



CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

TESIS

“Efecto de las Características Estructurales de Arcillas Organomodificadas y del Reprocesado sobre la Obtención de Sistemas Complejos Ternarios PP-EP/EVA/Nanoarcilla”.

Presentada por:

YERALDIN OLIVARES MALDONADO

Para obtener el grado de:

MAESTRO EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

Asesores:

Dr. Eduardo Ramírez Vargas

Dr. Francisco J. Medellín Rodríguez

Saltillo, Coahuila

Septiembre de 2010

ÍNDICE**RESUMEN**

1. INTRODUCCIÓN	1
2. ANTECEDENTES	3
2.1 Polipropileno	3
2.1.1 Polipropileno Homopolímero	4
2.1.2 Polipropileno Copolímero	6
2.2 Copolímero Etileno-co-Acetato de Vinilo (EVA)	8
2.3 Mezclas de Polímeros	9
2.3.1 Mezclas compatibles	11
2.3.2 Mezcla PP/EVA	12
2.3.3 Mezcla PP-EP/EVA	14
2.4 Arcillas	15
2.4.1 Estructura y clasificación	15
2.4.2 Características generales	16
2.4.3 Modificación superficial de las placas de arcilla	19
2.5 Materiales nanoestructurados	20
2.5.1 Polímeros nanocompuestos con arcillas	21
2.5.1.1 Estructura	23
2.5.1.2 Métodos de Obtención	24
2.5.1.3 Caracterización y Propiedades	26
2.5.2 Nanocompuestos de Polipropileno	27
2.5.3 Nanocompuestos de poli (etileno-co-acetato de vinilo)	28
2.5.4 Híbridos ternarios PP-EP/EVA/Arcilla	29
2.6 Tratamiento térmico o reprocesado	30
2.6.1 Reprocesado de PP	31
2.6.2 Reprocesado de EVA	32
2.6.3 Reprocesado del sistema PP-EP/EVA	32
3. HIPÓTESIS	34

4. OBJETIVOS	34
5. PARTE EXPERIMENTAL	35
5.1 Materias Primas	35
5.2 Metodología. Preparación de nanocompuestos	37
5.2.1 Composiciones de Mezclado	40
5.3 Preparación de Muestras	40
5.4 Técnicas de Análisis y Métodos de Caracterización	42
5.4.1 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)	42
5.4.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	42
5.4.3 Caracterización Morfológica	43
5.4.3.1 WAXD	43
5.4.3.2 STEM	44
5.4.4 Caracterización Térmica. TGA	46
5.4.5 Caracterización Mecánica	47
5.4.5.1 Resistencia a la Tensión y porcentaje de Elongación	47
5.4.5.2 DMA	48
5.4.6 Caracterización Reológica. Reometría Capilar	49
6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	50
6.1 Caracterización de materias primas	50
6.1.1 Espectroscopía Infrarrojo (FTIR)	50
6.1.2 Termogramas de DSC	53
6.2 Estudio para la determinación del efecto del contenido de arcilla	54
6.2.1 Caracterización Morfológica	54
6.2.2 Propiedades Viscoelásticas	56
6.2.3 Caracterización reológica. Reometría capilar	58
6.3 Efecto del grado de modificación química de la arcilla o número de miliequivalentes	59
6.3.1 Caracterización Morfológica	60

6.3.2	Caracterización Térmica	64
6.3.3	Caracterización Mecánica	65
6.3.3.1	Resistencia a la Tensión y porcentaje de Elongación.	65
6.3.3.2	Propiedades Viscoelásticas	67
6.3.4	Caracterización Reológica	68
6.4	Estudio de la influencia de grupos voluminosos (impedimento estérico) de las cadenas del surfactante.	70
6.4.1	Caracterización Morfológica	71
6.4.2	Caracterización Térmica	73
6.4.3	Caracterización Mecánica	74
6.4.3.1	Resistencia a la Tensión y porcentaje de Elongación.	74
6.4.3.2	Propiedades Viscoelásticas	75
6.4.4	Caracterización Reológica	76
6.5	Influencia del cambio en la longitud de una de las cadenas del sustituyente.	78
6.5.1	Caracterización Morfológica	78
6.5.2	Caracterización Térmica	81
6.5.3	Caracterización Mecánica	83
6.5.3.1	Resistencia a la Tensión y porcentaje de Elongación.	83
6.5.3.2	Propiedades Viscoelásticas	84
6.5.4	Caracterización Reológica	85
6.6	Efecto de la diferente polaridad en las cadenas del surfactante.	86
6.6.1	Caracterización Morfológica	87
6.6.2	Caracterización Térmica	90
6.6.3	Caracterización Mecánica	91
6.6.3.1	Resistencia a la Tensión y porcentaje de Elongación.	91
6.6.3.2	Propiedades Viscoelásticas	92
6.6.4	Caracterización Reológica	93

6.7	Análisis de los efectos de variar el contenido de vinil acetato en el EVA.	95
6.7.1	Caracterización Morfológica	95
6.7.2	Caracterización Térmica	97
6.7.3	Caracterización Mecánica	98
6.7.3.1	Resistencia a la Tensión y porcentaje de Elongación.	98
6.7.3.2	Propiedades Viscoelásticas	99
6.7.4	Caracterización Reológica	100
6.8	Estudio del reprocesado sobre el sistema PP-EP/EVA/Arcilla.	101
6.8.1	Caracterización Morfológica	102
6.8.2	Caracterización Térmica	105
6.8.3	Caracterización Mecánica	107
6.8.3.1	Resistencia a la Tensión y porcentaje de Elongación.	107
6.8.3.2	Propiedades Viscoelásticas	110
6.8.4	Caracterización Reológica	112
7.	CONCLUSIONES	115
8.	TRABAJO FUTURO	117
9.	REFERENCIAS	118
10.	LISTA DE TABLAS Y FIGURAS	125
10.1	Lista de Tablas	125
10.2	Lista de Figuras	126
APÉNDICE A.	Terminología de mezclas poliméricas	132

RESUMEN

En el presente trabajo se discuten diferentes efectos al variar algunas características del modificante orgánico en la organoarcilla, sobre su exfoliación durante la formación del sistema PP-EP/EVA/Arcilla. Se seleccionaron las organoarcillas Cloisite 15A, Cloisite 20A, Cloisite 6A, Cloisite 10A, Cloisite 25A, Cloisite 30B, Cloisite 93A debido a las diferencias en las características que presentan los surfactantes que las conforman. Los modificantes orgánicos varían en el grado de modificación, en los grupos voluminosos, la longitud de las cadenas y su polaridad. En la primera parte se elaboraron sistemas PP-EP/EVA/Arcilla a dos concentraciones, 2.3 y 3.8% de arcilla, en base a la revisión bibliográfica y a estudios previos realizados por el grupo de trabajo. Se estudió la morfología, las propiedades viscoelásticas y propiedades reológicas de los sistemas obtenidos; de acuerdo a los resultados se seleccionaron las muestras con una concentración del 3.8%, debido a que se observaron mejores propiedades y la concentración no provocó una saturación del sistema. En una segunda etapa, se elaboraron los sistemas ternarios con las siete diferentes organoarcillas. El análisis de estos sistemas se organizó con el fin de estudiar los efectos al variar la concentración del modificante orgánico, cambiar los grupos voluminosos del surfactante, disminuir la longitud de una de las cadenas en el sustituyente orgánico, modificar la polaridad del modificante orgánico. Se evaluó la morfología, la estabilidad térmica, las propiedades mecánicas, y reológicas de los nanocompuestos obtenidos; se encontró que al cambiar las características antes mencionadas en los modificantes orgánicos, si existe variación en los resultados de las diferentes evaluaciones. Los mejores resultados se encontraron con la Cloisite 20A, cuyo modificante orgánico contiene dos cadenas largas hidrogenadas, en este caso el espacio interlaminar se incrementó en 1.89 nm después de formar el sistema ternario, esto se confirmó con la estructura intercalda-exfoliada observada en las micrografías de STEM. Con la presencia de la nanoarcilla se incrementó la estabilidad térmica del sistema y su viscosidad, la resistencia a la tensión aumentó en un 11%. También se prepararon nanocompuestos con la Cloisite 93A en matrices que contenían diferente cantidad de VA, 9 y 28%. En este caso se encontró que un aumento en la polaridad del sistema PP-EP/EVA en presencia de la Cloisite 93A favorece el grado de exfoliación de esta organoarcilla. Debido al buen grado de exfoliación

observado en los nanocompuestos de la C20A y C25A, las muestras fueron sometidas a nueve ciclos de reprocesado. Muestras obtenidas de los ciclos I, IV, VII y IX se caracterizaron en cuanto a morfología, estabilidad térmica, propiedades mecánicas y reológicas sin encontrar una gran disminución en el reforzamiento logrado con la presencia de la organoarcilla.

1. INTRODUCCIÓN

Los nanocompuestos se han convertido en el objeto de estudio para una gran cantidad de investigaciones, debido a las propiedades únicas y superiores que presentan en comparación a los polímeros originales. En el caso de los nanocompuestos tipo polímero-silicatos laminares las propiedades mejoradas que se han observado son incremento en el módulo, disminución en la permeabilidad de gases, mayor resistencia a solventes, menor inflamabilidad, mayor resistencia al impacto, entre otras. Existen diferentes métodos para preparar los nanocompuestos, principalmente se encuentran los métodos en solución, in-situ y en fundido. Debido a que no requiere el empleo de solventes, entre otras cosas, el método utilizado en la mayoría de las ocasiones es el mezclado en fundido. Durante la preparación del nanocompuesto los principales factores a considerar son las condiciones de procesado, las características de la organoarcilla, y propiedades de la matriz polimérica, como es su modificación química para mejorar la compatibilidad matriz-organoarcilla¹. La obtención de nanocompuestos a base de polipropileno (PP) resulta un gran reto debido a la baja compatibilidad entre la matriz no polar y la superficie de las laminillas que conforman la organoarcilla polar. En un intento por conseguir nanocompuestos de PP exfoliados se empleó PP maleado² y en otro caso se introdujo un oligómero modificado³. Otra forma que se ha investigado como un intento en mejorar la compatibilidad entre los polímeros y las arcillas es la modificación de éstas últimas por medio de componentes orgánicos iónicos o no iónicos⁴. Estos estudios han arrojado considerables resultados⁵, sin embargo no han sido completamente satisfactorios en el caso del PP. Considerando que en algunas ocasiones el EVA ha sido empleado como modificador de impacto para el PP^{6, 7, 8}, y que es un copolímero polar en el que no es necesaria la introducción de un agente compatibilizante para obtener nanocompuestos exfoliados^{9, 10, 11} se han realizado investigaciones sobre sistemas PP/EVA/Arcilla. Sin embargo, la falta de compatibilidad entre los dos polímeros no permite que las propiedades encontradas sean tan satisfactorias como se desea; esto ha llevado al estudio de un sistema donde se utiliza el copolímero PP-EP. Se ha encontrado que los grupos etilenos del EVA y los del copolímero heterofásico PP-EP permiten mejores interacciones interfaciales y por lo tanto, la obtención de morfologías más estables¹². En un sistema complejo ternario como es el PP-EP/EVA/Arcilla se ha encontrado que la relación

PP-EP/EVA es un factor determinante en la formación de diferentes morfologías, los mejores resultados se han obtenido con la relación 40/60¹³. También se ha observado que un mayor índice de fluidez permite una mejor exfoliación de las organoarcillas¹⁴.

Aún existen una serie de variables por estudiar, en la formación del sistema PP-EP/EVA/Arcilla, una de ellas es el tipo de organoarcilla; debido a esto en el presente trabajo se propuso obtener sistemas con diferentes organoarcillas y estudiar los efectos al variar el grado de modificación, grupos voluminosos de las cadenas del surfactante, la longitud de las cadenas en el modificante y la polaridad. Considerando que la polaridad del surfactante y la matriz polimérica son fundamentales en la formación de los nanocompuestos, también se consideró variar la cantidad de VA en el EVA y así evaluar la influencia de este factor sobre el sistema. Además, se sugirió el estudio de los efectos sobre la morfología observada y las propiedades del sistema ternario al ser reprocesado.

2. ANTECEDENTES

A continuación se presenta información general sobre las resinas utilizadas en este trabajo de investigación. Se describen los puntos principales acerca de la preparación de mezclas y estudios realizados sobre sistemas que han servido como antecedente en el desarrollo del sistema ternario PP-EP/EVA/Arcilla. En relación a los nanocompuestos se incluye lo relacionado a su estructura, los métodos de obtención, las técnicas empleadas para su caracterización y las propiedades que presentan. También se incluye información sobre nanocompuestos elaborados a base de algunas resinas comerciales. Finalmente se muestra lo reportado en relación al reprocesado de los materiales.

2.1 Polipropileno

La polimerización estereoespecífica del propileno por Giulio Natta en 1954 es una de las aportaciones científicas más significativas comercialmente en la química de polímeros. El descubrimiento de Natta en relación a que el catalizador Ziegler puede ser usado para producir polipropileno (PP) altamente isotáctico llevó al primer proceso comercial para la producción de este polímero por Montecatini en Italia y Hércules en los Estados Unidos en 1957.

El interés continuo en la polimerización de olefinas llevó a la invención de soportes de alto rendimiento, sistemas catalíticos de alta estereoregularidad por Montedison y Mitsui Petrochemical. Esto produjo el desarrollo de procesos de polimerización de bajo costo, estimulando un dramático incremento en la capacidad de producción. Hoy, estos sistemas catalíticos son empleados para producir PP en la mayoría de las regiones del mundo. El uso de catalizadores homogéneos organometálicos (metallocenos) en polimerización de olefinas ha llevado al desarrollo de polímeros únicos de PP. Actualmente, estos polímeros son producidos en cantidades limitadas para determinadas aplicaciones especiales.

PP es uno de los polímeros más ampliamente usados en el mundo debido a su extensa disponibilidad, bajo costo del monómero, bajo costo de manufactura, y atractivas propiedades del polímero. El PP puede ser procesado por la mayoría de las técnicas

comerciales de fabricación¹⁵. El consumo global aproximado de PP en el 2009 fue de 44.3 millones de toneladas métricas¹⁶.

El PP es un polímero termoplástico, semicristalino. Se obtiene de la polimerización del propileno (o propeno), el cual es un gas incoloro en condiciones normales de temperatura y presión, que licúa a -48°C . Su estructura se muestra en la figura 1.

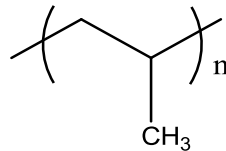


Figura 1. Estructura del polipropileno

Pertenece al grupo de las poliolefinas y es utilizado en una amplia variedad de aplicaciones que incluyen empaques para alimentos, tejidos, equipo de laboratorio, componentes automotrices y películas transparentes. Tiene gran resistencia contra diversos solventes químicos, así como contra álcalis y ácidos.

De acuerdo a las materias primas que se utilizan en su elaboración el PP puede clasificarse en:

- Homopolímero
- Copolímero Heterofásico (o de impacto)
- Copolímero Random

2.1.1 Polipropileno Homopolímero

Se denomina homopolímero al PP obtenido de la polimerización de propileno puro. Presenta alta resistencia a la temperatura, puede esterilizarse por medio de rayos gamma y óxido de etileno, tiene buena resistencia a los ácidos y bases a temperaturas debajo de 80°C , pocos solventes orgánicos lo pueden disolver a temperatura ambiente. Posee buenas propiedades dieléctricas, su resistencia a la tensión es excelente en combinación con la elongación, su resistencia al impacto es buena a temperatura ambiente, pero a temperaturas debajo de 0°C se vuelve frágil y quebradizo. El PP Homopolímero tiene principalmente las

siguientes aplicaciones: Película, Rafia, Productos Médicos (Jeringas, instrumentos de laboratorio, etc.).

La presencia del grupo metilo en el monómero de propileno da a la inserción del monómero una orientación (el monómero tiene “cabeza” y “cola”) y una configuración estereoquímica con respecto a las otras unidades en la columna de la cadena. Según su tacticidad se distinguen tres tipos (Fig. 2): Isotáctico (i-PP) Sindiotáctico (s-PP), Atáctico (a-PP).

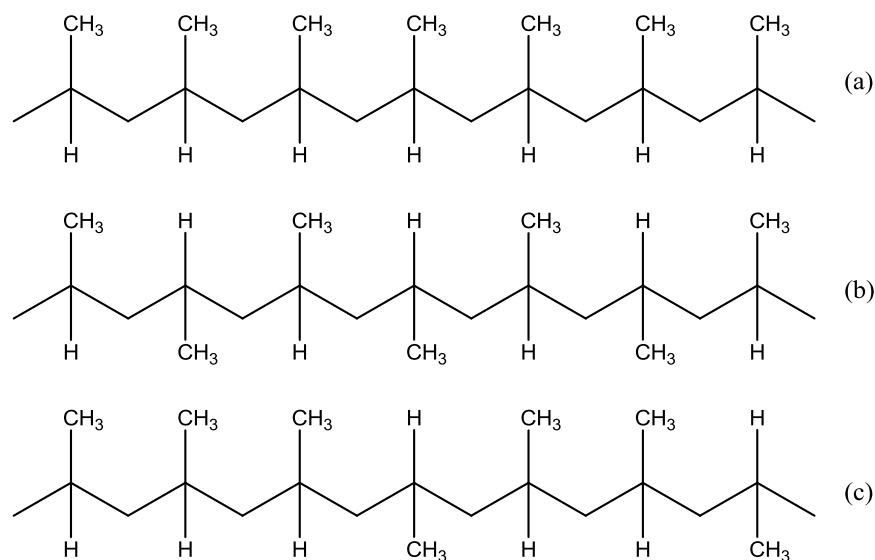


Figura 2. Clasificación del PP de acuerdo a su tacticidad, (a) isotáctico, (b) sindiotáctico, (c) atáctico.

PP atáctico. Tiene una configuración al azar y se trata de un material completamente amorfo. El PP atáctico que es producido como un subproducto de la producción de PP isotáctico no es idealmente atáctico o completamente amorfo. Idealmente el PP atáctico ha sido preparado por la hidrogenación del poli(2-metil-1,3-pentadieno), esto es, poly(1,3-dimethyl-1-butenylene) o PDMB. Se han desarrollado PP atáctico y otras poli(α -olefinas)(APAO o APO) sintetizados directamente. Versiones de menor peso molecular son productos comerciales. Versiones de altos pesos moleculares se han evaluado como elastómeros y como componentes de mezcla para la modificación de polipropileno isotáctico.¹⁷

Dentro de las propiedades de especial interés se encuentran la resistencia a la tensión, extensibilidad, recuperación, temperatura de reblandecimiento, dureza, viscosidad en el fundido, y compatibilidad con otras poliolefinas y componentes de formulación de adhesivos.¹⁷

PP Isotáctico. Todos los grupos metilos tienen una distribución regular respecto a la columna del polímero, lo que le otorga una alta cristalinidad, entre 70 y 80%. Para su preparación, se emplea la polimerización Ziegler-Natta con catalizador haluro de titanio/ alquil aluminio y, alternativamente, éter, ester, o activador silano. También son empleados sistemas catalizadores basados en metallocenos. El catalizador puede ser depositado en un soporte de cloruro de magnesio. Se emplean procesos de emulsión y gaseosos.¹⁷

Como propiedades de especial interés se puede mencionar su bajo costo, fácil procesado por molde por inyección y extrusión, puede ser orientado, excelente resistencia a los químicos; bajo color, puede ser estabilizado para brindar una buena estabilidad térmica en el envejecimiento, moderada resistencia y tenacidad, buena dureza con modificadores de impacto ya sea en el reactor o por compuestos, excelente resistencia a la flexión, claridad moderada.¹⁷ Las aplicaciones principales son fibras, cinta de rejilla, película orientada, envases, tapizados interiores automotrices, electrodomésticos, componentes en mezclas elastoméricas con polietileno y hules olefínicos.¹⁷

PP Sindiotáctico. Los grupos metilos tienen una configuración alternada. Es una estructura más elástica que el PP isotáctico pero también menos resistente. Este material se ha empleado como homopolímero y copolímero de impacto para aplicaciones por moldeo y película. Sus propiedades de interés son transparencia, flexibilidad, rigidez, estabilidad en la radiación, entre otras.

2.1.2 Polipropileno Copolímero

La estructura molecular del PP puede ser modificada por la introducción de comonomeros durante el proceso de polimerización, más comúnmente etileno o buteno. La incorporación

2. Antecedentes

de este comonomero permite ampliar el intervalo de propiedades del PP. La tabla 1 muestra el amplio intervalo de microestructuras de copolímero posibles para el caso específico de copolimerización propileno-etileno. Al añadir entre un 5 y un 30% de etileno en la polimerización se obtiene un copolímero que posee mayor resistencia al impacto que el PP homopolímero.

Tabla 1: Microestructura de la copolimerización Propileno-etileno¹⁵

Microestructura*	Producto
PPPPPPPPPPPPPPPP (PP)	Polipropileno homopolímero
PPPEPPPPPPPPPEPPP (PP-RACO)	Polipropileno modificado al azar con etileno
PPPPP+EPEPEPEP (PP-EP)	Polipropileno heterofásico
PPPP+EPEP+EEEE (PP-EPR+PE)	Polipropileno resistente al impacto con polietileno
EPEPPEEPEPEPEPEPE (EPR)	Hule etileno-propileno (elastómero)
EEEEEEEEEEEEPEEEE (PE-RACO)	Polietileno modificado al azar con propileno
EEEEEEEEEEEEEEEEEE (PE)	Polietileno homopolímero

*P = propileno, E = etileno.

Copolímero al Azar o Estadístico. El etileno y el propileno se introducen a la vez en un mismo reactor, resultando cadenas de polímero en las que ambos monómeros se alternan de manera aleatoria.

Las propiedades más sobresalientes del copolímero al azar son: el incremento en transparencia, flexibilidad y resistencia al impacto. Posee un índice de fluidez desde 1 g/10 min para soplado hasta 30g/10 min para inyección.

Sus principales aplicaciones son:

- Botellas (Vinagre, agua purificada, cosméticos, salsas, etc.)
- Película
- Consumo (Popotes, charolas, etc.)

Copolímero Heterofásico (PP-EP). Esta polimerización en la mayoría de los casos sucede en dos etapas. En un primer reactor se lleva a cabo la polimerización del propileno o de éste

último con una ligera cantidad de etileno; después en un segundo reactor, se añade una mezcla etileno y propileno gas que copolimeriza sobre el PP ya formado, obteniéndose así un sistema heterofásico formado por una matriz semicristalina con una fase elastomérica dispersa.

El PP-EP presenta excelente resistencia a bajas temperaturas, es más flexible que el tipo Homopolímero. La resistencia al impacto de estos copolímeros es muy alta y es por esto que se les conoce como PP impacto o PP choque. Esta resistencia aumenta si se modifica con hule EPDM, incrementando también su resistencia a la tensión al igual que su elongación; sin embargo, la resistencia química es inferior a la del Homopolímero, lo cual se acentúa a elevadas temperaturas.

El PP-EP se utiliza en los siguientes sectores: consumo (tubos, perfiles, juguetes, recipientes para alimentos, cajas, hieleras, etc.); automotriz (acumuladores, tableros, etc.), electrodomésticos (cafeteras, carcazas, etc.)

Cuando el porcentaje de etileno supera un cierto valor ($\approx 30\%$), el material pasa a comportarse como un elastómero, con propiedades muy diferentes del PP convencional. A este producto se le llama hule etileno-propileno (EPR, del inglés Ethylene-Propylene Rubber).

2.2 Copolímero Etileno-co-Acetato de Vinilo (EVA)

El copolímero EVA es caracterizado por su estructura, la cual se muestra en la figura 3. La importancia comercial de estos copolímeros se encuentra en industrias de recubrimiento, laminado y película. EVA es un copolímero al azar cuyas propiedades dependen del contenido de VA y del peso molecular. El intervalo de composiciones puede ser entre 2-50% de vinil acetato, aunque típicamente contienen entre 10 y 15%¹⁸. EVA con un bajo contenido de VA (entre 3 y 12%) le brinda propiedades similares a las del polietileno de baja densidad y una flexibilidad similar al PVC plastificado, es decir, tiene una buena flexibilidad y tenacidad a bajas temperaturas.

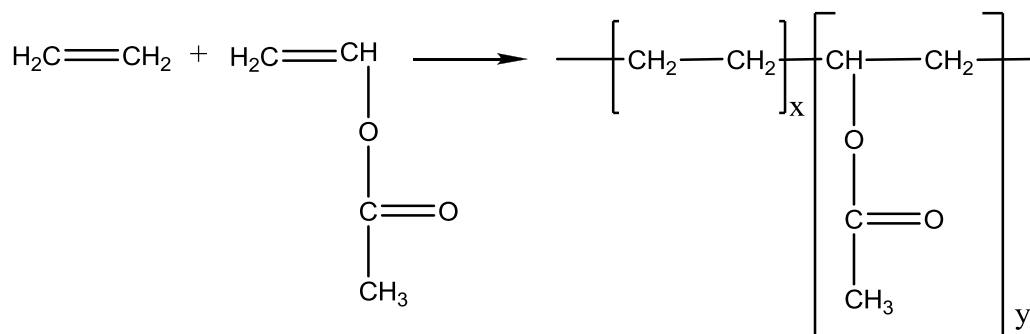


Figura 3. Polimerización y estructura del etilen vinil acetato (EVA).

La resistencia al impacto se incrementa con el contenido de VA y M_w . Conforme se incrementa el nivel de VA, el EVA se convierte en material con menor cristalinidad y más elástico (mayor comportamiento como elastómero); conforme la cristalinidad decrece, la permeabilidad a gases, humedad, grasas y aceites incrementan y la claridad aumenta. El EVA es totalmente amorfo (transparente) cuando el contenido de VA alcanza el 50%. Conforme aumenta el M_w , la viscosidad, tenacidad, y flexibilidad se incrementan. La ausencia de plastificante brinda una clara ventaja sobre el PVC en algunas aplicaciones de alimentos.

Los copolímeros de EVA no son competitivos con las películas normales debido a su gran adhesión a la superficie y fricción, las cuales los hacen difíciles de maniobrar en maquinaria de proceso convencional. De cualquier manera tienen tres ventajas sobre el LDPE: las propiedades de barrera son mejores y tienen excelentes propiedades de elongación, el primer 50% de deformación a temperatura ambiente es elástico. Es por esto, que se encontró su uso como plástico autoadherible para empaqueo de alimentos (particularmente carne fresca), han reemplazado al PVC en muchas aplicaciones de empaqueo. Algunos EVA son usados para procesos de coextrusión para la elaboración de materiales laminados.¹⁹

2.3 Mezclas de Polímeros

En el pasado, se han desarrollado una serie de mezclas de polímeros para diferentes propósitos: para reducir el costo de polímeros de ingeniería de alto consumo, para preparar

2. Antecedentes

materiales con propiedades específicas, para desarrollar productos y obtener provecho de sus interacciones sinérgicas, y para el reciclado de polímeros industriales.⁶

Los polímeros son los materiales estructurales con mayor crecimiento. Es importante resaltar que en la industria del plástico el área de mezclas poliméricas crece a una velocidad aproximadamente tres veces mayor que el total.²⁰

En la industria, es importante el desarrollo de nuevos polímeros que se adapten a las necesidades que surgen en el mercado. Sin embargo, en ocasiones el desarrollo de un nuevo polímero implica excesivos costos y riesgos de desarrollo y comercialización; además de una elevada inversión en tiempo.²¹

Como alternativa exitosa surge el mezclar polímeros existentes para obtener, en menor tiempo, un material que cumpla ciertos requerimientos. Dentro de las principales razones para recurrir al mezclado se encuentra la obtención de materiales únicos en cuanto a procesabilidad y desempeño; mejor relación desempeño/costo utilizando resinas de ingeniería “diluídas” con resinas de gran volumen; reutilización de desechos plásticos, reciclado industrial y/o municipal. Las mezclas representan una reducción en el tiempo para la comercialización exitosa de un material nuevo y reducción de riesgos en la inversión de capital.²¹

Las mezclas poliméricas constituyen 36 wt% del total del consumo en polímeros, y su uso continua incrementándose. Alrededor del 65% de aleaciones y mezclas poliméricas son producidas por quienes elaboran resinas, 25% por formuladores, el 10% por procesadores.²⁰

Dentro de los beneficios sobre el uso de mezclas se encuentran: proveer materiales con un conjunto de propiedades deseadas al menor precio, extender la funcionalidad de las resinas de ingeniería, mejorar las propiedades específicas, por ejemplo resistencia al impacto o a solventes, ofrecer los medios para el reciclado de desperdicios plásticos industriales y/o municipales. El mezclado también beneficia al productor por medio de: procesabilidad mejorada, uniformidad del producto y reducción de scrap; rápidos cambios en formulaciones; flexibilidad de la planta y alta productividad, reciclabilidad inherente, etc.²⁰

Típicamente, las mezclas son sistemas binarios o terciarios con características moleculares similares o diferentes. Un ejemplo es el sistema PP/EVA que combina dos polímeros comerciales distintos e importantes, un termoplástico cristalino y un elastómero.⁶

2.3.1 Mezclas compatibles

En el mezclado de polímeros las propiedades de interés son miscibilidad y compatibilidad debido a que gran cantidad de propiedades ingenieriles y básicas están muy relacionadas a ellas. Una mezcla compatible puede ser definida como una que presenta morfología estable y una o varias propiedades útiles para aplicaciones particulares.

De acuerdo al signo de la energía libre de mezclado dos polímeros pueden ser miscibles o inmiscibles. Si dos polímeros presentan interacciones específicas (calores de mezclado exotérmicos o negativos) es posible lograr la miscibilidad. Sin embargo existe una motivación primaria para mezclar polímeros inmiscibles, la cual es obtener materiales con una combinación de propiedades superiores a las de los componentes^{22, 23}. De cualquier forma, las mezclas de polímeros inmiscibles tienen la desventaja que no son termodinámicamente estables²⁴ y, por lo tanto, existe una interfase entre las fases presentes; de tal forma que se puede presentar una alta tensión interfacial y baja adhesión entre ambas fases. Y por lo tanto, en un proceso de post-mezclado como el moldeo puede afectar la morfología original del sistema.²⁵

Para solucionar este problema, la estabilidad morfológica de las mezclas de polímeros inmiscibles puede ser mejorada mediante la adición de un copolímero (compatibilizante), por medio de una técnica de procesado, mediante la adición de co-solventes, o utilizando la tecnología de formación de IPNs, etc.

El PP frecuentemente es mezclado o copolimerizado con un hule copolímero etileno/propileno como un método de impartir resistencia a bajas temperaturas, ya que de otra forma sería un termoplástico quebradizo^{26, 27, 28, 29, 30, 31}. Sin embargo, es deseable cierto nivel de compatibilidad o interacción con la matriz, para lograr una transferencia de esfuerzo efectiva³². Comercialmente, hules elastoméricos como EPM (copolímero etileno-propileno) o EPDM (terpolímero etileno-propileno-dieno)³³ son agregados al propileno como componentes menores para mejorar la resistencia al impacto³⁴. Los grupos propileno en ambos copolímeros mejoran la miscibilidad con el PP, sin embargo el valor de algunas propiedades físicas no es suficiente para un buen desempeño del material durante su aplicación. Es por esto que se han realizado varias investigaciones para superar esta inmiscibilidad, tal como agregar un tercer componente como compatibilizador y modificar

la cadena principal del PP y/o EPDM para mejorar la interacción de las cadenas³⁵. Las unidades funcionales más empleadas para estas mezclas son el anhídrido maleico (MAH)^{36,37}, el ácido carboxílico (AC) y el glidicil metacrilato (GMA)³⁸, ácido acrílico (AA)³⁸.

El desempeño de las mezclas poliméricas depende tanto de las propiedades de sus componentes, como de su acomodo en el espacio. El arreglo espacial está determinado por la termodinámica y morfología de flujo.²⁰ En este sentido la palabra termodinámica en la mayoría de los casos es asociada con miscibilidad, y este aspecto ha sido extensamente discutido en la literatura por varios autores^{39, 4, 40, 41}. Los métodos de caracterización del comportamiento termodinámico de mezclas de polímeros puede ser dividido en cuatro grupos²⁰:

1. Estudios termodinámicos no directamente relacionados a la miscibilidad, e.g., las mediciones PVT.
2. Determinación del parámetro de interacción (medido por SAXS, SANS, abatimiento del punto de fusión, del ciclo de Hess, etc.).
3. Estudios del equilibrio de fase (determinado por diversos métodos como turbidez, PICS, SAXS, SANS, por técnicas de fluorescencia, mediciones ultrasónicas, etc.).
4. Métodos indirectos de determinación de miscibilidad (por ejemplo, temperatura de transición vítrea de pruebas térmicas, dieléctricas, o mecánicas; NMR, métodos espectroscópicos, microscopía; etc.).

2.3.2 Mezcla PP/EVA

Estas mezclas constituyen un grupo grande, comercial e importante. Usualmente se ha empleado 5-20% de elastómero. Las mezclas mejoran la procesabilidad (e.g., en soplado) y resistencia al impacto a bajas temperaturas. Se han empleado diferentes elastómeros, e.g.: EPR, BP, PIB, BR, PB sin vulcanizar; CBR co-vulcanizado dinámicamente; BR, CSM y EPDM.

Las mezclas PP/EVA son inmiscibles, por lo tanto en sistemas de dos componentes sólo se puede emplear una pequeña cantidad de EVA, e.g., para mejorar su flexibilidad, disipación

2. Antecedentes

electrostática, o propiedades de barrera. En la mayoría de los casos las mezclas PP/EVA son parte de un sistema complejo, multicomponente que comprende un compatibilizador reactivo²⁰.

Se consigue un material con resistencia al impacto y elongación si se agrega al PP de 18-32% de EVA y/o copolímero etilen-acrilato. Si lo que se busca es flexibilidad, mejores propiedades barrera y tenacidad se emplea el EVA como elastómero agregado al PP. Para mejorar la resistencia al fundido y rigidez de la mezcla PP/EVA se utiliza LDPE-injertado. Con el fin de obtener baja permeabilidad a gases o líquidos la mezcla es PP/EVA con PP-MA.

El sistema PP/EVA combina a dos importantes polímeros comerciales: un termoplástico semicristalino y un elastómero. Thomas y George^{6, 42} estudiaron los efectos de la relación mezclado y entrecruzamiento dinámico de la fase elastomérica en las propiedades mecánicas, así como la morfología de las mezclas. Ambos análisis indican que las mezclas son inmiscibles y tienen una estructura de dos fases para el EVA sin entrecruzar. En el caso de EVA entrecruzado, se observó compatibilidad como resultado del entrecruzamiento dinámico de la fase del EVA.

Dutra y col.^{6, 43} hicieron fibras de mezclas poliméricas a partir de PP y EVA. La presencia de EVA en las fibras de PP resultó en un incremento del módulo elástico, indicando la acción de reforzamiento de estos polímeros funcionales. Realizaron análisis en la superficie de las fibras, el cual reveló la presencia de componentes polares cercanos a la superficie, ellos consideraron que esta proximidad puede proveer algo de propiedades de adhesión a estos materiales.

Gupta y col.^{6, 7, 8} encontraron que el EVA tiene un buen potencial como un modificador de impacto para el PP; por medio del estudio del comportamiento mecánico y reológico así como la morfología de la mezcla.

En un estudio realizado sobre las propiedades morfológicas y mecánicas de las mezclas PP/EVA⁶ se encontró que existe una transición hacia la compatibilidad entre ambos componentes a concentraciones por encima del 40% de EVA. La transición fue verificada con diferentes técnicas experimentales y fue asociada a cambios morfológicos y propiedades mecánicas. Se encontró concordancia entre la transición y el aumento tanto de la elongación y de la resistencia al impacto.

El EVA es dispersado como partículas finas en el PP, la forma y tamaño de estas partículas depende de dos principales factores en competencia: la coalescencia de partículas pequeñas y el rompimiento de las gotas; esto último es inducido por altos esfuerzos de corte producidos durante el mezclado.⁶

2.3.3 Mezcla PP-EP/EVA

Considerando que la copolimerización de etileno con propileno en una matriz de PP resulta en un copolímero heterofásico de PP (PP-EP); y que el copolímero EVA es introducido básicamente como un modificador de impacto; surge la idea de adicionar los grupos etilenos en el sistema PP/EVA para formar el sistema PP-EP/EVA y así lograr incrementar las interacciones interpoliméricas debido a la presencia de segmentos etilénicos tanto en el PP-EP como en el EVA.¹²

Las interacciones moleculares y propiedades mecánicas de este sistema han sido estudiadas en un amplio intervalo de concentraciones^{14,112}. Se encontraron interacciones interfaciales bien definidas en las zonas amorfas que fueron asociadas con los cambios en la Tg. Las propiedades mecánicas se incrementaron más en el sistema PP-EP/EVA en comparación al sistema PP/EVA; esto a concentraciones de EVA por encima del 20%. El mejoramiento en las propiedades del sistema PP-EP/EVA fue atribuido a interacciones favorables entre los grupos etileno contenidos en ambos copolímeros. Estas interacciones brindan un alto grado de compatibilidad entre los componentes del PP-EP y EVA. La caída de la resistencia a la tensión no fue tan marcada y se mantuvo por debajo de la obtenida en el sistema PP/EVA; esto a altas concentraciones de EVA. Los resultados fueron asociados a la existencia de interacciones físicas en las zonas amorfas (promovidas por la “coalescencia”), a la buena distribución de las partículas dispersas en la matriz, y al carácter elastomérico de las mezclas. En general, las mezclas PP-EP/EVA tienen mejor compatibilidad que las mezclas PP/EVA.¹²

2.4 Arcillas

Para lograr propiedades mejoradas en los compuestos poliméricos es necesario el uso de aditivos tales como pigmentos, inhibidores, antioxidantes, plastificantes y otras formulaciones. Materiales tales como partículas inorgánicas (óxidos, nitritos, cementitas, silicatos, etc.) son introducidos en la matriz polimérica en el caso de nanocompuestos.

Las nanopartículas empleadas en nanocompuestos poliméricos han sido divididas en tres categorías definidas en términos del número de dimensiones en el orden nanométrico; una dimensión (láminas), dos dimensiones (nanotubos), y tres dimensiones (partículas esféricas). Las nanopartículas laminadas que pueden ser exfoliadas en una dispersión de láminas individuales son las de mayor interés.⁴⁴

2.4.1 Estructura y clasificación

Las partículas de arcilla son generalmente en forma de plato, menos común en forma tubular o de rollo. Las partículas individuales de arcilla son de tamaño nanométrico en al menos una dimensión; la longitud de las láminas de mayor interés para la tecnología de nanocompuestos poliméricos con arcillas (CPNC) es aproximadamente de 220nm, y su espesor promedio es de 0.7 a 2.5nm^{44, 45, 46}.

Las arcillas son clasificadas en base a su estructura cristalina y la cantidad y ubicación de las cargas (déficit o exceso) por celda unitaria. Comúnmente se hace referencia a las arcillas como 1:1 o 2:1. Las arcillas son formadas fundamentalmente de hojas tetraédricas y octaédricas. Una arcilla 1:1 consiste en una hoja tetraédrica y una octaédrica; mientras que una 2:1 consiste de una hoja octaédrica de aluminio o magnesio contenida entre dos hojas tetraédricas.

Los materiales laminados preferidos son las arcillas filosilicatos del tipo 2:1, más precisamente las esmectitas, y en particular la montmorillonita (MMT). Sin embargo es importante mencionar que dentro de las estructuras naturales inorgánicas laminadas que se emplean en la preparación de nanocompuestos, además de la montmorillonita⁴ se encuentran la hectorita^{47, 48, 49}, vermiculita^{50, 51}, caolinita⁵², etc.

Es importante resaltar que la facilidad de separación y el promedio de espacio de las capas individuales del material laminado; están relacionados con las cargas interlaminares, x . Entre mayor carga x menor es el espacio. Estos parámetros varían desde cero (talco) a $x=0.2$ a 0.6 para esmectitas, a $x=0.6$ a 0.9 para vermiculitas, y a $x=1$ para micas⁴⁴.

2.4.2 Características generales

Las esmectitas tienen una estructura de sándwich (Fig. 4) de tres capas que consiste en un hoja central octaédrica dominado por alumina (Al_2O_3), unido a dos hojas tetraédricas de sílica por iones de oxígeno que pertenecen a ambas hojas⁴⁴.

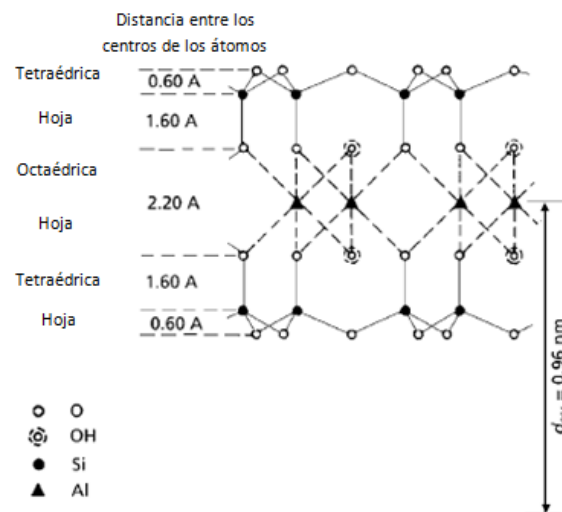
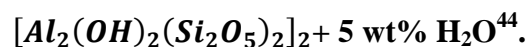


Figura 4: Estructura idealizada de una esmectita seca con celda unitaria:



Las esmectitas son derivadas estructuralmente de la pirofilita $[\text{Si}_8\text{Al}_4\text{O}_{20}(\text{OH})_4]$ o talco $[\text{Si}_8\text{Mg}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_4]$ por sustituciones principalmente en las capas octaedrales, en este caso el Al puede ser sustituido por Mg, Fe, Cr, Mn o Li. Cuando ocurren las sustituciones entre los iones de diferente carga, se desarrolla un déficit o exceso de carga en las partes correspondientes de la estructura. Esta falta de balance en carga es ajustada con la presencia de cationes (usualmente Na^+ , Ca^+ , K^+) que residen entre las tres capas. Los cationes son

estequiométricos pero mantienen pérdida relativa y son rápidamente intercambiados por otros cationes. El empaquetamiento de las capas lleva a un espaciado regular Van der Waals entre las capas, llamado galería. Su capacidad de intercambio iónico (CEC) es alta, 0.8-1.2 meq/g de arcilla seca, y puede ser usada como un criterio diagnóstico del grupo⁴⁴. Característicamente, las esmectitas se expanden en agua o alcohol. El tamaño y composición de las galerías interlaminares es altamente variable – su espesor mínimo es 0.26 nm, que corresponde a una monocapa de moléculas de agua. Con cada una de las tres hojas de 0.22 nm de espesor, el espesor mínimo del espacio interlaminar como se encontró por XRD es de $d_{001} = 0.92$. Las hojas delgadas planas de los cristales de esmectita tienen una forma irregular y pueden estar arriba de 1,500 nm en la dimensión más larga. Como se muestra en la figura 5, las fuerzas de van der Waals (E_A) que mantiene los aglomerados juntos depende mucho de la distancia entre las láminas (h), o del espacio interlaminar⁴⁴.

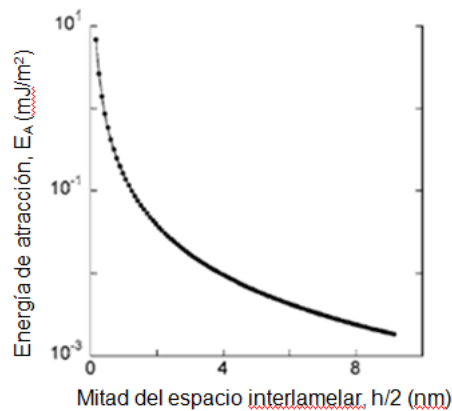


Figura 5. Energía de atracción Van der Waals entre dos láminas de esmectita separadas por una distancia h (nm).

Existe una buena cantidad de especies de arcilla esmectita, pero las dos con mayor valor e importancia comercial son montmorillonita (MMT) y hectorita (HT). MMT tiende a tener morfología de hoja mientras que la hectorita tiene una morfología de tira⁴⁴.

Montmorillonita (MMT)

La MMT (Fig. 6) es el nombre dado a una arcilla encontrada cerca de Montmorillonite en Francia, donde la MMT fue identificada por Knight en 1896. Es el filosilicato más común usado para la producción comercial CPNC⁴⁴.

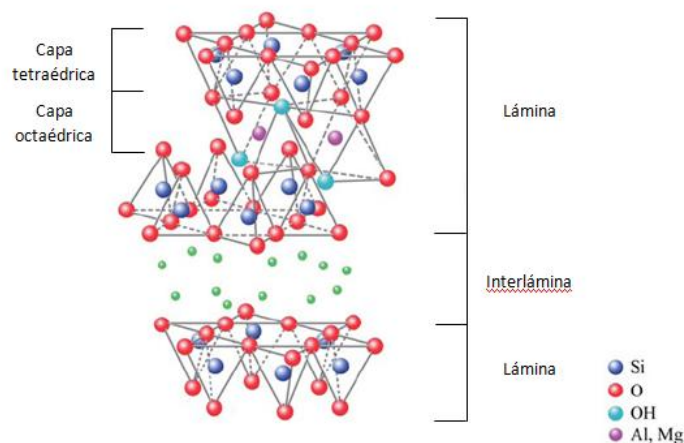
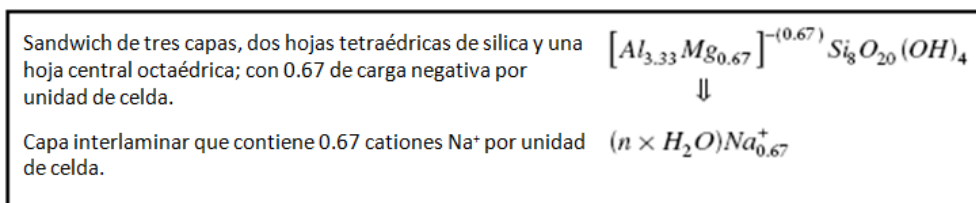


Figura 6. Estructura de la montmorillonita.

La celda unitaria se escribe usualmente como:



De esta forma, una MMT idealizada tiene 0.67 unidades de carga negativa por celda unitaria, y la carga está localizada en la superficie plana de las láminas. Como demostró Thiessen en 1947, una pequeña carga positiva también se encuentra presente en los bordes de las láminas⁴⁴.

La composición de la MMT varía por un intervalo relativamente amplio no únicamente con la localización geográfica sino también con el estrato del depósito⁵³. Esto representa uno de los inconvenientes de la MMT, ya que es imposible de purificar totalmente su composición variable. Actualmente existe un creciente interés en sintetizar o al menos semi-sintetizar materiales laminados con propiedades físicas y químicas bien controladas⁴⁴.

2.4.3 Modificación superficial de las placas de arcilla

La incompatibilidad de los componentes inorgánicos y orgánicos es el mayor problema a resolver en la preparación de CPNC. Existe un método para superar este problema; éste es la modificación de las arcillas por medio de componentes orgánicos iónicos o no-iónicos⁴. La arcilla modificada (organoarcilla) tiene algunas ventajas en comparación con la arcilla natural:

- 1) Las organoarcillas pueden ser bien dispersadas en la matriz polimérica.⁴
- 2) Las organoarcillas interactúan con las cadenas del polímero.⁴

Las reacciones de intercambio catiónico en medio acuoso han sido estudiadas de manera extensa. Una medida de los iones en la superficie que pueden ser intercambiados por otros cationes es la capacidad de intercambio iónico (CEC). Por ejemplo, la CEC de MMT es 0.8-1.2 meq/g por lo tanto un ion negativo por 1.36 nm^2 está localizado en la superficie plana de la lámina. Estos valores están considerados como óptimos –suficiente concentración de iones para obtener un buen nivel de actividad química, y al mismo tiempo no demasiada concentración para formar fuertes interacciones sólido-sólido⁴⁴.

Las arcillas organomodificadas son preparadas por la adición de largas cadenas alifáticas de amonio cuaternario o cationes de fosfonio a la hoja mineral de las arcillas inorgánicas. Un proceso de intercambio iónico es utilizado para desplazar los cationes inorgánicos (e.g. sodio) con cationes orgánicos, mejorando de esta forma la compatibilidad de los organosilicatos con un entorno orgánico⁴.

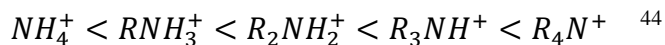
El tipo de ión presente entre las galerías interlaminares afecta la magnitud y uniformidad del espacio interlaminar⁴⁴. En presencia de cationes la interacción es principalmente iónica, pero cuando el ión Na^+ es reemplazado con un amonio cuaternario las interacciones Van der Waals se vuelven más importantes, esto en proporción al incremento en la longitud de la cadena hidrocarbonada⁵⁴. Otro tipo de interacción se trata de los efectos negativos que los cationes largos tienen en la hidratación superficial alrededor de la intercapa catiónica (efectos entrópicos).

Los aniones son absorbidos en los bordes de las partículas de arcilla y los cationes orgánicos en las superficies aniónicas internas de las láminas de las arcillas. Esto es

evidente por la alta capacidad de absorción de la arcilla así como la expansión resultante del espacio d_{001} ⁴⁴.

Las reacciones de intercambio entre Na-MMT e iones amonio, $R-NH_3^+Cl^-$, o $R_4N^+Cl^-$ fueron estudiados a principios de los 1930s^{55, 56}. Cuando la sal onio es agregada a la suspensión acuosa de la arcilla, los cationes orgánicos reemplazan a los cationes presentes en la superficie de la arcilla. Los cationes amonio se vuelven iónicamente unidos a la superficie de la arcilla mientras que las cadenas de hidrocarburos interactúan con la superficie de la arcilla y desplazan las moléculas de agua absorbidas. La arcilla hidrofóbica formada puede ser dispersada homogéneamente en un medio orgánico.⁴⁴

El método de intercambio iónico más común emplea sales onio, siendo la más común la cuaternaria de amonio. La razón de usar sales de amonio cuaternarias se origina de la consideración de la fuerza de enlace a MMT. La fuerza se incrementa con el número de sustituyentes en el catión de amonio:



Frecuentemente la concentración de los cationes orgánicos excede la cantidad equivalente a la CEC de la arcilla. Por ejemplo, las organoarcillas comerciales contienen de 98 a 153% de intercalante por CEC nominal de MMT. La razón de este exceso es forzar la reacción reversible del intercambio iónico hacia el organocomplejo e incrementar el espacio interlaminar al máximo⁴⁴.

2.5 Materiales nanoestructurados

Durante los últimos años uno de los campos con mayor perspectiva en la ciencia de polímeros es la preparación de materiales poliméricos que tienen una gran cantidad de propiedades nuevas y mejoradas. Tales materiales son los denominados nanocompuestos poliméricos PNC que pueden ser usados en diferentes ramas de aplicaciones poliméricas.⁴

Los nanocompuestos (NC) son materiales en los que una matriz contiene rellenos con una escala nanométrica (1-100nm). Las nanopartículas se clasifican como: Lamelar, Fibrilar, Tubular, Esférica y otras⁴⁴. La matriz del NC puede ser uni o multicomponente, y ser cerámica, metálica o polimérica; en éste último forma un PNC^{57, 44}. La dispersión de estos

elementos puede llevar a un área interfacial muy grande entre los constituyentes, por ejemplo alcanzar $700 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ en dispersiones de silicatos laminados en polímeros⁵⁸.

Para el aumento en propiedades mecánicas y de barrera, son preferibles partículas anisométricas, especialmente las laminillas. De cualquier manera, para la rigidez y dureza son preferibles las fibrilares, mientras para NCs funcionales (e.g., ópticas, conductividad eléctrica) se emplean esféricas u otras partículas⁴⁴. Las nanoestructuras son de interés para muchas tecnologías.

Las nanoestructuras son de un tamaño intermedio entre sistemas de tamaños moleculares y tamaños en micrones, tales como mezclas y formulaciones. No existe duda de que las estructuras con arquitectura controlada a nivel molecular pueden llevar a propiedades muy específicas o incluso a un nuevo conjunto de características de desempeño⁴⁴.

Existen varios métodos de clasificación de los nanocompuestos poliméricos. Por ejemplo, se puede considerar cuantas dimensiones de las partículas dispersas se encuentran en el intervalo de nanómetros:

1. Una dimensión. Las nanopartículas se encuentran en la forma de hojas de uno a algunos nanómetros de espesor a cientos de miles de nanómetros de largo y ancho.
2. Dos dimensiones. Estas nanopartículas son elongadas, como nanotubos.
3. Tres dimensiones. Estos son principalmente partículas esféricas iso-dimensionales, por ejemplo las obtenidas por métodos sol-gel, y por polimerización promovida directamente desde su superficie.

2.5.1 Polímeros nanocompuestos con arcillas

Tomando en cuenta que existen varias razones para el uso de arcillas, como son disponibilidad, costos, y dimensiones; se han formado polímeros o copolímeros que contengan láminas intercaladas o exfoliadas, los cuales se conocen como nanocompuestos poliméricos con arcilla (CPNC)⁴⁴. Los resultados obtenidos por un par de grupos de trabajo, fueron los que atrajeron la atención hacia los nanocompuestos polímero-silicato. Toyota logró una notable mejora en propiedades mecánicas y térmicas en un sistema de nylon-6/MMt con pequeñas concentraciones de cargas inorgánicas. Por otro lado Giannelis y col.

consiguieron mezclar arcillas y polímeros en fundido, evitando así el empleo de solventes orgánicos^{59, 60}. A partir de esto, el desarrollo de la tecnología para llegar a niveles industriales se ha convertido en un área de oportunidad y ha permitido conseguir mejoras muy grandes en las propiedades de los materiales, por medio de la dispersión de las laminillas que conforman las organoarcillas⁶⁰.

Los CPNC ofrecen ventajas sobre la matriz polimérica o las formulaciones clásicas. Por ejemplo, han presentado mejoras en las propiedades que no pueden ser logradas con los rellenos convencionales, por ejemplo una función retardante a la flama característica⁶¹, una mejora significativa en las propiedades barrera (a gases y líquidos)^{62, 63}, mejoras en el módulo, en la resistencia al impacto, estabilidad dimensional, propiedades ópticas, conductividad iónica, etc. Estas ventajas se logran con bajas concentraciones de arcilla, debido a las dimensiones de las laminillas e interacciones polímero-arcilla; de tal forma que es posible reemplazar a los polímeros puros en mezclas, formulaciones o espumados. Las aplicaciones de los CPNCs se encuentran en áreas como: transporte, empaques, construcción, eléctrica, electrónica, etc.⁴⁴

Es importante destacar que en años recientes se han elaborado muchos estudios relacionados con la preparación de materiales nanocompuestos poliméricos, además el número de trabajos se incrementa con el paso del tiempo. Los investigadores demostraron particular interés en la motmorillonita organomodificada, como un elemento de nanotecnología y portadora de una nanoestructura con gran diferencia entre su longitud y su espesor.⁴

Entre los factores importantes a considerar en la fabricación de los CPNC se encuentran el método de obtención, morfología del nanocompuesto, tipo de arcilla y tratamientos superficiales, características de la matriz polimérica. Dentro de las características de la matriz se incluye la naturaleza y tipo de polímero; en cuanto a las arcillas, la densidad de empaquetamiento y el volumen de los modificantes orgánicos en la superficie del silicato.⁶⁴

2.5.1.1 Estructura

La clave para el éxito de la industria CPNC, es producir nuevos materiales con un desempeño significativamente superior a los materiales convencionales, aunado a un incremento de costo razonable por unidad de volumen.⁴⁴

Dependiendo del grado de penetración del polímero entre las laminillas de la arcilla, los híbridos se obtienen con estructuras desde intercaladas hasta exfoliadas (Fig.7). La penetración del polímero, que resulta en una expansión finita de las capas de silicato, produce híbridos intercalados; los cuales consisten en multicapas bien organizadas con capas alternadas polímero/silicato y una distancia repetitiva de unos cuantos nanómetros. La penetración extensiva, que resulta en la delaminación de las capas de silicato, produce híbridos exfoliados; que consisten en capas individuales de espesor nanométrico suspendidas en la matriz polimérica.⁶⁴ Los híbridos a macroescala consisten en aglomerados de silicatos laminados (en algunos casos hasta de 1mm de diámetro) rodeados de polímero y parecido a hules o plásticos rellenos convencionales⁶⁴. Dentro del nanocompuesto se pueden formar unas estructuras denominadas un tactoides, las cuales consisten en agregados de láminas de arcilla alineadas paralelamente, distantes entre ellas por 10nm.⁴⁴ Para favorecer la intercalación es importante:

- Expandir el espaciamiento interlaminar.
- Reducir las interacciones sólido-sólido entre las láminas de la arcilla, y
- Mejorar las interacciones entre la arcilla y la matriz.

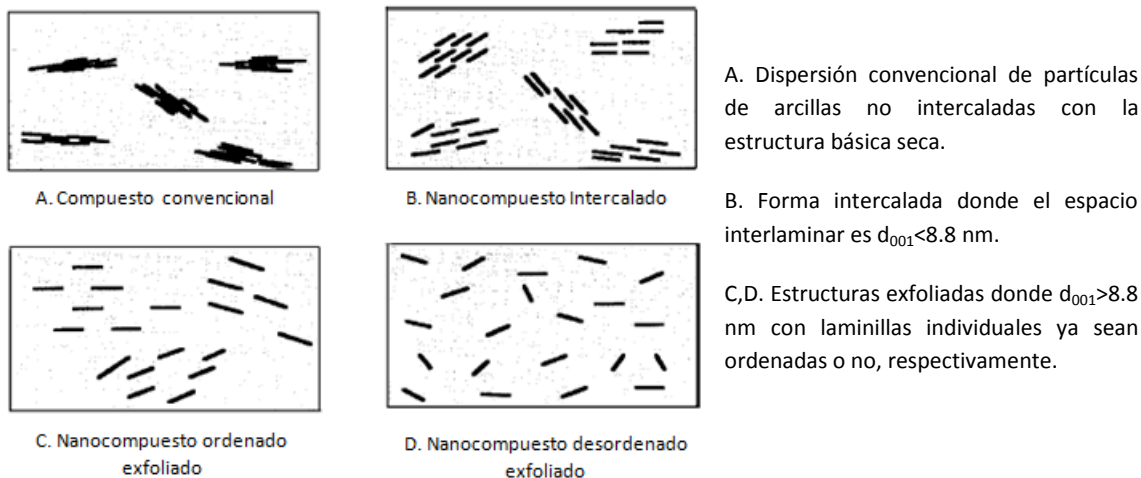


Figura 7. Estructuras formadas en los sistemas poliméricos con arcillas⁴⁴.

La teoría y los experimentos muestran que para maximizar los beneficios de la nanotecnología, la arcilla debe ser completamente (exfoliada) y a su vez uniformemente dispersadas en la matriz de un material dado. Considerando la dimensión larga de las láminas de la arcilla, se debe controlar su orientación; mientras para algunas aplicaciones se desea una perfecta alineación, en otras el desorden del refuerzo es esencial. Por ejemplo, el alineamiento de las láminas de la arcilla perpendicular a la dirección de flujo podría incrementar las propiedades barrera por un factor de 100, mientras que orientándolas en dirección del flujo difícilmente cambiará las propiedades barrera sobre aquellas de la matriz. Es difícil conseguir la dispersión y orientación de las laminillas que conforman la organoarcilla debido a que su tiempo estándar de relajación es del orden de una hora y a que sus dimensiones son de escala nanométrica.⁴⁴

2.5.1.2 Métodos de Obtención.

Los tres criterios para seleccionar el sustituyente son: (1) la cinética de difusión en las galerías interlaminares, (2) alta fuerza de enlace con las láminas de la arcilla, y (3) fuerte interacción con la matriz polimérica.⁴⁴

La parte orgánica se selecciona considerando tres aspectos de la intercalación:

- a) habilidad para no interactuar iónicamente con la superficie de la arcilla,
- b) habilidad para expandir el espacio interlamelar, y
- c) miscibilidad con la matriz polimérica.⁴⁴

La absorción de las moléculas orgánicas por las organoarcillas puede tomar lugar desde una fase vapor, de solución o del fundido. Esto es importante para la manufactura de CPNC.⁴⁴

El mecanismo de absorción secundaria está basado en el principio de miscibilidad; únicamente las sustancias que reaccionan químicamente o son miscibles con la fase orgánica interlamelar pueden ser absorbidas. Además, la energía libre termodinámica de mezclado debe ser capaz de ser compensada por la energía del aumento de separación de las láminas de la arcilla. La absorción lleva a una mayor expansión del espacio interlamelar, proporcional al número total de grupos $-CH_2-$ en el espacio. El proceso es

controlado por la difusión, de esta forma se requiere un largo tiempo de residencia y un mezclado intensivo.⁴⁴

El máximo espaciamiento es promovido por la naturaleza organofílica de la arcilla tratada y por la elevada polaridad del polímero orgánico penetrante.⁴⁴ En estado natural y bajo condiciones ambientales, la arcilla no es útil para la formación de CPNC ya que las interacciones sólido-sólido entre las laminillas de la arcilla son muy altas y el espacio interlaminar es muy estrecho para la difusión de las macromoléculas.

En cambio los CPNC pueden ser obtenidos con organoarcillas; las cuales tienen una mayor distancia interlaminar, menores fuerzas interlaminares, son más hidrofóbicas y por lo tanto hacen más sencilla la dispersión en un monómero o un polímero⁴⁴.

Existen varias formas de intercalar las partículas de arcilla, éstas se clasifican de la siguiente manera:

1. Uso de solventes o soluciones de bajo M_w , tales como agua, alcoholes, glicoles, éter saturado o soluciones de monómero.^{65, 33}
2. Uso de cationes orgánicos, como amonio, fosfonio o sulfonio.
3. Incorporación de componentes inorgánicos que formen pilares interlaminares.
4. Uso de líquidos orgánicos, como monómeros, macromeros, oligómeros, polímeros, copolímeros, y sus soluciones.
5. Intercalación en fundido^{66, 67, 68}.
6. Otros⁴⁴

Polimerización In situ, Intercalación en fundido y en solución, son tres procesos que han sido ampliamente usados para preparar nanocompuestos poliméricos. Los procesos en fundido son atractivos debido a la ventaja del equipo comercial con el que se procesan polímeros comerciales para preparar los materiales híbridos, evitando así costos adicionales de instalación. Una gran parte de la investigación actualmente está dirigida a optimizar las condiciones de procesamiento así como el tipo de organoarcilla con las cuales se pueda producir el nanocompuesto polimérico con las propiedades deseadas.⁶⁹

2.5.1.3 Caracterización y Propiedades

La técnica más comúnmente empleada en la caracterización de CPNC es la difracción de rayos X (XRD), esto por la facilidad de preparación de la muestra. En la mayoría de las ocasiones esta técnica es complementada con microscopía electrónica de transmisión (TEM) y de barrido modo (STEM)

En general, una competencia entre factores entrópicos y energéticos determina el resultado de la intercalación en fundido del polímero. Gráficas de energía libre y su dependencia con la energía interna y la entropía sugiere tres posibles estados de equilibrio –inmiscible, intercalado, y exfoliado-; los cuales se ilustran en la figura 8. En esta figura también se muestra el uso de rayos X, con la representación de los diferentes estados en difractogramas, ya observados experimentalmente.⁶⁴

Los nanocompuestos en comparación a los polímeros puros, presentan propiedades mejoradas como módulos más altos, mayor resistencia a la permeabilidad de gases, baja solubilidad y conductividad iónica incrementada, entre otras. Este tipo de sistemas además de poseer las características ya mencionadas, brindan la oportunidad de estudiar la estructura y comportamiento de las cadenas poliméricas en ambientes confinados.⁶⁴

Estructura	Difractograma inicial de XRD	Difractograma final de XRD	Representación	Micrografías
Micro-compuesto				
Intercalado				
Intercalado Exfoliado				
Exfoliado				

Figura 8. Representación de los varios tipos de estructuras híbridas.⁷⁰

2.5.2 Nanocompuestos de Polipropileno

El PP es una de las poliolefinas poliméricas más ampliamente usadas, por lo tanto, preparar nanocompuestos basadas en PP tiene un gran potencial económico para la producción de polímeros de gran volumen. Hasta hoy, han sido reportados varios estudios acerca de nanocompuestos basados en el PP, y la mayoría se concentran en las propiedades físicas y mecánicas.^{5, 60, 61, 71, 72, 73}

El empleo del PP no es debido únicamente al balance de propiedades físicas y mecánicas que presenta, sino también por su capacidad de ser reciclado y su bajo costo.⁷⁴ Sus aplicaciones pueden ser desde automotrices hasta empaque, como bolsas para alimentos listos para ingerirse y otros contenedores de alimentos.⁷⁴ Las nanoarcillas pueden incrementar su rigidez y resistencia al rayado significativamente a muy bajas concentraciones de cargas. Éstas también son impermeables a gases y cuando están bien dispersas pueden mejorar bastante las propiedades barrera, así como la retardancia a la flama en el nanocompuesto.⁷⁴

Debido a que las poliolefinas no contienen grupos polares en su cadena generalmente no forman nanocompuestos intercalados en presencia de arcillas, como lo es fácilmente con los polímeros polares. Esto usualmente es atribuido, a la ausencia de fuerza química impulsora en la poliolefina para desplazar el agente intercalante, y la subsecuente formación de una interacción estable con las láminas de silicato. Para superar estas limitaciones, se han utilizado injertos de cadenas con grupos polares en la cadena principal de la poliolefina, para ayudar a la intercalación y exfoliación de las arcillas. Por ejemplo, se ha empleado polipropileno maleado para ayudar en la preparación de nanocompuestos de polipropileno exfoliados. Se han utilizado copolímeros de poliolefinas que contienen comonomeros polares, con el fin de brindar intercalación.²

Los intentos iniciales por crear CPNC a partir de un polímero no polar y mezclado en fundido simple, fueron basados en la introducción de un oligómero modificado para mediar la polaridad entre la superficie de la arcilla y la matriz polimérica.³ Uno de los ejemplos más típicos de CPNC a partir de un polímero no polar es el nanocompuesto PP/arcilla.

Medellín y col.⁷⁵ Encontraron que nanocompuestos formados con arcilla MMT sin modificar presentaron una morfología de tactoides debido a la ausencia de

compatibilizantes. Además encontraron que a bajas concentraciones de nanoarcillas se induce la formación de estructuras cristalinas β , y que su formación es inhibida con altos contenidos de nanoarcilla.

Para el nanocompuesto PP/arcilla, la nanodispersión de la organoarcilla es alcanzada por el uso de oligómeros de PP modificados con anhídrido maleico⁷¹ como compatibilizante.³ Los primeros en producir nanocompuestos de PP y silicato laminado fueron Okada y col.⁷⁴ mezclando en fundido la arcilla modificada con PP-g-MA y PP.

Zanetti y col.⁵ elaboraron un nanocompuesto de PP-graft-anhídrido maleico y arcillas organomodificadas; ellos observaron sinergia entre los nanocompuestos y los retardantes a la flama, tal como la combinación de óxido decabromodifenil y trióxido de antimonio, retardantes convencionales.

Por otro lado Xu y col.⁷¹ por medio de la elaboración de nanocompuestos PP-PP-g-MAH-Org-MMT encontraron que el efecto de intercalación fue mejorado por el incremento del contenido de PP-g-MAH. Sus resultados indicaron que el tamaño del cristal del PP en los nanocompuestos decrece con la adecuada adición de PP-g-MAH.

Lograr mejoras en las propiedades mecánicas de nanocompuestos de PP/Arcillas no es un objetivo sencillo, debido a la exfoliación incompleta en el PP y del acoplamiento más complejo e inadecuado entre la matriz de PP y las láminas de la arcilla aún en presencia de un compatibilizante. La fracción de enlace del anhídrido maleico en el compatibilizante es importante tanto para la exfoliación como para lograr un buen acoplamiento. El grado de acoplamiento entre el polímero y las nanoarcillas también afecta la estabilidad de la morfología. El compatibilizante y las laminillas de la arcilla tienen efectos competitivos en la velocidad de cristalización. La mejora en las propiedades barrera está asociada al nivel de orientación y por lo tanto, se requiere más trabajo para explotar el potencial de estos nanocompuestos en esta área.⁷⁴

2.5.3 Nanocompuestos de poli(etileno-co-acetato de vinilo)

Se ha probado que el EVA forma nanocompuestos intercalados y/o exfoliados sin un compatibilizante adicional^{9, 10, 11}. La formación de morfologías intercaladas o exfoliadas

está determinada por el tipo de silicato, concentración de vinil acetato y las condiciones de proceso.⁶⁶

El posible uso de estos nuevos materiales se encuentra en una gran variedad de aplicaciones, dentro de las cuales se pueden mencionar las películas de invernadero. Los materiales a base del copolímero EVA muestran interesantes propiedades ópticas y logran el efecto invernadero. Las propiedades mecánicas y la rigidez en particular, son, por el contrario, disminuídas.¹¹

Se ha reportado⁵⁵ la preparación en fundido de nanocompuestos con EVA en un mezclador discontinuo, donde se observó que la rigidez de la matriz polimérica fue mejorada significativamente sin pérdida apreciable de ductilidad. Gianelli y col.⁶⁶ encontraron que los nanocompuestos de EVA pueden ser preparados en diferentes equipos incluyendo mezcladores, extrusores doble y mono husillo. Encontrando una mayor exfoliación en el doble husillo.

Dentro de los nanocompuestos de polietileno^{76, 77}, los nanocompuestos de EVA parecen ser los más ampliamente estudiados y usados dentro de esta clase de materiales.² Preston y col. lograron la intercalación de bentonita organomodificada en una matriz de EVA y encontraron que la organoarcilla contribuye a la estabilidad térmica del EVA. La presencia del comonomero polar del vinil acetato reduce el calor total liberado durante la combustión de los compuestos.²

2.5.4 Híbridos ternarios PP-EP/EVA/Arcilla

Como se mencionó en la sección de mezclas, se ha encontrado cierta miscibilidad en el sistema PP-EP/EVA atribuida al copolímero utilizado, el cual permite incrementar las interacciones entre los polímeros con EVA. Debido a esto, se espera que las características polares del vinil acetato en el EVA, puedan causar interacciones favorables con la organoarcilla modificada y al mismo tiempo pueda ser coordinado en mayor grado con el copolímero heterofásico PP-EP debido a los grupos etileno presentes en ambos termoplásticos.⁷⁸

Valera y col.⁷⁸ obtuvieron morfologías intercaladas, intercaladas-exfoliadas y exfoliadas de nanocompuestos basados en el copolímero EVA y el copolímero heterofásico PP-EP. Además concluyeron que la concentración de organoarcilla empleada es muy importante en la obtención de los nanocompuestos. También encontraron que el copolímero EVA actúa como un buen compatibilizante entre la arcilla y el copolímero heterofásico PP-EP. Encontraron mejoras en las interacciones arcilla-polímero y la compatibilidad PP-EP/EVA. En el 2008⁷⁹, investigaciones de Ramírez y col. revelaron que el grado de intercalación en el sistema PP-EP/EVA/organoarcilla depende principalmente de las interacciones polares polímero-arcilla, particularmente las interacciones entre los grupos acetatos del EVA y la superficie de las nanoarcillas. Además se determinó que el orden de incorporación de los componentes tiene efectos sobre el proceso de intercalación; y los mejores resultados se obtuvieron con un primer mezclado del EVA con la nanoarcilla, luego en un segundo mezclado con el PP-EP. La dispersión inicial de la nanoarcilla depende de los contactos superficiales de los gránulos de EVA, desde un pequeño volumen de EVA se logra una mejor dispersión. Aunque altos esfuerzos de corte tienen un efecto favorable en la difusión del polímero a través del espacio interlaminar, altos esfuerzos de corte pueden colapsar la morfología intercalada en una morfología de tactoides.

Por otro lado, algunos autores han señalado⁸⁰ que modificantes con dos cadenas largas son más efectivos que una para mejorar la exfoliación de la nanoarcilla; es importante tomar en cuenta que en la mayoría de los estudios no se emplea una amplia gama de surfactantes. En estos estudios también se estudió la introducción de la nanoarcilla, dentro de las condiciones de compatibilidad del sistema PP-EP/EVA, determinando que el sistema conserva su morfología original y que las láminas de la arcilla se localizaron en los dominios del EVA. Las características de cristalización de la mezcla PP-EP/EVA indicaron una evolución gradual de todas las estructuras cristalinas dependiendo del contenido de EVA.

2.6 Tratamiento térmico o reprocesado

Originalmente, la producción industrial se basaba en un flujo lineal de materiales. Tanto los materiales vírgenes que eran sintetizados y actualizados, como las premezclas producidas

por la manufactura de componentes y equipo, eran utilizados y eventualmente arrojados en depósitos de basura después de haber finalizado su vida útil. Conforme la proporción de los productos sintéticos en el volumen de producción total se incrementó, los depósitos de basura se convirtieron en un peor problema. Como resultado, fue necesario un cambio fundamental en nuestra actitud hacia los desechos. Tanto los productores industriales como los consumidores desde entonces han buscado nuevos conceptos y soluciones. En comparación a un flujo lineal de material, un concepto cíclico ofrece la ventaja de evitar el desperdicio, o al menos posponer el uso de los depósitos de basura para una fecha posterior. El reciclado de materiales y productos en los procesos de producción pronto se ha convertido en una frase comúnmente empleada. El reciclado puede comenzar en el mismo proceso de producción, durante o después de la vida del producto.⁸¹ En la industria del plástico la mayoría del reciclado se hace con polímeros simples, como homopolímeros^{82, 83, 84, 85}. A continuación se analiza el procesado de los polímeros que se utilizarán en este trabajo.

2.6.1 Reprocesado de PP

Se ha desarrollado mucho interés en el estudio de la degradación térmica del PP^{4, 86}. Estudios previos sobre la descomposición térmica del PP y su mecanismo han sido examinados por Bockhorn y col.⁴. La degradación térmica del PP fue considerada como un proceso radicalico, que incluye iniciación, propagación y terminación, lo cual es análogo al mecanismo de degradación del polietileno. Después del rompimiento de un enlace en radicales primarios y secundarios, los radicales terciarios son formados vía reacciones de re-arreglo. Los siguientes rompimientos β llevan a alquenos volátiles y cadenas portadoras. Un rompimiento β por otro lado lleva a un radical secundario corto y una cadena polimérica con un doble enlace terminal. Este radical secundario corto es saturado vía transferencia intramolecular de hidrógeno y resulta en un alcano. Debido a la baja concentración de alcanos, las reacciones de transferencia aparentemente juegan un rol menor en la degradación del PP.⁴ Un estudio similar fue realizado por González-González y col.⁸⁷

donde el PP fue sometido a múltiple reciclado (19 ciclos), encontrando también los rompimientos de cadena por efectos termo-mecánicos.

El nuevo avance en la estabilización térmica del PP está basado en la nanotecnología polimérica. El comportamiento de nanocompuestos basados en PP – organoarcilla en la degradación térmica fue estudiado por Zanetti, Camino y col., por medio de termogravimetría isotérmica y dinámica.⁴ Ellos sugirieron que el carbonizado y el efecto de penetración del oxígeno en el nanocompuesto aumenta conforme procede la volatilización, y que en el nanocompuesto el rol catalítico es jugado por el contacto profundo polímero-silicato que puede favorecer más el proceso de hidrogenación-entrecruzamiento-carbonizado.⁴

2.6.2 Reprocesado de EVA

El reprocesado de este material ha sido estudiado en menor cantidad en comparación con el PP. Sin embargo existen varios estudios realizados al respecto⁸⁸, también existen reportes de reciclado de mezclas a base de EVA⁸⁹. En uno de los trabajos realizados sobre el reprocesado de copolímeros de EVA⁹⁰ se observó una ampliación en la curva de distribución del peso molecular que asociaron con la recombinación de radicales alilos formados justo después de la desacetilación del copolímero EVA. A altos contenidos de EVA se reporta que ocurre la formación de geles.

2.6.3 Reprocesado del sistema PP-EP/EVA

Es importante resaltar que grandes cantidades de materiales en los desperdicios son sistemas poliméricos complejos, y debido a esto existe un gran interés sobre la mezcla PP/EVA. Una mayor compatibilidad entre los componentes de la mezcla brinda una mejor estabilidad al sistema, lo que a su vez, hace que la muestra pueda resistir mejor a los esfuerzos y temperaturas a los que está sometida durante el reprocesado. Este factor ha despertado el interés sobre el estudio del reprocesado de la mezcla PP-EP/EVA. En una de

2. Antecedentes

las investigaciones realizadas al respecto⁹¹, mezclas de diferentes relaciones entre PP-EP/EVA fueron sometidas a varios ciclos de reprocesado en un extrusor doble husillo. En este caso se observó un decremento en los tres primeros ciclos de reprocesado, luego se mantuvo casi constante. Además, la resistencia al impacto, así como la elongación mostraron en general un pequeño incremento con el reciclado, excepto para las mezclas PP-EP/EVA con un alto contenido de EVA (40 y 60 wt%), las cuales mostraron un destacado incremento en elongación. La resistencia a la tensión mostró en general un pequeño decremento, pero sin tendencias claras. Las variaciones en las propiedades mecánicas fueron atribuidas a un decremento en el peso molecular y a cambios en la morfología.

3. HIPÓTESIS

Considerando que las interacciones entre la organoarcilla y las cadenas poliméricas son fundamentales en la formación de nanocompuestos, se espera que al variar el grado de modificación, sustituyentes voluminosos, la longitud de las cadenas y polaridad en el surfactante se logre modificar el grado de intercalación-exfoliación del nanocompuesto ternario PP-EP/EVA/Organoarcilla. De igual forma, se espera que diferentes contenidos de VA en el EVA modifique las interacciones polímero-arcilla y, que el reprocesado de la muestra provoque cambios en el sistema inicialmente obtenido.

4. OBJETIVOS

Objetivo General

Elucidar los efectos de la estructura de las organoarcillas con diferentes surfactantes, en cuanto al grado de modificación, sustituyentes voluminosos, longitud de cadenas y polaridad, así como el contenido de VA en el EVA sobre las características morfológicas y propiedades finales de los nanocompuestos PP-EP/EVA/Arcilla. Adicionalmente determinar los efectos del reprocesado sobre los sistemas obtenidos.

Objetivos Particulares

Estudiar la morfología y propiedades térmicas, mecánicas y reológicas de los sistemas ternarios PP-EP/EVA/nanoarcilla al modificar las características estructurales del surfactante.

Determinar los efectos en las estructuras obtenidas al variar el contenido de vinil acetato en el EVA, evaluando características morfológicas, propiedades térmicas, mecánicas y reológicas.

Conocer los cambios en la morfología y propiedades del sistema ternario al ser sometido a varios ciclos de reprocesado.

5. PARTE EXPERIMENTAL

5.1 Materias Primas

En las tablas 2 y 3 se muestran las propiedades reportadas por los fabricantes de los materiales empleados en la formación de los nanocompuestos PP-EP/EVA/Nanoarcilla.

Tabla 2. Propiedades de las Resinas de Etilen Vinil Acetato (EVA) y Copolímero Heterofásico de Polipropileno-Etileno (PP-EP)

Propiedad	Valor		
Nombre comercial	Elvax 260*	Elvax 3124*	PP-EP 7523**
Composición	28 % peso Vinil Acetato Estabilizador térmico: antioxidante BHT	9% peso Vinil Acetato	8% de etileno
Densidad (g/cm ³)	0.955	0.93	.902
MFI	6 g/10 min	7 g/10 min	4 g/10min
Tm (°C)	75	98	170
Mn (g/mol)	22,697	20,802	51,808
Mw(g/mol)	104,769	94,092	238,600

* Proveedor DuPont

**Proveedor Profax

Tabla 3. Propiedades de las organoarcillas

Arcilla/Propiedad	Modificante Orgánico	Concentración del modificante (meq/100g de arcilla)	% humedad	% Pérdida de peso por ignición	Espaciamento Interplaca(Å) d_{001} Rep.
Cloisite 15A	2M2HT	125	< 2 %	43	31.5
<div style="display: flex; justify-content: space-between; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{N}^+ - \text{HT} \\ \\ \text{HT} \end{array}$ </div> <div style="text-align: right;"> <p>Anión: Cloro</p> <p>2M2HT: amonio cuaternario de dimetil ditallow hidrogenado</p> </div> </div>					
Cloisite 20A	2M2HT	95	< 2 %	38	24.2
<div style="display: flex; justify-content: space-between; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{N}^+ - \text{HT} \\ \\ \text{HT} \end{array}$ </div> <div style="text-align: right;"> <p>Anión: Cloro</p> <p>2M2HT: amonio cuaternario de dimetil, ditallow hidrogenado</p> </div> </div>					
Cloisite 6A	2M2HT	140	< 2 %	45	33.4
<div style="display: flex; justify-content: space-between; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{N}^+ - \text{HT} \\ \\ \text{HT} \end{array}$ </div> <div style="text-align: right;"> <p>2M2HT: amonio cuaternario de dimetil, ditallow hidrogenado</p> </div> </div>					
Cloisite 10A	2MBHT	125	< 2 %	39	19.2
<div style="display: flex; justify-content: space-between; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{N}^+ - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{HT} \end{array}$ </div> <div style="text-align: right;"> <p>Anión: Cloro</p> <p>2MBHT: Amonio cuaternario de dimetilbencil tallow hidrogenado</p> </div> </div>					

Cloisite 25A	2MEHT	95	< 2 %	34	18.6
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{N}^+ - \text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{HT} \qquad \qquad \qquad \text{CH}_2 \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \text{CH}_3 \end{array} $ <p>2MEHT: Amonio cuaternario de dimetil, tallow hidrogenado, 2-etilhexil</p>					
Cloisite 30B	MT2EtOT	90	< 2 %	30	18.5
$ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{N}^+ - \text{T} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array} $ <p>Anión: Cloro MT2EtOH: Amonio cuaternario de metil, tallow, bis-2-hidroxietil</p>					
Cloisite 93A	M2HT	90	< 2 %	37.5	23.6
$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{N}^+ - \text{HT} \\ \\ \text{HT} \end{array} $ <p>M2HT: Amonio cuaternario de metil, ditallow hidrogenado</p>					

Tallow: cadena hidrocarbonada (~65% C18; ~30% C16; ~5% C14)

5.2 Metodología. Preparación de Nanocompuestos

Para la elaboración de los nanocompuestos se utilizó el extrusor corrotatorio doble husillo Werner and Pfleiderer (ZSK-30). La configuración de husillo empleada fue una de corte medio que se muestra en la figura 9. Ésta fue seleccionada de acuerdo a los resultados encontrados en un estudio elaborado por Ramírez y col.⁷⁹

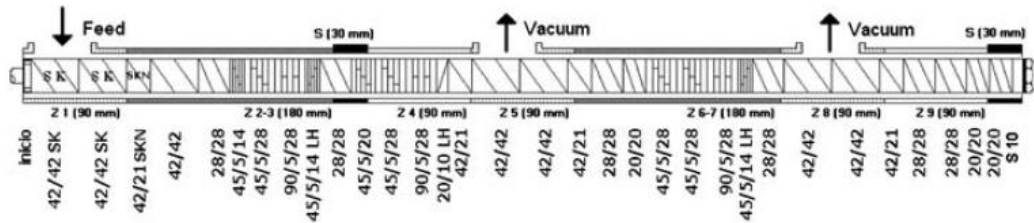


Figura 9. Configuración empleada en el extrusor doble husillo.

En la figura 9 se muestra la configuración del extrusor doble husillo. En este caso, la primera cifra, en las relaciones de dos cifras (42/42), indica la longitud de campo de esa sección; mientras que la segunda indica la longitud axial de esa sección, ambas en mm. Las letras SK se refieren a la zona de alimentación. La indicación LH se refiere a secciones de transporte inverso. En el caso de tres cifras, la primera se refiere a los grados que existen de desfase con respecto al anterior, la segunda al número de “elipsoides” planos y finalmente la tercera indica la longitud axial que completan los elipsoides juntos.

Tabla 4. Condiciones de mezclado para los nanocompuestos.

Mezclas Condiciones	Perfil de Temperaturas (°C)					Velocidad del husillo (rpm)
	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Zona 5	
EVA/Nanoarcilla	140	145	150	150	150	100
PP-EP/EVA/Nanoarcilla	170	185	190	190	190	100

La mezcla al salir del dado en el extrusor doble husillo, se pasó por un baño de agua fría, luego se secó con aire a presión para eliminar la mayor cantidad de agua que queda en la superficie; y finalmente se pasó por una peletizadora.

Reprocesado del nanocompuesto

Los pellets del nanocompuesto PP-EP/EVA/Arcilla fueron alimentados nuevamente al extrusor doble husillo durante nueve ciclos, de los cuales se caracterizaron y analizaron muestras correspondientes a los ciclos I, IV, VII y IX.

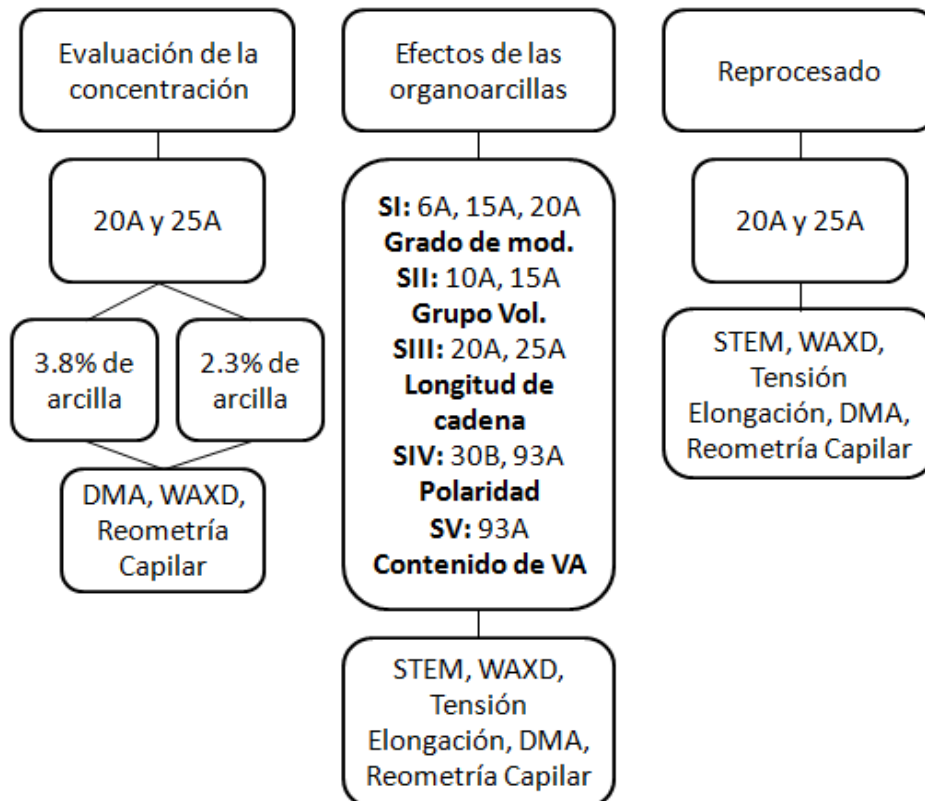
Secado de Materiales

Antes de preparar el nanocompuesto EVA/Arcilla, los EVAs (tanto EVA9 como EVA28) se secaron en una estufa a 45°C por 6 horas; mientras que las nanoarcillas estuvieron en la estufa un periodo de 4 horas a 70°C. El compuesto EVA/Arcilla también se mantuvo en una estufa por 6h a 50°C previo a ser mezclado con el PP-EP. Antes del proceso de inyección y el estudio de reometrías el nanocompuesto PP-EP/EVA/Arcilla se secó a 60°C por 6h.

Método de alimentación

La secuencia de alimentación fue establecida en base a estudios previos de Valera¹³ y Ramírez⁷⁹. En los cuales después de probar una serie de combinaciones en la secuencia de alimentación de las materias primas, encontraron que se lograba una mejor dispersión al mezclar en un primer ciclo EVA y arcilla; para posteriormente en un segundo ciclo agregar a la mezcla EVA/Arcilla el PP-EP. Es importante mencionar que previo a alimentar los materiales en la tolva del extrusor, se realizó un mezclado manual de EVA y arcilla.

Diseño experimental



5.2.1 Composiciones de Mezclado

En todos los nanocompuestos elaborados se mantuvo una relación 60/40 de PP-EP/EVA. Las concentraciones empleadas se muestran en la tabla 5.

Tabla 5. Composiciones de los componentes EVA, PP-EP y Arcilla en las mezclas.

Simbología de las mezclas	EVA (% peso)	PP-EP (% peso)	Arcilla (% peso)
EVA28	100 con 28% de VA	0	0
EVA9	100 con 9% de VA	0	0
PP-EP/EVA/Organoarcilla 3.8	38.5	57.7	3.8
PP-EP/EVA/Organoarcilla 2.3	39	58.6	2.3

Tabla 6. Clave de las organoarcillas

Nombre comercial	Clave
Cloisite 15A	C15A
Cloisite 20A	C20A
Cloisite 6A	C6A
Cloisite 10A	C10A
Cloisite 25A	C25A
Cloisite 30B	C30B
Cloisite 93A	C93A

5.3 Preparación de Muestras

Obtención de probetas por moldeo por inyección. Los pellets obtenidos en el extrusor de PP-EP/EVA/Arcilla fueron inyectados y moldeados en una inyectora de FU CHUN SHIN modelo Hi Tech HT-150 con capacidad de 150 toneladas, para obtener probetas tipo I con

dimensiones de acuerdo a la norma ASTM D-638M. Las condiciones empleadas se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7. Condiciones empleadas en el moldeo por inyección.

Parámetro	Magnitud	Unidades
Perfil de temperaturas		
Zona 1	175	°C
Zona 2	180	°C
Zona 3	190	°C
Boquilla	200	°C
Presión de sostenimiento	45	Kg/cm ²
Presión de inyección	60	Kg/cm ²
Velocidad del husillo	48	Rpm
Tiempo de inyección	3	s
Tiempo de enfriamiento	20	s
Tiempo de ciclo	32	s

Suaje. Para las pruebas de tensión-elongación, a partir de las probetas tipo I obtenidas en moldeo por inyección, se obtuvieron las tipo IV de acuerdo a la norma ASTM D-638M. Para este proceso se emplearon suajes estandarizados.

Cortes ultra-delgados. A partir de las probetas inyectadas se formaron rectángulos y en la punta de éstos se formó una pirámide, con la finalidad de tener un soporte con punta. A partir de las pirámides se obtuvieron cortes con un espesor aproximado de 70-100 nm, los cuales fueron colectados en rejillas de Cu de malla 300. Para lo anterior se utilizó un ultramicrotomo criogénico LEICA modelo EMFCS con cuchilla de diamante, un controlador antiestático Diatome Static Line II y una cámara con nitrógeno líquido. En la cámara se trabajó con una temperatura de -120°C, muy por debajo de la T_g de la muestra, evitando así la deformación de la matriz polimérica y a su vez el orden de las partículas.

5.4 Técnicas de Análisis y Métodos de Caracterización

Para comprender la contribución de la parte nanométrica de los nanocompuestos poliméricos y lograr una fabricación reproducible de los nanocompuestos, es necesario realizar una caracterización completa del sistema.⁵⁷ Para la evaluación de los PNC se llevaron a cabo diferentes técnicas que se describen a continuación.

5.4.1 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

La técnica de espectroscopía FTIR es muy útil en el análisis químico de polímeros, debido a que la mayoría de ellos absorben a diferentes longitudes de onda con diferente intensidad, dependiendo de los enlaces y grupos funcionales que lo constituyan. Las interacciones entre los átomos o moléculas con la radiación electromagnética de la región infrarroja son estudiadas mediante espectroscopía infrarroja⁹². La energía absorbida se traduce en una banda en el espectro infrarrojo; ésta técnica fue empleada para identificar los grupos funcionales en las materias primas y calcular el contenido de etileno en el copolímero heterofásico PP-EP. Estos análisis fueron realizados en un espectrómetro Magna IR Nicolet 500 a partir de películas de las resinas.

5.4.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Esta técnica registra la diferencia en el flujo de calor entre la muestra y la referencia en función de la temperatura. Con el fin de observar transiciones térmicas de fusión y cristalización en la materia prima se realizaron análisis de DSC en el calorímetro diferencial de barrido DSC 2920 de TA Instruments. En el portamuestras sellado bajo presión se colocaron entre 8 y 12 mg de muestra. Se realizaron tres barridos para cada muestra a una velocidad de 10°C/min en flujo de N₂. Para borrar el historial térmico o conocer las transiciones ocurridas durante el procesamiento se realiza un primer calentamiento de -20 a 190°C (temperatura máxima de estabilidad del PP), luego un isoterma de tres minutos para enfriar hasta 0°C y finalmente un calentamiento hasta 190°C.

5.4.3 Caracterización Morfológica

5.4.3.1 WAXD

Difracción de rayos X (XRD) es el método que se ha empleado principalmente para determinar el grado de intercalación y exfoliación. Regularmente se reporta en gráficas de intensidad vs 2θ , donde θ es el ángulo de difracción. La forma y posición de las señales de difracción proporciona información de la estructura de las especies difractantes, en este caso de la arcilla. La presencia de múltiples señales de difracción en espectros de XRD es algo común, éstos son originados de las diferentes estructuras formadas por las organoarcillas y su cambio incompleto durante la incorporación de estos materiales en la matriz polimérica. La difracción en el plano d_{001} es la más empleada para caracterizar a los materiales como la arcilla.

Los instrumentos que miden la difracción de rayos X son: de ángulo amplio y ángulo bajo; WAXS o WAXD (wide angle X-ray scattering/diffraction) y SAXS (small angle X-ray scattering), respectivamente. Es común considerar la difracción de ángulos $2\theta = 2^\circ$ como un límite entre ambos, pero los nuevos instrumentos de WAXS están frecuentemente habilitados para brindar un perfil de escaneo confiable por debajo de $2\theta = 1^\circ$. El espaciamento interlamina, d_{001} , es comúnmente determinado por el espectro de XRD como una intensidad arbitraria contra 2θ . El espaciamento es entonces calculado a partir de la ley de Bragg:

$$d_{00n} = n\lambda / (2\sin\theta)$$

donde n es un número entero, θ es el ángulo de incidencia (o reflexión) de haz de rayos X, y λ es la longitud de onda- la mayoría de las máquinas de rayos X usa radiación $\text{Cu-K}\alpha_1$ con $\lambda = 0.1540562 \text{ nm}$.⁴⁴

Para el sistema PP-EP/EVA/Arcilla se emplearon las probetas obtenidas por moldeo por inyección, las cuales fueron evaluadas en dirección del flujo de inyección.

Los componentes básicos del difractómetro son una fuente de rayos X, un cristal monocromador, colimadores de rejilla, contador de radiación y detector. En la figura 10 se muestra la estructura básica de este equipo.

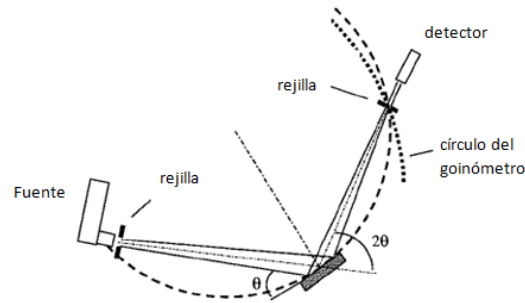


Figura 10. Diagrama esquemático de un difractor de Rayos X.⁵⁷

En este caso para realizar esta evaluación se empleó el difractor SIEMENS modelo D-5000 con un generador de radiación de $\text{CuK}\alpha$ con filtro de Ni. Los difractogramas se evaluaron en un intervalo de 2 a 12 en 2θ , con una intensidad de 25 mA y un voltaje de 35 kV.

5.4.3.2 STEM

Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo con módulo STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy) es un tipo de Microscopía de transmisión electrónica (TEM). En ésta, la fuente de electrones es una pistola de emisión de campo (cátodo frío); una punta muy fina que usualmente no es calentada donde los electrones son arrastrados de la punta por una aguda caída de potencial. En la figura 11 se presentan las principales partes de un equipo para STEM.

Las lentes objetivas forman una pequeña sonda de electrones ($2 - 5 \text{ \AA}$ de diámetro), la cual es barrida a través de la muestra en un patrón de pixeles (arreglados en forma de filas y columnas) en dos dimensiones para formar una imagen; lo anterior por medio de un conjunto de espirales de barrido.

La mayoría de los electrones pasan a través de la muestra y no son desviados. Estos electrones son reducidos a ángulos altos, determinados por el ángulo de incidencia de la sonda de barrido. Algunos electrones son dispersados inelásticamente (existe pérdida de energía), de los cuales, la mayoría son dispersados a ángulos relativamente bajos en la misma región de los electrones no dispersados (no existe pérdida de energía). Los electrones dispersados elásticamente son dispersados en ángulos mayores.

Los electrones dispersados elásticamente pueden ser colectados por un detector anular debajo de la muestra. Se usa un detector central para colectar la señal de los electrones inelásticamente dispersos y no dispersos. Los electrones inelásticos y no dispersados pueden ser separados de acuerdo a sus diferentes energías (longitudes de onda) por medio de un prisma magnético debajo del detector central. Conforme la sonda es barrida a través de la muestra, la señal análoga del detector, usualmente el detector anular, es desplegada en sincronía sobre un tubo de rayos catódicos (CRT). La señal análoga puede ser convertida en forma digital y almacenada en la memoria de la computadora. De esta forma, esta técnica es útil para corroborar lo analizado por la técnica de rayos X u observar la exfoliación, intercalación y dispersión, entre otras cosas.

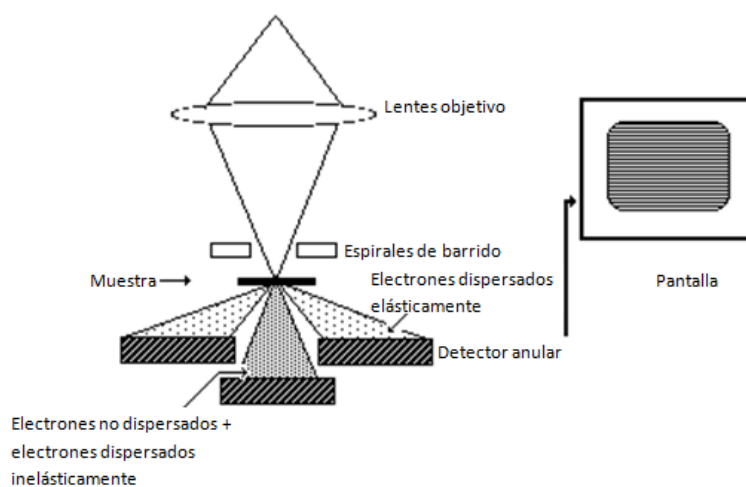


Figura 11. Esquema con las principales partes de un equipo para STEM

El equipo empleado para obtener las micrografías fue un FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscopy) modelo JSM-7401F de la marca JEOL; y los cortes previamente colectados en las rejillas de Cu fueron obtenidos por un ultramicrotomo criogénico. Las condiciones empleadas fueron, un voltaje de 30 kV, una distancia de trabajo de 6 mm y magnificaciones entre 100,000 y 150,000.

5.4.4 Caracterización Térmica. TGA

El análisis termogravimétrico (TGA) es utilizado para determinar la velocidad de cambio en masa de una muestra en función del tiempo o temperatura en atmósfera controlada. Estas mediciones se usan principalmente para determinar la estabilidad térmica y/u oxidativa de los materiales así como sus composiciones. Los resultados de estos análisis dependen en gran cantidad de la precisión sobre tres mediciones: peso, temperatura y cambios en temperatura.

Para esta determinación se utilizó el equipo TGA Q500 de TA Instruments (Fig. 12). El análisis se elaboró con muestras de 12 a 18 mg, con un calentamiento de 10°C/min desde temperatura ambiente hasta 600 en atmósfera de nitrógeno, posteriormente hasta 800 en atmósfera de oxígeno. En los sistemas EVA/Arcilla/PP-EP el análisis realizó con las probetas obtenidas del moldeo por inyección.

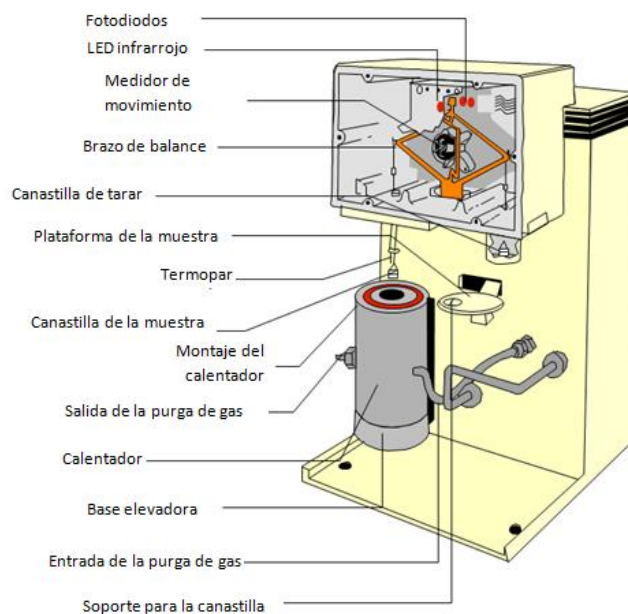


Figura 12. Imagen del TGA de TA Instruments

5.4.5 Caracterización Mecánica

5.4.5.1 Resistencia a la Tensión y porcentaje de Elongación

Una prueba de tensión es probablemente la prueba mecánica más importante que se puede llevar a cabo en un material. Esta prueba permite determinar el comportamiento de los materiales bajo fuerzas de estiramiento axiales. Cuando se aplica una fuerza de tensión a un cuerpo se pueden producir dos tipos de deformaciones, la deformación elástica, en la cual una vez que se retira la fuerza el cuerpo recupera sus dimensiones originales; y la deformación plástica, donde el cuerpo no recupera sus dimensiones originales al dejar de aplicar la fuerza (Fig. 13).

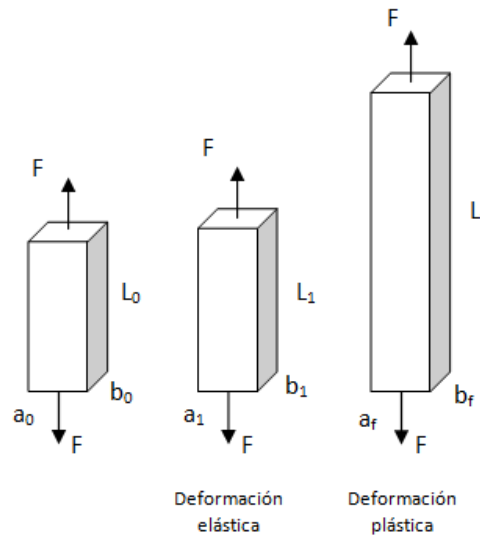


Figura 13. Diferentes deformaciones que puede sufrir un material sometido a un esfuerzo.

El equipo utilizado en esta prueba fue una máquina Universal Instron modelo 4301 las pruebas se realizaron de acuerdo a la norma ASTM D-638. Las probetas utilizadas fueron del tipo IV de acuerdo a la norma. Se utilizó la celda de 500 N, mordazas para probetas moldeadas, una distancia entre las mordazas de 2 in y una velocidad de 2 in/min. El % de elongación fue determinado por medio de un extensómetro manual.

5.4.5.2 DMA

El análisis dinámico mecánico (DMA) es una técnica que nos permite estudiar el comportamiento viscoelástico de los polímeros. Se aplica un esfuerzo sinusoidal y se mide la deformación. Debido a la oscilación, la deformación se puede obtener en fase o fuera de fase de acuerdo al esfuerzo aplicado. Entre más elástico sea el material estará más dentro de fase (módulo de almacenamiento o elástico E'), en cambio si tarda en responder, es decir, más fuera de fase se trata de un material más viscoso (módulo de pérdida o viscoso E''). La relación entre ambos está dado por la $\text{Tan } \delta (E''/E')$.

Esta prueba se realizó en un DMA modelo Q800 de TA Instruments con temperatura desde $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$; el tamaño de la muestra fue de 18.6 mm de largo, 13-13.1 mm de ancho y 3 – 3.1 mm y fueron obtenidas del centro de la probeta de moldeo por inyección. La rampa de calentamiento fue de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, una frecuencia de 1 HZ y $15\mu\text{m}$ de amplitud de oscilación. El modo de deformación fue con el sujetador de probeta simple (Fig. 14), empleado para termoplásticos en general y hules.



Figura 14. Accesorio sujetador de probeta

5.4.6 Caracterización Reológica. Reometría capilar

El reómetro capilar (Fig. 15) es el dispositivo más común para medir la viscosidad bajo flujo de corte estable. En este caso se empleó el modelo 4467 de la marca Instron, éste por medio de un pistón genera presión sobre los pellets del nanocompuesto confinados en un barril. Al fondo del barril se encuentra un dado capilar por donde se hace pasar la muestra. Para determinar la viscosidad en un intervalo de velocidades se utilizan los datos obtenidos de esfuerzos de corte generados y las diferentes velocidades de flujo a través del capilar.

Las dimensiones del equipo son diámetro de barril 9.52 mm, diámetro de pistón 9.46 mm, diámetro del capilar 1.1 mm, longitud del capilar 30.3 mm y L/D 27.55. Se trabajó a 130°C para el nanocompuesto EVA/Arcilla y 190°C para PP-EP/EVA/Arcilla; con velocidades de corte de 400, 120, 40, 12, 4, 1.2 mm/min.

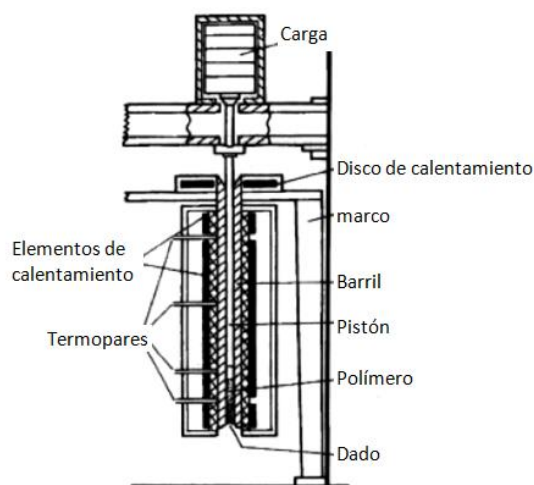


Figura 15. Diagrama esquemático de un reómetro capilar.

6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

A diferencia de polímeros como las poliamidas, los poliuretanos y otros polímeros polares, que facilitan la interacción con los surfactantes de las arcillas, las poliolefinas como el PP y el PE no contienen grupos funcionales que puedan interactuar con los grupos orgánicos de los surfactantes de las arcillas, entonces para lograr un buen grado de intercalación-exfoliación con estos sistemas existen algunos factores importantes. El primero es el uso de compatibilizantes o una mezcla con polímeros que contengan grupos que promuevan la interacción, como es el caso del copolímero EVA. Un segundo factor está relacionado a las características del surfactante como son la estructura química, el número de cadenas largas, la polaridad, grado de modificación. Finalmente, el uso de equipos y parámetros de proceso adecuados. En el presente trabajo se emplearon sistemas ternarios a base de PP-EP/EVA/Arcilla, en una relación donde los polímeros presentan compatibilidad, utilizando un método de mezclado en fundido, teniendo como objetivo el estudio de los efectos de las características estructurales del surfactante en la morfología y propiedades finales del nanocompuesto. Es importante para el lector considerar que en las secciones siguientes “tallow” se refiere a una cadena hidrocarbonada (~65% C18; ~30% C16; ~5% C14).

6.1 Caracterización de materias primas

Con el fin de caracterizar los EVAs y el PP-EP se realizaron análisis de espectroscopía infrarroja y de calorimetría diferencial de barrido, los resultados obtenidos se presentan y discuten en las siguientes secciones.

6.1.1 Espectroscopía Infrarrojo (FTIR)

En las figuras 16 y 17 se muestran los espectros de FTIR de transmitancia para el EVA28 (ELVAX 260) y el EVA9 (ELVAX 3124) respectivamente. El índice de fluidez de los EVAs es muy similar (6-7 dg/min), la diferencia más significativa estriba en la cantidad de VA que contienen, 9 y 28 respectivamente. Las señales características en este copolímero se encuentran en 720, 1024, 1240, 1375, 1470, 1740 cm^{-1} . Al incrementarse la cantidad de

VA se observa una disminución de la intensidad de la banda en 720 cm^{-1} , esta señal está relacionada con los grupos metileno (CH_2). Los grupos VA sustituyen un hidrógeno de los grupos metileno, y por lo tanto un mayor contenido de este grupo en el copolímero se manifiesta como una disminución en la intensidad de la señal a 720 cm^{-1} .

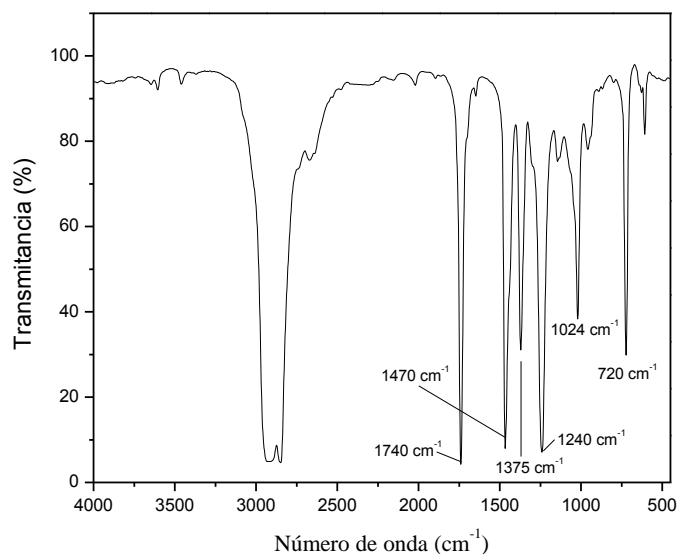


Figura 16. Espectro de infrarrojo del ELVAX 3124 %VA = 9

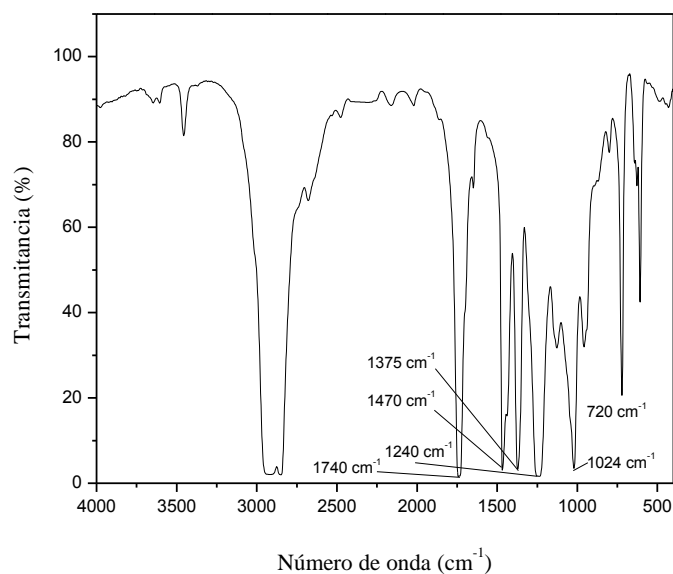


Figura 17. Espectro de infrarrojo del ELVAX 260 %VA = 28

La señal en 1024 cm^{-1} corresponde al alargamiento del enlace C-O-C del grupo VA y por lo tanto su intensidad incrementa con una mayor concentración estos grupos. La señal en 1740 cm^{-1} está asociada a la presencia del grupo carbonilo (C = O) del VA, por lo tanto también presentará una mayor intensidad en el caso del EVA28 que contiene un mayor número de estos grupos. La intensidad de la señal en 1375 cm^{-1} también es influenciada por la presencia de VA, aparece más intensa en el EVA28.

En la figura 18 se muestra el espectro de FTIR para el copolímero heterofásico PP-EP, en él se puede observar las señales características en 720 , 974 , 995 , 1158 , 1166 , 1375 y 1470 cm^{-1} . La señal que diferencia el espectro del PP-EP con el del homopolímero PP aparece en 720 cm^{-1} , y ésta es debida a la presencia de los grupos metileno. Se utilizó un método cuantitativo de FTIR¹³ para corroborar el contenido de etileno en el PP-EP, en éste se utilizan las bandas de absorbancia en 720 y 974 cm^{-1} que presenta el espectro del copolímero, el valor calculado fue de 8% en peso de etileno.

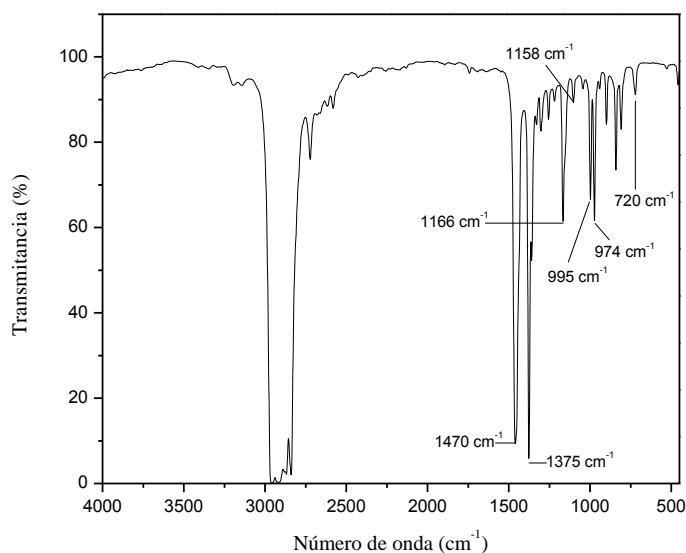
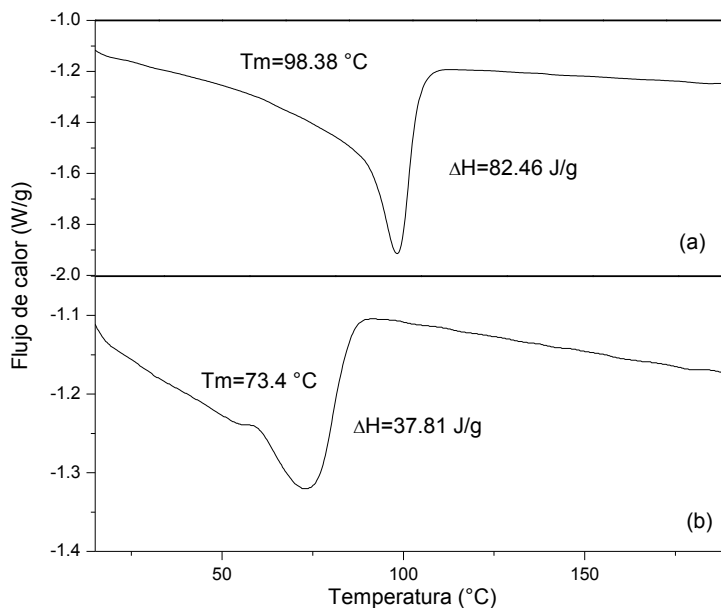


Figura 18. Espectro de infrarrojo de PP-EP 7523

6.1.2 Termogramas de DSC

Los resultados obtenidos en los análisis por DSC para el EVA9 y EVA28 se muestran en los termogramas de la figura 19, en ellos se puede observar una sola endoterma de fusión para los dos casos, ésta transición corresponde a la fusión de las secuencias de etileno del copolímero EVA¹⁴. Con un mayor contenido de VA disminuye tanto la temperatura de fusión (T_m) como la intensidad de las endotermas. La introducción de grupos VA en el EVA disminuye el porcentaje de cristalinidad en el polímero, y por lo tanto disminuye la entalpía de fusión y a su vez la temperatura de fusión por la formación de cristales menos perfectos. Por medio de una curva de calibración⁹² y con la temperatura de fusión obtenida se pudieron calcular los contenidos de VA para ambos EVAs.



**Figura 19. Termogramas de DSC del copolímero (a) ELVAX 3124 %VA = 9
(b) ELVAX 260 %VA = 28**

El termograma del copolímero heterofásico PP-EP se muestra en la figura 20, se pueden observar dos endotermas de fusión que corresponden a la parte de etilenos ($T_m = 119.32\text{ }^\circ\text{C}$) y al polipropileno ($T_m = 166.67\text{ }^\circ\text{C}$). La presencia de una pequeña cantidad de etileno (8%) produce un endoterma de baja intensidad, a diferencia del polipropileno que presenta un endoterma de mayor intensidad.

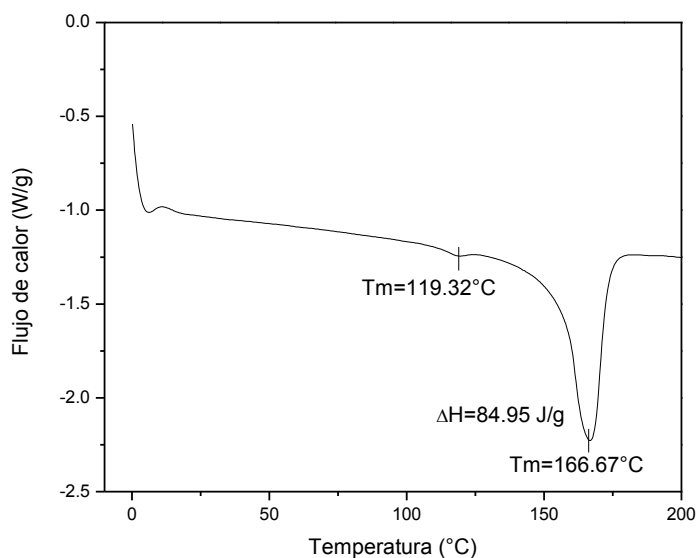


Figura 20. Termograma de DSC del copolímero heterofásico PP-EP

6.2 Estudio para la determinación del efecto del contenido de arcilla

Para conocer la influencia en el comportamiento del sistema al modificar el contenido de organoarcilla, se elaboraron nanocompuestos ternarios con concentraciones de 2.3 y 3.8% en peso de organoarcilla. En esta sección se emplearon las organoarcillas C20A y C25A como muestras representativas para hacer la evaluación. Las muestras se estudiaron por WAXD, Reometría Capilar y TGA; los resultados se presentan y discuten a continuación.

6.2.1 Caracterización Morfológica

Los difractogramas obtenidos para las muestras C20A y sus respectivos nanocompuestos con 2.3 y 3.8% de organoarcilla se muestran en la figura 21. Se puede observar que la señal de difracción correspondiente al plano d_{001} se desplaza hacia ángulos más bajos al aumentar la concentración, lo que se relaciona con una mayor apertura de las galerías de la organoarcilla. También se observa una ligera diferencia entre la definición del pico de

difracción de los nanocompuestos, con una concentración del 3.8% parece disminuir; esto debido a un menor orden de las laminillas que conforman las organoarcillas.

Los difractogramas para la C25A y sus nanocompuestos se encuentran en la figura 22, en ellos no es muy perceptible la desigualdad entre las aperturas de las galerías, se alcanzan espaciamientos interlaminares entre 3.8 y 4 nm, estos valores parecen sugerir que se trata de estructuras intercaladas-exfoliadas.

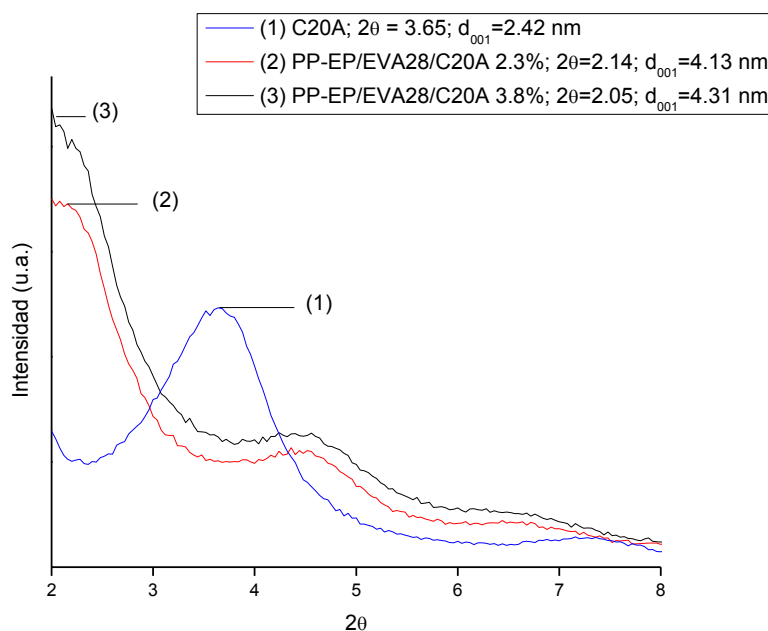


Figura 21. Patrones de difracción de C20A y sus nanocompuestos en concentraciones de 2.3% y 3.8%.

Cuando la concentración es de 3.8% los valores de intensidad en la señal de difracción d_{001} son mayores, sin embargo esto no necesariamente está asociado a una menor intercalación, podría ser únicamente el efecto natural al incrementar la concentración.

Los resultados encontrados por WAXD indican que en el caso de las concentraciones estudiadas no se presenta un fenómeno de saturación, donde se promovieran las interacciones arcilla-arcilla y se incrementara la cantidad de aglomerados¹¹¹. El efecto de incrementar la concentración de la organoarcilla en los sistemas se analiza por otras técnicas para corroborar el comportamiento en discusión.

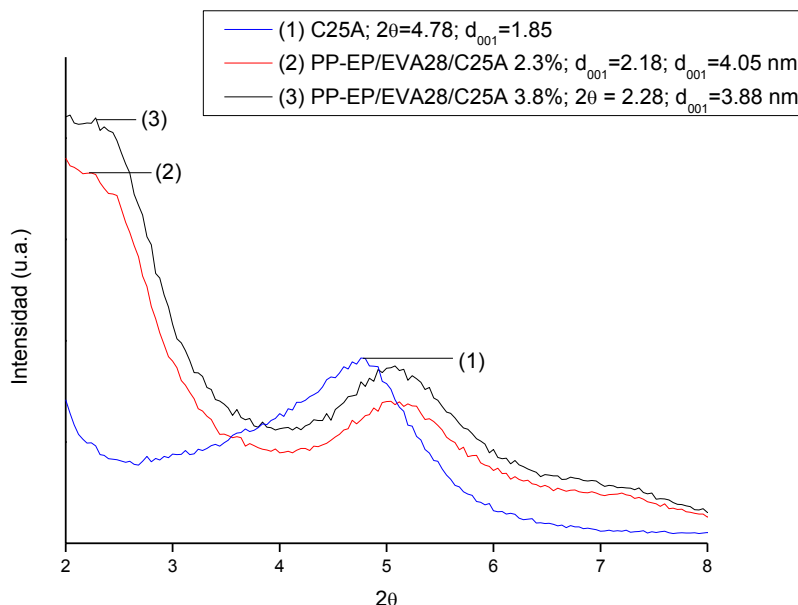


Figura 22. Patrones de difracción de C25A y sus nanocompuestos en concentraciones de 2.3% y 3.8%.

6.2.2 Propiedades Viscoelásticas

La presencia de las organoarcillas C20A y C25A provoca un aumento en el módulo de la mezcla PP-EP/EVA28; esto se muestra en las figuras 23 y 24. En previas investigaciones se ha sugerido que el nivel de mejora en el módulo refleja el estado de exfoliación o dispersión de la organoarcilla.¹¹⁰

Cuando se eleva la concentración de la C20A en el sistema es posible apreciar un incremento más significativo en el módulo durante todo el intervalo de temperaturas estudiado, lo cual debe estar asociado a partículas de organoarcillas de menor tamaño y mejor dispersas. En el caso de la C25A a temperaturas por encima de los -10°C el valor del módulo es mayor al incrementarse el contenido de organoarcilla en el sistema, mientras que a temperaturas menores el reforzamiento parece ser mejor con una menor concentración de organoarcilla. Este comportamiento podría atribuirse a que con una concentración del 2.3% la cristalinidad del sistema es menor en comparación al sistema que contiene 3.8%.

Estos resultados parecen ser más contundentes en relación al comportamiento del sistema con una variación la cantidad de organoarcilla; cuando se aumenta el contenido de la carga el reforzamiento es mayor.

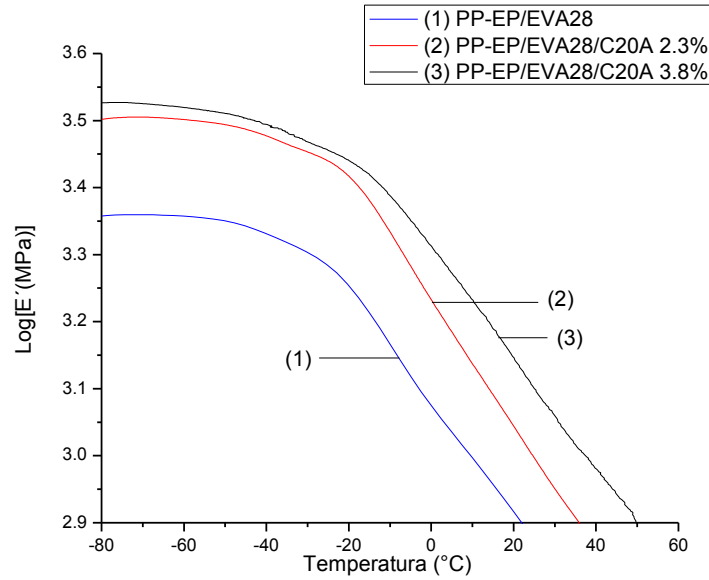


Figura 23. Módulo elástico de (1) PP-EP/EVA28, (2) PP-EP/EVA28/C20A 2.3%, (3) PP-EP/EVA28/C20A 3.8%

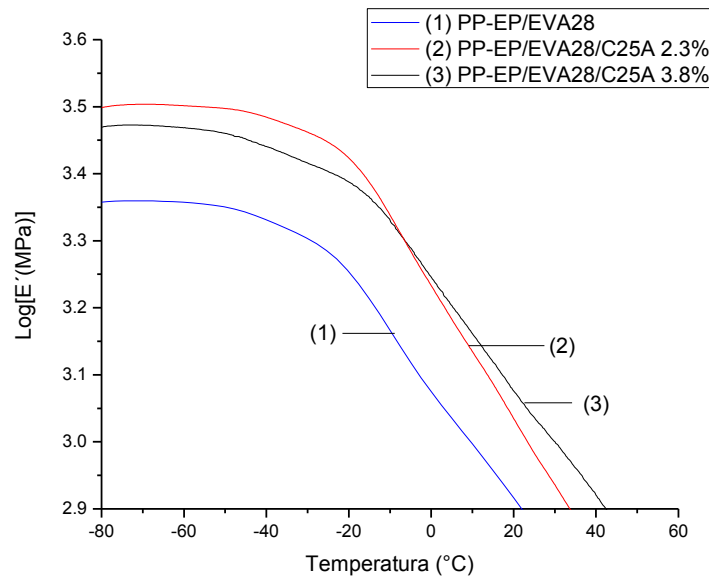


Figura 24. Módulo elástico de (1) PP-EP/EVA28, (2) PP-EP/EVA28/C25A 2.3%, (3) PP-EP/EVA28/C25A 3.8%

6.2.3 Caracterización Reológica. Reometría capilar

Los resultados obtenidos por reometría capilar para los sistemas PP-EP/EVA28/C20A y PP-EP/EVA28/C25A se muestran en las figuras 25 y 26, respectivamente. La incorporación de las organoarcillas en los sistemas produce un incremento en la viscosidad del sistema, las laminillas hacen que las cadenas poliméricas no puedan fluir libremente a bajas velocidades de corte. Cuando las velocidades de corte son altas el comportamiento observado es distinto, y el comportamiento es muy similar al presentado por la mezcla PP-EP/EVA28; con mayores esfuerzos las laminillas se logran orientar permitiendo el flujo de las cadenas poliméricas.

Cuando la concentración de la organoarcilla es de 3.8% en el caso de la C20A se observa una mayor viscosidad; el aumento en la cantidad de laminillas dispersadas en el sistema conlleva un incremento en impedimentos para que las cadenas poliméricas a fluyan. También en el caso de la C25A se puede observar mayor viscosidad si se eleva el contenido de organoarcilla.

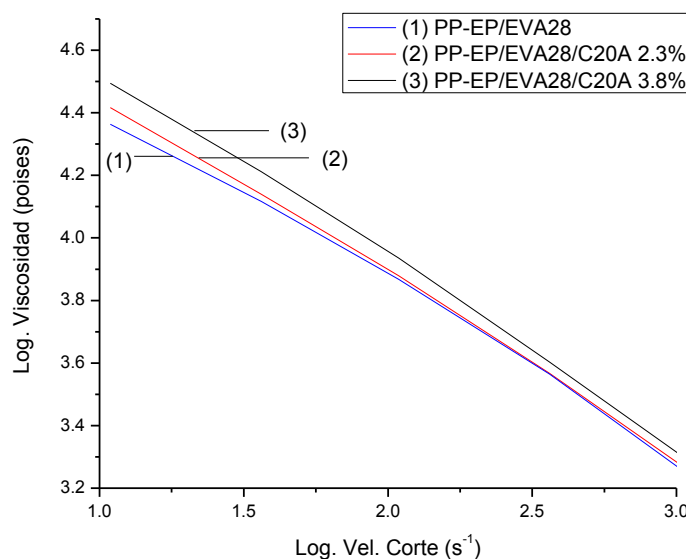


Figura 25. Viscosidad en función de la velocidad de corte de la mezcla PP-EP/EVA28 y el nanocompuesto PP-EP/EVA28/C20A con (2) 2.3% y (3) 3.8% de organoarcilla.

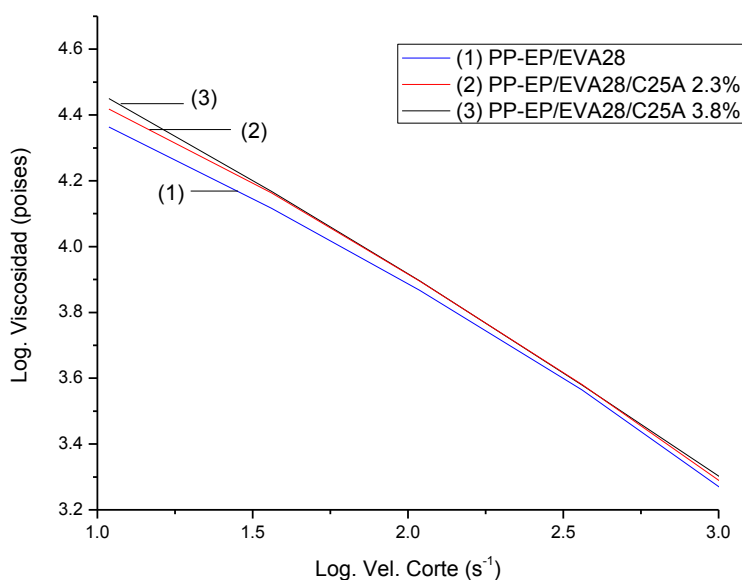


Figura 26. Viscosidad en función de la velocidad de corte de la mezcla PP-EP/EVA28 y el nanocompuesto PP-EP/EVA28/C25A con (2) 2.3% y (3) 3.8% de organoarcilla.

De acuerdo a los resultados obtenidos por WAXD, DMA y Reometría capilar, se consideró pertinente trabajar con una concentración de 3.8% en los sistemas empleados para estudiar los diferentes efectos al variar las organoarcillas y el tratamiento térmico.

6.3 Efecto del grado de modificación química de la arcilla o número de miliequivalentes.

Para el estudio del grado de modificación química de las arcillas comerciales se eligieron tres arcillas diferentes, 15A, 6A y 20A; éstas últimas tienen un sustituyente orgánico con la misma estructura química, pero en concentración diferente. A continuación se discuten los diferentes efectos encontrados.

La concentración del modificante orgánico en la arcilla 6A, 15A y 20A es 140, 125 y 95 meq/100g de arcilla respectivamente; y en los tres casos el modificante orgánico es el amonio cuaternario de dimetil ditallow hidrogenado (2M2HT), cuya estructura se muestra

en la figura 27. En el caso de las arcillas 6A y 15A las galerías se encuentran más saturadas por los grupos amina, en comparación con la 20A.⁹³

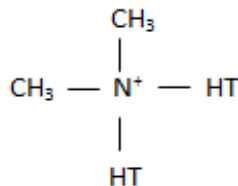


Figura 27. Estructura del modificador orgánico de las organoarcillas 6A, 15A, 20A.

6.3.1 Caracterización Morfológica

Varios investigadores han empleado previamente la difracción de rayos X para estudiar el grado de intercalación de las cadenas de polímeros entre materiales laminados como las arcillas. Lo anterior es debido a que las cadenas de los polímeros, se intercalan en los espacios interlaminares de las arcillas y modifican su estructura cristalina; lo que, a su vez, altera el patrón de difracción de las arcillas.⁹⁴

La difracción de ángulo amplio (WAXD) es una técnica frecuentemente utilizada para la caracterización de nanocompuestos^{95, 96}. En la mayoría de los casos esta técnica es complementada con algún otro tipo de análisis, y dentro de las más empleadas se encuentra la microscopía electrónica de barrido por transmisión modo STEM.^{57, 58}

La figura 28 muestra los patrones de difracción de rayos-X de las arcillas 6A, 15A, 20A, y sus respectivos nanocompuestos PP-EP/EVA/Arcilla, a una concentración de 3.8% de arcilla y relación 60/40 PP-EP/EVA.

El patrón de difracción de las arcillas muestra una señal de difracción característica de la distancia repetitiva de los silicatos sin intercalar en el plano d_{001} , éste es indicativo de la separación de las láminas; otras señales de difracción pueden ser el resultado de múltiples reflexiones como lo predice la ley de Bragg. Después de formar el nanocompuesto el valor de 2θ del pico en el plano d_{001} tiene una variación en comparación al obtenido de la arcilla pura; dicha variación está asociada a la variación del espacio entre las láminas de la arcilla, es decir el grado de intercalación.⁹⁴

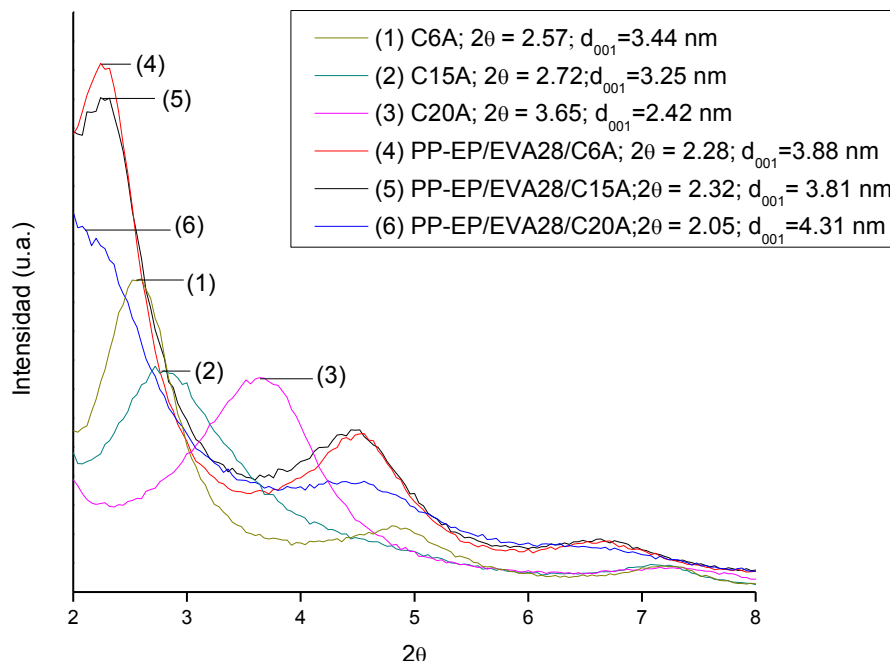


Figura 28. Patrones de difracción de las organoarcillas C6A, C15A, C20A y los nanocompuestos.

En el caso de los patrones de difracción correspondientes a los tres diferentes nanocompuestos, se observa una desviación del pico de difracción d_{001} hacia ángulos menores, lo cual está asociado a que las laminillas se han separado y generalmente se asume que las cadenas del polímero han entrado o han sido intercaladas en las galerías. La presencia del pico de difracción en el plano d_{001} indica que no se ha logrado una exfoliación de las laminillas que conforman la organoarcilla y que existe la presencia de tactoides.⁹⁵ Llevar las cadenas del polímero a este espacio tan confinado requiere superar una barrera entrópica, que puede ser superada por la atracción energética entre el polímero y la organoarcilla.

Las señales de difracción de los nanocompuestos formados por las organoarcillas C6A y C15A presentan valores de difracción similares en 2.28° ($d_{001} = 3.88\text{nm}$) y 2.32° ($d_{001} = 3.81\text{nm}$), respectivamente; sin embargo, estas difracciones son menores a la presentada por el nanocompuesto de la C20A en 2.05° ($d_{001} = 4.31\text{nm}$). Es importante relacionar los espacios de los nanocompuestos con los de las organoarcillas, los cuales en este caso corresponden a 3.44 nm, 3.25nm, 2.42 nm para la 6A, 15A y 20A respectivamente. Esto

muestra un incremento en el espaciamiento interlaminar de 0.44 nm para la C6A; 0.56 nm para la C15A y 1.89 nm para la C20A. Los resultados del WAXD parecen indicar que una mayor cantidad de surfactante representa una desventaja para lograr exfoliación de las láminas en los polímeros. Este comportamiento concuerda con los resultados de Lee y col.⁹⁷ para nanocompuestos formados de copolímero estireno/acrilonitrilo (SAN) y organoarcillas de sustituyentes similares al 2M2HT. Ellos encontraron que la organoarcilla con 95 meq/100g fue más eficiente en expandir las galerías de la MMT en comparación con la organoarcilla 140 meq/100g. La organoarcilla de 140 mostró un cambio pequeño en el espaciamiento basal en presencia del SAN, similar al observado en este estudio para las organoarcillas C6A y C15A en el nanocompuesto PP-EP/EVA. Por otro lado Fornes y col.⁹³ trabajaron con organoarcillas de sustituyentes del tipo 2M2HT a concentraciones de 95 meq/100g y 125 meq/100g en una matriz de Nylon 6; ellos encontraron que los difractogramas de los compuestos obtenidos no presentaban una diferencia muy representativa en el espaciamiento basal, sin embargo el grado de exfoliación fue menor para los nanocompuestos de la organoarcilla con 125 meq.

Para los nanocompuestos de las organoarcillas C6A y C15A la intensidad de los picos de difracción es muy similar; pero presenta una notable diferencia con el nanocompuesto de la organoarcilla C20A, en cuyo caso el pico de difracción es menos definido y de menor intensidad. Existen varias posibles fuentes para el ensanchamiento de los picos en WAXD en los CPNC. Uno es la presencia de varios apilamientos con un intervalo similar en el espaciamiento d_{001} . Otro mecanismo del ensanchamiento del pico está basado en las imperfecciones de la estructura cristalina de las capas de las láminas de la arcilla formando un apilamiento. Es importante resaltar que esta interpretación del ensanchamiento de las señales es causada por defectos cristalinos en las láminas individuales que se encuentran dentro de los apilamientos y un espaciamiento interlaminar muy similar, más no por señales traslapadas que corresponden a apilamientos con diferente espaciamiento interlaminar.⁴⁴ Por lo tanto, las señales de difracción más definidas y de mayor intensidad de los nanocompuestos de las organoarcillas C6A y C15A son representativos de una estructura intercalada-exfoliada; mientras que el de la organoarcilla 20A menos definido y de menor intensidad indica una estructura al igual intercalada-exfoliada pero con mayor grado de exfoliación.

Las micrografías de los nanocompuestos PP-EP/EVA28/C6A, PP-EP/EVA28/C15A, PP-EP/EVA28/C20A se muestran en la figura 29. Las micrografías de los nanocompuestos de las organoarcillas C6A y C15A muestran principalmente capas intercaladas, sin embargo también se observan algunos tactoides en la matriz polimérica; es decir, en ambos casos se trata de una morfología intercalada-exfoliada. Por otro lado el nanocompuesto formado por la organoarcilla C20A presenta también una morfología intercalada-exfoliada, pero con una mayor cantidad de capas exfoliadas. Los nanocompuestos obtenidos a partir de las organoarcillas más saturadas (6A y 15A) contienen menos porcentaje de láminas dispersadas individualmente y mayor distancia interlaminar, lo cual es consecuencia de una menor exfoliación de las láminas.

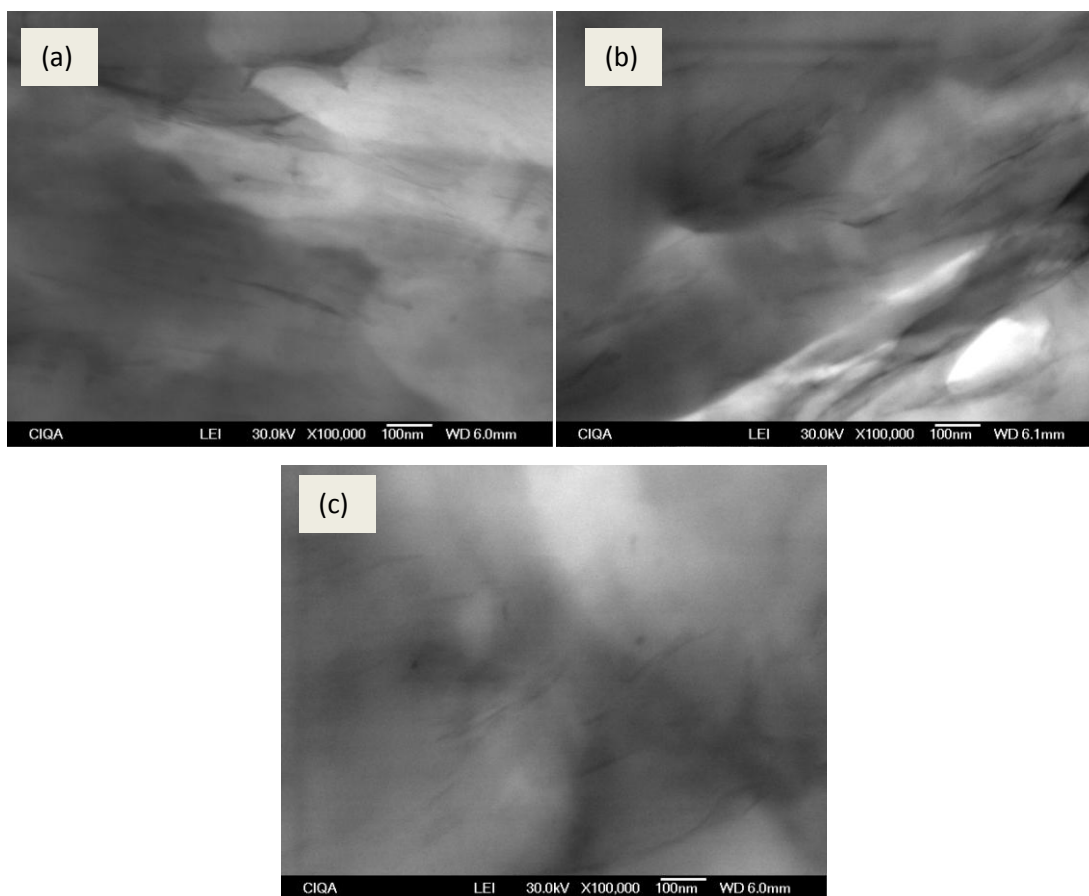


Figura 29. Imágenes de STEM de los nanocompuestos (a) PP-EP/EVA28/C6A, (b) PP-EP/EVA28/C15A, (c) PP-EP/EVA28/C20A.

Los resultados obtenidos en WAXD, son complementados con lo observado en las micrografías para los tres sistemas. Las organoarcillas C6A y C15A tienen mayor número de equivalentes en comparación a la C20A, es factible que éste contenido extra de surfactante en ambas arcillas fuera expulsado de las galerías durante la extrusión, creando de esta forma un ambiente similar en interacciones surfactante-organoarcilla al observado con la C20A⁹³. Si este fuera el caso, esto explicaría la similitud entre los sistemas obtenidos.

6.3.2 Caracterización Térmica

Como se explicó en la sección de antecedentes, dentro de los beneficios al formar nanocompuestos polímero-arcilla, se encuentra que las propiedades barrera pueden ser mejoradas, sin embargo la base para lograr esta mejora, radica en la exfoliación de las arcillas. Es importante tener en mente que las arcillas son modificadas con surfactantes orgánicos con el fin de lograr mejores interacciones con el polímero. Desafortunadamente, los surfactantes empleados, entre otros el alquil amonio, tienen baja estabilidad térmica y se sabe que son degradados a las altas temperaturas, como las que requiere el procesado de los polímeros. Debido a esto, se realizó una evaluación de estabilidad térmica por medio de análisis termogravimétricos a los nanocompuestos obtenidos, donde se obtuvieron los siguientes resultados.

Los termogramas correspondientes a los nanocompuestos preparados con las organoarcillas C6A, C15A y C20A aparecen en la figura 30. Se pueden observar dos pérdidas en peso. La primera pérdida está asociada al ácido acético, el cual es el principal producto de descomposición cuando el EVA es pirolizado⁹⁸. Se han observado además pequeños fragmentos de cadena, así como también queteno, monóxido de carbono, dióxido de carbono y agua. La segunda pérdida en peso está asociada con la pirólisis de las cadenas alifáticas del EVA y del PP-EP.

La primera pérdida en peso para todos los nanocompuestos comienza alrededor de los 280°C, sin embargo los nanocompuestos que tienen mayor pérdida en esta caída son los formados por las organoarcillas C6A y C15A, lo que probablemente esté asociado a la pérdida de organomodificantes dentro de las galerías. La descomposición de los

surfactantes podría favorecer la aceleración en la pérdida de VA, es por esto que las organoarcillas con mayor contenido de modificante orgánico tienen velocidades de descomposición mayores en esta etapa. En cuanto a la segunda caída se observa que la presencia de las organoarcillas provoca un retraso en la pérdida de las cadenas alifáticas tanto del EVA como del PP-EP en comparación a la mezcla PP-EP/EVA28. Parece que las tres organoarcillas en estudio protegen de manera similar a los nanocompuestos, lo que está relacionado con la buena interacción que presentan estos surfactantes empleados para su modificación.

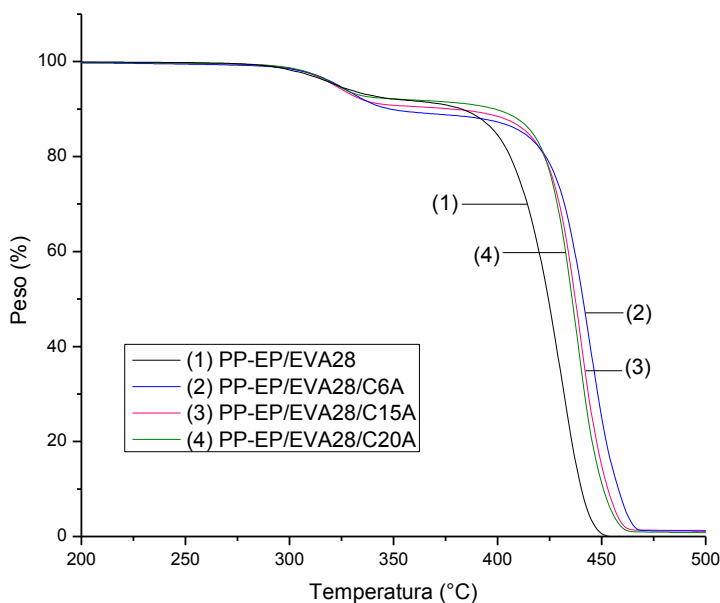


Figura 30. Termogramas de TGA de la mezcla PP-EP/EVA28 y los nanocompuestos con C6A, C15A y C20A.

6.3.3 Caracterización Mecánica

6.3.3.1 Resistencia a la Tensión y porcentaje de Elongación

Se sabe que, independientemente del tamaño de partícula, un sistema disperso produce una disminución en la movilidad y el grado de alineamiento de cadenas en intervalos cortos; ofreciendo de esta forma, oposición al movimiento de las cadenas poliméricas bajo esfuerzo e incrementando el módulo⁹⁹. El fenómeno recién descrito se puede observar en la

6. Discusión de Resultados

figura 31 (a) y la tabla 8 con el aumento en los valores de resistencia a la tensión para todas las muestras en comparación con la mezcla PP-EP/EVA28. Por otro lado en la figura (b) y la tabla 8 se puede observar una disminución en la elongación de las tres muestras con organoarcilla en comparación con la mezcla PP/EVA28; esto puede ser debido a que las organoarcillas modifican la capacidad de deformación al comportarse como un defecto, y también que la presencia de las organoarcillas incrementa la rigidez del sistema. En otros trabajos sobre nanocompuestos también se ha reportado que existe una disminución en la elongación debida a la presencia de las organoarcillas.^{93, 13}. En ellos se sugiere que esta disminución pudiera estar asociada a una pérdida en la adhesión interfacial, y a su vez, a menor exfoliación.

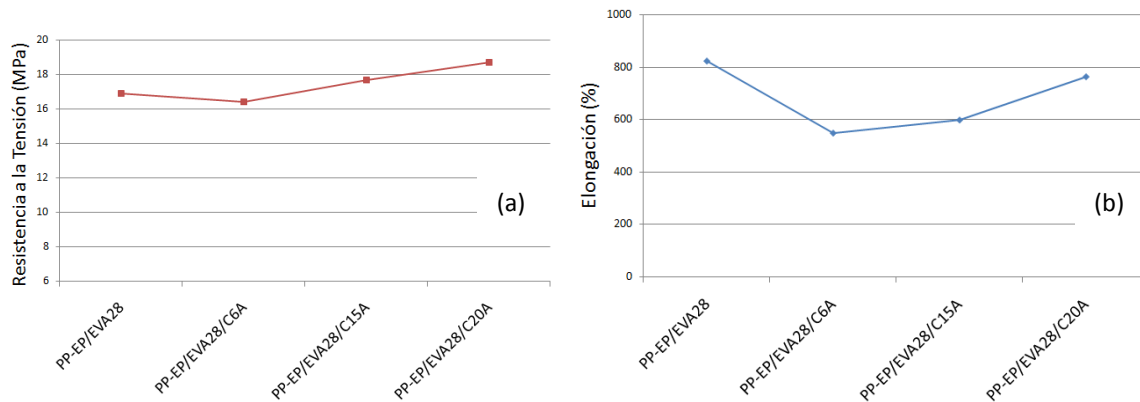


Figura 31. (a) Resistencia a la tensión y (b) Porcentaje de elongación de las muestras PP-EP/EVA28/C15A, PP-EP/EVA28/C6A, PP-EP/EVA28/C20A, PP-EP/EVA28.

Nanocompuesto	% de cambio en Resistencia a la Tensión	% de cambio en Elongación
PP-EP/EVA28/C6A	-3	-33
PP-EP/EVA28/C15A	5	-27
PP-EP/EVA28/C20A	11	-7

Tabla 8. Porcentaje de cambio en módulo y elongación de los nanocompuestos con C6A, C15A y C20A en base al sistema de referencia.

Los resultados indican, que una mayor intercalación-exfoliación de la organoarcilla se refleja como un pequeño incremento en la resistencia a la tensión, así como en una mayor rigidez del sistema, esto se puede observar en los porcentajes mostrados en la tabla 8. Conforme se incrementa la concentración del modificante orgánico en las organoarcillas, la resistencia a la tensión también aumenta, de tal forma que la C20A es la que presenta el mayor incremento con respecto a la mezcla PP-EP/EVA28. Por otro lado, respecto a la elongación, la C20A también es la que produce una disminución menor en esta propiedad.

6.3.3.2 Propiedades Viscoelásticas

Determinar la porción elástica y viscosa de los nanocompuestos, y los factores que provocan una diferencia en este sentido, es crucial para el entendimiento del comportamiento del material durante su aplicación¹⁰⁰. El DMA es una prueba que permite conocer esta información, es muy útil en la caracterización de materiales viscoelásticos donde se aplica una fuerza oscilatoria a una muestra y se analiza la respuesta del material a tal fuerza. A partir de los datos obtenidos en esta prueba se pueden calcular propiedades como la viscosidad a partir del desfaseamiento de la respuesta y el módulo de la recuperación en la muestra. Para un sistema perfectamente elástico, el esfuerzo aplicado y la deformación resultante estarán en fase, mientras que para un fluido ideal el esfuerzo estará desfasado con la deformación en 90°, finalmente un material viscoelástico presentará un híbrido entre estas dos respuestas. Una ventaja de las pruebas de DMA es que se puede obtener el módulo cada vez que se aplica una onda sinusoidal, permitiendo abarcar un intervalo de temperatura o frecuencia. El módulo obtenido permite examinar la capacidad del material para recuperar (E') y perder (E'') energía, así como la proporción entre estos efectos ($\tan \delta$).¹⁰¹

En la figura 32 se muestra el módulo elástico (E') de las muestras con PP-EP/EVA28 y las tres diferentes arcillas C15A, C6A, C20A. En todos los casos el módulo elástico se incrementa en comparación a la mezcla que no contiene organoarcillas, esto significa que éstas últimas al formar estructuras intercaladas-exfoliadas proporcionan una mayor rigidez al sistema.

El módulo del nanocompuesto formado por la organoarcilla 6A es el menor, en comparación con los nanocompuestos de la C15A y C20A, lo que significa que las laminillas de ésta organoarcilla tienen una menor interacción con las cadenas poliméricas. De manera interesante, la C15A muestra un módulo mayor en comparación a la C20A a temperaturas por debajo de 0 °C; sin embargo, a partir de esta temperatura el módulo del nanocompuesto sufre una caída donde el valor del módulo ahora es menor en comparación de la C20A. Esta caída más pronunciada y a menor temperatura del módulo elástico presentada por el nanocompuesto de la C15A puede ser atribuida a un incremento en la fase amorfa en el sistema.

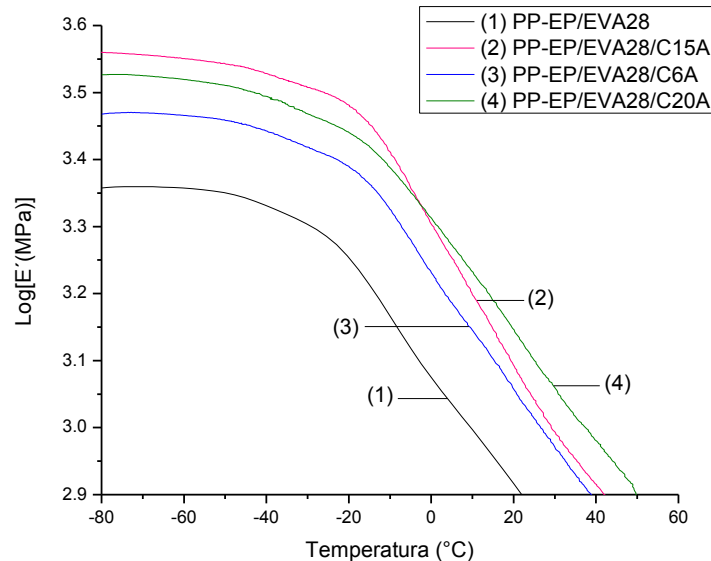


Figura 32. Módulo elástico de (1) PP-EP/EVA28, (2) PP-EP/EVA28/C15A, (3) PP-EP/EVA28/C6A y (4) PP-EP/EVA28/C20A.

6.3.4 Caracterización Reológica

Tener información sobre las propiedades de flujo presentadas por los nanocompuestos es muy útil para conocer la procesabilidad del material. Con este fin se realizaron pruebas de reometría capilar para las muestras PP-EP/EVA28/C15A, PP-EP/EVA28/C6A y

PP-EP/EVA28/C20A y los resultados de viscosidad a diferentes velocidades de corte se muestran en la figura 33.

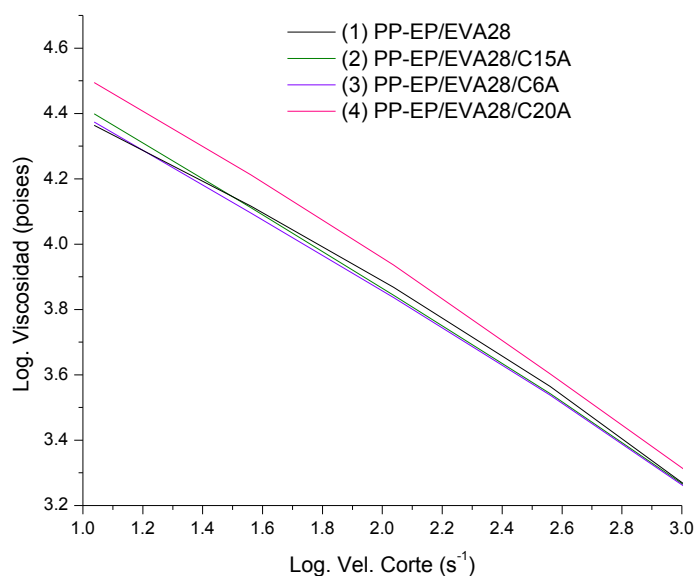


Figura 33. Viscosidad en función de la velocidad de corte de la mezcla (1) PP-EP/EVA28 y los nanocompuestos (2) PP-EP/EVA28/C15A, (3) PP-EP/EVA28/C6A, (4) PP-EP/EVA28/C20A.

En todos los casos se observa un comportamiento muy similar y no-Newtoniano, además se observa que a bajas velocidades los nanocompuestos presentan una viscosidad ligeramente mayor en comparación con la muestra que no contiene organoarcilla. Sin embargo, la muestra de la organoarcilla C20A presenta una viscosidad notablemente mayor a la presentada por el resto de los nanocompuestos. El incremento de la viscosidad en todos los nanocompuestos se atribuye a la presencia de la organoarcilla^{102, 13}. La mayor diferencia en el incremento de la viscosidad presentado en el caso del nanocompuesto con la C20A está asociada con una mejor interacción entre las láminas de la organoarcilla y la matriz polimérica¹⁰²; lo que a su vez se traduce en la formación de un nanocompuesto intercalado-exfoliado con mayor parte exfoliada. Estos resultados concuerdan con lo encontrado por los métodos de STEM y WAXD.

Por otro lado, a altas velocidades de corte se puede observar que la dependencia de la viscosidad con el tipo o la presencia de organoarcilla se reduce, de tal forma que los valores

en la viscosidad que presentan los nanocompuestos disminuyen e incluso tienden a igualarse. Esto podría deberse a que las altas velocidades de corte modifican las estructuras polímero-organoarcilla debido a los esfuerzos, y a su vez estos últimos también logran que las laminillas de las organoarcillas sean alineadas y reorientadas junto con las cadenas de polímero.^{14, 103}

En conjunto las propiedades analizadas muestran que una mayor concentración del surfactante no favorece la exfoliación de las organoarcillas, existe un límite en el cual las galerías se saturan y ya no permiten el paso de las cadenas poliméricas. De las organoarcillas estudiadas el mejor comportamiento en la mayoría de los diferentes análisis realizados lo presentó la C20A, debido a que el surfactante logra abrir las galerías sin saturarlas y además tiene buena interacción con las cadenas poliméricas

6.4 Estudio de la influencia de grupos voluminosos (impedimento estérico) de las cadenas del surfactante.

Un factor clave en la interacción polímero-arcilla es la afinidad entre los segmentos de polímero con la superficie del silicato. En el caso de un polímero polar como el Nylon se ha encontrado que tiene buena afinidad con la superficie de los silicatos, quizá por los enlaces hidrógeno, y como resultado se pueden alcanzar altos niveles de intercalación-exfoliación en esta matriz polimérica, esto seleccionando las condiciones de proceso adecuadas.⁹⁵

Las arcillas C10A y C15A son organoarcillas, cuyo modificante orgánico se encuentra a una concentración de 125 meq en ambas. Sin embargo, la estructura química de los modificantes difiere en uno de los grupos sustituyentes; la organoarcilla 10A tiene un modificante orgánico del tipo amonio cuaternario de dimetilbencil tallow hidrogenado (2MBHT), mientras que la C15A tiene amonio cuaternario de dimetil ditallow hidrogenado (2MT2HT). Ambos modificantes se muestran en la figura 34. Este grupo distinto les brinda diferente polaridad, aunque en este caso no es suficiente para ser considerada como una variable más en la formación del nanocompuesto. Por otro lado, el volumen del grupo sustituyente en los modificantes no es igual (diferente impedimento estérico); esto lleva a

un comportamiento distinto en la formación del nanocompuesto. A continuación se describen los efectos encontrados.

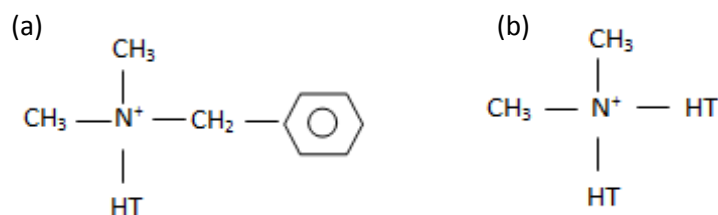


Figura 34. Estructura de los modificantes orgánicos de las organoarcillas (a) C10A y (b) C15A.

6.4.1 Caracterización Morfológica

Los difractogramas correspondientes a las organoarcillas C10A y C15A, junto con sus respectivos nanocompuestos se presentan en la figura 35. Las señales de difracción en $2\theta = 2.32^\circ$ y $2\theta = 5^\circ$ corresponden a los nanocompuestos formados por las organoarcillas C15A y C10A respectivamente, así como a espacios basales de $d_{001} = 3.81$ nm y $d_{001} = 1.77$ nm. En el caso de la organoarcilla C15A la señal de difracción es desplazada 0.56° hacia ángulos más bajos, es decir, se incrementa el espacio basal. Este comportamiento es contrario al obtenido con la organoarcilla C10A, donde la señal de difracción se desplaza 0.17° hacia ángulos más altos; comportamiento resultante de la disminución de los espacios interplaca. Los cambios observados en los picos de difracción de cada organoarcilla indican que la C15A logra interactuar mejor con las cadenas poliméricas en comparación a la C10A, y con esto se favorece que las cadenas poliméricas se localicen entre a las galerías. De acuerdo a estos resultados, con la C15A, es más sencillo lograr la dispersión y distribución de las laminillas que la conforman, permitiendo así la obtención de una estructura mejor intercalada-exfoliada.

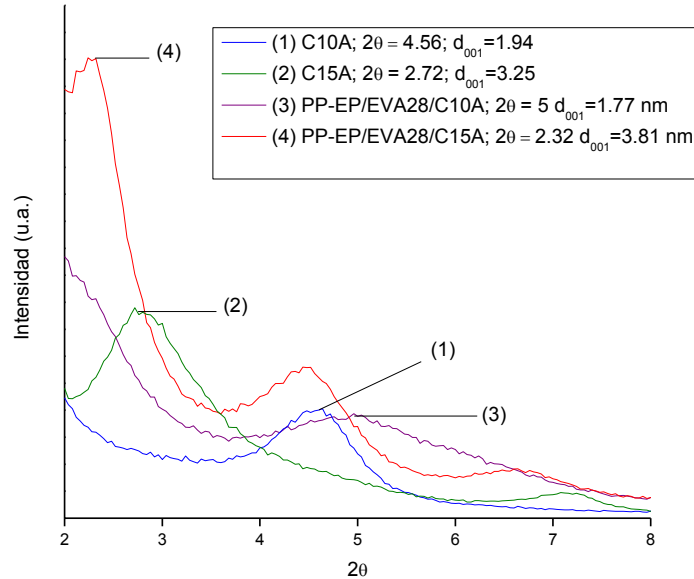


Figura 35. Patrones de difracción de las organoarcillas C10A, C15A y los nanocompuestos.

Las micrografías obtenidas por STEM de los dos nanocompuestos aparecen en la figura 36 y muestran morfologías que concuerdan con lo observado en WAXD. Las características encontradas en ambas micrografías abarcan desde láminas individuales, nanoplacas intercaladas, hasta tactoides constituidos por el empaquetamiento de varias láminas o galerías sin intercalar. En el nanocompuesto donde se empleó la C15A se observa un mayor número de láminas individuales que en el caso de la C10A.

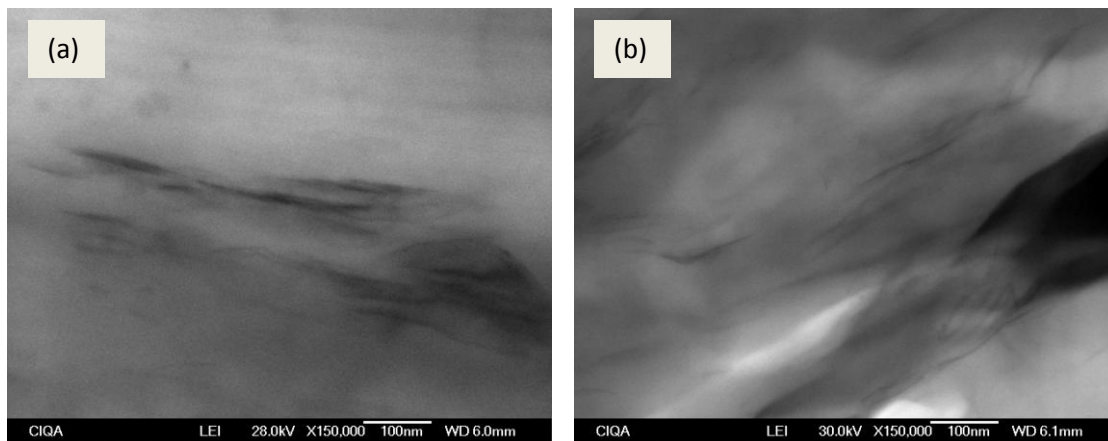


Figura 36. Imágenes de STEM de los nanocompuestos (a) PP-EP/EVA28/C10A, (b) PP-EP/EVA28/C15A.

Lo observado en los difractogramas y en las micrografías indica que una cadena hidrocarbonada tiene mejores interacciones con la matriz polimérica que el grupo benceno, promoviendo de esta forma una mejor intercalación de la organoarcilla. Esto puede ser debido a que el grupo benceno es más voluminoso que la cadena hidrocarbonada e impide el acceso de las cadenas poliméricas a las galerías de la arcilla; también pudiera ser que el grupo benceno es más propenso a la degradación, y por consecuencia el espacio interlaminar sea disminuído. El efecto de la polaridad no fue considerado, esto debido a que no existe una diferencia significativa entre las polaridades de los grupos sustituyentes de ambas organoarcillas.

6.4.2 Caracterización Térmica

El termograma obtenido de las muestras PP-EP/EVA28, PP-EP/EVA28/C10A y PP-EP/EVA28/C15A se presenta en la figura 37. La primer etapa de degradación, relacionada a la pérdida de VA en forma de ácido acético, se presenta a menor temperatura en el nanocompuesto de la C10A, mientras que es prácticamente igual en la C15A, considerando como referencia la mezcla PP-EP/EVA28. Por lo tanto, la C15A proporciona una mayor estabilidad térmica y se ve reflejada en la velocidad de pérdida observada esta primer etapa.

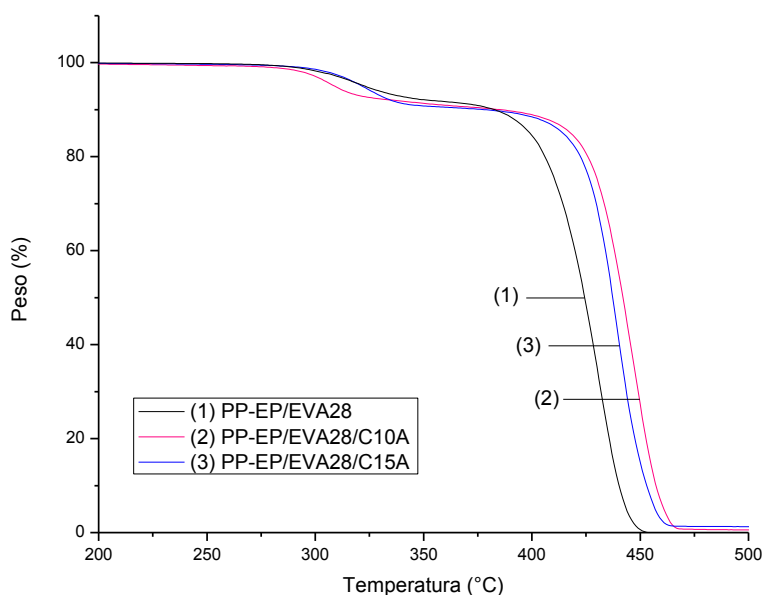


Figura 37. Termogramas de TGA de la mezcla PP-EP/EVA28 y los nanocompuestos con C10A y C15A.

Lo observado en la C10A concuerda con lo encontrado por Zhang y col.¹⁰⁴, quienes estudiaron un sistema de EVA/organoarcilla y observaron que la eliminación del ácido acético ocurrió más rápido en los nanocompuestos que en el EVA puro. Ellos adjudicaron que la previa descomposición del surfactante y su producto de degradación, propician la descomposición del ácido acético. Además de esto, Zanetti y col. también encontraron un comportamiento similar al emplear octadecilamonio como agente intercalante en la preparación de la organoarcilla.⁹

Durante la segunda pérdida, es decir, durante la degradación de las cadenas principales, el comportamiento es distinto, pues se incrementa la temperatura de descomposición térmica en el caso de los nanocompuestos. Esto debido a que la organoarcilla proporciona una excelente propiedad barrera y protege contra la permeación del aire atmosférico, también ayuda en la formación de la capa carbonosa después de la descomposición térmica.¹⁰⁴

6.4.3 Caracterización Mecánica

6.4.3.1 Resistencia a la Tensión y porcentaje de Elongación

En la figura 38 y la tabla 9 se presentan los resultados de la resistencia a la tensión y porcentaje de elongación de los sistemas PP-EP/EVA28, PP-EP/EVA28/C10A, PP-EP/EVA28/C15A. Los nanocompuestos presentan una resistencia a la tensión ligeramente mayor y una cierta disminución en la elongación en comparación de la mezcla PP-EP/EVA28; ambos comportamientos son debidos a la presencia de las organoarcillas, las cuales logran reforzar la matriz polimérica y aumentar su rigidez. Los resultados presentados señalan que la C15A forma nanocompuestos con un ligero aumento en la resistencia a la tensión en comparación con la C10A, esto debido a que el sustituyente orgánico de la C15A tiene una mejor interacción con las cadenas poliméricas. Esta mayor interacción de la organoarcilla C15A con las cadenas poliméricas impide el movimiento de las cadenas, lo cual hace que disminuya la capacidad de la matriz para almacenar energía y recuperarse después de ser sometida a un esfuerzo; en cambio la C10A permite una mayor absorción de energía y una mayor movilidad de las cadenas, puesto que la interacción entre

las cadenas y el surfactante no es muy buena, y una menor cantidad de cadenas se encuentran confinadas entre las galerías de la organoarcilla.

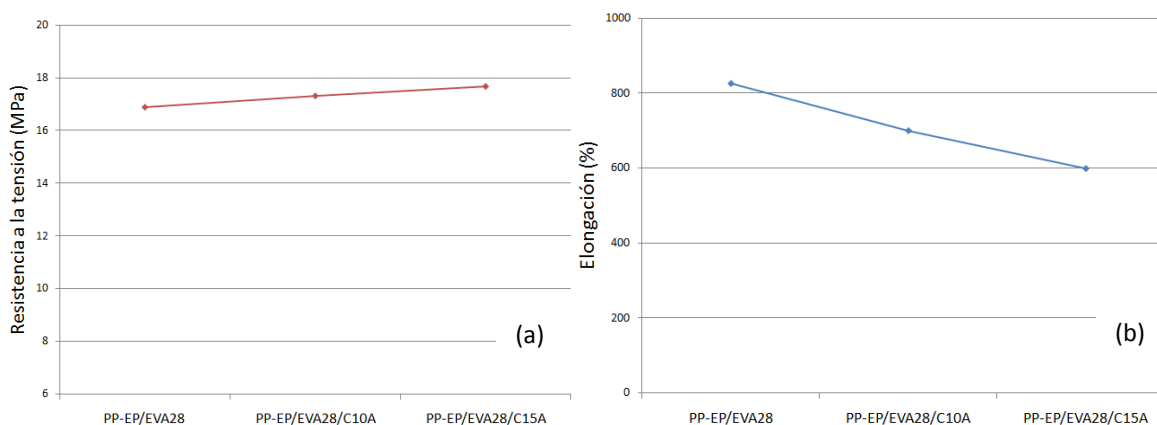


Figura 38. (a) Resistencia a la tensión y (b) Porcentaje de elongación de las muestras PP-EP/EVA28, PP-EP/EVA28/C10A, PP-EP/EVA28/C15A.

Nanocompuesto	% de cambio en Resistencia a la Tensión	% de cambio en Elongación
PP-EP/EVA28/C10A	3	-15
PP-EP/EVA28/C15A	5	-27

Tabla 9. Porcentaje de cambio en módulo y elongación de los nanocompuestos con C10A y C15A en base al sistema de referencia.

6.4.3.2 Propiedades Viscoelásticas

El módulo elástico de las muestras PP-EP/EVA28/C10A, PP-EP/EVA28/C15A y PP-EP/EVA28 se presenta en la figura 39. Los dos nanocompuestos evaluados muestran un módulo mayor en comparación a la mezcla PP-EP/EVA28 en todo el intervalo de la evaluación, esto debido a la presencia de las nanoarcillas, las cuales brindan una mayor

rigidez al sistema como se comentó en otro apartado. En otro sentido, comparando los dos nanocompuestos estudiados, el de C15A presenta un módulo mayor al encontrado para el nanocompuesto de la C10A. A nivel estructural en esta evaluación, las cadenas poliméricas se van acomodando en respuesta al esfuerzo aplicado, cuando estas cadenas mantienen una mayor interacción con las laminillas de la organoarcilla este movimiento se dificulta y ésto a su vez se ve reflejado en un aumento en el módulo¹⁰⁰. Lo anterior significaría entonces que la organoarcilla C10A tiene un menor grado de interacción con las cadenas poliméricas comparando con la C15A, esto también concuerda con lo observado en las caracterizaciones por STEM y WAXD al encontrar estructuras más exfoliadas con la C15A.

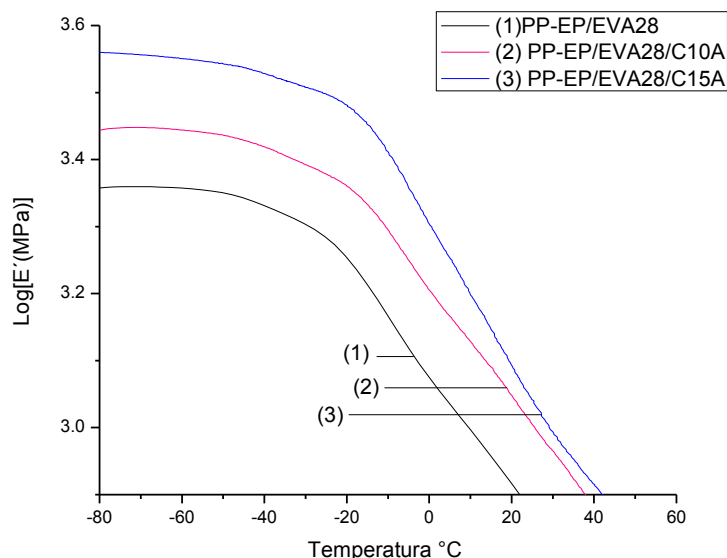


Figura 39. Módulo elástico de (1) PP-EP/EVA28, (2) PP-EP/EVA28/C10A, (3) PP-EP/EVA28/C15A.

6.4.4 Caracterización Reológica

Los resultados de las evaluaciones por reometría capilar de las muestras PP-EP/EVA28/C10A, PP-EP/EVA28/C15A y PP-EP/EVA28 se muestran en la figura 40. A bajas velocidades de corte se puede observar que la viscosidad de los nanocompuestos es

superior a la de la mezcla PP-EP/EVA28, ya que la presencia de las organoarcillas reduce la capacidad de las cadenas poliméricas para moverse y por lo tanto oponen mayor resistencia a fluir. De acuerdo a los resultados obtenidos en WAXD y STEM se esperaría que la viscosidad del nanocompuesto con la C15A fuera superior a la C10A, sin embargo los resultados muestran que en todo el intervalo de velocidades de corte estudiado la viscosidad de la organoarcilla C15A es menor a la observada en la C10A; esto podría ser atribuido a que en el caso de las C10A se forman tactoides de mayor tamaño, los cuales resultan más difíciles de orientar, esto disminuye el flujo de las cadenas y se ve reflejado como un incremento en la viscosidad. A altas velocidades de corte, la diferencia entre las viscosidades presentadas por la mezcla PP-EP/EVA28 y los nanocompuestos se hace menor con una tendencia hacia un mismo valor (cabe resaltar que en el caso de la C10A la viscosidad sigue siendo superior); esto podría ser atribuido a que los altos esfuerzos aplicados logran orientar a las laminillas, permitiendo que las cadenas poliméricas fluyan con mayor facilidad.

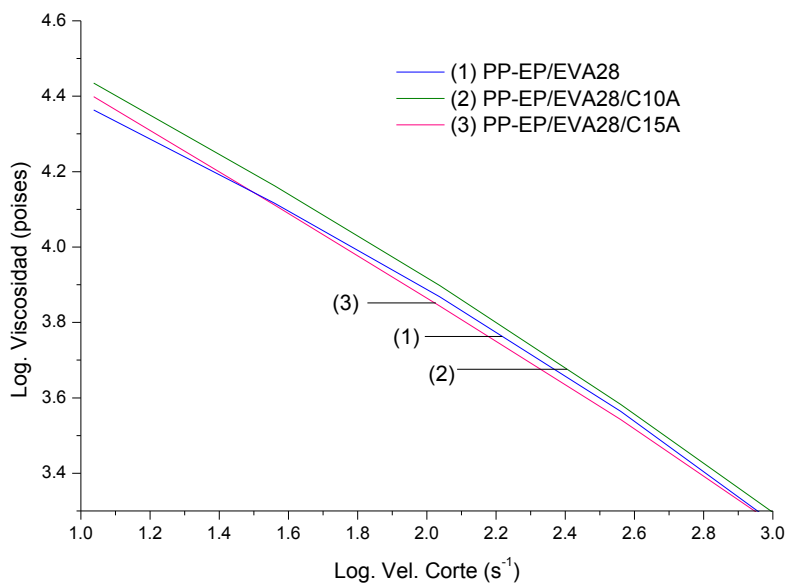


Figura 40. Viscosidad en función de la velocidad de corte de las muestras (1) PP-EP/EVA28, (2) PP-EP/EVA28/C10A, (3) PP-EP/EVA28/C15A.

En este sistema los resultados muestran que los nanocompuestos obtenidos a partir de la C15A, en la cual el surfactante contiene una cadena hidrogenada, presentan mayor grado de

intercalación-exfoliación y mayor módulo en comparación a los nanocompuestos con C10A (donde un sustituyente del surfactante es el grupo benceno).

6.5 Influencia del cambio en la longitud de una de las cadenas del sustituyente.

El efecto de la longitud de una de las cadenas sustituyentes en el ion amonio puede observarse al comparar las estructuras de las organoarcillas C25A y C20A en la figura 41. Es importante resaltar que ambas arcillas tienen una concentración de 95meq/100g.

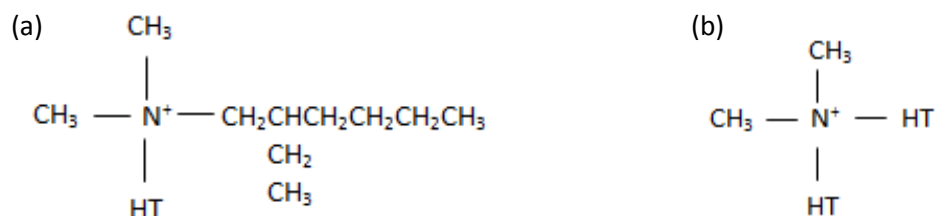


Figura 41. Estructura de los modificantes orgánicos de las organoarcillas (a) C25A y (b) C20A.

Como se puede observar la organoarcilla C25A presenta una cadena de 6 carbonos y una ramificación de 2 carbonos, mientras que la C20A tiene una cadena hidrogenada en su lugar; por lo tanto se espera diferente interacción de ambos sustituyentes orgánicos con la matriz polimérica.

6.5.1 Caracterización Morfológica

En la figura 42 se muestran tanto los difractogramas correspondientes a los nanocompuestos formados por las organoarcillas C25A y C20A, así como para las organoarcillas puras.

El nanocompuesto con C25A muestra en $2\theta = 2.28^\circ$ una distancia interlaminar $d_{001} = 3.88$ nm, la organoarcilla pura en $2\theta = 4.78$ tiene una distancia $d_{001} = 1.85$ nm; es decir la

distancia interlaminar aumenta 2.03 nm. Para el caso de la organoarcilla C20A la difracción en 3.65° representa una distancia interlaminar $d_{001} = 2.42\text{nm}$; su respectivo nanocompuesto presenta una distancia interlaminar $d_{001} = 4.31\text{ nm}$ en un $2\theta = 2.05^\circ$. En ambos casos se observa una señal de difracción remanente y desplazado hacia ángulos menores, aunque no muy definido; lo que significa que se trata de estructuras intercaladas-exfoliadas en los dos sistemas. En el caso de la organoarcilla C20A la apertura inicial es mayor a la que presenta la C25A, lo que resulta ser un factor muy importante para la entrada de las cadenas poliméricas entre las laminillas, a mayores espacios interlaminares se favorece ampliamente la formación de estructuras con mayor grado de exfoliación. Esto explica porque el nanocompuesto de la C20A presenta la señal de difracción a ángulos más bajos y menos definida que el sistema con C25A.

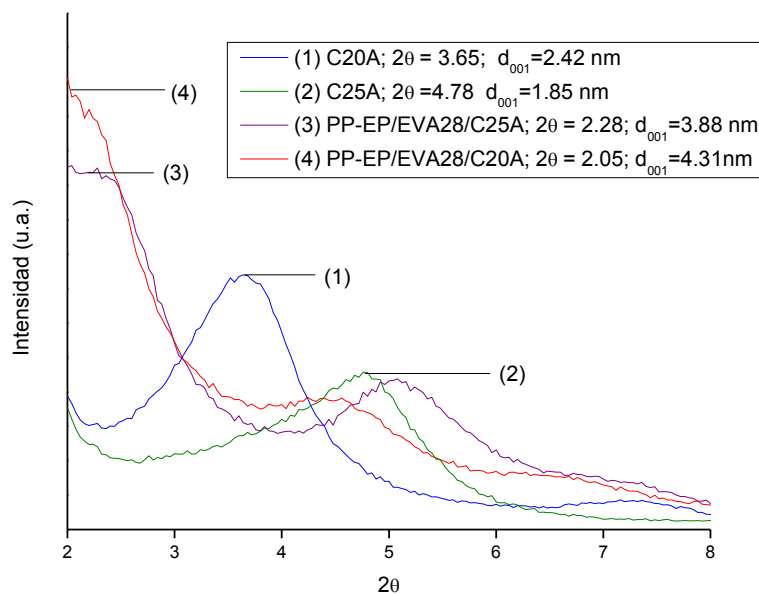


Figura 42. Patrones de difracción de las organoarcillas C20A, C25A y los nanocompuestos.

Los surfactantes en ambos casos tienen estructuras muy similares, por lo que se observa buena interacción entre las cadenas poliméricas de la matriz y los surfactantes de las dos organoarcillas.

La presencia de la cadena hidrogenada en el surfactante de la C20A aumenta las interacciones polímero-alkilo en comparación con la C25A que tiene una cadena más corta en la estructura del modificante orgánico, esto parece indicar que mayor número de carbonos en la cadena alifática favorece la dispersión y distribución de las laminillas en la matriz polimérica.⁹⁵

Las micrografías correspondientes a los nanocompuestos de las organoarcillas C25A y C20A se presentan en la figura 43. En el nanocompuesto de la C25A se observa la formación de una estructura intercalada-exfoliada, pero se observa una considerable cantidad de aglomerados; mientras que en el nanocompuesto de la C20A la estructura también es intercalada-exfoliada, con la diferencia que en este caso presenta un mayor grado de exfoliación. Estos resultados sustentan lo observado por WAXD en el estudio de los mismos sistemas, donde se sugirió que la mayor apertura inicial entre las laminillas de la organoarcilla provocada por el surfactante, permite la formación de un nanocompuestos con mayor grado de exfoliación y que la cadena larga en el surfactante de la C20A promueve las interacciones polímero-organoarcilla. Es importante mencionar que la cadena hidrocarbonada de la C20A contiene una distribución de longitudes de cadena y algunas insaturaciones, mientras que la cadena corta de la organoarcilla C25A es cadena alquílica pura, lo cual también puede influir en el diferente comportamiento de las organoarcillas en la matriz polimérica.

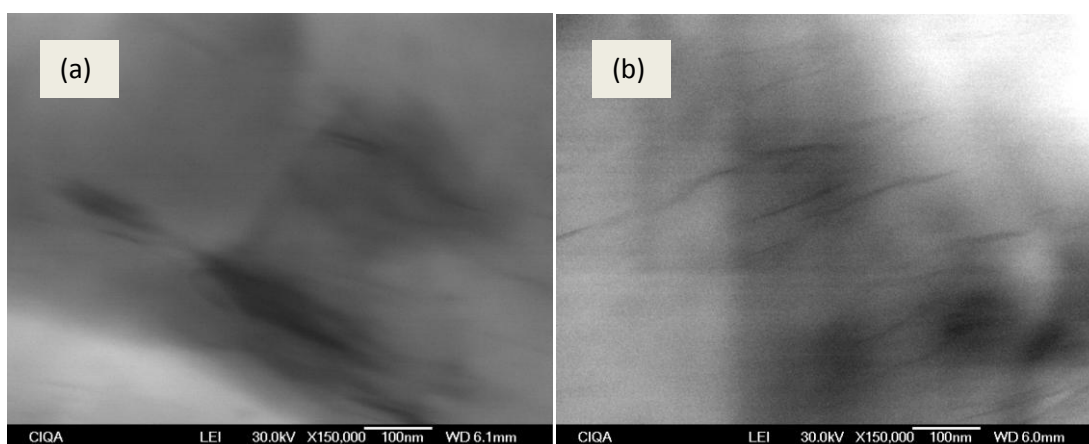


Figura 43. Imágenes de STEM de los nanocompuestos (a) PP-EP/EVA28/C25A, (b) PP-EP/EVA28/C20A.

Se han realizado otros estudios con nylon⁹³, polipropileno⁹³ y epoxi⁹³ donde no se han encontrado efectos significativos de la longitud de una cadena alquílica en el surfactante para la exfoliación, cabe mencionar que estos estudios fueron con cadenas alquílicas más largas que la estudiada en este caso con la C25A. En otras investigaciones con nylon se ha encontrado que los surfactantes con una cadena larga logran una mejor exfoliación⁷⁰. El contraste en estos resultados podría sugerir que existe una longitud óptima de cadena alquílica que logre la mayor apertura de las galerías; específicamente en este caso la diferencia de carbonos entre las cadenas de la C25A y C20A es suficiente para modificar las propiedades de los nanocompuestos obtenidos. Es importante mencionar que el número de cadenas alquílicas, también es un factor a considerar en la formación de nanocompuestos. Se sugiere que, al menos, se necesita una cadena alquílica larga en el surfactante para reducir las interacciones entre las laminillas y abrir las galerías; y que agregar varias va tendiendo a bloquear la entrada de las cadenas poliméricas, lo anterior se puede observar en la figura 44.



Figura 44. Esquema que muestra el efecto sobre las cadenas poliméricas con el aumento de cadenas largas en el surfactante.

6.5.2 Caracterización Térmica

En la figura 45 se puede observar el termograma correspondiente a los nanocompuestos de la C20A y C25A, así como de la mezcla PP-EP/EVA28. En la primer etapa, donde se elimina el VA en forma de ácido acético, el nanocompuesto con la C20A parece tener una

6. Discusión de Resultados

velocidad de degradación muy similar a la mezcla PP-EP/EVA28; mientras que la C25A se degrada en menor tiempo. En la segunda etapa se observa un claro aumento en la estabilidad de las cadenas principales que conforman la matriz de los sistemas con las organoarcillas, esto en comparación a la mezcla de referencia. La aceleración en la velocidad de degradación que se observa en la primera etapa puede ser debida a que existe una previa degradación de los surfactantes presentes en la organoarcilla que favorezca la descomposición del ácido acético.¹⁰⁴

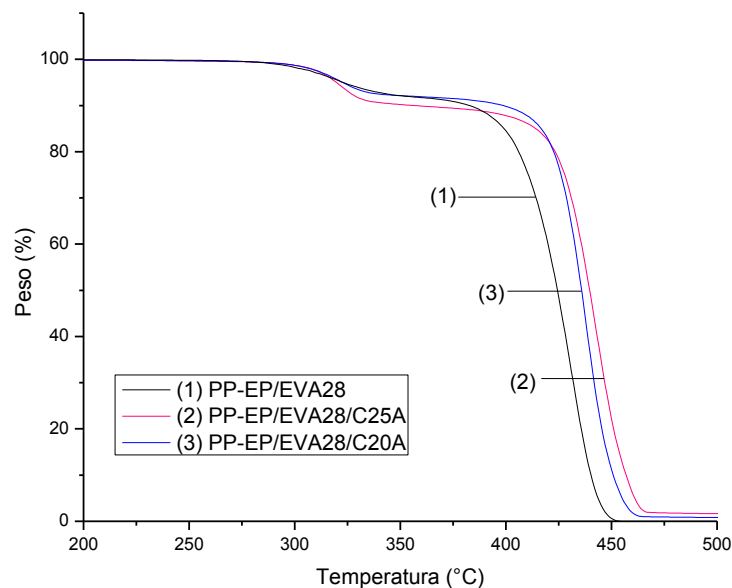
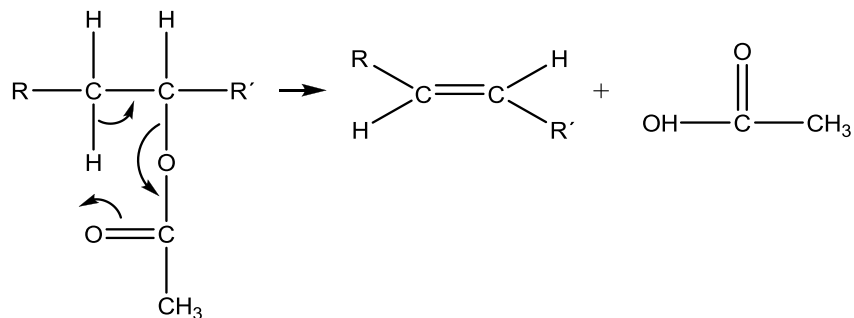


Figura 45. Termogramas de TGA la mezcla PP-EP/EVA28 y los nanocompuestos con C25A y C20A.

La formación de ácido acético es el producto dominante en la degradación del EVA; y es debida a la pirolisis del éster. Esta reacción, bien conocida de acetatos de bajo peso molecular, es generalmente aceptada también para el EVA⁹⁸:



6.5.3 Caracterización Mecánica

6.5.3.1 Resistencia a la Tensión y porcentaje de Elongación

En la evaluación de tensión-elongación sobre los sistemas PP-EP/EVA28/C25A, PP-EP/EVA28/C20A y PP-EP/EVA28 se obtuvieron los resultados mostrados en la figura 46 y la tabla 10. Los resultados muestran una tendencia similar, donde el módulo de tensión de la mezcla PP-EP/EVA28 se incrementa ligeramente en los nanocompuestos al incorporar ambas arcillas.

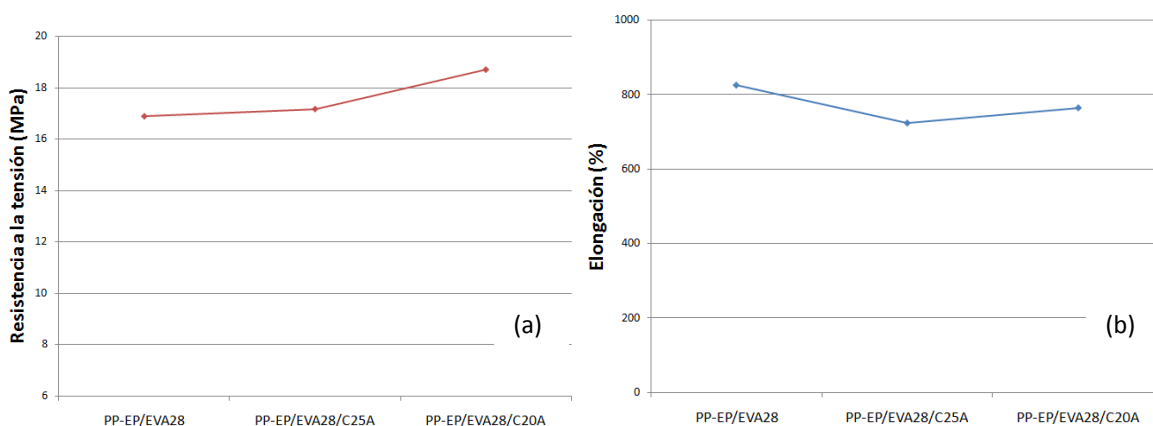


Figura 46. (a) Resistencia a la tensión y (b) Porcentaje de elongación de las muestras PP-EP/EVA28, PP-EP/EVA28/C25A, PP-EP/EVA28/C20A.

Nanocompuesto	% de cambio en Resistencia a la Tensión	% de cambio en Elongación
PP-EP/EVA28/C25A	2	-12
PP-EP/EVA28/C20A	11	-7

Tabla 10. Porcentaje de cambio en módulo y elongación de los nanocompuestos con C25A y C20A en base al sistema de referencia.

La C20A logra un cambio más grande en la resistencia a la tensión en comparación de la C25A. En cuanto a la elongación ambas organoarcillas producen un ligero decremento en su valor en relación a la mezcla sin ellas, y curiosamente este efecto es más visible con la presencia de la organoarcilla C25A. Entonces el sistema con la C20A muestra una ligera ventaja en ductilidad a pesar de tener un valor más elevado en resistencia a la tensión, es decir una mayor rigidez. Otros estudios sobre polipropileno, resina epóxica y nylon 6^{93, 105, 106} también han encontrado poco efecto en la variación de la longitud de una de las cadenas del sustituyente sobre la exfoliación mientras que la cadena alquílica estuviera formada por 12 o más átomos de carbono.

6.5.3.2 Propiedades Viscoelásticas

La figura 47 presenta el módulo elástico para las muestras PP-EP/EVA28/C25A, PP-EP/EVA28/C20A y PP-EP/EVA28, evidentemente el módulo se incrementa con la presencia de las organoarcillas; además este aumento es más notable en el nanocompuesto con la C20A. Esto puede ser interpretado en relación a que las laminillas de la organoarcilla C20A, presentan una mayor interacción con las cadenas que conforman la matriz polimérica y de esta manera incrementan el módulo de almacenamiento de la mezcla PP-EP/EVA28.

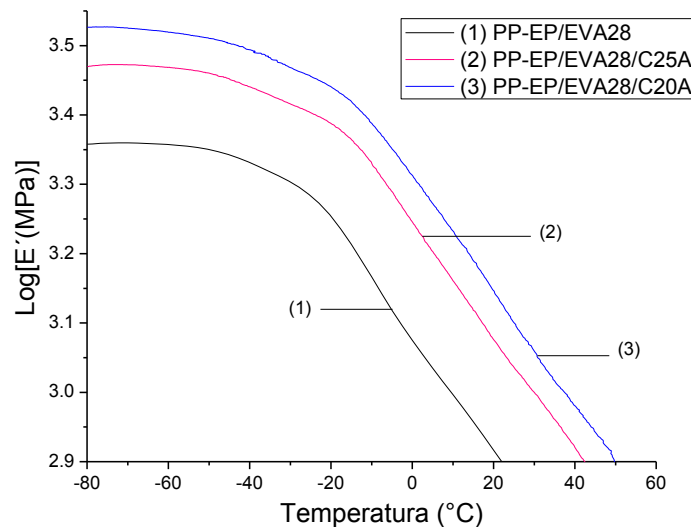


Figura 47. Módulo elástico de (1) PP-EP/EVA28, (2) PP-EP/EVA28/C25A, (3) PP-EP/EVA28/C20A.

Los resultados obtenidos tienen sentido en relación a las observaciones realizadas en STEM y WAXD, donde una cadena más larga en el surfactante parece favorecer la introducción de las cadenas poliméricas entre las laminillas de la arcilla. El hecho de que ambos nanocompuestos presenten un aumento en el módulo parece indicar que los dos surfactantes logran tener una buena interacción con las cadenas del polímero, sin embargo los valores en módulo más altos de la C20A, comparado con C25A, podrían estar asociados a la estructura mejor intercalada-exfoliada de la C20A.

6.5.4 Caracterización Reológica

Es conocido que el flujo de sistemas poliméricos multifase es sensible al tamaño, forma y características superficiales de la fase dispersa, así como a las estructuras intermedias inestables e interacciones entre los componentes, en este caso, la matriz polimérica y arcillas.⁴⁴ De esta manera, la reología no solamente complementa los métodos tradicionales de caracterización de CPNC, sino que además provee información sobre el comportamiento dinámico (flujo) de estos materiales complejos. En la figura 48 se pueden observar las viscosidades de las muestras PP-EP/EVA28/C20A, PP-EP/EVA28/C25A y PP-EP/EVA28 en función de diferentes velocidades de corte. La viscosidad de los nanocompuestos en estudio es mayor en todo el intervalo de velocidades de corte estudiadas, en comparación con la mezcla PP-EP/EVA28.

A altas velocidades de corte se puede observar que el comportamiento de los nanocompuestos se vuelve muy similar al presentado por la mezcla PP-EP/EVA28, esto es debido a que las laminillas se orientan en la dirección del esfuerzo, lo cual provoca una disminución en la viscosidad hacia niveles muy cercanos a la matriz.⁴⁴ Comparando la viscosidad presentada por los nanocompuestos en el intervalo de velocidades de corte estudiado, se observa que la C20A logra incrementar en mayor proporción la viscosidad.

Este incremento superior en la viscosidad sugiere que la C20A tiene mejores interacciones con las cadenas poliméricas que la C25A. Las interacciones impiden el flujo de las cadenas, esto se ve reflejado en un aumento en la viscosidad del sistema y estaría asociado a un mayor grado de exfoliación de las laminillas.

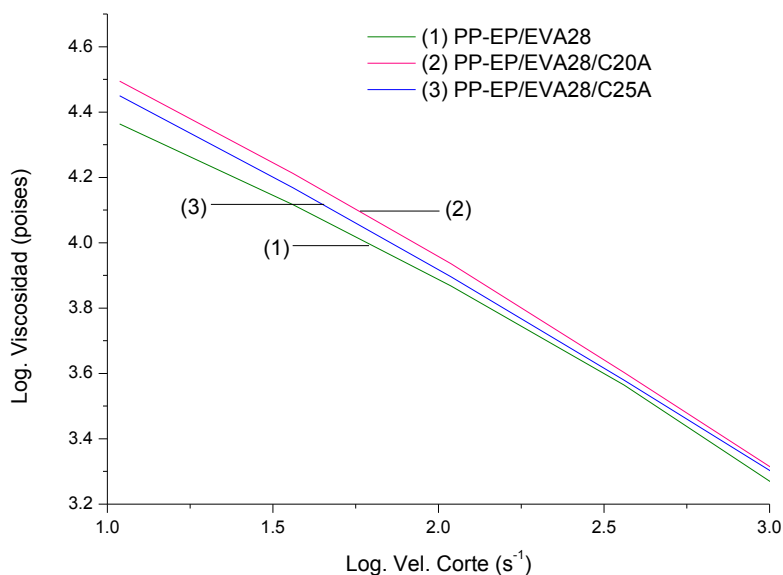


Figura 48. Viscosidad en función de la velocidad de corte de los nanocompuestos (1) PP-EP/EVA28, (2) PP-EP/EVA28/C20A, (3) PP-EP/EVA28/C25A.

Después de analizar el comportamiento de la C20A y la C25A en las diferentes evaluaciones realizadas es posible decir que el surfactante con la cadena larga presenta mejores resultados que el modificante de la C25A. La naturaleza de ambos surfactantes es similar, sin embargo en el caso de la C20A la apertura inicial de las galerías es mayor que en la C25A, lo que permite la entrada de las cadenas poliméricas de tal forma que se logre una estructura más exfoliada. Esta morfología se ve reflejada en un incremento mayor en las propiedades estudiadas como tensión-elongación o de flujo, entre otras.

6.6 Efecto de la diferente polaridad en las cadenas del surfactante.

Para el estudio de este efecto se utilizaron las arcillas C30B y C93A, cuya concentración de surfactante es de 90meq/100g. Las estructuras de los modificantes orgánicos de ambas arcillas se muestran en la figura 49.

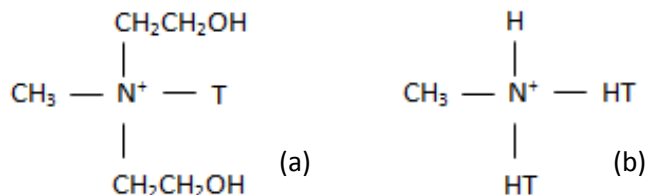


Figura 49. Estructura del modificador orgánico de las organoarcillas (a) C30B, (b) C93A.

Los grupos hidroxilos del modificador en la C30B le brindan una mayor polaridad en comparación a la C93A, es decir el carácter hidrofóbico es mayor para la organoarcilla C93A.

6.6.1 Caracterización Morfológica.

El difractograma obtenido de las organoarcillas C30B, C93A y sus respectivos nanocompuestos se muestran en la figura 50. Las organoarcillas C30B y C93A presentan sus señales de difracción en $2\theta = 5.1^\circ$ y 3.45° , una distancia interlaminar $d_{001} = 1.73\text{nm}$ y 2.56 , respectivamente; mientras que las difracciones de sus respectivos nanocompuestos son en 6.12° y 2.58° con espacios interlaminares $d_{001} = 1.44$ y 3.42 nm.

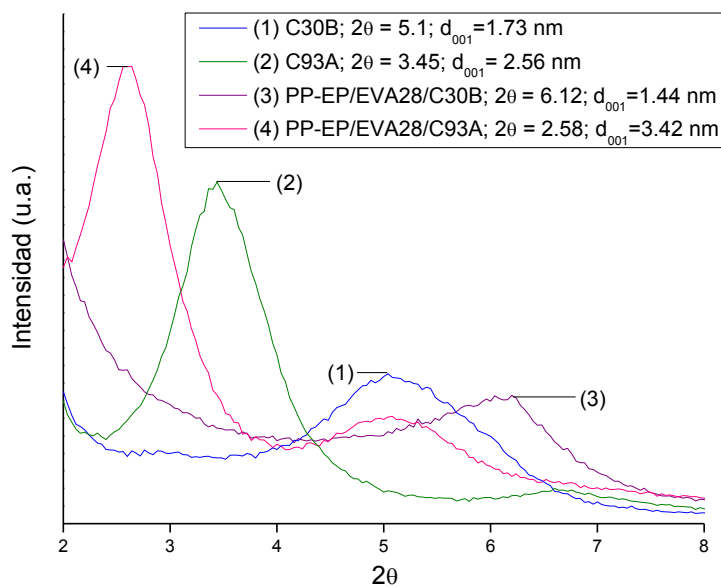


Figura 50. Patrones de difracción de las organoarcillas C30B, C93A y los nanocompuestos.

Se puede observar que el pico de difracción del nanocompuesto de la organoarcilla C30B se desplaza hacia ángulos mayores por que disminuye su distancia interlamilar; lo cual de acuerdo a modelamientos moleculares realizados previamente^{13,112} podría ser causado por el acomodo que presenta el surfactante entre las galerías, la parte polar podría interaccionar con las laminillas de la organoarcilla de tal forma que las moléculas orgánicas se posicionen horizontalmente paralelas a las laminillas provocando que existan menores contactos de las cadenas poliméricas con la organoarcilla. Además, los esfuerzos de corte a los que se somete la muestra durante la preparación del nanocompuesto podrían estar promoviendo el contacto del surfactante con las laminillas de tal forma que se cierran las galerías. De acuerdo al modelo molecular¹¹² que se muestra en la figura 51, cuando las cadenas del modificador orgánico se encuentran paralelas a la superficie de las nanoplacas la distancia es de 15.83 Å, mientras que la señal de difracción medida por WAXD fue de 17.3 Å.

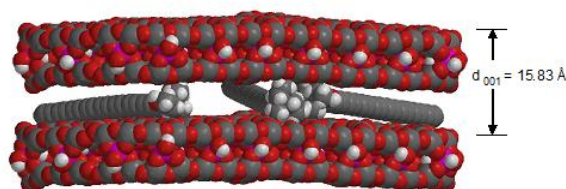


Figura 51. Modelo Molecular que predice el confinamiento del grupo orgánico MT2EtOH entre dos nanoplacas de montmorillonita¹¹².

Por otro lado y al contrario, la C93A presenta un pico de difracción con un corrimiento hacia ángulos menores indicando una apertura en las galerías, también su intensidad está asociada a nanocompuestos intercalados. Lo observado anteriormente nos muestra que el aumento en la polaridad del surfactante disminuye las interacciones polímero-arcilla a pesar de que el grupo vinil acetato del EVA brinda cierta polaridad al sistema.

Para obtener estructuras con el mayor grado de exfoliación posible, la polaridad de la matriz y la organoarcilla deben ser lo más similares posible. Las interacciones polares son cruciales en la formación de sistemas bien dispersos por medio de intercalación en fundido¹⁰⁷, el sistema en estudio presenta una competencia entre varios fenómenos, esto debido a que el EVA provee de cierta parte polar a la matriz y el PP-EP, por otro lado representa la parte no polar. De acuerdo a los resultados una organoarcilla como la C93A

con surfactante no polar logra mejores interacciones polímero-arcilla, lo que significa que las interacciones que predominan son entre las cadenas no polares y el surfactante.

En las micrografías obtenidas por medio de STEM de los nanocompuestos correspondientes a las organoarcillas C30B y C93A (Fig. 52), se puede observar que las estructuras o arreglos de las nanoplacas corresponden a lo encontrado en sus respectivos difractogramas.

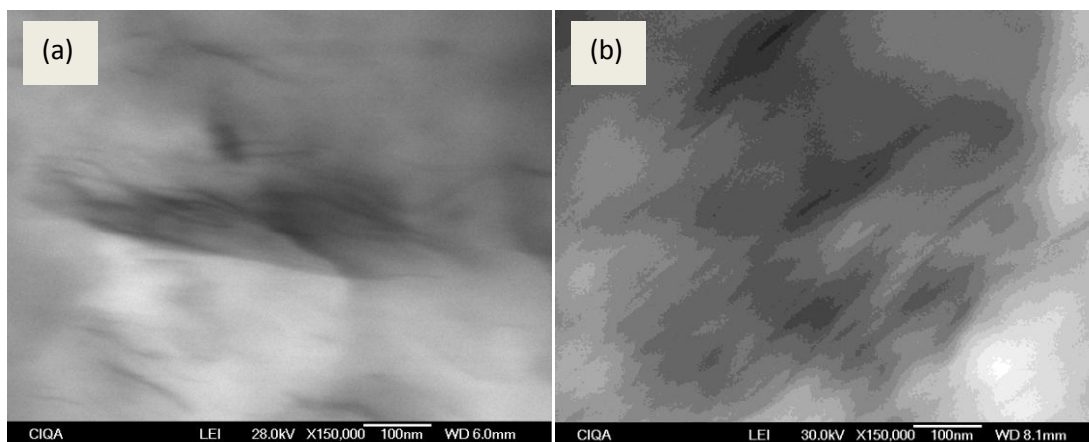


Figura 52. Imágenes de STEM de los nanocompuestos (a) PP-EP/EVA28/C30B, (b) PP-EP/EVA28/C93A.

La figura 52 (a) muestra que el nanocompuesto de la organoarcilla C30B está formado por una gran cantidad de aglomerados (tactoides), mientras que en la figura 52 (b) se presentan estructuras intercaladas. El surfactante de la organoarcilla C93A logra formar éstas estructuras debido a que las cadenas alifáticas tienen una mayor interacción con las cadenas del PP-EP. Esto puede ser atribuido a que los grupos $-OH$ del surfactante en la C30B presentan mayor interacción la superficie de las nanoplacas de la arcilla, impidiendo en gran medida la interacción polímero-arcilla, llevando de esta manera a una disminución en el grado de intercalación de las laminillas.⁹³

6.6.2 Caracterización Térmica

Como se puede observar en la figura 53, no existe una diferencia muy significativa en la velocidad de pérdida del VA entre los nanocompuestos y la mezcla PP-EP/EVA28. Pero, por otro lado, en la segunda etapa de descomposición existe diferencia entre los nanocompuestos y la mezcla. Las laminillas de las organoarcillas logran hacer más lento el proceso de degradación de las cadenas poliméricas. La diferencia en el comportamiento de las organoarcillas resulta significativo y concuerda con los resultados obtenidos por las técnicas discutidas anteriormente, donde se explicó que la C93A presenta una morfología más intercalada-exfoliada, y logra una mejor interacción con las cadenas de los polímeros en comparación a la C30B. En este caso a diferencia de las organoarcillas discutidas en las otras secciones, la descomposición del surfactante no tiene un efecto catalítico de la misma magnitud sobre la pérdida de VA.

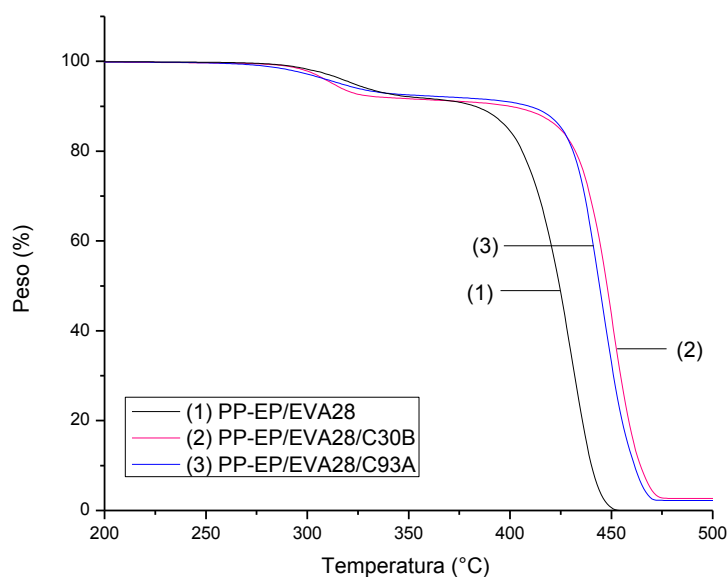


Figura 53. Termogramas de TGA de la mezcla PP-EP/EVA28 y los nanocompuestos con C30B y C93A.

Algunos autores sugieren que el aumento en la estabilidad térmica de los nanocompuestos es debido a que en la superficie del polímero se forma una capa carbonizada, la cual contiene una alta concentración de carbón y silicatos, y puede actuar entonces como un

excelente aislante y como barrera para el transporte de masa, haciendo más lenta la difusión de los productos volátiles generados durante la descomposición.⁶¹ En la segunda caída, durante la pérdida de las cadenas alifáticas, la C93A brinda una mejor estabilidad al sistema al presentar temperaturas más altas de descomposición, sin embargo la pérdida sucede en menor tiempo en comparación con la C30B.

6.6.3 Caracterización Mecánica

6.6.3.1 Resistencia a la Tensión y porcentaje de Elongación

En el estudio de los nanocompuestos formados por la C30B y la C93A las propiedades mecánicas proporcionan una significativa diferencia entre ambas estructuras, como se puede observar en los resultados de las pruebas de tensión-elongación presentados en la figura 54 y la tabla 11. En las gráficas se muestra que la presencia de cadenas menos polares da lugar a un mayor incremento en la resistencia a la tensión (Fig. 54a); ya que el valor de esta propiedad correspondiente al sustituyente con grupos hidroxí-etil presenta un valor muy similar al de la mezcla PP-EP/EVA28, mientras que la resistencia a la tensión de la C93A si es notablemente mayor. En el caso de la C93A se logra un buen refuerzo de la matriz polimérica, aumentando la fuerza necesaria para lograr su deformación bajo un esfuerzo de tensión.

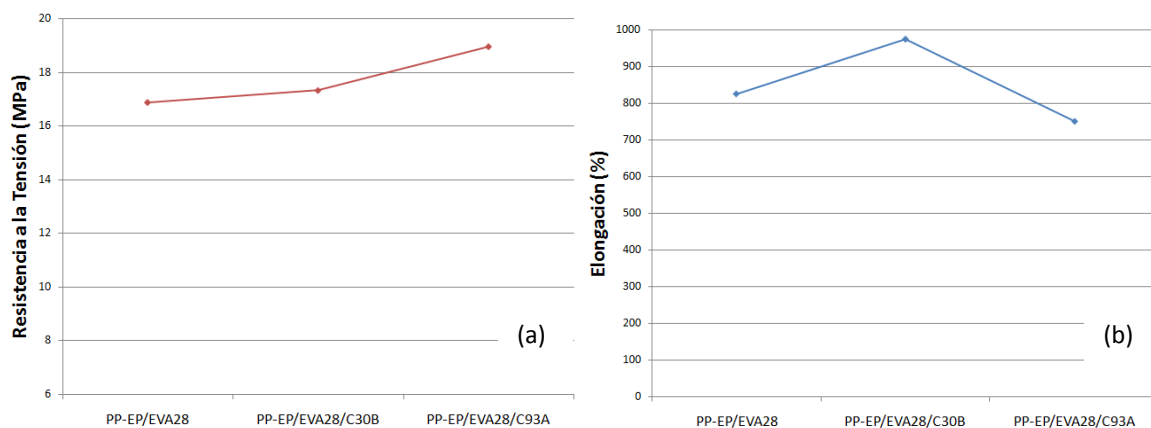


Figura 54. (a) Resistencia a la tensión y (b) Porcentaje de elongación de las muestras PP-EP/EVA28/C30B, PP-EP/EVA28/C93A, PP-EP/EVA28.

Nanocompuesto	% de cambio en Resistencia a la Tensión	% de cambio en Elongación
PP-EP/EVA28/C30B	3	18
PP-EP/EVA28/C93A	12	-9

Tabla 11. Porcentaje de cambio en módulo y elongación de los nanocompuestos con C30B y C93A en base al sistema de referencia.

Por otro lado en la figura 54 (b) se observan dos tendencias distintas, la primera con la C30B que produce un aumento en la elongación del sistema, mientras la C93A produce el efecto contrario al reducir la capacidad del sistema a ser deformado antes de llegar a la fractura. El comportamiento mostrado por la C93A es el encontrado en los sistemas discutidos en las secciones anteriores, donde las laminillas de la organoarcilla se comportan como defectos e impiden que el sistema sea capaz de absorber los esfuerzos, provocando así una disminución en la elongación del sistema.

6.6.3.2 Propiedades Viscoelásticas

El módulo elástico para los sistemas PP-EP/EVA28/C30B, PP-EP/EVA28/C93A y PP-EP/EVA28 se presenta en la figura 55, en ella se puede observar que los dos primeros tienen un módulo notablemente mayor respecto a la mezcla sin organoarcilla, la diferencia en el comportamiento de ambos nanocompuestos resulta importante. Las laminillas de la organoarcilla muestran buenas interacciones con las cadenas poliméricas, y esto provoca un aumento en la rigidez del sistema.

A temperaturas por encima de 0°C existe una ligera diferencia entre los módulos presentados por la C30B y la C93A, donde ésta última logra módulos superiores a la que contiene el surfactante con dos grupos hidroxi-etil. Los resultados señalan una interacción similar de ambas organoarcillas con la matriz polimérica, sin embargo esta pequeña diferencia a temperaturas superiores a los 0°C significa mejor interacción entre un

surfactante menos polar y la matriz polimérica. Zhang y col.¹⁰⁴ en un estudio sobre sistemas EVA/arcilla, con arcillas compuestas de diferentes modificantes orgánicos, encontraron también una relación entre el incremento en el módulo y mejor interacción polímero-arcilla.

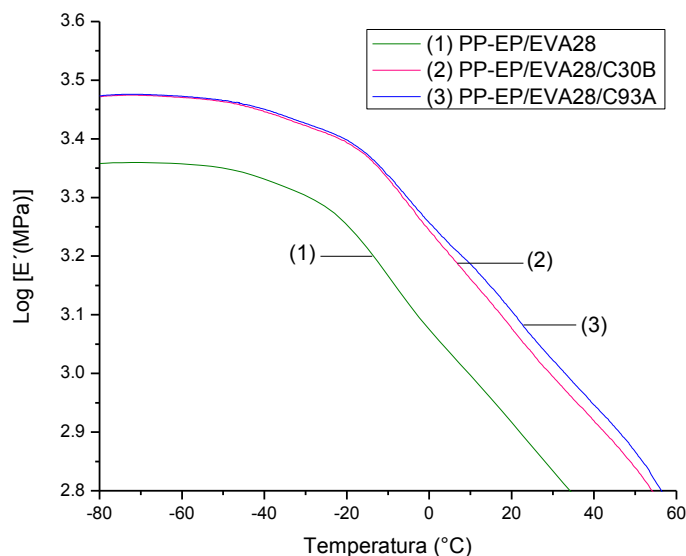


Figura 55. Módulo elástico de (1) PP-EP/EVA28, (2) PP-EP/EVA28/C30B, (3) PP-EP/EVA28/C93A

6.6.4 Caracterización Reológica

En la figura 56 se muestran los resultados obtenidos por reometría capilar para las muestras PP-EP/EVA28/C30B, PP-EP/EVA28/C93A y PP-EP/EVA28. A bajas velocidades de corte se puede observar que los nanocompuestos muestran mayor viscosidad en comparación con la mezcla PP-EP/EVA28. Esto es debido a la presencia de las laminillas de las organoarcillas que no permiten el flujo de las cadenas poliméricas. De acuerdo a los resultados obtenidos por WAXD y STEM el sistema que presenta una morfología intercalada-exfoliada con mayor grado de exfoliación es el que contiene a la C93A, por lo tanto se esperaba que el sistema con esta organoarcilla presentara una viscosidad mayor al sistema con C30B, sin embargo, se puede observar que en el intervalo de velocidades de corte estudiado la viscosidad del nanocompuesto con la C30B es superior a la C93A. Esto

posiblemente debido a que los tactoides que forma la C30B resultan más difíciles de orientar, por lo tanto sería necesario un esfuerzo de corte mayor para lograr el flujo de las cadenas poliméricas entre estos tactoides; en el caso de la C93A, al aplicar el esfuerzo de corte las laminillas se orientan, y como consecuencia la viscosidad disminuye.

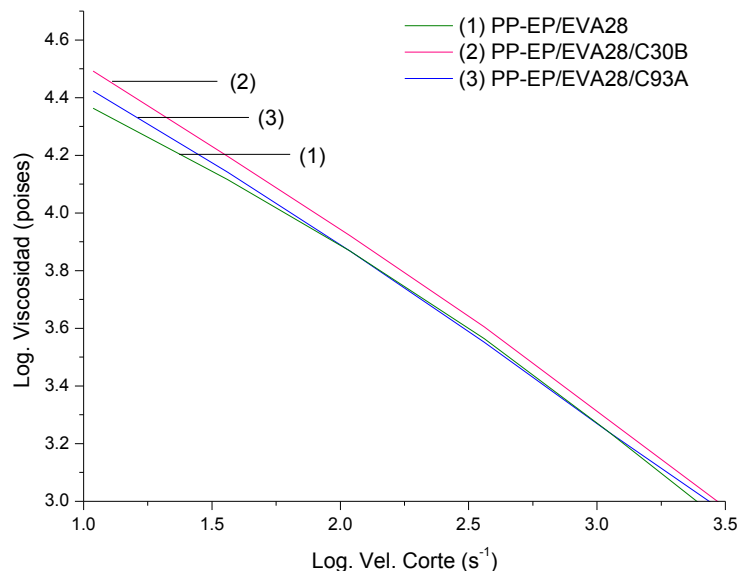


Figura 56. Viscosidad en función de la velocidad de corte de la mezcla (1) PP-EP/EVA28 y los nanocompuestos (2) PP-EP/EVA28/C30B, (3) PP-EP/EVA28/C93A.

De acuerdo a los resultados para la C93A, se logra una baja dispersión. Para el caso de la C30B el espacio interlaminar se ve disminuido, esto puede ser atribuido a que las interacciones modificante-organoarcilla sean las que predominen, provocando una disminución del espacio de las galerías¹³. Los nanocompuestos que contienen C93A presentan una mejora en el módulo y en resistencia a la tensión. La diferencia en los comportamientos sugiere que la polaridad del surfactante si puede producir un cambio en las propiedades del sistema.

6.7 Análisis de los efectos de variar el contenido de vinil acetato en el EVA.

El copolímero EVA cambia sus propiedades significativamente de acuerdo al contenido de vinil acetato⁹⁹, por lo tanto se espera que también existan cambios en la formación de nanocompuestos con la C93A y diferente contenido de VA. En este caso, se obtuvieron sistemas formados con EVA de 9% y 28% en contenido de VA para el estudio del efecto al variar esta característica en uno de los copolímeros que conforman la matriz.

6.7.1 Caracterización Morfológica

En el difractograma de la figura 57 se muestran los patrones de difracción de la organoarcilla C93A y sus respectivos nanocompuestos formados con EVA28 y EVA9.

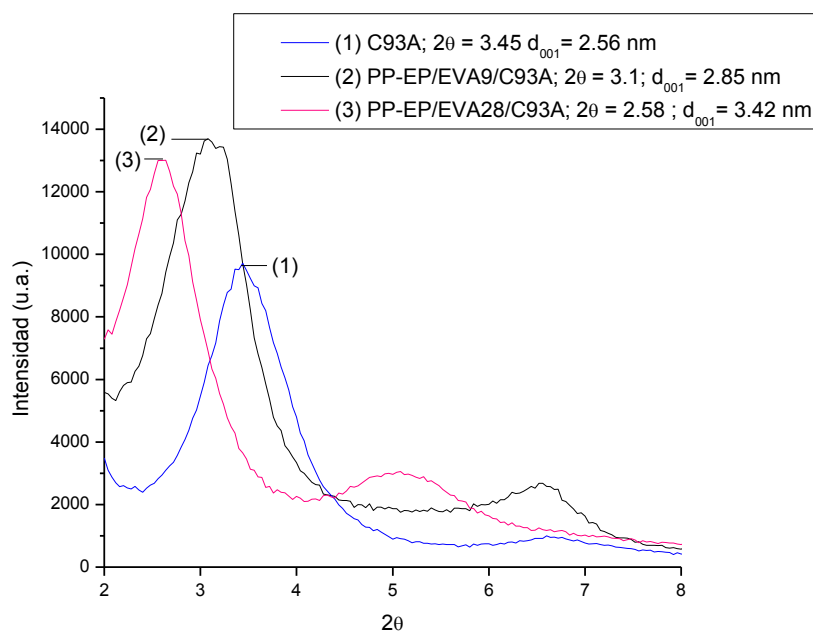


Figura 57. Patrones de difracción de la organoarcilla C93A y sus respectivos nanocompuestos con EVA9 y EVA28.

Los nanocompuestos formados por la organoarcilla C93A ($2\theta = 3.45^\circ$), presentan en 2.58° y 3.1° espacios interlaminares $d_{001} = 3.42 \text{ nm}$ y 2.85 nm , con el EVA28 y EVA9 respectivamente. Esto sugiere que al aumentar la cantidad de vinil acetato en el EVA las interacciones polímero-arcilla también se ven incrementadas de tal forma que es posible

obtener nanocompuestos intercalados-exfoliados con mayor grado de exfoliación. Muy seguramente el aumento en la polaridad del EVA con mayor cantidad de vinil acetato favorece por un lado las interacciones entre las cadenas del polímero y los iones no intercambiados en la superficie de la arcilla; y por otro lado el hidrógeno ácido le brinda algo de polaridad a la organoarcilla lo cual mejora la interacción con este EVA de mayor contenido de vinil acetato.

También se realizaron estudios por medio de STEM sobre estos mismos sistemas y las micrografías de los nanocompuestos PP-EP/EVA9/C93A y PP-EP/EVA28/C93A se presentan en la figura 58.

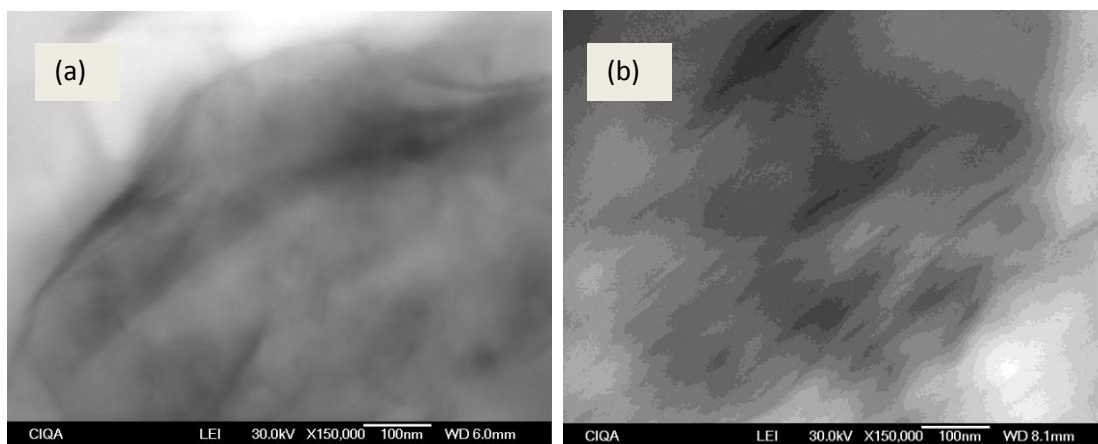


Figura 58. Imágenes de STEM de los nanocompuestos (a) PP-EP/EVA9/C93A, (b) PP-EP/EVA28/C93A.

Se puede observar una mayor cantidad de aglomerados en la micrografía del nanocompuesto que contiene EVA9 en la matriz polimérica en comparación a los formados con EVA28. Esto concuerda con lo observado en los difractogramas de los mismos nanocompuestos. Las cadenas alquílicas del modificante orgánico en las galerías de la organoarcilla C93A favorecen más la formación de nanocompuestos intercalados-exfoliados en presencia del EVA28 que en el EVA9, esto sugiere que una mayor polaridad en la matriz promueve una mayor interacción entre las cadenas del polímero y la superficie de la organoarcilla.

6.7.2 Caracterización Térmica

En la figura 59 se encuentran contenidos los resultados de las pruebas termogravimétricas realizadas para las muestras con EVA9 y EVA28 de la organoarcilla C93A. En la primera caída, al incrementar el contenido de VA en el EVA, la velocidad de degradación también aumenta como consecuencia de la acción catalítica del ácido acético formado¹⁰⁸. Un mayor contenido de VA hace que la primera pérdida sea mucho mayor debido a que son estos grupos los que se descomponen durante esta etapa.

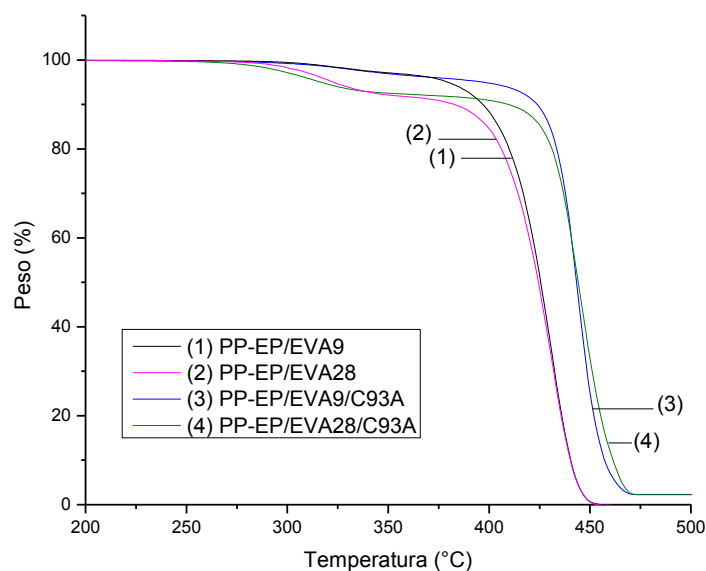


Figura 59. Termogramas de TGA de las mezclas PP-EP/EVA9, PP-EP/EVA28 y los nanocompuestos con la C93A.

En la segunda pérdida, donde se descomponen las cadenas alifáticas de EVA y del PP-EP, se presenta a mayores temperaturas con el EVA9, sin embargo la pérdida es más lenta en el caso del EVA28. El mayor grado de exfoliación en la estructura intercalada-exfoliada formada con un aumento en el contenido de VA es lo que hace que este sistema presente una mayor resistencia térmica.

6.7.3 Caracterización Mecánica

6.7.3.1 Resistencia a la Tensión y porcentaje de Elongación

Las muestras con EVA28 y EVA9 fueron sometidas a las mismas condiciones de mezclado durante la formación del nanocompuesto, sin embargo el grado de dispersión de la C93A en cada EVA es distinto; muy seguramente debido a que la polaridad aumenta con un mayor contenido de VA, lo que por un lado implica diferentes niveles de interacción organoarcillas-polímero, y por otro que se presenten distintas cantidades de zonas amorfas en la matriz.⁹⁹ En la figura 60 (a) y la tabla 12 se puede observar una clara diferencia entre los valores de resistencia a la tensión obtenidos para los nanocompuestos con EVA28 y EVA9; mientras los sistemas formados a partir del EVA con mayor contenido de vinil acetato logran el reforzamiento del sistema, los de menor VA no provocan un efecto favorable sobre la matriz, por el contrario disminuyen la resistencia a la tensión. Lo anterior significa que las zonas amorfas tienen influencia en las propiedades mecánicas de los nanocompuestos, resultado que concuerda con lo encontrado por Chaudhary y col.⁹⁹ Éstos últimos encontraron que el comportamiento mecánico en este tipo de sistemas, se ve afectado por dos factores principales. El primero es debido a las dimensiones de la organoarcilla, si éstas se encuentran en escala nanométrica pueden lograr un incremento en el módulo; el segundo es debido a la disminución de la parte amorfa con el menor contenido de VA, lo cual disminuirá la resistencia a la tensión y la elongación.⁹⁹

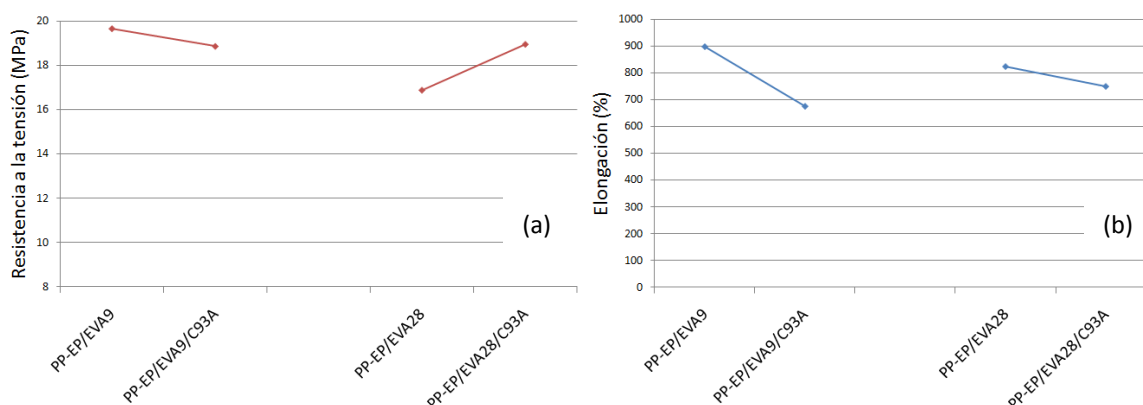


Figura 60. (a) Resistencia a la tensión y (b) Porcentaje de elongación de las muestras PP-EP/EVA9, PP-EP/EVA28, PP-EP/EVA9/C93A, PP-EP/EVA28/C93A.

Nanocompuesto	% de cambio en resistencia a la Tensión	% de cambio en Elongación
PP-EP/EVA9/C93A	-4	-25
PP-EP/EVA28/C93A	12	-9

Tabla 12. Porcentaje de cambio en módulo y elongación de PP-EP/EVA9/C93A y PP-EP/EVA28/C93A en base al sistema de referencia.

En la figura 60 (b) y en la tabla 12 se puede observar que la presencia de las organoarcilla en la matriz de PP-EP/EVA9 provoca una mayor disminución sobre la capacidad de elongación del sistema en comparación con el comportamiento encontrado para el sistema con EVA28. El aumento en la polaridad de la matriz polimérica con un mayor contenido de VA parece favorecer las interacciones polímero-arcilla en los sistemas formados con C93A. Esta mejora en las interacciones se ve reflejada en una mayor resistencia a la tensión y un menor efecto sobre la disminución en la capacidad de elongación del sistema.

6.7.3.2 Propiedades Viscoelásticas

El módulo determinado por DMA para las muestras con C93A en las matrices de EVA28 y EVA9 se presenta en la figura 61. Se puede observar que la presencia de la organoarcilla produce un incremento sobre los módulos de las mezclas con los diferentes EVAs. Sin embargo, este aumento es mayor en el caso de los nanocompuestos con menor contenido de VA, debido a que el menor contenido de parte elastomérica hace que el sistema presente una mayor rigidez.

Los resultados muestran que un aumento en la polaridad de la matriz polimérica, por medio de un mayor contenido de VA en el EVA, produce un cambio significativo en el comportamiento que presenta el sistema, y que las interacciones polímero-arcilla si se ven afectadas por esta característica. El aumento en la parte amorfa con mayor contenido de VA hace que el módulo disminuya. A pesar de observar un módulo mayor en el caso del EVA9

con la presencia de la organoarcilla, el incremento es mayor entre la mezcla PP-EP/EVA28 y el respectivo nanocompuesto; con el EVA9 el módulo aumenta 14.10 %, mientras que con el EVA28 el incremento es de 30.64 %. Esto podría estar relacionado con mejores interacciones a mayor contenido de VA en el EVA.

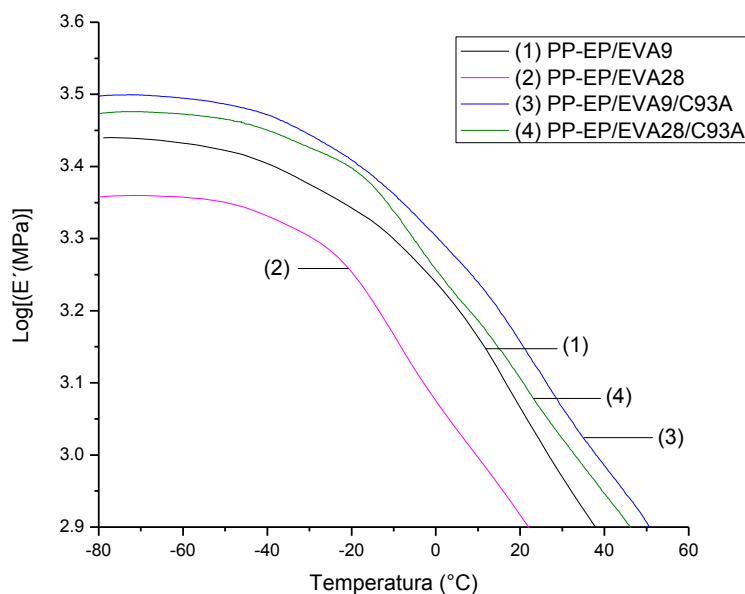


Figura 61. Módulo elástico de (1) PP-EP/EVA9, (2) PP-EP/EVA28, (3) PP-EP/EVA9/93A, (4) PP-EP/EVA28/C93A.

6.7.4 Caracterización Reológica

La viscosidad bajo velocidades de corte entre 10^1 - 10^3 s^{-1} para las muestras PP-EP/EVA9, PP-EP/EVA28, PP-EP/EVA9/C93A y PP-EP/EVA28/C93A se muestra en la figura 62. El índice de fluidez del EVA28 es menor al del EVA9 (Tabla 2), lo que se refleja en una viscosidad ligeramente mayor para el EVA28. Se puede observar que la presencia de las organoarcillas en el sistema provoca un incremento en la viscosidad en fundido del sistema a bajas velocidades de corte. El incremento en la viscosidad es mayor con el EVA28, lo que sugiere que el aumento en la polaridad de la matriz favorece las interacciones polímero-arcilla, esto permite una mejor dispersión de las organoarcillas y dificulta el flujo de las cadenas poliméricas.

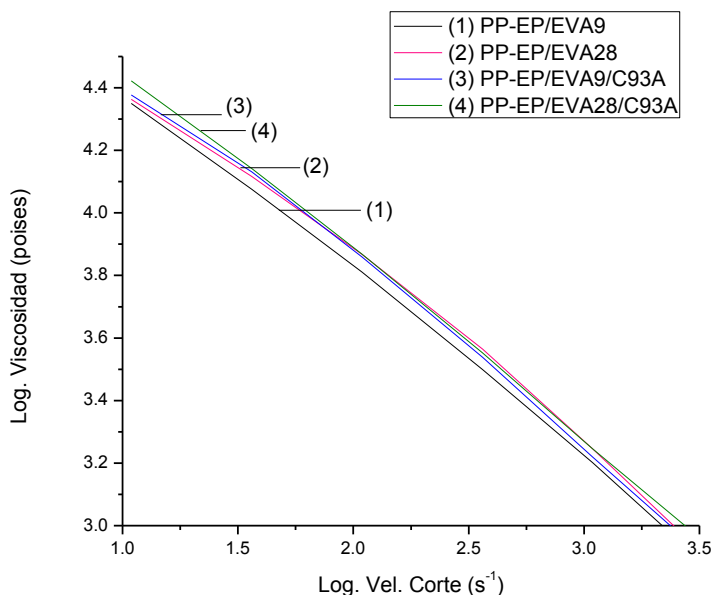


Figura 62. Viscosidad en función de la velocidad de corte de la mezcla (1) PP-EP/EVA9 y de los nanocompuestos (2) PP-EP/EVA28, (3) PP-EP/EVA9/C93A, (4) PP-EP/EVA28/C93A.

En los nanocompuestos obtenidos se observa que conforme aumenta la velocidad de corte la viscosidad del sistema tiende a disminuir, esto es porque las altas velocidades de corte consiguen que las laminillas de la organoarcilla sean orientadas y dejen de impedir o retrasar el flujo unidireccional del polímero.

En general, los resultados indican que la polaridad del sistema si influye sobre el grado de intercalación-exfoliación de la organoarcilla C93A, y que las interacciones polímero-arcilla se ven favorecidas con un incremento en el contenido de vinil acetato. La estructura con mejor grado de exfoliación observada en los nanocompuestos con EVA28 también presenta buenos resultados en el resto de las evaluaciones realizadas.

6.8 Estudio del reprocesado sobre el sistema PP-EP/EVA/Arcilla.

Para observar los efectos producidos por el reprocesado sobre la dispersión y distribución de las organoarcillas en la mezcla PP-EP/EVA/organoarcilla fueron seleccionadas las

organoarcillas C25A y C20A en concentración de 3.8% y EVA con 28% de vinil acetato, las cuales presentaron un buen comportamiento al ser introducidas en la matriz polimérica de PP-EP/EVA. En la sección 6.5 se discuten los nanocompuestos obtenidos a partir de las organoarcillas C25A y C20A. Para cada mezcla se efectuaron nueve ciclos en total, de los cuales se tomaron muestras en los ciclos I, IV, VII y IX con la finalidad de caracterizarlos y observar los posibles cambios en la morfología y propiedades de los sistemas seleccionados. A continuación se presentan los resultados obtenidos.

6.8.1 Caracterización Morfológica

En la figura 63 se muestra el difractograma con las señales obtenidas para las muestras tomadas en los ciclos I, IV, VII y IX para los nanocompuestos PP-EP/EVA/C25A. En ellos se puede observar que la definición del pico correspondiente al plano d_{001} disminuye un poco conforme se incrementa el número de ciclos, esto significa que disminuye el orden en las laminillas que conforman la organoarcilla C25A. Las señales de difracción de todas las muestras se encuentran en ángulos bajos, lo cual indica que no se cierran los espacios de las galerías conforme aumentan los ciclos; sin embargo la señal no desaparece, lo que indica que la estructura intercalada-exfoliada se mantiene después de que el nanocompuesto se hace pasar por más ciclos.

Por otro lado, la figura 64 muestra el difractograma para las muestras de los nanocompuestos PP-EP/EVA/C20A en los ciclos I, IV, VII, IX. En él se puede observar que conforme la muestra se hace pasar por más ciclos la definición de la señal de difracción disminuye hasta prácticamente desaparecer. Esto debe ser debido a que los esfuerzos de corte en el extrusor promueven la separación de las láminas, promoviendo de esta forma una estructura prácticamente exfoliada. Aunado a esto la intensidad de las señales disminuye, lo que a su vez indica que la cantidad de estructuras intercaladas es menor y que las laminillas de la organoarcilla aumentan su espacio interlaminar y pierden el orden de su estructura cristalina.

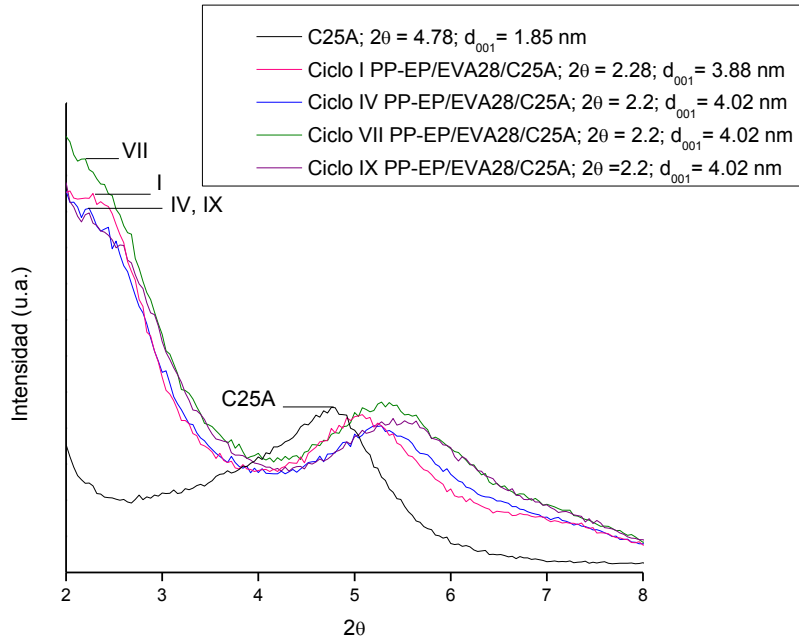


Figura 63. Patrones de difracción de los nanocompuestos de PP-EP/EVA/C25A en los ciclos (1) I, (2) IV, (3) VII, (4) IX.

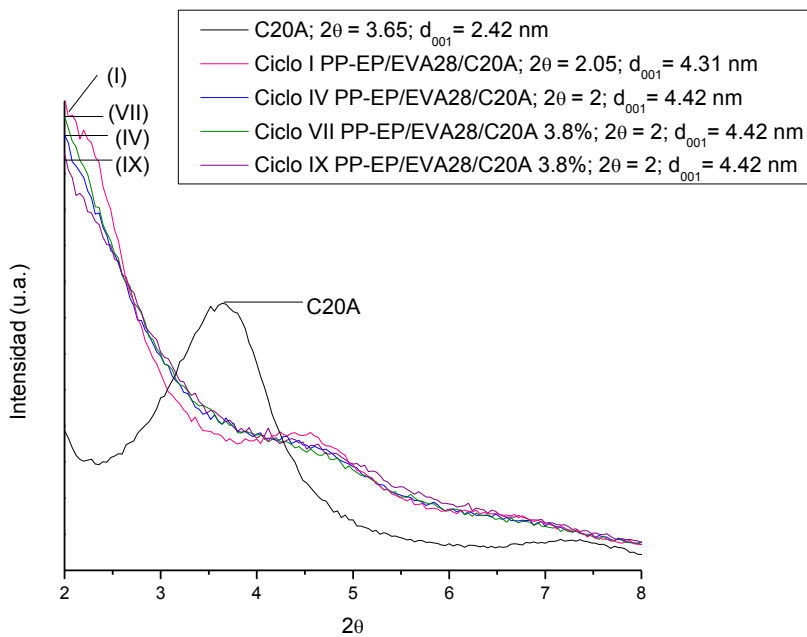


Figura 64. Patrones de difracción de los nanocompuestos de PP-EP/EVA/C20A en los ciclos (1) I, (2) IV, (3) VII, (4) IX.

6. Discusión de Resultados

En las figuras 65 y 66 se pueden observar las micrografías obtenidas por la técnica de STEM para las muestras PP-EP/EVA/C25A y PP-EP/EVA/C20A en los ciclos I, IV y IX. Se puede observar como el grado de exfoliación aumenta con el número de ciclos, esto para ambos casos, tanto los nanocompuestos formados por la C25A como los formados por la C20A. Como se señaló antes, la organoarcilla C20A logra una mejor estructura intercalada-exfoliada en comparación con la organoarcilla C25A.

Para los nanocompuestos formados por la C25A se puede observar que en el primer ciclo existen en su mayoría aglomerados, mientras que para el noveno ciclo ya aumenta en cierta cantidad las láminas exfoliadas en la matriz. En cuanto a la organoarcilla C20A desde el primer ciclo ya se puede observar una morfología con buena cantidad de láminas exfoliadas, y para el noveno ciclo parece predominar la estructura exfoliada. Estos resultados sustentan la información obtenida por los estudios en WAXD. Después del ciclo IV se puede observar la formación de pequeños geles.

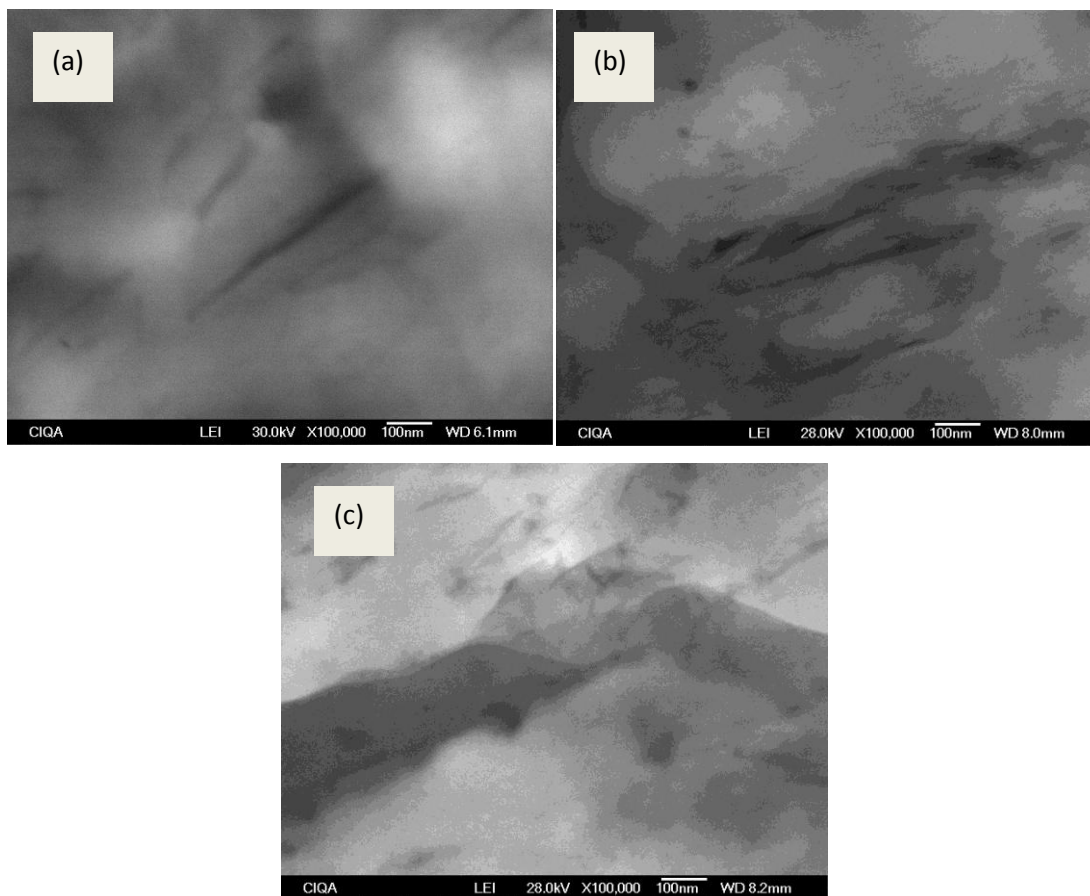


Figura 65. Imágenes de STEM de los nanocompuestos PP-EP/EVA/C25A en los ciclos (a) I, (b) IV, (c) IX.

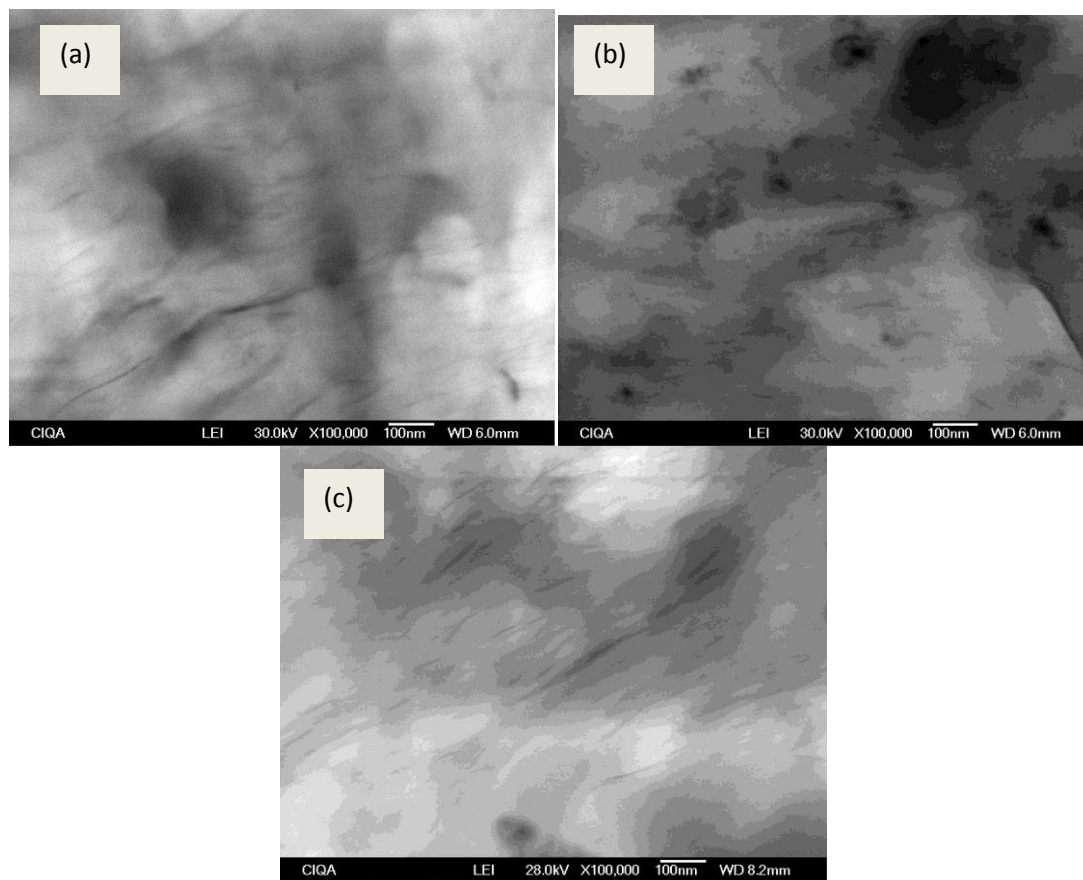


Figura 66. Imágenes de STEM de los nanocompuestos PP-EP/EVA/C20A en los ciclos (a) I, (b) IV, (c) IX.

6.8.2 Caracterización Térmica

A las muestras de PP-EP/EVA28/C25A y PP-EP/EVA28/C20A durante los ciclos I, IV, VII y IX se les realizaron pruebas de TGA, los resultados obtenidos se muestran en las figuras 67 y 68.

En el caso de la C25A se observa que desde el ciclo I, como ya se había discutido en secciones anteriores, la pérdida de las cadenas principales en la segunda caída es registrada a temperaturas superiores a la encontrada para la mezcla PP-EP/EVA28. Comparando los ciclos I y IV, existe un ligero cambio entre las temperaturas a las que se registra la segunda etapa de pérdida, donde ocurre la degradación de las cadenas poliolefínicas del EVA, del copolímero heterofásico PP-EP y la volatilización completa de los polímeros. Sin embargo entre los ciclos IV, VII y IX las curvas quedan traslapadas, las pérdidas suceden a las

mismas temperaturas y velocidades. Los resultados sugieren que a pesar de que la muestra sea sometida a mayor cantidad de esfuerzos y temperaturas conforme aumenta el número de ciclos, la capacidad de las laminillas de la C25A para incrementar la estabilidad térmica del sistema no desaparece.

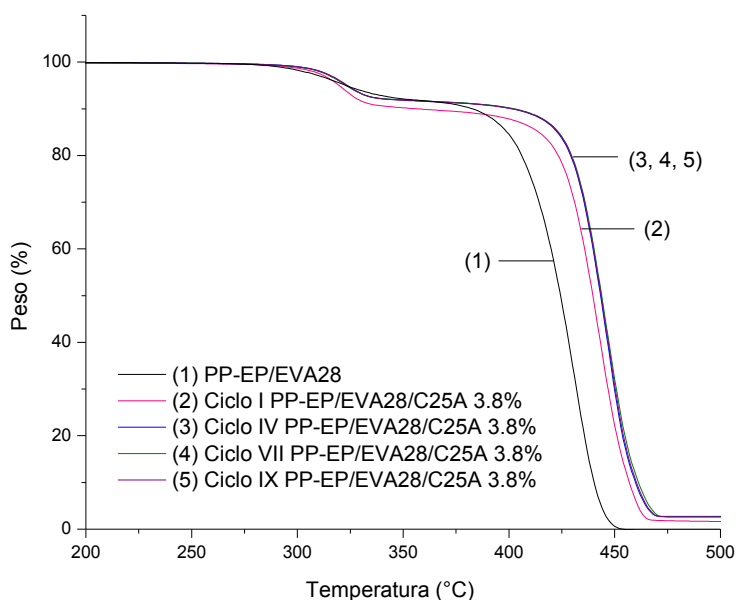


Figura 67. Termogramas de TGA de los nanocompuestos PP-EP/EVA28/C25A en los ciclos I, IV, VII, IX.

Por otro lado, la C20A parece tener un comportamiento algo distinto a lo encontrado para la C25A. Entre los ciclos I y VII parece no existir un cambio en la estabilidad térmica brindada al sistema, sin embargo la diferencia entre el VII y el IX resulta considerable. Esto pudiera asociarse con un aumento en la exfoliación de las laminillas de la organoarcilla C20A, lo cual aumenta la capacidad de la organoarcilla para aumentar las temperaturas a las cuales ocurre la degradación de los nanocompuestos. Al igual que la C25A, la C20A en ninguno de sus ciclos presenta una estabilidad térmica menor a la encontrada para la mezcla PP-EP/EVA28.

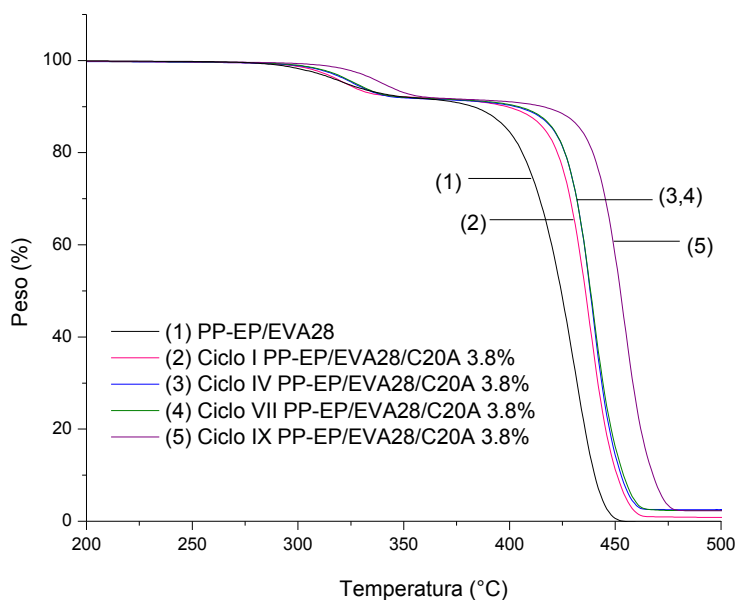


Figura 68. Termogramas de TGA de los nanocompuestos PP/EVA28/C20A en los ciclos I, IV, VII, IX.

6.8.3 Caracterización Mecánica

Resulta un hecho muy conocido que las propiedades reológicas y mecánicas de los materiales presentan una fuerte dependencia con el peso molecular; en estudios como éste también de la cantidad de ciclos a los que la muestra ha sido sometida. En los siguientes apartados se discuten los resultados obtenidos sobre estas propiedades.⁹¹

6.8.3.1 Resistencia a la Tensión y porcentaje de Elongación

El efecto del reprocesado térmico sobre las propiedades de tensión y elongación para las muestras con organoarcillas C25A y C20A en los ciclos I, IV, VII e IX se muestra en las figuras 69 y 70 así como en las tablas 13 y 14. En el caso de la C25A no se puede observar una tendencia clara hacia una disminución del módulo, conforme la muestra es sometida a más ciclos. Pero cabe destacar que no se observa una caída muy importante en la resistencia

6. Discusión de Resultados

a la tensión, lo que sugiere una buena estabilidad en el sistema, ya que conserva el reforzamiento brindado por la organoarcilla.

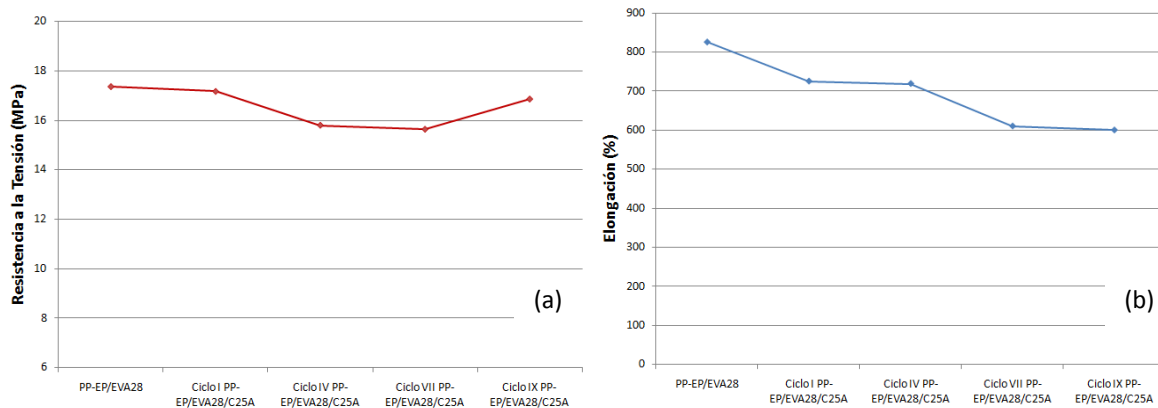


Figura 69. (a) Resistencia a la tensión y (b) Porcentaje de elongación de las muestras PP-EP/EVA28/C25A en los ciclos I, IV, VII y IX.

Nanocompuesto	% de cambio en Resistencia a la Tensión	% de cambio en Elongación
Ciclo I C25A	-1.1	-12.1
Ciclo IV C25A	-9.0	-12.9
Ciclo VII C25A	-10.0	-26.1
Ciclo IX C25A	-2.9	-27.3

Tabla 13. Porcentaje de cambio en módulo y elongación del sistema PP-EP/EVA28/C25A durante diferentes ciclos de reprocesado.

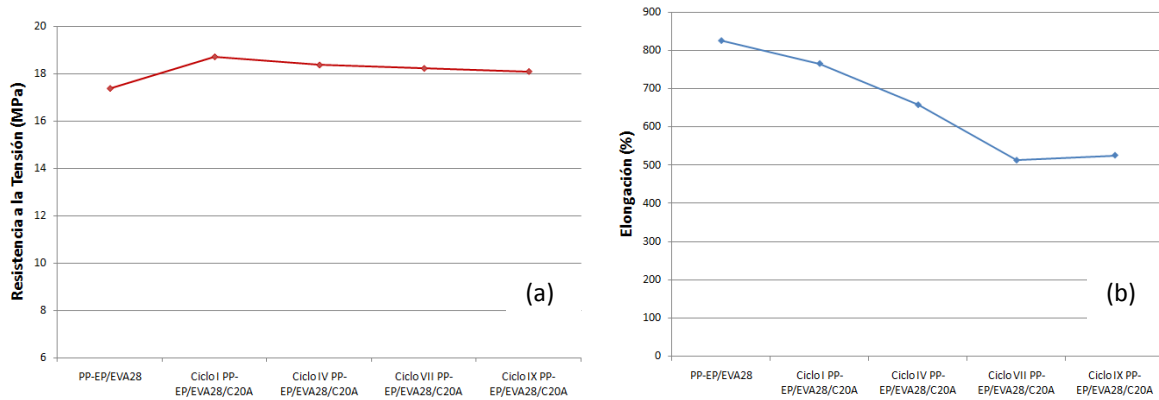


Figura 70. (a) Resistencia a la tensión y (b) Porcentaje de elongación de las muestras PP-EP/EVA28/C20A en los ciclos I, IV, VII y IX.

Nanocompuesto	% de cambio en Resistencia a la Tensión	% de cambio en Elongación
Ciclo I C20A	7.8	-7.3
Ciclo IV C20A	5.8	-20.3
Ciclo VII C20A	4.9	-37.9
Ciclo IX C20A	4.2	-36.4

Tabla 14. Porcentaje de cambio en módulo y elongación del sistema PP-EP/EVA28/C20A durante diferentes ciclos de reprocesado.

En la figura 70 (a) es muy notable la tendencia que muestra el sistema con la C20A a disminuir en resistencia a la tensión conforme se aumenta el número de ciclos por los que se hace pasar la muestra. Sin embargo esta disminución es muy pequeña incluso en el ciclo IX. Los resultados parecen indicar que los efectos del reprocesado sobre la resistencia a la tensión es más notable en el sistema C25A que C20A.

Las altas velocidades de corte que provocan los elementos presentes en el extrusor doble husillo podrían estar provocando el rompimiento de partículas, llevando a una reducción tanto en el tamaño como en la distribución de la fase dispersa y a una mayor

homogeneidad⁹¹. Además de que los mismos esfuerzos ayudan en la apertura de las galerías para que entren las cadenas poliméricas y mejorar de esta manera la exfoliación de las laminillas. Estos cambios en la morfología podrían favorecer las interacciones entre los elementos del sistema de tal forma que no exista una caída drástica en la resistencia a la tensión.

En cuanto a la capacidad de elongación de los sistemas con las dos organoarcillas, se puede observar un decremento de la propiedad en proporción al aumento en los ciclos a los que se somete la muestra, esto en las figuras 69b y 70b. Excepto para el ciclo IX, donde en ambos casos parece existir un aumento en la capacidad de elongación, lo cual podría estar asociado con un cambio en la morfología del sistema. En el sistema PP-EP/EVA se ha encontrado⁹¹ que las partículas de EVA coalescen para formar gotas elongadas interconectadas mejorando la elongación de las mezclas, lo que podría estar sucediendo en el ciclo IX.

6.8.3.2 Propiedades Viscoelásticas

La rigidez de los sistemas formados con la C25A y C20A no muestra mucho cambio conforme se somete las muestras a mayor cantidad de ciclos, esto se puede observar en las figuras 71 y 72. En el intervalo de temperaturas estudiadas, el módulo elástico muestra valores similares, a pesar de que la muestra es sometida a mayores esfuerzos de corte en cada uno de los ciclos por los que se hace pasar. En el caso de la C25A para el ciclo VII se observa un incremento a temperaturas por debajo de los 0°C en los valores del módulo, después de esta temperatura el valor es cercano a los presentados por la misma muestra pero en diferentes ciclos.

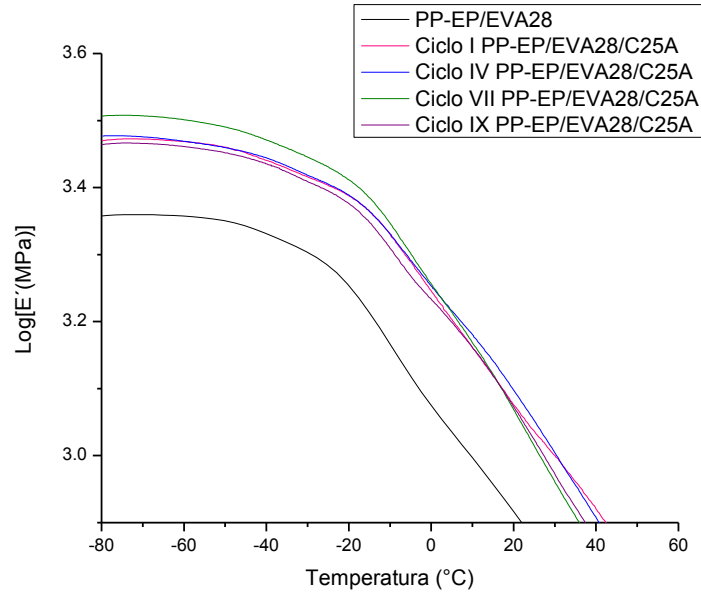


Figura 71. Módulo elástico de PP-EP/EVA28/C25A en los ciclos I, IV, VII y IX.

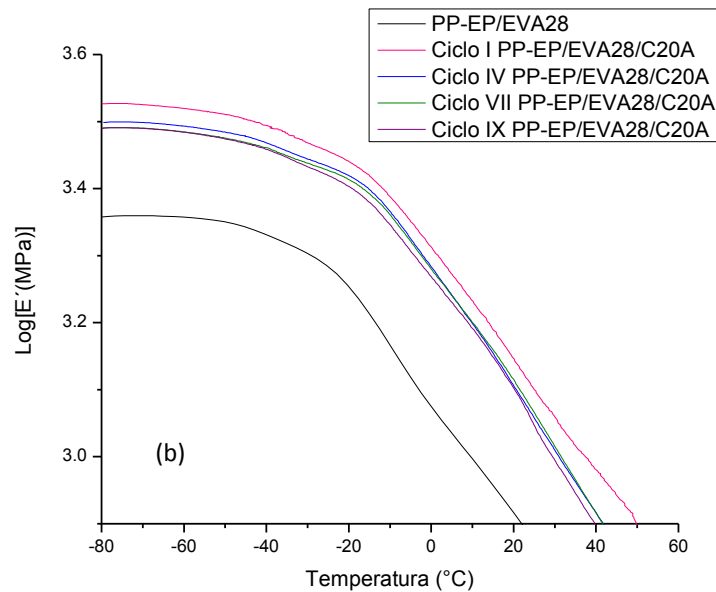


Figura 72. Módulo elástico de PP-EP/EVA28/C20A en los ciclos I, IV, VII y IX.

Por otro lado, en la C20A después del primer ciclo si se observa una ligera disminución en el valor del módulo elástico. En este caso podría ser que el rompimiento de cadenas del PP-EP provoque una disminución en la rigidez del sistema y al mismo tiempo se presenten

cambios en la morfología del sistema debido a los esfuerzos de corte por los que se hace pasar la muestra durante los ciclos. La disminución del módulo elástico entre los ciclos IV, VII y IX podría estar asociada a un rompimiento de cadenas y por lo tanto, a cambios en el peso molecular e índice de polidispersidad.

6.8.4 Caracterización Reológica

En un estudio sobre reprocesado es fundamental observar las variaciones en la viscosidad del sistema, debido a que éste es un parámetro muy significativo para dar seguimiento a los cambios que sufre el sistema, como es la degradación del polímero. Los resultados de viscosidad correspondientes a los sistemas con la C25A y C20A en los ciclos I, IV, VII y IX dentro de un cierto intervalo de velocidades de corte se muestran en las figuras 73 y 74.

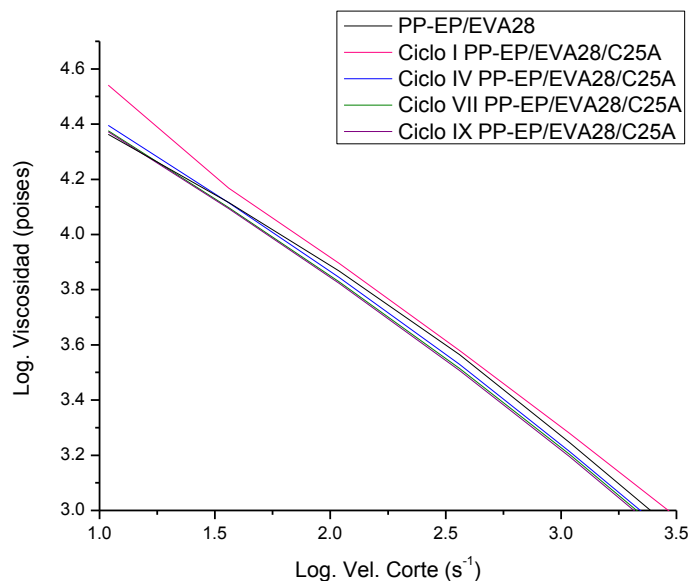


Figura 73. Viscosidad en función de la velocidad de corte para la mezcla PP-EP/EVA28 y los nanocompuestos PP-EP/EVA/C25A en los ciclos I, IV, VII y IX.

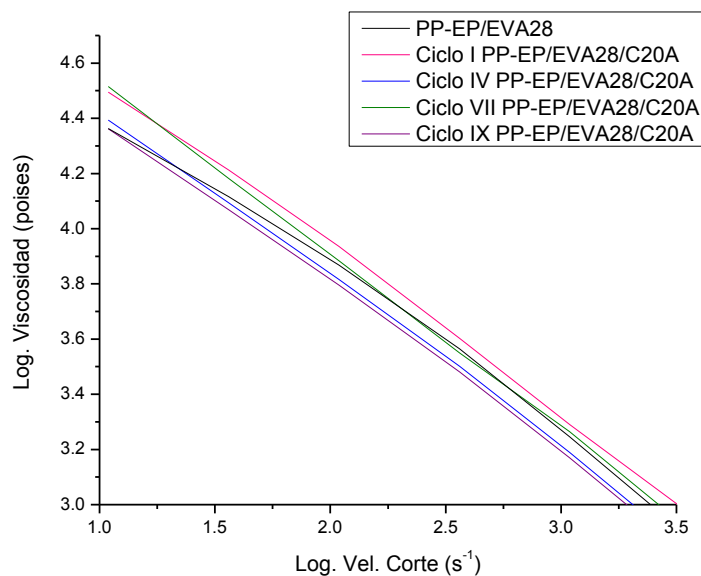


Figura 74. Viscosidad en función de la velocidad de corte para la mezcla PP-EP/EVA28 y los nanocompuestos PP-EP/EVA/C20A en los ciclos I, IV, VII y IX.

Las diferencias observadas pudieran estar asociadas a cierta degradación del sistema conforme se incrementa el número de ciclos de reproceso.

En el caso de la C25A se nota una disminución considerable entre la viscosidad presentada en el primer y cuarto ciclo, mientras que entre los ciclos IV, VII y IX la diferencia no es de la misma magnitud. Esto pudiera estar asociado a lo encontrado por Camacho y Carlsson¹⁰⁹ en el reciclado de mezclas PP/HDPE, ellos observaron que después de la tercera extrusión los esfuerzos de corte inducen el rompimiento de cadenas sobre la cadena principal del PP, después de esto el peso molecular del polímero permanece casi sin cambio en posteriores procesamientos.

En el caso de la C20A, entre los ciclos I y IV existe una reducción notable en el valor de la viscosidad, y llega a un valor muy semejante a la del ciclo IX; pero en el ciclo VII se incrementa. La primera disminución de la viscosidad puede ser atribuida al rompimiento de las macromoléculas del PP-EP durante los primeros cuatro ciclos. Los principales mecanismos de degradación que pudieran ocurrir sobre el PP-EP durante los ciclos de tratamiento son térmicos, mecánicos, oxidativos o combinaciones de estos mecanismos.⁸⁷

El comportamiento observado en la viscosidad del sistema entre los ciclos IV y VII pudiera estar más bien relacionado al EVA. Sultan y Sörvik⁹⁰ encontraron una tendencia del EVA, con altos contenidos de VA, a incrementar el peso molecular durante la primer etapa de degradación, esto debido a los radicales alilo formados después de la desacetilación térmica y la formación interna de dobles enlaces. Estos macroradicales se combinarán o, menos frecuente, se adicionarán a los dobles enlaces. Además encontraron una gran formación de geles. Sin embargo llegó un punto donde si existió una nueva disminución en el peso molecular y un aumento en el contenido de geles, similar al cambio observado entre el ciclo VII y IX. En estudios previos sobre mezclas PP-EP/EVA⁹¹ se ha encontrado que el peso molecular resultante M_w podría ser el resultado de dos efectos antagonistas producidos por la ruptura de cadenas (PP-EP) y el entrecruzamiento (EVA).

En general y en base a los resultados obtenidos es posible afirmar que a pesar que las muestras fueron sometidas a mayor cantidad de esfuerzos y temperatura conforme se hicieron pasar por mayor número de ciclos, no desapareció la mejora en las diferentes propiedades evaluadas atribuida a la presencia de la organoarcilla. Las muestras no sufrieron cambios apreciables después de 9 ciclos de reprocesado.

7. CONCLUSIONES

La C20A con menor grado de modificación química presentó una estructura más exfoliada en comparación a la C15A y C6A, lo que sugiere que una mayor concentración del surfactante en las galerías podría estar impidiendo la entrada de las cadenas poliméricas.

En el estudio de la influencia de grupos voluminosos en el surfactante se observaron mejores propiedades en los nanocompuestos obtenidos con la C15A en comparación a la C10A. La presencia del grupo bencénico dificulta que las cadenas puedan penetrar en las galerías.

Cuando las cadenas del surfactante tienen mayor longitud (C20A, dos cadenas largas hidrocarbonadas) promueven la apertura inicial de las galerías se incrementa, debido lo cual se obtienen nanocompuestos con mejor grado de intercalación-exfoliación.

Respecto al estudio sobre el efecto de la diferente polaridad en las cadenas del surfactante con las organoarcillas C93A y C30B, se encontró que con la presencia de grupos -OH se promueve la interacción entre el surfactante y la superficie de la nanoarcilla, lo que impide la entrada de las cadenas poliméricas a las galerías de la arcilla.

Mayor contenido de VA (EVA28) promueve estructuras con un grado de intercalación-exfoliación mayor, debido a que a una mayor polaridad en el polímero permite mejores interacciones polímero-arcilla.

Las muestras sometidas a ciclos de reprocesado, presentaron degradación, ligero incremento en el grado de intercalación-exfoliación y, no se observó disminución significativa en las propiedades fisicomecánicas (resistencia a la tensión, porcentaje de elongación y módulo) de los nanocompuestos.

7. Conclusiones

El nanocompuesto obtenido con la C20A es el que presentó una morfología más intercalada-exfoliada. La estabilidad térmica fue mayor con esta organoarcilla, también presentó módulos y resistencia a la tensión más altos. La viscosidad fue mayor en el intervalo de velocidades de corte estudiado.

De acuerdo a los resultados obtenidos las características de un surfactante que favorecerían la obtención de un sistema con un grado de intercalación-exfoliación mayor en el nanocompuesto PP-EP/EVA/Nanoarcilla serían:

- Baja concentración del modificante.
- Grupos no voluminosos.
- Cadenas largas (mayor apertura inicial).
- Grupos no polares.

8. TRABAJO FUTURO

Sintetizar un modificante orgánico con las características estudiadas que promovieron una mejor exfoliación de las laminillas, para después hacer la modificación de la arcilla con este surfactante.

Hacer un estudio por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM) sobre el cambio en la morfología del sistema cuando es sometido a varios ciclos de proceso.

Realizar un estudio más profundo sobre el comportamiento reológico de los sistemas con grupos polares o grupos voluminosos.

9. REFERENCIAS

1. Shah R. K., Hunter D. L., Paul D. R.. *Polymer* **2005**, 46, 2646-2662
2. Preston C. M. L., Amarasinghe G., Hopewell J. L., Shanks R. A., Mathys Z. *Polym. Degrad. Stab.* **2004**, 84, 533-544
3. Zanetti M., Costa L. *Polymer* **2004**, 45, 4367-4373
4. Mikitaev A. K., Ligidov M. Kh., Zaikov G. E. *Polymers, Polymer Blends, Polymer Composites and Filled Polymers: Synthesis, Properties and Applications*, Nova Science Publishers, Inc. **2006**
5. Zanetti M., Camino G., Canavese D., Morgano A. B., Lamelas F. J., Wilkie C. A. *Chem. Mater.* **2002**, 14, 189-193
6. Ramírez-Vargas E., Navarro-Rodríguez D., Medellín-Rodríguez F. J., Huerta-Martínez B. M., Lin J. S. *Polym. Eng. Sci.* **2000**, 40, 2241-2250.
7. Ramírez-Vargas E., Navarro-Rodríguez D., Medellín-Rodríguez F. J., Huerta-Martínez B. M., Lin J. S. *Polym. Eng. Sci.* **2000**, 40, 2241-2250.
8. Gupta A. K., Ratnam B. K., Srinivasan K. R., *J. Appl. Polym. Sci.* **1992**, 46, 281-293
9. Gupta A. K., Ratnam B. K., Srinivasan K. R., *J. Appl. Polym. Sci.* **1992**, 46, 281-293
10. Alexandre M., Beyer G., Henrist C., Cloots R., Rulmont A., Jérôme R., Dubois P. *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, 22(8), 643-646
11. La Mantia F.P., Lo Verso S., Dintcheva N. T. *Macromol. Mater. Eng.* **2002**, 287, 909-914
12. Ramírez-Vargas E., Medellín-Rodríguez F. J., Navarro-Rodríguez D., Ávila-Orta C. A., Solís-Rosales S. G., Lin J. S. *Polym. Eng. Sci.* **2002**, 42, 1350-1358.
13. Ramírez-Vargas, E. *Tesis Doctoral* **2000**
14. Espinoza-Martínez A. B., *Tesis de Maestría* **2008**
15. Mark H.F., Kroschwitz J. I. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Tercera Edición, John Wiley & Sons **2003**
16. *SRI Consulting* **2010**, A division of Access Intelligence, LLC

17. Mark J. E. *Polymer Data Handbook*, Oxford University Press **2009**.
18. Brandrup J., Immergut E. H., Grulke E. A. *Polymer Handbook*, Cuarta Edición.
19. Robertson G. L. *Food Packing*, Segunda edición, Taylor & Francis/CRC Press, **2006**
20. Utracki L. A. *Polymer Blends Handbook*, Volumen 1, Kluwer Academic Publishers **2002**
21. Paul D., Newman S., *Polymer Blends*, Vol. 1 y 2.
22. Utracki, L. A. *Polymer Alloys and Blends* **1989**, Hanser Publishers, Munich
23. Hara M., Sauer J. A. *J. Macromol. Sci. RMC* **1998**, 38, 327
24. Paul D. R., Bucknall C. B. *Polymer Blends: Formulation and performance* **2000**, Wiley-Interscience
25. Galloway J. A., Jeon H. K., Bell J. R., Macosko W. C. *Polymer* **2005**, 46, 183-191
26. Yamaguchi M., Nitta K., Miyata H., Masuda T. *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, 63, 467-474
27. D'Orazio L., Cecchin G. *Polymer* **2001**, 42, 2675-2684
28. D'Orazio L., Mancarella C., Martuscelli E., Cecchin G., Corrieri R. *Polymer* **1999**, 40, 2745-2757
29. Huang L., Pei Q., Yuan Q., Li H., Cheng F., Ma J., Jiang S., An L., Jiang W. *Polymer* **2003**, 44, 2125-3131
30. Jiang W., Tjong S. C., Li R. K. Y. *Polymer* **2000**, 41, 3479-3482
31. Mighri F., Huneault M. A., Ajji A., Ko G. H., Watanabe F. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, 82, 2113-2127
32. Kamdar A. R., Hu Y. S., Ansems P., Chum S. P., Hiltner A., Baer E. *Macromolecules* **2006**, 39, 1496-1506
33. Weimer M. W., Chen H., Giannelis E. P., Sogah D. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 1615-1616
34. Han S. J., Lohse D. J., Radosz M., Sperling L.H. *Macromolecules* **1998**, 31, 5407-5414
35. Cho Y., Go J., Lee W., Cho W., Ha C. *Elastomer* **2000**, 35, 46

36. Salmah H., Ruzaidi C. M., Supri A. G. *J. Phys. Sci.* **2009**, 20, 99-107
37. Ezzati P., Ghasemi I., Karabi M., Azizi H. *Iranian Polymer Journal* **2008**, 17, 660-679
38. Ao Y. H., Sun S. L., Tan Z. Y., Zhou C., Zhang H. X. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, 102, 3949-3954
39. Olabisi, O., Roberson L. M., Shaw M. T. *Polymer-Polymer Miscibility* **1979**, Academic Press, New York
40. Solc K., *Polymer Compatibility and Incompatibility* **1982**, Harwood Acad. Pub., New York
41. Coleman M. M., Graf J. T., Painter P. C. *Specific Interactions and the Miscibility of Polymer Blends* **1991**, Technomic Pub., Lancaster PA
42. Thomas S., George A. *Europ. Polym J.* **1992**, 28, 1451-1458
43. Dutra R. C. L., Soares B. G., Gorelova M. M., Silva J. L. G., Lourenco V. L., Ferreira G. E. *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, 66, 2243-2249
44. Utracki L. A. *Clay-Containing Polymeric Nanocomposites*, Volumen 1, Rapra Technology, **2004**
45. Yano K., Uuski A., Okada A. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1997**, 35, 2289-2294
46. García-Martínez J. M., Laguna O., Areso S., Collar E. P. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **2000**, 38, 1564-1574
47. Delozier D. M., Orwoll R. A., Cahoon J. F., Johnston N. J., Smith J. G., Connell J. W. *Polymer* **2002**, 43, 813-822
48. Carrado K. A., Xu L. *Chem Mater* **1998**, 10, 1440-1445
49. Maiti P. *Langmuir* **2003**, 19, 5502-5510
50. Tjong S. C., Meng Y. Z., Hay A. S. *Chem. Mater.* **2002**, 14, 44-51
51. Burnside S. D., Wang H. C., Giannelis E. P. *Chem. Mater.* **1999**, 11, 1055-1060
52. Zhang Y., Gittins D. I., Skuse D., Cosgrove T., Duijneveldt J. S. *Langmuir* **2008**, 24, 12032-12039

53. Ross C. S., Hendrikcs S. B. *Minerals of the montmorillonite group, their origin and relation to soils and clays*, U. S. Geol. Survey, Prof. Paper 205-B, 23-79 **1945**
54. Theng B. K. G. *Clays and Clay Minerals* **1970**, 18, 357-362
55. Smith C. R. *Base Exchange Reactions of Bentonite and Salts of Organic Bases*, U. S. Department of Agriculture, **1934**
56. Gieseking, T. E., *Clay Minerals Society* **1939**, 47, 1
57. Vaia R. A., Liu W. J. *Polym. Sci: Part B: Polym. Phys.* **2002**, 40, 1590-1600
58. Vaia R. A., Krishnamoorti R. *Polymer Nanocomposites* **2002**, American Chemical Society, Huston
59. Vaia R. A., Ishii H., Giannelis E. P. *Chem. Mater.* **1993**, 5, 1694-1696
60. Manias E., Touny A., Wu L., Strawhecker K., Lu B., Chung T. C. *Chem Mater* **2001**, 13, 3516-3523
61. Gilman J. W., Jackson C. L., Morgan A. B., Harris R. *Chem. Mater.* **2000**, 12, 1866-1873
62. Strawhecker K. E., Manias E. *Chem. Mater.* **2000**, 12, 2943-2949
63. Xu R., Manias E., Snyder A. J., Runt J. *Macromolecules* **2001**, 34, 337-339
64. Vaia R. A., Giannelis E. P. *Macromolecules* **1997**, 30, 8000-8009
65. Kojima Y., Usuki A., Kawasumi M., Okada A., Kurauchi T., Kamigaito O. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, 49, 1259-1264
66. Gianelli W., Camino G., Dintcheva N. T., Lo Verso S., La Mantia F. P. *Macromol. Mater. Eng.* **2004**, 289, 238-244
67. Liu L. Qi Z., Zhu X. *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, 71, 1133-1138
68. Kawasumi M., Hasegawa N., Kato M., Usuki A., Okada A. *Macromolecules* **1997**, 30, 6333-6338
69. Zhang X., Loo L. S. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **2008**, 46, 2605-2617
70. Vaia R. A., Giannelis E. P. *Macromolecules* **1997**, 30, 7990-7999
71. Xu W.; Liang G.; Wang W.; Tang S.; He P.; Pan W. P. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, 88, 3093-3099.

72. Kawasumi M., Hasegawa N., Kato M., Usuki A., Okada A. *Macromolecules* **1997**, 30, 6333-6338
73. Morlat S., Mailhot B., Gonzalez D., Gardette J. L. *Chem. Mater.* **2004**, 16, 377-383
74. Mai Y. W., Yu Z. Z. *Polymer nanocomposites* **2006**, Woodhead Publishing Limited, Cambridge
75. Medellín-Rodríguez F. J., Mata-Padilla J. M., Hsiao B. S., Waldo-Mendoza M. A., Ramírez-Vargas E., Sánchez-Valdes S. *Polym. Eng. Sci.* **2007**, 47, 1889-1897
76. Zhang J., Wilkie C. A. *Polym. Degrad. Stab.* **2003**, 80, 163-169
77. Wang K. H., Choi M. H., Koo C. M., Choi Y. S., Chung I. J. *Polymer* **2001**, 42, 9819-9826
78. Valera-Zaragoza M., Ramírez-Vargas E., Medellín-Rodríguez F. J., Huerta-Martínez *Polym. Degrad. Stab.* **2006**, 91, 1319-11325
79. Ramírez-Vargas E., Valera-Zaragoza M., Sánchez-Valdes S., Hernández-Valdez J. S., Ibara-Castillo F. F. *Polym. Bull.* **2009**, 62, 391-403
80. Valera-Zaragoza M., Ramírez-Vargas E., Medellín-Rodríguez F. J. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, 108, 1986-1994
81. La Mantia F. P., *Recycling of Plastic Materials* **1993**, Chem Tec Publishing, Canadá
82. Incarnato L., Scarfato P., Acierno D. *Polym. Eng. Sci.* **1999**, 39, 749-755.
83. Shibayama M., Imamura K., Katoh K., Nomura S. *J. Appl. Polym. Sci.* **1991**, 42, 1451-1458.
84. Fann D., Huang S. K., Lee J. Y. *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, 61, 261-271.
85. La Mantia F. P., Curto D., Scaffaro R. *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, 86, 1899-1903.
86. Hinsken H., Moss S., Pauquet J. R., Zweifel *Polym. Degrad. Stab.* **1991**, 34, 279-293
87. González-González V. A., Neira-Velázquez G., Angulo-Sánchez J. L. *Polym. Degrad. Stab.* **1998**, 60, 33-42
88. Mothé C. G., Tavares M. I. B. *Polym. Degrad. Stab.* **1997**, 57, 183-186

89. Thomas S., Gupta B. R., De S. K. *J. Mater. Sci.* **1987**, 22, 3209-3216
90. Sultan B., Sorvik E. *J. Appl. Polym. Sci.* **1991**, 43, 1761-1771
91. Ramírez-Vargas E., Navarro-Rodríguez D., Blanqueto-Menchaca, Huerta-Martínez B. M., Palacios-Mezta *Polym. Degrad. Stab.* **2004**, 86, 301-307
92. Ramírez-Vargas E., Martínez G. *Análisis y evaluación de plásticos* **2001**
93. Fornes T. D., Yoon P. J., Hunter D. L., Keskkula H., Paul D. R. *Polymer* **2002**, 43, 5915-5933
94. Vaia R. A., Jandt K. D., Kramer E. J., Giannelis E. P. *Macromolecules* **1995**, 28, 8080-8085
95. Paul D. R., Robeson L. M. *Polymer* **2008**, 49, 3187-3204
96. Morgan A. B., Gilman J. W. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, 87, 1329-1338
97. Lee S. S., Lee C. S., Kim M. H., Kwak S. Y., Park M., Lim S., Choe C. R., Kim J. J. *Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **2001**, 39, 2430-2435
98. Sultan B. A., Sorvik E. *J. Appl. Polym. Sci.* **1991**, 43, 1737-1745
99. Chaudhary D. S., Prasad R., Gupta R., Bhattacharya S. N. *Polym. Eng. Sci.* **2005**, 45, 889-897
100. Sepe M. P. *Dynamic Mechanical Analysis* **1998**, Plastics Design Library, Estados Unidos
101. Menard K. P., *Dynamic Mechanical Analysis* **2008**, Taylor & Francis Group, Estados Unidos
102. Zhu L.; Xanthos M. *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, 93, 1891-1899
103. Gelfer M., Song H.H., Liu L., Avila-Orta C., Yang L., Si M., Hsiao B.S., Chu B., Rafailovich M., Tsou A.H. *Polym. Eng. Sci.* **2002**, 42, 1841-1851
104. Zhang W., Chen D., Zhao Q., Fang Y. *Polymer* **2003**, 44, 7953-7961
105. Reichert P., Nitz H., Klinke S., Brandsch R., Thomann R., Mulhaupt R. *Macromol. Mater. Eng.* **2000**, 275, 8-17
106. Lan T., Kaviratna P. D., Pinnavaia T. J. *Chem. Mater.* **1995**, 7, 2144-2150
107. Krácalík M., Mikesová J., Puffr R., Baldrian J., Thomann R., Friedrich C. *Polym. Bull.* **2007**, 58, 313-319
108. Sultan B. A., Sorvik E. *J. Appl. Polym. Sci.* **1991**, 43, 1747-1759
109. Camacho W., Karlsson S. *Polym. Degrad. Stab.* **2002**, 78, 385-391

- 110. Martins C. G., Larocca N. M., Paul D. R., Pessan L. A. *Polymer* **2009**, 1743-1754
- 111. Chen L.; Wong S. C.; Pisharath S. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, 88, 3298-3305.
- 112. Valera-Zaragoza M., *Tesis Doctoral* **2000**

10. LISTA DE TABLAS Y FIGURAS**10.1 Lista de tablas**

Tabla 1.	Microestructura de la copolimerización Propileno-Etileno.	7
Tabla 2.	Propiedades de las Resinas de Etilen Vinil Acetato (EVA) y Copolímero Heterofásico de Polipropileno-Etileno (PP-EP).	35
Tabla 3.	Propiedades de las organoarcillas.	36
Tabla 4.	Condiciones de mezclado para los nanocompuestos.	38
Tabla 5.	Composiciones de los componentes EVA, PP-EP y Arcillas en las mezclas.	40
Tabla 6.	Clave de las organoarcillas.	40
Tabla 7.	Condiciones empleadas en el moldeo por inyección.	41
Tabla 8.	Porcentaje de cambio en módulo y elongación de los nanocompuestos con C6A, C15A y C20A en base al sistema de referencia.	66
Tabla 9.	Porcentaje de cambio en módulo y elongación de los nanocompuestos con C10A y C15A en base al sistema de referencia.	75
Tabla 10.	Porcentaje de cambio en módulo y elongación de los nanocompuestos con C25A y C20A en base al sistema de referencia.	83
Tabla 11.	Porcentaje de cambio en módulo y elongación de los nanocompuestos con C30B y C93A en base al sistema de referencia.	92
Tabla 12.	Porcentaje de cambio en módulo y elongación de PP-EP/EVA9/C93A y PP-EP/EVA28/C93A en base al sistema de referencia.	99
Tabla 13.	Porcentaje de cambio en módulo y elongación del sistema PP-EP/EVA28/C25A durante diferentes ciclos de reprocesado.	108
Tabla 14.	Porcentaje de cambio en módulo y elongación del sistema PP-EP/EVA28/C20A durante diferentes ciclos de reprocesado.	109

10.2 Lista de figuras

Figura 1.	Estructura del Polipropileno	4
Figura 2.	Clasificación del PP de acuerdo a su tacticidad, (a) isotáctico, (b) sindiotáctico, (c) atáctico	5
Figura 3.	Polimerización y estructura del etilen vinil acetato (EVA)	9
Figura 4.	Estructura idealizada de una esmectita seca con celda unitaria: $[Al_2(OH)_2(Si_2O_5)_2]_2 + 5 \text{ wt\% } H_2O$.	16
Figura 5.	Energía de atracción Van der Waals entre dos láminas de esmectita separadas por una distancia h (nm).	17
Figura 6.	Estructura de la montmorillonita.	18
Figura 7.	Estructuras Formadas en los sistemas poliméricos con arcillas.	23
Figura 8.	Representación de los varios tipos de estructuras híbridas.	26
Figura 9.	Configuración empleada en el extrusor doble husillo.	38
Figura 10.	Diagrama esquemático de un difractor de Rayos X.	44
Figura 11.	Esquema con las principales partes de un equipo para STEM.	45
Figura 12.	Imagen del TGA de TA Instruments.	46
Figura 13.	Diferentes deformaciones que puede sufrir un material sometido a un esfuerzo.	47
Figura 14.	Accesorio sujetador de probeta.	48
Figura 15.	Diagrama esquemático de un reómetro capilar.	49
Figura 16.	Espectro de infrarrojo del ELVAX 3124 %VA = 9.	51
Figura 17.	Espectro de infrarrojo del ELVAX 260 %VA = 28.	51
Figura 18.	Espectro de infrarrojo de PP-EP 7523.	52

Figura 19.	Termogramas de DSC del copolímero (a) ELVAX 3124 %VA = 9 (b) ELVAX 260 %VA =28.	53
Figura 20.	Termograma de DSC del compolímero heterofásico PP-EP.	54
Figura 21.	Patrones de difracción de C20A y sus nanocompuestos en concentraciones de 2.3% y 3.8%.	55
Figura 22.	Patrones de difracción de C25A y sus nanocompuestos en concentraciones de 2.3% y 3.8%.	56
Figura 23.	Módulo elástico de (1) PP-EP/EVA28, (2) PP-EP/EVA28/C20A 2.3%, (3) PP-EP/EVA28/C20A 3.8%.	57
Figura 24.	Módulo elástico de (1) PP-EP/EVA28, (2) PP-EP/EVA28/C25A 2.3%, (3) PP-EP/EVA28/C25A 3.8%	57
Figura 25.	Viscosidad en función de la velocidad de corte de la mezcla PP-EP/EVA28 y el nanocompuesto PP-EP/EVA28/C20A con (2) 2.3% y (3) 3.8% de organoarcilla.	58
Figura 26.	Viscosidad en función de la velocidad de corte de la mezcla PP-EP/EVA28 y el nanocompuesto PP-EP/EVA28/C25A con (2) 2.3% y (3) 3.8% de organoarcilla.	59
Figura 27.	Estructura del modificante orgánico de las organoarcillas 6A, 15A, 20A.	60
Figura 28.	Patrones de difracción de las organoarcillas C6A, C15A, C20A y los nanocompuestos.	61
Figura 29.	Imágenes de STEM de los nanocompuestos (a) PP-EP/EVA28/C6A, (b) PP-EP/EVA28/C15A, (c) PP-EP/EVA28/C20A.	63
Figura 30.	Termogramas de TGA de la mezcla PP-EP/EVA28 y los nanocompuestos con C6A, C15A y C20A.	65

Figura 31.	(a) Resistencia a la tensión y (b) Porcentaje de elongación de las muestras PP-EP/EVA28/C15A, PP-EP/EVA28/C6A, PP-EP/EVA28/C20A, PP-EP/EVA28.	66
Figura 32.	Módulo elástico de (1) PP-EP/EVA28, (2) PP-EP/EVA28/C15A, (3) PP-EP/EVA28/C6A y (4) PP-EP/EVA28/C20A.	68
Figura 33.	Viscosidad en función de la velocidad de corte de la mezcla (1) PP-EP/EVA28 y los nanocompuestos (2) PP-EP/EVA28/C15A, (3) PP-EP/EVA28/C6A, (4) PP-EP/EVA28/C20A.	69
Figura 34.	Estructura de los modificantes orgánicos de las organoarcillas (a) C10A y (b) C15A.	71
Figura 35.	Patrones de difracción de las organoarcillas C10A, C15A y los nanocompuestos.	72
Figura 36.	Imágenes de STEM de los nanocompuestos (a) PP-EP/EVA28/C10A, (b) PP-EP/EVA28/C15A.	72
Figura 37.	Termogramas de TGA de la mezcla PP-EP/EVA28 y los nanocompuestos con C10A y C15A.	73
Figura 38.	(a) Resistencia a la tensión y (b) Porcentaje de elongación de las muestras PP-EP/EVA28, PP-EP/EVA28/C10A, PP-EP/EVA28/C15A.	75
Figura 39.	Módulo elástico de (1) PP-EP/EVA28, (2) PP-EP/EVA28/C10A, (3) PP-EP/EVA28/C15A.	76
Figura 40.	Viscosidad en función de la velocidad de corte de las muestras (1) PP-EP/EVA28, (2) PP-EP/EVA28/C10A, (3) PP-EP/EVA28/C15A.	77
Figura 41.	Estructura de los modificantes orgánicos de las organoarcillas (a) C25A y (b) C20A.	78

Figura 42.	Patrones de difracción de las organoarcillas C20A, C25A y los nanocompuestos.	79
Figura 43.	Imágenes de STEM de los nanocompuestos (a) PP-EP/EVA28/C25A, (b) PP-EP/EVA28/C20A.	80
Figura 44.	Esquema que muestra el efecto sobre las cadenas poliméricas con el aumento de cadenas largas en el surfactante.	81
Figura 45.	Termogramas de TGA la mezcla PP-EP/EVA28 y los nanocompuestos con C25A y C20A.	82
Figura 46.	(a) Resistencia a la tensión y (b) Porcentaje de elongación de las muestras PP-EP/EVA28, PP-EP/EVA28/C25A, PP-EP/EVA28/C20A.	83
Figura 47.	Módulo elástico de (1) PP-EP/EVA28, (2) PP-EP/EVA28/C25A, (3) PP-EP/EVA28/C20A.	84
Figura 48.	Viscosidad en función de la velocidad de corte de los nanocompuestos (1) PP-EP/EVA28, (2) PP-EP/EVA28/C20A, (3) PP-EP/EVA28/C25A.	86
Figura 49.	Estructura del modificante orgánico de las organoarcillas (a) C30B, (b) C93A.	87
Figura 50.	Patrones de difracción de las organoarcillas C30B, C93A y los nanocompuestos.	87
Figura 51.	Modelo Molecular que predice el confinamiento del grupo orgánico MT2EtOH entre dos nanoplacas de montmorillonita.	88
Figura 52.	Imágenes de STEM de los nanocompuestos (a) PP-EP/EVA28/C30B, (b) PP-EP/EVA28/C93A.	89
Figura 53.	Termogramas de TGA de la mezcla PP-EP/EVA28 y los nanocompuestos con C30B y C93A.	90

Figura 54.	(a) Resistencia a la tensión y (b) Porcentaje de elongación de las muestras PP-EP/EVA28/C30B, PP-EP/EVA28/C93A, PP-EP/EVA28.	91
Figura 55.	Módulo elástico de (1) PP-EP/EVA28, (2) PP-EP/EVA28/C30B, (3) PP-EP/EVA28/C93A.	93
Figura 56.	Viscosidad en función de la velocidad de corte de la mezcla (1) PP-EP/EVA28 y los nanocompuestos (2) PP-EP/EVA28/C30B, (3) PP-EP/EVA28/C93.	94
Figura 57.	Patrones de difracción de la organoarcilla C93A y sus respectivos nanocompuestos con EVA9 y EVA28.	95
Figura 58.	Imágenes de STEM de los nanocompuestos (a) PP-EP/EVA9/C93A, (b) PP-EP/EVA28/C93A.	96
Figura 59.	Termogramas de TGA de las mezclas PP-EP/EVA9, PP-EP/EVA28 y los nanocompuestos con la C93A.	97
Figura 60.	(a) Resistencia a la tensión y (b) Porcentaje de elongación de las muestras PP-EP/EVA9, PP-EP/EVA28, PP-EP/EVA9/C93A, PP-EP/EVA28/C93A.	98
Figura 61.	Módulo elástico de (1) PP-EP/EVA9, (2) PP-EP/EVA28, (3) PP-EP/EVA9/C93A, (4) PP-EP/EVA28/C93A.	100
Figura 62.	Viscosidad en función de la velocidad de corte de la mezcla (1) PP-EP/EVA9 y de los nanocompuestos (2) PP-EP/EVA28, (3) PP-EP/EVA9/C93A, (4) PP-EP/EVA28/C93A.	101
Figura 63.	Patrones de difracción de los nanocompuestos de PP-EP/EVA/C25A en los ciclos (1) I, (2) IV, (3) VII, (4) IX.	103
Figura 64.	Patrones de difracción de los nanocompuestos de PP-EP/EVA/C20A en los ciclos (1) I, (2) IV, (3) VII, (4) IX.	103

Figura 65.	Imágenes de STEM de los nanocompuestos PP-EP/EVA/C25A en los ciclos (a) I, (b) IV, (c) IX.	104
Figura 66.	Imágenes de STEM de los nanocompuestos PP-EP/EVA/C20A en los ciclos (a) I, (b) IV, (c) IX.	105
Figura 67.	Termogramas de TGA de los nanocompuestos PP-EP/EVA28/C25A en los ciclos I, IV, VII, IX.	106
Figura 68.	Termogramas de TGA de los nanocompuestos PP/EVA28/C20A en los ciclos I, IV, VII, IX.	107
Figura 69.	(a) Resistencia a la tensión y (b) Porcentaje de elongación de las muestras PP-EP/EVA28/C25A en los ciclos I, IV, VII y IX.	108
Figura 70.	(a) Resistencia a la tensión y (b) Porcentaje de elongación de las muestras PP-EP/EVA28/C20A en los ciclos I, IV, VII y IX.	109
Figura 71.	Módulo elástico de PP-EP/EVA28/C25A en los ciclos I, IV, VII y IX.	111
Figura 72.	Módulo elástico de PP-EP/EVA28/C20A en los ciclos I, IV, VII y IX.	111
Figura 73.	Viscosidad en función de la velocidad de corte para la mezcla PP-EP/EVA28 y los nanocompuestos PP-EP/EVA/C25A en los ciclos I, IV, VII y IX	112
Figura 74.	Viscosidad en función de la velocidad de corte para la mezcla PP-EP/EVA28 y los nanocompuestos PP-EP/EVA/C20A en los ciclos I, IV, VII y IX.	113

Apéndice A. Terminología de mezclas poliméricas²⁰

Término	Definición
Polímero	Una sustancia compuesta de moléculas largas, las macromoléculas, construidas por uniones covalentes de al menos 50 meros moleculares, segmentos, o Unidades Repetitivas Constitutivas CRU recurrentes. Los polímeros comerciales pueden contener arriba de un 2% de otro modificador polimérico.
Copolímero	Material polimérico sintetizado a partir de más de un solo monómero.
Polímero de ingeniería (EP)	Material polimérico procesable, capaz de ser formado a dimensiones precisas y estables, presentando un alto desempeño a la temperatura de uso continuo $CTU > 100^{\circ}C$, y teniendo resistencia a la tensión mayor a 40 MPa.
Mezcla polimérica (PB)	Mezcla de al menos dos sustancias macromoleculares, polímeros o copolímeros, en los cuales el contenido de ingrediente es mayor al 2wt%.
Mezcla polimérica miscible	Mezcla polimérica, homogénea hasta nivel molecular, asociada con el valor negativo de la energía libre de mezclado: $\Delta G_m \approx \Delta H_m \leq 0$, y un valor positivo para la segunda derivada: $\partial^2 \Delta G_m / \partial \phi^2 > 0$. Operacionalmente, es una mezcla aquello cual tamaño de dominio es comparable a la dimensión de un segmento macromolecular estadístico.
Mezcla polimérica inmisible	Mezcla polimérica cuya energía libre de mezclado: $\Delta G_m \approx \Delta H_m > 0$.
Mezcla polimérica compatible	Término que indica una mezcla polimérica comercializable, visiblemente homogénea, con desempeño mejorado sobre los polímeros constituyentes.
Aleación polimérica	Mezcla polimérica inmisible compatibilizada con interfase modificada y morfología.

Compatibilización	Proceso de modificación de propiedades interfaciales en mezclas poliméricas inmiscibles, resultando en una disminución del coeficiente de tensión interfacial y estabilización de la morfología deseada, llevando entonces a la creación de una aleación polimérica.
Interfase	Tercera fase en las aleaciones poliméricas binarias, incrementada por la inter-difusión o compatibilización. El espesor de esta capa varía con los componentes de la mezcla y el método de compatibilización de 2 a 60 nm.
Compatibilizador	Polímero o copolímero que ya sea agregado a la mezcla polimérica o generado durante un proceso reactivo modifica su carácter interfacial y estabiliza la morfología.
Compatibilización química	Compatibilización por incorporación de un compatibilizador, usualmente ya sea un copolímero o multipolímero.
Compatibilización física	Compatibilización por medios físicos: aplicación de altos esfuerzos, tratamientos térmicos, irradiación, etc.
Compatibilización reactiva	Compatibilización durante proceso, extrusión o inyección reactivos.
Mezcla polimérica de ingeniería	La mezcla polimérica o aleación polimérica que contiene o tiene propiedades de un polímero de ingeniería.
Red interpenetrada polimérica (IPN)	Aleación polimérica, contiene dos o más polímeros en la forma de red, cada uno químicamente entrecruzado. Se conocen IPNs tipo secuencial, simultánea (SIN) y latex.
IPN termoplástica	Aleación polimérica, que contiene dos o más polímeros en una forma de red co-continua, cada una físicamente entrecruzada.