TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

AUTOR: ADRIANA LÓPEZ DE LEÓN FIRMA

TITULO: <u>Estudio del efecto de nanopartículas órgano-modificadas</u> sobre el comportamiento a la degradación térmica y por radiación UV de películas plásticas a base de mezclas de poliolefinas.

ASESORES:	Dr. Eduardo Ramírez Vargas	FIRMA CM
	Dr. Saúl Sánchez Valdés	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.



Dr. Juan Méndez Nonell Director General del CIQA



CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

Tesis:

Efecto estudio del efecto de nanopartículas órganomodificadas sobre el comportamiento a la degradación térmica y por radiación UV de películas plásticas a base de mezclas de poliolefinas.

PRESENTADA POR:

Adriana López León

PARA OBTENER EL GRADO DE:

Maestría en Tecnología de Polímeros.

ASESORES: Dr. Eduardo Ramírez Vargas Dr. Saúl Sánchez Valdés.

Saltillo, Coahuila

Diciembre 2009.

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

TESIS

Estudio del efecto de nanopartículas órgano-modificadas sobre el comportamiento a la degradación térmica y por radiación UV de películas plásticas a base de mezclas de poliolefinas

Presentada por:

ADRIANA LÓPEZ DE LEÓN

Para obtener el grado de:

MAESTRO EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

Asesorada por:

Dr. Eduardo Ramírez Vargas Dr. Saúl Sánchez Valdés

SINODALES

AM

Dr. Luis Francisco Ramos de Valle Presidente

Dr. Guillermo Martínez Colunga Secretario

M.C. Santiago Sánchez López **Jocal**

Saltillo, Coahuila

Diciembre, 2009

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 17 de diciembre de 2010

ADRIANA LÓPEZ LEÓN Nombré y Firma

DEDICATORIA:

A Dios por todas sus bendiciones de padre

A mis papas Pepe y Chela por ser lo mejor de mi vida; por su amor incondicional, por todas sus enseñanzas y su ejemplo de incansablemente esforzarse en ser mejor: Papas los quiero y los admiro y nunca dejare de dar gracias a Dios por los padres y la familia que me dio.

A mi abuelita por su dulzura y comprensión

A mis hermanas: Mary, Laura, Liz, por su apoyo y su amistad.

A mis sobrinitos: Fernanda, Jareth y Sarita por ser la alegría de la familia

A todos mis amigos a lo largo de mi vida y nuevamente Gracias a mi familia por ser lo mejor de mi vida, por que porque gracias a Dios y a todos ellos ha sido posible todo esto, los quiero.

AGRADECIMIENTOS

Al centro de Investigación en Química Aplicada y a la coordinación de Posgrado

Al CONACYT a través del proyecto P49143-Y (24606)

A mi asesor, el Dr. Eduardo Ramírez Vargas por su confianza y apoyo en el desarrollo de esta tesis, muchas gracias doctor, es una gran persona no solo profesionalmente sino también del lado humano.

A mi co-asesor el Dr. Saúl Sánchez por su apoyo en el desarrollo de este trabajo,

A mis sinodales, el Dr. Ramos del Valle, El M.C. Santiago Sánchez, el Dr. Memo, por su retro-alimentación en este trabajo, sus conocimientos y sus consejos en especial el M.C. Santiago en la parte de los aditivos, muchas gracias.

A la Compañía Dupont - Canadá por su amable donación del Fusabond, muchas gracias

A la Compañía CIBA, por sus amables donaciones de los aditivos: Irgatec NC66, Irganox MD 1024, en especial a Armando Morales y al distribuidor de CIBA: Diquisa, Eleazar Rosales.

A mis maestros del Posgrado, muchas gracias por compartir sus conocimientos y ser tan grandes personas,

Al departamento de Procesos de Transformación, en especial al Ing. Jesús Rodríguez Velázquez por su incansable apoyo, a la Ing, Ma. Concepción González por guiarme en la parte de envejecimiento y compartir sus conocimientos, al Ing. Juan Francisco Zendejo Rodríguez por su valioso apoyo y disponibilidad en este trabajo, Al Ing. Adán Herrera y al Ing. Rodrigo Cedillo y a todos los del departamento de procesado. Gracias.

Al Dr. Francisco Rodríguez por sus consejos y conocimientos en este trabajo

Al M.P. Alfredo Cárdenas Quiñones, por su apoyo en las pruebas mecánicas

Al M.C Jesús Guadalupe Quiroz López por su capacitación y apoyo en la realización de las pruebas mecánicas.

Al DR Alfredo Rosales Jasso por las facilidades otorgadas en la cámara Q.UV

Al laboratorio Central de Instrumentación Analítica: Julieta Sánchez Salazar, Lourdes Guillen, María Luisa López, Lupita Méndez, Miriam Lozano, Josefina Zamora, Blanca Huerta por su colaboración en la caracterización físicoquímica de los materiales: Rayos X, STEM, TGA, DSC y FTIR-ATR.

En especial a mis amigos en Saltillo: Almendra, Alberto, Adriana E., Claudia, Conchis, Cris ,David S, Diana W, Diana, Edna, Edmund, Edgar, Josue Mota, lejos sigues siendo un gran amigo, José Luis, Juan Carlos R, Karla, Lily España, Libertad, Lupita, Maria Elena, Olga, Omar, Pily Rebeca, Rodrigo, Yasser, por ser mas que mis amigos, mi familia durante mi estancia en Saltillo y a los demás que ahorita no se me vienen a la mente pero que hicieron de mi vida en Saltillo una de las mejores etapas de mi vida, de todo corazón gracias porque además me hicieron parte de sus vidas, y todos ellos son grandes personas, los quiero mucho.

INDICE

ÍNDICE DE FIGURASvi
ÍNDICE DE TABLAS x
LISTA DE SÍMBOLOSxi
RESUMEN 1
CAPITULO I : ANTECEDENTES
1.1 GENERALIDADES DEL POLIETILENO
1.1.1 Polietileno de Baja Densidad (LDPE)
1.2. Etilen Vinil Acetato (EVA)
1.3 Arcillas5
1. 4 Nanocompuestos
1.4.1. Propiedades del nanocompuesto
1.4.2 Rutas de obtención de nanocompuestos
1.4.3 Compatibilidad11
1.5 Degradación13
1.5.1 Degradación de polímeros13
1.5.2 Tipos de degradación14
1.6 Mecanismos de foto-oxidación14
1.6.1 Radiación UV14
1.6.2 Foto -oxidación16
1.6.3 Foto-oxidación de poliolefinas17
1.6.4 Foto- oxidación del polietileno18
1.6.5 Foto- oxidación del EVA20
1.6.6 Foto- oxidación de las arcillas22

1.7 Intemperismo acelerado
1.7.1 Tipos de pruebas de intemperismo acelerado
1.7.2 Fuentes de luz artificiales
1.8 Foto – estabilización de los polímeros
1.8.1 Tipos de estabilizadores: Antioxidantes, Estabilizadores de luz25
1.8.2 Mecanismos de foto-estabilización
1.8.2.1 Mecanismo de estabilización de los antioxidantes
1.8.2.2 Mecanismo de estabilización de los absorbedores UV (UVAs)(14)29
1.8.2.3 Mecanismo de estabilización de las Aminas Impedidas (Halls) ⁽¹⁴⁾ 30
1.8.2.4 Mecanismo de estabilización de las desactivadotes de metales
1.8.3 Sinergismo
1.8.4 Factores que controlan el desempeño de un estabilizador
1.9 Foto- estabilización de poliolefinas con Estabilizadores UV
1.10 Foto- estabilización de nanocompuestos con Estabilizadores UV
Hipótesis:
OBJETIVO:
Objetivos particulares
CAPITULO II: DESARROLLO EXPERIMENTAL
2.1 Materiales
2.2. Metodología de Preparación
2.3 Obtención de los nanocompuestos40
2.3.1. Extrusor Doble husillo
2.3.2 Peletizador
2.4 Elaboración de Película Soplada
2.5 Composiciones de mezclado

÷

iii

2.6 Preparación de muestras para la caracterización.	47
2.6.1 Placas por moldeo por compresión	47
2.6.2 Preparación de cortes Ultra-delgados.	48
2.6.3 Probetas para pruebas de Envejecimiento Acelerado	49
2.7 Caracterización óptica	49
2.8 Propiedades Reológicas	50
2.8.1 Índice de fluidez (MFI)	50
2.8.2 Reometría capilar	51
2.9 Caracterizaciones fisicoquímicas	52
2.9.1 Difracción de Rayos - X (WAXD)	52
2.9.2 Microscopía electrónica de barrido con modalidad de Transmitancia (STEM)	53
2.9.3 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)	54
2.9.4 Análisis Termogravimetrico (TGA)	55
2.9.5 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	56
2.10 Caracterización fisicomecánica	57
2.10.1 Elongación a la ruptura	57
2.11 Pruebas de Envejecimiento acelerado.	58
CAPITULO III: RESULTADOS Y DISCUSIÓN	51
3.1 Caracterización de materias primas y nanocompuesto	61
3.1.1 Espectroscopia infrarroja (FTIR)	61
3.1.2 Análisis térmico (DSC)	67
3.1.3 Difracción de rayos-X (WAXD)	69
3.2 Selección de condiciones de operación (velocidad de extrusión)	70
3.3 Selección de la relación PE/EVA	73

3.4 Determinación del efecto del agente compatibilizante, y selección del tipo y contenido
de nanoarcilla74
3.5 Evaluación y caracterización de nanocompuestos estabilizados
3.5.1 Propiedades de flujo
3.5.1.1 Índice de Fluidez
3.5.1.2 Reometría Capilar
3.5.2 Propiedades térmicas (DSC, TGA)91
3.5.3 Morfología (WAXD y STEM)96
3.5.3.1 Rayos-X de las muestras Estabilizadas
3.5.3.2 Micrografías de STEM de las muestras estabilizadas
3.5. 4. Absorbancia de los masterbatch100
3.6 Evaluación y caracterización de nanocompuestos sometidos a envejecimiento acelerado
LV
3.6.1 Estructura química (FTIR-ATR)100
3.6.2 Propiedades mecánicas (Elongación)102
3.6.3 Propiedades mecánicas (Modulo)108
CAPITULO IV: CONCLUSIONES
TRABAJO A FUTURO 112
BIBLIOGRAFIA

.

v

.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Estructura del Polietileno	2
Figura 1.2 Estructura del Polietileno de Baja Densidad	3
Figura 1.3 Representación química del EVA	4
Figura 1.4 Representación de la Montmorillonita	6
Figura 1.5 Tipos de nanopartículas en base a su dimensión	7
Figura 1.6 Rutas de preparación de nanocompuestos	9
Figura 1.7. Diferentes tipos de dispersión	10
Figura 1.8 Representación del intercambio cationico a orgánico	11
Figura 19 Representación del funcionamiento del fusabond	13
Figura 1.10. Espectro electromagnético	15
Figura 1.11 Mecanismo de degradación fotolítica	17
Figura 1.12 Ciclo de foto – oxidación (CIBA)	18
Figr ra 1.13 Reacciones Norris I y II	18
Figura 1.14 FTIR del crecimiento de grupos carbonilo en LDPE	19
Figura 1.15 Intensidades de los grupos producidos durante la fotodegradación	
de las poliolefinas	20
Figura 1.16 Espectro de FT-IR del EVA virgen y del envejecido	21
Figura 1.17 Espectro de FT-IR de la mezcla de LDPE y EVA	21
Figura 1.18 Representación del funcionamiento interno de la cámara Q-UV	23
Figura 1.19 Espectro emitido por lámparas UVA comparado con la luz solar	24
Figura 1.20 Espectro emitido por lámparas UVB comparado con la luz solar	25
Figura 1.21 Temperatura efectiva de estabilización	26
Figura 1.22 Ciclo de foto -oxidacion - estabilización, CIBA	27
Figura 1.23 Mecanismo de estabilización de los antioxidantes primarios	29
Figura 1.24 Mecanismo de estabilización de los antioxidantes secundarios	29
Figura 1.25 Mecanismo de estabilización de los absorbedores de luz UV, CIBA	29
Fige ra 1.26 Mecanismo de estabilización de los HALS, CIBA	30
Figura 1.27 Mecanismo de estabilización de los desactivadores de metales	31
Figura 2.1 Diagrama de la Metodología de la preparación	40

vi

Figura 2.2. Extrusor doble husillo Werner and Pfleiderer modelo ZSK-30	41
Figura 2.3 ConFiguración de los elementos de mezclado del Extrusor	
doble husillo co-rotatorio Werner and Pfleiderer	42
Figura 2.4. Pelletizador Acrapak, modelo 750-3	43
Figura 2.5. Extrución soplo Killion Extruders, Inc. Serie 15831	44
Figura 2.6 Prensas PHI modelo 0230H – X4A, de la serie 90-0-013	48
Figura 2.7. Equipo de ultramicrotomo criogénico marca Leica modelo EMFCS	49
Figura 2.8. Equipo Haze Garde Plus	50
Figura 2.9 Plastómetro Dynisco Modelo D4002	50
Figura 2.10 Reómetro capilar	51
Figura 2.11 Difractómetro de Rayos X SIMENS modelo D - 5000	52
Figura 2-12 Microscopio Electrónico de Barrido de Inición de Campo Jeol, ISM, 7401	53
Figura 2.13 Espectrofotómetro Magna IR Nicolet 550	54
Figura 2.14 TGA TA Instruments Mod Q 500	55
Figura 2.15 Calorímetro TA Instruments MDSC 2910	56
Figura 2.16 Máquina Universal Tinus Olsen	57
Figura 2.17 Cámara de Q- UV panel	58
Figura 3.1 Espectros de infrarrojo (FTIR) de las arcillas organomodificadas:	
(a) Cloisite 20A, (b) Cloisite 30B y (c) Nanomer I28E.	61
Figura 3.2. Espectro infrarrojo del PE (LDPE-2204).	61
Figuras 3.3 Espectros de FTIR de copolímeros de EVA con 18 % de VA:	
(a) ELVAX 470, (b) ELVAX 460 y (c) ELVAX 3174.	63
Figura 3.4. Espectro infrarrojo del PE-g-MA (Fusabond).	64
Figura 3.5 Espectro infrarrojo del Sistema de Estabilización A	65
Figura 3.6 Espectro infrarrojo del Sistema de Estabilización B	66
Figura 3.7. Termograma de DSC del Polietileno LDPE 2204	67
Figura 3.8. Termogramas de DSC de copolímeros de EVA (a) ELVAX 470,	
(b) ELVAX 460 y (c) ELVAX 3174.	67
Figura 3.9. Termograma de DSC del Polietileno modificado con Anhídrido maleico	68
Figura 3.10. Patrones de Difracción Nanoarcillas 20A, I28E y 30B	69

Figura 3.11 Patrones de difracción de los sistemas nanocompuestos,	
elaborados con diferente velocidad de extrusión (50,100 y 10 rpm)	71
Figura 3.12. Reacción de la interacción de la nanoarcilla con los grupos del AM	74
Figura 3.13. Patrones de difracción de los sistemas nanocompuestos con y	
sin agente compatibilizante, con un contenido de la arcilla I28E del 5%	74
Figura 3.14. Patrones de difracción de los sistemas nanocompuestos con	
y sin agente compatibilizante, con un contenido de la arcilla Cloisite 20 A del 5%	75
Figura 3.15. Patrones de difracción de los sistemas nanocompuestos con y	
sin agente compatibilizante, con un contenido de la arcilla Cloisite 30 B del 5%	76
Figura 3.16. Patrones de difracción de los sistemas nanocompuestos con	
diferente contenido de la arcilla Cloisite 20 A (5% y 10%)	78
Figura 3.17. Patrones de difracción de los sistemas nanocompuestos con	
diferente contenido de la arcilla I28E (5% y 10%)	79
Figura 3.18 Micrografías de la muestra LDPE/EVA/20A con 5 % de arcilla a 50x	80
Figura 3.19 Micrografías de la muestra LDPE/EVA/20A con 5 % de arcilla a 100x	81
Figura 3.20 Micrografías de la muestra LDPE/EVA/20A con 10 % de arcilla a 50x	81
Figura 3.21 Micrografías de la muestra LDPE/EVA/20A con 10 % de arcilla a 100x	82
Figura 3.22 Micrografías de la muestra LDPE/EVA/I28E con 5% de arcilla a 50x	82
Figura 3.23 Micrografías de la muestra LDPE/EVA/I28E con 5% de arcilla a 100x	83
Figura 3.24 Micrografías de la muestra LDPE/EVA/I28E con 5% de arcilla a 50x	84
Figura 3.25 Micrografías de la muestra LDPE/EVA/I28E con 5% de arcilla a 100x	84
Figura 3.26. Viscosidad en función de la velocidad de corte de la matriz	
pura y del compatibilizante.	87
Figura 3.27. Viscosidad en función de la velocidad de corte de los	
nanocompuestos elaboradas con los dos tipos de nanoarcilla: 20A e I28E	88
Figura 3.28 Viscosidad en función de la velocidad de corte de los compuestos	
elaboradas con los dos tipos de masterbatch : A y B	89
Figura 3.29 Viscosidad en función de la velocidad de corte	
de la matriz, y los sistemas estabilizados	90
Figura 3.30 Curvas isotérmicas de la mezcla polimérica con y sin arcilla	
20 A (5%) y de los sistemas polímero/arcilla/ estabilizadores UV.	91

Figura 3.31. Curvas isotérmicas de la mezcla polimérica con y sin arcilla	
I 28E (5%) y de los sistemas polímero/arcilla/ estabilizadores UV	92
Figura 3.32 Curvas isotérmicas de los nanocompuestos estabilizados	93
Figura 3.33. Curvas de TGA de la matriz polimérica pura	
y los dos nanocompuestos estabilizados con la misma arcilla (20A 5%)	94
Figura 3.34. Curvas de TGA de la matriz polimérica pura	
y los dos nanocompuestos estabilizados con la misma arcilla (I28E 5%)	95
Figura 3.35. Patrones de Difracción de la Arcilla 20A, del nanocompuesto	
con la misma arcilla y los sistemas estabilizadores	96
Figura 3.36 Patrones de Difracción de la Arcilla I28E, del nanocompuesto	
con la misma arcilla y los sistemas estabilizadores	9 7
Figura 3.37 Micrografía del compuesto LDPE/EVA/I28E/Masterbatch A, 50x	98
Figura 3.38 Micrografías del compuestos LDPE/EVA/I28E/Masterbatch B, 50x	98
Figura 3.39 Espectro de absorción UV de los sistemas de estabilización	
masterbatch A y B	99
Figura 3.40 .Espectros de FTIR ATR del nanocompuesto 20A envejecido	100
Figura 3.41 Espectros de FTIR ATR del nanocompuesto envejecido I28E	101
Figura 3.42 El índice del cambio en elongación a la ruptura de los	
polímeros puros y las formulaciones de nanocompuestos	102
Figura 3.43 El índice del cambio en elongación a la ruptura de los	
dos tipos de sistemas estabilizadores	105
Figura 3.44 El índice del cambio en elongación con respecto a la elongación original	
de los dos sistemas nanocompuestos con los dos sistemas estabilizadores	105
Figura 3.45 Modulo de los nanocompuestos vs. el tiempo de foto-oxidación	107

•

•

ix

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1 Longitudes de onda y sus equivalentes de energías de disociación de enlaces	16
Tabla 2.1. Propiedades Fisicoquímicas de las Resinas	38
Tabla 2.2. Propiedades Fisicoquímicas de las Arcillas.	39
Tabla 2.3 Composición de los estabilizadores UV.	39
Tabla 2.4 Variables en el extrusor doble – husillo	42
Tabla 2.5 Perfil de temperaturas en el extrusor mono husillo	44
Tabla 2.6 Condiciones de procesado en el extrusor mono husillo	
acoplado al proceso de soplado	44
Tabla 2.7 Composiciones de mezcla para determinación de la matriz polimérica	45
Tabla 2.8 Composiciones de mezcla para determinación de la eficiencia del	
Compatibilizante	46
Tabla 2.9 Composiciones de mezcla para determinación el contenido de arcilla	46
Tabla 2.10 Composiciones de mezcla para determinación de las condiciones	
óptimas de procesado de película soplada	46
Tabla 2.11 Composiciones de los masterbatch	47
Tabla 2.12 Composiciones finales de las mezclas y blancos.	47
Tabla 3.1 Propiedades de Transmitancia y Nebulosidad de los sistemas PE/EVA	
con diferente relación PE/EVA	73
Tabla 3.2 Índice de fluidez de las formulaciones estudiadas 190 °C/2.16kg	86

x

LISTA DE SÍMBOLOS

η: Viscosidad

CEC: Capacidad de Intercambio Cationico

EVA: Etilen Vinil Acetato

FTIR: Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier

Hals: Estabilizador de amina impedida

HDPE: Polietileno de Alta Densidad

kJ: Kilo Jouls

Km: Kilometros

LDPE: Polietileno de baja densidad

LLDPE: Polietileno lineal de baja densidad

meq: miliequivalente

nm: Nanómetro

STEM: Microscopía Electrónica de Barrido con Modulo de Transmisión

UV. Ultravioleta

UVA: Estabilizador del tipo absorbedora de luz Ultravioleta

VA. Vinil Acetato

WAXD: Difracción de Rayos X de ángulo amplio

RESUMEN

En este trabajo se estudió el efecto de la incorporación de nanoarcillas con tres tipos diferentes de surfactante en cuanto a polaridad y número de cadenas sobre el grado de dispersión, desempeño físico mecánico y comportamiento a la degradación termo oxidativa y por ragi ción UV. Así como el efecto combinado de estas arcillas con diferentes sistemas de protección foto - oxidativa de películas nanoestructuradas a base de LDPE/EVA. Este estudio se realizo en varias etapas iniciando con el establecimiento de condiciones de proceso, principalmente en cuanto a la determinación de tiempos de residencia en el extrusor, posteriormente se procedió a seleccionar la relación de polímeros (matriz polimérica) en la mezcla, así como el tipo y contenido de arcilla y la ventaja de usar o no un sistema compatibilizante. Por otra parte se establecieron dos sistemas estabilizadores a la luz UV. Conformados por: antioxidantes, estabilizadores UV y desactivadores metálicos. La selección de un Sistema estabilizador se baso en la combinación sinergística que de acuerdo a la revisión bibliográfica ha dado mejores resultados (masterbatch B), mientras que el otro sistema estabilizador consistió en la incorporación de un estabilizador recientemente desarrollado para aplicaciones con nanocompuestos. Después de la obtención de compuestos por mezclado en fundido se procedió a la elaboración de película por extrusión soplado. Se procedió a la caracterización térmica y morfológica y evaluación fisicomecánica y reológica de los concouestos. Las películas se sometieron a un proceso de degradación acelerada en cámara q-UV panel con ciclos de radiación UV, temperatura y humedad. A estas muestras envejecidas se les dio el seguimiento a través de la generación de carbonilos (FTIR) y propiedades de fisicomecánicas (% de Elongación y modulo).

Se observo una marcada influencia en el uso de compatibilizante, en el tipo y concentración de nanoarcilla en cuanto al grado de dispersión así como en el desempeño a la degradación térmica y por radiación UV. También se aprecio una diferencia en la efectividad de los sistemas estabilizadores. Se encontró un mejor desempeño para el sistema estabilizador A, independientemente del tipo de arcilla, en cuanto a la protección foto-oxidativa y un mayor grado de exfoliación presentó una menor resistencia a la degradación UV.

1

CAPITULO I

ANTECEDENTES

1.1 GENERALIDADES DEL POLIETILENO

El polietileno pertenece al grupo de polímeros denominados poliolefinas. Estas provienen de hidrocarburos simples, compuestos por átomos de Carbono e Hidrógeno y con dobles enlaces C = C. Ejemplos de estos son el etileno, propileno e isobutileno. Su estructura se muestra en la Figura 1.1



Figura 1.1. Estructura del Polietileno

En los años 1869 – 1879, varios científicos publicaron informes sobre los polímeros de olefinas. Sin embargo, estos materiales en estado gaseoso tienen poca tendencia a polimerizar, por lo que pasaron algunos años antes de lograrse la polimerización del etileno. En 1898 Von Pechmann obtiene el primer polietileno a partir del Diazometano. En 1900, Bamberger y Tschirner analizaron un producto similar, encontrando que tenía la fórmula $(CH_2)_n$ y lo llamaron polimetileno.

El polietileno de Baja densidad fue obtenido accidentalmente por los estudios realizados en Ámsterdam a alta presión del etileno.

En 1935, en Inglaterra, los químicos e ingenieros W. Faucett, G.Paton, W. Perrin y G. Williams, polimerizaron etileno utilizando altas temperaturas y presiones. Este descubrimiento permitió a la empresa ICI la fabricación del Polietileno en 1938.

Al final de los 70s, apareció el Polietileno Lineal de Baja Densidad (LLDPE), que fue visto con interés ya que muestra propiedades y estructura intermedia entre los materiales obtenidos a baja y alta presión. Una de las aplicaciones más usadas del polietileno es como material

aislante debido a sus propiedades dieléctricas combinadas con su larga durabilidad, bajo costo, fácil manufactura y buenas propiedades a la resistencia química ^{[9].}

1.1.1 Polietileno de Baja Densidad (LDPE)

-

El polietileno de baja densidad es un homopolímero termoplástico, considerado semicristalino, tiene una estructura en su mayor parte amorfa; por esta razón su apariencia es translúcida. Las cadenas moleculares de este polímero son muy ramificadas, estas cadenas de Carbono – Hidrogeno que provienen del cuerpo principal, y de las cuales surgen mas, como se puede ver en la Figura 1.2, son la causa de su baja densidad. Hay tres grados de Polietileno con baja densidad: Polietileno de Baja Densidad, Polietileno Lineal de Baja Densidad y Polietileno de muy baja densidad.



Figura 1.2 Estructura del Polietileno de Baja Densidad

Estos polietilenos están clasificados de acuerdo a tres aspectos: índice de fluidez, densidad y los aditivos que contiene. Lo cual permite que el polietileno pueda tener diversas aplicaciones, al presentar grados para extrusión de película, inyección, recubrimiento para extrusión, moldeo por soplado y extrusión de tubería.

Los grados para inyección en la mayoría tienen índices de fluidez mayor a 5.0 gramos/ 10 minutos, en cambio el grado para extrusión de película tiene una mayor presencia en el mercado debido a su mayor consumo, con índices de fluidez entre 0.25 y 4.5 g/10 minutos.

3

Los compuestos para recubrimientos de cable y alambre se emplean para aislamiento primario, en cables electrónicos, cable coaxial o como resina base para compuesto. La estabilidad a la oxidación es importante en estos usos pues este fenómeno reduce su capacidad aislante. Existen grados de concentrado de negro, preparados de forma que se obtenga una cobertura de dos a tres por ciento en negro de humo; este aditivo favorece la resistencia a la luz UV., mejorando el desempeño en exteriores, el uso de mayores contenidos de este aditivo reporta poco aumento en la resistencia a la intemperie y si afectación a otras propiedades.

En agricultura el Polietileno de Baja Densidad tiene aplicaciones como película de invernadero, tubería de riego y sistemas de irrigación.

1.2. ETILEN VINIL ACETATO (EVA).

El EVA fue el primer copolímero de polietileno en ser sintetizado, mediante la copolimerización de etileno y acetato de vinilo, cuyas relaciones de reactividad son similares en proceso de alta presión, lo que da como resultado una distribución aleatoria del acetato a lo largo de la cadena polimérica ^[30], dando como resultado el copolímero al azar poli(etileno-co-acetato de vinilo) conocido comercialmente como EVA ^[31]. La estructura química del copolímero EVA está representada en la Figura 1.3



Figura 1.3 Representación química del poli (etileno-co-acetato de vinilo)

Estos-copolímeros constituyen una familia de polímeros termoplásticos con contenidos de acetato de vinilo (VA) entre el 5 y 50% en peso incorporados a la cadena del etileno. El contenido del VA define la naturaleza del copolímero, es decir, por arriba del 50% de VA se considera su comportamiento similar al de un copolímero elastómerico.

Los productos con un contenido mayor del 10% de VA son más transparentes y flexibles que el LDPE, entre un 15% y 30% de contenido de VA los productos son comparables con el PVC plastificado, es decir, son suaves y flexibles. Para los compuestos con un contenido de VA de entre 30 y 40% los copolímeros son suaves, elásticos y con alta capacidad de recibir cargas (fillers). Con contenidos de VA de entre 40 y 50% sus propiedades que predominan son las similares a las presentadas por los hules. Los copolímeros con un 70 a un 90% de VA se usan para pinturas por emulsión, adhesivos y cubiertas de películas.

Por lo que las propiedades del EVA varían dependiendo del contenido de acetato.

- A mayor contenido de acetato:
- disminuye la temperatura de sellado (sealing)
- Aumentan la permeabilidad de gases
- Aumentan la resistencia al impacto
- Mejoran las cualidades ópticas
- Aumenta la resistencia a la flexión y al agrietamiento

A menor contenido de VA:

- Aumenta la cristalinidad
- Aumentan la rigidez^[37]

1.3 ARCILLAS

Las arcillas debido a su bajo costo, abundancia y alta relación superficial, han atraído el interés de varios investigadores de incorporar estos materiales en sus investigaciones.

Las arcillas comúnmente usadas en la preparación de nanocompuestos son los filosilicatos, la unidad estructural básica de los filosilicatos son tetraedros de silicio y oxígeno $(SiO)_4^{4-}$ Dichos tetraedros se unen compartiendo tres de sus cuatro oxígenos con otros vecinos formando capas, de extensión infinita y fórmula $(Si_2O_5)^{2-}$ (capa tetraédrica), que constituyen la unidad fundamental de los filosilicatos. En ellas los tetraedros se distribuyen formando hexágonos, el silicio tetraédrico puede estar sustituido, en parte, por Al³⁺ o Fe³⁺. Estas sustituciones isomórficas dan lugar a cargas libres. ^[40] Los filosilicatos se clasifican según sean bilaminares o trilaminares y dioctaédricos o trioctaédricos, donde como característica cada grupo tiene una carga laminar definida.

Dentro del grupo de los dioctaédricos, se encuentra la montmorillonita, del grupo de las esmécticas en la Figura 1.4 se presenta su estructura.



Figura 1.4 Representación de la Montmorillonita

La montmorillonita es de interés particular en la industria del plástico, ya que puede absorber 20-30 veces su volumen en agua. Dentro de sus características generales se encuentran su área supecrficial es de aproximadamente 750 metros cuadrados por gramo ^[42]; su CEC es del orden de 80 a 140 meq/100 g., y que son arcillas relativamente comunes y económicas.

1.4 NANOCOMPUESTOS

Se denomina nanocompuestos a los materiales formados por dos o más componentes, en donde al menos uno de ellos tiene al menos una dimensión manométrica. El componente que se encuentra disperso es la carga, mientras que el otro es la matriz polimérica.

Las cualidades impartidas por los nanocompuestos incluyen; mejoras en el modulo, incremento a la resistencia tensil, aumento en la estabilidad térmica ^[44], reducción en la permeación de gases ^[44,46,49]

Existen diferentes partículas comerciales que pueden ser incorporadas en una matriz polimérica para formar un nanocompuesto, dependiendo de la aplicación final, en base a sus dimensiones manométricas pueden clasificarse como: unidimensionales, en los que se encuentran los minerales laminados (arcillas); bidimensionales como los nanotubos y las nanofibras y tridimensionales como las partículas esféricas, como se observa en la Figura 1.5



Figura 1.5 Tipos de nanopartículas en base a su dimensión

En este trabajo, la atención se centra en los minerales laminados (arcillas), cuyos primeros trabajos realizados sobre su dispersión en polímeros se realizaron en la década de los 80^[52, 53], pero estos no presentaron resultados significativos al ser comparados con las matrices puras. Por lo que el primer éxito en la incorporación de arcillas a materiales poliméricos fue el realizado por Toyota al realizar un nanocompuesto de nylon- 6^[49,54,55]

1.4.1. Propiedades del nanocompuesto

Al ser usadas las nanoarcillas como un relleno en matrices poliméricas termoplásticas generalmente se obtienen las siguientes mejoras:

Aumento en la resistencia a la tensión y al módulo probablemente debido a que las capas contribuyen a inmovilizar una cierta cantidad de fase polimérica

- Aceleración en la cristalización (las arcillas actúan como agentes nucleantes)
- Mejora en la resistencia a la flama
- No afectan la estructura cristalina de la matriz (en el caso del PP)
- Aumenta la barrera a la permeación del gas (Oxígeno y Dióxido de carbono), agua e hidrocarburos (gasolina, metanol y solventes orgánicos), mas si se encuentran las nanoarcillas orientadas
- Mejora la resistencia al rayado
- Mejora la temperatura de deflexión.

1.4.2 Rutas de obtención de nanocompuestos.

Como se mencionó anteriormente el primer nanocompuesto en obtenerse fue el reportado por el Grupo Toyota en 1933, a través de la separación de las capas de la MMT y su dispersión homogénea en la matriz de nylon, sin embargo el método que fue empleado era costoso, el segundo trabajo en esta área de acuerdo a Hans^[21] fue el de Giannelis y otros que mezclaron en fundido los polímeros con las arcillas (intercaladas con cationes orgánicas) sin usar solventes orgánicos, sin embargo este método era aplicable solamente a polímeros polares, y desde entonces se han ido desarrollando diversas técnicas para preparar nanocompuestos, dentro de estas es posible distinguir las siguientes:



Figura 1.6 Rutas de preparación de nanocompuestos [63]

- Solución: La cual consiste de manera general en solubilizar a un polímero en un solvente orgánico, dispersar la arcilla y finalmente evaporar el solvente o bien precipitar el polímero. Desventajas: Pobre dispersión, uso de solventes, se encuentra limitado por la solubilidad de los polímeros en los solventes.
- Polimerización en sitúo: Se mezclan las capas de silicatos con el monómero, iniciador y catalizador, y se obtiene generalmente una polimerización intercalada
- Intercalación en fundido: los silicatos se dispersan en el polímero fundido (las arcillas deben ser oganomodificadas), si el sistema es incompatible se hace uso de un agente compatibilizante
- Hinchamiento: Es similar a la anterior, solo que se hace uso de un agente de hinchamento,
 el cual deberá tener una temperatura de fusión debajo de la temperatura de procesamiento,
 para que se evapore al ser extruido el nanocompuesto..

Dependiendo del grado de intercalación – exfoliación de la nanoarcilla en la matriz polimérica, será el tipo de estructura que se obtendrá: microcompuesto (inmiscible), intercalada – exfoliada o exfoliada ^[21, 86]. La Figura 1.7 muestra el tipo de estructuras que se pueden presentar dependiendo de su grado de dispersión de la arcilla en el polímero



Figura 1.7. Diferentes tipos de dispersión de las nanopartículas en un nanocompuesto.^[86]

Las técnicas de caracterización más utilizadas para la determinación de los diferentes tipos de dispersión en el nanocompuesto son: difracción de rayos-X (DRX), microscopía electrónica de transmisión (TEM), análisis de estabilidad térmica, y propiedades mecánicas.

Uno de los retos que se presentan en la obtención de un nanocompuesto, es el de incorporar las cadenas poliméricas dentro de la galería de las arcillas, ya que estas vienen empaquetadas con -un espaciamiento interlaminar reducido, por lo que se requiere de ampliar este espaciamiento, una de las formas de lograrlo, es mediante una modificación orgánica que permita este incremento en el espaciamiento laminar; esta modificación se logra mediante el intercambio catiónico por un surfactante, generalmente sales de amonio cuaternario, con lo que será posible el cambio del carácter hidrofílico natural de la arcilla a un carácter organofóbico, lo

que permitirá una mejor interacción con la matriz polimérica y por lo tanto se logrará un incremento en el espaciamiento interlaminar, como se puede ver en la Figura 1.8.



Figura 1.8 Representación del intercambio catiónico a orgánico (modificación orgánica de la nanoarcilla)^[66]

De manera general hay cuatro tipos principales de surfactantes:

- Sales cuaternarias de amonio
- Imidazoles de alquil
- Agentes de acoplamiento y tetéricos
- Cationes con compuestos de iones fosforosos [41]

1.4.3 Compatibilidad

Las nanoarcillas debido a su alta polaridad, no se mezclan con los polímeros, por lo cual es necesario crear un enlace entre el polímero y las nanoarcillas, es decir "unir a los componentes de la mezcla" para aprovechar sus características y beneficios; a esta unión se le denomina "compatibilización"

Para lograr una compatibilización exitosa, intervienen varios factores uno de ellos es relativo a que los componentes de la mezcla presenten ciertas características ^[43], las cuales se mencionan a continuación

- Segmentos estructurales idénticos.
- Parámetros de solubilidad con una diferencia de menos de 1.0.
- Grupos funcionales capaces de intercalar.

Una manera de incrementar la compatibilidad entre una mezcla de polímeros o bien un polímero y una carga o relleno, es a través de dos rutas: ^[44,45,46] :

1.- La adición de un tercer componente que sea capaz de promover interacciones específicas y/o reacciones químicas con los componentes de la mezcla. En esta categoría se encuentran los compuestos reactivos de bajo peso molecular y los copolímeros en bloque de injerto.

2.- Mezcla de polímeros funcionalizados ^[48] que sea capaz de mejorar las interacciones específicas o de promover reacciones entre ellos. Para ello es necesario la formación de copolímeros en bloque o injerto.

Esta formación de copolímeros se puede realizar in situ a través de enlaces covalentes o enlaces iónicos durante el mezclado de polímeros con grupos funcionales específicos ^[49]. El uso de polímeros funcionales consiste en modificar un polímero químicamente idéntico a uno de los componentes de la mezcla el cual contenga unidades funcionales o reactivas ^[51] las cuales tengan afinidad con el segundo componente de la mezcla.

Ejemplo de ello es el realizar un injerto, el cual es un proceso en el que los monómeros son covalentemente unidos dentro de la cadena polimérica³, el anhídrido maleico es uno de los injertos mas ampliamente usados para esta tarea.

Dentro de las técnicas para realizar un injerto están las químicas, por radiación y por extrusión reactiva. El fusabond sin embargo es un polietileno comercial ya injertado con anhídrido maleico, por lo que la cadena del polímero del fusabond será miscible con el polímero primario, que en este caso es polietileno de baja densidad y el anhídrido maleico injertado actuará con las nanoarcillas, como se muestra en la Figura 1.9.

Por otra parte de acuerdo a lo reportado por Gunning y colaboradores ^[3], la adición del fusabond a un polietileno de alta densidad, además de lograr la compatibilización del sistema, - le permitió obtener una mejora en sus propiedades mecánicas (modulo de flexión y resistencia a la flexión).



Figura 1. 9 Representación del funcionamiento del fusabond [3]

1.5 DEGRADACIÓN

1.5.1 Degradación de polímeros

Los primeros reportes sobre estudios de degradación en los polímeros se remotan a hace mas de 100 años, cuando se publicaron artículos sobre investigaciones químicas extensivas sobre la deterioración oxidativa del hule y del gutta percha.

De acuerdo a la IUPAC la degradación de un material polimérico es aquella que produce cambios indeseables en las propiedades útiles del material.

Otra definición del concepto de degradación es aquella tomada de una jornada de Biocycle, basada en el trabajo reportado por la ASTM y el CEN en la cual definen a la degradación como: "un proceso irreversible que conlleva a un cambio significativo en la estructura de un material, típicamente caracterizado por una pérdida de propiedades (integridad, peso molecular, estructura o resistencia mecánica) y/o fragmentación. La degradación esta afectada por las condiciones ambientales y ocurre en un periodo de tiempo con uno o mas pasos involucrados" ^[13]

La degradación de un polímero involucra una serie de reacciones químicas, las cuales pueden llevarse a cabo en la polimerización (residuos de catalizador), en el procesamiento de la resina

(extrusión: los altos esfuerzos de corte, temperatura, etc.) o en el almacenaje (condiciones ambientales).

1.5.2 Tipos de degradación

La degradación de un polímero es un proceso que ocurre con la ruptura de la cadena principal de un polímero o bien de los grupos laterales, dependiendo de la naturaleza de los agentes que causan este proceso; las degradaciones de polímeros se han clasificado como: degradación foto – oxidativa, degradación térmica, degradación inducida por el ozono, degradación mecanoquímica, degradación catalítica y biodegradación ^[10].

1.6 MECANISMOS DE FOTO-OXIDACIÓN

1.6.1 Radiación UV

La radiación solar que llega a las capas superficiales de la atmósfera de la tierra muestra un espectro de energía continuo en la región de longitud de onda entre 0.7 y aproximadamente 3000 nm, sin embargo, solo una parte de esta radiación pasa a la superficie de la tierra, ya que la longitud de onda corta (debajo de 175 nm) es absorbida por el oxígeno en las capas atmosféricas que se encuentran a mas de 100 km arriba de la superficie, y la radiación entre 175 y 290 nm se absorbe por la capa de ozono en la estratósfera, la cual inicia a 15 km sobre el nivel del mar ^[21]. Por lo que la región restante de luz (a partir de los 290 nm.) llega a la tierra, siendo la radiación entre 290 y 400 nm, la que inicia la degradación de los plásticos en el intemperismo. La Figura 1.10 muestra el espectro electromagnético de la radiación emitida por el sol.



Figura 1.10. Espectro electromagnético

Para que un polímero absorba una determinada longitud de onda, esta deberá de coincidir con el espectro de activación del polímero, por ejemplo las energías de los fotones encontrados en la región UV entre 290 y 400 nm (410 a 297 kJ/Einstein, 1 Einstein = 1 mol de fotones = 6 10 ²³ fotones) son ligeramente mas altas que las energías de enlace de algunas resinas, por lo que para que ocurra la ruptura de cadenas, sucede un paso intermedio, esta energía primero es absorbida por un grupo y luego es transferida al enlace a ser cortado. En la tabla 1.1, se presentan algunas longitudes de onda (y su respectivo fotón de energía) y sus equivalentes energías de disociación de enlaces (Ranby y Rabek 1975).

Por otra parte la relación de las moléculas de un polímero que reaccionan químicamente al número de fotones absorbido, se encuentra designado como límite cuántico (quantun yield¹) y para algunos plásticos este límite referenciado a la ruptura de cadenas se encuentra entre 10⁻²

¹ De acuerdo a Wikipedia : EL quantum yield de un proceso de radiación inducida es el número de veces que un evento definido ocurre por cada fotón absorvido por el sistema, por lo que el límite cuántico es una medida de la eficiencia con la cual la luz absorbida produce algún efecto.

y 10^{-5} lo que significa que de 100 a 100, 000 moléculas que absorben luz, solamente una molécula se degrada ^[21].

Longitud de onda (nm)	Energía del fotón (KJ/mol)	Enlace Químico	Energía del fotón (KJ/mol)
280	428	C=O	502
		O -H	426
		C-H (primario)	414
300	399	C-H	393
200		(secundario)	575
320	. 374	C-O	372
340	352	C-C	351
		N-H	339
360	333	C-N	330
380	315	C-CI	326
400	299	0-0	213

Tabla 1.1 Longitudes de onda y sus equivalentes de energías de disociación de enlaces(Ranby y Rabek 1975)

1.6.2 Foto -oxidación

La foto -oxidación de un polímero es el resultado de la acción combinada de luz y oxígeno, siendo el resultado más visible de este fenómeno la deterioración de la apariencia de los materiales, al mismo tiempo que las propiedades mecánicas y físico-químicas también son alteradas ^[21].

Este proceso ocurre como se mencionó en la sección anterior, como una consecuencia al ser los polímeros expuestos a longitudes de onda susceptibles a su espectro de activación, lo que da origen a la formación de radicales libres, cuya recombinación es un proceso lento debido a que tendrán que encontrarse a través de su difusión en el polímero ^[21] por lo que si este procedimiento se realiza en presencia de oxígeno es más viable que ocurran reacciones de oxidación (foto -oxidación).

1.6.3 Foto-oxidación de poliolefinas

La mayoría de los polímeros contienen residuos de aditivos (impurezas), residuos de catalizadores; de manera general grupos extraños, los cuales absorben los fotones de luz UV y forman estados excitados y son los iniciadores en el mecanismo de degradación fotolítica, de acuerdo a Sandrine y otros ^[29] esta degradación es atribuida a los compuestos metálicos por promover la ruptura de hidroperóxidos en radicales libres, este mecanismo se muestra en la Figura 1.8.





De acuerdo al mecanismo de foto – oxidación de la Figura 1.11, el polímero absorbe la luz UV y pasa a un estado excitado dando origen a la formación de un radical libre (R*). Este radical libre reacciona rápidamente con el oxígeno ambiental O_2 para formar radicales peróxido (ROO*), los cuales pueden extraer un átomo de hidrógeno (H) del polímero, generando un Hidroperóxido (ROOH) y un radical libre centrado en el polímero (R*). Además, el hidroperóxido puede descomponerse en radicales alkoxy (RO*) e hidroxilo (OH) que pueden nuevamente extraer el átomo de hidrógeno del polímero, como se muestra en la Figura 1.12^[15, 21, 57, 58]



Figura 1.12 Ciclo de foto – oxidación (CIBA)

Además de la iniciación de la oxidación del polímero por fotolisis de grupos hidroperóxidos, una segunda contribución a la fotodegradación de los polímeros es la fotólisis de la cetona, la cual se realiza a través de las reacciones de Norris I (generación de radicales libres y no hay ruptura de cadena) y Norrish II (ruptura de cadena)^[58], las cuales se muestran en la Figura 1.13



Figura 1.13 Reacciones Norris I y II

1.6.4 Foto- oxidación del polietileno

En estudios reportados por Lacoste y Carlsoon ^[25] sobre la oxidación térmica y la fotooxidación del LDPE encontraron que los productos observados de la fotooxidación en ambos procesos de degradación fueron hidroperóxidos, cetonas, esteres y grupos vinílicos, para todos los tipos de iniciación pero con diferencias cuantitativas.

Otros estudios, como los llevados a cabo por Carrasco y otros ^[26], en envejecimiento acelerado de UV, en presencia de aire, del HDPE, observaron fenómenos de ruptura de cadenas ^[6,7,8,26], entrecruzamiento ^[6,7,8,26], ramificaciones y de oxidación.

Las investigaciones realizadas por I.H Craig y otros ^[28] en la fotoxidación de LDPE, LLDPE y HDPE, permitieron la observación de un rápido aumento en las concentraciones de entrecruzamiento y ruptura de cadenas siendo las mayores aquellas presentes en el LDPE ^[28,32], mientras que la ruptura de cadenas es el efecto predominante en el HDPE y LLDPE ^[32]

Los cambios en las propiedades mecánicas, son ocasionadas por la ruptura de cadenas, que ocasionan la liberación de las cadenas embarañadas, lo cual puede ocasionar: La destrucción del embarañamiento de las cadenas (cadenas que se encuentran en el intermedio de la fase amorfa y la cristalina) que ocasiona la pérdida de las propiedades mecánicas y por otra parte, las cadenas que se encuentran en la fase amorfa se liberan de los embarañamientos y cristalizan, llevándose a cabo una cristalización secundaria ^[15, 21, 28], esta cristalización induce tensión lo que ocasiona en la superficie grietas ^[21].

L. Botta y otros ^[27], en su estudio del envejecimiento del LDPE mediante la caracterización de FTIR presentan el incremento en la intensidad de las bandas de 1713 cm⁻¹ y 1641 cm⁻¹ debido al crecimiento de los grupos carbonilo, el cual se muestra en la Figura. 1.11



Figura 1.14 FTIR del crecimiento de grupos carbonilo en LDPE^[27]

19
Otras cambios atribuibles a la foto – oxidación del polietileno lineal, es la formación de lactonas (1780 cm⁻¹), cetonas (1722 y 1412 cm⁻¹), cambios en los enlaces de hidrógeno OH (3300 - 3500 cm⁻¹), grupos vinílicos (908, 989 y 1645 cm⁻¹) ^[8,9,11]. La Figura 1.15 muestra estos cambios en las intensidades de las bandas citadas, en base al estudio J.V. Gulmine y otros ^[8].



Figura 1.15 Intensidades de los grupos producidos durante la fotodegradación de las poliolefinas, J.V. Gulmine y otros ^[8,27]

1.6.5 Foto- oxidación del EVA

Los copolímeros de EVA fueron los primeros copolímeros de polietileno en tener importancia industrial, algunos resultados muestran que los copolímeros de EVA con contenidos de vinil acetato menores al 10% son casi igual de resistentes a la foto –oxidación como los homopolímeros de polietileno ^[21, 25], mientras que para contenidos de vinil acetato mayores al 40% se ha encontrado que se tiene efectos similares a aquellos a los_presentados por los homopolímeros de vinil acetato, por lo que a mayor contenido de vinil acetato, su comportamiento a la degradación es mas parecido al del polyvinil acetato, el cual es mas susceptible a la degradación foto –oxidativa que el polietileno. ^[21].

De acuerdo a Mehmet C y Murat Sen $^{[24]}$ y sus estudios realizados sobre el envejecimiento de EVA, encontraron mediante análisis de sol – gel que el EVA tiende a formar geles (entrecruzamiento) bajo radiación UV y mediante la caracterización de FTIR.

Mechmet C y Murat Sen, por su parte en su estudio del envejecimiento del EVA mediante la caracterización de FTIR muestran el incremento en la intensidad de las bandas en el intervalo de 1950 – 1550 cm⁻¹, el cual se muestra en la Figura 1.16, en la cual los números en la curva representan el tiempo de envejecimiento (en horas)



Figura 1.16 Espectro de FT-IR en el rango de 1950 – 1550 cm⁻¹ del EVA virgen y del envejecido ^[24]

L. Botta y otros ^[27] presentaron el estudio de la degradación de la matriz polimérica formada por la mezcla de polietileno de baja densidad y EVA, cuya caracterización por FTIR, muestra un traslape de bandas con el Polietileno (1713 cm⁻¹) y en la cual el crecimiento de la banda de 1740cm⁻¹ no es muy apreciable, como se muestra en la Figura 1.17



Figura 1.17 Espectro de FT-IR de la mezcla de LDPE y EVA ^[24]

1.6.6 Foto- oxidación de las arcillas

En estudios llevados a cabo por Sandrine y otros ^[29], sobre la foto – oxidación de nanocompuestos, en el que estudiaron la foto – oxidación de la arcilla (surfactante), y del compatibilizante (injerto de anhídrido maleico) y determinaron que la foto – oxidación no presento modificaciones debidas a las interacciones con la arcilla y el agente modificante, ya que se forman los mismos foto- productos:, ya que por parte de la fotodegradación del compatibilizante se forma ácido carboxílico como resultado de la hidrólisis parcial del anhídrido maleico, y por parte de la arcilla se forma también ácido carboxílico.

1.7 INTEMPERISMO ACELERADO

El crecimiento de los plásticos ha sido apoyado por el desarrollo de aditivos que permiten la creación de productos innovadores que impulsan a sus compañías productoras a mantenerse a la vanguardia y a permanecer en el mercado y lo mas importante a obtener ventaja frente a sus competidores, por ello es de vital importancia el tener resultados rápidos y reproducibles del desempeño de sus productos, y en el caso de los productos cuya aplicación final es a la intemperie como es el caso de las partes plásticas de los automóviles, cubiertas, películas de invernadero, domos, etc.; estas se encuentran bajo una constante exposición a la radiación solar y a las condiciones ambientales (lluvia, calor, etc.), por lo que para que estos productos tengan un buen desempeño, es indispensable formular productos que resistan estas condiciones y ofrezcan un tiempo de vida aceptable, para ello se requiere de evaluaciones que simulen estas condiciones y que ofrezcan la obtención de resultados rápidos y reproducibles del desempeño de estos materiales, es por ello que se recurre a evaluaciones de estabilidad a la luz y de intemperismo acelerado.

1.7.1 Tipos de pruebas de intemperismo acelerado

Las pruebas de intemperismo acelerado más frecuentemente usadas son la prueba de intemperismo acelerado de luz UV fluorescente (ASTM G 154) y la llevada acabo en una cámara de arco de xenón (ASTM G 155), las cuales son usadas en áreas de investigación y desarrollo, en control de calidad y en certificaciones de material^[50].

Las dos cámaras de envejecimiento acelerado operan con diferentes aproximaciones a la simulación del espectro solar, la cámara de Xenón, reproduce el espectro entero de la luz del

sol (UV, luz visible y la región infrarroja) $^{[50]}$, es decir cubre el espectro delimitado por las longitudes de onda de 295 nm. a 800 nm., en cambio la QUV panel, reproduce el espectro comprendido en las longitudes de onda de 300 – 400 nm. Es decir las longitudes de onda más agresivas.



Figura 1.18 Representación del funcionamiento interno de la cámara Q-UV

La cámara Q-UV además simula condiciones ambientales al incorporar tres de los factores más agresivos a los que se encuentran expuestos los productos cuya aplicación final es en la intemperie: luz, alta temperatura y humedad, en la Figura 1.18, se muestra el funcionamiento interno de la cámara

La luz: Dependiendo del tipo de lámparas seleccionadas (UVA o UVB) será el tipo de degradación predominante del polímero.

Temperatura: Es un factor acelerante a la degradación ocasionada por la luz, ya que aunque no afecta las reacciones fotoquímicas primarias, si afecta las reacciones secundarias que involucran los productos de las colisiones de los fotones/electrones primarios^[50].

Humedad: La humedad es aun más dañina que la lluvia, ya que permanece mayor tiempo sobre la superficie del material ^[50], además de poner el oxígeno en contacto con el polímero ^[34], elemento clave en la oxidación.

1.7.2 Fuentes de luz artificiales

Las dos fuentes comunes de luz artificial son las lámparas fluorescentes de UV fabricadas por Q- panel y las de Arco de Xenón usadas en el Weather – O- Meter (WOM) de Atlas.

Comparando los efectos ocasionados por estas fuentes de luz, Gulmine y otros ^[8] dicen que el WOM ocasiona el inicio de grietas en la superficie en una dirección, mientras que la QUV ocasiona daños más severos: grietas en todas las direcciones.

Las lámparas fluorescentes de Q- UV panel son de dos tipos; UVA y UVB, las cuales representan el espectro de radiación que emiten.

Lámparas UVA: De acuerdo al Q-UV panel, este tipo de lámparas son útiles para la comparación de diferentes tipos de polímeros, y no tienen ninguna emisión UV por debajo del límite solar normal de 295 nm. y se manejan de dos tipos: UVA – 340 nm y UVA – 351. En la Figura 1.19, se muestra el espectro emitido por la lámpara UVA, comparado con el espectro de la luz solar.



Figura 1.19 Espectro emitido por lámparas UVA comparado con la luz solar

Lámparas UVB: Emiten longitudes de onda UV, por debajo del límite solar de 295 nm, siendo diversas lámparas con esta longitud de onda donde la diferencia se encuentra en la cantidad total de energía producida: UVB- 313EL, CFS- 40, UVB -313.

En la Figura 1.20 se muestra la comparación del espectro de la luz del sol, comparado con el proporcionado por las lámparas UVB



Figura 1.20 Espectro emitido por lámparas UVB comparado con la luz solar

1.8 FOTO – ESTABILIZACIÓN DE LOS POLÍMEROS

1.8.1 Tipos de estabilizadores: Antioxidantes, Estabilizadores de luz

Los estabilizadores de luz UV para polímeros son aditivos estabilizadores de UV., los cuales retrazan el efecto de la foto - degradación en los polímeros y con esto logran mantener por un periodo mayor de tiempo las propiedades deseadas de los polímeros tales como: Elongación. Resistencia, Color, Dureza, etc. Dependiendo del tipo de aplicación que tengan estos estabilizadores, se dividen en dos grupos ^[14]:

- 1) Antioxidantes
- Primarios: Fenoles y Arilaminas
- Secundarios: Fosfitos y Tios
- Nuevos desarrollos: Hidroxilaminas y benzofuranos
- 2) Estabilizadores UV
- Inhibidores de los estados excitados (Quenchers) : sistemas basados en níquel
- UV Absorbedores: Hidroxy fenil benzofenonas, hidroxy fenil benzotriazoles, hidroxyfeniltriazinas ^[14,35].
- Atrapadores de radicales: Aminas impedidas.

- Protectores

- Destructores

El uso de estos estabilizadores, depende principalmente de la estabilidad que se busque obtener, ya sea estabilidad durante el procesado en fundido (Procesos de inyección, Extrusión, etc.) o bien en una estabilidad térmica a largo plazo, que es el tipo de estabilidad que se pretende lograr en el presente trabajo:

Para proporcionar estabilidad térmica durante el procesado, los tipos mas comunes de estabilizadores son los fosfitos, los fenoles impedidos y los mas recientes desarrollos como las hidroxylaminas, lactonas y la vitamina E

En cuanto a la estabilidad térmica a largo plazo, los estabilizadores tradicionales son los fenoles impedidos, el sinergismo creado entre fenoles y Tíos (éteres y esteres) y la tendencia actual: las aminas impedidas ⁽¹⁴⁾.

Como se muestra en la Figura 1.21, se presenta un bosquejo de la temperatura efectiva de estabilización proporcionada por el tipo de estabilizador en función del periodo de estabilización que se pretenda lograr.



Figura 1.21 Temperatura efectiva de estabilización^[14]

1.8.2 Mecanismos de foto-estabilización

Los estabilizadores de luz fueron por primera vez incorporados en cubiertas de nitrato de celulosa o empaques, posteriormente le siguió el uso de benzofenonas para proteger a los plásticos de la intemperie ^[16]

Como se menciono anteriormente las impurezas pueden inducir una degradación foto – oxidativa aun en la ausencia de suficiente absorción UV.

De acuerdo al proceso de foto-oxidación presentado, la estabilización de los polímeros consistiría en intervenir las secuencias degenerativas de radicales, como se muestra en la Figura 1.22



Figura 1.22 Ciclo de foto –oxidación – estabilización, CIBA^[57]

La protección básica, sería el de proteger al polímero en contra de la radiación UV, la cual esta basada en la prevención de la absorción de la luz UV o en la reducción de la cantidad de luz absorbida por los cromóforos ^[16]

La segunda posibilidad sería la reducción de la velocidad de iniciación a través de la desactivación de estados excitados de los grupos cromóforos. (quenchers de estados excitados) Una tercera posibilidad involucra la intervención en el proceso foto – oxidativo que surge cuando se considera el paso de la ruptura de cadenas, y en este caso la protección UV involucra la transformación de los peróxidos a especies mas estables, sin la generación de radicales libres, antes de que los peróxidos lleven a cabo ruptura fotolítica. Esto significa que, nuevamente al reducir la velocidad de iniciación y esto algunas veces es considerado el paso mas importante de estabilización de UV. En resumen, la desactivación de los grupos cromóforos más que de los hidroperóxidos puede ser de importancia.

La cuarta posibilidad es detener la degradación foto – oxidativa al atrapar los radicales libres tan pronto como sea posible después de su formación, ya sea como radicales alquil o radicales peróxidos, (atrapadores de radicales libres).

1.8.2.1 Mecanismo de estabilización de los antioxidantes

Durante los procesos de transformación, como se mencionó en secciones previas, los polímeros sufren reacciones de degradación, principalmente por los esfuerzos de corte, aunque también durante la polimerización debido a las altas temperaturas, por lo cual para proteger a los polímeros contra la termo – oxidación, se emplean aditivos denominados antioxidantes ^{197.}

Los antioxidantes dependiendo de su mecanismo de acción se clasifican en antioxidantes primarios y antioxidantes secundarios, los primeros son capturadotes de radicales libres y los segundos son destructores de peróxidos, y la mejor protección se logra combinando los dos tipos ^[97, 98]

Los antioxidantes primarios inhiben la oxidación por medio de reacciones de terminación, esto lo realizan a través de sus grupos OH o NH reactivos (fenoles impedidos o aminas secundarias aromáticas).

Los estabilizadores fenólicos, actúan como donadores de hidrógeno, reaccionan con los radicales peróxidos para formar hidroperóxidos y prevenir la abstracción de hidrógeno del polímero, este mecanismo se muestra en la Figura 1.23



Figura 1.23 Mecanismo de estabilización de los antioxidantes primarios El mecanismo de los antioxidantes secundarios, consiste en descomponer los hidroperóxidos en productos térmicamente estables, dentro de los antioxidantes secundarios uno de los mas usados son los compuestos de fósforo trivalente, cuya reacción general se muestra en la Figura 1.24

$(RO)_3 - P + ROOH \longrightarrow (RO)_3 - P = O + ROH$

Figura 1.24 Mecanismo de estabilización de los antioxidantes secundarios (fósforo trivalente)

1.8.2.2 Mecanismo de estabilización de los absorbedores UV (UVAs)^{/14}

El mecanismo de los UVAS se muestra en la Figura 1.23, y consiste como ya se mencionó convierten la energía absorbida de la luz UV en calor, mediante un mecanismo denominado; tauterismo ceto- enol, este calor puede ser disipado a través del sustrato





Debido a su mecanismo de acción estos estabilizadores pueden permanecer activos durante la vida del producto, sin embargo su eficiencia esta delimitada por la Ley de Beer², esto es los artículos con espesores mas delgados se ven mas favorecidos con respecto a aquellos artículos similares con mayor espesor, a mayores concentraciones del absorbedor se obtienen protecciones más efectivas

1.8.2.3 Mecanismo de estabilización de las Aminas Impedidas (Halls)^[14]

En la Figura 1.24, se observa que el grupo amina, al ser oxidado, forma un radical nitro el cual va a ser la especie activa en el proceso de estabilización, ya que al interactuar con un radical (pudiendo ser este del grupo adjunto de la amina o bien de un radical del polímero), se forma una alcoxiamina, la cual reacciona con los productos formados de la oxidación del polímero (peróxidos) formando compuestos estables (aldehidos y alcoholes) y regenerándose el radical nitroxy.

Los radicales nitroxyl son regenerados continuamente en el proceso, "una simple amina impedida puede terminar múltiples cadenas en oxidación ^[15].



Figura 1.26 Mecanismo de estabilización de los HALLS, CIBA^[14]

 $^{^{2}}$ A = ebc; donde la absorbancia es igual al coeficiente de extinción e, multiplicado por el espesos de la muestra b y la concentración

Si la amina impedida se encuentra en un medio acido, como se ve en la Figura 1.24, es probable que esto ocasione que la reacción de estabilización no se lleve a cabo, ya que el grupo amino encargado de llevar a cabo la estabilización atrapa un ión hidrógeno (es decir, se forma una amina acidificada) lo cual impide el proceso de oxidación, necesario para iniciar el ciclo de oxidación.

1.8.2.4 Mecanismo de estabilización de las desactivadotes de metales

Como se mencionó en la sección 1.5, en los polímeros se encuentran frecuentemente iones metálico (impurezas) los cuales promueven su degradación a través de un mecanismo, en este caso se muestra el propuesto por Sandrine ^[29] en la Figura 1.11. Los iones mas activos son los de Fe, Co, Ni, Mn, Ti, V, Cu los cuales además de ser catalizadores de la degradación reducen la actividad de los antioxidantes ^[97]

El mecanismo de la estabilización proporcionada por los desactivadotes de metales, consiste en inhibir la actividad de los iones metálicos, a través de la formación de complejos denominados quelatos, los cuales tienen la capacidad de coordinar al metal e inactivarlo como se muestra en la Figura 1.26



Figura 1.27 Mecanismo de estabilización de los desactivadores de metales

• ---

1.8.3 Sinergismo

Generalmente se estila emplear para la estabilización de los polímeros combinaciones sinergísticas, para obtener mejor resultados en la estabilización, las combinaciones mas empleadas son las siguientes:

.

Hals + Hals

- Hals + UVAs
- Hals + Fenoles impedidos
- Hals + UVA + Fenoles impedidos

La selección depende de los factores mencionados en la sección previa, así como el tipo de protección (largo plazo de protección o durante el procesamiento de las resinas), así como de la aplicación final del producto.

- Hals + Hals

Esta combinación ha sido de las que recientemente han surgido patentes, a pesar de que el mecanismo sinergistico de mezclas de Hals no ha sido bien entendido aún.^[15]

- Hals + UVA ^[12, 15]

De acuerdo al mecanismo de estabilización proporcionado por el UVA, su función principal es la de filtrar las longitudes de ondas nocivas del espectro de luz y prevenir las reacciones foto – químicas, siendo la degradación en la superficie la primera en ocurrir y posteriormente en el substrato ^[20]

Debido a que la eficiencia del UVA esta relacionado con la cantidad de aditivo y el espesor de la superficie a estabilizar, el estabilizador UVA limita su eficiencia a una profundidad determinada ^[15]

Sin embargo no siempre se logra este sinergismo, de acuerdo a las referencias reportadas por Haishun Jia y otros ^[35], el Tinuvin 770 presento mejores resultados que la combinación del UVA 51 y UVA 327 en el polipropileno, en otro estudio con el Tinuvin 770 al pretender tener una combinación sinergística con el UVA 327 no se logró obtener este efecto.

- Hals + Fenoles Impedidos

Los benzoatos son algunos fenoles impedidos de bajo peso molecular, sin embargo tienen una estabilidad UV limitada ^[15]

1.8.4 Factores que controlan el desempeño de un estabilizador

Dentro de los factores que influyen sobre el desempeño de la estabilización, se encuentran:

- El peso molecular de los estabilizadores

- La difusión y compatibilidad con la matriz polimérica

- La facilidad de oxidación del radical nitroxyl^[15]

Otro factor importante para el buen desempeño de un estabilizador, es en el criterio adecuado de selección del estabilizador, en el que se deben de considerar los siguientes factores:

La basicidad del estabilizador y si tendrá interacciones con los ácidos.

Ya que las interacciones tiosinergísticas, con los retardantes a la flama, y con los agroquímicos son bien conocidos ^[15].

- Si se trata de una aplicación en la industria alimenticia, este aditivo debe estar aprobado por la FDA.

Dentro de las aplicaciones de los estabilizadores UV, se encuentran su uso en invernaderos, en la cual dependiendo del cultivo que se desee proteger será importante la selección del sistema estabilizador. Ya que algunos compuestos como el azufre y los halogenados aplicados en los pesticidas forman residuos de ácidos, y estos ácidos desactivan los grupos activos de los Hals, por lo que inhiben la formación de los radicales activos "scavengers"

1.9 FOTO- ESTABILIZACIÓN DE POLIOLEFINAS CON ESTABILIZADORES UV

Numerosos estudios se han llevado a cabo en el estudio de la estabilización de polímeros, Sauvarop y otros ^[18] en 1991 en Tailandia realizaron uno de los estudios precursores en ese país del uso de plásticos con aplicaciones en la agricultura, usando como estabilizadores Chimassorb 944 (Hals), tinuvin 622 (Hals) y Tinuvin 622 (benzotriazol), así como el antioxidante Irganox 1076 en la estabilización de Polietileno de baja densidad, en donde la

33

película de espesor de 50 µm estabilizadas con Chimassorb (.2%) proporciono la mejor estabilización, ya que las películas estabilizadas tuvieron una durabilidad de 6 veces mayor que las películas sin estabilizar al ser evaluadas en cámaras de Q- UV panel con lámparas de 340nm con ciclos de 4 horas de luz a 60 °C y 4 horas de condensación a 50 °C

En el 2006, Al- Samhan ^[19] y otros reportaron el estudio de la estabilización del LLDPE con diferentes formulaciones, usando tres estabilizadores: Tinuvin 494 FB, Tinuvin NOR 371 Y CHIMASSORB 81, los masterbatchs fueron preparados al 20%, llevándose a cabo pruebas de intemperismo acelerado en cámaras QUV panel con ciclos de 8 horas de luz a 60 °C y 4 horas de condensación a 50 °C

J.V. Gulmine y otros ^[8] realizaron un estudio de envejecimiento con diferentes tipos de Polietileno (LDPE, LLDPE y HDPE), estabilizados con dos tipos diferentes de desactivadotes de metales, además de ser evaluados en dos equipos de envejecimiento artificial WOM (Lámpara de Xenón de 340 nm, 102 min. de luz a 63 °C y una humedad relativa de 60%/ 18 min. de esperado de agua a 50 °C y una humedad relativa de 80%; ASTM G26/95A) y en una Q-UV (lámpara UVB de 313 nm, 8 horas de luz a 60 °C/4 horas de espreado de agua a 50 °C, ASTM G53 -96), en donde los resultados mostraron que las muestras evaluadas en la cámara Q-UV presentaron un mayor entrecruzamiento de cadenas, esto es atribuido a que la energía de las longitudes de la cámara es mayor a las emitidas por el WOM, siendo el HDPE el que presento mayor estabilidad y el LDPE el que presento la menor estabilidad al envejecimiento acelerado en ambas cámaras.

Por otra parte, en estudios por S.M. Al-Salem ^{[36].} en el cual se realizo estudios de intemperismo acelerado con los aditivos: Tinuvin 494 FB, Tinuvin NOR 371 y Chimasorb 81, formando todos ellos parte de una formulación, se comparo con otras dos formulaciones; una de ellas incorporando el uso del Irgastab (absorbedor de luz) y la otra mezclando la primera formulación con el Irgastab, obteniendo un mejor desempeño la primera formulación.

34

1.10 FOTO- ESTABILIZACIÓN DE NANOCOMPUESTOS CON ESTABILIZADORES UV

La incorporación de las arcillas dentro de matrices poliméricas como se mencionó anteriormente forma nanocompuestos, los cuales tienen numerosas aplicaciones, con ventajas con respecto a sus matrices puras, sin embargo, en el caso de los nanocompuestos formados con arcillas estos tienen el inconveniente de que las organo arcillas ocasionen una disminución en el tiempo de inducción a la oxidación del polímero ^[9, 27, 29]

Esta disminución en el tiempo de inducción a la oxidación del polímero en los nanocompuestos al ser comparado con los polímeros puros, se ha fundamentado en diversas hipótesis sobre las interacciones de las organo – arcillas:

- a) Adsorción de los aditivos dentro de la arcilla (alguna migración del polar antioxidante dentro de la arcilla (mayor efecto en silicatos sin modificar)^[27, 29]
- b) El efecto catalítico de las impurezas de hierro de la montmorillonita modificada ^[9, 27, 29]
- c) La degradación de los cationes alquil amonio^[9, 27 29], origina sitios ácidos ^[27]

Sandrine y otros ^[29] realizaron estudios sobre la foto-oxidación y foto – estabilización de películas sopladas de LLDPE, con espesores entre 97 µm y 105 µm y usaron tres estabilizadores UV. (UVAS del tipo fenólico y del tipo benzotriazol), un estabilizador de luz (THT 6460) con concentraciones en el polímero del 0.3% cada uno, y un desactivador de metales (0.2%) ,estas películas fueron evaluadas en un equipo SEPAP³ con lámparas de mercurio, con longitudes de onda de 300 nm, a una temperatura de 60 °C , y se tomaron como parámetros las propiedades físicas como la elongación a la ruptura y la resistencia a la tensión, como resultado se obtuvo que el nanocompuesto formulado solamente con el desactivador es el que proporcionó una mejor estabilidad

³ **SEPAP** Este es un equipo de envejecimiento diseñado en los setentas por la Universiad de Clermont – Ferrand (Francia) y actualemente es producido y comercializado por ATLAS MT⁽³³⁾

HIPÓTESIS:

Teniendo como base la información reportada en la literatura, de que las nanoarcillas promueven la foto degradación por radiación UV de las poliolefinas en diferente grado, se plantea como hipótesis de esta tesis, que el uso de un adecuado sistema estabilizador podrá compensar el efecto degradativo de la arcilla en las propiedades térmicas y físico mecánicas. Además se esperaría determinar el efecto del grado de dispersión sobre el comportamiento a la degradación UV.

•---

OBJETIVO:

Estudiar la influencia de la incorporación de nanopartículas inorgánicas con diferentes tipos de surfactantes en cuanto a polaridad y número de cadenas largas sobre la estabilidad a la radiación UV en películas plásticas de polietileno así como evaluar el efecto de diferentes tipos de estabilizadores sobre la foto-degradación de estas películas.

OBJETIVOS PARTICULARES:

- Estudiar el efecto del uso de nanoarcillas con diferentes tipos de surfactante sobre la estabilidad térmica y resistencia a la radiación UV.
- Establecer el efecto de las características de las nanopartículas y su grado de dispersión sobre las propiedades físico mecánicas de las películas nano-estructuradas.
- Determinar el efecto del uso de diferentes tipos de aditivos estabilizadores UV sobre la estabilización a la radiación UV de las películas nano-estructuradas, además de las interacciones entre estas partículas y los diferentes aditivos estabilizadores.

CAPITULO II DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 MATERIALES

El presente capítulo presenta la parte experimental, la cual incluye. la descripción de los materiales empleados en la obtención de los nanocompuestos, los procesos de transformación implícitos y así como las técnicas de caracterización usadas. Los materiales utilizados se presentan en las Tablas 2.1, Tabla 2.2 y Tabla 2.3

El peso molecular de las resinas fue determinado por cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) por los métodos de viscosimetría e índice de refracción en trabajos del equipo de trabajo previos ^[61,64], los índices de fluidez de las distintas resinas se obtuvieron mediante el uso del plastómetro. Las arcillas empleadas fueron montmorillonitas modificadas con sales cuaternarias de amonio. El espaciamiento interplaca de las arcillas se determinó mediante difracción de rayos X de ángulo amplio (WAXD). El contenido de acetato de vinilo en el EVA, así como el contenido de anhídrido maleico es el reportado por el proveedor.

Resina	% VA (% w)	Grado Injerto ^a AM (% w)	MFI (g/10 min.)	Tm (°C)	Densidad (g/cc)	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	1 P
ELVAX 470	18		0.7	89	0.941	26.681	100,030	3.7
ELVAX 460	18		2.5	87	0.941	24,067	100,643	4.2
ELVAX 3174	18		8	86	().94()	20,422	101,181	4.9
LDPE 22004			0.42	110.7	0.921	25.766	197,034	7.64
Fusabond ^b EMB226DE (LLDPE-g-MA)		0.9	1.5	119.2	0.93	18,239	78.201	4.28

Tabla 2.1. Propiedades Fisicoquímicas de las Resinas

^a De acuerdo a lo reportado por el proveedor (DuPont Canadá)

^b Fusabond, amablemente donado por DuPont

Características	Cloisite 20A	Nanomer 128E	Cloisite 30B
Compañía	Southern Clay	Nanocor	Southern Clay
Modificante Orgánico	Sales de amonio	Sales de amonio	Sales de amonio
Concentració n del Modificante (% peso)	38.70	32.90	32.58
Espaciamient o Interplaca (d ₀₀₁) (Å)	24.45	24.17	18.40
Contenido de Fierro ^a (% en peso)	0.25	0.17	0.48
Estructura	CH3 H3C	CH3 H3CNT Nanomer I 28E CH3 Octadecyl trimethyl amine	CH2CH2OH H3CN- T Cloisite 30B CH2CH2OH N,methyl, talow bis-2-hydroxietyl, ammonia chloride

Tabla 2.2. Propiedade	s Fisicoquímicas	de la	as Arcillas.
-----------------------	------------------	-------	--------------

Tabla 2.3 Composición de los estabilizadores UV.

_	Masterbatch	Material	Tipo de estabilizador	Composición	
MASTEDDATCH		Irgatec NC 66 ^b Sistema diseñado para estab		bilidad de nanocompuestos, mezclas de ntioxidantes fenólicos)	
	MASTERBATCH A	Tinuvin 494 AR	Amina impedida (HALS)	Mezcla de Chimassorb 119 y coaditivos	
MASTERBATCH B		Tinuvin NOR 371	Amina impedida (HALS)	Derivado de triazina	
	MASTERBATCH B	Irganox MD 1024 ^f	Desactivador de metales	Antioxidante fenólico primario C ₃₄ H ₅₂ N ₂ 0 ₄	
	Chimassorb 81	Absorbedor de luz UV. (UVA)	Benzofenona		

- .

ELVAX: Nombre comercial del EVA (Proveedor Dupont)

 ^a Calculado por absorción atómica
 ^b Irgatec NC 66, Irganox MD 1024 amablemente donados por CIBA a través de su distribuidor DIQUISA

2.2. METODOLOGÍA DE PREPARACIÓN.

A continuación se muestra en la Figura 2.1 un diagrama de la metodología de preparación de las mezclas, así como su caracterización y procesamiento.



Figura 2.1 Diagrama de la Metodología de la preparación y de los nanocompuestos y blancos

2.3 OBTENCIÓN DE LOS NANOCOMPUESTOS

Acondicionamiento del material

Debido al carácter higroscópico del EVA, la resina se seco antes de ser alimentada al extrusor por 12 horas., en un intervalo de temperaturas de 50-55C dependiendo del porcentaje de Vinil Acetato contenido y del índice de fluidez

Las arcillas se secaron 12 horas a una temperatura de 70C, ambos procedimientos de secado se llevaron en una estufa, las arcillas una vez secas se mantuvieron en un desecador hasta el momento de ser procesadas.

2.3.1. Extrusor Doble husillo

La elaboración de los nanocompuestos se llevo a cabo en estado fundido en un extrusor corotatorio doble husillo marca Werner and Pfleiderer modelo ZSK-30, el cual se muestra en la Figura 2.2



Figura 2.2. Extrusor doble husillo Werner and Pfleiderer modelo ZSK-30

De acuerdo a investigaciones previas ^[83] la utilización de extrusor doble husillo co-rotatorio o contrarotatorio, con conFiguración de corte intermedio permite obtener nanocompuestos con un mayor grado de intercalación, para ello se utilizó un diseño de corte intermedio cuya conFiguración es acuerdo a la experiencia previa de mezclado en CIQA ^[83] y lo reportado en la literatura y la cual se muestra en la Figura 2.3



Figura 2.3 .ConFiguración de los elementos de mezclado del Extrusor doble husillo corotatorio Werner and Pfleiderer, para el sistema PE/EVA/Nanoarcilla/Masterbacth

Por otra parte y de acuerdo a lo reportado por Yang^[1] el orden de la incorporación de la arcilla en la elaboración del nanocompuesto va a permitir obtener una mejor exfoliación al ser procesada de manera simultánea con la resina de EVA, por lo que se proceso de esta forma: la arcilla con el EVA, y posteriormente esta mezcla nuevamente se extruyo junto con el polietileno de baja densidad.

En la Tabla 2.4 se muestran las condiciones del extrusor Werner and Pfleiderer modelo ZSK-30, para la elaboración de las mezclas.

Mezcla		Velocidad del husillo			
	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	(rpm)
EVA/fusabond/Nanoarcilla	150	150	150	150	100
EVA/fusabond/nanoarcilla/ LDPE	180	180	180	180	100
Masterbatch A Y B ^a	180	180	180	180	100
EVA/fusabond / nanoarcilla Masterbatch	180	180	180	180	100

Tabla 2.4 Variables en el extrusor doble – husillo

2.3.2 Peletizador

Las mezclas después de salir del extrusor en forma de dos filamentos (debido a la forma del dado del extrusor), se hacen pasar a través de un baño de enfriamiento y posteriormente son secados y cortados en un peletizador marca Accrapak, modelo 750-3L, el cual fue operado a

^a Masterbatch A: LDPE y Sistema estabilizador A

Masterbatch B: LDPE y Sistema estabilizador B

una velocidad del 25% de la potencia del equipo, para dar un tamaño de granulo uniforme, el pelletizador se muestra en la Figura 2.4



Figura 2.4. Pelletizador Acrapak, modelo 750-3

2.4 ELABORACIÓN DE PELÍCULA SOPLADA

Se pretende que la fabricación de esta película pueda tener aplicación en el área de películas agrícolas, por lo cual se llevo a cabo la fabricación de película soplada, la cual consiste en un proceso de extrusión- soplado, en el cual la película va a presentar la característica de estar orientada en forma biaxial y sus propiedades de flexión, esfuerzo al rompimiento, propiedades ópticas dependen drásticamente de la orientación de las moléculas, por lo cual va a presentar mejores propiedades en la dirección transversal a la máquina.

En este proceso, como se muestra en la Figura 2.5, la resina en forma de pellets pasa a través del extrusor que se encuentra acoplado a un dado, en el cual es alimentado en su centro con aire ,por lo que al pasar la resina fundida a través del dado va a formar una burbuja (o tubo de paredes delgadas) y mediante la alimentación de aire se va a ir incrementando su diámetro, como se muestra en la Figura 3.5, la cual pasa a través de rodillos que giran a una velocidad determinada, denominada velocidad de estirado, que junto con la alimentación del aire controlan el espesor de la burbuja, que al pasar por los rodillos y ser aplanada, forma la película plástica.



Figura 2.5. Extrución soplo Killion Extruders, Inc. Serie 15831

El perfil de temperaturas, así como las condiciones de procesado de la película soplada, se muestran en la Tabla 2.5 y en la Tabla 2.6, respectivamente, las cuales fueron determinadas en estudios previos

Tabla 2.5 Perfil de temperaturas en el extrusor mono husillo acoplado al proceso de soplado

Temperatura (°C)	D2	DI	Zona 4	Zona 3	Zona 2	Zona I
	220	220	210	195	180	155

 Tabla 2.6 Condiciones de procesado en el extrusor mono husillo acoplado al proceso de soplado

Variable	Valor		
Temperatura de fundido (° C)	220		
Velocidad del monohusillo (rpm)	85.2		
Relación L/D del extrusor	24		
Diámetro del dado (mm)	31.75		
Relación de soplado	2		
Velocidad de estirado m/min.	1.4		

2.5 COMPOSICIONES DE MEZCLADO

Se realizo un estudio preliminar donde se formularon una serie de mezclas. La finalidad de este estudio fue determinar la velocidad de extrusión que proporcione una mejor exfoliación e intercalación de la arcilla en la matriz de LDPE/EVA.

En este estudio preliminar la relación LDPE /EVA se mantuvo constante en todas las formulaciones (75/25). Se utilizo un EVA con contenido de acetato de vinilo de 28% en peso y MFI de 3 g/10 min. Las cantidades de nanoarcilla y de compatibilizante se mantuvieron constantes.

Una vez realizado el estudio de la determinación de la velocidad de extrusión, la siguiente serie de pruebas, las cuales se muestran en la Tabla 2.7, se realizó con la finalidad de seleccionar la relación LDPE- EVA es decir la matriz polimérica que presentara mejores propiedades ópticas, nuevamente se mantuvieron constantes el contenido de arcilla (5%) y del compatibilizante (8%)

with a matrix pointeriores de mezera para determinación de la matriz pointerior	Tabla 2.7	Composiciones de mezcla	para determinación c	le la i	matriz polimérica
---	-----------	-------------------------	----------------------	---------	-------------------

Mezcla	EVA (% w/w)	Arcilla (%w/w)	Fusabond (%w/w)	LDPE (% w/w)
LDPE/(EVA/C20A)	20	5%	8%	80
LDPE/(EVA/C20A)	25	5%	8%	75
LDPE/(EVA/C20A)	30	5%	8%	70

El siguiente cuadro de formulaciones se llevó a cabo para estudiar el efecto del compatibilizante en la exfoliación - intercalación de los nanocompuestos, con la relación LDPE – EVA de 75/25, con las siguientes composiciones presentadas en la Tabla 2.8

Tabla	2.8	Com	posicio	ies de	e mezcla	para	determina	ación d	e la	eficiend	cia del	compatibilizante
					, ,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	para		actori u	·			companionizance

Mezcla	EVA (% w/w)	Arcilla (%w/w)	Fusabond (%w/w)	LDPE (% w/w)
LDPE/(EVA/C20A/Fusabond)	25	5	8%	75
LDPE/EVA/C20A	25	5		
LDPE/EVA/C30B/Fusabond	25	5	8%	75
LDPE/EVA/C30B	25	5		
LDPE/EVA/i28E/Fusabond	25	5	8%	75
LDPE/EVA/i28E	25	5		

La siguiente serie de formulaciones, se llevó a cabo con la finalidad de seleccionar el porcentaje de arcilla a ser utilizado, manteniendo el mismo contenido de compatibilizante (8%), así como la relación LDPE/EVA de 75/25, como se muestra en la Tabla 2.9:

Tabla 2.9 Composiciones de mezcla para determinación el contenido de arcilla

Mezcla	Arcilla (%w/w)	Fusabond (%w/w)
LDPE/(EVA/C20A/Fusabond)	5	8
LDPE/(EVA/C20A/Fusabond)	10 .	8
LDPE/(EVA/i28E/Fusabond)	5	8
LDPE/(EVA/i28E/Fusabond)	10	8

La siguiente serie de experimentos previa a la final, se realizó con diferentes EVAs y polietilenos de baja densidad, manteniendo constante la relación LDPE/EVA del 75/25 con la finalidad de obtener la mezcla que permitiera un mejor procesado, las resinas y composiciones se muestran en la Tabla 2.10

Tabla 2.10 Composiciones de mezcla para determinación de las condiciones óptimas deprocesado de película soplada

Mezcla	Arcilla (%w/w)	Fusabond (%w/w)
LDPE NA983085/(EVA 460 /C20A)	5	8
LDPE NA983085/(EVA 470 /C20A)	5	8
LDPE NA983085/(EVA 3174 /C20A)	5	8
LDPE 22004/(EVA 3174 /C20A)	5	8
LDPE 22004/(EVA 3174 /C20A)	5	4

Antes de elaborar los nanocompuestos finales se extruyó el Master Bach A y el Masterbatch B, cuyas composiciones se muestran en la Tabla 2.11

Masterbatch (10%)	Material	Composición (% w/w)
Mastetbach A:	Irgatec NC 66	0.5
	Tinuvin 494 AR	1.0
Masterbatch B:	Tinuvin NOR 371	0.5
	Irganox MD 1024	0.15
	Chimassorb 81	0.35

Tabla 2.11 Composiciones de los masterbatch

Las mezclas finales se muestran en la Tabla 2.12, las cuales mantienen la relación LDPE/EVA de 75/25.

Tabla 2.12 Composiciones finales de las mezclas y blancos.

Mezcla o polímero	Fusabond (%w/w)	Arcilla (%w/w)	Aditivos (%w/w)
LDPE	0	0	0
Sistema PEVA	0	0	0
Sistema 0.1	4	0	0
Sistema 1.1 (C20A):	4	5	0
Sistema 1.2 (N I28E)	4	5	0
Sistema 2.1	0	0	1
Sistema 2.2:	0	0	1
Sistema 3.1.1 (C20 A)	4	5	1
Sistema 3.1.2 (C20A)	4	5	1
Sistema 3.2.1 (NI28E)	4	5	1
Sistema 3.2.1 (NI28E)	4	5	1

2.6 PREPARACIÓN DE MUESTRAS PARA LA CARACTERIZACIÓN.

2.6.1 Placas por moldeo por compresión

Se obtuvieron placas con un espesor de 2 mm., mediante un moldeo por compresión, el cual se llevo a cabo en dos prensas PHI modelo 0230H – X4A, de la serie 90-0-013, una de las

cuales se muestra en la Figura 2.6 La resina extruida en forma de pellets fue colocada entre dos placas, las cuales se colocaron en la prensa de calentamiento a una temperatura de 210 ° C y sin ninguna presión durante la fusión de la resina, posteriormente se aplico una presión de 20 Ton/m² durante 4 minutos, finalmente se colocó la resina en la prensa de enfriamiento a la misma presión de 20 Ton/m² hasta alcanzar la temperatura ambiente.



Figura 2.6 Prensas PHI modelo 0230H - X4A, de la serie 90-0-013

2.6.2 Preparación de cortes Ultra-delgados.

Con la finalidad de observar el grado de dispersión de los nanocompuestos (dispersión – intercalación) se prepararon cortes ultradelgados, para ser evaluados mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido en la modalidad de transmisión (STEM)

Para ello, las muestras se obtuvieron de las placas formadas por compresión, las cuales se colocaron en un dispositivo del ultramicrotomo y se moldearon en forma de pirámides,

Posteriormente se llevaron a cabo los cortes con espesores de 70 nm, en ambiente de nitrógeno a una temperatura de -90C, para ello se utilizo un equipo de ultramicrotomo criogénico marca Leica modelo EMFCS, una cuchilla con punta de diamante, un controlador antiestático Diatomic Static Line II y nitrógeno líquido, como se observa en la Figura 2.7 Las rejillas utilizadas para su recolección fueron rejillas de cobre con malla 300. Finalmente los cortes

fueron observadas en un microscopio de barrido de emisión de campo modelo JEOL JSM-7401F.



Figura 2.7. Equipo de ultramicrotomo criogênico marca Leica modelo EMFCS

2.6.3 Probetas para pruebas de Envejecimiento Acelerado

Los requerimientos dimensionales de las probetas fueron de acuerdo a la norma ASTM D882-9.

El ancho de las películas de acuerdo a la norma establece los siguientes intervalos: no menor a los 5.00 mm (0.20 in) y no mayor a los 25.4 nm (1.00 in.), por otra parte establece una relación de ancho – espesor de al menos 8, por lo cual las dimensiones usadas en este trabajo fueron:

Espesor: 0.0055 in \pm 5%

Ancho: 0.4000 in ± 5%

2.7 CARACTERIZACIÓN ÓPTICA

2.7.1 Haze, claridad y Transmitancia

La opacidad (Haze), la claridad y a transmitancia son propiedades ópticas que generalmente son evaluadas para películas plásticas, la evaluación de estas propiedades se realizó en base a la norma ASTM D 1003 -00, con un equipo denominado Haze Garde Plus, el cual se muestra en la Figura 3.8 y el cual realiza estas tres mediciones de manera simultanea.



Figura 2.8. Equipo Haze Garde Plus

2.8 PROPIEDADES REOLÓGICAS

2.8.1 Índice de fluidez (MFI)

El índice de fluidez es una de las propiedades tomadas como referencia en la industria para determinar parcialmente la fluidez de una resina a determinadas condiciones, y se determina en base a la cantidad de material (en gramos) por cada 10 minutos que pasa a través de un dado.

De acuerdo a la norma, bajo la cual se llevo a cabo esta caracterización, la ASTM 1238, este método cubre la medición de la velocidad de extrusión de resinas fundidas a través de un dado de una longitud y diámetro específicos bajo condiciones prescritas de temperatura y carga.



Figura 2.9 Plastómetro Dynisco Modelo D4002

Para la determinación del MFI de los materiales extruidos, se utilizó un medidor de índice de Fluidez (Plastómetro) Dynisco modelo 4002, el cual se muestra en la Figura 2.9, con un dado de orificio circular de Diámetro, D = 2.1 mm y longitud L= 8 mm, con los siguientes parámetros:

Temperatura de fusión: 190 C,

Tiempo de precalentamiento: 240 s

Carga: 2.160 g.

N. cortes: cinco

Tiempo de corte: 90 s

2.8.2 Reometría capilar

La caracterización reológica de los nanocompuestos, así como de los blancos fue evaluada en un reómetro capilar, el cual se muestra en la Figura 2.10 esta caracterización se llevó a cabo en base a lo estipulado en la norma ASTM D 3935k.

El dado utilizado tiene como dimensiones: longitud del dado capilar: 51.0032 mm, y diámetro de 1.2776 mm y una relación L/D igual a 39.9204. La temperatura utilizada fue de 190° C. La celda fue de 3000 Kg. Las velocidades del pistón fueron 0.5, 1, 2, 5, 10, 20, 50, 100 y 200 mm/min.



Figura 2.10 Reómetro capilar

2.9 CARACTERIZACIONES FISICOQUÍMICAS

2.9.1 Difracción de Rayos - X (WAXD)

La difracción de Rayos X que fue desarrollada en 1912, y esta gobernada por la Ley de Bragg: 2d sen $\Box = n\lambda$, donde λ , corresponde a la longitud de onda, n es un número entero, que representa el orden de reflexión, d el espacio interplanar y \Box el ángulo de difracción.

En la técnica de Rayos X por difracción, un campo de rayos x, con longitud de onda, $\lambda \sim 0.5$ - 2Å, se incide sobre una muestra y es difractado por las fases cristalinas en el espécimen de acuerdo a la ley de Bragg.^[2]

El equipo utilizado para la obtención de los patrones de difracción de los nanocompuestos fue un difractómetro de Rayos X SIMENS modelo D – 5000, el cual ge muestra en la Figura 2.11 con un generador de radiación de CuK α con filtro de Ni, compuesto básicamente de una fuente de rayos X, un cristal monocromador, colimadores de rejilla y un conotador de radiación (goniómetro) y un detector.



Figura 2.11 Difractómetro de Rayos X SIMENS modelo D - 5000

Se corrieron las muestras en dos tipos de intervalos, un intervalo de 2 a 10 ° para la determinación del grado de dispersión de la arcilla (exfoliación – intercalación) El otro intervalo fue para medir los cambios de cristalinidad en la matriz polimérica con respecto al tiempo de envejecimiento., siendo el intervalo medido de 2 a 35 °. Los difractograma se corrieron en 2 □ con una intensidad de 25 mÅ y un voltaje de 35 kV.

2.9.2 Microscopía electrónica de barrido con modalidad de Transmitancia (STEM)

En la caracterización de los nanocompuestos una de las técnicas complementarias a los rayos X que permite corroborar la exfoliación - intercalación o bien la formación de tactoides es la microscopia Electrónica de Barrido con Modo de transmitancia (STEM).

Esta caracterización se llevo en un Microscopio Electrónico de Barrido de Inición de Campo Jeol, ISM, 7401, el cual se muestra en la Figura 2.12



Figura 2-12 Microscopio Electrónico de Barrido de Inición de Campo Jeol, ISM, 7401

2.9.3 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

Esta técnica es muy sensitiva a la estructura molecular, ya que los movimientos vibracionales y rotacionales de los enlaces químicos constituyentes de la materia tienen frecuencias en la región infrarroja media (200- 4000 cm⁻¹) y cercana (4000 - 12800 cm⁻¹).

Los picos en el espectro de IR representan la excitación de los modos vibracionales de las moléculas en la muestra y por lo tanto se encuentran asociadas con los diversos enlaces químicos y grupos funcionales presentes en las moléculas.

Por lo que el espectro infrarrojo como es bien sabido es una propiedad física de la muestra a ser analizada y comúnmente se le refiere como una "huella digital"



Figura 2.13 Espectrofotómetro Magna IR Nicolet 550

Los análisis llevados a cabo se realizaron en un espectrofotómetro Magna IR Nicolet 550, el cual se muestra en la Figura 2.13, con una resolución de 4 cm-1 y con 30 barridos. En el caso de las arcillas, se formaron pastillas de las arcillas mezcladas con KBr y en el caso de la evaluación de las resinas, su evaluación fue en películas.

La técnica fue utilizada para la identificación de los grupos funcionales presentes en los materiales de referencia, en las nanoarcillas comprobar la presencia del modificante orgánico y para la cuantificación de grupos carbonilo y de los acetatos de vinilo formados por la fotoxidación de los compuestos expuestos a la radiación UVB, se empleo la técnica de ATR para medir la degradación superficial de las películas, ya que esta técnica elimina la variación en las mediciones debidas al espesor de la muestra..

2.9.4 Análisis Termogravimétrico (TGA)

El análisis Termo gravimétrico es una técnica que permite medir la velocidad de cambio de masa en función de la temperatura de una muestra.

Hay dos modalidades de hacer estas mediciones: isotérmica o dinámica. En el primer caso, la muestra se mantiene a una temperatura y se varía el tiempo y la atmósfera de prueba (Ni, Aire). En la segunda modalidad se lleva a cabo realizando incrementos de temperatura y se varía la velocidad de calentamiento o el perfil de incremento; así mismo es posible cambiar la atmósfera.


Figura 2.14 TGA TA Instruments Mod Q 500

En el presente trabajo se llevo a cabo una medición isotérmica, para evaluar los cambios durante la descomposición térmica de los nanocompuestos y determinar así su estabilidad térmica, esta medición se llevo a cabo en el equipo TGA TA Instruments Modelo Q 500, el cual se muestra en la Figura 2.14, se utilizo una muestra de 15 a 20 mg, a un calentamiento de 10 °C/min. bajo flujo de 50 ml/min. de $N_{2(g)}$ desde temperatura ambiente hasta de 600 °C en atmósfera inerte, seguido de un calentamiento de 600 a 800 °C bajo atmósfera de oxígeno para completar la combustión de residuos. Un equipo típico de TGA consiste, fundamentalmente, de un horno programable y una balanza para medir el cambio en la masa, en función del tiempo y la temperatura.

2.9.5 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Para la determinación de las transiciones térmicas, de fusión y cristalización, de las resinas, así como de los nanocompuestos, se hizo uso de la técnica de calorimetría diferencial de barrido, la cual se llevó a cabo en un calorímetro TA Instruments MDSC 2910 de TA Instruments, el cual se muestra en la Figura 2.15, en el cual se introdujeron aproximadamente de 5 a 10 mg de la muestra en una cápsula de Aluminio (Al), sellada bajo presión. Se uso Indio como estándar de la temperatura y del flujo de calor. El rango temperaturas -20 a 220 °C.



Figura 2.15 Calorímetro TA Instruments MDSC 2910

Las condiciones de temperatura fueron: velocidad de calentamiento 10 °C/min. Y la velocidad de enfriamiento: 10 °C/min. con una alimentación de 50 ml/min. de N_2 esto para la caracterización de las resinas, para la medición del tiempo de oxidación, la prueba se realizó primero en atmosfera de nitrógeno con un calentamiento súbdito de temperatura ambiente a 200 C, q es la isoterma q se fijo en esta prueba, se estabilizó 3 minutos y se cambió a una atmosfera de oxigeno puro, la isoterma se mantuvo a 200 C en función del tiempo, hasta alcanzar la oxidación de la muestra.

2.10 CARACTERIZACIÓN FISICOMECÁNICA

Con el propósito de definir el comportamiento físico-mecánico de las nanocompuestos y compararlos con sus blancos se hicieron pruebas de elongación a la ruptura y de manera indirecta modulo secante, las cuales se llevaron a cabo en una Máquina Universal de acuerdo a la norma ASTM D-882 con las probetas definidas anteriormente.

2.10.1 Elongación a la ruptura

Uno de los criterios más ampliamente usados para la determinación de la vida útil de una película sometida a envejecimiento es la medición de la elongación a la ruptura con respecto a

su elongación original, si el porcentaje de elongación de la película a evaluar es igual o inferior al 50% de la elongación de la película original. Se considera que la película evaluada ha perdido sus propiedades mecánicas óptimas de vida útil, por lo que se considera que su vida útil ha caducado ^[33]. Las pruebas se llevaron en una máquina Universal Tinus Olsen, la cual se muestra en la Figura 2.16



Figura 2.16 Máquina Universal Tinus Olsen

La velocidad de desplazamiento de las mordazas fue 20 in/min. (500mm/min.), con una separación de mordazas de 2.0 in (50 mm.)

2.11 PRUEBAS DE ENVEJECIMIENTO ACELERADO.

El comportamiento al envejecimiento de los nanocompuestos y de los blancos fue evaluado mediante la norma ASTM D 4329- 9. con el uso de las lámparas de radiación UVB con una longitud de onda de 313 nm. Para esta prueba se utilizo una cámara Q-UV panel, la cual se muestra en la Figura 2.17.



Figura 2.17 Cámara de Q-UV panel

De acuerdo a la norma ASTM D 4329- 9, los especimenes se colocaron en las monturas de cara a las lámparas fluorescentes, y se programaron bajo el ciclo A, el cual consiste en 8 horas de radiación UV a 60 °C seguidas de 4 horas de condensación a 50 °C, Para minimizar cualquier efecto de la temperatura o de la variación UV, se siguió la recomendación por esta norma, la cual sugiere que los especimenes se reposicionen de la manera siguiente:

- a) Rotar las muestras horizontalmente una vez a la semana (1) al mover las dos molduras del extremo derecho hacia el extremo izquierdo más lejano del área de exposición, y
 (2) deslizar las molduras restantes hacia la derecha.
- b) Rotar las muestras verticalmente, así que cada muestra este expuesta el mismo tiempo en posición vertical en la montura.

Sin embargo, de acuerdo a la norma ASTM G 151-03, si la exposición de los especimenes no es mayor a una semana, lo cual ocurrió con los blancos (las películas de LDPE, LDPE/EVA, LDPE/EVA/Fusabond) y las películas de nanocompuestos (la matriz polimérica y las nanoarcillas); se requiere de un reposicionamiento diario, por lo cual las muestras fueron supervisadas y revisadas diariamente.

Por otra parte de acuerdo al proveedor del equipo Q-UV panel, las lámparas deben ser reemplazadas cada 400 horas, para ello se sigue el procedimiento que se muestra en la Figura,

en la cual las lámparas situadas en la ubicación dos de la cámara (siendo la posición numero uno la que se encuentra situada paralela a la superficie que contiene el agua destinada al ciclo de la condensación) son descartadas y ese lugar es ocupado por la lámpara que se encontraba situada en la ubicación tres, y este lugar es ocupada por la lámpara que se encontraba situada en la posición cuatro, la cual es ocupada por la lámpara que se encontraba en la posición uno, la nueva lámpara se coloca en la posición uno, de esta forma cada lámpara dura en total 1600 horas, las cuales, de acuerdo al proveedor es el tiempo de vida recomendado.

Se evaluaron al menos 5 puntos de cada formulación o más dependiendo de la tendencia a la foto-oxidación mostrada.

:

CAPITULO III RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Este capítulo está dividido en seis estudios. En el primero se muestran los resultados de la caracterización de los materiales empleados, polímeros, agente compatibilizante, aditivos y Nanoarcillas, utilizando las técnicas de Espectroscopia de Infrarrojo, Calorimetría Diferencial de Barrido y Difracción de Rayos-X. En el segundo se presentan los resultados de la selección de condiciones de operación (velocidad de extrusión). En el tercero, los relacionados con la determinación de la relación LDPE/EVA. En el cuarto, se muestran los resultados de la selección del tipo y contenido de arcilla, así como el efecto del agente compatibilizante en el sistema nanoestructurado. En los últimos dos estudios, se presentan los resultados de la evaluación y caracterización de nanocompuestos estabilizados con los dos sistemas de aditivos implementados (A y B), antes y después del envejecimiento UV acelerado. En el primer caso mediante la caracterización térmica y morfológica y la evaluación fisicomecánica y reológica y en el segundo caso, mediante el seguimiento de cambios en la estructura (FTIR) y propiedades de fisicomecánicas (% de Elongación).

3.1 CARACTERIZACIÓN DE MATERIAS PRIMAS Y NANOCOMPUESTOs

La caracterización de materias primas: polímeros, Nanoarcillas y aditivos estabilizadores UV, se llevó a cabo mediante las técnicas de caracterización instrumental con la finalidad de conocer sus propiedades físicas, térmicas y químicas entre otras, las cuales son presentadas a continuación.

3.1.1 Espectroscopia infrarroja (FTIR)

El análisis de espectroscopia infrarroja mostrado en la Figura 3.1, presenta las bandas características de las arcillas organo-modificadas las cuales se identifican como: A; flexión AlAIOH o AlMgOH (3630 cm⁻¹), B; flexión de OH (3430 cm⁻¹), C; vibración CH3 (2920 cm⁻¹), D; vibración CH2 (2850 cm⁻¹), E; vibración H-O-H (1636 cm⁻¹), F; Oscilación CH2 (1470

cm⁻¹), G; flexión Si-O (1045 cm⁻¹), H; vibración Si-O-Al (520-460 cm⁻¹), ^[135]. Entre la región de número de onda de 1000 a 650 cm⁻¹ se presentan también algunas bandas de vibración ^[59, 60] Fe (III)-Al-OH, Mg-Al-OH, Fe(II)-Fe(III)-OH o Mg-Mg-OH.



Figura 3.1 Espectros de infrarrojo (FTIR) de las arcillas organomodificadas: (a) Cloisite 20A, (b) Cloisite 30B y (c) Nanomer I28E.



Figura 3.2. Espectro infrarrojo del PE (LDPE-2204).

El espectro infrarrojo mostrado en la Figura 3.2, presenta las bandas características del polietileno de baja densidad 22004 (LDPE), las cuales se identifican como: 2924 y 2833 cm⁻¹ correspondiente al enlace carbono hidrogeno simple a (C-H), en 1467 cm⁻¹ CH₂, a 1375 cm⁻¹ CH₃, y en 723 cm⁻¹ a CH₂ de cadena larga.

El espectro infrarrojo mostrado en las Figuras 3.3, presenta las bandas características de los copolímeros de EVA utilizados en el estudio; ELVAX 3174, ELVAX 460 y ELVAX 470, respectivamente, las cuales se identifican como: a 2900 cm⁻¹ enlace carbono - hidrogeno simple (C-H), a 1730 cm⁻¹ C=O, a 1465 cm⁻¹ CH₂, a 1370 cm⁻¹ CH₃, a 1240 cm⁻¹ C-O (acetato), CH₂ de cadena larga nos dice que es copolímero y se presenta en 720 cm⁻¹ (parte del etileno).



Figuras 3.3 Espectros de FTIR de copolímeros de EVA con 18 % de VA: (a) ELVAX 470, (b) ELVAX 460 y (c) ELVAX 3174.

Si se comparan los tres espectros (Figuras 3.3) se observa un mismo patrón de absorción IR para los tres copolímeros de EVA con un mismo contenido de VA (18 % en peso) y diferente fluidez. En estos espectros se observa como las señales correspondientes a los grupos metileno

 (CH_2) en 720 cm⁻¹ y carbonilo (C=O) en 1740 cm⁻¹ no cambian, debido a que en los tres casos se mantiene constante el contenido de VA.

El espectro infrarrojo mostrado en la Figura 3.4, presenta las bandas características al compatibilizante de Fusabond PE-g-MA (polietileno modificado con anhídrido maleico). Este polímero presenta las bandas de absorción características del PE similares a las presentadas por el LDPE 22004, presentado anteriormente mas las bandas relacionadas con la modificación con anhídrido maleico 1780 cm⁻¹ estiramiento simétrico del grupo carbonilo, 1710 cm⁻¹ forma hidrolizada del anhídrido maleico y 1860 cm⁻¹ estiramiento asimétrico del carbonilo.



Figura 3.4. Espectro infrarrojo del PE-g-MA (Fusabond).

Los sistemas de estabilización UV utilizados, clasificados como Masterbatch A y Masterbatch B (ver Tabla 2.3 de la parte experimental), fueron igualmente caracterizados por espectroscopia de infrarrojo. En las Figuras 3.5 y 3.6, se muestran los espectros correspondientes a los Masterbatch A y B, respectivamente. En el primer caso, se aprecian

señales de absorción relacionadas con enlaces N-H (amina impedida) del Tinuvin 494, señales relacionadas con el Irgatec (desarrollo de CIBA para nanocompuestos a base de desactivadores metálicos, antioxidantes y otros aditivos) además señales correspondientes al polietileno, base polimérica del masterbatch. En el segundo caso, se aprecian señales relacionadas con enlaces N-H (amina impedida) del Tinuvin 371, señales aromáticas y de enlaces O-H relacionadas con la benzofenona (Chimassorb 81), señales fenólicas del antioxidante y señales del desactivador metálico.



Figura 3.5 Espectro infrarrojo del Sistema de Estabilización A



Figura 3.6 Espectro infrarrojo del Sistema de Estabilización B

3.1.2 Análisis térmico (DSC)

Con el fin de determinar los parámetros térmicos de los polímeros utilizados; la temperatura de fusión, temperatura de cristalización y determinar los calores involucrados en los cambios de fase de los polímeros utilizados, estos fueron caracterizados por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

Las siguientes Figuras muestran los termogramas de las transiciones de cristalización y de fusión de los polímeros utilizados. En la Figura 3.7 se muestran los termogramas del polietileno LDPE 2204, el cual presenta una temperatura de fusión de 110.7 °C, con una entalpía de 86.29 joule/g.



Figura 3.7. Termograma de DSC del Polietileno LDPE 2204.

En la Figura 3.8, se muestran los termogramas de los copolímeros EVA, en donde se indican las temperaturas y entalpías de fusión, como se puede observar, se aprecian pequeñas diferencias en las temperaturas de fusión y diferencias mayores en las entalpías de fusión. Estas variaciones son atribuidas a diferencias en el Índice de fluidez y la polidispersidad de la resina.



Figura 3.8. Termogramas de DSC de copolímeros de EVA (a) ELVAX 470, (b) ELVAX 460 y (c) ELVAX 3174.

Por otra parte, la Figura 3.9 se presenta la temperatura de fusión del compatibilizante (LLD PE-g-MA) que es de 119.15 °C y la entalpía de fusión es de 92.2 joule/g.



Figura 3.9. Termograma de DSC del Polietileno modificado con Anhídrido maleico.

3.1.3 Difracción de rayos-X (WAXD)

Se realizo un estudio de Difracción de Rayos X de Angulo Amplio de las diferentes nanoarcillas utilizadas; Cloisite 20A, Nanomer I28E y Cloisite 30B, con la finalidad de corroborar los espaciamientos intercapa originales. En la Figura 3.10 se presentan los difractogramas de las tres arcillas estudiadas en la región de $2\theta = 1$ a 10, que es la región de interés para las Nanoarcillas, ya que es donde aparece la señal d₀₀₁ correspondiente al espaciamiento interplanar, que está relacionada con la distancia intercapa de las laminillas de la nanoarcilla ^[61,62]. En esta gráfica podemos observar los resultado de rayos X obtenidos para las nanoarcillas; Cloisite 20A, Nanomer I28E y Cloisite 30B, las cuales se utilizaron para la elaboración de nanocompuestos. Se aprecia en esta Figura la señal del pico de difracción d₀₀₁ de cada una de las nanoarcillas, para la 20A aparece en un ángulo $2\theta=3.6$ grados el cual corresponde, de acuerdo a la ley de bragg a un espaciamiento entre capas de 24.45 Å, para la I28E la señal aparece a $2\theta=3.5$ que corresponde a 24.0 Å y para la arcilla 30B la señal se presenta a $2\theta=4.8$ que corresponde a 18.4 Å^[63,64] Como puede observarse al comparar esta

en el mezclador tiene influencia en la ruptura de agregados de arcilla y facilita la penetración de las cadenas de polímero durante su procesamiento. Aunque no necesariamente existe una relación directa entre el incremento en el esfuerzo de corte y la exfoliación de la arcilla ^[83]. Tomando en cuento lo anterior se seleccionó una conFiguración doble husillo estándar la cual en base a resultados previos fue la que dio mejores resultados. Solo se vario en este caso el tiempo de residencia en función de las revoluciones de los husillos o velocidades de extrusión.

Como se mencionó anteriormente en la parte experimental, los nanocompuestos estudiados fueron elaborados en extrusor doble husillo, utilizando una conFiguración de tornillo y temperaturas de proceso, reportadas para sistemas similares ^[65]. Sin embargo, con el propósito de seleccionar una velocidad de extrusión más adecuada para estos sistemas en específico, se llevó a cavo un estudio variando las velocidades de extrusión. Se probaron tres niveles, considerados como bajo, medio y alto, de acuerdo a estudios preliminares.

Una vez obtenidos los nanocompuestos bajo los niveles de velocidad de extrusión seleccionados y mediante las secuencias y composiciones de mezclado, establecidas en la parte experimental (véase Tabla 1.11 de la parte experimental), se procedió a su caracterización mediante la técnica de rayos-X, para determinar la dispersión de la arcilla en la matriz polimérica.

En la Figura 3.11, se presentan los patrones de difracción de los sistemas nanocompuestos, elaborados con diferente velocidad de extrusión, así como el de la arcilla modificada. Como se puede observar, los tres sistemas nanocompuestos presentan la señal interplanar, d_{001} relacionada con la distancia interlaminar de la arcilla, desplazada a ángulos menores indicando un cierto grado de intercalación de las galerías de la arcilla; $2\theta = 2.25$ grados para la muestra a 100 rpm, $2\theta = 2.3$ grados para la muestra a 150 rpm y $2\theta = 2.4$ grados, para la muestra a 50 rpm, que corresponden a espaciamientos de $d_{001} = 40.22$ Å, 39.0 Å y 38,0 Å, respectivamente. Por otra parte, al comparar los tres sistemas de nanocompuestos entre sí, se puede apreciar que la muestra elaborada con una velocidad de extrusión de 100 rpm, presenta además del desplazamiento de la señal, una disminución en su intensidad (la señal se aprecia más como un hombro), lo que indicaría un mayor grado de intercalación-exfoliación para esta condición de

operación. Este comportamiento puede ser atribuido a un efecto combinado del tiempo de residencia y esfuerzo de corte de los materiales en el sistema. Con base a este comportamiento, se estableció utilizar este nivel de velocidad para todos los sistemas por elaborar en el presente estudio



Figura 3.11 Patrones de difracción de los sistemas nanocompuestos, elaborados con diferente velocidad de extrusión (50,100 y 10 rpm)

Es aparente que aun cuando el esfuerzo de corte influencia la difusión del polímero hacia las galerías de nanoarcilla, este no es el único factor para obtener morfologías exfoliadas, ya que además la exfoliación depende de las interacciones polares entre le polímero y la arcilla. Una vez que se ha alcanzado el máximo en intercalación -exfoliación es difícil aumentarlo con solo incrementar el esfuerzo de corte. Se ha reportado que los tiempos de residencia mayores mejoran el proceso de dispersión, sin embargo esta exfoliación es difícil de aumentar con solo incrementar el esfuerzo de corte. Dennis ^[66] ha reportado que los aglomerado de arcilla disminuyen en altura pero no son totalmente exfoliados sino que además se requiere que el polímero difunda hacia las galerías lo cual está dominado por afinidades químicas y solo se

facilita por el tiempo de residencia en el extrusor. Así uno esperaría que a mayor tiempo de residencia para nuestro sistema, lo cual se alcanza con 50 rpm, se mejoraría le grado de exfoliación-intercalación, pero los resultados de Rayos X indican que es mejor para una velocidad intermedia es decir de 100 rpm.

3.3 SELECCIÓN DE LA RELACIÓN PE/EVA

Un aspecto importante en el presente trabajo está relacionado con las propiedades ópticas de las películas plásticas, por su uso en aplicaciones agrícolas, como cubiertas de invernadero, microtúneles, etc. Por lo anterior, se realizó un estudio para determinar una relación adecuada de la mezcla LDPE/EVA, como base del sistema de nanocompuestos estabilizados que fueron desarrollados, esto con el propósito de obtener buenas propiedades fisicomecánicas de elasticidad y de efecto térmico, sin deterioro de las propiedades ópticas.

Si definimos la transmitancia como la relación de luz transmitida respecto a la luz incidente, puede verse que esta propiedad no es significativamente afectada en la mezcla por la fase de EVA lo cual sugiere que esta propiedad óptica no se ve afectada en la mezcla. Si definimos nebulosidad como el porcentaje de luz transmitida que es desviada de la luz incidente por más de 2.5° en promedio, se observa en las mezclas que a mayores contenidos de EVA en la mezcla la nebulosidad tiende a incrementase apreciándose que a un contenido de 25% de EVA este valor no se incrementa significativamente.

Para este propósito se evaluaron las propiedades de % de Trans nitancia, Nebulosidad (Haze) y, de acuerdo al procedimiento descrito en la parte experimental. En la Tabla 3.1 se muestran los resultados de estas propiedades para los tres sistemas seleccionados de LDPE/EVA, (70/30), (75/25), (85/15). Como puede observarse, los valores de transmitancia no presentan diferencias significativas al comparar las tres proporciones, mientras que los valores de claridad y nebulosidad, son relativamente altos para la muestra (70/30). Por otra parte, la proporción media (75/25) presenta valores en estas propiedades ligeramente mayores a la proporción baja del copolímero EVA (85/15), por lo que para los fines del presente estudio se

seleccionó la relación LDPE/EVA de (75/25) para la elaboración de todos los nanocompuestos propuestos.

Sistema	Transmitancia	Nebulosidad
15 EVA / 85 LDPE	92.2	20.0
25 EVA / 75 LDPE	92.1	26.8
30 EVA / 70 LDPE	92.0	31.0

 Tabla 3.1 Propiedades de Transmitancia y Nebulosidad de los sistemas PE/EVA con diferente relación PE/EVA

3.4 DETERMINACIÓN DEL EFECTO DEL AGENTE COMPATIBILIZANTE, Y SELECCIÓN DEL TIPO Y CONTENIDO DE NANOARCILLA.

Con la finalidad de promover un mayor grado de dispersión de la nanoarcilla en la matriz polimérica, se analizo el efecto de la presencia del agente compatibilizante en el grado de intercalación-exfoliación de la nanoarcilla en la matriz polimérica. Para realizar esto, se propuso un diseño de experimentos, utilizando tres tipos de nanoarcillas con diferente estructura de surfactante, para su comparación con los nanocompuestos elaborados sin agente compatibilizante (véase la Tabla 2.7 de la metodología experimental). Una vez que se obtuvieron estos nanocompuestos se procedió a su caracterización, mediante la técnica de difracción de rayos-X (WAXD).

En la Figura 3.13, se muestran los patrones de difracción de los nanocompuestos con la arcilla I28E al 5 %, con y sin agente compatibilizante, así como el correspondiente a la nanoarcilla original. Como se puede apreciar, en ambos nanocompuestos se presentan señales de difracción (d_{001}) en ángulos menores respecto a los presentados por la arcilla I28E, $2\theta = 3.9$ grados para la arcilla y $2\theta = 2.30$ grados aproximadamente para los nanocompuestos, que corresponden a un espaciamiento interplaca de $d_{001}=22.6$ Å y $d_{001}=38.4$ Å, respectivamente, indicando un cierto grado de intercalación-exfoliación. Por otra parte, al comparar entre si los patrones de difracción del nanocopuesto con y sin agente compatibilizante, se puede apreciar

una señal de menor intensidad para el sistema con agente compatibilizante, indicando con esto ⁽⁶⁷⁾ un mayor grado de intercalación-exfoliación.



Figura 3.12. Reacción de la interacción de la nanoarcilla con los grupos del anhídrido maleico

Este efecto como era de esperarse se atribuye a que el agente compatibilizante aporta mayor compatibilidad al sistema ya que a pesar de la presencia del EVA, el cual presenta grupos de acetato de vinilo polares, el compatibilizante aporta grupos anhídrido maleico adicionales los cuales han sido ampliamente reportados como excelentes compatibilizadores entre una poliolefina y una nanoarcilla principalmente por las posibles interacciones que se llevan a cabo entre los grupos hidroxilos presentes en las caras de la arcilla y los grupos del anhídrido maleico de acuerdo a la reacción propuesta por otros autores ^[68] mostrada en la Figura 3.12



Figura 3.13. Patrones de difracción de los sistemas nanocompuestos con y sin agente compatibilizante, elaborados con un contenido de la arcilla I8E del 5%

Igualmente, en la Figura 3.14, se presentan los patrones de difracción de los nanocompuestos correspondientes a la arcilla 20A al 5 %, con y sin agente compatibilizante, así como el correspondiente a la nanoarcilla original. Como se puede apreciar, ambos nanocompuestos se presentan señales de difracción (d_{001}) en ángulos menores respecto a los presentados por la arcilla 20A, $2\theta = 3.8^{\circ}$ para la arcilla y $2\theta = 2.40^{\circ}$ aprox. para los nanocompuestos, que corresponden a un espaciamiento interplaca de $d_{001}=23.2$ Å y $d_{001}=36.77$ Å, respectivamente, indicando un cierto grado de intercalación-exfoliación. Por otra parte, al comparar entre si los patrones de difracción del nanocompuesto con y sin agente compatibilizante, se puede apreciar una señal de menor intensidad para el sistema con agente compatibilizante, indicando, de manera similar a la arcilla I28E, un mayor grado de intercalación-exfoliación.



Figura 3.14. Patrones de difracción de los sistemas nanocompuestos con y sin agente compatibilizante, elaborados con un contenido de la arcilla Cloisite 20 A del 5%

Por otra parte en la Figura 3.15, se muestran los patrones de difracción de los nanocompuestos elaborados con la arcilla 30B al 5 %, con y sin agente compatibilizante, así como el correspondiente a la nanoarcilla original. En este caso, se observa un comportamiento

contrario a las dos arcillas anteriores, ambos nanocompuestos presentan señales de difracción (d_{001}) en ángulos mayores respecto a los presentados por la arcilla 30B, $2\theta = 4.8$ grados para la arcilla y $2\theta = 6.1$ y 6.2 grados aprox. para los nanocompuestos, que corresponden a un espaciamiento interplaca de $d_{001}=18.39$ Å y $d_{001}=14.5$ y 14.24 Å, respectivamente indicando una disminución en las distancias intercapa de la arcilla, es decir una mala dispersión en la matriz polimérica. Al comparar entre si los patrones de difracción del nanocopuesto con y sin agente compatibilizante, se puede apreciar una señal de menor intensidad para el sistema sin agente compatibilizante, indicando un comportamiento inverso al observado para las arcillas 128E y 20A.



Figura 3.15. Patrones de difracción de los sistemas nanocompuestos con y sin agente compatibilizante, elaborados con un contenido de la arcilla Cloisite 30B del 5%

En base a los resultados obtenidos para las tres arcillas seleccionadas en esta parte del estudio, se decidió utilizar para todos los estudios siguientes las dos arcillas que mostraron mejor desempeño en cuanto al nivel de dispersión en la matriz polimérica, arcilla 20A y arcilla I28E.

Estos resultados indican que si bien la nanoarcilla 30B al tener un surfactante con mayor contenido de grupos polares (dos grupos etoxy), parte experimental Tabla 2.2, se esperaría un mejor desempeño de esta arcilla en cuanto al grado de exfoliación por las facilidades en las

77

interacciones con el polímero polar del EVA o del compatibilizante (LLDPEgMA). Sin embargo los resultados obtenidos indican todo lo contario, al obtener compuestos que mueven los picos de difracción hacia ángulos mayores esto es indicativo de que las galerías en vez de separarse se están juntando lo cual se traduce una pobre exfoliación. Resultados similares han sido obtenidos por otros autores ^[69] para sistemas de nanocompuestos similares a base de PP/PPgMA/C30B y ha sido atribuido a la pobre estabilidad térmica de esta arcilla y principalmente a su muy bajo espaciamiento inicial.

Por otro lado con el propósito de seleccionar un contenido adecuado de arcilla en la matriz polimérica, se evaluaron dos concentraciones de cada una de las arcillas seleccionadas, 5 y 10 % en peso. En la Figura 3.16 se presentan los difractogramas de los nanocompuestos con la arcilla 20A a las dos concentraciones, en donde se observa que ambos sistemas presentan señales de difracción en ángulos menores respecto a los presentados por la arcilla 20A, indicando un cierto grado de dispersión. El nanocompuesto con contenido de arcilla de 10% (LDPE/EVA/20A-10), presenta una señal de difracción d₀₀₁ en un ángulo 20=2.40 grados, el cual corresponde a un espaciamiento interplaca de d₀₀₁=36.70 Å. Mientras que, el nanocompuesto con contenido de arcilla de 5% (PE/EVA/20A-5), presenta una señal de difracción prácticamente igual a la concentración de 10 %, d₀₀₁ en un ángulo 20=2.41 grados. Sin embargo, la señal del sistema de menor concentración presenta una disminución significativa, indicando un mayor grado de intercalación-exfoliación de nanoarcilla a la concentración de 5%.



s²

Figura 3.16. Patrones de difracción de los sistemas nanocompuestos con diferente contenido de la arcilla Cloisite 20 A (5% y 10%)

Igualmente, en la Figura 3.17 se presentan los difractogramas de los nanocompuestos con la arcilla I28E a las dos concentraciones, en donde se observa en primera instancia que ambos sistemas presentan señales de difracción en ángulos menores respecto a los presentados por la arcilla I28E original, además un abatimiento significativo de la señal de difracción, indicando un mayor grado de dispersión (intercalamiento-exfoliación). El nanocompuesto con contenido de arcilla de 10% (LDPE/EVA/20A-10), presenta una señal de difracción d₀₀₁ en un ángulo 2θ =2.20 grados, el cual corresponde a un espaciamiento interplaca de d₀₀₁=41.1 Å. Mientras que, el nanocompuesto con contenido de arcilla de 5% (LDPE/EVA/20A-5), presenta una señal de difracción prácticamente igual a la concentración de 10 %, d₀₀₁ en un ángulo 2θ =2.20 grados. En este caso no aprecian diferencias en el comportamiento de los sistemas con diferente concentración de arcilla,



Figura 3.17. Patrones de difracción de los sistemas nanocompuestos con diferente contenido de la arcilla I28E (5% y 10%)

Con base a los resultados anteriores de los sistemas con mayor y menor contenido de arcilla, tanto de la arcilla 20A como de la arcilla I28E, fue seleccionada la concentración de 5 % de arcilla en peso para los estudios de los sistemas nanoestructurados y estabilizados, bajo degradación acelerada UV.

De acuerdo a diversos estudios se ha reportado que existe un contenido óptimo de nanoarcilla para cada sistema polimérico ^[64,70] en donde ciertos niveles de arcilla ya no se presentan un aumento en el espaciamiento interplaca, e incluso puede ocurrir una disminución en ese espaciamiento. En general, a grandes contenidos de arcilla se presenta una menor facilidad del polímero de penetrar entrar entre las laminillas.

Se puede concluir con estos resultados que a contenidos mayores de arcilla los agregados de esta son más difíciles de separar por alcanzar un cierto grado de saturación con respecto al sistema polar presente, lo que indica que predominan las fuerzas de atracción de Van Der Waals entre las galerías de la arcilla cuando la distancia entre ellas es más pequeña a un valor critico a cierta concentración como ha sido reportado por otros autores ^[71, 72, 73]

Para complementar esta parte del estudio sobre el efecto del contenido y tipo de la nanoarcilla, fueron obtenidas micrografías de los nanocompuestos con diferente tipo y contenido de arcilla I28E y 20A. En la Figura 3.18 y 3.19 de STEM se presentan las micrografías a dos magnificaciones de la muestra LDPE/EVA/20A con 5 % de arcilla; como puede observarse, existe una buena dispersión de la nanoarcilla en la matriz polimérica y una cantidad mínima de tactoides o aglomerados.



Figura 3.18 Micrografías de la muestra LDPE/EVA/20A con 5 % de arcilla a 50x

Esto corrobora lo observado por difracción de rayos X, indicando un sistema intercaladoexfoliado para este sistema nanoestructurado. La intercalación es posible por las interacciones polares del EVA con los iones presentes en la superficie de las arcillas ^[61, 74, 75, 76] anudado con la buena compatibilidad LDPE/EVA, promoviendo la separación de las nanoplacas durante el mezclado en fundido.



Figura 3.19 Micrografías de la muestra LDPE/EVA/20A con 5 % de arcilla a 100x

En las Figuras 3.20 y 3.21, se presentan igualmente las micrografías de STEM, del LDPE/EVA/20A a dos magnificaciones, pero con una concentración del 10 % de nanoarcilla. Puede apreciarse en estas imágenes que existe buena dispersión de la arcilla en la matriz polimérica, sin embargo, se observa cierta saturación del sistema, al presentarse algunos pequeños aglomerados o tactoides. Por lo anterior, se puede decir que a esta concentración del 10% de arcilla 20A, se obtiene también un sistema intercalado-exfoliado, pero en menor grado que a la concentración del 5 %.



Figura 3.20 Micrografías de la muestra LDPE/EVA/20A con 10 % de arcilla a 50x



Figura 3.21 Micrografías de la muestra LDPE/EVA/20A con 10 % de arcilla a 100x

Por otra parte, en las Figuras 3.22 y 3.23, se presentan las micrografías de STEM correspondientes al sistema LDPE/EVA/I28E, con un contenido de 5 % de arcilla y en las Figuras 3.24 y 3.25 las micrografías a dos magnificaciones de este mismo sistema pero con un contenido de 10% de arcilla.



Figura 3.22 Micrografías de la muestra LDPE/EVA/I28E con 5% de arcilla a 50x

La morfología que presentan las nanoplacas de la arcilla en el nanocompuesto indican en general, que existe una buena dispersión de la nanoarcilla en la matriz polimérica en ambas

concentraciones, en todos los casos se observa la intercalación de las nanoplacas de arcilla, concordando con los patrones de difracción de rayos-X presentados anteriormente. Además en este sistema no se aprecian aglomeraos de manera significativa, lo que indica que no hay mucha diferencia al comparar las dos concentraciones evaluadas. Lo anterior siguiere que en este caso no se presenta saturación del sistema, corroborando lo observado en rayos-X.



Figura 3.23 Micrografías de la muestra LDPE/EVA/I28E con 5% de arcilla a 100x



Figura 3.24 Micrografías de la muestra LDPE/EVA/I28E con 5% de arcilla a 50x



Figura 3.25 Micrografías de la muestra LDPE/EVA/I28E con 5% de arcilla a 100x

Respecto a la cantidad de arcilla pudiera decirse que al incrementar la concentración de ésta se favorecerían las morfologías intercaladas con presencia de una mayor cantidad de tactoides, lo que concuerda con algunos trabajos reportados en la literatura ^[61,77,78,79] Así, la cantidad óptima de arcilla a utilizar para los sistemas nanocompuestos LDPE/EVA/Nanoarcilla sería más cercana al 5 % en peso, de acuerdo a los resultados obtenidos.

3.5 EVALUACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE NANOCOMPUESTOS ESTABILIZADOS

En esta sección se presentan los resultados de la evaluación de los sistemas nanoestructurados y con protectores a la Oxidación y UV, con concentración de nanoarcilla de 5 %, seleccionada por su mejor dispersión. La evaluación incluye propiedades reológicas, térmicas y caracterización morfológica. Las muestras estabilizadas fueron elaboradas siguiendo el mismo proceso de mezclado que los compuestos Polímero/Nanoarcilla.

3.5.1 Propiedades de flujo

7

3.5.1.1 Índice de Fluidez

En la Tabla 3.2 se presentan los resultados de índice de fluidez obtenidos para todas las formulaciones estudiadas. Se aprecia que para el sistema LDPE/EVA la fluidez esta cerca de 0.7 g/10min mientras que al incorporarle el compatibilizante se reduce a 0.54 debido principalmente a la fluidez del compatibilizante (1.5 g/10min) así como a posibles interacciones entre el compatibilizante y los polímeros lo cual tiende a aumentar la viscosidad. Al incorporar los dos tipos de arcilla como era de esperarse se incrementa la viscosidad observándose que la I28E es la que reduce ligeramente más la fluidez indicativo de que con esta arcilla se llevan a cabo mayores interacciones con el compatibilizante lo que dificulta la fluidez de las cadenas. En cuanto a las formulaciones con sistemas de aditivos y nanoarcillas se aprecia que las muestras con el sistema estabilizante tipo A son las que presentan una menor fluidez así como las muestras con arcilla del tipo I28E lo cual sugiere que con esta arcilla y sistema compatibilizante se facilitan las interacciones entre la arcilla y el compatibilizante o con el sistema polimérico lo cual dificulta la movilidad de las cadenas y por tanto incrementa la viscosidad del sistema.

Sistema	MFI (190 C/1.6 Kg)
LDPE/EVA	0.70
LDPE/EVA/Fusabond	0.54
LDPE/EVA/Fusabond/20 A	0.19
LDPE/EVA/Fusabond / 128E	0.11
LDPE/EVA/ Masterbatch A	0.65
LDPE/EVA/ Masterbatch B	0.45
LDPE/EVA/Fusabond/20A Masterbatch A	0.06
LDPE/EVA/Fusabond/20 A Masterbatch B	0.18
LDPE/EVA/Fusabond/I28E Masterbatch A	0.04
LDPE/EVA/Fusabond/I28E Masterbatch B	0.15

Tabla 3.2 Índice de fluidez de las formulaciones estudiadas 190 °C/2.16kg

3.5.1.2 Reometría Capilar

Una vez preparados los materiales nanocompuestos se procedió a caracterizarlos en sus propiedades de flujo mediante mediciones de reometría capilar, con el fin de conocer el efecto del uso del uso del sistema compatibilizante, y tipo de arcilla en las propiedades de flujo y la procesabilidad de los nanocompuestos. Ya que al 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 3.25 a la 3.26 presentan la dependencia de la velocidad de corte con la viscosidad para los diferentes sistemas de nanocompuestos. Las velocidades de corte examinadas están entre 10^{0.5} a 10³ 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.

En la Figura 3.26 se presenta la curva de flujo obtenida por reometria capilar para la matriz pura. En esta Figura solo se compara el efecto del agente compatibilizante, donde se aprecia que al incorporar el compatibilizante (Fusabond) la viscosidad se incrementa ligeramente en comparación con los polímeros puros lo cual coincide con los resultados de índice de fluidez y lo cual se atribuyo a la fluidez del compatibilizante (1.5 g/10min) así como a posibles interacciones entre el compatibilizante y los polímeros puros lo cual tiende a aumentar la viscosidad.



Figura 3.26. Viscosidad en función de la velocidad de corte de la matriz pura y del compatibilizante.

La Figura 3.27 presenta las curvas de flujo de viscosidad vs velocidad de corte para los nanocompuestos elaboradas con los dos tipos de nanoarcilla donde se observa que ambos compuestos presentan viscosidades mayores a los polímeros puros y que la arcilla del tipo I28E presenta la mayor viscosidad en todo el intervalo de velocidades estudiado. El hecho de que los nanocompuestos presenten mayor viscosidad con respecto a la mezcla LDPE/EVA de referencia puede atribuirse por un lado a que las partículas inorgánicas dificultan la fluidez del sistema, pero además a que existieron interacciones entre los grupos polares del

88

compatibilizante con los grupos del surfactante o de la superficie de las capas de arcilla. Estas interacciones pueden contribuir a una disminución en la movilidad de las cadenas poliméricas haciendo el material más rígido y más difícil de fluir, provocando un incremento en la viscosidad. Resultados similares se encuentran reportados por varios autores para otros sistemas de nanocompuestos ^[73,80,81,82].



Figura 3.27. Viscosidad en función de la velocidad de corte de los nanocompuestos elaboradas con los dos tipos de nanoarcilla: 20A e I28E

La Figura 3.28 presenta el comportamiento de flujo para los compuestos con los diferentes sistemas estabilizadores donde se aparecía que no existe una diferencia significativa si acaso se puede decir que el sistema A es el que presenta valores de viscosidad solo ligeramente mayores que los del sistema B.



Figura 3.28 Viscosidad en función de la velocidad de corte de los compuestos elaboradas con los dos tipos de masterbatch: A y B

En la Figura 3.29 se presenta el efecto combinado de los sistemas estabilizadores con los dos tipos de arcilla donde se observa que la combinación de arcilla tipo I28E con ambos tipos de sistema estabilizador (A y B) fueron los que presentaron un mayor incremento en viscosidad, principalmente a bajas velocidades de corte, lo cual puede atribuirse, a que con este tipo de arcilla, como ya se mencionó, se presentó el mejor grado de exfoliación-intercalación de esta arcilla como se apreció en Rayos-X y STEM siendo la que presentó también un mejor desempeño en propiedades mecánicas, como se observa en los resultados de modulo. Esta arcilla permite mayores interacciones con el compatibilizante al presentar fuertes interacciones entre los grupos funcionales del Anhídrido Maleico injertado en el LDPE con los grupos del surfactante o de la superficie de la arcilla, lo que promueve una menor movilidad de las cadenas poliméricas haciendo que el material sea más difícil de fluir, originando un incremento en la viscosidad. Resultados similares se encuentran reportados por varios autores para otros sistemas de nanocompuestos.^[73,80,81,82]

Se puede apreciar en esta Figura que las muestras con sistema estabilizador tipo B con ambos tipos de nanoarcilla son las que presentan una mayor viscosidad con respecto al sistema A lo cual indica una mayor interacción del sistema B con la nanoarcilla lo cual incrementó la resistencia del material a fluir.

90



Figura 3.29 Viscosidad en función de la velocidad de corte de la matriz, de lo nanocompuestos y los sistemas estabilizados y los nanocompuestos estabilizados

Como se menciono estas curvas presentan un índice de la ley de la potencia (n), menor a la unidad, lo cual es indicativo del comportamiento no Newtoniano de estas muestras.

Se aprecia también en todas estas Figuras que a altas velocidades de corte todos los nanocompuestos presentan viscosidades muy similares a las de los polímeros puros 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 nanocompuestos, 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 ^[73, 84, 85]

3.5.2 Propiedades térmicas (DSC, TGA)

En esta parte se presentan los resultados del estudio del comportamiento térmico-oxidativo de los sistemas nanoestructurados y de los sistemas nanoestructurados con los sistemas estabilizadores a la radiación UV. El estudio se enfocó básicamente a la determinación del tiempo de oxidación térmica, denominado "tiempo de inducción a la oxidación" en el calorímetro diferencial de barrido. Así también, se determinó la estabilidad térmica de los compuestos mediante la técnica de análisis termogravimétrico.

En la Figura 3.30, se presentan las curvas isotérmicas de la mezcla polimérica con y sin arcilla y de los sistemas polímero/arcilla/ estabilizadores UV, que nos muestran el tiempo requerido en cada caso, que fue necesario para el inicio de la reacción de oxidación del sistema. Como puede observarse, a las condiciones de prueba; 200°C y atmosfera de O₂, el tiempo de inicio de la reacción fue bajo para la mezcla LDPE/EVA y para el sistema LDPE/EVA/Arcilla 20A, fue de 2.6 y 1.87 minutos respectivamente. Para los sistemas estabilizados, los tiempos de oxidación fueron, 39.31 y 30.48 minutos para el sistema con masterbatch A y masterbatch B respectivamente. Este comportamiento nos indica que los sistemas de estabilización oxidativa-UV, propuestos para el estudio, fueron altamente efectivos, además siendo un poco mas eficientes para el sistema del masterbatch A.



Figura 3.30 Curvas isotérmicas de la mezcla polimérica con y sin arcilla 20 A (5%) y de los sistemas polímero/arcilla/ estabilizadores UV

Igualmente, para el sistema LDPE/EVA/Arcilla I28E, se presentan en la Figura 3.31 las curvas isotérmicas de los nanocompuestos con los masterbatch A y B, así como los sistemas de referencia. Para este caso se obtuvieron valores de 29.81 y 59.47 minutos, para el sistema LDPE/EVA/I28E/MA y LDPE/EVA/I28E/MB, respectivamente. Este comportamiento de
oxidación concuerda con el observado para la arcilla 20A, al presentar un mejor desempeño el Masterbatch A.



Figura 3.31. Curvas isotérmicas de la mezcla polimérica con y sin arcilla I 28E (5%) y de los sistemas polímero/arcilla/ estabilizadores UV

Con el fin de comparar los comportamientos en esta propiedad térmica de los sistemas nanoestructurados y aditivados, se grafican en la Figura 3.32 los sistemas con los dos tipos de arcillas y con los dos tipos de masterbatch estudiados. Como puede apreciarse en las curvas de inicio de oxidación, al comparar diferentes nanoarcillas pero con el mismo sistema de aditivos, podemos decir que el nanocompuesto con el estabilizador más efectivo (masterbatch A), tiene un comportamiento claramente mejor que el sistema con la arcilla I28E, mientras que los compuestos con el estabilizador B, presentan tiempos de inducción bajos y similares. Estos resultados podrían indicar que el comportamiento del sistema está determinado por un efecto combinado, en primer término por la efectividad del sistema estabilizador y también por el efecto catalizador que pueden promover residuos metálicos presentes en la arcilla.



Figura 3.32 Curvas isotérmicas de los nanocompuestos estabilizados

Se ha reportado en diferentes estudios que la estabilidad térmica de sistemas nanoestructurados con polímero-arcilla se ve mejorada en función del grado de dispersión de la nanopartícula ^[83]. En este caso, los estudios de estabilidad térmica realizados por análisis termogravimétrico, muestran los siguientes comportamientos.

En la Figura 3.33 se muestran las curvas de pérdida de masa de los sistemas con nanoarcilla 20A y la mezcla de referencia. Como puede observarse, el compuesto con masterbatch A, presenta una mayor estabilidad térmica al tener una mayor temperatura de pérdida de masa, mientras que el compuesto con el masterbatch B, presenta una menor estabilidad, incluso que la mezcla polimérica de referencia. Lo anterior indica una interacción desfavorable entre la nanoarcilla y el sistema compuesto de aditivos del masterbatch B. Esto puede ser atribuido al que el sistema A presenta una combinación de aditivos antioxidantes más efectivos que promueven una mayor estabilidad térmica.



Figura 3.33. Curvas de TGA de la matríz polimérica pura y los dos nanocompuestos estabilizados con la misma arcilla (20A 5%)

De igual forma, se presentan en la Figura 3.34 el termograma de estabilidad térmica de los compuestos con nanoarcilla I28E y la mezcla de referencia. Puede observarse en estas curvas un comportamiento similar al anterior, es decir mayor estabilidad térmica para el compuesto con masterbatch A, una estabilidad intermedia para la mezcla polimérica y menor estabilidad para el compuesto con masterbatch B, corroborando esto la interacción arcilla- aditivos..

2



Figura 3.34. Curvas de TGA de la matríz polimérica pura y los dos nanocompuestos estabilizados con la misma arcilla (I28E 5%)

3.5.3 Morfología (WAXD y STEM)

3.5.3.1 Rayos-X de las muestras Estabilizadas.

En la Figuras 3.35 y 3.36, se presentan los patrones de difracción de los sistemas nanocompuestos, elaborados con los diferentes sistemas de estabilización. Como se puede observar, todos los sistemas nanocompuestos presentan la señal interplanar d_{001} relacionada con la distancia interlaminar de la arcilla, desplazada a ángulos menores con respecto a la arcilla de referencia, indicando un cierto grado de intercalación de las galerías de la arcilla. Se puede observar que la señal d_{001} , muestra picos más intensos que la arcilla original. En un nanocompuesto un pico mayor en intensidad al de la arcilla de referencia, se ha atribuido a la presencia de cristales con mayor ordenamiento los cuales difractan al rayo con mayor intensidad, ^[86] En la Figura 3.35, se grafican los sistemas elaborados con la arcilla 20A, donde se aprecia que la formulación sin estabilizador presenta un ángulo en $2\theta = 2.5^{\circ}$ que corresponde a un espaciamiento de $d_{001} = 35.3$ Å, mientras que la muestra con el sistema A presenta el pico de difracción en ángulos de 2.55° correspondiente a un espaciamiento de 34.6Å, además se aprecia que con este sistema de estabilización la señal de difracción se ve

incrementada en intensidad mientras que para el sistema estabilizador B el pico de difracción lo corre a 2.4° correspondiente a 36.76Å y la señal aparece con una menor intensidad que en el caso del sistema A.



Figura 3.35. Patrones de Difracción de la Arcilla 20A, del nanocompuesto con la misma arcilla y los dos sistemas estabilizadores (Masterbatch A y Maserbatch B)

Para los compuestos con arcilla I28E en la Figura 3.36 se presenta igualmente desplazamiento de las señales de difracción, sin embargo, existen ciertas diferencias respecto a la arcilla 20A. En primer término, la mezcla polímero-arcilla, presenta un mayor desplazamiento y disminución de la señal, solo un pequeño hombro a 2.4° que corresponde a un espaciamiento de $d_{001} = 36.76$ Å, que indica un grado de intercalamiento-exfoliación. La señal de difracción para el compuesto con masterbatch A presenta un desplazamiento $d_{001} = 31.5$ Å, indicando solo cierto grado de intercalamiento, finalmente, el compuesto con masterbatch B muestra una señal más desplazada ($2\Box = 2.2^\circ$, $d_{001} = 40.1$ Å) y un pico menos definido, lo que sugiere mejor grado de dispersión para este sistema. Estos comportamientos observados para la arcilla 128E demuestran que existe un efecto del sistema estabilizador en la dispersión de la arcilla en la matriz polimérica. Lo anterior concuerda con los resultados obtenidos para los sistemas sin estabilizadores, ya que las formulaciones elaboradas con el sistema estabilizador del tipo B y

la arcilla I28E fueron las que presentaron una mejor grado de interacción-exfoliación. y a su vez fueron las que presentan un más pobre desempeño a la foto-degradación ya que como se explico un sistema más exfoliado facilita el efecto degradativo de la arcilla en el polímero.

Al comparar los dos sistemas de estabilizadores con los dos tipos de arcilla, se puede concluir que si hubo dispersión de la arcilla en la matriz polimérica ya que en todos los casos hubo desplazamiento de la señal hacia ángulos bajos, sin embargo se observo como ya se menciono, un mayor abatimiento de la señal para la I28E además el sistema masterbatch A presento menor grado de dispersión según la señal más intensa y menos desplazada de rayos-x. Esto se pudiera atribuir a que este sistema tal vez interaccione con los surfactantes de la arcilla y sistema compatibilizados disminuyendo la posibilidad de una mejor dispersión.



Figura 3.36 Patrones de Difracción de la Arcilla I28E, del nanocompuesto con la misma arcilla y los dos sistemas estabilizadores (Masterbatch A y Maserbatch B)

3.5.3.2 Micrografías de STEM de las muestras estabilizadas

Para complementar la estructura observada por rayos-X, se realizaron observaciones por STEM de estos sistemas. En las Figuras 3.37 y 3.38 se muestran micrografías de los compuestos LDPE/EVA/I28E/MA y LDPE/EVA/I28E/MB respectivamente; como se puede observar, el sistema A presenta mayor cantidad de tactoides con tamaños cercanos a los 100nm, mientras que para el sistema B se aprecia un mejor grado de dispersión, con mayor intercalación y zonas con exfoliación, corroborando lo observado por rayos-X.



Figura 3.37 Micrografía del compuesto LDPE/EVA/I28E/Masterbatch A, 50x



Figura 3.38 Micrografías del compuestos LDPE/EVA/I28E/Masterbatch B, 50x

3.5. 4. Absorbancia de los masterbatch

En la Figura 3.39, se presenta el espectro de absorción UV de los dos sistemas de estabilización estudiados, masterbatch A y B, en donde se puede apreciar un mayor rango de protección UV para el masterbatch A, ya que el masterbatch B muestra caída en la absorción a mayores longitudes de onda.



Figura 3.39 Espectro de absorción UV de los sistemas de Masterbatch A y B

3.6 EVALUACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE NANOCOMPUESTOS SOMETIDOS A ENVEJECIMIENTO ACELERADO UV

3.6.1 Estructura química (FTIR-ATR)

En la Figura 3.40 se presentan los resultados del análisis por espectroscopia infrarroja en la modalidad de ATR, de las películas a base de LDPE/EVA/arcilla sometidas a diferentes tiempos de envejecimiento aclarado UV. La Figura 3.39 presenta los espectros de absorción para la muestra a base de LDPE/EVA con nanoarcilla 20A, en donde se observa el aumento en el área bajo la curva en el intervalo de carbonilos (C=O) en función del tiempo de exposición UV. Es posible observar picos y hombros relacionado con la formación de carbonilos. Este

aumento en la formación de carbonilos se atribuye a la foto degradación del sistema polimérico. Se observa un pico a 1740 cm-1 atribuido al grupo acetato del EVA y un hombro a 1713 cm⁻¹ el cual esta relacionado con la formación de grupos carbonilos en la fotodegradación del etileno. Si se compara esta Figura con los espectros presentados en la Figura 3.41 donde se presentan los resultados para la formulación usando la arcilla tipo I28E se observa en esta Figura hombros más pronunciados a 1713 cm⁻¹ así como una mayor área bajo la curva de estos espectros, a los mismos tiempos de exposición, en comparación con los observados para la 20A. Este comportamiento puede ser atribuido a la diferencia en el grado de dispersión de ambos tipos de arcillas en la matriz polimérica, que como ya se había mencionado, el grado de intercalamiento-exfoliación fue mayor para el sistema LDPE/EVA/128E.



Figura 3.40 .Espectros de FTIR ATR de las películas envejecidas UV del sistema LDPE/EVA/20A.

101



Figura 3.41 Espectros de FTIR ATR de las películas envejecidas UV del sistema LDPE/EVA/128E.

3.6.2 Propiedades mecánicas (Elongación)

La elongación a la ruptura es un parámetro excelente para establecer la resistencia de un polímero a la foto oxidación ya que es muy sensible a los cambios moleculares y morfológicos que se suscitan durante la irradiación, ya que estos cambios afectan significativamente la elongación a la ruptura. El índice del cambio en elongación a la ruptura con respecto a la elongación original para los polímeros puros y las formulaciones de nanocompuestos con los dos tipos de arcilla sin aditivos estabilizantes se grafica en la Figura 3.42 con respecto al tiempo de foto oxidación durante el envejecimiento artificial acelerado. Se observa que esta propiedad se mantiene cerca de un 80% a tiempos menores a 80 horas para luego presentar una caída muy notable para todas las muestras. Se observa que las muestras de polímeros puros tanto LDPE como la mezcla LDPE/EVA y la mezcla con compatibilizante presentan tiempos mayores de resistencia a la foto oxidación. Se observa que para los polímeros puros, la resistencia a la foto oxidación es mayor tanto para la mezcla LDPE/EVA como para esta mezcla con compatibilizante (LLDPEgMA). Esto tal vez se atribuya al efecto de los grupos polares en la estabilización, ya que esta reportado que el polímero EVA al ser mas polar que le LDPE presenta mayor resistencia a la degradación lo cual se atribuyo a la presencia de grupos

polares y a la reducción en la longitud de la cadena alifática. Este mismo efecto se atribuye a la mezcla con compatibilizante ya que este presenta además grupos polares de anhídrido maleico.





Por otro lado se observa que las muestras de nanocompuestos con nanoarcilla presentan una más marcada reducción de la elongación la cual ocurre a tiempos menores a la de los polímeros puros. El efecto de las nanoarcillas en la degradación de una matriz polimérica se ha venido estudiando en los años recientes ^[9] encontrándose que la nanoarcilla acelera la foto oxidación del polímero lo cual se l⁶a atribuido a varios factores tales como el efecto catalítico de los iones de fierro contenidos como impurezas en la nanoarcilla. Otro factor reportado es la descomposición de los iones de anionio que pueden formar sitios ácidos catalíticos en las laminillas de la arcilla. Otros autores proponen que esta degradación pudiera deberse a que en compuestos estabilizados con antioxidantes este aditivo al ser polar pudiera migrar hacia la arcilla, principalmente en arcillas sin modificar o naturales, las cuales presentan una mayor cantidad de iones sodio en su superficie que pudieran atraer al antioxidante a sus galerías y por lo tanto reducir su efecto en el polímero. Otros autores atribuyen el efecto degradativo de la

arcilla a la generación de radicales adicionales, a partir de la oxidación de la cadena alquílica del modificante ^[87]

Si comparamos ambas nanopartículas se aprecia que la nanoarcilla tipo cloisite 20A presenta mejor resistencia a la foto oxidación en comparación con la I28E. Esto se puede explicar debido al mayor grado de exfoliación alcanzado con la arcilla I28E, como se comento en los resultados de rayos-x y STEM, lo cual contribuye a una mayor dispersión de la nanoarcilla en el polímero y como esta reportado ^[87,88] la nanoarcilla acelera la degradación del polímero y nosotros atribuimos que al estar más exfoliada esta arcilla presentará mas sitios para iniciar la degradación del polímero reduciendo así la cantidad de polímero libre que como se observó seria más resistente a la foto degradación.

Se puede decir que las nanopartícula cambian considerablemente el tiempo de inducción a la foto oxidación (tiempo en el cual la elongación a la ruptura comienza a disminuir). Mientras que la velocidad de degradación medida como la pendiente de la curva después del tiempo de inducción para todas las muestras con y sin nanopartículas es muy similar entre todas las muestras. Esto parece indicar que la velocidad de foto oxidación de los polímeros puros y con nanoarcilla es esencialmente la misma y que la presencia de las nanoarcillas no parece cambiar la foto oxidación de la matriz si no ocasionar un notable decremento en el tiempo de inducción.

La adición de sistemas estabilizantes a la radiación UV incrementa el tiempo de inducción a la foto oxidación sin afectar la cinética de la reacción de foto oxidación. Esto se ha reportado ^[9,27] por varios autores cue confirman que la foto oxidación a un determinado tiempo de un nanocompuesto es mucho más rápida con respecto al polímero puro y se incrementa con el contenido de nanopartículas.

Como ya se comento, se encuentra reportado ^[9,27] que esta aceleración en la foto oxidación por la presencia de nanoarcilla puede deberse a una mayor absorción de las arcillas de la radiación UV lo que puede deteriorar mas rápidamente las propiedades mecánicas de la películas nanoestructuradas. Otro factor como ya se menciono, son las impurezas metálicas en especial iones de fierro que pueden catalizar la reacción de foto degradación y reducir el tiempo de inducción a la foto oxidación. Con el fin de atacar estos principales factores de degradación y alargar el tiempo de vida útil de estas películas nanoestructuradas, se usaron dos sistemas estabilizadores; ambos a base de antioxidantes, el primer sistema formado por la mezcla sinergística de HALS (amina impedida): Tinuvin 371 y un UVA (absolvedor de luz UV del tipo benzofenona): Chimasorb 81 y un desactivador de metales (Irganox MD1024) para inactivar la actividad prodegradante de los iones metálicos. El otro sistema; se encuentra formado por un estabilizador que es una combinación especial de aditivos recomendada especialmente para nanocompuestos (Irgatec NC 66) que combina diferentes antioxidantes y otros aditivos de secreto industrial que en conjunto están reportados para reducir los efectos degradativos de la arcilla en el polímero, reduciendo su cambio en color y reduciendo la cantidad de volátiles durante su degradación así como mejorando su procesabilidad y un HALS 494. Los Hals y el absorbedor UV. fueron seleccionados especialmente para estas poliolefinas y para su uso como películas agrícolas.

La elongación a la ruptura adimensional para los polímeros puros formulados con los dos tipos de sistemas estabilizadores se presenta en la Figura 3.43. Se observa que ambos sistemas presentan un comportamiento similar hasta antes de las 1400 horas para después iniciar una decaída en la propiedad a tiempos mayores. Se aprecia también que el sistema estabilizador B a base de la combinación de estabilizadores y desactivadores de metales fue el que presentó un menor o más pobre desempeño en casi todos los tiempos de exposición. De este resultado se puede resumir que el sistema estabilizador tipo A es el que presenta un mejor desempeño en la mayoría de los tiempos de exposición evaluados. Esto pudiera deberse a que el sistema B es una combinación de aditivos que provee protección a la radiación UV y mediante el desactivador de metales, atacar a una de las causas de degradación del polímero por la arcilla que son las impurezas metálicas. Mientras que el sistema A presenta una combinación de aditivos espaciales para disminuir la degradación de nanocompuestos, en este caso se cree que ataca la inactividad de los antioxidantes por parte de los surfactantes de la arcilla, la degradación del la cadena alquílica del surfactante así como la formación de grupos ácidos por el surfactante durante su degradación además de el efecto catalítico de los iones metálicos presentes en la arcilla.



Figura 3.43 El índice del cambio en elongación con respecto a la elongación original de lo dos tipos de sistemas estabilizadores

La elongación en función del tiempo de exposición a la radiación UV de las muestras de películas nanoestructurada se presentan en la Figura 3.44. Es evidente en esta Figura que la estabilidad a la foto oxidación se incrementa notablemente con respecto a las muestras sin el uso de sistemas estabilizadores (Figura 3.40) donde se aprecio que entre 80 y 120 horas de exposición la mayoría de las muestras nanoestructuradas redujeron su desempeño al bajar notablemente la propiedad mecánica. Esta mejora en el desempeño a la foto oxidación está relacionada con la absorbancia de la radiaron UV por parte del estabilizador. Como ya se había observado en resultados anteriores, se observa un mejor desempeño del sistema estabilizador A así como para el tipo de nanoarcilla cloisite 20A. Apreciándose que a la mayora de los tiempos de foto oxidación las películas nanoestructuradas con estabilizador B, con ambos tipos de nanoarcillas, son las que presentan menor desempeño. En cuanto al tipo de arcilla se aprecia que la arcilla del tipo Cloiste 20A fue la que presentó un mejor desempeño con ambos tipos de estabilizadores mientras que la arcilla del tipo I28E presenta un desempeño mas pobre.



Figura 3.44 El índice del cambio en elongación con respecto a la elongación original de los dos sistemas nanocompuestos con los dos sistemas estabilizadores

Este efecto observado en el desempeño de los dos tipos de nanoarcilla se puede atribuir a que como ya se menciono con la arcilla I28E se obtuvo un mejor grado de exfoliación según los resultados obtenidos de rayos-x y STEM, este mejor grado de dispersión y exfoliación de la arcilla permite una mayor distribución en la matriz polimérica de los defectos ocasionados por la arcilla que como esta reportado fomentan la degradación del polímero por diferentes formas ya expuestas en capítulos anteriores. ^[89] Resultados similares fueron obtenidos de impurezas de fierro aproximadamente iguales y con estructura similar de surfactante (Cloisite 20A y Cloisite 15A) pero con diferente grado de substitución o de concentración de surfactante, 95 y 125 meq/100 g de arcilla para cloisite 20A y cloisite 15A respectivamente. Ellos reportan que la elevada concentración de surfactante en la arcilla Cloisite 15A facilita la formación de radicales adicionales y la formación de sitios ácidos catalíticos a la foto degradación, mas sin embargo también atribuyen este comportamiento a una mejor dispersión obtenida con esta arcilla (Cloisite 15A) al ser mas hidrofóbica que la Cloisite 20A y lo relacionan con una mejor

dispersión e incremento de la superficie interracial y su facilidad para promover la actividad prodegradativa. En nuestros resultados se puede ver en la Tabla 2.2 que los dos tipos de arcilla estudiados presentan diferente tipo de surfactante y con diferente grado de substitución, siendo de 38.7 % en peso para la Cloiste 20A y 32.9 % para la I28E. Además se parecía en esta Tabla que los contenidos de fierro calculados fueron menores para la arcilla I28E (0.17) contra 0.25 para la Cloiste 20A, por lo que se esperaría que la arcilla I28E tuviera un mejor desempeño a la foto degradación, sin embargo los resultados indican que la diferencia en el efecto degradativo de ambas arcillas esta mas relacionado con el grado de dispersión alcanzado por la arcilla I28E con respecto a la 20A lo cual como ya se menciono al estar mejor disperso en la matriz polimérica se incrementa la adhesión interfacial y se promueva más fácilmente los efectos degradativos de ésta en el polímero, lo cual está en concordancia con lo encontrado por otros autores ^[9,27]

3.6.3 Propiedades mecánicas (Modulo)

La rigidez de los diferentes sistemas se presenta en la Figura 3.45 donde se aprecia que el modulo de todos los nanocompuestos se incrementa con el tiempo de foto oxidación, presentando altas y bajas pero al final termina en módulos considerablemente mayores que los iniciales.



Figura 3.45 Modulo de los nanocompuestos con respecto al tiempo de foto oxidación.

Estos resultados ha sido observados por otros autores ^[11 y 13] lo cual se ha atribuido a una reducción en el peso molecular lo que lleva a un aumento en la cristalinidad de la matriz polimérica y por lo tanto un aumento en el módulo. Estos resultados sugieren que el peso molecular de las muestras de nanocompuestos es reducido considerablemente con el tiempo de foto oxidación. Se aprecia que las muestras donde se incrementa mas notoriamente el módulo fueron las muestras con nanoarcilla del tipo I28E donde se alcanzaron módulos superiores a los 17,500 psi, a tiempos de exposición de 1000 horas en comparación con las muestras a base de arcilla tipo Cloisite 20A donde los valores máximos de módulos oscilan cerca de los 15000 psi a este mismo periodo de tiempo. Estos resultados coinciden con los resultados reportados anteriormente donde se observó un mejor gado de dispersión para esta arcilla lo que condujo a una mayor distribución de los efectos degradativos de la arcilla en la matriz polimérica y por tanto una reducción más notable en la elongación a la ruptura, así como un aumento en el módulo de las muestras en función del tiempo de foto oxidación.

CAPITULO IV CONCLUSIONES

- Se encontró que una velocidad de extrusión intermedia favoreció el grado de dispersión (intercalamiento-exfoliación) de la arcilla en la matriz polimérica, lo cual se atribuyo al efecto combinado del esfuerzo de corte y tiempo de residencia.
- La proporción de 75/25 de PE/EVA presentó un mejor balance en cuanto a propiedades ópticas y mecánicas lo que favorece el desempeño de esa mezcla para cubiertas de invernadero.
- Se comprobó que el uso de un surfactante del tipo PEgMA (fusabond) mejoro el grado de interacción polímero-arcilla.
- De todas las arcillas evaluadas se encontró que aquellas con surfactante no polar presentaron mejor interacción con la matriz polimérica. Siendo la arcilla I28E la que presentó mejor desempeño, lo cual se puede atribuir, tanto a la homogeneidad de los espaciamientos intercapa (visto por rayos-x), como a un menor impedimento estérico del surfactante de esta arcilla que dificultaría la penetración del polímero.
- En cuanto a propiedades de flujo se aprecio, tanto por índice de fluidez como por reometría capilar, un incremento en la viscosidad en los sistemas con arcilla, siendo mayor para la I28E, lo que se atribuyo a un mayor grado de interacción entre esta arcilla y la matriz polimérica que dificultan el flujo del sistema. Se observo un mejor desempeño del sistema estabilizador B respecto al sistema A en cuanto a las interacciones reflejadas en propiedades de flujo.
- La presencia de los sistemas estabilizadores influyo en el grado de dispersión en la matriz polimérica, ya que como se mencionó, el sistema B favoreció la dispersión de la nanoarcilla,

mientras que el sistema A favoreció la estabilidad térmica y el tiempo de inducción a la oxidación. Estos comportamientos se atribuyeron a la composición del sistema A la cual puede interaccionar con los surfactantes de la arcilla y dificultar su dispersión y por otro lado, tener un sistema antioxidante más efectivo que favorece su estabilidad termo-oxidativa.

- Un mayor grado de intercalación- exfoliación presentó un más pobre desempeño a la degradación por radiación UV lo cual se atribuyó a que una muestra mejor dispersa ofrece mayores sitios para iniciar la foto-degradación UV del polímero reduciendo así la cantidad de polímero sin arcilla que sería más resistente a la foto degradación.
- El sistema estabilizador Master Bacth A presentó un mejor desempeño en la foto degradación UV, en comparación con el sistema B, lo cual se atribuyo a la efectividad de sistema combinado de aditivos tales como antioxidantes, protectores UV y desactivadores metálicos del sistema A para atacar las principales cusas de degradación de la arcilla en le polímero como son la inactividad de los antioxidantes por parte de los surfactantes de la arcilla, la degradación del la cadena alquílica del surfactante así como la formación de grupos ácidos por el surfactante durante su degradación además de el efecto catalítico de los iones metálicos presentes en la arcilla.
- Finalmente se puede decir que este estudio permitió establecer el efecto del tipo de arcilla y su grado de dispersión, en los sistemas evaluados, sobre la estabilidad termo oxidativa y a la degradación UV. Así como determinar la efectividad de los sistemas combinados de estabilización sobre la degradación UV de los sistemas nanocompuestos.

TRABAJO A FUTURO

- Explorar el efecto de otro tipo de arcillas variando el tipo de surfactantes y su grado de modificación.
- Analizar el efecto de otro sistema estabilizador con diferentes relaciones entre antioxidantes, absorvedores UV y desactivadores metálicos.
- Evaluar el efecto de las nanoarcillas sobre las propiedades térmicas de opacidad al infra rojo.
- Analizar el efecto del uso de nanoarcillas purificadas eliminando el exceso de surfactante y libres de residuos metálicos sobre el desempeño a la degradación UV.

BIBLIOGRAFÍA

[1] H. Yang, et al, Chem. Res. Chinese U, 22 (3), 383 – 387, (2006)

[2] Adittives in polymers. *Industrial Analisis and Applications*, Jan C. J. Bart, DSM Research, The Netherlands, Editorial John Wiley & Sons, 2005

[3] Gunning Michael, et al. *Press of Centre for nanotechnology and Materials Research*, Athole Institute of technology, Dublin Rd, Irland.

[4] Lundin Thomas, H.F.Robert and F. colin. *The Sixth International Conference on Woodfiber- Plastic Composites*, pp 87-94

[5] H. T. Richard, P. Dennis, L. Yan, L. W. Claire y B. Joan. *Polymer Degradation and Stability*. 82, pp 365-371 (2003)

[6] B.Y. Zhao, X.W.Yi,R.Y.Li, P.F.Zhu, K. A. Hu, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol 88, 12-16 (2003)

[7] D. Briassoulis, A. Aristopoulou; M. Bonora, I. Verlodt, *Biosystems Engineering* (2004) 88 (2), 131 – 143

[8] J.V. Gulmine, P.R. Janissek, H.M. Heise, L. Akcelrud, *Polymer Degradation and Stability* 79 (2003) 385 - 397

[9] Sandrine Morlat-Therias a, Elisabeth Fanton a, Jean-Luc Gardette a,*, Nadka Tzankova Dintcheva b,Francesco P. La Mantia b, Vincenzo Malatesta, *Polymer degradation and Stability* 93 (2008) 1776 - 1780

[10] Baljit Singh*, Nisha Sharma, Polymer Degradation and Stability 93 (2008) 561e584

[11] R. Yang, Y. Li, J Yu, Polymer Degadation and Stability 88 (2005) 168 - 174

[12] M.L. Berlanga –Duarte, J.L. Angulo, et all, *Journal of Applied Polymer Science*, 60, 413 – 424 (1996)

[13] Biodegradable polymers: Review, EPiC, noviembre 24, 2000

[14] *America Chemical Society Meeting*, San Diego California, 2001 "Introducción a la estabilización de los polimeros", Dr, R.E, King III, Ciba

[15] Ligth Stabilization of Polypropylene an independent Perspective, por Jim Botkin, SPE *International Polyolefins Conference*, febrero 22007, Botkinchemie

[16] R. Pfaendner Polymer Degradation and Stability 91 (2006) 2249 - 2256, Ciba.

[17] Boletin técnico LU - 8160, Q-Lab Corporation, 2005

[18] Bualek S., Suchiva K., Boonariya S y Ratana – A.B, *J. Sci. Soc Thailand*, 17 (1991) 101-122

[19] M. Al- Salem S. Al – Samhan, Meshal, *Petroleum Research Research and Studies Center*, Kuwait, Manuscrito ID: IPJ -2006 -11 -1542

[20] S challer, Christian,Rogez, Daniel,Braig, Adalbert, Hindered amine light stabilizers in pigmented coatings. published on line: 1 marzo del 2009. http://allbusiness.com/chemicals/plastics-rubber-industry-plastics/12271259-1.html

[21] Hans Zweifel, Ralph D. Maier, Michael Schiller, *Plastics Additives Handbook.*, 139 - 150

[22] Eyenga, Imona Ilanga, Universidad de Pretoria, etd-07312008-101440, 2001

[23] George A. R, *Brigham Young University*, School of Technology 2006, A new spectroscopic method for the non . destructive characterization of weathering damage in plastics.

[24] Mehmet C y Murat Sen. Polym. Adv. Technol. 2005; 16: 61-66

[25] Lacoste J, Carlsson D,. Journal Polymer Science. Part A : Polymer Che, 1992, 30:493

[26] Carrasco F. Pages P, Pascual S, Colom ,. Eur. Polym. J. 2001; 37: 1457

[27] L. Botta, N. Tz. Dintcheva, F.P. La Mantia, *Polymer Degradation and Stability* 94 (2009) 712 -718

[28] I.H Craig, J.R White, A.V. Shychuk, I. Syrotynska, Polymer Eng and Science, 2005

[29] Morlat S, Mailhot B, Gonzalez D, Gardette JL. Chem Mater 2004;16:377-83.

[30] Salyer I.; Kenyon A., (1971). *J. Polym. Sci*. A-1,(9) p. 3083.

[31] Peacock A. J. *Handbook of Polyethylene*: Structures, Properties, and Applications. Marcel Dekker Inc., 2000.

[32] Thorbjörn Andersson and Bengt Wesslén, Department of Material Development, Polymer Science and Technology,

[33].- Add – X Biotech, *CNEP Estudio*, Influence of Addiflex® HE 01010 FF NO on the photo-oxidation and thermo- oxidation of LDPE Films, mayo 2004

[34] Ampacet, *Techical Service Report*, Stabilizing Polyolefins Against the Influences of Weathering

[35] Haishun Jia, Huiliang Wang, Wenxiu Chen, *Radiation Physics and Chemistry* 76 (2007) 1179–1188

[36] S.M. Al-Salem, *Materials and Design* 30 (2009) 1729–1736

[37] Website de Dupont, www.dupont.com

[38] Jitendra K. Pandey, K. Raghunatha Reddy, A. Pratheep Kumar, R.P. Singh, *Polymer Degradation and Stability* 88 (2005) 234e250

[39] Yiu – Wing Mal y Zhong – Zhen Yu, *Polymer Nanocomposites*, 2006

[40] Okada A, Kawasumi M, Usuki A, Kojima Y, Kurauchi T, Kamigaito O., (1990). *Polymer based molecular composites. MRS Symposium Proceedings, Pittsburgh*, vol. (171). p. 45

[41] Giannelis EP, Adv Mater_ (8) p. 29. (1996).

[42] Kamena K. Technical Papers Nanocor 1999.

[43] Xu R., Manias E., Snyder AJ., Runt J. *Macromolecules* (34) p.337, (2001).

[44] Xanthos M. Polym Eng and Sci 28 (21) p. 1392, 1988,

[45] Bum S, Chang H. Macromolecules 33 p 3409 2000.

[46] Song Z, Baker W, J. of App. Polymer Sci., 44, p. 2167, 1992

[47] Rosales C, Perera R, Matos M, Rev. Lat. de Metal y Mater. 26(1), p. 3, 2006

[48] Bum S, Chang H. Macromolecules 33 p 3409 2000.

[49] Liu N.C., Baker W.E. Advances in Polymer Technology 11 (4) p. 249, 1992.

[50] Douglas M. Grossman, *Q-UV panel*, A Comparison of Two Effective Approaches to Accelerated Weathering Testing

[51] Noue Y, Matsugi T, Kashiwa N, Macromolecules 37, p. 3651 2004.

[52] Koo CM, Kim SO, Chung IJ, Macromolecules, 36, p. 2748, 2003

[53] E. Jacquelot, E. Espuche, J.-F. Gerard, J. Duchet, P. Mazabraud, *J. of Polym. Sci.*: Part B: Polymer Physics, Vol. 44, p. 431, 2006).

[54] Morawiec J., Pawlak A., Slouf M., Galeski A., Eur. Polym. J., 41, p, 1115, 2005.

[55] Valdés S., Martínez J., López M., *Polymer Bulletin* 60, p. 829, 2008.

[56] N. Grassie, *University Glasgow*, Chemistry Department, Scotland "Present trens in polymer degradation"

[57] Rodrigo Lima1, Anna Bassi2, David De Corte3, Víctor Pacheco, *Ciba Especialidades Químicas, Stabilisation des plastiques agricoles de longue durée*

[58] D. Feldman, Journal of Polymers and the Environment, Vol. 10, No. 4, October 2002

[59] Krishnamoorti, R., Vaia, R. A. Polymer Nanocomposites. Synthesis, Characterization and Modelling.pp. 89.

[60] A. Tanka, E. Miyagawa, et all, *Polymer Enginnering and Science*, Sptember 200, vol 40, No.9

[61] Tesis para obtener el Grado de Maestro en Ciencias, Adriana Berenice Martínez, octubre 2008, CIQA

[62] Vaia, R. A., Jandt, K. D., Kramer, E. J. y Giannelis, E. P. *Macromolecules*. 28, 8080-8085, 1995.

[63] Vaia Ray y otros Chem Mater (5) p. 1694. (1993)

[64] Tesis para obtener el Grado de Maestro en Ciencias, Francisco Fernando Ibarra Castillo, agosto 2008, CIQA

[65] E. Ramírez-Vargas, M. Valera-Zaragoza, S. Sánchez-Valdes, J. S. Hernández-Valdez and F. F. Ibarra-Castillo. *Polymer Bullein*, 62, 391-403, (2009)

[66] Dennis HR, Hunter DL, Chang D, Kim S, White JL, Cho JW, Paul DR (2001). *Polymer* 42:9513

[67] Vaia R A, Giannelis E P, Macromolecules 30, (1997).

[68] Dumont MJ, Reyna-Valencia A, Emond JP, et al. Journal Of Applied Polymer Science, Volume: 103, 1 Pages: 618-625, 2007

[69] Lee, J.; Lim, Y.; Park, O. Polym Bull 2000, 45, 191.

[70] Fabienne Samyn, Serge Bourbigot, Charafeddine Jama, Sérverine Bellayer *European Polymer Journal*. (44) p. 1631. (2008).

[71] Koo C.M.; Kim S.O.; Chung I.J., *Macromolecules*, 36:2748 (2003).

[72] Chen L.; Wong S. C.; Pisharath S., J Appl Polym Sci, 88:3298 (2003)

[73] Tesis para obtener el Grado de Maestro en Ciencias, García Salazar Maria L, julio 2008, CIQA

[74] Vaia, R. A. y Giannelis, E. P. Macromol. 30, 8000, 1997.

[75] Valera-Zaragoza, M., Ramírez-Vargas, E. y Medellín-Rodríguez, F. J. J. Appl. Polym. Sci. 108, 1986, 2008.

[76] Kawasumi, M., et al. *Macromolecules*. 30, 20, 6333, 1997.

[77] Ramírez-Vargas, E. Tesis para obtener el Grado de Doctor 2000, CIQA

[78] Uyama, H. et al. Chem. Mater. 15, 2492-2494, 2002.

[79].Espinoza-Martínez, A. B. Tesis de Licenciatura. 2005, CIQA

[80] Jamal A, Khanbabaie G, Khoshniya A R, *J of Macromolecular Sci* part B Physics, 46, p. 305, 2007.

[81] Quang T. Nguyen, Donald G. Baird, Polymer 48, p. 6923, 2007

[82] Krishnamoorti R, Vaia RA, Giannelis EP, Chem Mater, 8, p. 1728, 1996.

[83] Valera Z. M, Tesis doctoral, 2006 CIQA,

[84] SS Ray. Okamoto M. Prog. Polym Sci 28, p. 1539, 2003.

[85] Schmidt G, Nakatani AI, Butler PD, Macromolecules, 33, p. 7219, 2000.

[86] Paul DR and Robeson LM, Polymer, 49: 3187-3204 (2008).

[87] Qin H, Zhao C, Zhang Z, Chen G, Yang M. Polym Degrad Stab 2003;81:497-500.

[88] Mailhot B, Morlat S, Gardette JL, Boucard S, Duchet J, Gerard JF. *Polym Degrad Stab* 2003;82:163–7.

[89] Antonino Pollicino 1, Francesco A.Bottino 1, Carmelo Crisafulli 2, Giovanna Di Pasquale 1,Elena Fabbri 3, and Alice Orestano, Effect of exfoliation degree on the rate of photooxidation of polystyrene/montmorillonite nanocomposites.

[90] Norma ASTM D1003 -00

[91] Norma ASTM D1238

[92] Norma ASTM D3935

[93] Norma ASTM D 4329-0

[94] Norma G-151'03

[95] Kostadinova Loultcheva M, Proietto M, Jilov N, La Mantia FP. *Polym Degrad Stab* 1997;57:77e81.

[96] La Mantia FP, Curto D, Scaffaro R. J Appl Polym Sci 2002;86:1899e903.

[97] Santiago Sánchez "Aditivos para plásticos", CIQA, 1996

[98] S. Sánchez López "Antioxidantes y fotoprotectores", CIQA, 1990

[99] Norma ASTM D882-9

ł