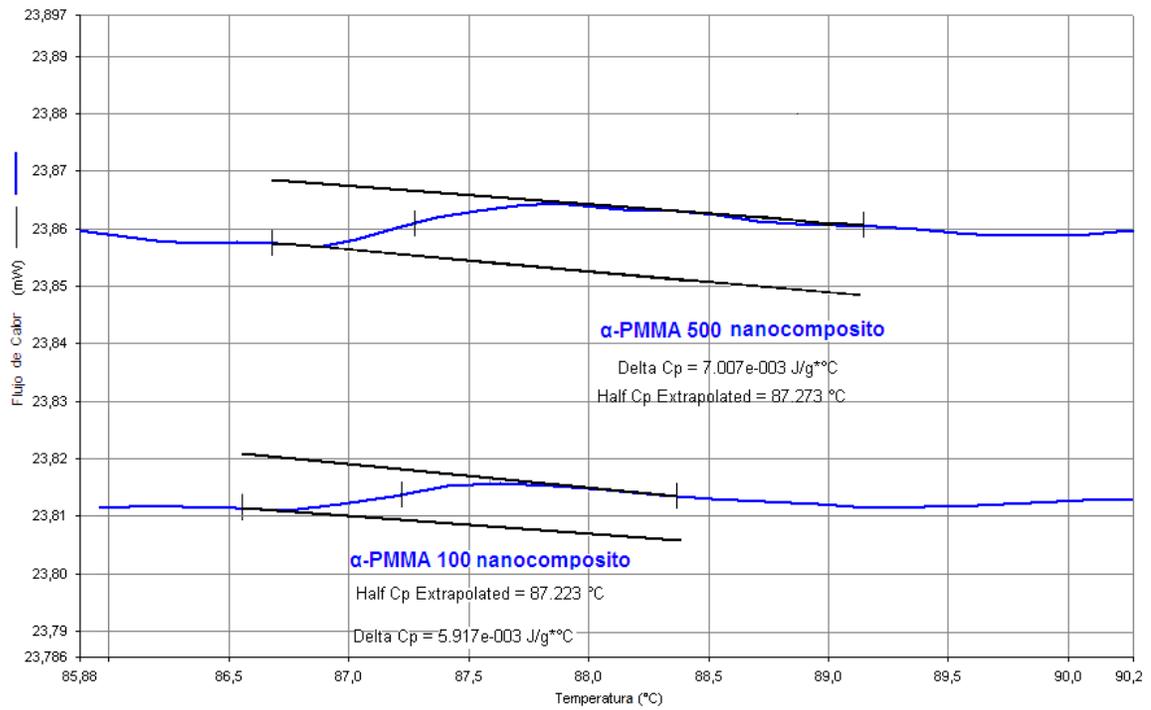


Figura 77. DSC para el α -PMMA (500/1 y 100/1) nanocomposito (fase heterogénea)

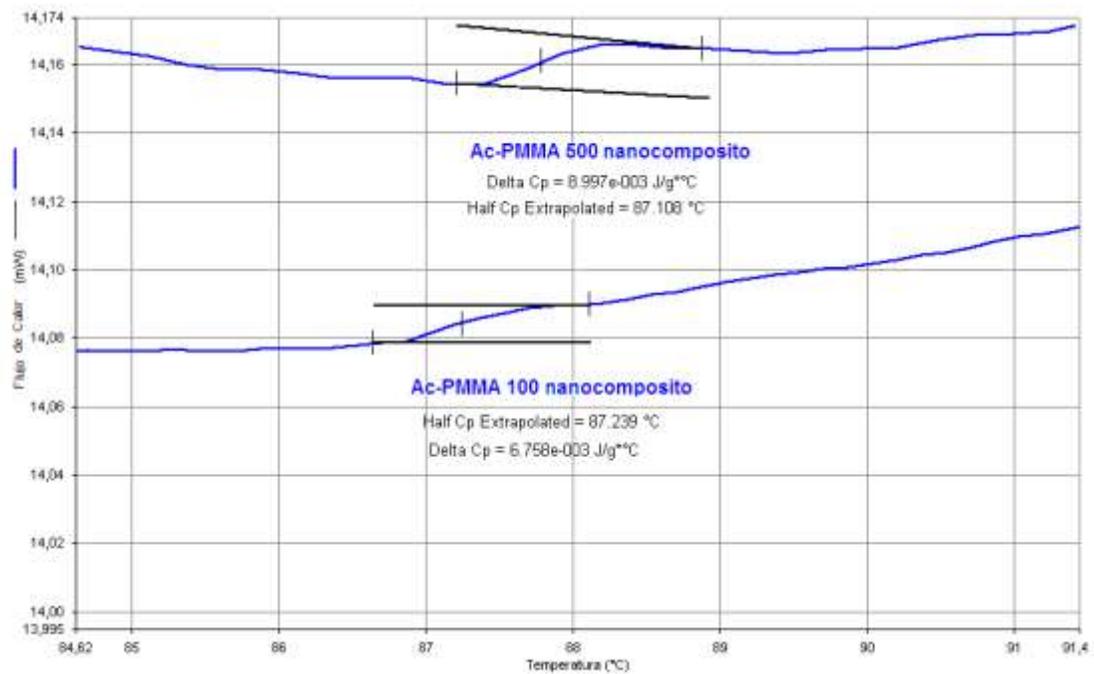


Figura 78. DSC para el Ac-PMMA (500/1 Y 100/1) nanocomposito (fase heterogénea)

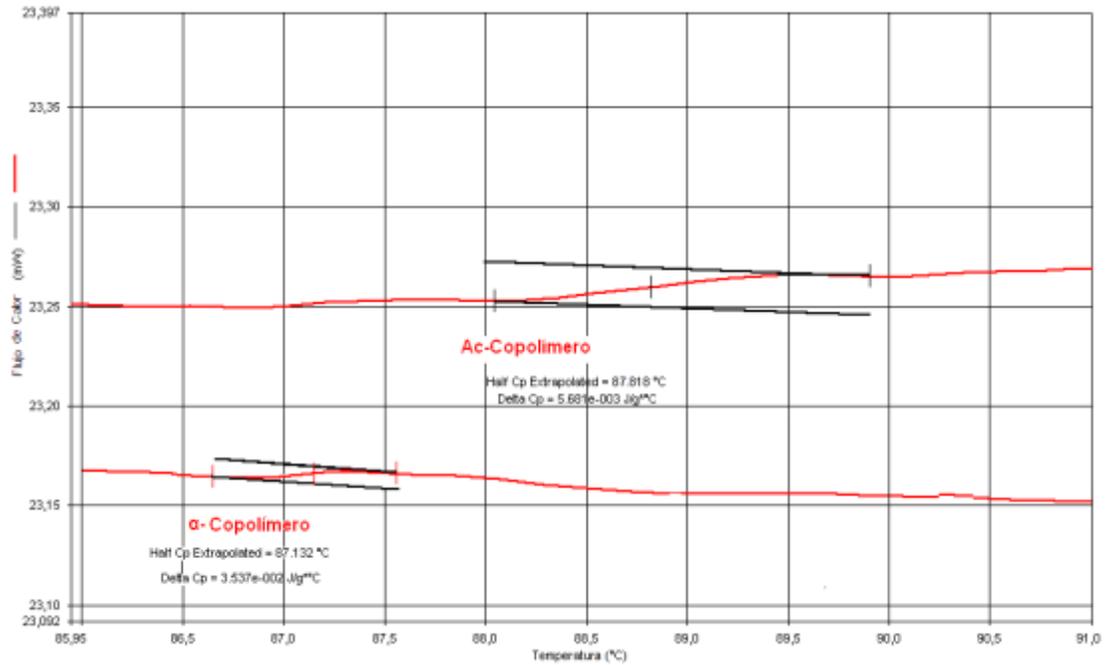


Figura 79. DSC para el α - copolímero y el Ac-copolímero, sintetizados en fase homogénea.

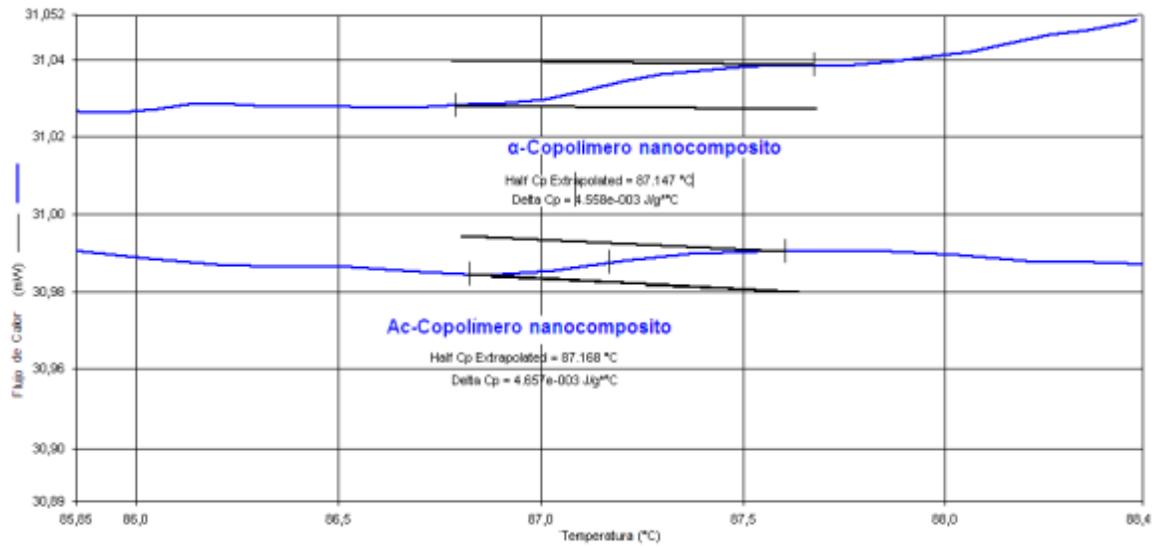


Figura 80. DSC para los nanocomposito α - Copolímero y Ac-copolímero

IX.5. Microscopía electrónica de transmisión

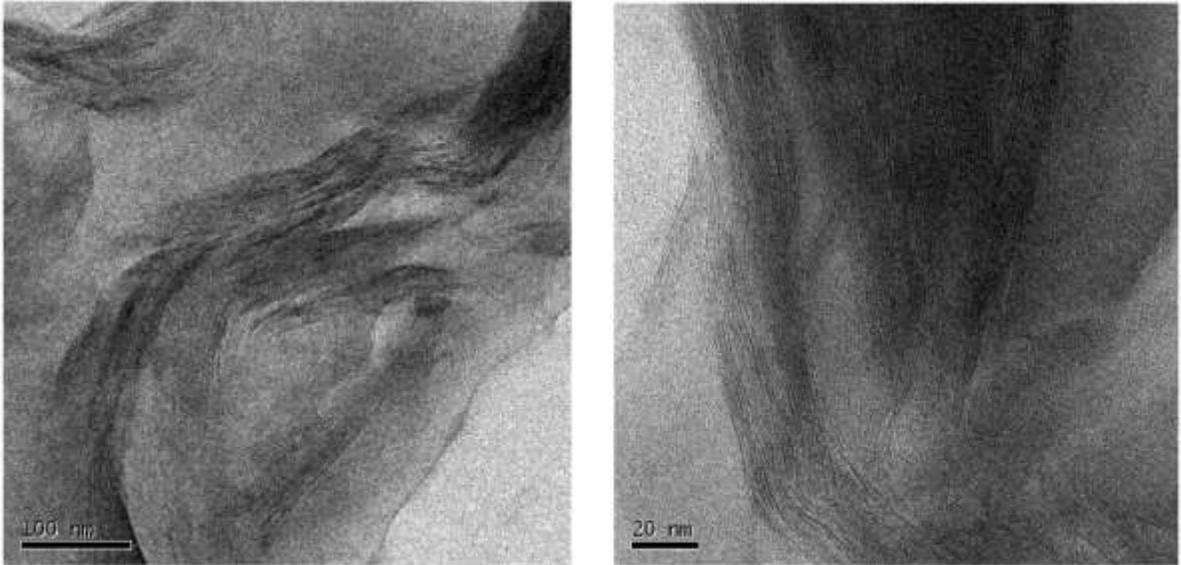


Figura 81. Micrografías del polibutadieno a 100 nm y 20 nm.

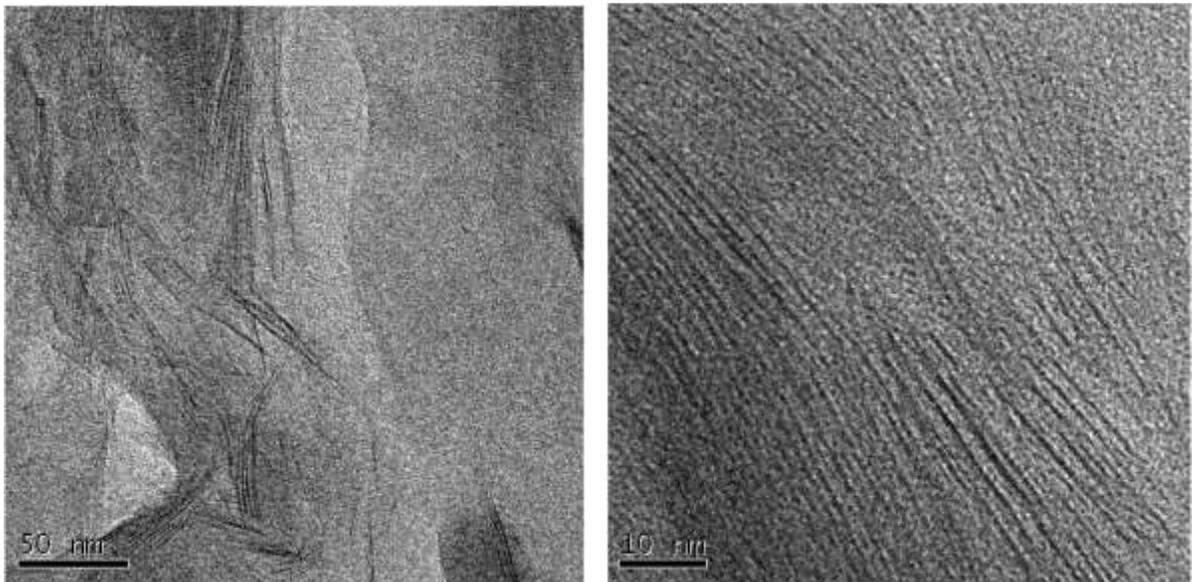


Figura 82. Micrografías del polimetilmetacrilato a 50 nm y 10 nm

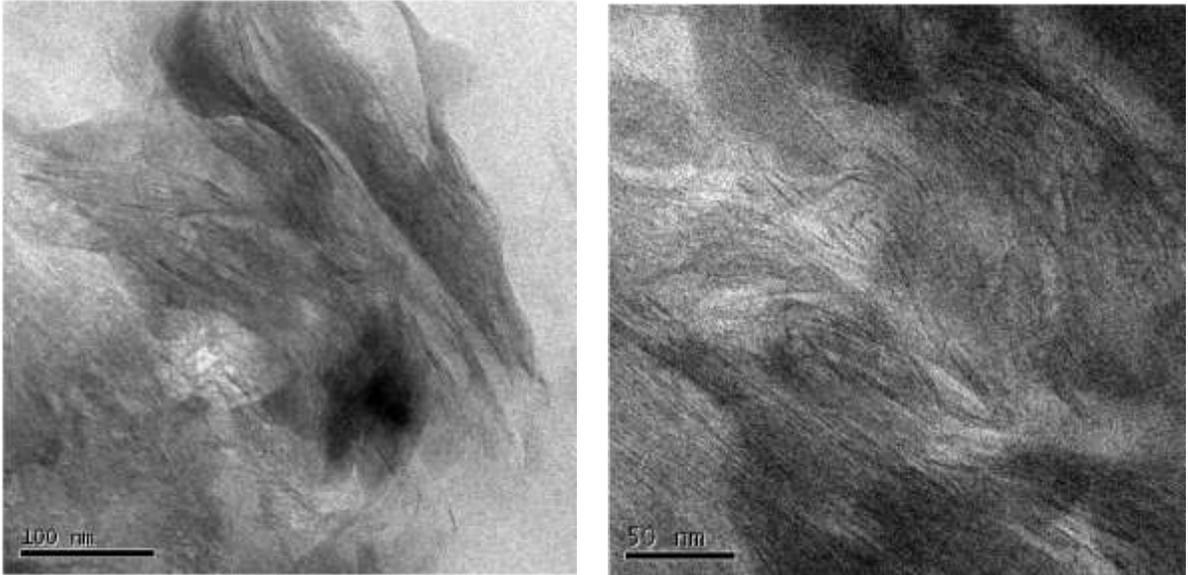


Figura 83. Micrografías del copolímero (BD:MMA) a 100 nm y 50 nm

X. APÉNDICE

X.1.Cálculo de Rendimiento

En la síntesis del ligando α -diimina: Diacetilbutil bis(2,4,6-trimetilfenil)imina, se emplearon los siguientes compuestos:

a.- 2,4,6-trimetilamina, PM: 135,21 g/mol, ρ : 0,963 g/mL

b.- 2,3-butadiona, PM: 86,09 g/mol, ρ : 0,985 g/mL.

Según el esquema 1, se necesitan 2 moles de a y 1 mol de b para formar el ligando (c).

$$\eta_b: 1,8\text{mL} \cdot \frac{0,985\text{ g}}{1\text{mL}} \cdot \frac{1\text{ mol}}{86,09\text{ g}} = 0,02059\text{ moles de b}$$

$$\eta_a: 2 \cdot \eta_b = 2 \cdot 0,02059\text{ moles} = 0,04118\text{ moles de a}$$

$$\text{vol}_a = \eta_a \cdot \frac{\text{PM}_a}{\rho_a} = 0,04118\text{ moles} \cdot \frac{135,21\text{ g}}{\text{mol}} \cdot \frac{1\text{mL}}{0,963\text{ g}} = 5,78\text{ mL de a}$$

$$\eta_b = \eta_c = 0,02059\text{ moles}$$

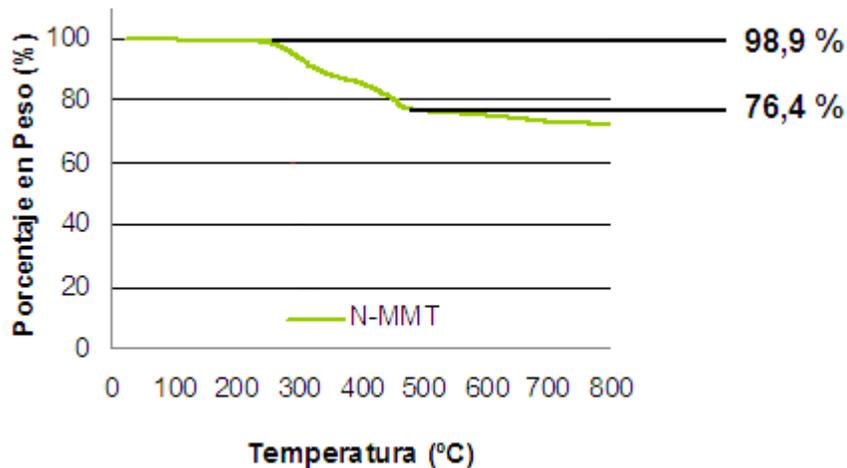
$$g_{\text{teóricos}} = \eta_c \cdot \text{PM}_c = 0,02059\text{ mol} \cdot \frac{320,5\text{ g}}{\text{mol}} = 6,6006\text{ g de c}$$

$$g_{\text{exp}} = 2,8065$$

$$\% \text{Rendimiento} = \frac{g_{\text{exp}}}{g_{\text{teo}}} \cdot 100 = 42\%$$

X.2. Porcentaje de Intercalación en la arcilla

Empleándose 12,0290 g de arcilla Ca-MMT, y 9,4110 g de sal de amina cuaternaria, se procedió a calcular el % de intercalación de la sal de amina mediante análisis termogravimétrico



% intercalación = $98,9 - 76,4 = 22,5$ % de sal amina cuaternaria

$$\text{Esto equivale a } \eta = \frac{22,5 \text{ g NH}_4^+}{100 \text{ g arcilla}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{364,09 \text{ g NH}_4^+} = 6,1386 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol NH}_4^+}{\text{g arcilla}}$$

X.3. Cálculos para el tratamiento de la N-MMT con MMAO

Como se deseaba preparar una relación de 0,613 mmol de Al/g de arcilla, se calculó el volumen necesario de MMAO al 7% de aluminio en tolueno.

$$6,1386 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol NH}_4^+}{\text{g arcilla}} = 6,1386 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol Al}}{\text{g arcilla}}$$

$$\text{Vol MMAO} = 6,1386 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol Al}}{\text{g arcilla}} \cdot \frac{26,98 \text{ g Al}}{1 \text{ mol Al}} \cdot \frac{100 \text{ mL}}{7 \text{ g Al}} = 0,25 \frac{\text{mL}}{\text{g arcilla}}$$

$$\text{Vol MMAO} = 0,25 \frac{\text{mL}}{\text{g arcilla}} \cdot 9,0 \text{ g arcilla} = 2,25 \text{ mL MMAO al 7\% Al en tolueno}$$

X.4. Intercalación del complejo

Según la relación de 0,6mmol de Ni/g de arcilla se pesó el complejo α -diimina de níquel.

$$6,1386 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol NH}_4^+}{\text{g arcilla}} = 6,1386 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol Ni}}{\text{g arcilla}}$$

$$g_{\text{ complejo } \alpha\text{-diimina}} = 6,1386 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol Ni}}{\text{g arcilla}} \cdot \frac{539,01 \text{ g}}{1 \text{ mol Ni}} \cdot 2,25 \text{ g arcilla} = 0,7444 \text{ g}$$

Como se necesitaban añadir 20 μ moles de Ni soportados en la arcilla, se calculó la cantidad de arcilla a pesar.

$$g_1 = \frac{20 \times 10^{-6} \text{ moles de cat} \times 539,01 \text{ g cat}}{1 \text{ mol de cat}} = 0,01078 \text{ g cat}$$

$$g_2 = \frac{0,765 \text{ g Ni} \times 1 \text{ mol Ni} \times 1 \text{ mol de cat} \times 539,01 \text{ g cat}}{\text{g arcilla} \cdot 364,09 \text{ g NH}_4^+} = 0,07023 \frac{\text{g cat}}{\text{g arcilla}}$$

$$\frac{g_1}{g_2} = \frac{0,0178 \text{ g cat}}{0,07023 \frac{\text{g cat}}{\text{g arcilla}}} = 0,1535 \text{ g arcilla}$$

X.5.Cálculo de Actividades

Para el α -PMMA 500 convencional

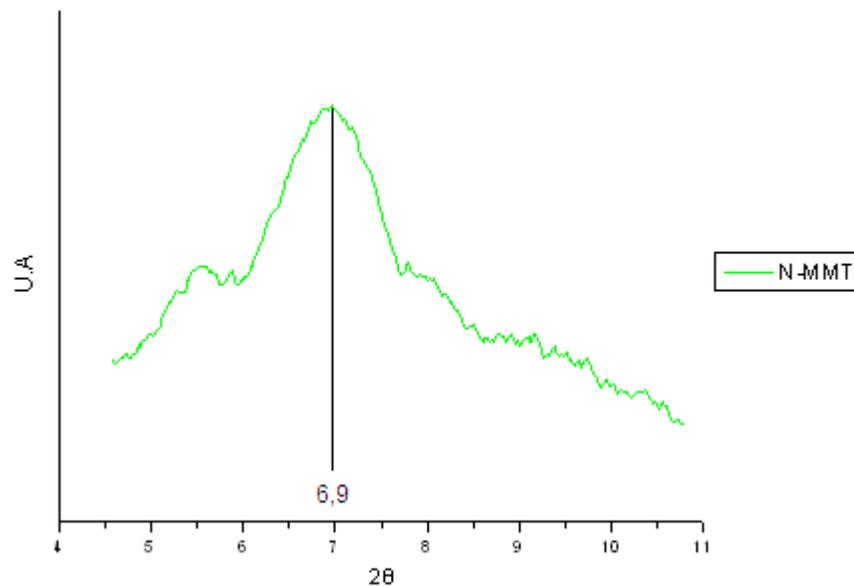
$$\text{Actividad} = \frac{\text{gramos de polímero}}{t \text{ (h)} \cdot \text{moles de complejo}} = \frac{0,1628 \text{ g}}{24 \text{ h} \cdot 20 \cdot 10^{-6} \text{ m}} = 339,2 \frac{\text{g}}{\text{h} \cdot \text{mol}}$$

Para el α -PMMA 500 nanocomposito

$$\text{Actividad} = \frac{\text{g de polímero} - \text{g de arcilla}}{t \text{ (h)} \cdot \text{moles de complejo}} = \frac{0,3042 \text{ g} - 0,1530 \text{ g}}{24 \text{ h} \cdot 20 \cdot 10^{-6} \text{ m}} = 315,0 \frac{\text{g}}{\text{h} \cdot \text{mol}}$$

X.6.Cálculo de espaciamientos “d”

Mediante la difracción de rayos X, se determinó el ángulo donde la intensidad del pico es máxima.



Posteriormente empleando la ley de Bragg se calculó el “d”

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad \text{como } 2\theta = \max \quad \text{entonces } \theta = \max/2$$

Sustituyendo θ , $n = 1$, $\lambda_{Cr} = 2,29 \text{ \AA}$, y despejando "d" se tiene:

$$d = \frac{n\lambda}{2 \sin(\max/2)} = \frac{2,29 \text{ \AA}}{2 \sin(6,9/2)} = 19,0 \text{ \AA}$$

X.7.Cálculo de PM

Con el gráfico $[\eta]_{\text{intrínseca}}$ vs. $1/C_i$ (figura), se obtuvo el valor de la viscosidad intrínseca de la solución ($[\eta]_{\text{int}} = 0,276 \text{ L/g}$). Posteriormente se utilizó la ecuación de Mark Houwink:

$$[\eta]_{\text{int}} = K \cdot M^a$$

Donde $K = 7,7 \cdot 10^{-6} \text{ L/g}$ y $a = 0,7$, son constantes del PMMA, a $30 \text{ }^\circ\text{C}$ en acetona

Despejando M y sustituyendo todos los valores se tiene:

$$\ln [M] = \frac{\ln[\eta]_{\text{int}} - \ln[K]}{a} \rightarrow M = e^{((\ln[\eta]_{\text{int}}) - \ln[K])/a} \rightarrow M = e^{((\ln[0,276 \text{ L/g}] - \ln[7,7 \cdot 10^{-6} \text{ L/g}]) / 0,7)}$$

$$M \geq 3,2 \times 10^6 \text{ g/mol}$$