

TESIS CON CARACTER ABIERTO


PROGRAMA: MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

AUTOR: JUAN MANUEL GUTIÉRREZ RODRÍGUEZ FIRMA

TITULO: Estudio del Efecto de Nanoarcilla Modificada con Aminas sobre las Características Morfológicas y Fisicomecánicas de Nanocompuestos a Base de PP.

ASESORES: Dr. Saúl Sánchez Valdés

FIRMA


M.C. Ma. Luisa López Quintanilla FIRMA

FIRMA

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

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

Saltillo, Coahuila, a 7 de octubre de 2008



Sello de la Institución

Dr. Juan Méndez Nonell
Director General del CIQA



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN
EN QUÍMICA APLICADA**

TESIS

**ESTUDIO DEL EFECTO DE NANOARCILLA MODIFICADA
CON AMINAS SOBRE LAS CARACTERÍSTICAS
MORFOLÓGICAS Y FÍSICO MECÁNICAS DE
NANOCOMPUESTOS A BASE DE PP.**

Presentada por:

Ing. Juan Manuel Gutiérrez Rodríguez

Para Obtener el Grado de:

MAESTRO EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

Asesor:

Dr. Sául Sánchez Valdes

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

TESIS

Estudio del Efecto de Nanoarcilla Modificada con Aminas sobre las Características Morfológicas y Fisicomecánicas de Nanocompuestos a Base de PP

Presentada por:

JUAN MANUEL GUTIÉRREZ RODRÍGUEZ

Para obtener el grado de:

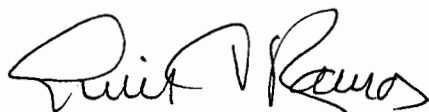
Maestro en Tecnología de Polímeros

Asesorado por:

Dr. Saul Sánchez Valdés

M.C. Ma. Luisa López Quintanilla

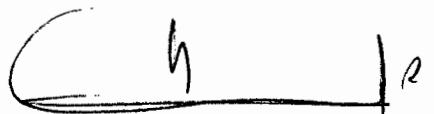
SINODALES



Dr. Luis Francisco Ramos de Valle
Presidente



Dr. Eduardo Ramírez Vargas
Secretario



Dr. Felipe Avalos Belmontes
Vocal

Saltillo, Coahuila

Octubre, 2008

DECLARACIÓN

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

Saltillo, Coahuila a 7 de octubre de 2008



JUAN MANUEL GUTIÉRREZ RODRÍGUEZ
Nombre y firma

DEDICATORIA

A mi esposa, Ma. Judith, a quien agradezco su amor, paciencia y apoyo durante el desarrollo de esta tesis.

A mis hijos Juan Carlos, Edgar y Daniel Eduardo con mucho cariño.

A mi madre, que me dio la educación y fomentó con su espíritu emprendedor y amor incondicional, sin lo cual no sería ni una pequeña parte de lo que ahora soy.

Al Director General de Industrias Tuk, Ing. Dante Decrescenzo Julian y al Gerente de Investigación y Desarrollo, Ing. Rene de la Garza González por el apoyo que me brindaron y principalmente por confiar en mí.

AGRADECIMIENTOS

A mis asesores de tesis Dr. Saúl Sánchez Valdés por su contribución y guía en el planteamiento y redacción de esta tesis y M.C. María Luisa López Quintanilla por su apoyo en el trabajo de laboratorio y posteriormente en la caracterización de muestras.

A mis sinodales Dr. Luis Francisco Ramos de Valle, Dr. Eduardo Ramírez Vargas, Dr. Felipe Avalos Belmontes, por el tiempo dedicado en la revisión de este documento y por su contribución para mejorarlo.

A la empresa Industrias Tuk y al Centro de Investigación en Química Aplicada por el apoyo que me brindaron para permitirme realizar esta maestría.

Al departamento de Tecnología de Procesado de Plásticos: Ing. Rodrigo Cedillo García por su apoyo en la preparación y evaluación de los nanocompuestos en el mezclador Brabender así como en la obtención de las curvas de flujo en el reometrocapilar, al Tec. Francisco Zendejo Rodríguez por su apoyo y manejo en la operación del Brabender, Ing. Adán Herrera Guerrero y Tec. Fabián Chávez Espinosa, por su apoyo para la operación del Reómetro Capilar.

Al Departamento de Laboratorio Central de Instrumentación Analítica: Dra. Silvia Gpe. Solis Rosales, M.C. Ma. Luisa López Quintanilla, M.C. Blanca M. Huerta Martínez, L.C.Q. Ma. Guadalupe Méndez Padilla, Lic. Josefina Zamora Rodríguez, Q.F.B. Miriam Lozano Estrada, por todo su apoyo en la realización de la caracterización térmica, morfológica y estructural.

Al Departamento de Servicios de Laboratorio de Industrias Tuk: Jefe de Servicio Ing. Luis Benavides y Laboraroristas Sabino Rueda y Heriberto Alvarado por la evaluación de propiedades mecánicas y de FTIR de las muestras.

En especial a M.C. Maria Luisa López Quintanilla, Nidia Carolina Fuentes López, Dinora Ramírez Castillo, por su gran apoyo en la realización de las reacciones de amidación y/o imidación.

A la Dra. Odilia Pérez Camacho por su apoyo y consejos.

Al Departamento de Información, especialmente a M.C. Brunilda Segui Knocker, por su colaboración en la búsqueda de información para el desarrollo de esta tesis.

A mis compañeros: Hugo, Carlos, Daniel, Nidia, Víctor, Shirley, Isabel, Dinora, José, Ma. Liset.

A mis maestros, que me han enseñado más que números y letras. Me llevo parte de sus conocimientos y anécdotas.

En fin a todos los que de una u otra manera contribuyeron a la realización de esta tesis.

A todos, GRACIAS.

RESUMEN

RESUMEN

En este trabajo se elaboraron nanocompuestos de polipropileno (PP) con montmorillonita (MMT) mediante el uso de polipropileno injertado con anhídrido maléico (PPgMA) como compatibilizante y nanoarcillas modificadas con diferentes aminas. Las aminas usadas para la modificación de la arcilla fueron Etanolamina (EA), Hexametildiamina (DA6) y 1,12-Diaminododecano (DA12). Se inició con la modificación de la nanoarcilla natural (NaMMT) con las diferentes aminas mediante un proceso en solución donde la amina en presencia de HCl se hizo reaccionar con la NaMMT para promover una reacción de intercambio iónico entre los átomos de Na⁺ de la NaMMT y la sal de amonio formada en la amina. Después se preparó un concentrado de MMT modificada con amina en PPgMA en solución para promover una reacción de amidación entre la amina y el anhídrido maléico, después de un cierto tiempo de reacción. Se caracterizaron estas muestras de arcilla modificada y los concentrados con PPgMA mediante FTIR y XRD para buscar indicios de los posibles cambios en la estructura y reacciones entre la arcilla y el PPgMA. Una vez obtenido el concentrado se elaboraron los nanocompuestos de PP/PPgMA/MMT modificada, diluyendo el concentrado a la cantidad final deseada de MMT modificada en el compuesto. Estos compuestos fueron elaborados a un 2, 4 y 6 % en peso de la MMT modificada, en fundido utilizando un mezclador tipo Brabender.

Los nanocompuestos fueron caracterizados por reometría capilar para determinar el efecto de la modificación de la arcilla en las propiedades de flujo. Se elaboraron muestras circulares por moldeo por compresión para caracterizar Difracción de rayos-X (XRD) y elucidar el efecto que tuvo la modificación de la arcilla en el grado de intercalación o exfoliación de ésta en el nanocompuesto. Para comprobar este efecto se caracterizó la morfología de estas muestras haciendo cortes en ultra micrótopo y analizándolos por Microscopia Electrónica de Barrido con Modulo STEM. Con esta técnica se determinó la morfología de las muestras en cuanto al grado de intercalación y/o exfoliación alcanzado.

Se obtuvieron probetas estándar a partir de placas elaboradas por moldeo por compresión de estos nanocompuestos, para caracterizar sus propiedades mecánicas de módulo tensil, resistencia tensil y deformación a la ruptura y así determinar el efecto de la modificación de la arcilla sobre estas propiedades. Por último se analizó el efecto de la arcilla modificada sobre el comportamiento térmico del nanocompuesto mediante Análisis de Termogravimetría (TGA).

La caracterización estructural por Espectroscopia Infrarroja (FTIR) así como por Rayos-X, de las arcillas modificadas aportaron evidencia de la reacción de intercambio iónico en la modificación de estas arcillas con las aminas incrementando el espaciamiento entre galerías al penetrar las aminas realizando un intercambio iónico entre los iones de sodio y la formación de una sal de amonio.

La caracterización reológica de los compuestos indicó que la Etanolamina (EA) y la diamina de 6 carbonos (DA6) presentaron viscosidades menores al PP virgen lo cual se relacionó con un efecto de lubricación de flujo entre las interfases o a una escasa interacción entre la arcilla modificada y la matriz polimérica. Por otro lado el usar la diamina de 12 carbonos (DA12) se presentaron valores mayores en viscosidad lo cual se atribuyó a la mejora en las interacciones con este tipo de arcilla modificada y los grupos polares en el compatibilizante polimérico.

Se pudo observar que todas las aminas presentaron cierto nivel de reforzamiento mecánico del compuesto siendo más notable este reforzamiento para la arcilla modificada con la DA12.

Se observó que al utilizar la amina DA12 se alcanzó una morfología más dispersa y homogénea y con menor cantidad de tactoides, con lo que se concluyó que esta diamina al presentar una morfología con mayor grado de exfoliación y/o intercalación, medido por Rayos-X y STEM, también presentó un mejor reforzamiento mecánico.

Se observó por último que al incrementarse el grado de intercalación y/o exfoliación se alcanzó a mejorar la estabilidad térmica del compuesto.

ÍNDICE

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------|--------|
| RESUMEN. | Página |
| INTRODUCCIÓN. | 1 |
| I. ANTECEDENTES. | 3 |
| 1.1 Materiales nanocompuestos. | 4 |
| 1.2 Nanoarcillas. | 9 |
| 1.3 Caracterización de nanocompuestos. | 11 |
| 1.3.1 Características estructurales. | 11 |
| 1.3.2 Propiedades mecánicas. | 11 |
| 1.3.3 Propiedades térmicas. | 12 |
| 1.3.4 Propiedades de barrera a gases. | 12 |
| 1.4 Aplicaciones y desarrollos de nanocompuestos. | 13 |
| 1.4.1 Aplicaciones en la industria automotriz. | 13 |
| 1.4.2 Aplicaciones en materiales de empaque. | 14 |
| 1.4.3 Otras aplicaciones. | 14 |
| 1.5 Polipropileno. | 15 |
| 1.6 Polipropileno con nanoarcillas modificadas. | 16 |
| HIPÓTESIS. | 19 |
| II. OBJETIVOS. | 21 |
| III. PARTE EXPERIMENTAL. | 23 |
| 3.1 Materiales. | 24 |
| 3.1.1 Nanoarcilla. | 24 |
| 3.1.2 Aminas. | 24 |
| 3.1.3 Resinas. | 25 |
| 3.1.4 Reactivos. | 26 |
| 3.1.5 Disolventes. | 26 |
| 3.2 Obtención de las arcillas modificadas. | 27 |
| 3.2.1 Preparación de la arcilla NaMMT modificada con la amina. | 27 |
| 3.2.2 Preparación del concentrado de arcilla modificada con amina en PPgMA. | 28 |

| | Página |
|----------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 3.3 Preparación de los nanocompuestos de PP/PPgMA/MMT modificada. | 28 |
| 3.3.1 Preparación de formulaciones. | 28 |
| 3.3.2 Procedimiento de mezclado por fundido. | 30 |
| 3.3.3 Preparación de muestras para la caracterización. | 30 |
| 3.4 Caracterización de los nanocompuestos. | 32 |
| 3.4.1 Caracterización morfológica. | 32 |
| 3.4.2 Caracterización fisicoquímica. | 33 |
| 3.4.3 Caracterización reológica. | 35 |
| 3.4.4 Caracterización térmica. | 36 |
| 3.4.5 Caracterización mecánica. | 37 |
| IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN. | 38 |
| 4.1 Caracterización química por FTIR. | 39 |
| 4.2 Caracterización estructural de las arcillas por Difracción de Rayos-X. | 41 |
| 4.3 Caracterización de los nanocompuestos. | 43 |
| 4.3.1 Caracterización reológica. | 43 |
| 4.3.2 Propiedades mecánicas. | 48 |
| 4.3.3 Caracterización estructural por Difracción de Rayos-X. | 52 |
| 4.3.4 Análisis morfológico mediante STEM. | 60 |
| 4.3.5 Caracterización térmica. | 68 |
| V. CONCLUSIONES. | 70 |
| VI. TRABAJO A FUTURO. | 72 |
| VII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS. | 74 |

LISTA DE TABLAS

Pagina

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabla 3.1 Formulaciones consideradas en el estudio. | 29 |
| Tabla 3.2 Condiciones del Brabender para el mezclado de los nanocompuestos de PP/PPgMA/MMT modificada. | 30 |
| Tabla 4.1 Resultados de propiedades mecánicas. | 51 |
| Tabla 4.2 Ángulos de difracción y espaciamiento entre galerías de la arcilla modificada con las diferentes aminas a diferente concentración. | 56 |

LISTA DE FIGURAS

I. ANTECEDENTES

Pagina

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1.1 Esquema representativo de diferentes morfologías que se pueden obtener al mezclar un polímero con la nanoarcilla. | 7 |
| Figura 1.2 Patrones de Difracción de Rayos-X esperados para diferentes estados de dispersión de la arcilla en el polímero. | 7 |
| Figura 1.3 Mecanismo de dispersión y exfoliación de las láminas de la organoarcilla durante el proceso de fundido. | 8 |
| Figura 1.4 Estructura de la Montmorillonita de Sodio. | 10 |
| Figura 1.5 Estructura en forma de lamina de la Montorillonita. | 10 |
| Figura 1.6 Trayectoria sinuosa que recorre el gas por efecto de las laminas exfoliadas de arcilla. | 13 |

LISTA DE FIGURAS

III. PARTE EXPERIMENTAL

| | Pagina |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| Figura 3.1. Mezclador Interno Tipo Brabender PL-2000. | 29 |
| Figura 3.2 Molino de Cuchillas Brabender Tipo S 10/9. | 31 |
| Figura 3.3 Prensa PHI Modelo Q230-H-X4A. | 31 |
| Figura 3.4 Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo con Detector STEM. | 32 |
| Figura 3.5 Equipo ultramicrotomo marca LEICA utilizado para hacer cortes nanométricos a la muestra de nanocompuesto formulado. | 33 |
| Figura 3.6 Difractómetro de Rayos-X Siemens Modelo D-5000. | 34 |
| Figura 3.7 Esquema de un Difractómetro de Rayos-X. | 34 |
| Figura 3.8 Espectrofotómetro de Infrarrojo. | 35 |
| Figura 3.9 Reómetro Capilar. | 35 |
| Figura 3.10 Equipo de Termogravimetría. | 36 |

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 4.1 FTIR de NaMMT modificada con diferentes aminas. | 40 |
| Figura 4.2 FTIR del concentrado del nanocompuesto PPgMA/MMT modificada con DA12, después de 12 y 24 horas de reacción. | 40 |
| Figura 4.3 Difractogramas de la NaMMT y de las arcillas modificadas con aminas. | 41 |
| Figura 4.4 Difractogramas de la NaMMT modificada con DA12 a dos tiempos de reacción. | 42 |

LISTA DE FIGURAS

| | Pagina |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| Figura 4.5 Reacción de intercambio iónico de la amina en la superficie de la arcilla. Penetración de la amina en las galerías de la arcilla por intercambio iónico. | 43 |
| Figura 4.6 Curva de esfuerzo vs velocidad de corte para las muestras con 2% de las diferentes arcillas modificadas. | 44 |
| Figura 4.7 Curva de viscosidad vs velocidad de corte para las muestras con 2% de arcilla modificada. | 46 |
| Figura 4.8 Curva de viscosidad vs velocidad de corte para las muestras con 4% de arcilla modificada. | 47 |
| Figura 4.9 Curva de viscosidad vs velocidad de corte para las muestras con 6% de arcilla modificada. | 48 |
| Figura 4.10 Difractograma de Rayos-X de la arcilla natural, arcilla modificada con aminas y los nanocompuestos con arcillas modificadas con aminas al 2%. | 52 |
| Figura 4.11 Difractograma de Rayos-X de la arcilla natural, arcilla modificada con aminas, nanocompuesto blanco de referencia (PP/NaMMT,4%) y los nanocompuestos con arcillas modificadas con aminas al 4%. | 54 |
| Figura 4.12 Difractograma de Rayos-X de la arcilla natural, arcilla modificada con aminas y los nanocompuestos con arcillas modificadas con aminas al 6%. | 55 |
| Figura 4.13 Reacción de amidación entre la amina y los grupos AM del PPgMA. | 57 |
| Figura 4.14 Reacción de imidación entre la amina y los grupos AM del PPgMA. | 58 |

LISTA DE FIGURAS

Página

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 4.15 Reacción entre los grupos hidroxilo de la arcilla y los grupos AM del PPgMA. | 59 |
| Figura 4.16 Micrografías de STEM a diferentes magnificaciones (30, 50 y 150,000 X) de PP/NaMMT al 4%. | 60 |
| Figura 4.16 CONT: Micrografías de STEM a diferentes magnificaciones (30, 50 y 150,000 X) de PP/NaMMT al 4%. | 60 |
| Figura 4.16 CONT: Micrografías de STEM a diferentes magnificaciones (30, 50 y 150,000 X) de PP/NaMMT al 4%. | 61 |
| Figura 4.17 Micrografías de STEM a 50,000 X de PP/MMT-EA al 4%. | 62 |
| Figura 4.18 Micrografías de STEM a 50,000 X de PP/MMT-EA al 4%. | 62 |
| Figura 4.19 Micrografías de STEM a 50,000 X de PP/MMT-EA al 4%. | 62 |
| Figura 4.20 Micrografías de STEM a 50,000 X de PP/MMT-DA6 al 4%. | 63 |
| Figura 4.21 Micrografías de STEM a 50,000 X de PP/MMT-DA6 al 4%. | 64 |
| Figura 4.22 Micrografías de STEM a 50,000 X de PP/MMT-DA6 al 4%. | 64 |
| Figura 4.23 Micrografías de STEM a 50 y 100,000 X de PP/MMT-DA12 al 4% | 65 |

LISTA DE FIGURAS

Página

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 4.24 Micrografías de STEM a 50 y 100,000 X de PP/MMT-DA12 al 4%. | 66 |
| Figura 4.25 Micrografías de STEM a 50 y 100,000 X de PP/MMT-DA12 al 4% | 66 |
| Figura 4.26 Micrografías de STEM a 100 y 150,000 X de PP/MMT-DA12 al 4%. | 67 |
| Figura 4.27 Micrografías de STEM a 100 y 150,000 X de PP/MMT-DA12 al 4%. | 67 |
| Figura 4.28 Termogramas de TGA del PP, nanocompuesto blanco de referencia (PP/NaMMT,4%) y nanocompuestos al 4% de las arcillas especificadas. | 69 |
| Figura 4.29 Área ampliada de Termogramas de TGA del PP, nanocompuesto blanco de referencia (PP/NaMMT,4%) y nanocompuestos al 4% de las arcillas especificadas. | 69 |

SIGLAS Y TERMINOLOGÍA

Å : Ångstrom

AM : Anhídrido Maléico

Cd : Cadmio

DA6 : Hexametilen Diamina

DA12 : 1,12-Diaminododecano

d_{001} : Señal de Difracción

EA : Etanolamina

FTIR : Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier.

HDT : Temperatura de Flexión Bajo Carga

MFI: Índice de Fluidez

MMT : Montmorillonita

MPa : Mega Pascales

MMT-EA : Nanoarcilla de Sodio Modificada con Etanolamina

MMT-DA 6 : Nanoarcilla de Sodio Modificada con Hexametilen Diamina

MMT-DA 12 : Nanoarcilla de Sodio Modificada con 1,12-Diaminododecano

NaMMT : Montmorillonita Natural de Sodio

Nm : Nanómetro

NMR : Resonancia Magnética Nuclear.

PA6 : Nylon 6

PBS : Succioanato de Polibutileno

Pd : Paladio

PPgMA : Polipropileno Injertado con Anhídrido Maléico

PLA : Ácido Poli Láctico

PP : Polipropilen

iPP : Polipropileno Isotáctico

sPP : Polipropileno Sindiotáctico.

aPP : Polipropileno Atáctico.

STEM : Microscopia Electrónica de Barrido y Transmisión.

TEM : Microscopia Electrónica de Transmisión.

TGA : Análisis Termogravimétrico.

WAXD : Difracción de Rayos X de Angulo Amplio.

XRD : Difracción de Rayos X

2θ : Angulo de Difracción

μm : Micrones

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

Los materiales nanocompuestos a base de poliolefinas han sido muy ampliamente estudiados por su mejora en propiedades con el uso de solo pequeñas cantidades de nanoarcilla en comparación con los niveles usados en los microcompuestos (1-3). Estudios recientes (4-6) se han enfocado en alcanzar una dispersión uniforme de la nanoarcilla modificada en la matriz no polar para incrementar sus propiedades físicas y mecánicas. El PP es una de las poliolefinas más utilizadas a nivel mundial por su bajo costo, baja densidad, buenas propiedades mecánicas sobretodo por su alto modulo, baja absorción de humedad y facilidad de procesamiento. Sin embargo debido a que por su estructura química no presenta grupos polares en su cadena, es difícil obtener una dispersión homogénea y exfoliada de las nanoarcillas inorgánicas en la matriz de este polímero. Esto debido al hecho de que las arcillas modificadas presentan grupos polares que son compatibles solo con polímeros con grupos polares funcionales. Por lo que los nanocompuestos poliméricos a base de poliolefinas como el PP requieren el uso de un agente compatibilizante polar como el PPgMA para compatibilizar las fases orgánicas con la nanoarcilla modificada. Durante la preparación de estos nanocompuestos poliméricos la exfoliación y dispersión de la nanoarcilla en la poliolefina y el desempeño mecánico del nanocompuesto depende, entre otros factores, de la naturaleza de las interacciones entre la poliolefina y el tipo de surfactante que modifique la superficie de la arcilla (2). Una alternativa para alcanzar buen grado de exfoliación y/o intercalación puede ser el uso de nanoarcillas modificadas con diferentes tipos de aminas las cuales se sabe pueden presentar fuertes interacciones y reacciones químicas con los grupos polares del anhídrido maléico del PPgMA permitiendo una mejor exfoliación y/o intercalación y desempeño mecánico en el nanocompuesto.

I. ANTECEDENTES

I. ANTECEDENTES

1.1 Materiales nanocompuestos.

Un nanomaterial es aquel en el cual alguna de sus dimensiones específicas tiene tamaño nanométrico. Son materiales a nanoescala, con características estructurales de una dimensión entre 1-100 nanómetros. Existen tres tipos o categorías básicas de nanomateriales dependiendo de las dimensiones espaciales del material: Nanopartícula, Nanotubo, y Nanoarcilla. En la nanopartícula las tres dimensiones son del orden de nanómetros. Los nanotubos tienen su diámetro y espesor de un tamaño nanométrico, pero su longitud puede ser mayor pudiendo llegar a ser micrométrica. Y por último están las nanoarcillas que presentan solo una dimensión a nivel nanométrico, esto es tienen forma de laminas de un espesor de un nanómetro aproximadamente, pero su largo y ancho es de 100nm a 200nm como el caso de la montmorillonita de sodio (7).

Los nanocompuestos a base de polímero y silicatos laminados han atraído la atención a causa de sus sorprendentes propiedades mecánicas y térmicas con respecto a polímeros puros y materiales compuestos con relleno convencional (8). Son materiales formados por dos o más fases en donde al menos una de las fases tiene una de sus tres dimensiones en tamaño nanométrico (placas de arcillas). El grupo de laboratorio de la Toyota Inc., fue de los primeros en lograr obtener nanocompuestos, al sintetizar híbridos de nylon 6/nanoarcilla (montmorillonita) que con un contenido de carga del 2 al 6% en peso lograron mejorar el módulo elástico, la resistencia a la tensión, la resistencia al calor, retardancia a la flama (9-11). Otros grupos de investigadores han trabajado describiendo nanocompuestos de nanoarcillas basados en una variedad de polímeros incluyendo poliestireno (12).

Los nanocompuestos pueden fabricarse por diferentes procesos como en solución (13-14), polimerización in situ (15-18), en látex (19-20) y en fundido (21-89). El proceso de fabricación en fundido ha sido el más investigado ya que por lo general se considera más económico, con mayor flexibilidad para formular, y utiliza equipo convencional que se usa comúnmente en la producción a nivel industrial.

Proceso de exfoliación en fundido

Los nanocompuestos se forman mediante la separación de las láminas de la nanoarcilla para dar estructuras exfoliadas y/o intercaladas. Al proceso de separar las laminas completamente y que se dispersen individualmente en la red del polímero se le llama exfoliación.

Mediante la Técnica de Difracción de Rayos-X es posible identificar los diferentes estados de dispersión de la arcilla en el polímero debido a que la intercalación de las cadenas poliméricas en las galerías de la arcilla incrementa el espaciado interplaca y éste está dentro del rango de la difracción. Los patrones de difracción muestran los picos de difracción correspondientes a la distancia repetida perpendicular de las nanoplacas d_{001} a bajos valores de 2θ , por lo general menores a 10 grados. Entonces, el espectro de Difracción de Rayos-X se espera sea esencialmente el mismo que el obtenido con la arcilla en polvo. Figura 1.2. Frecuentemente la Difracción por Rayos-X del nanocompuesto polimérico muestra un pico parecido al pico de la arcilla pero desplazado hacia ángulos 2θ menores o de mayor distancia entre las nanoplacas. El hecho de que exista un pico indica que las láminas no están exfoliadas. El pico desfasado indica que la galería se expandió, y usualmente se asume que las cadenas del polímero han entrado o han sido intercaladas en la galería. Figura 1.2. Para la exfoliación completa de la arcilla no se espera que se forme un pico en el espectro de Difracción de Rayos-X ya que el espacio formado entre las láminas de arcilla es tan grande que no puede ser detectado con el escaneo de Difracción de Rayos-X de Ángulo Ancho.

Como se mencionó, un objetivo primordial que se ha buscado en los materiales nanocompuestos es la obtención de una exfoliación total de las arcillas en la matriz polimérica. Si consideramos a un tactoide como un agregado o aglomerado de capas de la arcilla, la dispersión de los tactoides de arcilla en una matriz polimérica puede resultar en la formación de tres tipos de compuestos. El primero es un compuesto convencional que contiene tactoides de arcilla con laminillas agregadas o aglomeradas en forma de capas de cada laminilla paralelas entre si. En este caso, los tactoides están dispersos solo como una fase segregada, dando

como resultado de pobres propiedades mecánicas en el compuesto. Este tipo de compuesto se considera inmisible en donde las laminas de la organoarcilla existen como partículas comprimidas de tactoides o aglomerados de tactoides, similar a como se encontraban en la organoarcilla en polvo. Entonces, el espectro de Difracción de Rayos-X se espera sea esencialmente el mismo que el obtenido con la organoarcilla en polvo; es decir no existe desplazamiento de la señal de Rayos-X y por lo tanto no se presenta ninguna separación de las laminillas de las galerías de las arcillas.

El segundo es un nanocompuesto polímero-arcilla intercalado, el cual se forma por la infiltración de una o más capas de moléculas poliméricas dentro de las galerías de la arcilla. Frecuentemente el barrido por Rayos-X del nanocompuesto polimérico muestra un pico similar al pico de la organoarcilla pero desplazado a ángulos 2θ bajos que implican una mayor separación o espaciado entre las galerías de la arcilla. El hecho de que exista un pico indica que las laminillas no se encuentran exfoliadas. El pico desfasado hacia ángulos 2θ bajos indica que la galería se expandió, y usualmente se asume que las cadenas del polímero han entrado o han sido intercaladas en las galerías de la arcilla.

El último tipo es un nanocompuesto polímero-arcilla exfoliado, el cual se caracteriza por una alta dispersión de las laminillas de la arcilla y una separación total entre las capas de arcilla que depende del contenido de polímero en el compuesto. Para la exfoliación completa de la organoarcilla se espera que no se forme un pico en el espectro de Difracción de Rayos-X ya que el espacio formado entre las láminas de arcilla es tan grande que no puede ser detectado mediante Difracción de Rayos-X de Ángulo Amplio (WAXD). Figura 1.1 y 1.2.

La exfoliación es deseable para mejorar propiedades específicas que se ven afectadas por el grado de dispersión y el área interfacial resultante entre el polímero y las mono capas de la arcilla (90).

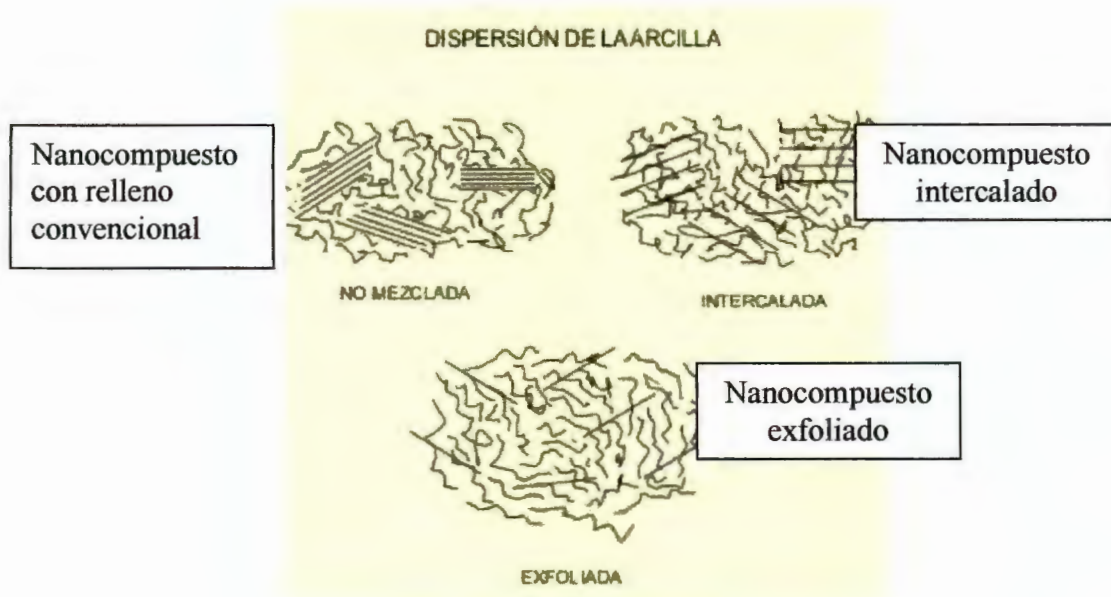


Figura 1.1 Esquema representativo de diferentes morfologías que se pueden obtener al mezclar un polímero con la nanoarcilla.

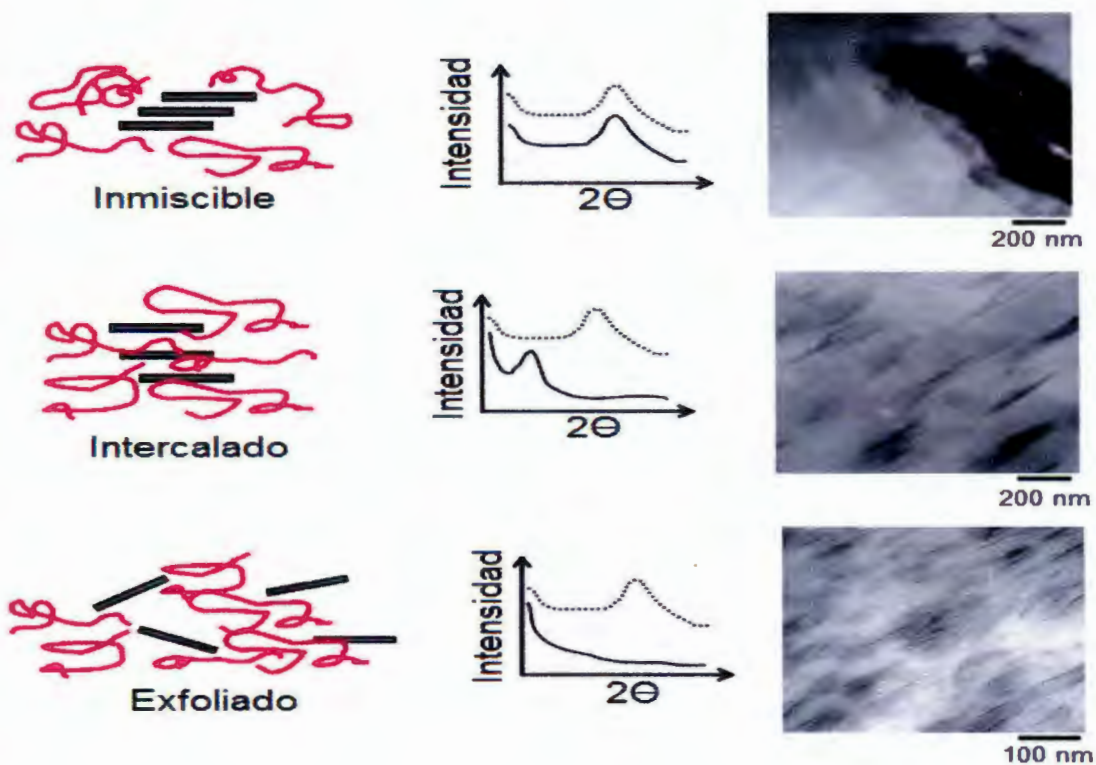


FIGURA 1.2 Patrones de Difracción de Rayos-X esperados para diferentes estados de dispersión de la arcilla en el polímero.

Varias investigaciones han sugerido diversas interpretaciones sobre cómo ocurre la exfoliación en el proceso en fundido y como los detalles del equipo de mezclado y condiciones de proceso afectan el estado de dispersión alcanzado (32,34, 91-92). Estas interpretaciones se representan en el esquema de la figura 1.3 (34). Las partículas en polvo de la organoarcilla comercial son de un tamaño de alrededor de 8 μm y consiste de agregados de tactoides o laminillas apiladas; los esfuerzos aplicados durante el mezclado en fundido rompen estos agregados y pueden cortar las laminas apiladas haciéndolas mas pequeñas. Figura 1.3. Sin embargo, existe un limite en el tamaño mínimo en el cual la arcilla puede ser dispersada solo por esfuerzos mecánicos; esto es que si los polímeros y la organoarcilla tienen una afinidad del uno por el otro, el contacto entre los polímeros y la organoarcilla puede ser incrementado desprendiendo cada laminilla de esas pilas o agregados hasta, que dado tiempo suficiente de mezclado, todas las laminas se encuentren individualmente dispersas. Figura 1.3. Esto se ha comprobado basándose en imágenes de TEM en varias partes dentro del extrusor. Esta claro que la exfoliación completa o cercana a esta, no puede ser lograda a menos que exista una buena afinidad termodinámica entre la arcilla orgánica y la red del polímero.



Figura 1.3 Mecanismo de dispersión y exfoliación de las láminas de la organoarcilla durante el proceso de fundido.

La morfología o estructura de los nanocompuestos depende no solo de la compatibilidad de la fase orgánica e inorgánica sino de las condiciones de proceso aplicadas en el fundido y mezclado de los componentes. Dennis y

colaboradores (93) estudiaron el comportamiento de la arcilla Cloisite 15A y 30B en nanocompuestos de Nylon 6. Los mejores resultados de intercalación y exfoliación los obtuvieron con extrusor doble husillo co-rotatorio y contra-rotatorio y con elementos de mezclado de esfuerzos de corte medio. Este comportamiento en la dispersión de la arcilla en el Nylon 6 fue influido por el incremento en el tiempo de residencia y un buen balance de los esfuerzos de corte ya que a bajos y muy altos esfuerzos de corte no se obtuvo una mayor dispersión de las nanoplacas.

Al preparar nanocompuestos poliméricos mediante el proceso en fundido, la exfoliación y dispersión de las nanoarcillas en poliolefinas depende en gran medida del tipo de modificador superficial de la arcilla, es decir del tipo de surfactante, también depende de la separación inicial de las capas de la arcilla, de la concentración de arcilla en el compuesto, de la viscosidad de la matriz polimérica y de las condiciones de operación al preparar el compuesto.

1.2 Nanoarcillas.

La arcilla conocida como montmorillonita consiste de láminas u hojas con una capa octaédrica dentro de dos capas tetraédricas de silicato (94) la capa octaédrica puede ser considerada como una capa de óxido de aluminio donde algunos de los átomos de aluminio han sido reemplazados por átomos de magnesio. Figura 1.4 y 1.5. La diferencia en valencia entre el aluminio y magnesio crea cargas negativas distribuidas en la superficie de las laminas que están balanceadas por cargas positivas, normalmente son iones de sodio, localizados entre las laminas o dentro de las galerías. En su estado natural, la arcilla existe como aglomerado de muchas láminas. La hidratación de los iones sodio hace que las galerías se expandan y la arcilla se hinche. Estas láminas pueden ser completamente dispersadas en agua. Los iones de sodio pueden ser reemplazados por cationes orgánicos, tales como aquellos de una sal de amonio, para formar la arcilla organofílica u organoarcilla (95-104). El catión de amonio puede tener una cadena de hidrocarburo y otros grupos agregados y es referido como un surfactante principalmente por su naturaleza hidrofílica e hidrofóbica es decir anfifílica. El grado de cargas negativas en la arcilla se caracteriza por su capacidad de intercambio catiónico (CEC).

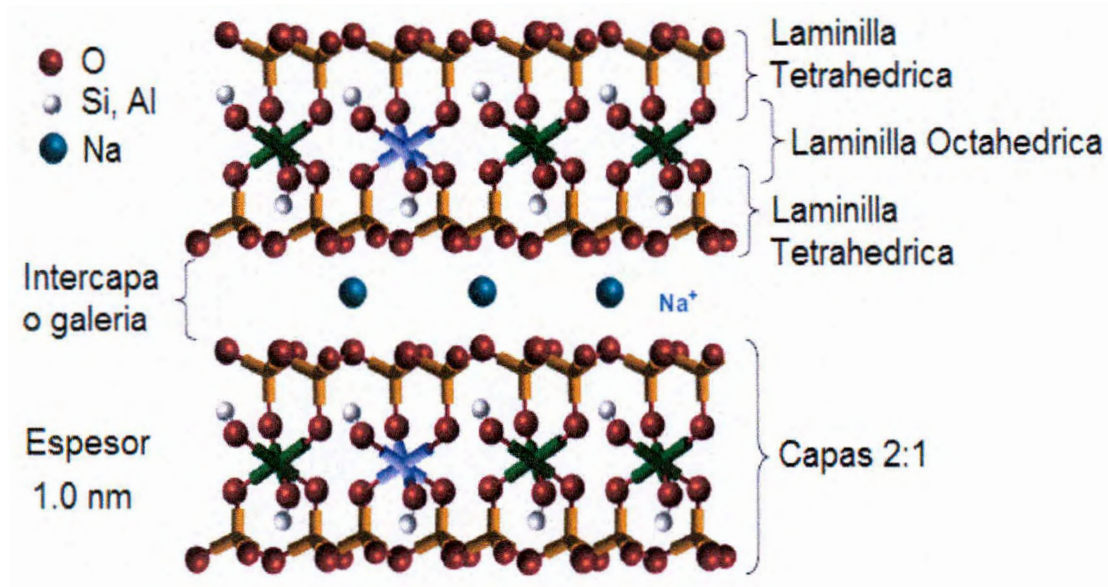


Figura 1.4 Estructura de la Montmorillonita de sodio.

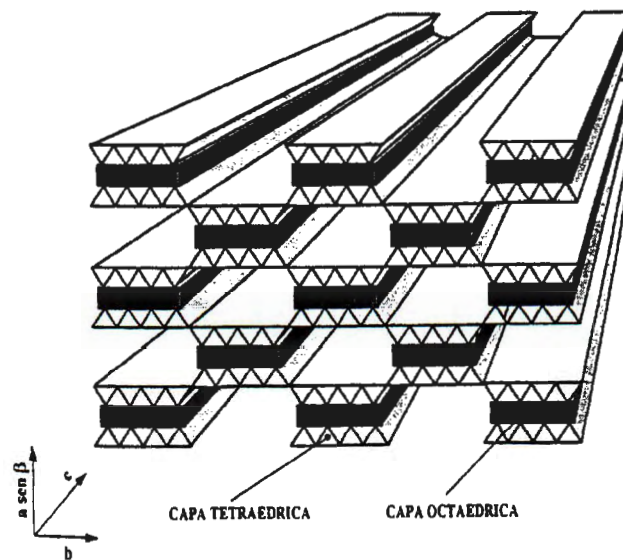


Figura 1.5 Estructura en forma de lamina de la Montorillonita

Los cationes orgánicos que se usan en la modificación de la superficie de la arcilla disminuyen la energía superficial y a su vez disminuyen la energía cohesiva entre las laminillas expandiéndolas e incrementando la distancia entre capas para así facilitar la humectación e intercalación del monómero o polímero. Además este catión

orgánico puede contener varios grupos funcionales que pudieran reaccionar con el polímero para incrementar la adhesión interfacial entre las nanocapas de arcilla y la matriz polimérica (90).

1.3 Caracterización de nanocompuestos.

1.3.1 Características estructurales.

Para la caracterización de materiales nanocompuestos se han usado muy diversas técnicas entre las que resaltan aquellas para medir cambios estructurales como Difracción de Rayos-X (XRD) preferentemente de Ángulo Amplio (WAXD) y Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM). La Difracción de Rayos-X (XRD) se ha usado para determinar el grado de exfoliación y/o intercalación en el nanocompuesto monitoreando la posición, forma e intensidad de la reflexión basal del patrón de Rayos-X. Es decir un grado de separación total entre capas o laminillas de la arcilla se refleja en la desaparición de cualquier pico de Difracción de Rayos-X, mientras que una separación finita en una estructura intercalada se asocia con la aparición de un nuevo pico de reflexión correspondiente a la mayor distancia entre galerías. La Difracción de Rayos-X (XRD) presenta ciertas limitaciones para determinar la distribución espacial de las laminillas de arcilla además de dificultar el estudio sistemático de sistemas con picos muy amplios y con intensidad muy baja. Desde este punto de vista la información de XRD no es suficiente para concluir una última estructura en el nanocompuesto. En contraste la técnica de TEM puede proveer información cualitativa directa de la estructura, morfología y distribución espacial de la arcilla.

Otras técnicas usadas para caracterizar un material nanocompuesto incluyen Resonancia Magnética Nuclear (NMR) para caracterizar la química superficial en nanocompuestos poliméricos. Espectroscopia Infrarroja (FTIR) y de Raman pueden usarse para comprender la formación estructural del nanocompuesto.

1.3.2 Propiedades mecánicas

Una de las principales ventajas del uso de la arcilla en sistemas nanocompuestos es el incremento en propiedades mecánicas. Esto se ha atribuido tanto a la alta rigidez y razón de aspecto de la arcilla junto a la buena afinidad entre el polímero y la organoarcilla. Es decir fuertes interacciones interfaciales siempre reducen de forma significativa los puntos de concentración de esfuerzos en una muestra al ser sometida a distorsión repetida.

En el caso de nanocompuestos de PP (105) el incremento insignificante en propiedades mecánicas es atribuido parcialmente a la falta de adhesión interfacial entre el PP no polar y las arcillas polares, la cual puede ser mejorada añadiendo PP injertado con anhídrido maléico a la matriz de PP.

1.3.3 Propiedades térmicas

La estabilidad térmica de un nanocompuesto polimérico generalmente se estima a partir de la pérdida en peso al ser calentado lo cual resulta en la formación de productos volátiles. La mejora en la estabilidad térmica al incorporar nanoarcilla a un polímero se debe a que las laminillas o capas de la arcilla impiden la difusión de volátiles y ayudan a la formación de una capa carbonosa (char) después de la descomposición térmica. En el caso de PP se ha reportado mejora en su estabilidad térmica al usar nanoarcillas incluyendo mejoras en sus valores de Temperatura de Flexión Bajo Carga (HDT) (106).

Las propiedades de retardancia a la flama de estos sistemas se atribuye como se mencionó a la formación de capas carbonosas (char) al ser quemados además de que la estructura multicapas de la arcilla actuó como un excelente aislante y barrera al transporte de masa, impidiendo el escape de volátiles de descomposición del interior del polímero.

1.3.4 Propiedades de barrera a gases

Otras propiedades en las que los nanocompuestos han presentado excelente desempeño es en las propiedades de barrera contra gases (oxígeno, nitrógeno y dióxido de carbono). Diversos estudios han mostrado que esta reducción en permeabilidad depende fuertemente de la razón de aspecto de las laminillas de arcilla, donde las razones de aspecto mayores mejoran substancialmente las propiedades de barrera a gases. Encontrándose también que las mejores propiedades de barrera se obtienen en nanocompuestos totalmente exfoliados. Esta mejora en propiedades de barrera puede explicarse por la inducción de una trayectoria más tortuosa o con más laberintos del gas a través de las laminillas de la arcilla exfoliadas en el polímero. Figura 1.6

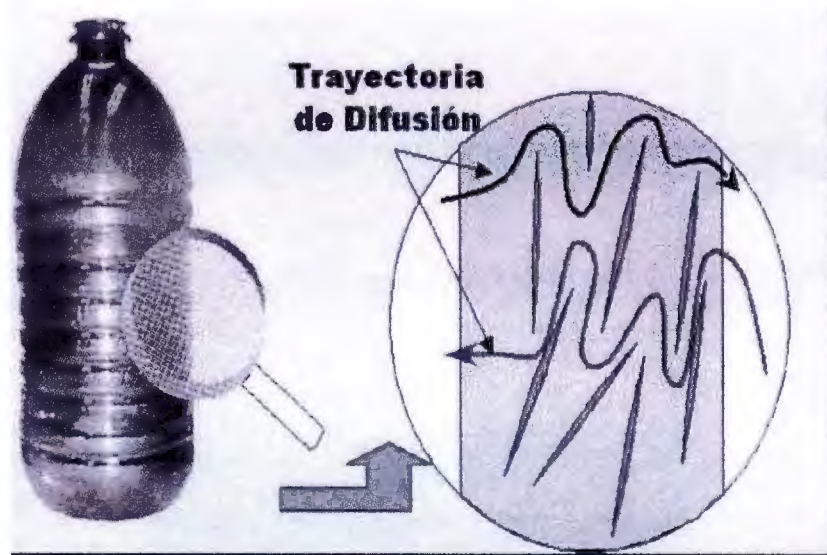


Figura 1.6 Trayectoria sinuosa que recorre el gas por efecto de las laminas exfoliadas de arcilla.

1.4 Aplicaciones y desarrollos de nanocompuestos.

Los materiales nanocompuestos poliméricos representan una alternativa muy prometedora con respecto a los materiales compuestos convencionales debido a la dispersión de las nanoarcillas y su mejora en desempeño mecánico, térmico, de barrera, óptico, eléctrico y mejora en otras propiedades físicas y químicas.

El primer desarrollo comercial fue un nanocompuesto de PA6 (Nylon 6) reportado por Toyota Central Research Labs en 1990 (107-108) Posteriormente le siguieron numerosos desarrollos por otras empresas, con aplicaciones principalmente para la industria automotriz y películas de barrera para empaque pero también como aditivos filamentos y otras aplicaciones. Se espera que en un futuro cercano las aplicaciones de estos sistemas se expandan desde las aplicaciones actuales hacia otras industrias como aparatos para el hogar y herramientas, industria de construcción, biomédica y bioingeniería y otras. Las principales aplicaciones reportadas a la fecha incluyen:

1.4.1 Aplicaciones en industria automotriz.

Los nanocompuestos poliméricos se usan en la industria automotriz principalmente por su buen desempeño mecánico con la significativa reducción en peso que los hace muy útiles en aplicaciones de transporte como la automotriz y la aeroespacial. Por ejemplo GM ha usado estos materiales en piezas para sus vehículos de Safari y Chevrolet en el 2002 y se visualiza que sean usados en

varios vehículos en partes externas e internas como carcasas para espejos, manijas para puertas y otras piezas del motor. El ahorro en peso representa un impacto significativo en la protección ambiental y el reciclado. Es decir se predice que el uso de estos sistemas ahorraría 1.5 billones de litros de gasolina en la vida de un año de los vehículos a nivel mundial con la consecuente reducción de las emisiones en dióxido de carbono de mas de 5 billones de kilos (109).

1.4.2 Aplicaciones en materiales para empaque

Las excelentes propiedades de barrera de estos sistemas representan un incremento considerable en la vida de anaquel de muchos productos empacados. Por un lado la alta transparencia que se alcanza en estos sistemas es similar a la de los polímeros base lo cual es imposible de alcanzar con los sistemas convencionales. Esto los hace muy aceptados en aplicaciones en la industria de empackado en películas transparentes, en contenedores de bebidas, carnes procesadas, queso, confitería, cereales, jugos, productos perecederos, cerveza y bebidas carbonatadas entre otras.

1.4.3 Otras aplicaciones

Otras aplicaciones de los sistemas nanocompuestos poliméricos involucran aplicaciones en productos biodegradables que incluyen polímeros como el PLA (Ácido Poli Láctico), PBS (Succianato de Polibutileno) etc.

Otra aplicación importante ha sido su uso en aditivos como nano pigmentos a partir de arcillas y tintes orgánicos han substituido a pigmentos tóxicos a base de Cadmio (Cd) y Paladio (Pd).

Otra aplicación importante es en el área de eléctrica-electrónica, donde el notable comportamiento electroquímico de polímeros conductores asociado con arcillas minerales atrae aplicaciones potenciales tales como electrodos modificados, biosensores, baterías de estado-sólido ventanas inteligentes y otras aplicaciones electroquímicas.

Por último hay que mencionar las aplicaciones de estos sistemas en liberación controlada de drogas ya sea para reducir la velocidad de liberación de la droga si no para incrementar el modulo de Young de la matriz polimérica incrementando el desempeño de estas matrices para la liberación de los fármacos.

1.5 Polipropileno.

El polipropileno es un polímero de uso común ampliamente usado en la manufactura de una gran variedad de productos de empaque, partes interiores y defensas de automóvil (110), productos de envasado de alimentos, cintas adhesivas, etc. Este polímero exhibe una combinación muy atractiva entre su bajo costo, baja densidad, buena Temperatura de Distorsión Bajo Carga (HDT) arriba de 100°C, además de una extraordinaria versatilidad en términos de propiedades, aplicaciones y facilidad para reciclarse (111). Para mejorar las propiedades del polipropileno se usan las cargas de arcillas convencionales como talco y mica pero se requiere un porcentaje alto de 20 a 40% en peso, en cambio con las nanoarcillas se logran mejorar sustancialmente propiedades como retardancia a la flama, propiedades mecánicas, barrera a gases, etc. usando porcentajes de carga mucho menores (112). Un prospecto de arcilla es la Montmorillonita que usada en porcentajes bajos como 5 a 10% se obtienen mejoras sin un incremento alto en el peso del polipropileno.

El polipropileno presenta dos defectos como su fragilidad, que comienza a evidenciarse cerca de 0°C, y su baja resistencia a la degradación por oxidación del ambiente. Es un material rígido debido a su alta cristalinidad y, aunque tiene una temperatura de transición vítrea de entre -10 y -18°C, su temperatura de fragilidad es 0°C. Puede ser procesado por extrusión, inyección, moldeo, compresión y termoformado. Compite con otros plásticos por su bajo costo debido al bajo costo del monómero propileno y su eficiente producción, facilidad para procesarlo, y puede ser modificado por la introducción de co-monómeros (113).

Actualmente existen varias formas de modificar sus propiedades y disminuir sus defectos, hacerlo mas tenaz, menos rígido, mas resistente al impacto, mejores propiedades mecánicas. Estas pueden ser:

a) Por copolimerización de propileno-etileno, etc.

b) Por mezclas poliméricas que vienen a ser la combinación de al menos dos polímeros o copolímeros, usando métodos apropiados de compatibilización, composición y procesamiento.

c) Por control de peso molecular y distribución de pesos moleculares.

d) Por medio de cargas o refuerzos.

El polipropileno es un homopolímero que puede ser sintetizado con diferentes tacticidades debido a su estereo isometría. Esto da lugar a tres diferentes estereoisomerías como son isotáctica, sindiotáctica y atáctica, las cuales presentan distintas propiedades físicas, mecánicas, y reológicas, que ha sido motivo de extenso estudio (114).

Polipropileno isotáctica.(iPP)

En las cadenas isotácticas, los grupos metilo tienen siempre la misma configuración espacial con respecto a la cadena principal del polímero.

Polipropileno sindiotáctica. (sPP)

En las cadenas sindiotácticas, los grupos metilo presentan un ordenamiento espacial alternado con respecto a la cadena principal.

Polipropileno atáctica. (aPP)

En las cadenas atácticas, los grupos metilo se encuentran aleatoriamente a lo largo de la cadena.

1.6 Polipropileno con nanoarcillas modificadas.

El polipropileno dada su característica no polar no le permite entrar a las galerías de la nanoarcilla a pesar de su modificación orgánica. Para esto, es necesario mezclar al polipropileno con un polímero funcionalizado como el polipropileno injertado con anhídrido maléico (PPgMA) que facilite la introducción del PP en las galerías de la arcilla modificada y a la vez sea miscible con éste. (Okada and coworkers 115-117)

Estudios recientes han reportado el efecto de la estructura de la organoarcilla, variables de proceso, e interacciones polímero-arcilla sobre la dispersión uniforme y exfoliación al igual que sobre el desempeño mecánico de nanocompuestos base

poliolefinas (118-121). La exfoliación de la arcilla se ha logrado formulando la nanoarcilla de MMT organomodificada con PP injertado con Anhídrido Maléico (PPgMA) y PP homopolímero por el proceso en fundido (122-123).

Desde este punto de vista, es claro que las poliolefinas carecen de afinidad termodinámica con las organoarcillas para formar nanocompuestos bien exfoliados (124). Los intentos que se han hecho para tratar de alcanzar alta exfoliación de la arcilla en PP se han enfrentado a grandes obstáculos principalmente debidos a incompatibilidad en polaridades entre la arcilla inorgánica y la matriz de PP. A pesar de que los nanocompuestos de PP usando compatibilizantes como PPgMA no alcanzan la alta exfoliación que se alcanza en polímeros mas polares como las poliamidas (125-127), estos sistemas han sido ampliamente estudiados por que representan un potencial comercialmente atractivo.

En los nanocompuestos basados en materiales termoplásticos, las propiedades mecánicas deben verse mejoradas dependiendo de la naturaleza de las interacciones entre la matriz y el relleno. La exfoliación de las arcillas normalmente se ha estudiado formulando MMT modificada con sales de amonio. Pero algunos autores han reportado el uso de aminas como agentes promotores de la separación de las capas (agentes de hinchamiento) de la MMT al preparar nanocompuestos de arcilla/poliamida (128-130). Chung et al (131) ha reportado la modificación de la MMT con un tipo de diamina y su efecto en la exfoliación de nanocompuestos PP-arcilla. Reportes recientes (132-134) se han enfocado al uso de PP modificado con aminas usado como compatibilizante en un nanocompuesto PP-arcilla. La exfoliación observada en estos sistemas reportados lo atribuye a las interacciones químicas y polares que ocurren entre los grupos de Anhídrido Maléico y de las aminas debido a reacciones de amidación-imidación.

En base a los antecedentes anteriormente presentados se propuso en este trabajo estudiar el efecto de tres diferentes MMT modificadas con aminas sobre el grado de exfoliación y las propiedades de nanocompuestos a base de PP/PPgMA/MMT-Amina. Donde se modificó la MMT con las diferentes aminas por intercambio iónico para obtener la MMT modificada con aminas (MMT-Amina) para luego preparar un concentrado de PPgMA/MMT-Amina donde se promovió la

reacción de amidación entre los grupos anhídrido maléico del PPgMA y los grupos amina de la MMT-Amina. Los nanocompuestos preparados con PP/PPgMA/MMT-Amina fueron caracterizados en cuanto a sus propiedades de flujo, mecánicas, térmicas y en cuanto a su estructura para analizar el grado de exfoliación alcanzado mediante Rayos-X y STEM.

HIPÓTESIS

HIPÓTESIS

Los nanocompuestos poliméricos a base de poliolefinas como el PP requieren el uso de un agente compatibilizante polar como el PPgMA para compatibilizar las fases orgánicas con la nanoarcilla modificada. Durante la preparación de estos nanocompuestos poliméricos la exfoliación y dispersión de la nanoarcilla en la poliolefina y el desempeño mecánico del nanocompuesto depende, entre otros factores, de la naturaleza de las interacciones entre la poliolefina y el tipo de surfactante que modifique la superficie de la arcilla. Por lo que en este trabajo se plantea estudiar el efecto del uso de nanoarcillas modificadas con diferentes tipos de aminas con diferente longitud de cadena sobre el grado de dispersión y exfoliación-intercalación de la arcilla en la matriz polimérica de una poliolefina así como su desempeño físico mecánico. El uso de estas arcillas modificadas con aminas se sabe que pueden presentar fuertes interacciones y reacciones químicas con el grupo polar del anhídrido maléico del PPgMA permitiendo una mejor exfoliación y desempeño mecánico en el nanocompuesto.

II. OBJETIVOS

II. OBJETIVOS

Objetivo General

Estudiar el efecto del uso de nanoarcillas modificadas con aminos de diferente longitud de cadena sobre el grado de dispersión y/o exfoliación así como el desempeño mecánico de nanocompuestos de PP.

Objetivos Particulares

Efecto del uso de nanoarcilla modificada con aminos sobre la influencia en la viscosidad de los materiales nanocompuestos.

Efecto del uso de nanoarcilla modificada con aminos sobre la morfología específicamente en el grado de dispersión y exfoliación de la arcilla en la matriz polimérica

Efecto del uso de estas nanoarcillas sobre las propiedades térmicas y mecánicas del nanocompuesto.

III. PARTE EXPERIMENTAL

III. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Materiales.

3.1.1 Nanoarcilla.

Montmorillonita Natural de Sodio (MMTNa+) proporcionada por Southeastern Clay Co., González, TX.).

Nanoarcilla Cloisite Na+

| PROPIEDADES | VALOR |
|---------------------------------|----------------------------|
| Capacidad de intercambio iónico | 92 mequiv/ g |
| Superficie específica | 80 – 300 m ² /g |
| d ₀₀₁ | 1.17 nm |

3.1.2 Aminas.

a) 1,12-Diaminododecano (DA12, Sigma-Aldrich) C₁₂H₂₈N₂ / H₂N-(CH₂)₁₂-NH₂.

| | |
|---------------------|----------|
| Punto de fusión | 69 -71°C |
| Punto de ebullición | 304°C |

b) Hexametilendiamina (DA6, Aldrich) C₆H₁₆N₂ / H₂N-(CH₂)₆-NH₂.

| | |
|----------------------------|---------|
| Masa molecular | 116.24 |
| Densidad relativa (agua:1) | 0.93 |
| Solubilidad en agua | Elevada |
| Punto de ebullición | 199°C |
| Punto de fusión | 41°C |
| Punto de inflamación | 71°C |

c) Etanolamina (EA, Aldrich) C₂H₇NO / H₂N-(CH₂)₂-OH.

| PROPIEDAD | VALOR |
|-------------------------|-----------------|
| Peso molecular | 61.08 g/mol |
| Punto flash | 85°C |
| Temperatura de ignición | 410°C |
| Presión de vapor | < 1 mmhg a 20°C |
| Solubilidad en agua | > 100 g/ 100ml |

3.1.3 Resinas.

a) Resina de PP Valtac HP423M de Indelpro.

| PROPIEDADES | VALOR | METODO DE EVALUACION |
|--------------------------------|-------------|----------------------|
| Gravedad especifica método (A) | 0.900 | ASTM D792 |
| Índice de fluidez (MFI) | 3.8 g/10min | ASTM D1238 |
| Punto de ablandamiento Vicat | 309°F | ASTM D1525 |

b) Resina de PP injertada con anhídrido maléico PPgMAH, Polibond 3200 de Crompton.

| PROPIEDADES | VALOR |
|-------------------------------------------|------------------------|
| Contenido de Anhídrido Maléico | 1.0 % |
| Índice de fluidez (MFI) a 190°C, 2.16 Kg. | 115 g/10 min |
| Índice de fluidez (MFI) a 230°C, 2.16 Kg. | 255 g/10 min |
| Densidad | 0.91 g/cm ³ |
| Peso Molecular (Mw) | 90,000 |
| Distribución de Peso Molecular (MwD) | 2.7 aproximadamente |

3.1.4 Reactivos.

a) Butoxido de Titanio (Aldrich) grado reactivo, 97%.

| | |
|---------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| Peso molecular | 340.32 |
| Formula | Ti(OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃) ₄ |
| Forma | Liquida |
| Punto de ebullición | 206°C/10 mmHg |
| Densidad | 1.00 g/mL a 20°C |

b) Ácido Clorhídrico.

Propiedades físicas

| | |
|---------------------|------------------|
| Masa | 36.46 |
| Punto de fusión | -26°C (247K) |
| Punto de ebullición | 48°C (321K) |
| Viscosidad | 1.9 |
| Apariencia | Liquido incoloro |

3.1.5 Disolventes.

a) Agua Desionizada.

Para los lavados de la nanoarcilla modificada se utilizó agua desionizada.

El agua desionizada se obtuvo de tratar agua destilada con cartuchos de intercambio iónico marca Cole Parmer.

b) Triclorobenceno Grado Reactivo.

El triclorobenceno se utilizó como medio para efectuar la reacción de amidación de la nanoarcilla modificada con la amina y los grupos anhídrido maléico del PP injertado.

Metanol Grado Reactivo.

c) El Metanol se uso para los lavados del producto de la reacción de amidación.

3.2 Obtención de las arcillas modificadas.

3.2.1 Preparación de la arcilla MMTNa⁺ modificada con la amina.

El proceso de modificación fue adaptado a partir de varios artículos reportados en la literatura (Moon y Horno 135-136) y consistió en preparar un compuesto de nanoarcilla de sodio modificada con grupos aminos. Se trata de modificar la nanoarcilla natural (NaMMT) con tres diferentes aminas mediante un proceso en solución donde la amina en presencia de HCL se hace reaccionar con la NaMMT. Para esto se utilizaron los siguientes materiales:

Amina (Etanolamina, diamina de 6 y 12 carbones).

Arcilla, la montmorillonite natural de sodio, (MMTNa⁺).

Ácido clorhídrico (HCL, Aldrich).

Agua desionizada.

Formulación.

90g de Arcilla (NaMMT).

3L de agua desionizada.

0.9 mol Amina.

0.3 mol de HCL.

Se dispersan 90 gr de NaMMT en 3 litros de agua desionizada. Se incrementa la temperatura hasta 80°C con agitación moderada formándose una dispersión color verde pálido. Después, se agregan 0.9 moles de Amina y 0.3 moles de HCL a la dispersión y se continúa en agitación por 60 minutos.

La dispersión se somete a cuatro ciclos de lavado que consisten en filtrar por medio de vacío con papel filtro de 20 micras, volver a dispersar con agua desionizada y agitación vigorosa para de nuevo filtrar la dispersión.

El silicato resultante es colocado en charolas de papel aluminio y puesto a secar en una estufa a 70°C por 24 horas, después se somete a un secado intenso en una estufa a 80°C y 15 inHg por 7 días.

El material secado es tratado en un molino de bolas (FRITSCH) en condiciones de 250 rpm, tiempo 20 minutos, 10 postas pequeñas, 7 postas grandes. Posteriormente el material es tamizado pasándolo por malla 350.

En el caso de la modificación de la arcilla con la etanolamina fue necesario hacer los lavados con agua desionizada pero por medio de una centrifuga Beckman Coulter modelo Allegra 64R a 20,000 rpm y 10°C. Esto debido a que el silicato resultante tiene una mayor solubilidad en el agua.

3.2.2 Preparación del concentrado de arcilla modificada con amina en PPgMA.

Se trata de preparar un concentrado al 50% de MMT modificada con amina en PPgMA para en solución promover una reacción de amidación entre la amina y el anhídrido maléico después de un tiempo de reacción.

En un reactor de 2 L se agregan 400 ml de 1,2,4 Triclorobenceno previamente caliente con 94 gr de PPgMAH. Después se agregan 94 gr de nanoarcilla modificada en polvo y se continúa con agitación, se continúa calentando hasta llegar a 138°C. Se agregan 10 µL de Butoxido de Titanio como catalizador para la reacción de amidación. La reacción termina después de 24 horas. La mezcla se deja enfriar a temperatura ambiente y se efectúan 4 ciclos de lavado con metanol, para esto se agita el producto por 60 minutos y se deja en reposo por 60 minutos se decanta la fase superior de solvente y se inicia de nuevo el ciclo.

El producto lavado se filtra con vacío por medio de papel filtro de 20 micras y después se coloca en una charola de aluminio dentro de una estufa a 60°C por 5 días. El material seco se pasa por un molino de bolas (FRITSCH) a 150 rpm, 10 minutos.

3.3 Preparación de los nanocompuestos de PP/PPgMA/MMT modificada.

3.3.1 Preparación de formulaciones.

A partir del concentrado de MMT modificada en PPgMA se prepararon tres formulaciones diluyendo este concentrado en PP/PPgMA para dar una cantidad de MMT modificada de 2, 4, 6 % en peso del compuesto. En la tabla 3.1 se muestran las proporciones utilizadas para la elaboración de cada una de las formulas obtenidas. Según lo reportado en la literatura (137) se trató de mantener una relación de 3:1 en la proporción final de PPgMA a arcilla la cual se encuentra reportado que funciona bien en cuanto al grado de exfoliación obtenido.

Tabla 3.1 Formulaciones consideradas en el estudio.

| No | Sistemas | PP | PPgMA | Conc. 50% de MMT-A | AMINA Tipo | % MMT-A |
|----|-----------------|-------|-------|-----------------------|---------------|---------|
| 0 | PP/NaMMT, 4% | 226.8 | 21.6 | 21.6 | NaMMT | 4 |
| 1 | PP/MMT-EA, 2% | 248.4 | 10.8 | 10.8 | EA | 2 |
| 2 | PP/MMT-EA, 4% | 226.8 | 21.6 | 21.6 | EA | 4 |
| 3 | PP/MMT-EA, 6% | 205.2 | 32.4 | 32.4 | EA | 6 |
| 4 | PP/MMT-DA6, 2% | 248.4 | 10.8 | 10.8 | DA6 | 2 |
| 5 | PP/MMT-DA6, 4% | 226.8 | 21.6 | 21.6 | DA6 | 4 |
| 6 | PP/MMT-DA6, 6% | 205.2 | 32.4 | 32.4 | DA6 | 6 |
| 7 | PP/MMT-DA12, 2% | 248.4 | 10.8 | 10.8 | DA12 | 2 |
| 8 | PP/MMT-DA12, 4% | 226.8 | 21.6 | 21.6 | DA12 | 4 |
| 9 | PP/MMT-DA12, 6% | 205.2 | 32.4 | 32.4 | DA12 | 6 |

La preparación de los nanocompuestos de PP/PPgMA/Conc. de MMT modificada se llevó a cabo en un mezclador tipo batch marca Brabender PL-2000 (Figura 3.1), usando una cámara de mezclado con capacidad de 300cc y rotores tipo CAM.



Figura 3.1. Mezclador Interno Tipo Brabender PL-2000.

Con este mezclador se pueden alcanzar altos esfuerzos de corte dado que los rotores que tiene la cámara giran en direcciones opuestas a diferentes velocidades, la cámara esta sellada mediante un pistón y es calentada por medio de resistencias eléctricas con termopares para el control de temperatura. Las condiciones de mezclado se muestran en la tabla 3.2.

Tabla 3.2 Condiciones del Brabender para el mezclado de los nanocompuestos de PP/PPgMA/MMT modificada.

| PARÁMETROS | VALOR |
|---------------------|------------|
| Temperatura Zona 1 | 203°C |
| Temperatura Zona 2 | 201°C |
| Velocidad rotores | 50 rpm |
| Tiempo primer paso | 12 minutos |
| Tiempo segundo paso | 15 minutos |

3.3.2 Procedimiento de mezclado por fundido.

Se agrega a la cámara del mezclador una tercera parte del PP, después todo el PPgMA. A continuación se agrega una tercera parte del concentrado y una segunda parte del PP, se agrega la segunda parte del concentrado y la ultima parte del PP, y por último el resto del concentrado. Este primer paso fue de 12 minutos para lo cual se remueve de la cámara todo el material mezclado ya fundido y se hace hojuelas por medio de una suajadora.

Se inicia un segundo paso alimentando a la cámara todo el material del primer paso dándole un tiempo de 15 minutos de mezclado. Después se remueve de la cámara todo el material y se hace de nuevo hojuelas.

3.3.3 Preparación de muestras para la caracterización.

Por ultimo, el material es granulado por medio de un molino de cuchillas Brabender tipo S 10/9. (Figura 3.2).

Este material es posteriormente hecho laminas circulares de 0.1 mm de espesor por medio de una prensa de platos calientes PHI Modelo Q230-H-X4A.



Figura 3.2 Molino de Cuchillas Brabender Tipo S 10/9.

Preparación de láminas.

Se prepararon laminas circulares de 0.1mm mediante compresión con una prensa de platos calientes PHI Modelo Q230-H-X4A. (Figura 3.3)



Figura 3.3 Prensa PHI Modelo Q230-H-X4A.

Procedimiento: Se pesan 2.6 gr de material granulado del nanocompuesto formulado entre dos hojas de 10 milésimas de microtejido de fibra de vidrio con teflón (ARMALON), las hojas se colocaron entre los platos de la prensa cerrándolos hasta una distancia de 1cm, los platos tanto el superior como el inferior tenían una temperatura de 200°C, se deja calentar la muestra por 5 minutos sin presión,

después se aplica a la muestra una presión de 5 toneladas por 2 minutos, se retiran las hojas de la prensa y se le da vuelta a las hojas volviéndolas a colocar entre los platos, se vuelve a aplicar una presión de 5 Toneladas por 2 minutos, después se retiran las hojas con la muestra y se colocan en otra prensa PHI Modelo Q230-H-X4A, pero con los platos fríos (20 a 25°C) por 5 minutos para por último se separar las dos hojas y se obtiene la muestra en forma de lamina circular.

3.4 Caracterización de los nanocompuestos.

La arcilla NaMMT original y modificada, así como los nanocompuestos obtenidos fueron caracterizados por 5 técnicas analíticas. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), Difracción de Rayos-X de Ángulo Amplio (WAXD), Reometría Capilar, Propiedades Mecánicas, Microscopía Electrónica de Barrido y Transmisión (STEM).

3.4.1 Caracterización Morfológica.

Microscopía Electrónica de Barrido y Transmisión (STEM)

Para el análisis de la morfología del nanocompuesto se utilizó un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo en modo STEM Modelo JSM 7401F Modelo JOEL. (Figura 3.4)



Figura 3.4 Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo con detector STEM.

Preparación de la muestra.

A partir de una probeta hecha por moldeo por compresión cortada en forma de pirámide, para poder ser sujeta a la mordaza del equipo de corte nanométrico, se hacen cortes ultrafinos mediante un equipo ultramicrotomo marca LEICA (Figura 3.5) y por medio de una cuchilla de diamante se obtienen muestras del material con espesores del orden de 70-100 nm. Los cortes se realizaron a temperatura ambiente, cada corte se colocó en una rejilla de cobre y se guardó en un porta muestra, para después ser observado en el microscopio.



Figura 3.5 Equipo ultramicrotomo marca LEICA utilizado para hacer cortes nanométricos a la muestra de nanocompuesto formulado.

Las observaciones de STEM se realizaron en un microscopio Jeol-JSM7104F con un modulo STEM y una pistola de emisión de campo a un voltaje de aceleración de 200KV.

3.4.2 Caracterización Físicoquímica.

Difracción de Rayos-X de Ángulo Amplio (WAXD)

Se caracterizaron por WAXD la arcilla NaMMT y los nanocompuestos obtenidos para calcular la distancia del espaciado interplaca antes y después de que ocurra la intercalación. Esta distancia se calcula por medio de la ley de Bragg $d = n\lambda / 2\sin\theta$, en donde, d es el espacio entre los planos cristalinos difraccionales, n es un numero

entero, λ corresponde a la longitud de onda de la radiación de rayos-X utilizada y θ es el ángulo difraccional medido.

El equipo utilizado fue un Difractómetro de Rayos-X Siemens Modelo D-5000 (Figura 3.6) con un generador de radiación de $\text{CuK}\alpha$ con filtro de Ni. Los difractogramas se corrieron en 2θ de 0.5 a 10, a una velocidad de barrido de 0.6 grados/min, con una intensidad de 25 mA y un voltaje de 35 kV.



Figura 3.6 Difractómetro de Rayos-X Siemens Modelo D-5000.

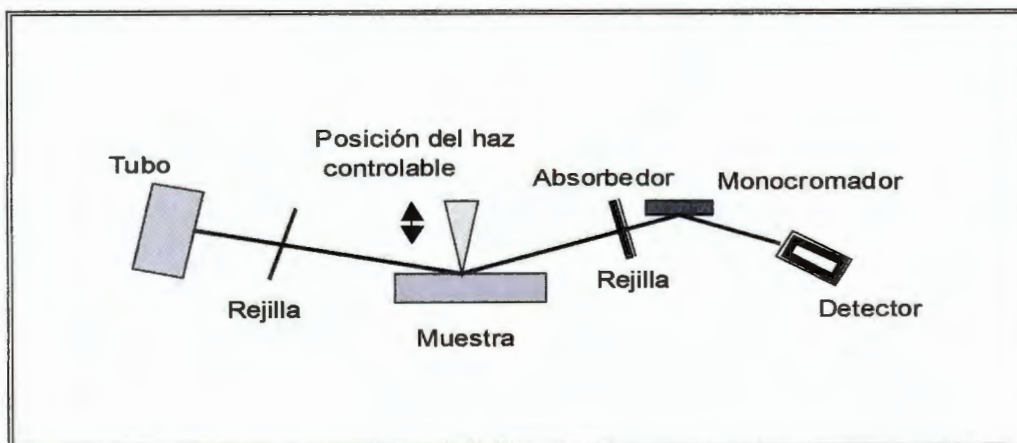


Figura 3.7 Esquema de un Difractómetro de Rayos-X.

Para los nanocompuestos la muestra utilizada fue una lámina de 0.1mm obtenida por moldeo por compresión. Para la nanoarcilla NaMMT y modificada se utilizó la muestra en polvo.

Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).

Esta técnica se utilizó para poder identificar los grupos funcionales presentes en los materiales de estudio. Para poder comprobar en la arcilla la presencia de los grupos OH y Si-O así como en la arcilla modificada comprobar la presencia de nuevos grupos en la estructura. Los análisis de FTIR se realizaron en un espectrómetro Perkin Elmer Paragon 1000, a partir de pastillas de arcilla y arcilla modificada en polvo. (Figura 3.8).



Figura 3.8 Espectrofotómetro de Infrarrojo.

3.4 3 Caracterización Reológica.

El comportamiento reológico fue medido con un reómetro capilar (Instron 4477), usando un dado con un L/D de 30/1 y un D igual a 1mm, a 230°C. (Figura 3.9).



Figura 3.9 Reómetro Capilar.

Reometría Capilar.

Para lograr obtener las curvas de viscosidad vs velocidad de corte y esfuerzo de corte vs velocidad de corte se utilizó un reómetro capilar Instron modelo 4477, con un dado de L/D de 30.01mm/1.0005mm y una temperatura de 230°C. Se midió la carga obtenida al pasar el material por el dado a las velocidades de 0.03 , 0.1, 0.3, 1.0, 3.0, y 10.0 cm/min.

Procedimiento.

Se pesan 10 gr de la muestra del nanocompuesto en forma granulada, se agregan al dado comprimiendo el material y se dejan transcurrir 5 minutos, para lograr fundirlo, después se comienza a medir la carga del pistón a diferentes velocidades.

3.4.4 Caracterización Térmica.

Análisis Termogravimétrico (TGA).

Se utilizó esta técnica para medir los cambios en peso que se presentaron durante la descomposición térmica de los nanocompuestos, determinando así su comportamiento a la estabilidad térmica. El análisis termogravimétrico se llevó a cabo en un equipo TA Instruments TGA-Q500 (Figura 3.10), los análisis se efectuaron a una velocidad de calentamiento de 10°C/min aplicando flujo de nitrógeno.



Figura 3.10 Equipo de Termogravimetría.

Procedimiento.

Se coloca una muestra de 15-25 mg de material y es sometida a un calentamiento de 10°C/min bajo atmósfera de nitrógeno desde temperatura ambiente hasta 600°C, después se continua el calentamiento de 600 a 800°C bajo atmósfera de oxígeno para completar la combustión de los residuos.

3.4.5 Caracterización Mecánica.

Propiedades mecánicas

Por medio de un tensómetro Instron 4444 se midió a muestras de nanocompuestos hechas lamina de 0.1mm de espesor el modulo tensil, resistencia tensil y elongación. Para la medición se siguió el método ASTM D-882.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Caracterización química por FTIR.

La arcilla natural NaMMT (Cloisite Na⁺) fue modificada con las 3 diferentes aminas bi-funcionales de acuerdo a la metodología descrita en la parte experimental. La modificación de la arcilla se caracterizó por FTIR cuyos espectros se presentan en la figura 4.1. En esta figura se presentan los espectros de FTIR de las muestras de arcilla natural NaMMT y de la arcilla modificada con Etanolamina (EA), Hexametilendiamina (DA6) y 1,12-Diaminododecano (DA12).

Se puede apreciar en la figura 4.1(a), para la arcilla natural NaMMT, la aparición de las bandas características de la arcilla a 3628 y 1045 cm⁻¹ las cuales se asocian con el estiramiento de los grupos hidroxilo (OH) del agua presente en la estructura de la arcilla (MMT) y del estiramiento de los grupos Si-O de la MMT, respectivamente.

En la figura 4.1(b) a 4.1(d) se presentan las arcillas modificadas con las aminas, donde se aprecian bandas características tanto de la funcionalidad inorgánica de la arcilla como de la funcionalidad orgánica de las diaminas. Como ya se mencionó las bandas de absorción a 3628 y 1045 cm⁻¹ se asocian con el estiramiento de los grupos OH y del estiramiento de los grupos Si-O de la MMT respectivamente. Las bandas de absorción a 1654 cm⁻¹ se atribuyen al estiramiento en la vibración del grupo C=O de las amidas primarias (amida I) lo cual confirma que las arcillas modificadas presentan nuevos grupos en su estructura. Además se puede apreciar un pico cerca de los 3000 cm⁻¹ el cual pudiera asociarse con el estiramiento del grupo N-H aunque esta señal esta reportada que debería aparecer cerca de los 3200 cm⁻¹.

En la figura 4.2 se presentan los espectros FTIR de los concentrados de PPgMA con la MMT modificada con la diamina (DA12) a dos tiempos de reacción, según el procedimiento descrito en la parte experimental. En esta figura se pueden apreciar las bandas características del estiramiento tanto de la fase inorgánica de la arcilla como de la fase orgánica del PPgMA y de los grupos modificadores de las diaminas. Las bandas de absorción a 1654 cm⁻¹ se atribuyen al estiramiento de los grupos de las amidas primarias lo cual confirma que la reacción de amidación se llevó a cabo durante la preparación del compuesto. Además se

puede apreciar un ligero hombro cerca de los 1702 a 1760 cm^{-1} el cual pudiera sugerir la parcial formación de imidas en esta reacción. También este ligero hombro puede atribuirse a la absorción del grupo C=O del anhídrido maléico del PPgMA que normalmente aparece cerca de 1750 cm^{-1} . Se puede apreciar que si se comparan los tiempos de reacción de 12 y 24 h, a mayor tiempo de reacción se aprecian estos picos más definidos y posiblemente con mayor intensidad. Esto confirma y ofrece evidencia cualitativa de la interacción del PPgMA en las capas de las galerías de la arcilla modificada con grupos amina.

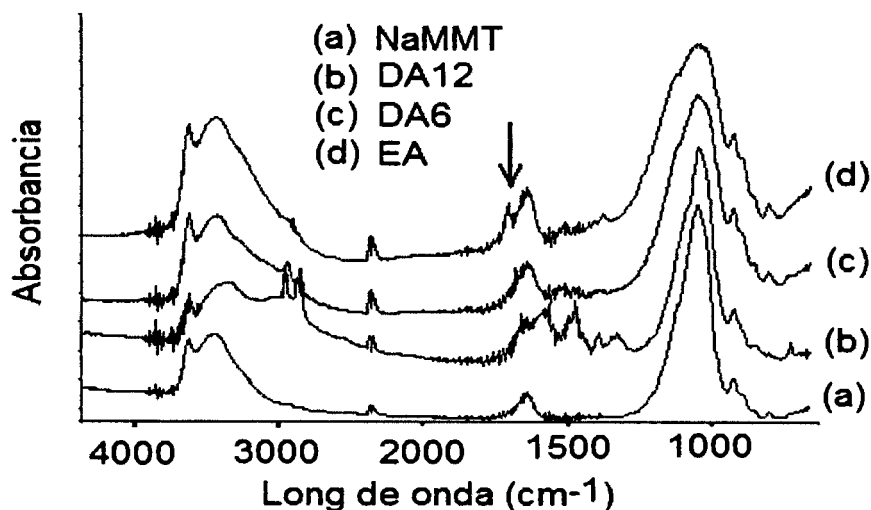


Figura 4.1 FTIR de NaMMT modificada con diferentes aminas.

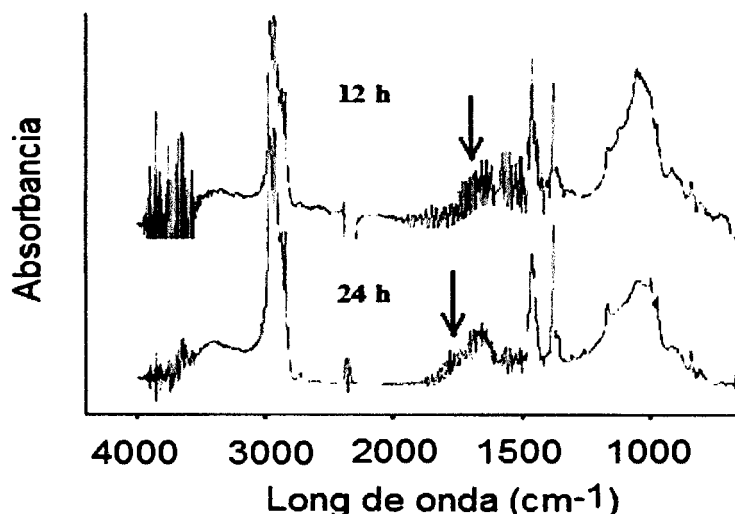


Figura 4.2 FTIR del concentrado del nanocompuesto PPgMA/MMT modificada con DA12, después de 12 y 24 horas de reacción.

4.2 Caracterización estructural de las arcillas por Difracción de Rayos-X.

Estas nanoarcillas modificadas con aminas se caracterizaron por Difracción de Rayos-X (XRD) y los difractogramas de estas arcillas modificadas así como de la natural de referencia (NaMMT) se presentan en la Figura 4.3. Se puede apreciar que los difractogramas de estas arcillas modificadas son similares a los de la nanoarcilla natural NaMMT, con excepción de que en todos los casos el pico correspondiente a la difracción d_{001} , el cual está asociado con la estructura cristalina de la nanoarcilla, se ha desplazado hacia ángulos menores. Este pico aparece en $2\theta=7.5^\circ$ (1.16nm) para la NaMMT, el cual se desplazó hacia ángulos menores de $2\theta=7.1^\circ$ (1.22nm), 6.8° (1.28nm) y 6.6° (1.32nm) cuando la NaMMT se modificó con las aminas correspondientes. Esto confirma los resultados obtenidos de FTIR de que las aminas se encuentran presentes en la nanoarcilla modificada y de que éstas tienden a cambiar el patrón de Difracción de Rayos-X al incrementar en cierta medida el espaciamiento entre las galerías de la arcilla.

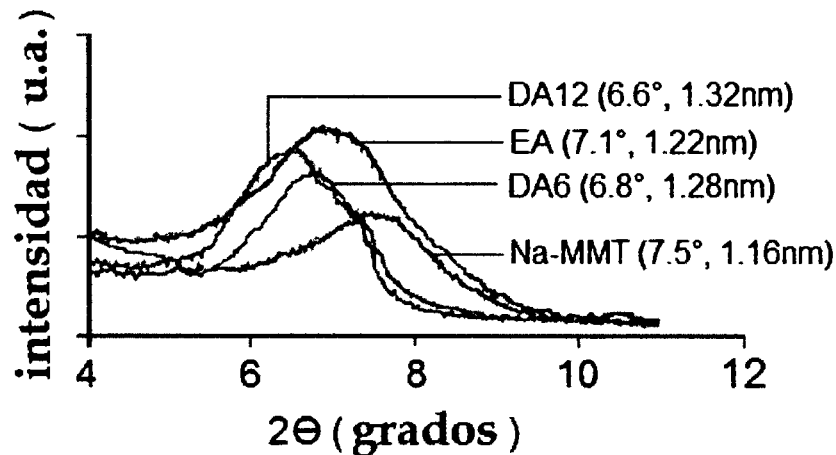


Figura 4.3 Difractogramas de la NaMMT y de las arcillas modificadas con aminas.

En la Figura 4.4 se presentan los Difractogramas de Rayos-X de la arcilla modificada con la DA12 a diferentes tiempos de reacción. En esta figura se aprecia que

conforme se incrementa el tiempo de reacción se aprecia un mayor corrimiento del pico de difracción correspondiente al d_{001} pues cuando la reacción se lleva a solo 12 horas se aprecia que este pico presenta un ángulo de difracción 2θ muy similar al de la arcilla sin modificar (NaMMT) de $2\theta=7.5^\circ$ con un espaciamiento de cerca de 1.16 nm mientras que a un tiempo de reacción mayor, de 24 horas, se aprecia que este pico se corre a ángulos menores de 2θ cerca de 7° y con un espaciamiento mayor. Esto indica, al igual que los resultados de FTIR, que la reacción de modificación de la arcilla con las aminas se llevó a cabo y las aminas se encuentran presentes en la nanoarcilla modificada.

Se puede suponer, con los resultados de FTIR y Rayos-X, que las muestras de nanoarcilla fueron modificadas con las aminas siguiendo la reacción de intercambio iónico propuesta en la figura 4.5 en la que como se pudo observar por Rayos-X los difractogramas para las arcillas modificadas presentan ángulos de difracción menores lo que corresponde a espaciamientos mayores entre las laminillas de la arcilla, esto sugiere que al llevarse a cabo la reacción de intercambio iónico, las aminas penetran las laminillas realizando un intercambio iónico del sodio por la sal de amonio y con esto incrementar su espaciamiento de acuerdo a esta reacción. (Figura 4.5).

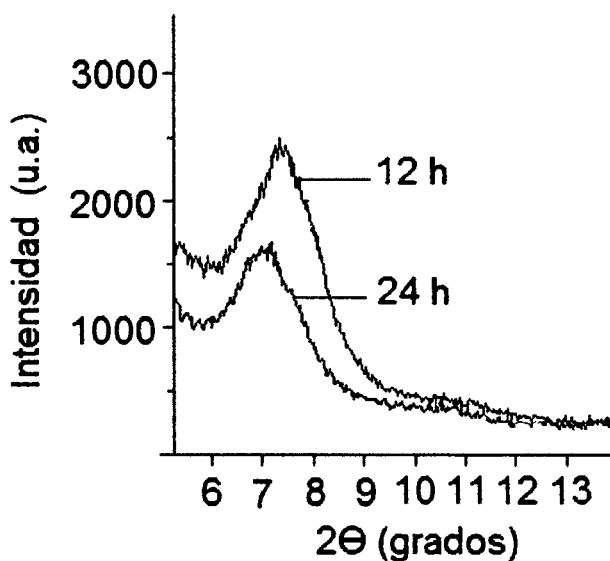


Figura 4.4 Difractogramas de la NaMMT modificada con DA12 a dos tiempos de reacción.

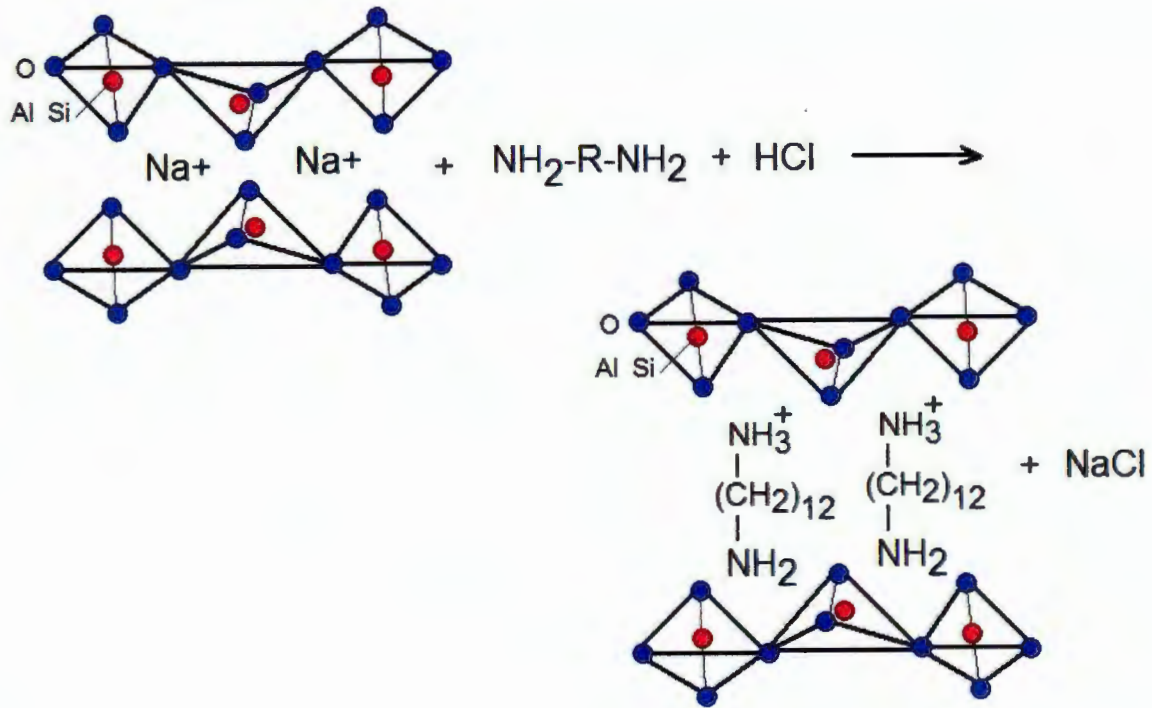


Figura 4.5 Reacción de intercambio iónico de la amina en la superficie de la arcilla. Penetración de la amina en las galerías de la arcilla por intercambio iónico.

4.3 Caracterización de los Nanocompuestos.

4.3.1 Caracterización Reológica.

Una vez modificada la arcilla (NaMMT) con las diferentes aminas y una vez preparado los concentrados de nanoarcilla modificada con PPGMA se procedió a elaborar los compuestos de PP con dicho concentrado en fundido según la metodología descrita en la parte experimental. A estos compuestos se les caracterizó sus propiedades de flujo mediante mediciones de Reometría Capilar con el fin de conocer el efecto de la modificación de la nanoarcilla en las propiedades de flujo y la procesabilidad de los nanocompuestos. Ya que el entender las propiedades de flujo del fundido de estos nanocompuestos no solo nos permitirá conocer los fundamentos de su procesabilidad si no que nos permitirá entender la relación entre su estructura y estas propiedades. Las Figuras 4.6 a la 4.9 presentan la dependencia de la velocidad de corte con la viscosidad y el esfuerzo de corte. Las velocidades de corte examinadas están entre $10^{0.5}$ a 10^3 seg^{-1} las cuales cubren el intervalo de corte experimentado en la mayoría de las técnicas de procesamiento de los polímeros. Se observa que todas las muestras presentan un comportamiento no-Newtoniano en

casi todo el intervalo de velocidades. Todas las muestras presentan el efecto de una disminución continua de la viscosidad al incrementar la velocidad de corte (shear thinning), el cual es un comportamiento típico de la mayoría de los fundidos poliméricos debido al proceso de desenmarañamiento y del incremento en la distancia promedio de los extremos de las cadenas poliméricas originado por el esfuerzo.

Se puede observar también que las figuras de esfuerzo contra velocidad de corte (Fig. 4.6) presentan una pendiente, la cual está relacionada con el índice de la Ley de la Potencia (n), menor a la unidad, lo cual es indicativo del comportamiento no Newtoniano de estas muestras. En la Figura 4.6 se presenta una figura típica para un contenido de 2% en peso de la arcilla modificada.

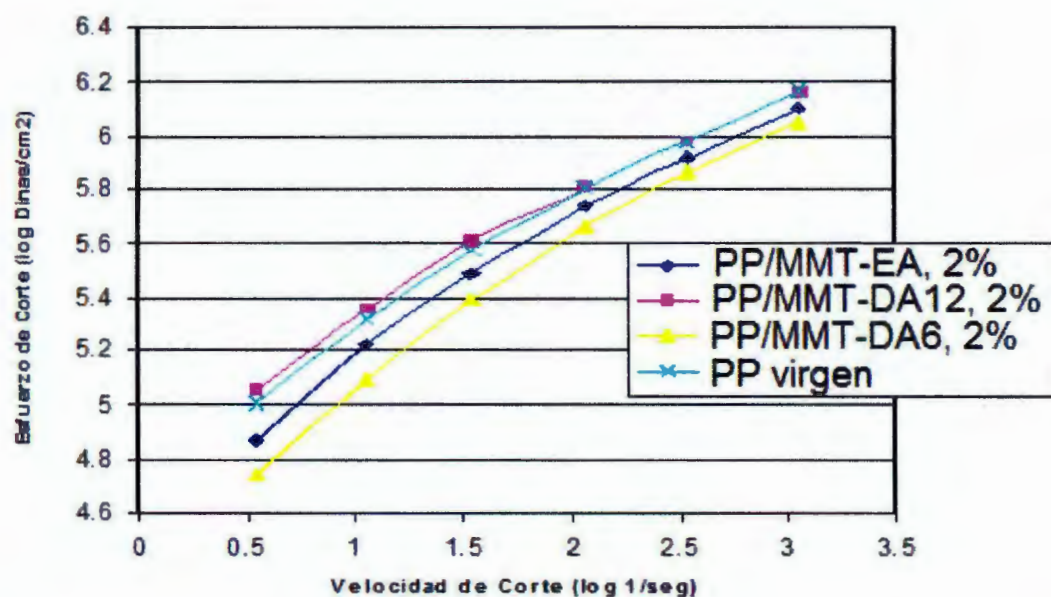


Figura 4.6 Curva de Esfuerzo vs Velocidad de Corte para las muestras con 2% de las diferentes arcillas modificadas.

La Figura 4.7 presenta las curvas de viscosidad contra velocidad de corte para los nanocompuestos elaborados con las diferentes arcillas modificadas con aminos al 2% en peso en comparación con la muestra de PP virgen. En donde se observa que tanto los nanocompuestos con Etanolamina (EA) así como con Hexametilen diamina (DA6) presentan viscosidades menores a la del PP puro lo cual pudiera deberse a un efecto de lubricación de flujo entre la interfase de la arcilla y el polímero o a una

escasa interacción entre la arcilla modificada con la matriz polimérica. Un efecto similar ha sido reportado por Sánchez-Solís y colaboradores (138-139) quienes observaron una disminución en la viscosidad al agregar la nanoarcilla al sistema polimérico y el cual lo atribuyeron a un efecto de lubricación del flujo que se lleva a cabo entre la interfase de la matriz y la nanoarcilla. Sin embargo otros autores (140) reportan que al no haber interacciones entre la nanoarcilla y el polímero normalmente se presenta una disminución en la viscosidad.

Se puede apreciar en esta figura 4.7 que la única arcilla que presenta valores superiores en viscosidad con respecto a la matriz de PP es la modificada con 1,12-Diaminododecano (DA12) lo cual pudiera ser atribuido a que con este amina se favorecen las fuertes interacciones entre los grupos anhídrido maléico (MA) del PP con los grupos amina presentes en la superficie de la nanoarcilla. Estas fuertes interacciones pueden contribuir a una disminución en la movilidad de las cadenas poliméricas haciendo el material más rígido y más difícil de fluir. Resultados similares se encuentran reportados por varios autores para otros sistemas de nanocompuestos (140-142).

Se aprecia también en estas Figuras 4.7 a la 4.9 que a altas velocidades de corte todos los nanocompuestos presentan viscosidades muy similares a las del PP puro indicando una procesabilidad muy similar. Esto sugiere que a altas velocidades de corte se presenta una fuerte orientación de las laminillas de arcilla en la dirección de flujo lo que ocasiona una disminución en la viscosidad del nanocompuesto casi hasta la viscosidad de la matriz polimérica. Esta disminución en la viscosidad a elevadas velocidades de corte también pudiera estar relacionada con el deslizamiento de las cadenas poliméricas sobre las laminillas de las nanoarcillas lo cual ha sido reportado por otros autores (140,143-144).

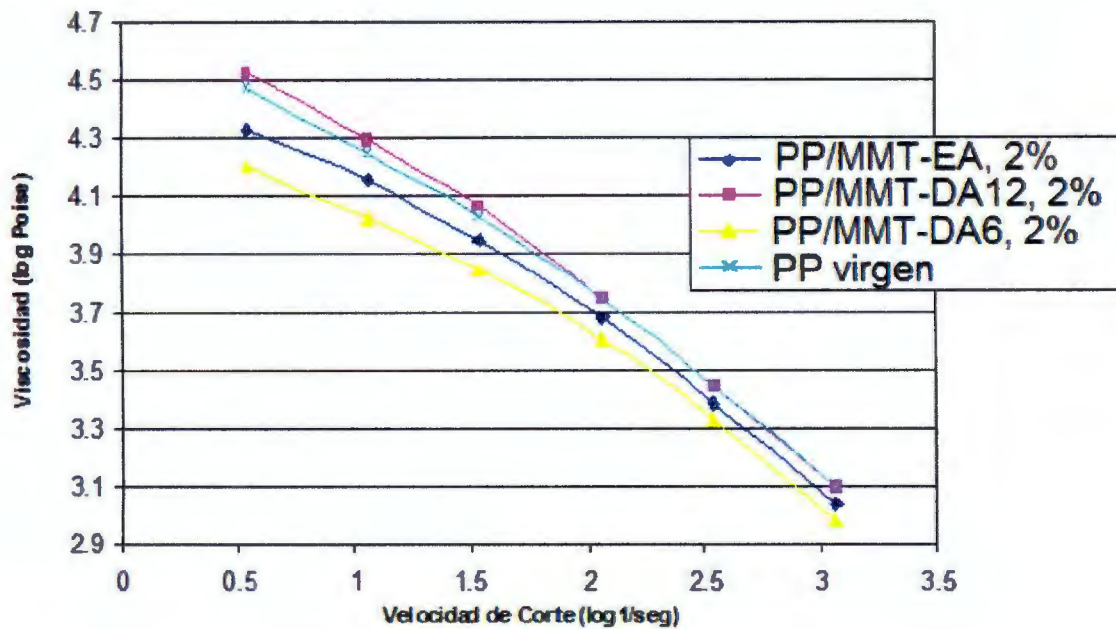


Figura 4.7 Curva de Viscosidad vs Velocidad de Corte para las muestras con 2% de arcilla modificada.

En la Figura 4.8 se presentan estos mismos nanocompuestos pero con un contenido de 4% de arcillas modificadas en las que se observa un comportamiento muy similar respecto al encontrado para el 2%. En esta figura se aprecia que la muestra de NaMMT sin modificar presenta valores de viscosidad menores con respecto al PP puro a bajas velocidades de corte, sin embargo se aprecia que a altas velocidades tiende a igualarse. Al igual que al 2% se aprecia que las muestras con DA6 y EA presentan mucho menores viscosidades con respecto al PP virgen lo cual como se comentó puede estar relacionado con el efecto de lubricación de flujo entre la interfase de la arcilla y el polímero o a una escasa interacción entre la arcilla modificada con la matriz polimérica.

Se aprecia que para la arcilla DA12 a esta concentración, 4%, la viscosidad es menor que la observada a un 2% pero aun es mayor que la matriz de PP sobre todo a bajas velocidades de corte; lo cual como ya se mencionó pudiera ser atribuido el efecto de las interacciones entre los grupos anhídrido maléico (MA) del PP con los grupos amina presentes en la superficie de la nanoarcilla.

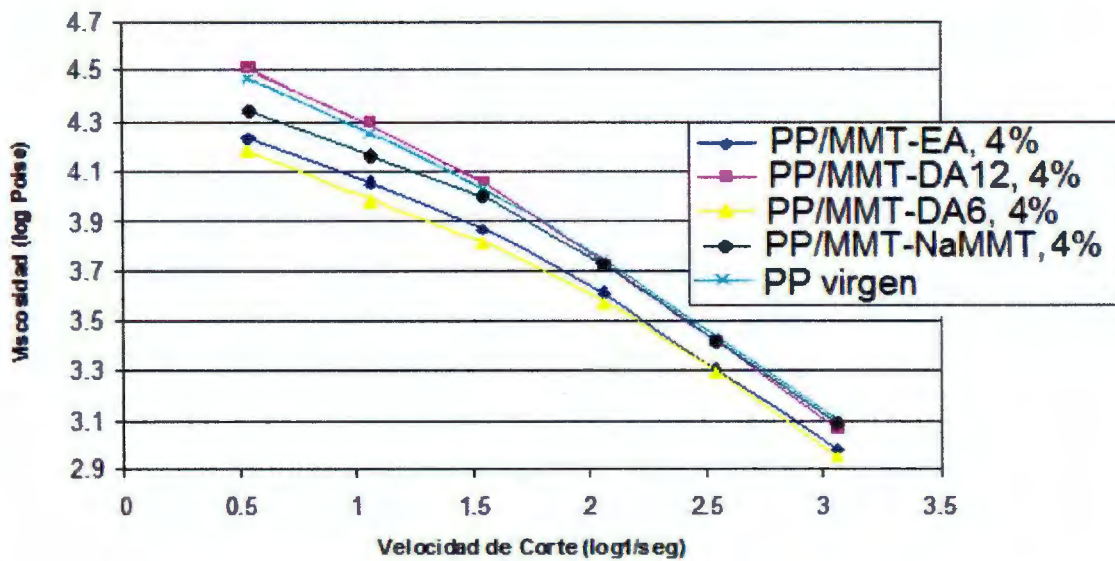


Figura 4.8 Curva de Viscosidad vs Velocidad de Corte para las muestras con 4% de arcilla modificada.

En la Figura 4.9 se presentan estos mismos nanocompuestos pero con un contenido de 6% de arcillas modificadas en las que se observa un comportamiento muy similar respecto al encontrado para el 2 y 4%. Se aprecia que para la arcilla modificada con DA12 a esta concentración, 6%, la viscosidad es menor que la observada para un 2 y 4% y aun ligeramente menor que la matriz de PP lo cual pudiera sugerir que a esta concentración las interacciones entre la amina de la modificación en la arcilla y el anhídrido maléico del PP no son tan fuertes tal vez por que a estos contenidos de arcilla las interacciones de atracción entre las capas de las laminillas de la arcilla es más significativa que las posibles interacciones entre el polímero modificado y el surfactante a base de aminas. Es decir que posiblemente a esta concentración se pudo haber alcanzado ya una saturación de la arcilla en el compuesto lo que impide alcanzar mayor separación entre laminillas y por lo tanto impide mayor interacción de la arcilla con el polímero modificado. Resultados similares los ha reportado Koo et al y Chen et al. (145-146) para otros sistemas de nanocompuestos a base de PP con arcilla.

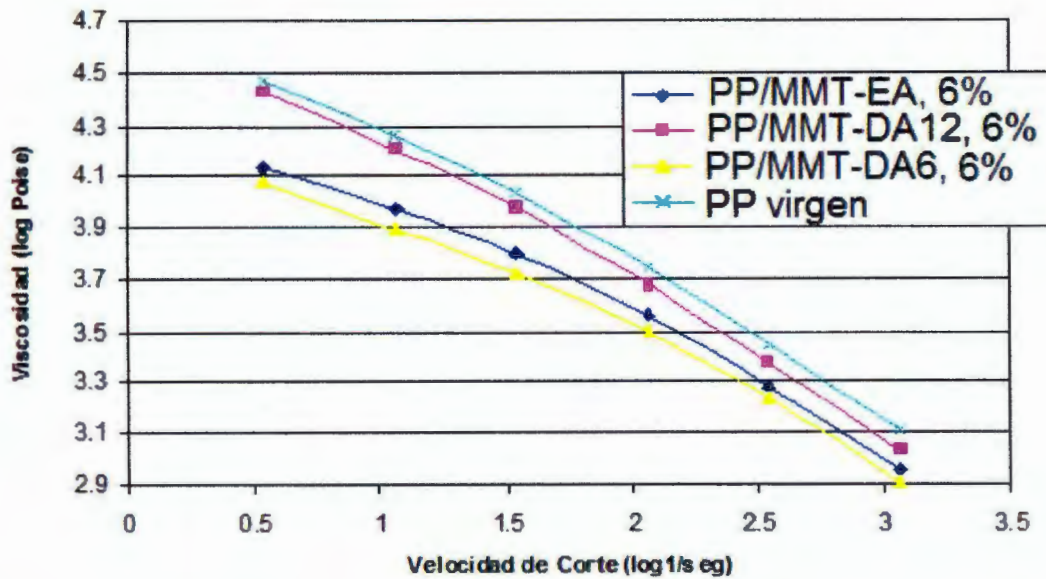


Figura 4.9 Curva de Viscosidad vs Velocidad de Corte para las muestras con 6% de arcilla modificada.

4.3.2 Propiedades Mecánicas.

Las propiedades mecánicas de modulo tensil, resistencia tensil y elongación de las muestras fue determinado para establecer el efecto de la modificación de las arcillas en estas propiedades. Se sabe que las propiedades mecánicas de un nanocompuesto están directamente relacionadas con una dispersión y exfoliación o intercalación homogénea de la nanoarcilla en la matriz polimérica. Esto para alcanzar un adecuado reforzamiento mediante la distribución de esfuerzos y fallas resultantes de la aplicación de una carga. Se ha reportado que las interacciones entre las nanoarcillas intercaladas y/o exfoliadas, que presentan areas interfaciales relativamente grandes, con la matriz polimérica conducen a mejores propiedades mecánicas (147-149). También se ha reportado que los compuestos convencionales polímero-rellenos con agregados micrométricos o tactoides también mejoran la rigidez, pero con el detrimento de la resistencia tensil, la elongación y la tenacidad.

La Tabla 4.1 muestra los resultados de las propiedades mecánicas de los compuestos obtenidos usando las diferentes arcillas modificadas. Se puede apreciar que con todas las arcillas existe un incremento en el modulo tensil y la resistencia

tensil con respecto a la matriz de PP y en solo algunas arcillas a ciertas proporciones se observa un incremento en la elongación.

Se aprecia que el compuesto con la arcilla sin modificar (PP/NaMMT,4%) de referencia presenta solo un leve e insignificante incremento en el modulo y la resistencia tensil con respecto al PP puro. Esto de antemano pudiera atribuirse a la mínima interacción del PPgMA con esta arcilla.

Con respecto a la arcilla modificada con EA se observan valores de resistencia tensil del orden de 24 a 25 Mpa los cuales son mayores en cerca de un 23 a 30% a los obtenidos para la matriz de PP no observándose diferencias significativas con el contenido de arcilla.

Con respecto a la elongación se aprecian valores mayores a la matriz de PP sobretodo con bajos contenidos de arcilla y se aprecia que estos tienden a ser ligeramente mayores con los menores contenidos de esta arcilla.

En cuanto al modulo se presentan valores superiores cercanos a un 20 a 37% de incremento con respecto a la matriz de PP de referencia y se aprecia que existe un incremento del modulo con el contenido de esta arcilla. Se aprecia que al comparar la muestra con arcilla sin modificar (PP/NaMMT,4%) con esta arcilla modificada con EA a la misma proporción, se observan valores mayores sobretodo en modulo y resistencia tensil cercanos a un 11 y 21 % de incremento respectivamente al usar la arcilla modificada con esta amina en comparación de la arcilla sin modificar (PP/NaMMT,4%).

En general se puede decir que con la EA se alcanza solo un ligero reforzamiento en propiedades mecánicas con respecto a la arcilla sin modificar lo cual pudiera estar relacionado con las débiles interacciones entre este tipo de amina y los grupos MA del PP que no permite un buen grado de intercalación y/o exfoliación de la arcilla y por ende no permite un adecuado reforzamiento del compuesto.

Con respecto a la arcilla modificada con DA6 se observan valores de resistencia tensil mayores en cerca de un 15 a 18% a los obtenidos para la matriz de PP no observándose diferencias significativas con el contenido de arcilla.

La elongación presenta valores menores a la matriz de PP y se aprecia que estos tienden a ser ligeramente mayores con los menores contenidos de esta arcilla. Esto se puede atribuir al hecho de que las partículas de nanoarcilla inorgánica son rígidas y no se pueden deformar al aplicar un esfuerzo externo al compuesto sino que actúan solo como concertadores de esfuerzos durante el proceso de deformación.

En cuanto al modulo se presentan valores superiores cercanos a un 30 a 41% de incremento con respecto a la matriz de PP de referencia y se aprecia que existe un incremento del modulo con el contenido de esta arcilla. Se aprecia que al comparar la muestra con arcilla sin modificar (PP/NaMMT,4%) con esta arcilla modificada con DA6 a la misma proporción, al igual que con la EA se observan valores mayores sobretodo en modulo y resistencia tensil cercanos a un 18 y 15% de incremento respectivamente al usar este tipo de amina.

Se puede apreciar que la arcilla modificada con DA6 presenta valores de reforzamiento mayores, especialmente en modulo, a los obtenidos para la EA lo cual pudiera indicar un mejor grado de interacción de esta amina con los grupos MA del PP.

En esta tabla se aprecia que la arcilla modificada con DA12 presenta valores de resistencia tensil mayores en cerca de un 26 a 36% a los obtenidos para la matriz de PP no observándose diferencias significativas con el contenido de arcilla. La mayoría de los valores de elongación son menores a la matriz de PP y se aprecia que estos tienden a ser ligeramente mayores con los menores contenidos de esta arcilla.

En cuanto al modulo se presentan valores superiores cercanos a un 40 a 56% de incremento con respecto a la matriz de PP de referencia y se aprecia que existe un incremento del modulo con el contenido de esta arcilla. Se aprecia que al comparar la muestra con arcilla sin modificar (PP/NaMMT,4%) con este tipo de arcilla modificada con DA12 a la misma proporción, al igual que con las otras arcillas, se observan valores mayores sobretodo en modulo y resistencia tensil

cercanos a un 37 y 29% de incremento respectivamente al usar este tipo de amina.

Se puede apreciar que la DA12 presenta valores de reforzamiento más altos, especialmente en rigidez, a los obtenidos para el resto de las arcillas modificadas lo cual pudiera indicar un mejor grado de interacción de esta amina con los grupos MA del PP.

Tabla 4.1 Resultados de propiedades mecánicas.

| Compuesto | Modulo (MPa) | R. Tensil (MPa) | Elongación a la Ruptura (%) |
|-----------------|-----------------|--------------------|--------------------------------|
| PP | 707 ± 42 | 19.44 ± 1.30 | 9.38 ± 2.07 |
| PP/NaMMT, 4% | 800 ± 39 (13) | 20.55 ± 1.01 | 8.15 ± 1.28 |
| PP/MMT-EA, 2% | 859 ± 59 (21) | 25.23 ± 1.91 | 10.64 ± 1.76 |
| PP/MMT-EA, 4% | 895 ± 62 (26) | 24.97 ± 1.30 | 11.07 ± 1.48 |
| PP/MMT-EA, 6% | 970 ± 67 (37) | 23.74 ± 1.15 | 7.53 ± 1.36 |
| PP/MMT-DA6, 2% | 926 ± 56 (30) | 23.62 ± 1.10 | 9.89 ± 1.17 |
| PP/MMT-DA6, 4% | 951 ± 61 (34) | 23.79 ± 0.86 | 8.41 ± 1.46 |
| PP/MMT-DA6, 6% | 998 ± 60 (41) | 22.21 ± 1.11 | 6.25 ± 0.62 |
| PP/MMT-DA12, 2% | 988 ± 63 (39) | 23.98 ± 0.54 | 10.70 ± 1.18 |
| PP/MMT-DA12, 4% | 1098 ± 68 (55) | 26.51 ± 2.51 | 9.57 ± 0.01 |
| PP/MMT-DA12, 6% | 1105 ± 59 (56) | 25.02 ± 3.10 | 8.93 ± 0.01 |

La diferencia en desempeño mecánico entre las diferentes arcillas modificadas pudiera estar relacionado con el diferente grado de interacción de cada arcilla modificada con los grupos amina y el anhídrido maléico del PP. Esto conduciría a un diferente grado de intercalamiento y/o exfoliación y a su vez en diferente grado de reforzamiento mecánico en el nanocompuesto, lo cual se podrá discutir cuando se analicen los resultados de Rayos-X y de STEM.

4.3.3 Caracterización Estructural por Difracción de Rayos-X.

Se ha reportado en la literatura (150), que los estudios de Rayos-X, es una herramienta muy útil para determinar el grado de exfoliación de un nanocompuesto. De este modo, si la señal de difracción d_{001} de la arcilla en un nanocompuesto, desaparece, se sabe que hay una exfoliación total. Por otro lado, si el pico de difracción d_{001} solamente disminuye y se desplaza hacia ángulos 2θ menores, es un indicativo de una intercalación y/o exfoliación parcial en el nanocompuesto. Esto se ha encontrado para la mayoría de las poliolefinas utilizando un agente compatibilizante entre la nanoarcilla y el polímero.

Los patrones de difracción de Rayos-X para la arcilla natural (NaMMT) y los nanocompuestos con las arcillas modificadas con un contenido del 2%, se presentan en la Figura 4.10. En esta figura se observa que el pico de difracción d_{001} para la arcilla natural (NaMMT) aparece cerca de 7.4° , el cual corresponde a un espaciamiento entre galerías de 1.19 nm.

Se observa que todos los nanocompuestos presentan picos de difracción en ángulos más bajos que los observados para la arcilla natural (NaMMT) y además se aprecia que estos picos son relativamente de menor intensidad lo cual sugiere que se obtuvo un mejor grado de intercalación y/o exfoliación al usar estas arcillas modificadas.

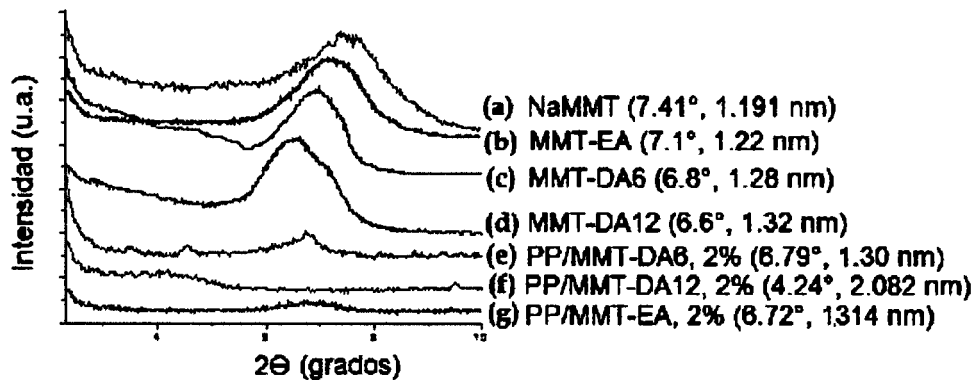


Figura 4.10 Difractograma de Rayos-X de la arcilla natural, arcilla modificada con aminas y los nanocompuestos con arcillas modificadas con aminas al 2%.

Los nanocompuestos con EA y DA6 presentan picos de difracción d_{001} en ángulos muy similares, cercanos a 6.7° lo cual corresponde a un espaciamiento entre galerías de cerca de 1.3 nm. Esto sugiere que con estas aminas se alcanza cierto grado de intercalación y/o exfoliación muy similar lo cual coincide con los resultados obtenidos en propiedades mecánicas donde se observaron propiedades de modulo bastante similares para ambos tipos de modificación.

Se aprecia que el nanocompuesto con arcilla modificada con amina DA12 presenta el pico de difracción en el ángulo mas bajo cerca de 4.2° lo cual corresponde a un espaciamiento entre galerías de 2.08nm siendo éste espaciamiento el mas grande obtenido para estas aminas. Esto sugiere que con esta amina se alcanza un muy buen grado de intercalación y/o exfoliación de la arcilla en la matriz polimérica y esto coincide con los resultados obtenidos en propiedades mecánicas donde se observaron las mejores propiedades de modulo para este tipo de arcilla.

Los patrones de Difracción de Rayos-X para la arcilla natural (NaMMT), arcilla modificada con aminas y los nanocompuestos con las arcillas modificadas con un contenido del 4%, se presentan en la Figura 4.11. Se observa que a esta concentración de 4% el comportamiento es muy similar al observado con un 2% donde se aprecia que las aminas EA y DA6 presentan picos de difracción en 6.8° y 6.6° respectivamente los cuales corresponden a un espaciamiento entre galerías de 1.29 y 1.32 nm respectivamente. Esto se correlaciona bien con las propiedades mecánicas obtenidas en donde ambas aminas presentaron un comportamiento muy similar con ligeras mejoras al usar la DA6 en comparación con la EA.

Se aprecia que con el compuesto blanco de referencia con la arcilla sin modificar (PP/NaMMT,4%), este no desplaza significativamente el pico de difracción hacia ángulos más bajos sino que casi permanece igual al del pico de la nanoarcilla natural (NaMMT) lo cual indica que con este compuesto, el PP injertado con anhídrido maléico no tuvo influencia en la intercalación y/o exfoliación de esta arcilla. Esto como ya se ha reportado se atribuye a la mínima interacción entre la arcilla y los grupos funcionales del polímero además del espaciamiento tan cerrado de esta arcilla que imposibilita la penetración del polímero. Esto coincide

bien con las propiedades mecánicas obtenidas para este compuesto en donde como ya se mencionó el cambio en propiedades fue insignificante.

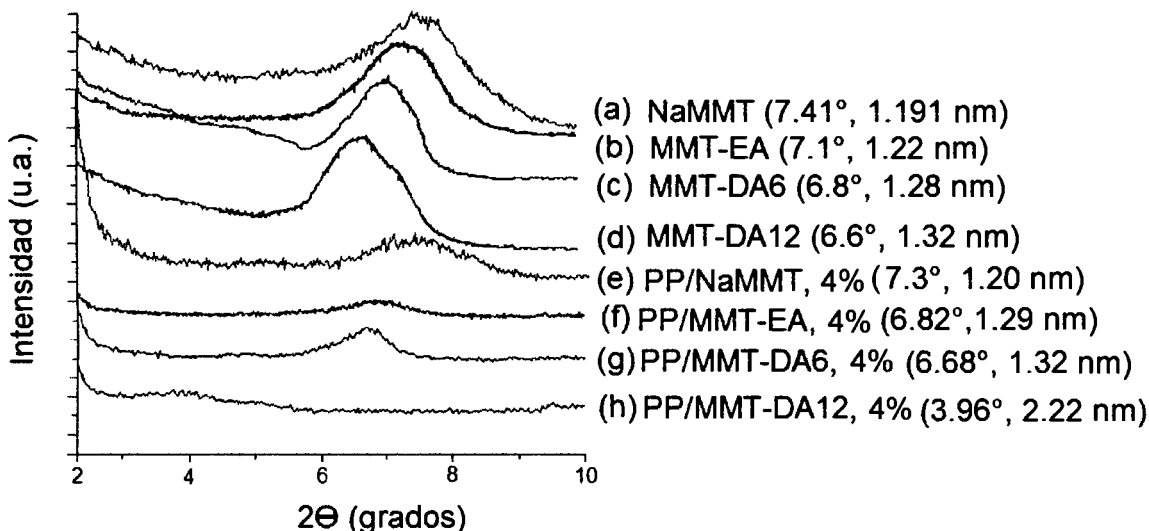


Figura 4.11 Difractograma de Rayos-X de la arcilla natural, arcilla modificada con aminas, nanocompuesto blanco de referencia (PP/NaMMT,4%) y los nanocompuestos con arcillas modificadas con aminas al 4%.

Al usar la amina DA12 se observó un mucho mejor grado de intercalación y/o exfoliación ya que el ángulo de difracción fue de 3.9° con un espaciamiento de 2.22 nm, mayor a los obtenidos con 2 %. Como ya se mencionó con esta amina al alcanzarse un mejor grado de intercalación y/o exfoliación permitiría mejor grado de reforzamiento mecánico lo cual se vio reflejado en las mejores propiedades mecánicas obtenidas con este tipo de arcilla.

Los patrones de Difracción de Rayos-X para la arcilla natural (NaMMT), arcilla modificada con aminas y los nanocompuestos con las arcillas modificadas con un contenido del 6%, se presentan en la figura 4.12. Se observa que a esta concentración de 6% el comportamiento es muy similar al observado con un 2 y 4% donde se aprecia que las aminas EA y DA6 presentan picos de difracción en 6.9° y 6.7° respectivamente los cuales corresponden a un espaciamiento entre galerías de 1.27 y 1.31 nm respectivamente. Esto se correlaciona bien con las propiedades mecánicas obtenidas en donde ambas aminas presentaron un comportamiento muy similar con ligeras mejoras al usar la DA6 en comparación con la EA.

Al usar la amina DA12 a esta concentración (6%) se observó un mejor grado de intercalación y/o exfoliación ya que el ángulo de difracción fue de 4.2° con un espaciamiento de 2.08 nm similar al obtenido al usar un 2%. Se esperaría que al incrementar el contenido de arcilla se presentara un mejor grado de exfoliación, ya que como se mencionó con esta amina se alcanzaron los mejores grados de intercalación y/o exfoliación lo cual se reflejó en un mejor grado de reforzamiento mecánico. Sin embargo se pudo observar que a este contenido el grado de intercalación y/o exfoliación no se incrementó si no que presentó solo una pequeña diferencia con respecto al contenido de 4%. Tal vez esta pequeña diferencia en el grado de intercalación y/o exfoliación pudiera estar asociada con la saturación del sistema como se observó en la determinación de propiedades de flujo. Además como se observa en esta figura 4.12 el pico aunque aparece a ángulos bajos este se presenta con ligera mayor intensidad o más definido que el encontrado con los otros porcentajes, lo cual pudiera también deberse a que con este porcentaje, del 6%, el sistema tiende a saturarse y presenta aglomerados mas definidos y menos dispersos según lo que reporta Vaia y Giannelis (150).

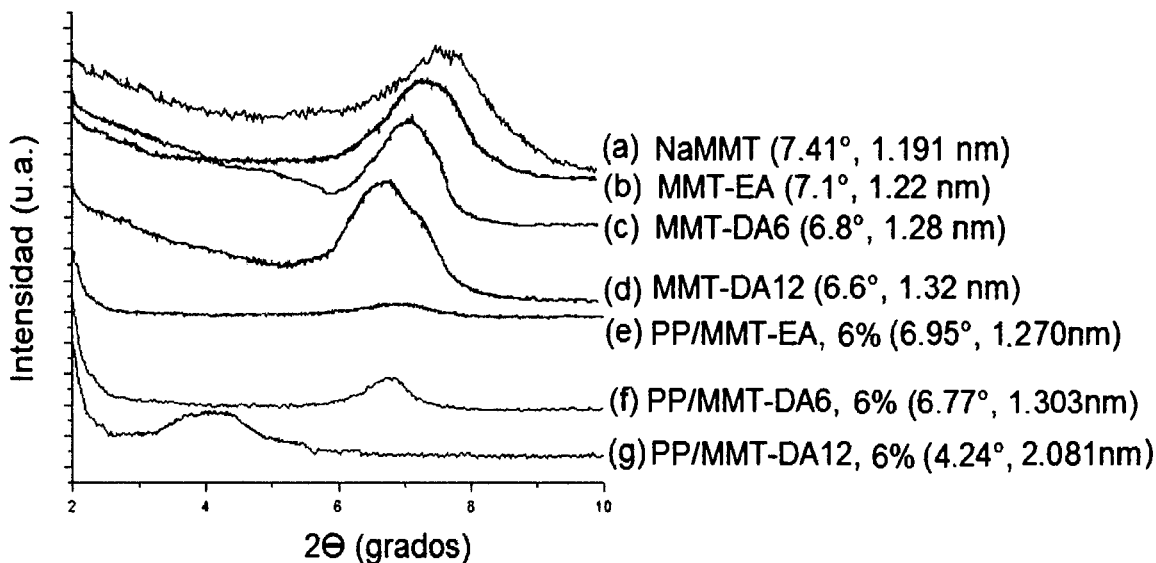


Figura 4.12 Difractograma de Rayos-X de la arcilla natural, arcilla modificada con aminas y los nanocompuestos con arcillas modificadas con aminas al 6%.

En la Tabla 4.2 se presenta un resumen de los ángulos y espaciamentos entre galerías obtenidos de los Difractogramas de Rayos-X para la arcilla modificada con las tres aminas. En esta tabla se puede apreciar que tanto la EA como DA6 el espaciamento neto de las galerías no presenta cambios significativos mientras que al usar la DA12 si se aprecia un incremento cercano al 10% en el espaciamento, sobretodo al usar un 4% de arcilla, lo cual coincide con el desempeño de esta arcilla en el reforzamiento de las propiedades mecánicas.

Tabla 4.2 Ángulos de difracción y espaciamiento entre galerías de la arcilla modificada con las diferentes aminas a diferente concentración.

| Concentración | 2% | | 4% | | 6% | |
|---------------|-------------------------|--------------|-------------------------|--------------|-------------------------|--------------|
| | Ángulo (2θ) | Esp. (nm) | Ángulo (2θ) | Esp. (nm) | Ángulo (2θ) | Esp. (nm) |
| EA | 6.72 | 1.314 | 6.82 | 1.293 | 6.95 | 1.270 |
| DA6 | 6.79 | 1.300 | 6.68 | 1.321 | 6.77 | 1.303 |
| DA12 | 4.24 | 2.082 | 3.96 | 2.225 | 4.24 | 2.081 |

Estos resultados sugieren que la arcilla modificada con amina DA12 por tener una cadena mas larga (12 átomos de carbón) permite una mayor separación de las galerías permitiendo que el polímero modificado penetre mas fácilmente e interaccione con el surfactante en este caso la amina terminal o con los grupos presentes en la superficie de la nanoarcilla. La reacción de intercambio iónico y separación de galerías se esquematizó en la figura 4.5. En la figura 4.13 se esquematiza la interacción propuesta del polímero modificado con anhídrido maléico y las aminas en la superficie de la nanoarcilla modificada.

Reacción del surfactante (diamina de 12 carbonos) con los grupos anhídrido maléico del PPgMA mediante una reacción de amidación o imidación:

a) Reacción de amidación:

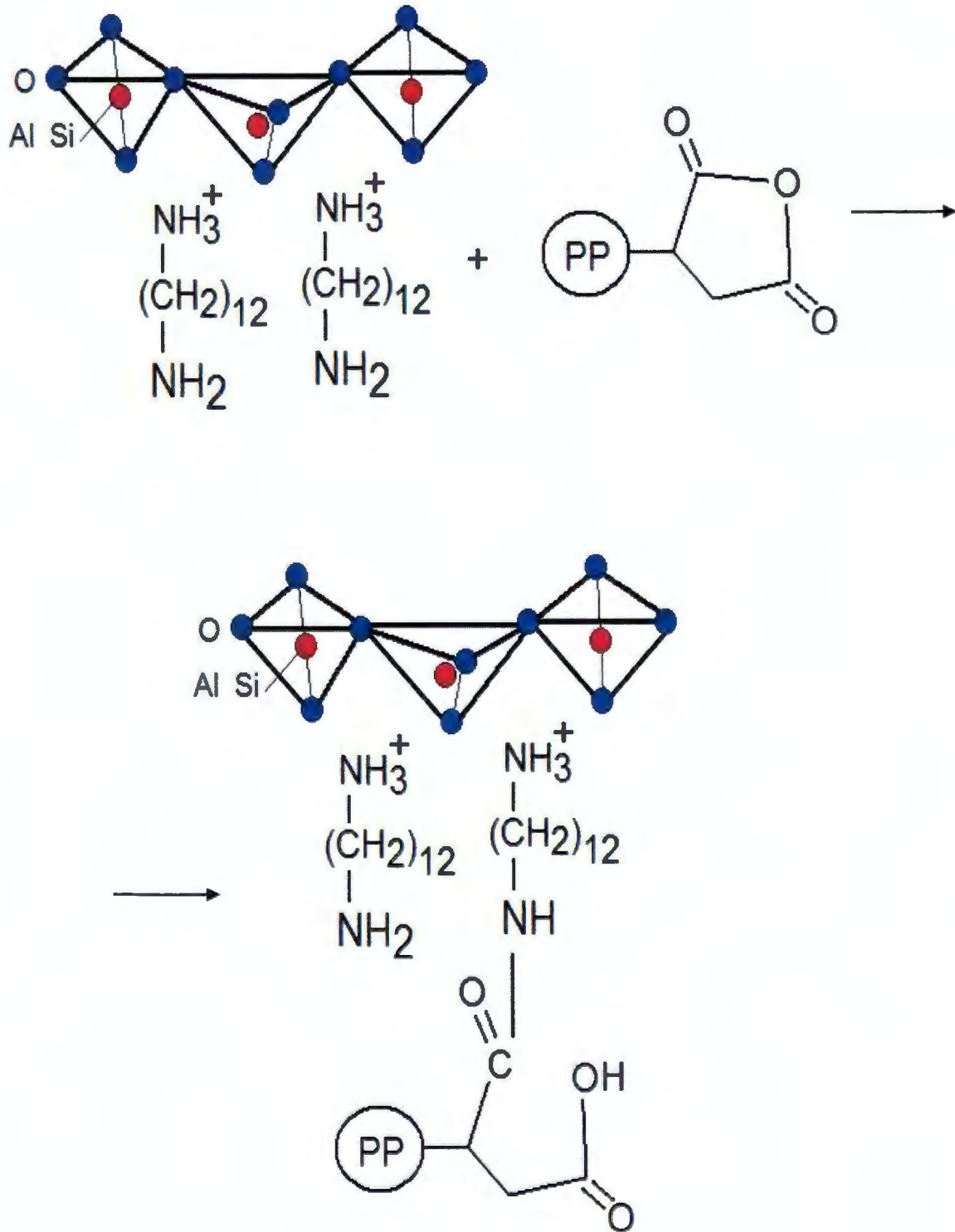


Figura 4.13 Reacción de amidación entre la amina y los grupos AM del PPgMA.

b) Reacción de imidación:

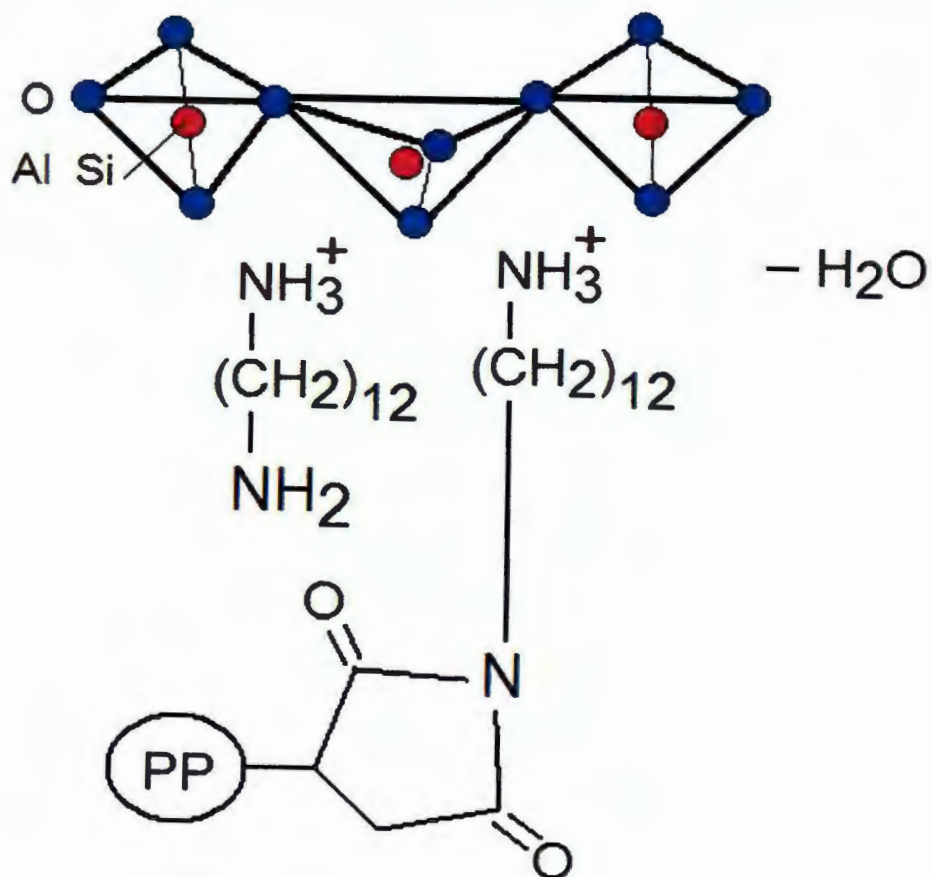


Figura 4.14 Reacción de imidación entre la amina y los grupos AM del PPgMA.

Además de las posibles interacciones del PPgMA con los grupos hidroxilo presentes en aquellas regiones de la superficie de la arcilla sin modificar, cuyas posibles reacciones pudieran esquematizarse de acuerdo al siguiente mecanismo:

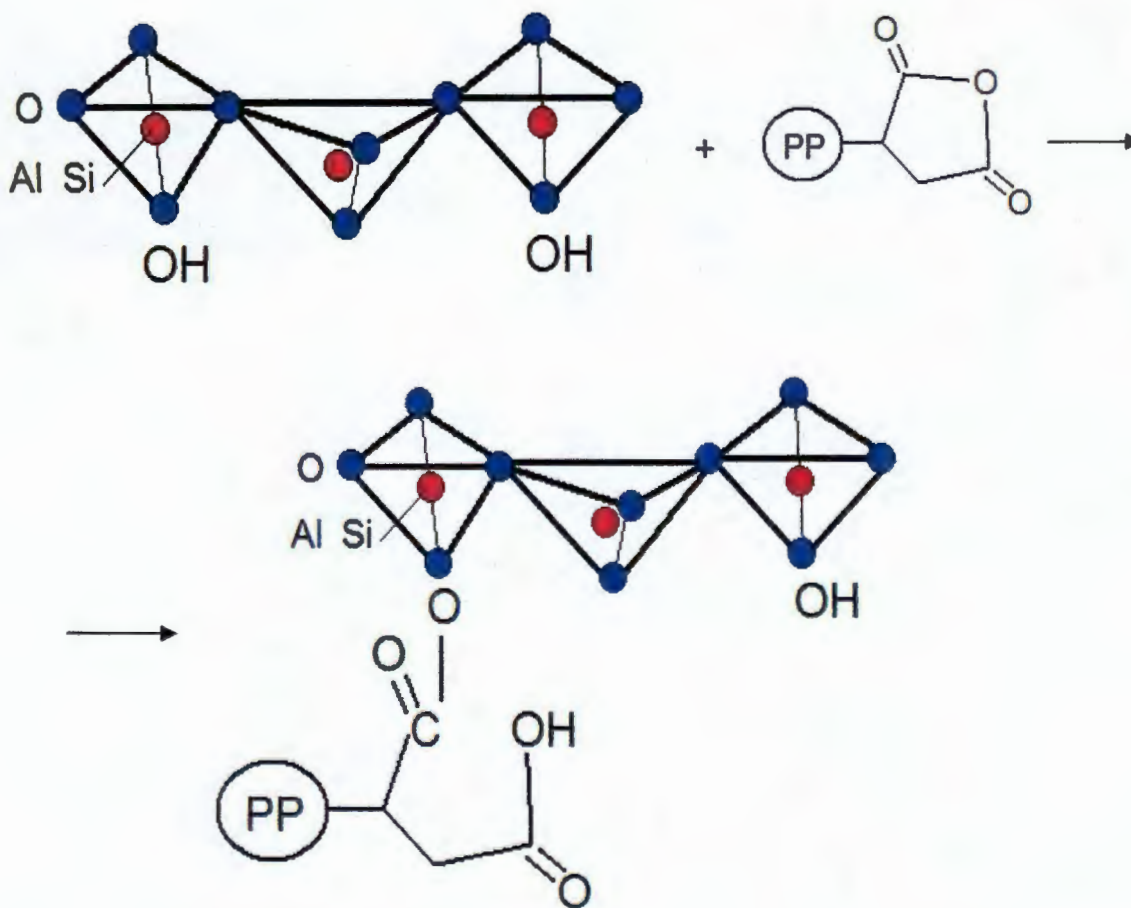


Figura 4.15 Reacción entre los grupos hidroxilo de la arcilla y los grupos AM del PPgMA.

4.3.4 Análisis Morfológico mediante STEM.

La figura 4.16 presenta las imágenes de STEM de los nanocompuestos con 4% en peso de la arcilla natural NaMMT a diferentes magnificaciones, en donde se puede observar una dispersión muy heterogénea de la arcilla en la matriz polimérica. Se pueden observar tactoides (agregados de laminillas de arcilla) de más de 100nm indicando que para esta arcilla, el grado de intercalación y/o exfoliación fue casi nulo. Lo anterior coincide en cierta medida con los resultados obtenidos en las propiedades mecánicas, en las que la mejora en modulo con esta arcilla fue casi insignificante.

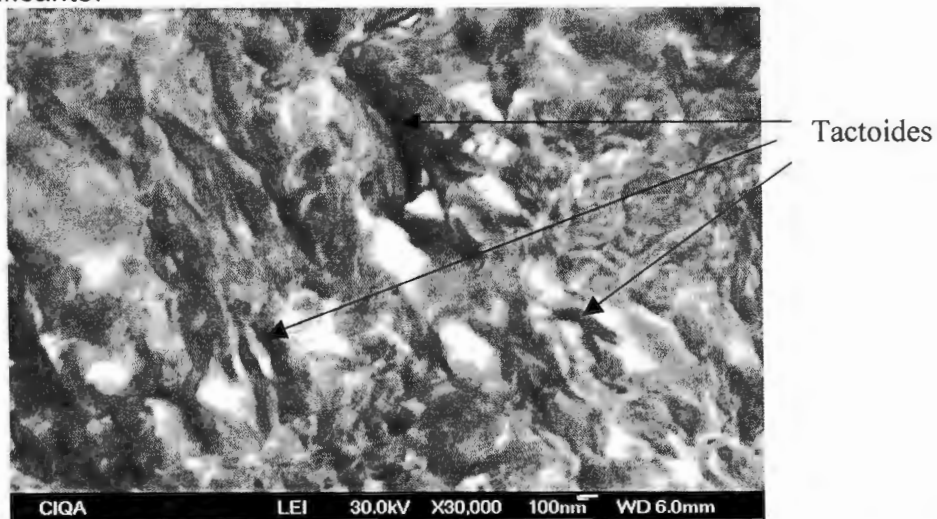


Figura 4.16 Micrografías de STEM a diferentes magnificaciones (30, 50 y 150,000 X) de PP/NaMMT al 4%.

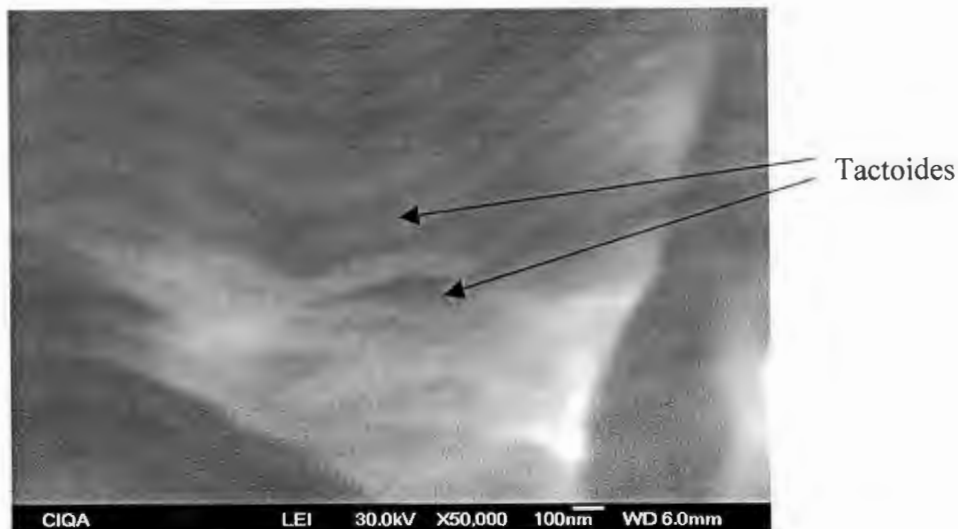


Figura 4.16 CONT: Micrografías de STEM a diferentes magnificaciones (30, 50 y 150,000 X) de PP/NaMMT al 4%.

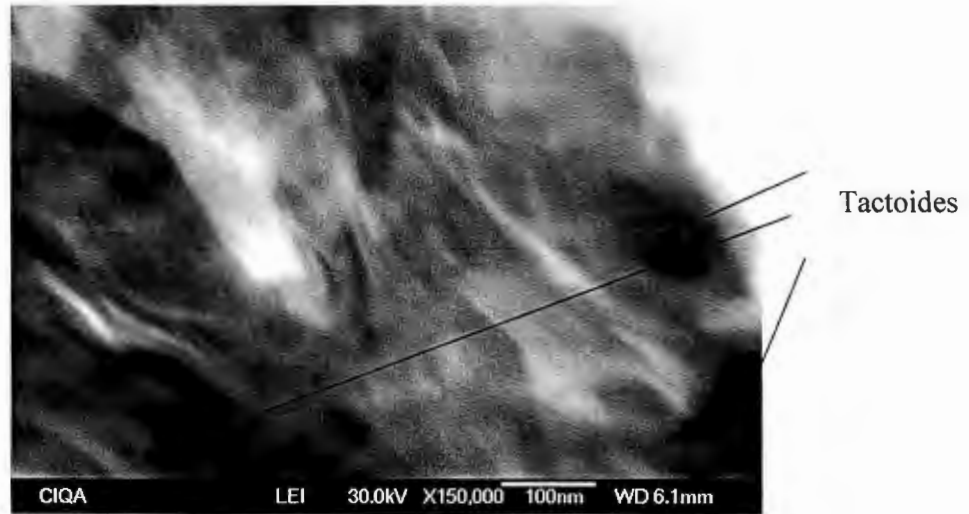


Figura 4.16 CONT: Micrografías de STEM a diferentes magnificaciones (30, 50 y 150,000 X) de PP/NaMMT al 4%.

En las figuras 4.17 a la 4.19 se presentan las imágenes de STEM para los nanocompuestos con arcilla modificada con EA donde se aprecia en diferentes muestras una morfología un poco más dispersa con ciertas partes con cierto grado de intercalación y/o exfoliación y con menor cantidad de tactoides. Esto concuerda bien con los resultados obtenidos de Rayos-X en los que se observó un desplazamiento de la señal d_{001} de la arcilla hacia ángulos bajos indicando esto un incremento en el espaciamiento de las galerías que aunque no fue muy significativo, de 1.1 a cerca de 1.29 nm , esto se refleja en las imágenes donde se observa cierto grado de intercalación y/o exfoliación al usar esta arcilla. Esto también coincide con los resultados obtenidos en propiedades mecánicas en donde se observó un ligero incremento en el modulo con esta arcilla.

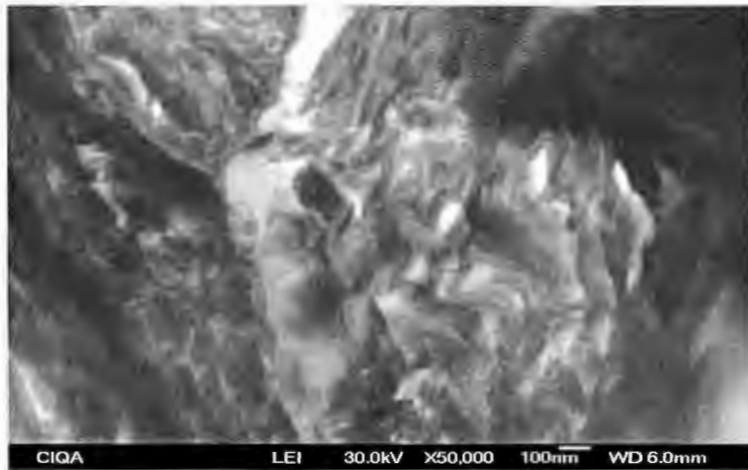


Figura 4.17 Micrografías de STEM a 50,000 X de PP/MMT-EA al 4%.

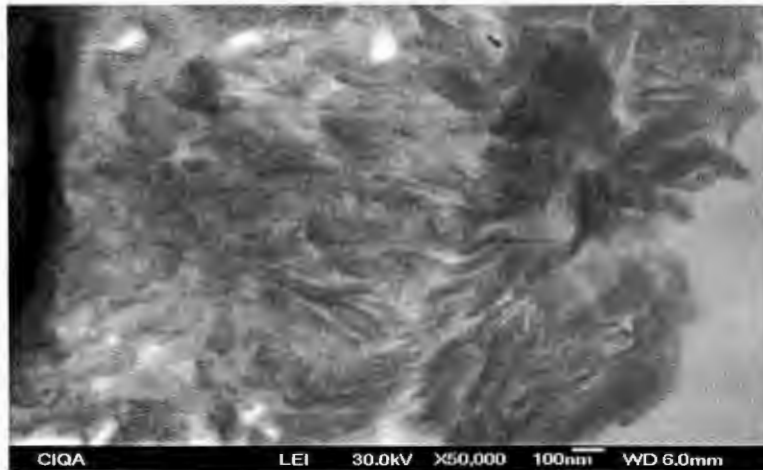


Figura 4.18 Micrografías de STEM a 50,000 X de PP/MMT-EA al 4%.

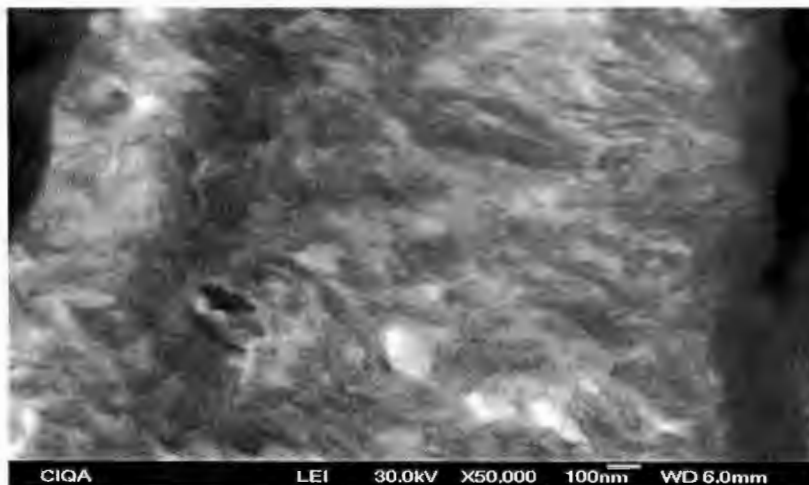


Figura 4.19 Micrografías de STEM a 50,000 X de PP/MMT-EA al 4%.

En las figuras 4.20 a la 4.22 se presentan las imágenes de STEM para los nanocompuestos con arcilla modificada con DA6 donde se aprecia una morfología más dispersa que la observada con EA con mayor cantidad de zonas donde se aprecia un mayor grado de intercalación y/o exfoliación y con menor cantidad de tactoides. Esto concuerda bien con los resultados obtenidos de Rayos X en los que se observó un desplazamiento de la señal d_{001} de esta arcilla hacia ángulos bajos indicando esto un incremento en el espaciamiento de las galerías (de 1.1 a cerca de 1.32nm) el cual fue ligeramente mayor para esta arcilla que para la modificada con EA. Esto también coincide con los resultados obtenidos en propiedades mecánicas en donde se observó que esta arcilla presentó módulos ligeramente mayores que la EA.

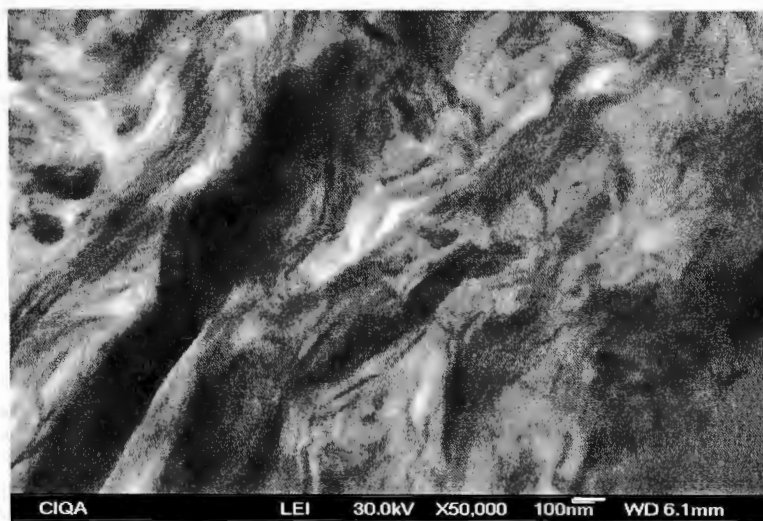


Figura 4.20 Micrografías de STEM a 50,000 X de PP/MMT-DA6 al 4%.

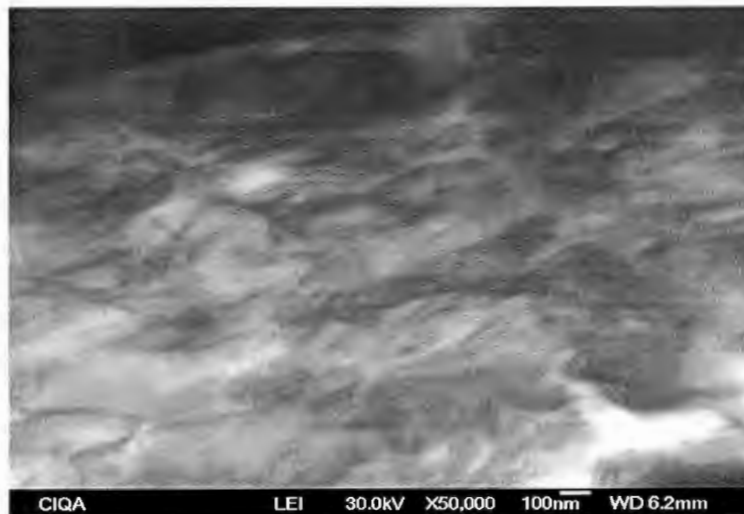


Figura 4.21 Micrografías de STEM a 50,000 X de PP/MMT-DA6 al 4%.

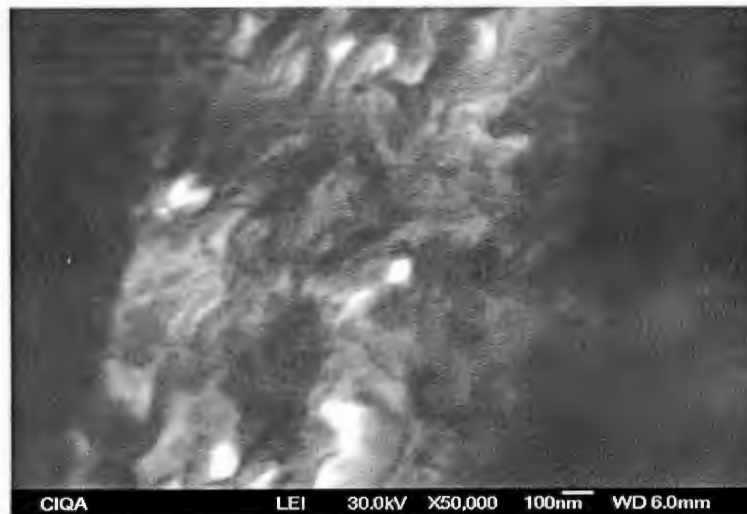


Figura 4.22 Micrografías de STEM a 50,000 X de PP/MMT-DA6 al 4%.

En las figuras 4.23 a la 4.27 se presentan las imágenes de STEM para los nanocompuestos con arcilla modificada con DA12 al 4%, donde se aprecia una morfología mucho más homogénea y mejor dispersa que el resto de las arcillas donde se aprecia que esta morfología presenta un mayor grado de intercalación y/o exfoliación y en algunas imágenes no se observa la presencia de tactoides. Lo cual sugiere que estos tactoides fueron separados en capas más delgadas permitiendo mayor grado de intercalación y/o exfoliación.

Esto concuerda bastante bien con los resultados obtenidos de Rayos-X en los que se observó un desplazamiento de la señal d_{001} de esta arcilla hacia ángulos bajos

indicando esto un incremento en el espaciamiento de las galerías (de 1.1 a más de 2.2 nm) el cual fue notablemente mayor para esta arcilla en comparación con el resto de las arcillas utilizadas. Esto también coincide bastante bien con los resultados obtenidos en propiedades mecánicas en donde se observó que esta arcilla presentó módulos notablemente mayores que el resto de las arcillas indicando que el mayor grado de espaciamiento observado en Rayos X y en las imágenes de STEM ofrecieron un mayor grado de reforzamiento mecánico al no presentar tantos tactoides o puntos de falla sino una morfología mas intercalada y/o exfoliada que permitió una disipación de los esfuerzos que ocasionan la falla y un mayor reforzamiento contra la deformación. Esto coincide con lo reportado por varios autores (151) quienes reportan incrementos en las propiedades mecánicas, especialmente en modulo y resistencia tensil, al usar una arcilla modificada.

Esta diferencia observada en Rayos-X y STEM para las arcillas modificadas con las diferentes aminas confirman la suposición planteada de que al incrementar el tamaño de la cadena de la amina como surfactante permite un mayor grado de espaciamiento entre galerías de la arcilla lo cual permite una mejor penetración del polímero, en este caso el PPgMA, con la consecuente mejora en las interacciones polares entre los grupos polares de AM con los grupos polares presentes en la superficie de la arcilla como se planteó en la sección de Rayos-X.

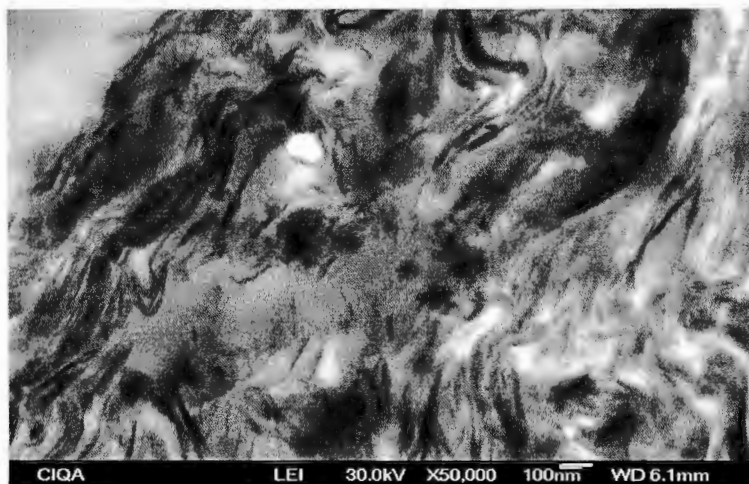


Figura 4.23 Micrografías de STEM a 50 y 100,000 X de PP/MMT-DA12 al 4%.

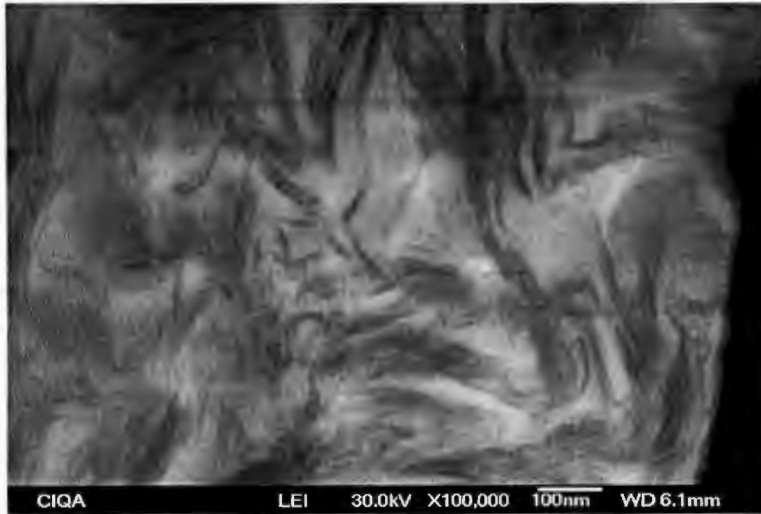


Figura 4.24 Micrografías de STEM a 50 y 100,000 X de PP /MMT-DA12 al 4%.

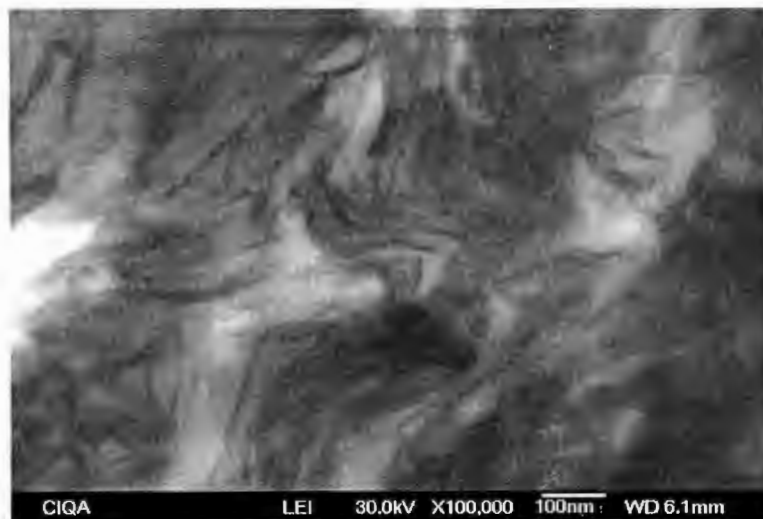


Figura 4.25 Micrografías de STEM a 50 y 100,000 X de PP/MMT-DA12 al 4%.



Figura 4.26 Micrografías de STEM a 100 y 150,000 X de PP/MMT-DA12 al 4%.



Figura 4.27 Micrografías de STEM a 100 y 150,000 X de PP/MMT-DA12 al 4%.

4.3.5 Caracterización Térmica.

En la figura 4.28 y 4.29 se presentan los termogramas del PP virgen y de los compuestos elaborados con la arcilla modificada con las diferentes aminas, obtenidos por TGA a una velocidad de calentamiento de 10°C /min. Se puede observar que el PP virgen presenta una temperatura de degradación, en la que se inicia la pérdida de peso, cercana a los 310°C, mientras que para los nanocompuestos esta temperatura se presenta a valores mayores. Tomando como base el hecho de que los materiales inorgánicos presentan mejor estabilidad térmica que los polímeros, se esperaría que al introducir un material inorgánico en una matriz polimérica se mejorara la estabilidad térmica del compuesto. Se observa que el nanocompuesto con arcilla natural NaMMT presenta un incremento en la temperatura de degradación cercano a 340°C mientras que los compuestos con arcillas modificadas con EA y DA6 presentan temperaturas de 355 y 360°C muy similares entre si y mayores a las del PP virgen y del compuesto con arcilla sin modificar. Se aprecia que la mayor temperatura de degradación la presenta la arcilla modificada con la DA12 la cual llega a estar cerca de los 375°C indicando que esta arcilla presenta mejores interacciones con la matriz polimérica. Lo anterior sugiere que al incrementarse el grado de intercalación y/o exfoliación, como se observó en Rayos-X y en las imágenes de STEM, se inhibe en cierta medida el grado de descomposición de la matriz polimérica en aire, lo cual pudiera atribuirse al incremento en la barrera a gases que presenta la nanoarcilla exfoliada y/o intercalada retardando así la penetración del oxígeno atmosférico y por lo tanto la combustión del polímero. Esto está de acuerdo a los resultados reportados por otros autores (152).

Este incremento en la estabilidad térmica observado para los nanocompuestos con diferente grado de intercalación y/o exfoliación puede atribuirse en primera instancia a la alta estabilidad térmica de la arcilla y a las interacciones entre las partículas de ésta y el polímero, indicando que el compuesto no se comporta como una mezcla simple sino que las interacciones entre ambas fases contribuyen a incrementar la estabilidad térmica. Esto confirma la reacción propuesta entre las aminas presentes en la superficie de la arcilla con los grupos AM del PPgMA en la matriz polimérica.

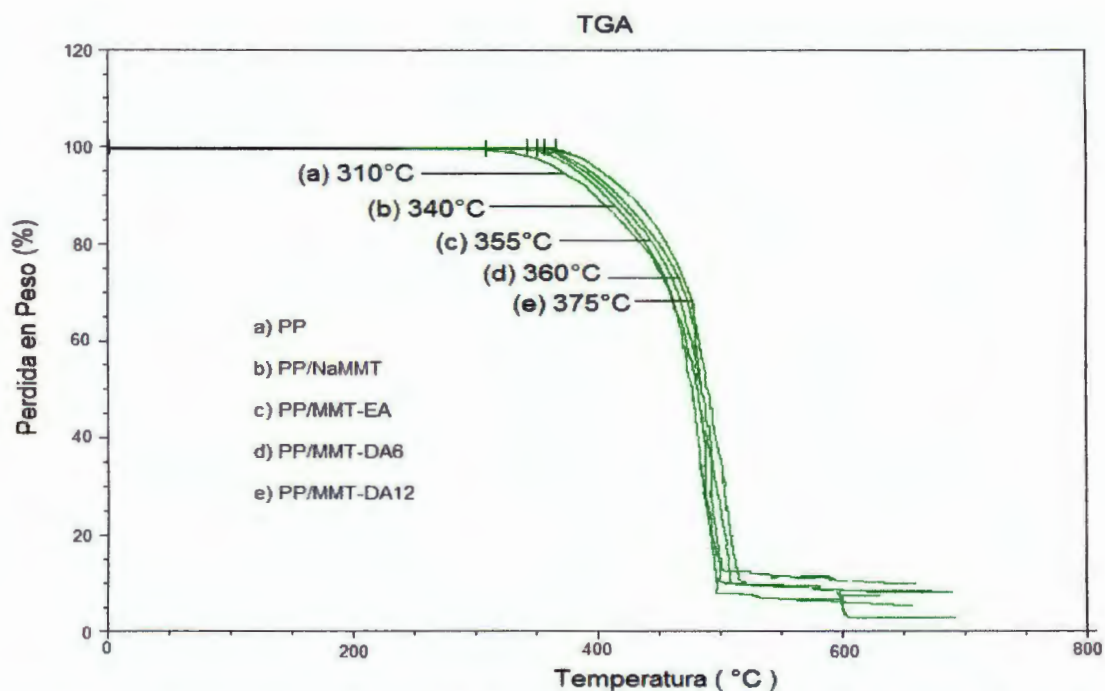


Figura 4.28 Termogramas de TGA del PP, nanocompuesto blanco de referencia (PP/NaMMT,4%) y nanocompuestos al 4% de las arcillas especificadas.

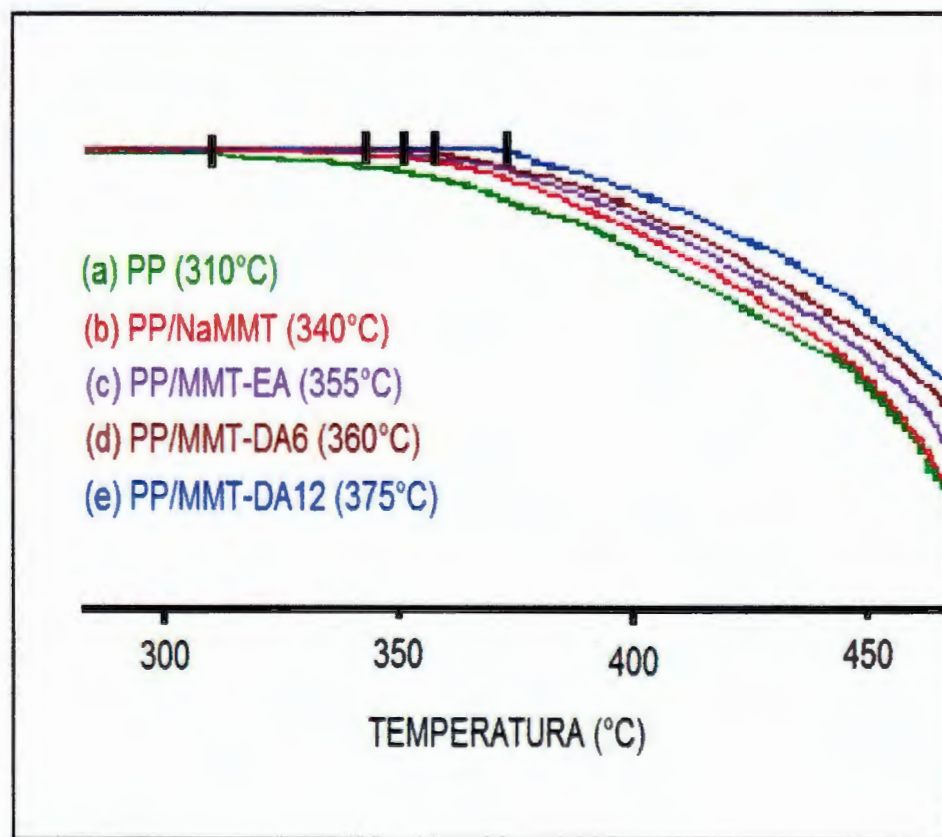


Figura 4.29 Área ampliada de Termogramas de TGA del PP, nanocompuesto blanco de referencia (PP/NaMMT,4%) y nanocompuestos al 4% de las arcillas especificadas.

V. CONCLUSIONES

V. CONCLUSIONES

1. En este trabajo se logró modificar la Montmorillonita de Sodio utilizando diferentes tipos de aminas con las cuales se prepararon nanocompuestos en los que se evaluó el efecto de las diferentes aminas sobre las propiedades de flujo, morfología, propiedades mecánicas y térmicas de los nanocompuestos PP/PPgMA/MMT-Amina.
2. Se obtuvo evidencia de la reacción de intercambio iónico en la modificación de la Montmorillonita de Sodio con las aminas, mediante la detección de grupos aminos en el espectro de FTIR.
3. La diamina (DA12) presentó valores mayores en viscosidad respecto al PP virgen, lo cual se atribuyó a la mejora en las interacciones con este tipo de nanoarcilla modificada y los grupos polares del compatibilizante utilizado.
4. La etanol amina (EA) y la diamina (DA6) presentaron viscosidades menores al PP virgen, lo cual se relacionó con el efecto de lubricación de flujo entre las interfases o bien a una escasa interacción entre la nanoarcilla modificada y la matriz polimérica.
5. Todos los nanocompuestos con las aminas presentaron incremento en el módulo y resistencia tensil siendo más notable este incremento al utilizar la nanoarcilla modificada con la amina (DA12).
6. Los nanocompuestos con diamina (DA12) presentaron una morfología con mayor grado de intercalación y/o exfoliación que en los otros casos, reflejándose en los resultados de propiedades físico-mecánicas.
Se encontró que con un contenido de nanoarcilla modificada entre 2 y 4% se alcanzan las mejores propiedades mecánicas y térmicas en el nanocompuesto.
7. Por último se concluyó que al incrementarse el grado de intercalación y/o exfoliación se alcanzó una mejor estabilidad térmica del compuesto, lo cual se relaciona con el incremento en las propiedades de barrera a gases retardando así la combustión del nanocompuesto.

VI. TRABAJO A FUTURO

VI. TRABAJO A FUTURO

Con base en los resultados obtenidos en este estudio se pueden proponer diversas actividades a futuro para dar continuidad a este trabajo:

- Realizar estudios comparativos midiendo el grado de injerto de la amina en la nanoarcilla para determinar su efecto sobre el grado de intercalación y/o exfoliación de los nanocompuestos.
- Realizar estudios similares usando otro tipo de aminas (secundarias, terciarias, etc.) y diferente base polimérica, así como el tipo de agente compatibilizante etc. tales como otras poliolefinas y grupos funcionales en el compatibilizante (AA, GMA, Ionómero, etc.)
- Realizar estudios comparativos variando los pesos moleculares de los polímeros y el tipo de procesamiento utilizado, con la finalidad de determinar el efecto de los cambios en viscosidad y esfuerzos mecánicos sobre el grado de intercalación y/o exfoliación de los nanocompuestos.

VII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

VII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. E. Manias, A. Touny, L. Wu, B. Lu, K. Strawhecker, J. Guilman, T. Chung, *Polym. Mater. Sci. Eng.* 2000, 82, 282.
2. S. Sánchez-Valdés,* M. L. López-Quintanilla, E. Ramírez-Vargas, F. J. Medellín-Rodríguez, J. M. Gutiérrez-Rodríguez *Macromol. Mater. Eng.* 2006, 291, 128–136.
3. L. Lui, Z. Qi, X. Zhu, *J. Appl. Polym. Sci.* 1999, 71, 1133.
4. L. Cui, DR Paul, *Polymer* 48 (2007) 1632.
5. Q T Nguyen, DG Baird *Polymer* 48 (2007) 6923.
6. R K. Shah, D.L. Hunter, D.R. Paul, *Polymer* 46 (2005) 2646–2662.
7. Paul DR, Roberson LM, *Polymer*(2008), doi:10.1016/j.polymer.2008.04.017.
8. Garces, J.M., Moll, D.J., Bicerano, J., Fibiger, R and McLeod, D.G., “Polymeric Nanocomposites for automotive applications,” *Adv. Mater.*, 12 (3), (2000).
9. Fukushima Y., Okada A., Kawasumi M., Kurauchi T., Kamigaito O. *Clay Mineral* 23, 27 (1988).
10. Usuki A., Kojima Y., Kawasumi M., Okada A., Fukushima Y., Kurauchi T., Kamigaito O. *J. Mater. Res.* 8, 1179 (1993).
11. Kojima Y., Usuki A., Kawasumi M., Fukushima Y., Okada A., Kurauchi T., Kamigaito O. *J. Mater. Res.* 8, 1185 (1993).
12. Vaia R.A. “Interlayer Structure and Molecular Environment of Alkylammonium Layered Silicates”, Cornell University, 1994.
13. Ray SS. Okamoto M. *prog Polym Sci* 2003;28:1539-641.
14. Hussain F. Hojjati M. *J Compos Mater* 2006;40(17):1511-65.
15. Kojima V, Usuki A. Kawasumi M. Okada A, Kurauchi T. Kamigaito O. *J Polym Sci Part A Polym Chern* 1993;31 :983-6.
16. Kawasumi M. *J Polym Sci Part A Polym Chern* 2004;42:819-24.
17. Fukushima Y. Inagaki S. *j Inclusion Phenom* 1987;5:473-82.
18. Kiersnowski A, Piglowski j. *Eur Polym j* 2004;40:1199-207.
19. Goldberg HA. Feeney CA. Karim DP, Farrell M. *Rubber World* 2002;226:1-17. see also p. 20 and 37.

20. Takahashi S. Goldberg HA. Feeney CA, Karim DP. Farrell M, O'leary K, et al. *Polymer* 2006; 47:3083-93.
21. Vaia RA, Ishii H, Giannelis EP. *Chem Mater* 1993; 5:1694.
22. Vaia RA, Teukolsky RK. Giannelis EP. *Chem Mater* 1994; 6:1017-22.
23. Vaia RA, Jandt KD, Kramer EJ, Giannelis EP. *Macromolecules* 1995; 28:8080-5.
24. Giannelis EJ. *Adv Mater* 1996; 8(1):29.
25. Vaia RA. Jandt KD. Kramer EJ, Giannelis EP. *Chem Mater* 1996;8:2628-35.
26. Vaia RA. Giannelis EP. *Macromolecules* 1997;30:7990-9.
27. Vaia RA. Giannelis EP. *Macromolecules* 1997; 30:8000-9.
28. Lee jY, BaJjon ARC, Lorin RF. *J Chem Phys* 1990; 111(21):9754-60.
29. Manias E. Chen H. Krishnamoorti R. Genzer J. Kramer EJ. Giannelis EP. *Macromolecules* 2000; 33:7955-66.
30. Anastasiadis SH. Karatasos K, Vlachos G. *Phys Rev Lett* 2000; 84(5):915-8.
31. Vaia RA. Giannelis EP. *Polymer* 2001; 42:1281-5.
32. Cho JW. Paul DR. *Polymer* 2001; 42:1083.
33. J Dennis HR. Hunter DL. Chang D. Kim S. White JL. Cho JW. et al. *Polymer* 2001; 42:9513.
34. Fornes TO. Yoon Pj. Keskkula H. Paul DR. *Polymer* 2001 ; 42:9929.
35. Fornes TO. Yoon PJ, Hunter DL. Keskkula H. Paul DR. *Polymer* 2002; 43:5915.
36. Yoon Pj. Fornes TO. Paul DR. *Polymer* 2002; 43:6727.
37. Fornes TO, Paul DR. *Polymer* 2003; 44:3945.
38. Yoon Pj. Fornes TO, Paul DR. *Polymer* 2003; 44:5323.
39. Yoon PJ, Hunter DL. Paul DR. *Polymer* 2003; 44:5341.
40. Fornes TO. Yoon PJ. Paul DR. *Polymer* 2003;44:7545.
41. Fornes TO, Hunter DL. Paul DR. *Polymer* 2004;45:2321.
42. Shah RK, Paul DR. *Polymer* 2004;45:2991.
43. Chavarria F, Paul DR. *Polymer* 2004;45:8501.

44. Fornes TO, Paul DR. *Macromolecules* 2004;37:7698.
45. Bourbigot S. Vanderhart D. Gilman J. Stretz HA, Paul DR. *Polymer* 2004; 46:7627.
46. Hotta S. Paul DR. *Polymer* 2004; 45:7639.
47. Ibañes C, David L. Seguela R. Rochas C, Robert G. *J Polym Sci Part B Polym Phys* 2004; 42:2633-48.
48. Vlasveld DPN, Groenewold J, Bersee HEN, Mendes E, Picken SJ. *Polymer* 2005; 46:6102-13.
49. Stretz HA, Paul DR. U R. Keskkula H, Cassidy PE. *Polymer* 2005; 46:2621.
50. Shah RK. Hunter DL. Paul DR. *Polymer* 2005; 46:2646.
51. Stretz HA, Paul DR. Cassidy PE. *Polymer* 2005;46:3818.
52. Zeng QH, Yu AB, Lu GQ. Paul DR. *J Nanosci Nanotechnol* 2005;46:3818.
53. Lee H-S. Fasulo PO, Rodgers WR, Paul DR. *Polymer* 2005;46:11673.
54. Ahn YC, Paul DR. *Polymer* 2006;47:2830.
55. Shah RK, Paul DR. *Macromolecules* 2006;39:3327.
56. Lee H-S, Fasulo PO, Rodgers WR. Paul DR. *Polymer* 2006;47:3528.
57. Shah RK. Paul DR. *Polymer* 2006;47:4074.
58. Shah RK, Krishnaswamy RK, Takahashi S. Paul DR. *Polymer* 2006; 47:6187.
59. Chavarria F, Paul DR. *Polymer* 2006;47:7760.
60. Stretz HA. Paul DR. *Polymer* 2006;47:8123.
61. Stretz HA. Paul DR. *Polymer* 2006;47:8527.
62. Shah RK, Cui L. Williams KL. Bauman B, Paul DR. *J Appl Polym Sci* 2006;102:2980.
63. Shah RK, Kim DH, Paul DR. *Polymer* 2007;48:1047.
64. Cui L. Paul DR. *Polymer* 2007;48: 1632.
65. Chavarria K. Nairn K. White P. Hill AJ. Hunter DL. Paul DR. *J Appl Polym Sci* 2007; 105:2910.
66. Yoo Y. Shah RK. Paul DR. *Polymer* 2007;48:4867.

67. Kim DH, Fasulo PO, Rodgers WR, Paul DR. *Polymer* 2007;48:5308.
68. Kim DH, Fasulo PD, Rodgers WR, Paul DR. *Polymer* 2007;48:5960.
69. Cui L, Ma X, Paul DR. *Polymer* 2007;48:6325.
70. Chavarria K, Shah RK, Hunter DL, Paul DR. *Polym Eng Sci* 2007;47: 1847.
71. Liu L, Qi Z, Zhu X. *J Appl Polym Sci* 1999;71:1133-8.
72. Heinemann J, Reichert P, Thomann R, Miilhaupt R. *Macromol Rapid Commun* 1999;20:423-30.
73. Garces JM, Moll OJ, Bicerano J, Fibiger R, Mcleod DG. *Adv Mater* 2000;12(23):1835-9.
74. Varlot K, Reynaud E, Kloppfer MH, Vigier G, Varlet j. *J Polym Sci Part B Polym Phys* 2001 ;39:1360-70.
75. Reichert P, Hoffmann B, Bock T, Thomann R, Miilhaupt R, Friedrich e. *Macromol Rapid Commun* 2001 ;22(7):519-23.
76. Kim SW, Jo WH, Lee MS, Ko MB, Jho jY. *Polymer* 2002;34{3}:103-11.
77. Ray SS, Yamada K, Ogami A, Okamoto M, Ueda K. *Macromol Rapid Commun* 2002;23 :943-7.
78. Ray SS, Yamada K, Okamoto M, Fujimoto y, Ogami A, Ueda K. *Polymer* 2003; 44:6633-46.
79. Ray 55, Okamoto K, Okamoto M. *Macromolecules* 2003;36:2355-67.
80. Yalcin B, Valladares O, Eakmak M. *Polymer* 2003;44:6913-25.
81. Yalcin B, Cakmak M. *Polymer* 2004;45:2691-710.
82. Konishi Y, Cakmak M. *Polymer* 2005;46:4811-26.
83. Hsieh AJ, Moy P, Beyer FL, Madison P, Napadensky E. *Polym Eng Sci* 2004; 44{5}:825-37.
84. Weon J-I, Sue H-J. *Polymer* 2005;46:6325-34.
85. Vermogen A, Masenelli-Varlot K, Seguela R, Duchet-Rumeau J, Boucard S, Prele P. *Macromolecules* 2005;38:9661-9.
86. Kim y, White JL *J Polym Sci* 2005;96:1888-96.
87. Morgan AB. *Polym Adv Technol* 2006; 17:206-17.
88. Masenelli-Varlot K, Vigier G, Verrnogen A, Gauthier C, Cavaille jY. *J Polym Sci Part B Polym Phys* 2007;45: 1243-51.

89. Picard E, Verrnogen A, Gerard J-F, Espuche E. *J Membr Sci* 2007;292:133-44.
90. Rosoff M. *Nanosurface Chemistry*, Marcel Dekker, Inc. New York, 2002.
91. Hunter DL, Kamena KW, Paul DR. *MRS Bull* 2007;32:2806.
92. Krishnamoorti R. *MRS Bull* 2007;32:341.
93. Dennis H. R.; Huner D. L.; Chang D.; Kim S.; White J. L.; Cho J. W.; Paul D. R. *Polymer* 2001, 42, 9513-9522.
94. Van Olphen H. *An introduction to clay colloid chemistry*. New York: Inter.
95. Ray SS, Okamoto M. *Prog Polym Sci* 2003;28:1539-641.
96. Hussain F, Hojjati M. *J Compos Mater* 2006;40(17):1511-65.
97. Hunter DL, Kamena KW, Paul DR. *MRS Bull* 2007;32:2806.
98. LeBaron PC, Wang Z, Pinnavaia TJ. *Appl Clay Sci* 1999;15:11-29.
99. Pinnavaia TJ, Beall CW. editors. *Polymer-clay nanocomposites*. New York: John Wiley S. Sons; 2000.
100. Yariv S, Cross H. editors. *Organo-clay complexes and interactions*. New York: Marcel Dekker; 2002.
101. Xie W, Gao Z, Liu K, Pan W-P, Vaia R, Hunter D. et al. *Thermochim Acta* 2001; 367-368:339-50.
102. Xie W, Gao Z, Pan W-P, Hunter D, Singh A, Vaia R. *Chem Mater* 2001;13: 979-90.
103. Xie W, Xie R, Pan W-P, Hunter D, Koene B, Tan L-S, et al. *Chem Mater* 2002;14:4837-45.
104. Mai Y, Yu Z. editors. *Polymer nanocomposites*. Cambridge: Woodhead; 2006.
105. Goldberg HA, Feeney CA, Karim DP, Farrell M. *Rubber World* 2002;226:1-17. see also p. 20 and 37.
106. Tsai J, Sun CT. *Compos Mater* 2004; 38(7):567-79.
107. Zhang QX, Yu ZZ, Yang M, Ma J, Mai YW. *J Polym Sci Part B Polym Phys* 2003; 41:2861-9.
108. Chow TS. *J Polym Sci* 1978;16:967-70.
109. Gusev AA, Lusti HR. *Adv Mater* 2001;13:1641-3.

110. Garces, J.M., D.J., Bicerano, J., Fibiger, R. and McLeod, D.G., "Polymeric nanocomposites for automotive applications," *Adv. Mater.*, 12 (3), (2000).
111. Moore E. *Polypropylene Handbook*; Hanser: Munich, 1996.
112. Theng B.K.G. *Formation and Properties of Clay-Polymer Complexes*, Elsevier, New York, 1979.
113. Lieberman R.; Camillo P. in *Concise Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, edited by Kroschwitz J. I. Wiley-Interscience Publication John Wiley & Sons, 1990.
114. Karger-Kocsis J. *Polypropylene; Structure, blends and composites 1: Structure and Morphology*, Chapman and May, 1995.
115. Kawasumi, M., Hasegawa, N., Kato, M., Usuki, A. and Okada, A. "Preparation and Mechanical properties of Polypropylene-Clay Hybrids," *Macromolecules*, 30, 6333-6338 (1997).
116. Kato, M., Usuki, A. and Okada, A., "Synthesis of Polypropylene Oligomer-Clay Intercalation Compounds," *J. Appl. Poly. Sci.*, 66, 1781-1785 (1997).
117. Hasegawa, N., Kawasumi, M., Kato, M., Usuki, A. and Okada, A., "Preparation and Mechanical properties of Polypropylene-Clay Hybrids using a maleic anhydride-modified Polypropylene Oligomer," *J. Appl. Poly. Sci.*, 67 (1), 87-92 (1998).
118. Wang Y, Chen FB, Wu KC, Wang JC, *Polym Eng and Sci* 2006 ; 46:289.
119. Modesti M, Lorenzetti A, Bon D, Besco S, *Polymer* 2005; 46:10237.
120. Hasegawa N, Okamoto H, Kawasumi M, Kato M, Tsukigase A, Usuki A, *Macromol Mater Eng* 2000, 280:76.
121. Shah RK, Paul DR, *Polymer*, 2004; 45:2991.
122. Dennis H R, Hunter D L, Chang D, Kim S, White JL, Cho JW, Paul DR, *Polymer* 2001, 42:9513.
123. Nam PH, Maiti P, Okamoto M, Kotaka T, Hasegawa N, Usuki A, *Polymer* 2001, 42:9633.
124. Ellis TS, D'Angelo JS, *J Appl Polym Sci* 2003; 90:1639.
125. Chavarría F, Paul DR. *Polymer* 2004;45:8501.
126. Fornes TD, Hunter DL, Paul DR, *Macromolecules* 2004; 37:1793.
127. Cho JW. Paul DR. *Polymer* 2001 ;42:1083.

128. Yano K, Usuki A, Okada A, Kurauchi T, Kamingatio O J, J Polym Sci Part A Polym Chem. 1993; 31:2493.
129. Lan T, Kaviratna PD, Pinnavaia T, J Chem Mater 1994, 6:573.
130. Tyan HL, Liu YC, Wei KH, Chem Mater 1999, 11:1942.
131. Chung MJ, Jang LW, Shim JH, Yoon JS, J Appl Polym Sci, 2005, 95:307.
132. Cui L, Paul DR, Polymer 2007; 48:1632.
133. Lu W W, Macoscko C W, Horrion J, J Polym Sci Part A, Polym Chem 2005; 43:4217.
134. Wu JY, Wu TM, Chen WY, Tsai SJ, Kuo WF, Chang GY, J Polym Sci Part B: Polym Phys 2005; 43:3242.
135. Moon Jo Chung, Lee Wook Jang, Jae Hun Shim, Jin-San Yoon, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 95, 307-311 (2005).
136. Horng-Long Tyan, Yau-Cheng Liu, and Kung-Hwa Wei, Chem. Mater. 1999, Vol. 11, 1942-1947.
137. Garcia, L. D.; Picazo, O.; Merino, J. C.; Pastor, J. M. Eur Polym J 2003, 39, 945.
138. A S Solís, IR Ibarra, M Estrada, F Calderas O Manero, Polym Eng and Sci, 2004, 44:1094.
139. A S Solís, A G Rejón, M Estrada, AM Richa, G Sánchez, O Manero, 2005, Polym Int 54:1669.
140. J Aalaie, G Khanbabaie, A R Khoshniyat, A Rahmatpour, J of Macromolecular Sci part B Physics, 2007 46:305.
141. Quang T. Nguyen, Donald G. Baird, Polymer 48 (2007) 6923-6933.
142. R Krishnamoorti, RA Vaia, EP Giannelis, Chem Mater, 1996, 8, 1728.
143. SS Ray, M Okamoto, Progress in Polym Sci, 2003, 28:1539.
144. G Schmidt, AI Nakatani, PD Butler, A Karim, CC Han, Macromolecules, 2000, 33:7219.
145. L Chen, S C Wong, S. Pisharath, JAPS, 2003, 88: 3298.
146. CM Koo, SO Kim, IJ Chung, Macromolecules 2003, 36:2748.
147. LeBaron, PC, Wang, Z, and Pinnavaia, TJ, Appl. Clay Sci., 1999, 15, 11–29.

148. Giannelis, EP, *Adv. Mater.*, 1996, 8, 29–35.
149. Gilman JW, *Appl. Clay Sci.*, 1999, 15, 31–49.
150. Richard A. Vaia*,† and Emmanuel P. Giannelis* *Macromolecules* 1997, 30, 8000-8009.
151. M.J. Chung, LW Jang, JH Shim, JS Yoon, *JAPS*, 2005, 95:307.
152. J. Morawiec, A. Pawlak, M. Slouf, A. Galeski, E. Piorkowska, N. Krasnikowa, *Eur. Polym. J.* 2005, 41, 1115.