



**CENTRO DE INVESTIGACION EN
QUIMICA APLICADA**

T E S I S

**“ESTUDIO DE LA DISPERSIÓN Y EXFOLIACIÓN DE NANOPARTÍCULAS
INORGÁNICAS Y MODIFICACIÓN DE POLIETILENO CON ACIDO ITACÓNICO
APLICANDO ULTRASONIDO DURANTE LA EXTRUSIÓN REACTIVA”**

Presentada por

I.Q. ARMIDA BLANCO CÁRDENAS

Para obtener el Grado de:

MAESTRO EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS.

**ESTUDIO DE LA DISPERSIÓN Y EXFOLIACIÓN DE NANOPARTÍCULAS INORGÁNICAS Y
MODIFICACIÓN DE POLIETILENO CON ACIDO ITACÓNICO APLICANDO ULTRASONIDO
DURANTE LA EXTRUSIÓN REACTIVA**

INDICE

I. RESUMEN	7
1. INTRODUCCIÓN	8
2. ANTECEDENTES	
2.1 Polímeros	11
2.1.1 Procesos de polimerización del Polietileno	12
2.1.2 Polietileno de Baja Densidad	14
2.2 Modificación Química de Polímeros	15
2.3 Uso de Polímeros Funcionalizados como Agentes Compatibilizantes en Nanocompuestos	17
2.4 Nanocargas	19
2.4.1 Filosilicatos	19
2.4.2 Modificación de las Nanoarcillas (Organoarcillas)	26
2.4.3 Grados de Dispersión de la Arcilla en un Nanocompuesto	27
2.5 Nanocompuestos	29
2.5.1 Preparación de Nanocompuestos	31
2.6 Ultrasonido	34
2.6.1 Uso de Ultrasonido en Polímeros	37
2.7 Extrusión	38
2.7.1 Extrusión Reactiva	40
3. HIPÓTESIS	43
4. OBJETIVOS	44
5. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	
5.1 Material Utilizado	45

5.1.1 Preparación de Materiales	50
5.2 Elaboración de Nanocompuestos	53
5.2.1 Métodos de preparación de las muestras para caracterización	56
5.3 Técnicas de Caracterización	
5.3.1 Difracción de Rayos X	57
5.3.2 Microscopía Electrónica de Transmisión en Módulo de Barrido (STEM)	59
5.3.3 Reometría Capilar	59
5.3.4 Análisis Termogravimétrico (TGA)	61
5.3.5 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)	61
5.3.6 Propiedades Mecánicas	
5.3.6.1 Resistencia a la Flexión	64
5.3.6.2 Resistencia a la Tensión y Elongación	64
6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	
6.1 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier	65
6.2 Titulación de Grupos Funcionales	66
6.3 Difracción de Rayos X	67
6.4 Análisis Morfológico por Microscopía Electrónica de Transmisión en Módulo de Barrido (STEM)	78
6.5 Reometría Capilar	80
6.6 Caracterización Mecánica	
6.6.1 Módulo de Flexión	82
6.6.2 Elongación	89
6.6.3 Tensión	94
6.7 Análisis Termogravimétrico (TGA)	96
7. CONCLUSIONES	98
8. TRABAJO A FUTURO	99
9. BIBLIOGRAFIA	100

INDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Esquema de Fabricación del Polietileno.....	12
Figura 2.2 Diferentes Rutas de Preparación del PE comercial.....	14
Figura 2.3 Posible forma de interacción de la superficie de la arcilla con los grupos polares del compatibilizante, tomando como ejemplo una matriz de polietileno.....	18
Figura 2.4 Tetraedro. Unidad Estructural básica de un silicato.....	20
Figura 2.5 Capa Tetraédrica de un silicato.....	20
Figura 2.6 Tetraedros formando hexágonos en una capa de silicato.....	20
Figura 2.7 Octaedro de grupos OH.....	20
Figura 2.8 Capa Octaédrica de un silicato.....	20
Figura 2.9 Estructura Ideal de un Filosilicato 1:1 Dioctaédrico.....	21
Figura 2.10 Estructura Ideal de un Filosilicato 2:1 Dioctaédrico.....	21
Figura 2.11 Estructura de la Montmorillonita.....	25
Figura 2.12 Intercambio Iónico con Iones Alquilamonio.....	26
Figura 2.13 Estructura de las arcillas utilizadas en el desarrollo de la presente tesis.....	27
Figura 2.14 Diferentes estados de dispersión de las nanoláminas de arcillas en un nanocompuesto de matriz polimérica.....	28
Figura 2.15 Métodos de preparación de nanocompuestos utilizando arcillas y matriz polimérica.....	33
Figura 2.16 Diferentes estados de dispersión de las nanopartículas en un nanocompuesto	34
Figura 2.17 Rango de frecuencia de sonidos.....	35
Figura 2.18 Ondas de Cavitación. Desarrollo de formación, crecimiento e implosión de una burbuja de aire por medio de US.....	36
Figura 2.19 Productos fabricados por extrusión	38
Figura 2.20 Esquema de un extrusor monohusillo.....	39
Figura 2.21 Esquema General de la Reacción de Injerto de Acido Itacónico en Polietileno.....	42

Figura 5.1 Estructura de la Arcilla Cloisite 20A.....	46
Figura 5.2 Estructura de la Arcilla Nanomer I28E.....	47
Figura 5.3 Estructura Química del Acido Itacónico.....	48
Figura 5.4 Diagrama de Flujo Experimental.....	49
Figura 5.5 Ultrasonido utilizado durante la extrusión	54
Figura 5.6 Configuración de mezclado del husillo utilizada para el procesado de las muestras.....	55
Figura 5.7 Difracción de Rayos X de diferentes compuestos.....	58
Figura 5.8 Ultramicrotomo Criogénico marca LEICA ULTRACUT.....	59
Figura 5.9 Sistema de titulación.....	63
Figura 6.1 FTIR comparativo de nanocompuestos con Al al 1% y 3% con US y sin US.....	65
Figura 6.2 Reacción de funcionalización del LDPE injertado con Al utilizando US.....	67
Figura 6.3 Difractograma de las nanoarcillas I28E y C20A.....	69
Figura 6.4 Difractograma de la arcilla C20A y nanocompuestos al 1% y 3% de Al a diferentes temperaturas sin aplicar US (0% de US).....	70
Figura 6.5 Difractograma de la arcilla I28E y nanocompuestos al 1% y 3% de Al a diferentes temperaturas sin aplicar US (0% de US).....	71
Figura 6.6 Difractograma de la arcilla C20A y nanocompuestos al 1% de Al a diferentes temperaturas y potencias de US.....	72
Figura 6.7 Difractograma de la arcilla I28E y nanocompuestos al 1% de Al a diferentes temperaturas y potencias de US.....	73
Figura 6.8 Difractograma de la arcilla C20A y nanocompuestos al 3% de Al a diferentes temperaturas y potencias de US.....	74
Figura 6.9 Difractograma de la arcilla I28E y nanocompuestos al 3% de Al a diferentes temperaturas y potencias de US.....	75
Figura 6.10 Micrografías por STEM para los nanocompuestos al 3% de Al, 60% de US a 215°C con 5% de arcilla (a)C20A y (b)I28E.....	79
Figura 6.11 Micrografías por STEM para los nanocompuestos al 1% de Al, 60% de US a 215°C con 5% de arcilla (a)C20A y (b)I28E.....	79

Figura 6.12 Gráfica de Viscosidad vs. Velocidad de Corte para nanocompuestos con diferentes arcillas y potencias de US.....	81
Figura 6.13 Gráficas del Módulo de Flexión vs. Potencia de US. Fig. (a), (b) y (c) Nanocompuestos de Arcilla C20A. Fig. (d), (e) y (f) Nanocompuestos de Arcilla I28E, a diferentes temperaturas.....	83
Figura 6.14 Gráficas del Módulo vs. Temperatura. Fig. (a), (b) y (c) Nanocompuestos de Arcilla C20A. Fig. (d), (e) y (f) Nanocompuestos de Arcilla I28E.....	88
Figura 6.15 Gráficas de Elongación vs. Potencia de US. Fig. (a), (b) y (c) Nanocompuestos de Arcilla C20A. Fig. (d), (e) y (f) Nanocompuestos de Arcilla I28E.....	91
Figura 6.16 Gráficas de Elongación vs. Temperatura de procesamiento. Fig. (a), (b) y (c) Nanocompuestos de Arcilla C20A. Fig. (d), (e) y (f) Nanocompuestos de Arcilla I28E.....	93
Figura 6.17 Gráficas del Tensión vs. Potencia de US. Fig. (a), (b) y (c) Nanocompuestos de Arcilla C20A. Fig. (d), (e) y (f) Nanocompuestos de Arcilla I28E.....	95
Figura 6.18 Gráfica de estabilidad térmica de nanocompuestos con arcilla C20A y N-28E.....	97

INDICE DE TABLAS

Tabla 2.1 Procesos de fabricación del Polietileno y Variedad de Productos.....	13
Tabla 2.2 Clasificación de los silicatos.....	23
Tabla 2.3 Clasificación de las esmectitas en función de la carga.....	23
Tabla 5.1 Propiedades del Polietileno PX-22004C	45
Tabla 5.2 Propiedades de la Arcilla Nanomer C20A.....	46
Tabla 5.3 Propiedades de la Arcilla Nanomer I28E.....	47
Tabla 5.4 Propiedades del Acido Itacónico.....	48
Tabla 5.5 Formulaciones de la Arcilla C20A.....	50
Tabla 5.6 Formulaciones de la Arcilla I28E.....	51
Tabla 5.7 Formulaciones de Blancos (PE/MMT/Al) sin US.....	52
Tabla 5.8 Condiciones de Procesado en el Extrusor Doble Husillo.....	55
Tabla 5.9 Perfil Plano de Temperaturas en el Extrusor Doble Husillo.....	56
Tabla 6.1 Grado de Injerto de los Nanocompuestos.....	66
Tabla 6.2 Desplazamiento y ángulos de señales de los difractogramas.....	77
Tabla 6.3 Incrementos en porciento de los módulos.....	86

I. Resumen

El objetivo de este trabajo consistió en la evaluación del efecto del uso de ultrasonido tanto para la dispersión y exfoliación de nanoarcillas en polietileno, así como para el injerto del ácido itacónico en la matriz polimérica. Para lograr esto se elaboraron nanocompuestos de polietileno, arcillas y ácido itacónico mediante la utilización de un extrusor doble husillo asistida por ultrasonido. Se utilizó Polietileno de Baja Densidad como matriz polimérica y se utilizaron dos tipos de nanoarcillas, la Cloisite 20A y la Nanomer I28E como nanocargas, ambas en una sola concentración del 5 % en peso.

El Acido Itacónico se utilizó en dos concentraciones 1% y 3 % en peso a tres diferentes temperaturas (185, 200 y 215°C), el cual se pretendió injertar en el polietileno y actuar como agente compatibilizante con la arcilla. Para evaluar el efecto del ultrasonido, se manejaron tres intensidades durante el procesado de las muestras, las cuales fueron alimentadas, previamente premezcladas, para ser procesadas en un solo paso por el extrusor, el cual contaba con un dado asistido por ultrasonido que se utilizó para dispersar la nanoarcilla, así como funcionar como iniciador de la reacción entre el polímero y el agente compatibilizante. Este proceso se realizó a tres temperaturas (185°C, 200°C y 215°C) para determinar el efecto de la temperatura de procesamiento. Del procesado se obtuvo monofilamento del cual se obtuvieron pellets para posteriormente obtener las probetas de prueba.

Se determinaron sus propiedades mecánicas, térmicas y reológicas, así como su dispersión y exfoliación por rayos X y microscopía STEM. Obteniendo un incremento en el modulo de flexión, una disminución en la elongación, y los difractogramas mostraron una mayor dispersión y exfoliación en función de la potencia del ultrasonido y temperatura de procesamiento, lo cual fue corroborado por microscopia electrónica de transición STEM.

1. Introducción

Existen en la actualidad una amplia gama de polímeros entre los cuales el más ampliamente utilizado es el polietileno debido a su estructura. En su forma más sencilla una molécula de polietileno consiste de una cadena de carbonos enlazados covalentemente, con un par de átomos de hidrógeno unidos a cada carbón, además de un grupo metilo en las terminaciones de la cadena.

Por otra parte, la incorporación de nanocargas en una matriz polimérica para mejorar o modificar algunas propiedades de polímeros puros, es una técnica bien conocida. De esta manera los nanocompuestos poliméricos se abren paso como una nueva clase materiales híbridos.

Durante la década pasada, los materiales poliméricos cargados con plaquetas tamaño nano, derivadas de silicatos estratificados, especialmente la montmorillonita, han recibido gradualmente más atención debido a que muestran una mejoría inesperada en propiedades como el módulo tensil, resistencia tensil, y temperatura de distorsión al calor comparado con su polímero original.

Las montmorillonitas (MMT) pertenecen a la familia de los materiales esmécticos 2:1 cuyas capas están compuestas de dos hojas tetraédricas ligadas a una hoja octaédrica. El apilamiento de las capas ocurre a través de fuerzas débiles de Van der Waals y pueden ser rotas por intercalación del polímero en hojas individuales teniendo una razón de aspecto lamelar de alrededor de 1000:1 que puede ser subsecuentemente dispersada en la matriz polimérica para reforzarla.

Específicamente ésta dispersión de las nanopartículas en la matriz polimérica y sus niveles de intercalación y exfoliación determinan las propiedades de los nanocompuestos, así mismo las propiedades son fuertemente dependientes de la morfología final del material.

En años recientes se ha reportado la preparación de nanocompuestos de polietileno PE/MMT montmorillonita. Sin embargo el polietileno no tiene ningún grupo polar en la cadena carbonada para interactuar con la superficie de la arcilla por dispersión. Por lo que un camino para aumentar la compatibilidad entre el polímero y la arcilla es mezclar el polietileno con un compatibilizante, tal como el PE injertado con ácido itacónico (PE-g-IA).

Esta modificación química de polímeros sintéticos y naturales abre una amplia gama de posibilidades para diferentes aplicaciones. En general la modificación química de polímeros es realizada con el propósito de obtener centros reactivos para aumentar la interacción interfacial entre el polímero-mezclas de polímero o polímero-compuestos cargados para maximizar las propiedades físicas. La modificación puede ser hecha principalmente por dos procesos diferentes, en fundido y en solución. En solución se puede alcanzar una mejor interacción y reactividad entre el polímero y los otros componentes del sistema, sin embargo el proceso es muy caro y presenta cierto inconveniente para recuperar el solvente.

Específicamente en el área de polímeros, se ha utilizado el ultrasonido en muchos procesos, que son polimerización de monómeros, depolimerización, control de peso molecular, y recientemente para la síntesis de copolímeros injertados y de bloque. El interés particular en el proceso ultrasónico se debe a que es una técnica importante para la generación de macroradicales casi a temperatura ambiente y con un peso molecular homogéneo. Por otra parte, el ultrasonido aplicado directamente en el polímero fundido, es un método efectivo para mejorar la dispersión, intercalación y exfoliación de nanoarcillas en la preparación de nanocompuestos basados en termoplásticos.

Existen varios métodos para la preparación de nanocompuestos, pero la intercalación en fundido, especialmente bajo un esfuerzo de corte alto, como el proporcionado por un mezclador en un extrusor, es la alternativa más eficiente comparada con otros métodos, ya que puede ser realizado en el equipo de procesamiento de polímeros más general. También ya que la intercalación en fundido en el polímero directo no requiere de ningún solvente, no se requiere una recuperación post-síntesis.

Es por esto que resulta interesante explorar la posibilidad de usar el ultrasonido en fundido para alcanzar tanto el injerto de un grupo funcional como sería el ácido itacónico y a su vez permitir la interacción de este polímero funcionalizado con las partículas nanométricas para influir en su dispersión o intercalación del polímero funcionalizado en fundido y permitir a su vez una mejora en las propiedades finales del nanocompuesto obtenido.

2. Antecedentes

2.1 POLÍMEROS

Los materiales poliméricos están basados en grandes moléculas con enlaces covalentes y formados por la unión de muchas unidades simples (monómero). Los monómeros son las unidades básicas para la formación de materiales plásticos, y según la forma en que se unan pueden dar estructuras lineales o no lineales. El proceso de polimerización es una condensación de monómeros. Por ejemplo el eteno polimeriza para dar el polieteno (o polietileno) y el proceso se denomina polimerización por adición. Inicialmente, los polímeros eran muy sencillos como el derivado del aldehído fenólico para dar la bakelita. Cuando en la polimerización solo interviene un único monómero se denomina *homopolímero* y cuando polimeriza una mezcla de dos o más monómeros se denomina *copolimerización*.

La gran utilidad de los polímeros actuales se debe a que se puede sintetizar el polímero que cumpla una serie de propiedades que se necesiten (dureza, plasticidad, densidad, etc.). Esto se consigue mediante la elección del monómero pero principalmente controlando:

- Grado de polimerización, según las condiciones de síntesis se pueden obtener longitudes de las cadenas moleculares de diferentes tamaños y por lo tanto con propiedades ligeramente diferentes.
- Entramado. “branching” consiste en crear uniones entre diferentes cadenas del mismo polímero para aumentar su dureza y punto de fusión. Por ejemplo, en el polietileno.
- Uniones Puente “cross-linking” “entrecruzamiento”. Un ejemplo muy conocido es la vulcanización del caucho usando azufre. El caucho natural es el cis-poliisopreno (que es un polímero insaturado) y cuando se añade azufre entre 1-5% se producen puentes de azufre entre diferentes cadenas poliméricas lo que se conoce como vulcanizado y aumenta mucho la dureza y resistencia al desgaste. El producto de vulcanización completa (40%) es la ebonita y es un sólido duro y rígido.

2.1.1 PROCESOS DE POLIMERIZACIÓN DEL POLIETILENO

A pesar de la estructura simple del etileno, el campo que abarca el Polietileno (PE) es complejo y con una amplia variedad de diferentes procesos de fabricación, que ofrecen una versátil gama de productos (Tabla 2.1).

Los procesos de polimerización son clasificados de dos maneras:

1. Con respecto al estado físico del medio en que se desarrolla: Suspensión, Solución, Fase Gaseosa y En Masa
2. Y con respecto al tipo de reactor: Autoclave, tubular, de lazo o cama fluidizada.

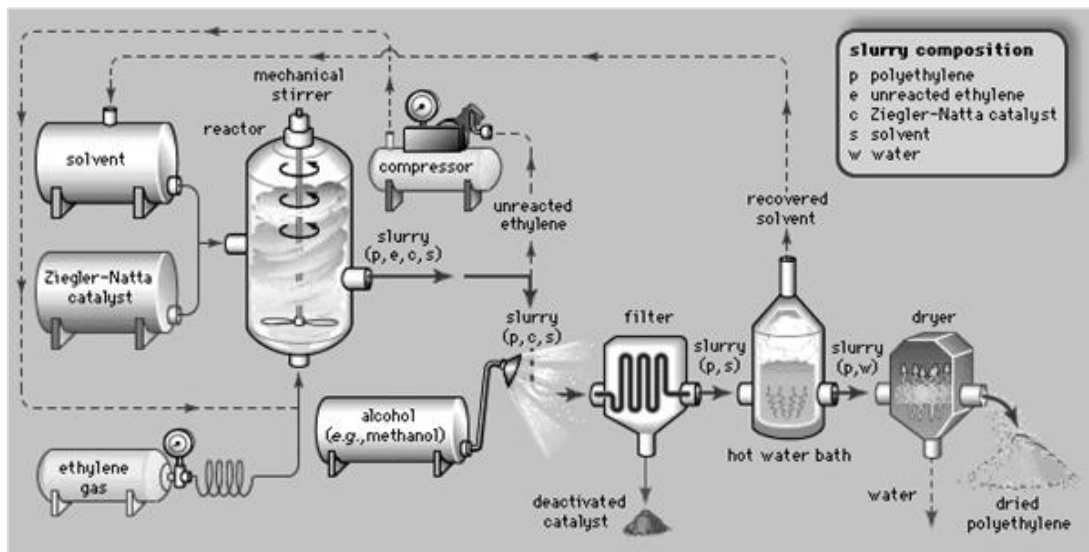


Figura 2.1 Esquema de fabricación del Polietileno

TABLA 2.1 PROCESOS DE FABRICACIÓN DEL POLIETILENO (PE) Y VARIEDAD DE PRODUCTOS

PRODUCTO	PROCESOS				
	AUTOCLAVE, ALTA PRESION	TUBULAR, ALTA PRESIÓN	FASE GAS, CAMA FLUIDIZADA	AUTOCLAVE/ LAZO, SUSPENSIÓN	AUTOCLAVE SOLUCIÓN
PE de Baja Densidad (LDPE)	+	+	-	-	-
PE Lineal de Baja Densidad (LLDPE)	+	0	+	0	+
PE de Muy Baja Densidad (VLDPE)	+	0	+	-	+
PE de Alta Densidad (HDPE)	0	-	+	+	+
PE de Alta Densidad de Alto Peso Molecular (HMWHDPE)	-	-	+	+	-
PE de Ultra Alto Peso Molecular (UHMWPE)	-	-	0	+	-
Copolímero Etilen-Vinil-Acetato (EVA)	+	+	-	-	-
Copolímero Acrílico	+	+	-	-	-

+: *Adecuado*
 0: *Técnicamente Posible*
 -: *Inadecuado o Imposible*

El primero de los tres procesos ocurre a presiones baja (~10 MPa) por un mecanismo de coordinación, mientras que el último ocurre a altas presiones (~100MPa) en presencia de radicales libres. La evolución de la tecnología de los catalizadores y diseño de reactores, ha permitido producir y obtener polímeros que mejoran el rendimiento del uso final del producto. Recientemente, han sido introducidos ambos conceptos para la producción del Polietileno (PE), así como el uso de procesos combinados, llevando así a un aumento en la versatilidad del producto. Cada proceso presenta ventajas y desventajas con respecto al consumo de energía, costo y otras.

Las propiedades del PE pueden ser modificadas ajustando el método de polimerización (Figura 2.2) o las condiciones de reacción ^[1].

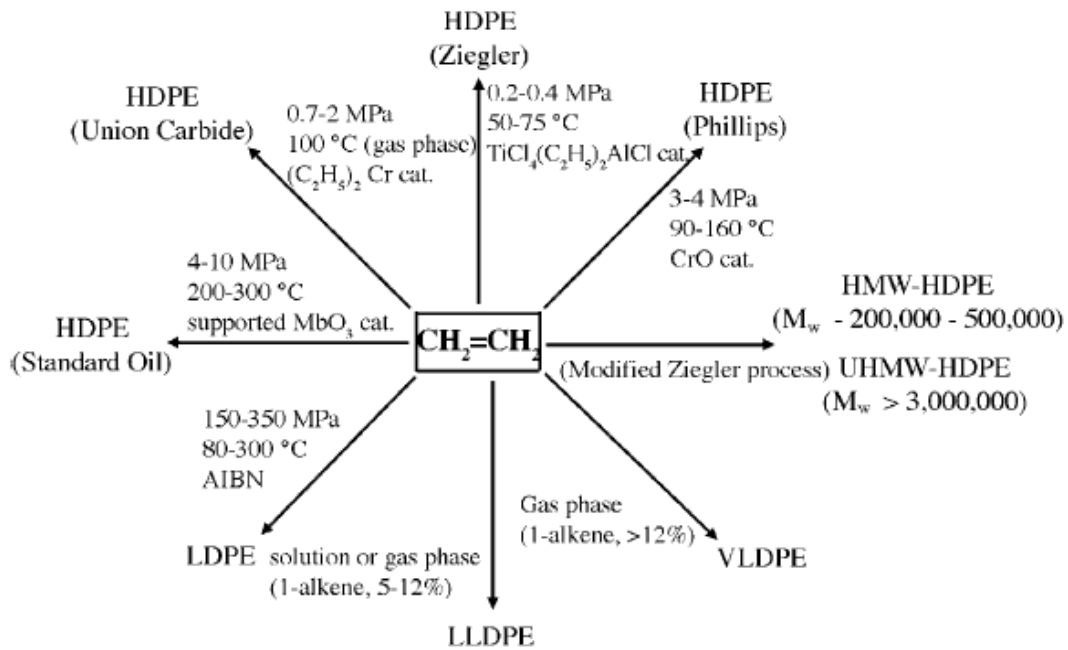


Figura 2.2 Diferentes rutas de preparación del PE comercial.
 M_w : Peso Molecular, AIBN: Azo Iso Butironitrilo

La longitud de la cadena del polímero, el grado de cristalinidad y por ende las propiedades mecánicas del polímero, pueden ser controladas mediante la adición de cantidades específicas de los reactivos al reactor. La resistencia al impacto, la resistencia al impacto con muesca, resistencia a la fractura por estrés ambiental, todas son mejoradas con el aumento del peso molecular, pero viene acompañada por una reducción en la facilidad de procesamiento.

2.1.2 POLIETILENO DE BAJA DENSIDAD

Los polietilenos se clasifican por: Densidad, Contenido de Monómeros, Peso Molecular, Distribución de Peso Molecular, Índice de Fluidéz y Modificación. Tradicionalmente el polietileno se ha clasificado como de baja, media y alta densidad, así los diversos grados de

polietilenos de baja densidad están clasificados de acuerdo a tres aspectos: índice de fluidez, densidad y los aditivos que contiene ^[2] en:

- Polietileno de baja densidad
- Polietileno Lineal de Baja Densidad
- Polietileno de Muy Baja Densidad
- Etil-Vinil-Acetato

El Polietileno de baja densidad es un homopolímero termoplástico, considerado semicristalino, tiene una estructura en su mayor parte amorfa; por esta razón su apariencia translúcida. Las cadenas moleculares de este polímero son muy ramificadas, son cadenas de carbono-hidrógeno que se originan de un cuerpo principal y de cada uno surgen más ramas. El peso molecular es la medida de la longitud de las moléculas. Este parámetro determina varias características, y en general mientras más elevado sea el peso molecular, mejores son las cualidades mecánicas del material, sin embargo presenta una mayor resistencia al flujo o mayor viscosidad, dificultando así su procesamiento ^[3,4].

El índice de fluidez es una medición en condiciones estandarizadas y en laboratorio de la capacidad de flujo de los plásticos en estado fundido. Con el uso de éste parámetro es más fácil determinar el grado de un plástico, es decir si es para inyección o extrusión. En el mercado existen polietilenos para extrusión de película, inyección, recubrimiento por extrusión, moldeo por soplado y extrusión de tubería.

2.2 MODIFICACIÓN QUÍMICA DE POLÍMEROS

Las reacciones de modificación de polímeros son un medio de obtención de nuevas estructuras poliméricas, que han resultado del gran interés tanto científico como industrial

en los últimos años. Esto obedece sin duda a la imparable necesidad de disponer de polímeros con propiedades específicas, lo que implica introducir estructuras apropiadas en la cadena del polímero.

No siempre es posible conseguir estructuras concretas, diseñadas para conferir al polímero una determinada propiedad. Estas reacciones pueden ser consideradas como una eficaz alternativa a la síntesis de polímeros y la obtención de copolímeros con estructuras bien definidas. Como consecuencia de esto, la investigación se dirige a la modificación de estructuras de polímeros más o menos convencionales.

Entre los fines perseguidos por la modificación química de polímeros cabe destacar lo siguiente:

- Conferir a los polímeros nuevas propiedades o mejoras de las que ya posee.
- Incorporar a la cadena polimérica funciones reactivas capaces de reaccionar posteriormente (denominada funcionalización).
- Introducción de aditivos en la cadena polimérica para evitar problemas, tales como exudación.
- Estudio de la relación estructura-propiedades.
- Preparación de polímeros a partir de monómeros no polimerizables o difícilmente polimerizables.
- Incorporación de funciones muy reactivas para preparar copolímeros de bloque o injerto.

Estas reacciones de modificación de polímeros pueden ser llevadas a cabo en solución, con o sin la presencia de catalizadores de transferencia de fase, y en fundido ^[5].

La funcionalización de polímeros inertes como el polipropileno o el polietileno está aumentando considerablemente en los últimos años. El principal objetivo de la funcionalización es facilitar la interacción o compatibilidad con otros polímeros o con cargas, mediante reacciones químicas o la formación de puentes de hidrógeno con la superficie de la carga. Como por ejemplo el empleo del agente Acido Itacónico (AI) como modificador del Polietileno (PE) que da lugar al compatibilizador denominado PE-g-AI.

La modificación de un polímero de etileno puede ser por medio de mezclas, cargas, refuerzos, entrecruzamiento y otros aditivos, que cambian las cualidades o comportamiento del polímero de acuerdo a necesidades particulares.

2.3 USO DE POLÍMEROS FUNCIONALIZADOS COMO AGENTES COMPATIBILIZANTES EN NANOCOMPUESTOS

Polímeros no polares, tales como el polietileno y polipropileno pueden formar nanocompuestos con nanoarcillas por intercalación en fundido con la adición de polímeros polares, tales como el polipropileno funcionalizado con anhídrido maléico ^[6] o el polietileno funcionalizado con anhídrido itacónico.

En años recientes se ha reportado la preparación de nanocompuestos de polietileno PE/MMT montmorillonita mediante extrusión ^[7]. Dubois y colaboradores aplicaron la técnica de polimerización in situ adicionada con cargas para preparar nanocompuestos de Polietileno de Alta Densidad (HDPE) y Montmorillonita (MMT).

Estos nanocompuestos PE/org-MMT también pueden ser formados en un solo paso mezclado en fundido en un molino de doble rodillo, un mezclador de doble rotor o en un extrusor doble husillo ^[8-15]. En el último caso, el Polietileno injertado con anhídrido maléico

(PE-g- MA) y EVA fueron utilizados como compatibilizante para facilitar la formación de nanocompuestos intercalados o exfoliados.

Sin embargo el polietileno no tiene ningún grupo polar en la cadena carbonada para interactuar con la superficie de la arcilla por dispersión. Por lo que un camino para aumentar la compatibilidad entre el polímero y la arcilla es mezclar el polietileno con un compatibilizante, tal como el PE injertado con ácido itacónico (PE-g-AI).

Los grupos polares del compatibilizante interactúan mediante atracciones electrostáticas con los grupos OH de la superficie de la arcilla, generando enlaces tipo puente de hidrógeno, mientras que la parte hidrocarbonada del compatibilizante queda disponible para interactuar con la matriz poliolefínica [17,18]. Un posible esquema de este proceso se muestra en la Figura 2.4, donde debido a las interacciones, el carácter hidrofílico de la arcilla disminuye y aumenta la distancia interlaminar por la inclusión del compatibilizante entre sus láminas. Como consecuencia de estas interacciones se produce una región más apolar, la cual facilita la introducción de las cadenas del polietileno (polímero apolar) entre las láminas de la arcilla pudiendo generar más fácilmente estados exfoliados.

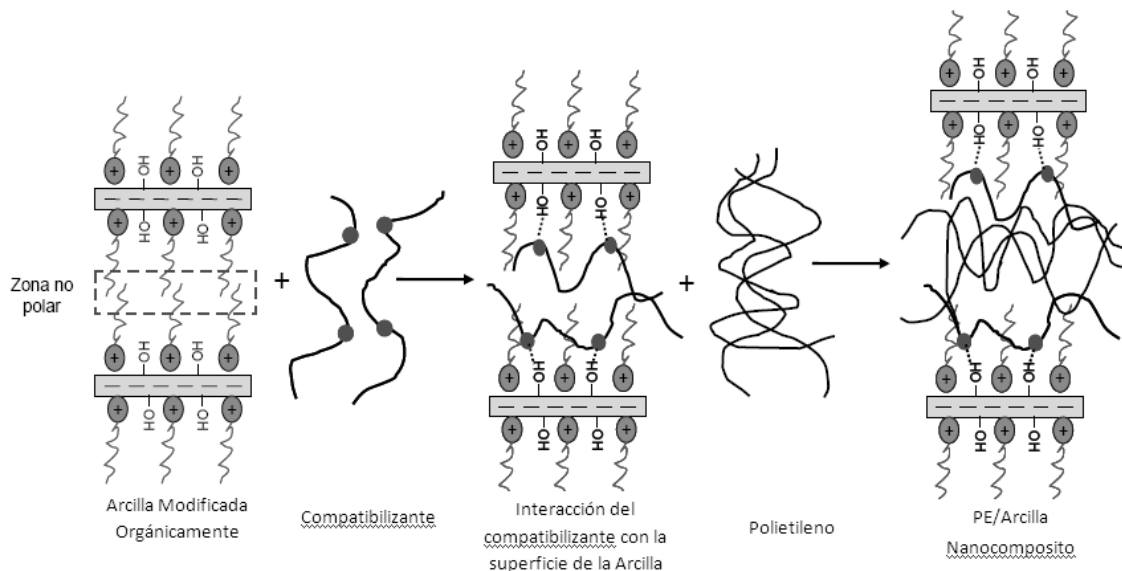


Figura 2.3 Posible forma de interacción de la superficie de la arcilla con los grupos polares del compatibilizante, tomando como ejemplo una matriz de polietileno [16]

2.4 NANOCARGAS

La adición de nanopartículas en matrices poliméricas es una de los métodos más recientes usados para desarrollar nuevos compuestos poliméricos

Durante la década pasada, los materiales poliméricos cargados con plaquetas tamaño nano, han recibido gradualmente más atención debido a que muestran una mejoría inesperada en propiedades como el módulo tensil, resistencia tensil, resistencia a la flexión e impacto, permeación de gases, resistencia al calor y solventes, entre otras ^[19], comparado con su polímero original.

Como nanocargas se tienen los nanotubos ^[20], partículas inorgánicas ^[21] como las nanofibras ^[22] y las nanoarcillas ^[23] y los compuestos naturales nano-orgánicos ^[24], y se ha estudiado principalmente el efecto que tienen sobre las propiedades de los distintos polímeros.

Para el desarrollo de éstos materiales se emplea una matriz polimérica termoplástica, de las cuales las poliolefinas son las más ampliamente utilizadas ^[25].

2.4.1 FILOSILICATOS

La unidad estructural básica de los filosilicatos son tetraedros de silicio y oxígeno $(\text{SiO})_4^{4-}$ (Figura 2.4). Dichos tetraedros se unen compartiendo tres de sus cuatro oxígenos con otros vecinos formando capas, de extensión infinita y fórmula $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$ (capa tetraédrica), que constituyen la unidad fundamental de los filosilicatos.

En ellas los tetraedros se distribuyen formando hexágonos, como puede verse en las Figuras 2.5 y 2.6. El silicio tetraédrico puede estar sustituido, en parte, por Al^{3+} o Fe^{3+} . Estas sustituciones isomórficas dan lugar a cargas libres.

Los oxígenos del cuarto vértice del tetraedro (oxígenos sin compartir u oxígenos apicales), se dirigen perpendicularmente a la capa y forman parte de una capa octaédrica adyacente, formada por octaedros de grupos OH^- que se unen compartiendo las aristas (Figura 2.7 y 2.8).

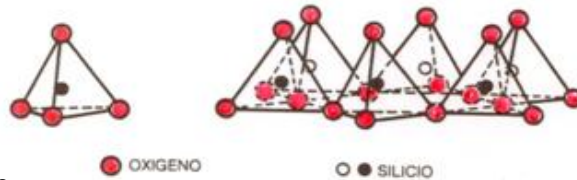


Figura 2.4 Tetraédro. Unidad estructural básica de un silicato

Figura 2.5 Capa tetraédrica de un silicato

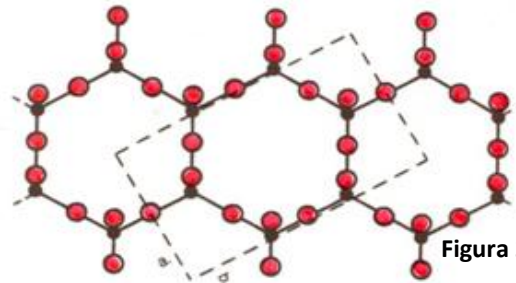


Figura 2.6 Tetraédros formando hexágonos en una capa de un silicato

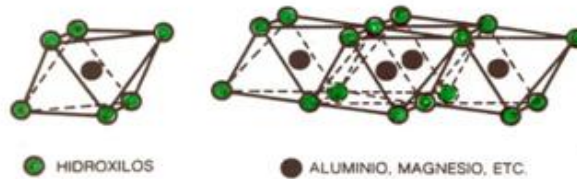


Figura 2.7 Octaédro de grupos OH

Figura 2.8 Capa octaédrica de un silicato

Los cationes de la capa octaédrica son, generalmente, Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} o Fe^{3+} y más raramente Li, Cr, Mn, Ni, Cu o Zn. El plano de unión entre ambas capas está formado por los oxígenos de los tetraedros que se encuentran sin compartir con otros tetraedros (oxígenos apicales), y por grupos $(\text{OH})^-$ de la capa octaédrica, de forma que, en este plano, quede un $(\text{OH})^-$ en el centro de cada hexágono formado por 6 oxígenos apicales. El resto de los $(\text{OH})^-$ son reemplazados por los oxígenos de los tetraedros (Figura 2.9).

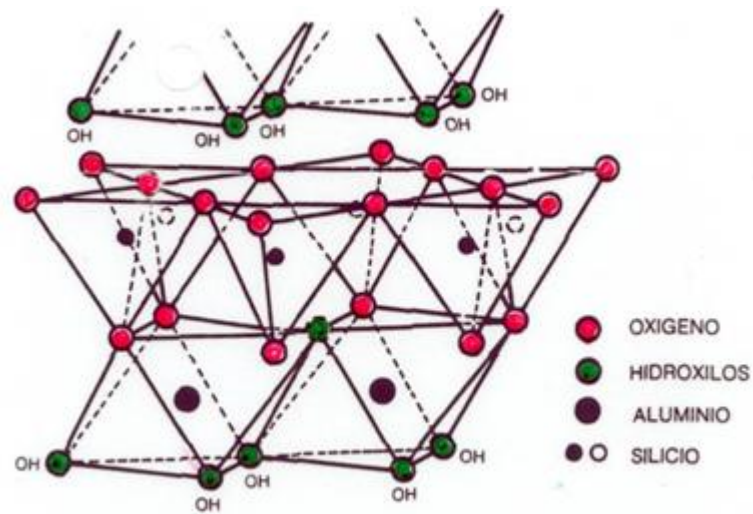


Figura 2.9 Estructura Ideal de un Filosilicato 1:1 dioctaédrico

Una unión similar puede ocurrir en la superficie opuesta de la capa octaédrica. Así, los filosilicatos pueden estar formados por dos capas: tetraédrica más octaédrica, denominándoles bilaminares, 1:1, ó T:O (Figura 2.9); o bien por tres láminas: una octaédrica y dos tetraédricas y se denominan trilaminares, 2:1 ó T:O:T (Figura 2.10). A la unidad formada por la unión de una capa octaédrica más una o dos tetraédricas se la denomina lámina (Figura 2.10).

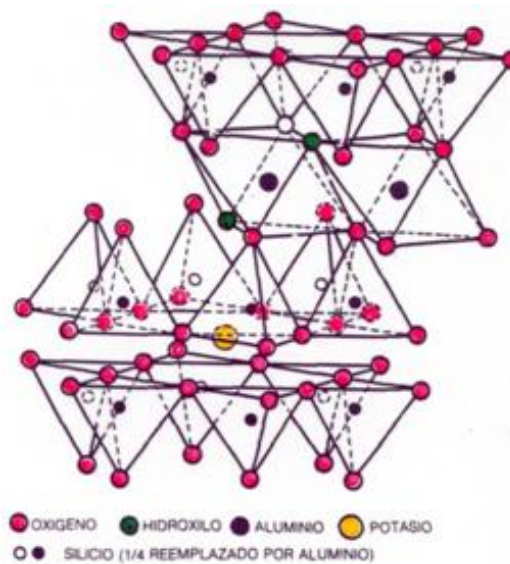


Figura 2.10 Estructura Ideal de un Filosilicato 2:1 dioctaédrico

Si todos los huecos octaédricos están ocupados, la lámina se denomina trioctaédrica (Mg^{2+} dominante en la capa octaédrica). Si dos tercios de las posiciones octaédrica están ocupadas y el tercio restante está vacante, se denomina dioctaédrica (el Al es el catión octaédrico dominante).

En algunos filosilicatos las láminas no son eléctricamente neutras debido a las sustituciones de unos cationes por otros de distinta carga (sustituciones isomórficas). El balance de carga se mantiene por la presencia, en el espacio interlaminar, o espacio existente entre dos láminas consecutivas, de cationes individuales (como por ejemplo en el grupo de las micas), cationes hidratados (como en las vermiculitas y esmectitas) o grupos hidroxilo coordinados octaédricamente, similares a las capas octaédricas, como sucede en las cloritas. A éstas últimas también se las denomina T:O:T:O ó 2:1:1. La unidad formada por una lámina más la interlámina se denomina unidad estructural. Los términos plano, capa, lámina y unidad estructural tienen unos significados precisos y definen partes cada vez mayores de la disposición laminar. Los cationes interlaminares mas frecuentes son alcalinos (Na y K) o alcalinotérreos (Mg y Ca).

Las fuerzas que unen las diferentes unidades estructurales son más débiles que las existentes entre los iones de una misma lámina, por ese motivo todos los filosilicatos tienen una clara dirección de exfoliación, paralela a las láminas. Además algunos de ellos (esmectitas, cloritas hinchables, vermiculitas hinchables) son capaces de incluir cationes hidratados, agua y distintos líquidos polares en su espacio interlaminar, dando lugar a una mayor separación de las capas (aumento de su espaciado reticular) y por tanto hinchamiento.

También son arcillas la sepiolita y la paligorskita, a pesar de presentar diferencias estructurales con el resto de los filosilicatos. Estructuralmente están formadas por láminas discontinuas T:O:T, a diferencia del resto de los filosilicatos, que son laminares, estos tienen hábito fibroso.

Los filosilicatos se clasifican (Tabla 2.2) atendiendo a que sean bilaminares o trilaminares y dioctaédricos o trioctaédricos, a la vez que cada grupo tiene una carga laminar característica.

TABLA 2.2 CLASIFICACIÓN DE LOS SILICATOS					
	DIOCTAÉDRICOS		TRIOCTAÉDRICOS		CARGA
T : O	Grupo de la Caolinita		Grupo de la Serpentina		
T:O:T	Pirofillita		Talco		
	Grupo de las Esmectitas	Montmorillonita	Grupo de las Esmectitas	Saponita	0.2-0.6
		Beidellita		Hectorita	
		Nontronita		Estevensita	
	Grupo de las Vermiculitas				0.6-0.8
	Illitas				0.9
Grupo de las Micas	Moscovita	Grupo de las Micas	Biotita	1	
	Paragonita		Flogopita		
			Lepidolita		
T:O:T:O	Grupo de las Cloritas				
	Paligorskita		Sepiolita		

Las esmectitas, a su vez, se clasifican en función de la carga (Tabla 2.3) en:

TABLA 2.3 CLASIFICACIÓN DE LAS ESMECTITAS EN FUNCION DE LA CARGA		
	DIOCTAÉDRICAS	TRIOCTAÉDRICAS
Carga tetraédrica	Beidellita Nontronita (Fe)	Saponita
Carga octaédrica	Montmorillonita	Estevensita Hectorita (F,Li)

La mayor parte de las propiedades físico-químicas de las arcillas derivan de su morfología laminar (filosilicatos) y pequeño tamaño de partícula (inferior a 2 micras), así como de las sustituciones isomórficas en las láminas que dan lugar a la aparición de carga en las mismas.

Los dos primeros factores conjugados producen, por una parte, un valor elevado de la superficie específica de estos materiales, y a la vez, la presencia de una gran cantidad de superficie activa, con enlaces no saturados. Por ello pueden interaccionar con muy diversas sustancias, en especial compuestos polares, entre los que el más importante es el agua.

Las consecuencias inmediatas son el comportamiento plástico en mezclas arcilla-agua con elevada proporción sólido/líquido y el hinchamiento o "sweling" con el desarrollo de propiedades reológicas en suspensiones acuosas.

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

Debido a todas estas propiedades se emplean como materiales cerámicos, como materiales absorbentes (purificación de grasas, aceites, vinos, y otras sustancias, decoloración, soporte de compuestos activos, pesticidas, fertilizantes, desalación, etc.) o materiales con propiedades reológicas (lodos de perforación).

La arcilla usada en la preparación de nanocompuestos polímero-arcilla pertenecen al tipo de estructura laminada 2:1. Un miembro de la familia estructural 2:1, la montmorillonita es una de las arcillas más ampliamente investigada y de mayor interés para nanocompuestos poliméricos. La estructura de la montmorillonita consiste de capas formadas por una hoja de alúmina octaédrica entre dos hojas de sílice tetraédrica, como se ilustra en la Figura 2.11.

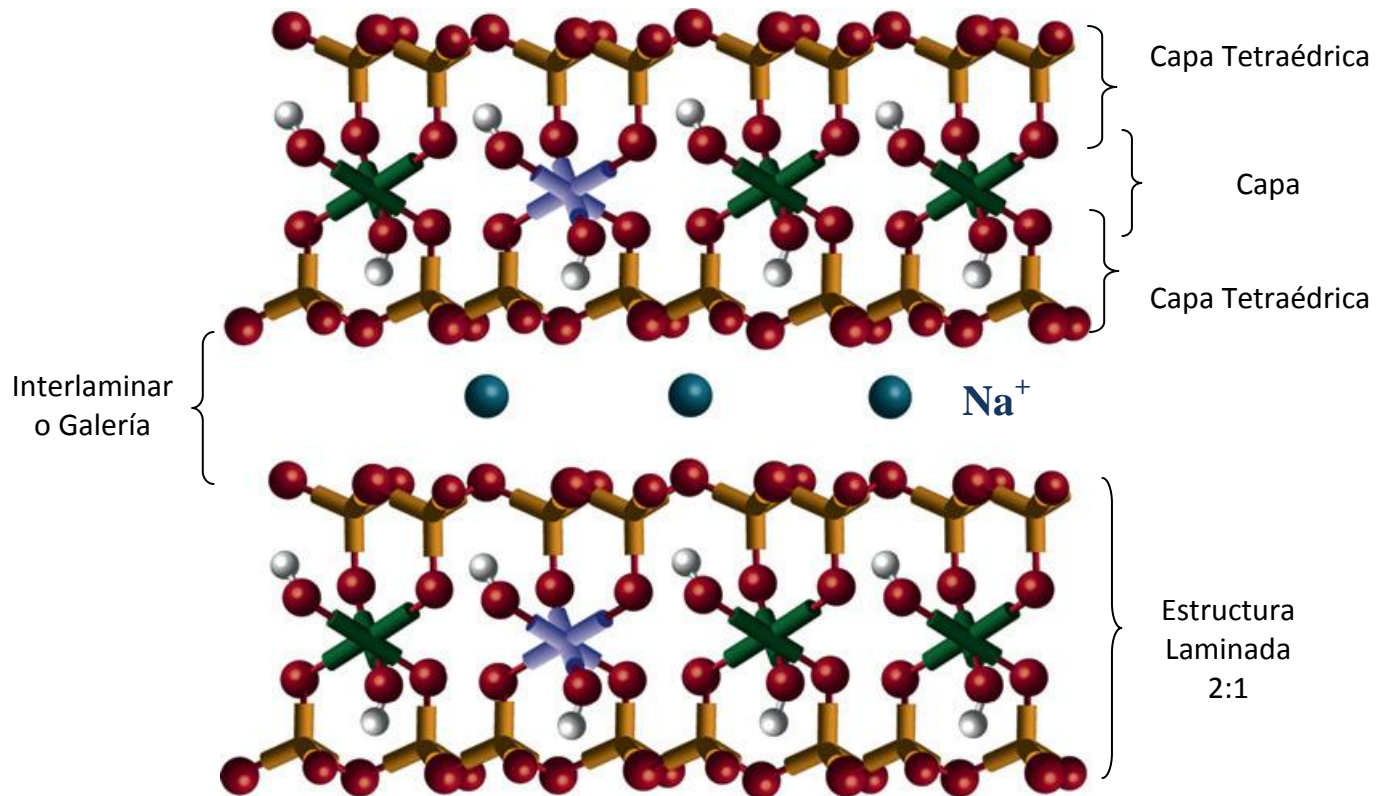


Figura 2.11 Estructura de la Montmorillonita

Los apilamientos de las capas de sílice llevan a un espacio regular de van der Waals entre las capas. Aproximadamente uno de seis de los iones de aluminio en las capas octaédricas de la montmorillonita es isomórficamente sustituido por magnesio u otros iones divalentes.

La sustitución isomorfica presta cargas negativas que son contrabalanceadas por cationes residentes de la intercapa.

2.4.2 MODIFICACIÓN DE LAS NANOARCILLAS (ORGANOARCILLAS)

La arcilla original usualmente contiene cationes inorgánicos hidratados tales como el Na^+ , K^+ y Ca^{2+} . Cuando los cationes inorgánicos son intercambiados por cationes orgánicos (Figura 2.12), tal como los surfactantes y polielectrolitos, la superficie de la arcilla cambia de hidrofílica a hidrofóbica u organofílica.

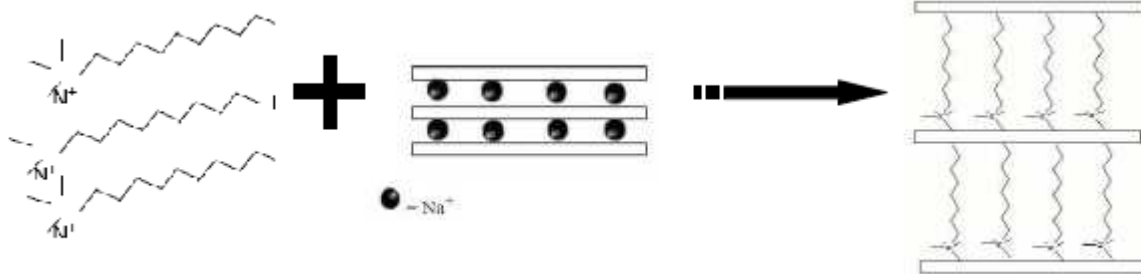


Figura 2.12 Intercambio iónico con iones alquilamonio

Los cationes orgánicos bajan la energía superficial y disminuyen la energía cohesiva por la expansión de la distancia interlamina, facilitando así el empapado e intercalación del monómero o polímero. Además, los cationes orgánicos pueden contener varios grupos funcionales que reaccionan con el monómero o resina polimérica para mejorar la adhesión interfacial entre las nanocapas de la arcilla y la matriz polimérica.

El proceso de modificación orgánica de la montmorillonita tiene como objetivo, hacer el intercambio iónico entre los cationes interlaminares que posee la arcilla, sustituyéndolos con octadecilamina, lo cual tiene un doble efecto, el primero es que la arcilla toma un carácter más hidrofóbico y el segundo, que las distancias interlaminares de la arcilla aumentan debido al ingreso de moléculas de mayor tamaño como la octadecilamina.

En consecuencia de lo anterior, cadenas ya sea del compatibilizante o de la matriz del polímero ingresan e interactúan en las distancias interlaminares o galerías, dispersando así la arcilla. Esto permite una mayor posibilidad de obtener nanocompuestos de estados intercalados o exfoliados.

En el presente documento de tesis se utilizaron dos tipos de arcilla, la Cloisite 20A y la Nanomer I28E. Las cuales se muestran en la siguiente Figura 2.13.

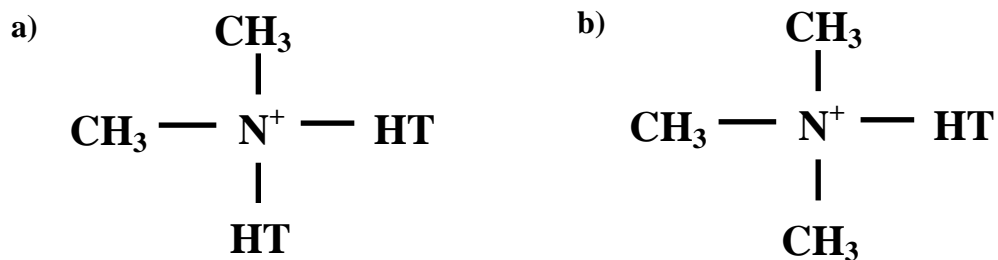


Figura 2.13 Estructura de las arcillas utilizadas en el desarrollo de la presente tesis: a) Arcilla C20A b) Arcilla N-I28E

2.4.3 GRADOS DE DISPERSION DE LA ARCILLA EN UN NANOCOMPUESTO

La completa dispersión o exfoliación de los tactoides de arcilla en un monómero o matriz polimérica incluye tres pasos similares para la dispersión de polvos en líquidos. El primer paso es mojar la superficie de los tactoides de arcilla por moléculas de monómero o polímero. El segundo paso es la intercalación o infiltración del monómero o polímero en las galerías de la arcilla, y el tercer paso es la exfoliación de las capas de la arcilla. El primero y segundo paso están determinados por la termodinámica, mientras que el tercer paso está controlado por fuerzas de manejo mecánicas y reactivas. La dispersión de tactoides de arcilla en una matriz polimérica puede resultar en la formación de tres tipos de compuestos, como se muestra en la Figura 2.14.



Figura 2.14 Diferentes estados de dispersión de las nanoláminas de arcillas en un nanocompuesto de matriz polimérica.

El primer tipo es un compuesto convencional que contiene tactoides de arcilla con las nanocapas agregadas en una forma desintercalada cara a cara. En este caso, los tactoides de arcilla son dispersados simplemente como una fase segregada, resultando en pobres propiedades mecánicas del compuesto. El segundo tipo es un nanocompuesto intercalado polímero-arcilla, el cual es formado por la infiltración de uno o más capas moleculares de polímero en las galerías de la arcilla. El último tipo es el nanocompuesto exfoliado polímero-arcilla, caracterizado por un bajo contenido de arcilla, una estructura monolítica y una separación entre las capas de la arcilla que depende del contenido de polímero del compuesto. La exfoliación es particularmente deseable para mejorar propiedades específicas que son afectadas por el grado de dispersión y área interfacial resultante entre las nanocapas de polímero y arcilla.

La dispersión homogénea de nanocapas de arcilla en una matriz polimérica proporciona un reforzamiento máximo mediante la distribución del esfuerzo y desviación de fracturas resultantes de una carga aplicada. Específicamente ésta dispersión de las nanopartículas en la matriz polimérica y sus niveles de intercalación y exfoliación determinan las propiedades de los nanocompuestos, así mismo las propiedades son fuertemente dependientes de la morfología final del material. Las interacciones entre las nanocapas exfoliadas con área interfacial grande y matriz polimérica circundante llevan a una resistencia tensil, módulo y estabilidad térmica más grande.

Los compuestos polímero-carga convencionales que contienen agregados tactoides del orden de micrones también mejoran la rigidez, pero a costa de la fuerza, elongación y dureza. Sin embargo, la exfoliación de nanocapas de silicatos con razón de aspecto laminar alto proporciona otro desempeño mejorado que no son alcanzados mediante compuestos particulares convencionales.

Las nanocapas de arcilla impermeable proporcionan un camino tortuoso para la difusión de un permeante a través del nanocompuesto. La difusión impedida en los nanocompuestos lleva a mejorar las propiedades. La dispersión de partículas de tamaño nanométrico en el polímero permite modificar propiedades tales como módulo elástico y límite elástico ^[26,27], incremento de la resistencia al calor^[28], disminución de la permeabilidad a los gases^[29,30] y flamabilidad ^[31,32].

2.5 NANOCOMPUESTOS

Se denomina nanocompuestos a materiales compuestos por dos o más componentes en los cuales, al que se encuentra en mayor porcentaje se le denomina matriz y al de menor porcentaje carga, la cual debe estar en tamaño nanométrico en la fase dispersada de dimensión ultrafina. Los nanocompuestos poseen propiedades especiales que no muestran los compuestos convencionales, debido principalmente a la gran área interfacial por unidad de volumen o peso de la fase dispersada.

La matriz, así como la carga, pueden ser diversos materiales; es así como se pueden obtener nanocompuestos de matriz metálica, inorgánica (óxidos metálicos y no metálicos), orgánica (polímeros) entre otras, y cargas de estos mismos materiales. Esto permite obtener nanocompuestos de matriz-carga, metal-metal, metal-inorgánico o inorgánico-metal, orgánico-metal, orgánico-inorgánico, entre otras.

Los compuestos poliméricos convencionales son ampliamente usados en múltiples campos de aplicación, que van desde construcción, transportación, electrónicos hasta productos de consumo. Los compuestos ofrecen propiedades mejoradas, incluyendo más resistencia y dureza, en comparación con el polímero puro. Las propiedades de compuestos poliméricos son afectadas en gran proporción por la dimensión y micro estructura de la fase dispersada.

La química superficial y de Coloide juega un papel importante en la síntesis de nanocompuestos de polímero-arcilla. La dispersión de las capas de arcilla en los polímeros es impedida por la tendencia inherente a formar apilamientos cara sobre cara en aglomerados tactoides debido a la alta energía cohesiva interlaminar.

La dispersión a nivel nano de tactoides de arcilla en nanocapas individuales es conocida como exfoliación o delaminación. La exfoliación también es obstaculizada por la incompatibilidad entre el polímero hidrofóbico y la arcilla hidrofílica. El tratamiento o funcionalización de la arcilla por la adición de moléculas orgánicas disminuye la energía cohesiva interlaminar.

La intercalación, por ejemplo, es la penetración de moléculas orgánicas entre las capas de la arcilla, aumentando la compatibilidad entre la arcilla y la matriz polimérica. Debido a la carga negativa de la superficie de la arcilla, comúnmente se utilizan los surfactantes catiónicos y polímeros para la intercalación.

El intercambio de iones de cationes inorgánicos en las galerías de la arcilla por cationes orgánicos crea la arcilla organofílica. Tales organoarcillas encuentran un amplio campo de aplicación en los cosméticos, barros, pinturas, recubrimientos, tintas y tratamientos de agua residual. De esta manera hay un creciente interés en la química superficial de arcillas en busca de síntesis de nanocompuestos usando monómeros específicos, prepolímeros y polímeros fundidos.

Las nanopartículas de arcilla dispersada en una matriz polimérica actúan como una fase reforzante para formar un nanocompuesto polímero-arcilla, una importante clase de nanocompuesto orgánico-inorgánico. Muchos estudios han demostrado la formación de nanocompuestos intercalados o exfoliados basados en una mezcla en fundido de montmorillonita orgánicamente modificada (org-MMT) con polímeros polares tales como el nylon ^[33], copolímero de etilen vinil acetato (EVA)^[34] y polieterimida ^[35].

Estos nanocompuestos son también conocidos como polímero-silicato y orgánico-inorgánico híbrido. Los nanocompuestos polímero-arcilla pueden mejorar drásticamente el reforzamiento mecánico y la durabilidad a alta temperatura, proporcionando propiedades de barrera mejoradas y una reducción en la flamabilidad. Las arcillas que tienen una razón de aspecto lamelar de nano capas de silicato son deseables para el reforzamiento del polímero.

2.5.1 PREPARACION DE NANOCOMPUESTOS

Los métodos desarrollados para la producción de nanocompuestos utilizando partículas de arcilla y que han sido utilizados dependiendo del tipo de polímero son tres: mezclado en solución ^[36], polimerización in situ ^[37] y mezclado en fundido ^[38]. Pero la intercalación en fundido, especialmente bajo un esfuerzo de corte alto, como el proporcionado por un mezclado en un extrusor, es la alternativa más eficiente comparada con los otros métodos, ya que puede ser realizado en el equipo de procesado de polímeros más general. También ya que la intercalación en fundido en el polímero directo no requiere de ningún solvente, no se requiere una recuperación post-síntesis.

Un esquema de estos métodos es mostrado en la Figura 2.15, y se definen así:

Mezclado en Solución. Consiste en disolver la arcilla y el polímero en un solvente apropiado y colocar agitación al sistema para que el polímero pueda introducirse entre las láminas de la arcilla, posteriormente se evapora el solvente hasta obtener una muestra sólida, en la cual se espera obtener el nanocompuesto.

Polimerización In-Situ. Consiste en intercalar el sistema catalítico necesario para la reacción de polimerización en la región inter-laminar de las arcillas, introducir el nuevo sistema al reactor de polimerización y realizar la reacción. A medida que crece la cadena de polímero, esta irá separando las láminas hasta dispersarlas.

Mezclado mecánico en Estado Fundido. Consiste en usar un mezclador mecánico tipo Brabender, el cual calienta el polímero hasta el punto de fundido, además el mezclador posee unas muelas que aplican un torque a la muestra generándole fuerza de cizalla. Cuando es adicionada la arcilla el polímero es introducido entre las láminas de ésta.

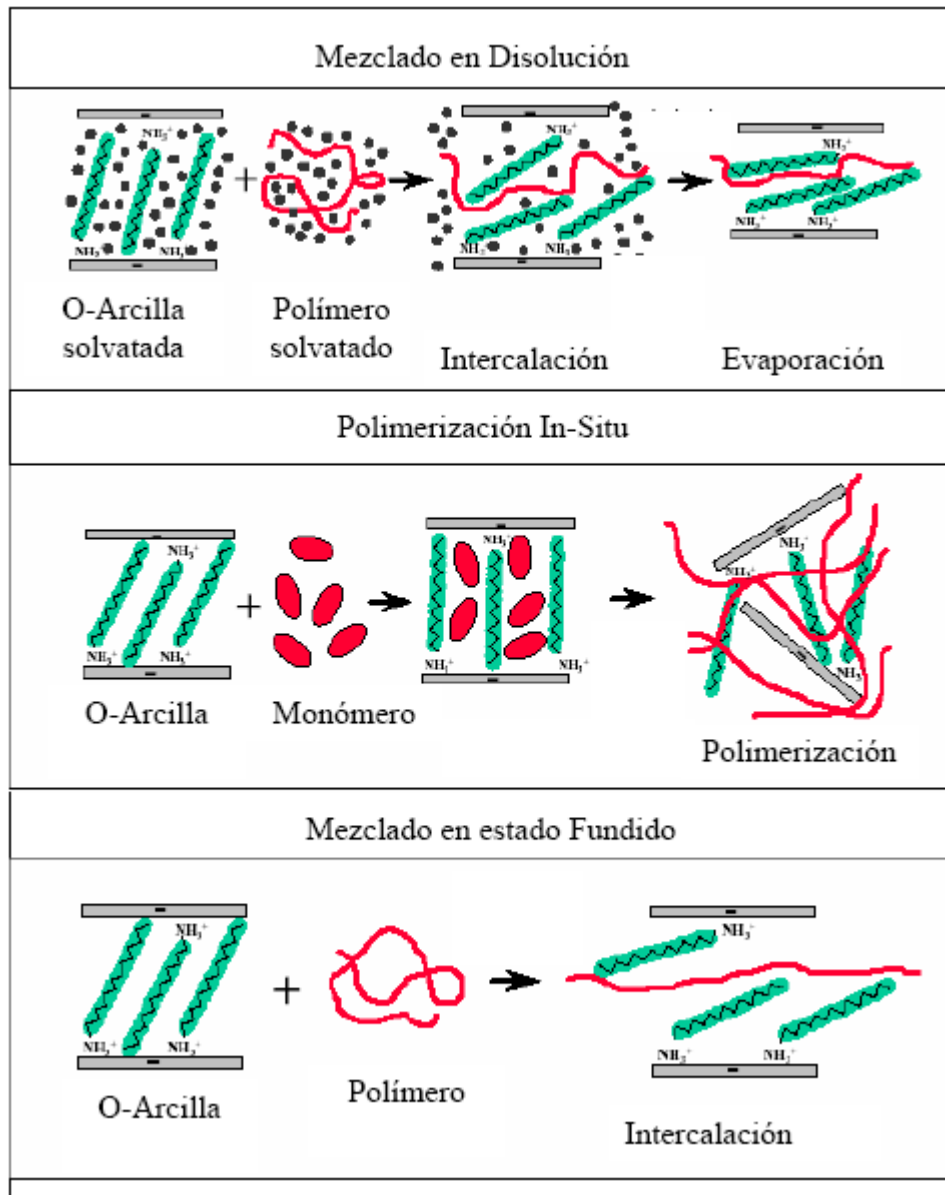


Figura 2.15 Métodos de preparación de nanocompuestos utilizando arcillas y matriz polimérica

Comúnmente se usan tres términos para describir el grado de dispersión de la arcilla en el nanocompuesto. Si el polímero rodea la estructura de la arcilla se genera el estado **tactoide o inmisible**, por otro lado el polímero tiene la posibilidad de introducirse entre las láminas de la arcilla resultando un estado altamente ordenado conteniendo las láminas de arcilla y el polímero denominado **estado intercalado**. En contraste el tercer estado es la dispersión de las láminas de las arcillas en la matriz polimérica, **estado exfoliado**. Un esquema de estos es mostrado en la Figura 2.16 donde se pueden apreciar sus características.



Figura 2.16 Diferentes estados de dispersión de las nanopartículas en un nanocompuesto

2.6 ULTRASONIDO

Las frecuencias del sonido son registradas en unidades de Hertz (1 Hertz = 1 ciclo por segundo). El rango de audición humano para una persona joven es desde cerca de 20 Hz hasta 20kHz. El ultrasonido en sí mismo es definido en términos del oído humano y es el sonido que tiene una frecuencia más alta que la que el oído humano puede responder. El ultrasonido consiste en ondas de sonido de alta frecuencia, y dependiendo de su frecuencia, es clasificado como destructivo (20 kHz a 2 MHz) o ultrasonido de diagnóstico no destructivo (5 MHz a 10 MHz) (ver Figura 2.17). Por lo anterior, éste último es usado principalmente en aplicaciones de diagnóstico, por otra parte las aplicaciones en sonoquímica requieren las ondas de alta frecuencia del ultrasonido destructivo. El ultrasonido de alta frecuencia (en el rango de 2 a 10 MHz) usa ondas mucho más cortas mediante las cuales es posible detectar áreas mucho más pequeñas de cambios de fase.

Las aplicaciones químicas de ultrasonido de alta frecuencia son concernientes esencialmente a la medición de la velocidad del sonido a través de un medio o el grado por el cual el sonido es absorbido cuando pasa a través de éste. Estas aplicaciones son de diagnóstico al natural y no afectan la química del sistema bajo estudio.

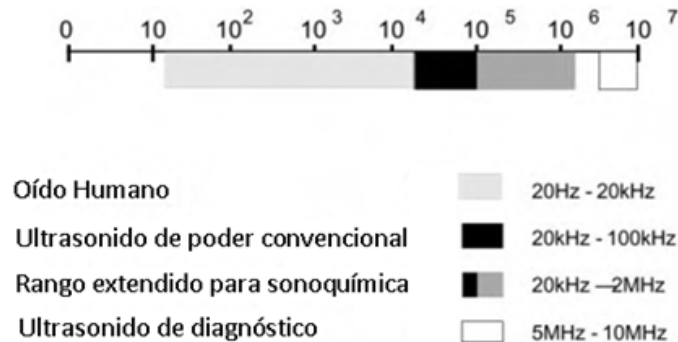


Figura 2.17 Rangos de Frecuencia de Sonidos

Cuando se aplica ultrasonido de más poder en una baja frecuencia a un sistema es posible producir cambios químicos como resultado de la cavitación acústica generada. La Cavitación como fenómeno fue primero identificada y reportada en 1895 por Sir John Thornycroft y Sidney Barnaby. Este fenómeno de cavitación ocurre cuando un líquido es irradiado con ultrasonido, las ondas de sonido comprimen y expanden localmente el líquido. El líquido seguirá los movimientos, pero la distancia entre las moléculas puede ser tan grande que el líquido es “roto”. Después se crea la cavitación de las burbujas, y éstas aumentan en tamaño durante múltiples ciclos de compresión y rarefacción. Cuando una burbuja crece más allá de cierto tamaño, comienza a inestabilizarse hasta que colapsa. Durante el colapso, el líquido que rodea la burbuja es fuertemente acelerado, y colisiona entre las moléculas creando “sitios calientes” con muy altas temperaturas y presiones. Los efectos del ultrasonido son divididos usualmente en efectos químicos y mecánicos; las altas temperaturas son responsables del efecto químico tal como la formación de un radical y la sonoluminiscencia, mientras que los gradientes de esfuerzo de corte lo induce el efecto mecánico ^[39].

Pero en un polímero fundido los conceptos de sonoquímica no han sido aún bien establecidos. Yuntao Li y colaboradores ^[40] proponen que la presencia de la cavitación desaparece debido a la alta viscosidad del fundido y donde la ruptura de cadena por fatiga en el fundido puede ser responsable de la cisión al azar de la cadena del polímero en la presencia de radiación ultrasónica generando macrorradicales, los cuales pueden reaccionar con otra cadena o con un monómero presente. Este fenómeno los autores lo soportan mediante los tiempos de relajación de un polímero fundido que son bien conocidos de 0.1 a 10 segundos y que se incrementan con el peso molecular debido al enmarañamiento de la cadena. Ya que al utilizar un ultrasonido con una frecuencia de 20Khz, el periodo de sucesivos expansiones y compresiones es de 5×10^{-5} segundos, el cual es mucho menor que el tiempo de relajación de una molécula de polímero en estado fundido.

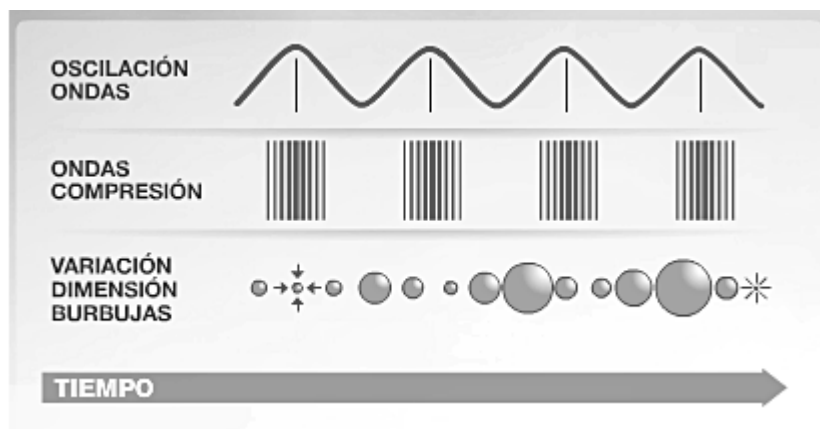


Figura 2.18 Ondas de Cavitación. Desarrollo de formación, crecimiento e implosión de una burbuja de aire por medio de US.

2.6.1 USO DEL ULTRASONIDO EN POLÍMEROS

Se han desarrollado numerosos estudios sobre el efecto del ultrasonido en los polímeros. Específicamente en polímeros, el ultrasonido ha sido usado en muchos diferentes procesos ^[41], entre los cuales podemos mencionar la polimerización de monómeros, depolimerización, control de peso molecular y recientemente para la síntesis de copolímeros injertados y en bloque ^[42]. El interés particular en los procesos ultrasónicos es debido a que es una técnica importante para la generación de macroradicales casi a temperatura ambiente y con un peso molecular homogéneo ^[43].

En las investigaciones se observó que las moléculas poliméricas de cadena larga pueden ser rotas por una potencia alta de ultrasonido durante la extrusión ^[44] llevando a la formación de radicales de cadena larga ^[45]. En los sistemas nanocompuestos, los radicales poliméricos pueden terminar en la superficie de la arcilla o combinarse con el agente modificador de superficie (en el caso de las organoarcillas) formando un enlace químico.

De esta manera, se han publicado varios estudios sobre la aplicación de ultrasonido durante la preparación de nanocompuestos en los últimos años ^[46,47]. Todos ellos encontraron que el ultrasonido puede ayudar a mejorar la dispersión de las partículas en la matriz polimérica.

2.7 EXTRUSIÓN

La extrusión es un proceso de transformación primario mediante el cual el polímero alimentado es fundido por la acción de temperatura que proviene de resistencias eléctricas y por la fricción de un elemento giratorio denominado husillo que a su vez lo impulsa a salir bajo presión a través de un dado, el cual le proporciona una forma definida y de sección transversal constante, para finalmente recibir un enfriamiento que provoca su solidificación obteniendo así estabilidad del producto para evitar deformaciones posteriores.

Es clasificado como un proceso continuo que tiene como resultado un producto invariable, por lo que es muy versátil, ya que es posible fabricar tubos, perfiles, películas, manguera, lámina, filamentos, pellets y una cantidad muy amplia de otros artículos



Figura 2.19 Productos fabricados por extrusión

Por otro lado, la búsqueda de mejores propiedades en los materiales poliméricos han llevado a la realización de mezclas o modificaciones, las cuales pueden realizarse sobre un husillo para mejorar su capacidad de mezclado.

Entre los equipos para la creación de uniones plásticas destacan los sistemas de dos husillos, los cuales se distinguen de los demás debido a la interacción que existe entre elementos rotatorios. Estos equipos basan su funcionamiento en un par de tornillos modulares (característica que les permite tener múltiples arreglos en los rotores, los cuales cumplen funciones dispersivas y distributivas) con giro uniforme y sincronizado en un barril con dos cavidades.

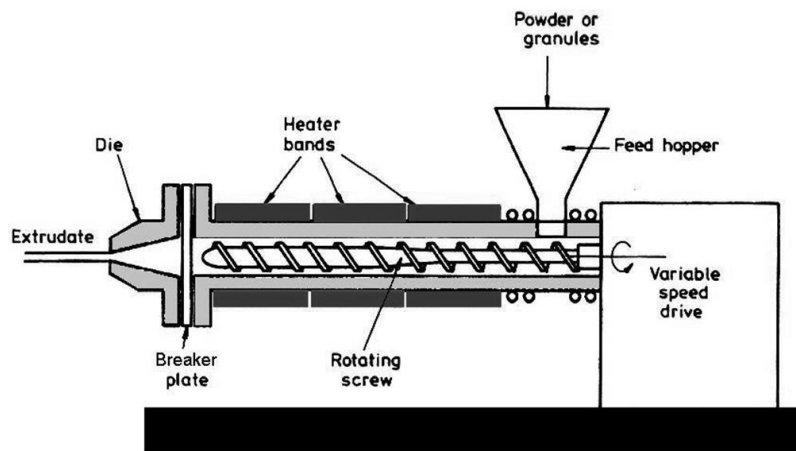


Figura 2.20 Esquema de un extrusor monohusillo

En particular, la modificación química de termoplásticos en extrusores doble husillo ha recibido mucha atención en los últimos años por ser una ruta ventajosa en la producción de nuevos materiales. El extrusor doble husillo es ampliamente usado en la modificación por injerto de polímeros debido a sus características únicas, tales como la configuración modular del husillo, excelente mezclado, y operación de alimentación independiente.

El mezclado distributivo, el cual incluye la homogeneización de una mezcla de dos o más componentes, juega un papel importante en la mezcla de polímeros, compuestos y proceso de extrusión reactiva. El mezclado dispersivo, o el rompimiento de aglomerados cohesivos, durante el mezclado de un polímero en un extrusor doble husillo es importante para una buena exfoliación de la nanoarcilla.

2.7.1 EXTRUSIÓN REACTIVA

La extrusión reactiva es un subproceso utilizado para hacer reaccionar polímeros o monómeros polimerizables en un extrusor el cual actúa como un reactor tubular agitado donde ocurre una reacción que modifica químicamente el material. Este proceso ha sido utilizado para producir una amplia variedad de productos poliméricos ^[48].

La modificación de poliolefinas injertadas mediante un radical es una técnica practicada a escala industrial, ya que éste es un proceso libre de solvente con reactivos relativamente baratos, y es fácilmente adaptado a un equipo de procesamiento de polímeros convencional ^[49,50]. Así, la extrusión reactiva ofrece la posibilidad de realizar la modificación funcional de la poliolefina y el mezclado reactivo con otros componentes poliméricos al mismo tiempo.

En general la modificación química de polímeros está hecha con el propósito de obtener centros reactivos dispuestos para aumentar la interacción interfacial entre las mezclas polímero-polímero o compuestos polímero-carga para maximizar las propiedades físicas.

Entre otros, los agentes modificadores usados son ácido acrílico, anhídrido maléico, catalizadores Ziegler-Natta y derivados boranos ^[51].

En los últimos años numerosos autores han estudiado el injerto del radical libre del Anhídrido Maléico en las poliolefinas, entre las cuales podemos mencionar Polietileno, Polipropileno y Copolímeros Etileno-Propileno, y se demostró que el proceso de injerto depende de la estructura molecular del Polietileno ^[52-55]; sin embargo es también afectado por las condiciones de operación y configuración del husillo del extrusor ^[56-58].

Se ha realizado el injerto de Anhídrido Maléico en Polietileno vía extrusión reactiva utilizando un peróxido como iniciador^[59] o bien mediante iniciación ultrasónica^[60] sin embargo se ha reportado que la mejora en las propiedades mecánicas es mayor en los compuestos obtenidos por inducción ultrasónica que los iniciados con peróxido.

Sin embargo la lista de monómeros polares utilizados para modificar poliolefinas es relativamente corta, por lo cual, además del anhídrido maléico, el ácido itacónico ha sido estudiado por el grupo del Dr. Yazdani-Pedram para la modificación de polipropileno ^[61,62].

El ácido Itacónico es un ácido dicarboxílico obtenido mediante la fermentación de productos agrícolas como es la melaza, subproducto de la industria del azúcar. Debido a su doble funcionalidad, el ácido Itacónico y sus derivados ofrecen interesantes posibilidades como potenciales monómeros para la modificación de poliolefinas y para el uso de estos nuevos compuestos como agentes compatibilizantes.

En años recientes, se han investigado muchos aspectos de los mecanismos de injerto del ácido itacónico con respecto a las macromoléculas poliméricas ^[63-68]. Por su parte el Dr. Pesetskii y colaboradores han estudiado el injerto de ácido itacónico en los diferentes tipos de PE y sus mezclas ^[69-71].

Así mismo, se han realizado investigaciones con respecto al Acido Itacónico y sus derivados, como un potencial modificador de polipropileno; de este modo, las muestras de polipropileno funcionalizado con diferentes porcentajes de Acido Itacónico se utilizaron como compatibilizantes en nanocompuestos de PP/Arcilla, mostrando una lejana mejoría con respecto al polipropileno injertado con anhídrido maléico utilizado como compatibilizante en nanocompuestos PP/Arcilla.

3. Hipótesis

La extrusión reactiva asistida con ultrasonido permitirá la funcionalización in situ, con ácido itacónico, de un polietileno de baja densidad y la dispersión simultánea de una nanoarcilla para obtener nanocompuestos con buenas propiedades físicas, térmicas y mecánicas.

4. Objetivos

OBJETIVO

Estudiar el efecto del ultrasonido (US) para funcionalizar en fundido el polietileno con ácido itacónico y dispersar simultáneamente nanoarcilla con el fin de obtener un material nanocompuesto con buenas características en un solo paso por el extrusor.

Objetivos particulares:

- Estudiar el efecto de la potencia de US, temperatura y concentración del ácido en la funcionalización en fundido de polietileno con ácido itacónico.
- Estudiar el efecto de la potencia de US, temperatura, concentración de ácido itacónico y tipo de arcilla en la dispersión de nanopartículas de montmorillonita en el nanocompuesto.
- Estudiar el efecto de la potencia de US, temperatura, concentración de ácido itacónico y tipo de arcilla sobre las características mecánicas finales de un nanocompuesto.

5. Metodología Experimental

5.1 MATERIAL UTILIZADO

1. RESINA DE POLIETILENO
2. NANOARCILLAS
3. ACIDO ITACONICO
4. XILENO
5. ACETONA
6. HIDRÓXIDO DE SODIO
7. FTALATO ACIDO DE POTASIO
8. FENOLFTALÉINA

- **Resinas de polietileno**

Para la matriz polimérica se utilizó polietileno de baja densidad LDPE 22004 de PEMEX con presentación en pellets, el cual es un homopolímero recomendado para la elaboración de empaque de alta resistencia, ofrece una combinación de buena apariencia visual con una excelente resistencia mecánica, máxima resistencia a fracturas por esfuerzos ambientales (ESCR).

Tabla 5.1 Propiedades del Polietileno PX-22004C*	
Propiedades Físicas	Valor
Densidad	0.9210 – 0.9230 g /cm ³
Índice de Fluidez	0.35 – 0.45 g/10 min.
Mn	2114
IPD	1.3909
* Datos obtenidos de PEMEX	

- **Nanoarcillas**

Para la preparación de los nanocompuestos se utilizaron como carga dos tipos de nanoarcillas, la Cloisite 20A de Southern Clay Products Co. y la Nanomer-I28E de Nanocor; empleando el ultrasonido para la dispersión y además como iniciador de la reacción.

Cloisite® 20A

La nanoarcilla Cloisite 20A es una montmorillonita o arcilla natural modificada con una sal de amonio cuaternario (Aceite dimetil, dihidrogenado, amonio cuaternario 2M2HT). Es un aditivo que mejora las propiedades físicas del polímero como refuerzo, barrera, etc.



Figura 5.1 Estructura de la Arcilla Cloisite® 20A

Tabla 5.2 Propiedades de la Arcilla Cloisite 20A*	
Propiedad	Valor
Modificación Orgánica	2M2HT ⁽¹⁾
Concentración del Modificador	38.7 (wt %)**
Densidad	1.77 g/cm ³
% de Humedad	< 2%
Resultado de Rayos X	d ₀₀₁ = 24.2 Å
*Datos obtenidos del proveedor (1) 2M2HT: dimethyl, dehydrogenated tallow, quaternary ammonium	
**Obtenido por TGA	

Nanomer® I.28E

La nanoarcilla N-I28E es una montmorillonita natural funcionalizada con cloruro de Octadecil Trimetil Amina (OD3MA). Mejora algunas propiedades incluyendo el módulo, temperatura de transición vítrea (aumenta la Tg) y la resistencia química. Esta arcilla se presenta como un polvo blanco que se dispersa en partículas tan finas que son casi transparentes en un sistema polimérico.

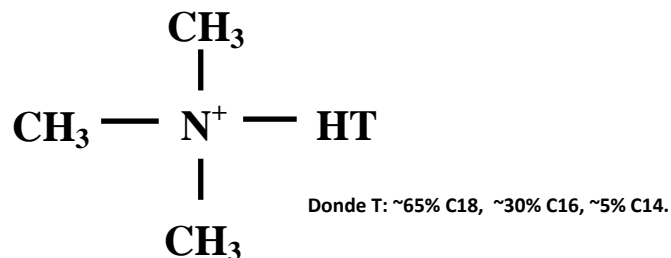


Figura 5.2 Estructura de la Arcilla Nanomer® I.28E

Tabla 5.3 Propiedades de la Arcilla Nanomer® I28E*	
Propiedad	Valor
Modificación Orgánica	Octadecil-trimetil-amina
Concentración del Modificador	32.9 (wt %)**
Densidad	0.42 g/cm ³
% de Humedad	< 3
Resultado de Rayos X	d ₀₀₁ = 25.23637 Å
<small>* Datos obtenidos del proveedor **Obtenido por TGA</small>	

- **Acido Itacónico**

Se utilizó éste monómero reactivo en polvo marca Aldrich como agente compatibilizante, el cual es un ácido carboxílico blanco cristalino obtenido por la fermentación de los carbohidratos. Es soluble en agua, etanol y acetona. Contiene dos dobles enlaces haciendo un sistema conjugado con el grupo carbonilo. No se utilizó ningún sistema de purificación.

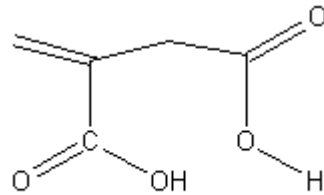
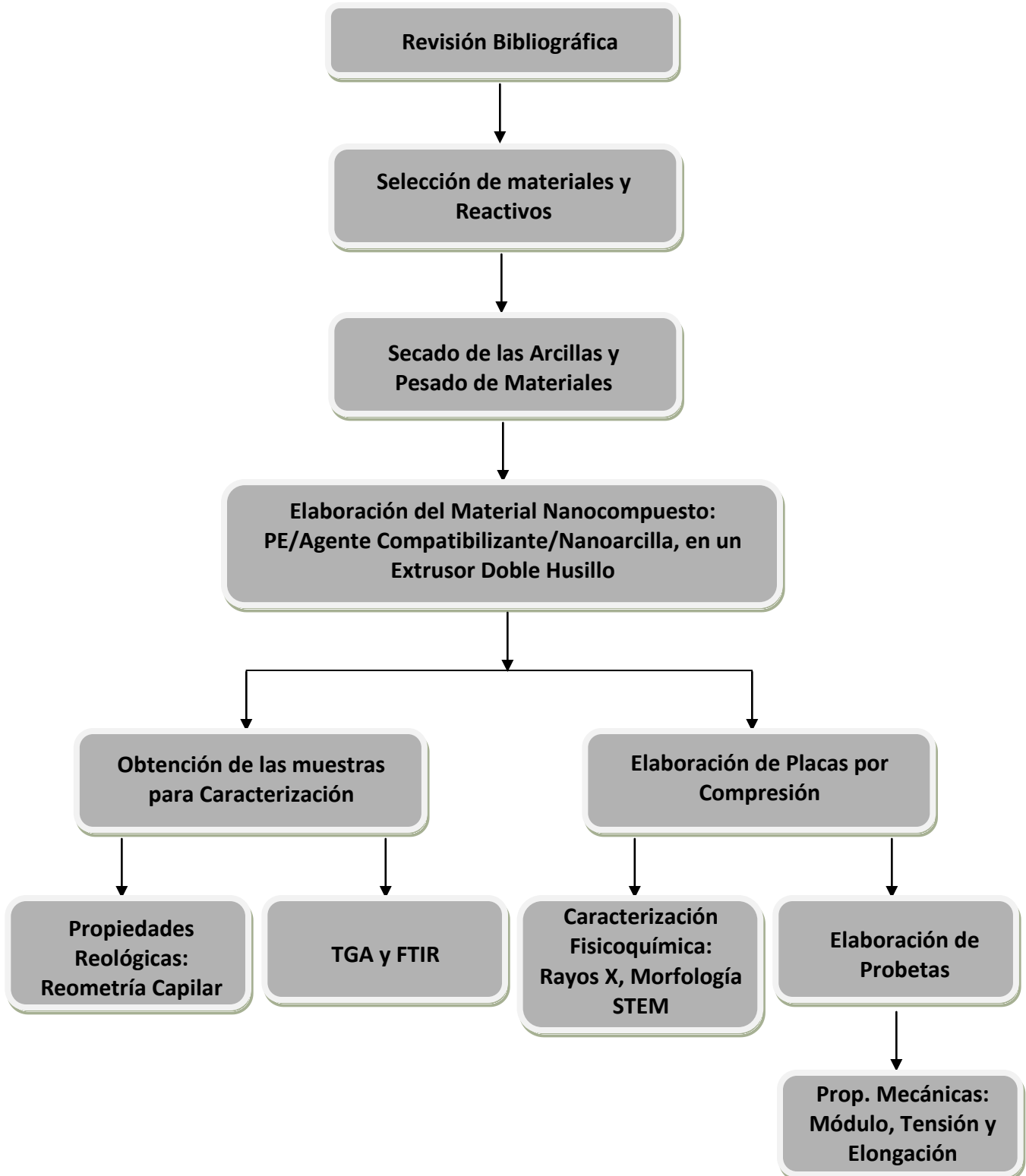


Figura 5.3 Estructura Química del Acido Itacónico

Tabla 5.4 Propiedades del Acido Itacónico*	
Características	Valor
Pureza	+ 99 %
Formula Química	$\text{HOOCCH}_2\text{C}(\text{=CH}_2)\text{COOH}$
Peso Molecular	130.1 g/mol
Propiedades Físicas	Valor
Densidad	1.573 g /cm ³ a 25°C.
Punto de Fusión	165° - 168°C
*Datos obtenidos de Aldrich	

Figura 5.4 DIAGRAMA DE FLUJO EXPERIMENTAL



5.1.1 PREPARACION DE MATERIALES

Se aplicó un proceso de secado a los dos tipos de arcillas, al vacío por 4 horas a 60 °C. Se utilizó una sola concentración de arcilla en la formulación del 5% en peso y dos concentraciones de Acido Itacónico, del 1 y 3% en peso; procesadas a 185, 200 y 215 °C de temperatura. Cada una de las anteriores procesada a una potencia de 30, 45 y 60% de ultrasonido.

En la Tabla 5.5 se observan las combinaciones resultantes de aplicar un diseño factorial 1x2x3x3 al PE con la arcilla C20A con dos diferentes concentraciones de Acido Itacónico procesadas a tres diferentes temperaturas y a tres potencias de Ultrasonido.

Tabla 5.5 Formulaciones de la Arcilla C20A				
Nombre	Conc. De Acido Itacónico (% en peso)	Temp. de Procesado (°C)	Potencia de US (%)	Proporciones (gr) (PE-MMT-AI)
C20A-1%AI-185°C-30%US	1	185°C	30% (231 watts)	376-20-4
C20A-1%AI-185°C-45%US	1	185°C	45% (346 watts)	376-20-4
C20A-1%AI-185°C-60%US	1	185°C	60% (462 watts)	376-20-4
C20A-1%AI-200°C-30%US	1	200°C	30% (231 watts)	376-20-4
C20A-1%AI-200°C-45%US	1	200°C	45% (346 watts)	376-20-4
C20A-1%AI-200°C-60%US	1	200°C	60% (462 watts)	376-20-4
C20A-1%AI-215°C-30%US	1	215°C	30% (231 watts)	376-20-4
C20A-1%AI-215°C-45%US	1	215°C	45% (346 watts)	376-20-4
C20A-1%AI-215°C-60%US	1	215°C	60% (462 watts)	376-20-4
C20A-3%AI-185°C-30%US	3	185°C	30% (231 watts)	368-20-12
C20A-3%AI-185°C-45%US	3	185°C	45% (346 watts)	368-20-12
C20A-3%AI-185°C-60%US	3	185°C	60% (462 watts)	368-20-12
C20A-3%AI-200°C-30%US	3	200°C	30% (231 watts)	368-20-12
C20A-3%AI-200°C-45%US	3	200°C	45% (346 watts)	368-20-12
C20A-3%AI-200°C-60%US	3	200°C	60% (462 watts)	368-20-12
C20A-3%AI-215°C-30%US	3	215°C	30% (231 watts)	368-20-12
C20A-3%AI-215°C-45%US	3	215°C	45% (346 watts)	368-20-12
C20A-3%AI-215°C-60%US	3	215°C	60% (462 watts)	368-20-12

En la Tabla 5.6 se observan las combinaciones resultantes de aplicar un diseño factorial 1x2x3x3 al PE con la arcilla I28E con dos diferentes concentraciones de Acido Itacónico procesadas a tres diferentes temperaturas y a tres potencias de Ultrasonido.

Tabla 5.6 Formulaciones de la Arcilla I28E				
Nombre	Conc. De Acido Itacónico (% en peso)	Temp. de Procesado (°C)	Potencia de US (%)	Proporciones (gr) (PE-MMT-AI)
I28E-1%AI-185°C-30%US	1	185°C	30% (231 watts)	376-20-4
I28E-1%AI-185°C-45%US	1	185°C	45% (346 watts)	376-20-4
I28E-1%AI-185°C-60%US	1	185°C	60% (462 watts)	376-20-4
I28E-1%AI-200°C-30%US	1	200°C	30% (231 watts)	376-20-4
I28E-1%AI-200°C-45%US	1	200°C	45% (346 watts)	376-20-4
I28E-1%AI-200°C-60%US	1	200°C	60% (462 watts)	376-20-4
I28E-1%AI-215°C-30%US	1	215°C	30% (231 watts)	376-20-4
I28E-1%AI-215°C-45%US	1	215°C	45% (346 watts)	376-20-4
I28E-1%AI-215°C-60%US	1	215°C	60% (462 watts)	376-20-4
I28E-3%AI-185°C-30%US	3	185°C	30% (231 watts)	368-20-12
I28E-3%AI-185°C-45%US	3	185°C	45% (346 watts)	368-20-12
I28E-3%AI-185°C-60%US	3	185°C	60% (462 watts)	368-20-12
I28E-3%AI-200°C-30%US	3	200°C	30% (231 watts)	368-20-12
I28E-3%AI-200°C-45%US	3	200°C	45% (346 watts)	368-20-12
I28E-3%AI-200°C-60%US	3	200°C	60% (462 watts)	368-20-12
I28E-3%AI-215°C-30%US	3	215°C	30% (231 watts)	368-20-12
I28E-3%AI-215°C-45%US	3	215°C	45% (346 watts)	368-20-12
I28E-3%AI-215°C-60%US	3	215°C	60% (462 watts)	368-20-12

Se procesaron las 12 formulaciones de blancos con polietileno, nanoarcilla y ácido itacónico a temperatura correspondiente sin ultrasonido, las cuales se pueden apreciar en la Tabla 5.7.

Tabla 5.7 Formulaciones de Blancos (PE/mmt/AI) Sin US				
Nombre	Conc. De Acido Itacónico (% en peso)	Temp. de Procesado (°C)	Potencia de US (%)	Proporciones (gr) (PE-MMT-AI)
C20A-1%AI-185°C-0%US	1	185°C	0%	376-20-4
C20A-1%AI-200°C-0%US	1	200°C	0%	376-20-4
C20A-1%AI-215°C-0%US	1	215°C	0%	376-20-4
C20A-3%AI-185°C-0%US	3	185°C	0%	368-20-12
C20A-3%AI-200°C-0%US	3	200°C	0%	368-20-12
C20A-3%AI-215°C-0%US	3	215°C	0%	368-20-12
I28E-1%AI-185°C-0%US	1	185°C	0%	376-20-4
I28E-1%AI-200°C-0%US	1	200°C	0%	376-20-4
I28E-1%AI-215°C-0%US	1	215°C	0%	376-20-4
I28E-3%AI-185°C-0%US	3	185°C	0%	368-20-12
I28E-3%AI-200°C-0%US	3	200°C	0%	368-20-12
I28E-3%AI-215°C-0%US	3	215°C	0%	368-20-12

Para determinar la velocidad más adecuada del extrusor en las pruebas preliminares, se probaron velocidades de 50, 75 y 100 rpm.

5.2 ELABORACIÓN DE NANOCOMPUESTOS

EQUIPOS UTILIZADOS

EQUIPO	MARCA Y MODELO
EXTRUSOR DOBLE HUSILLO COROTATORIO	WERNER & PFLEIDERER MODELO ZSK-30
GRANULADOR (PELLETIZADOR)	ACCCRAPAK MODELO 750-3L
PRENSAS HIDRAULICAS	PHI MODELO 0230H-X4A
DIFRACTÓMETRO DE RAYOS X	SIEMENS DRX MODELO 5000
MICROSCOPIO ELECTRONICO DE BARRIDO (STEM)	JEOL-JSM 740-1F
ULTRAMICROTOMO CRIOGENICO	LEICA ULTRACUT
REOMETRO CAPILAR	INSTRON MODELO 4467
ANALIZADOR TERMOGRAVIMÉTRICO	TGA MODELO Q500
ESPECTROFOTÓMETRO	FTIR NICOLET NEXUS MODELO 470
MAQUINA UNIVERSAL DE ENSAYOS MECANICOS O TENSILÓMETRO	INSTRON MODELO 4301

Extrusor Doble husillo

Para procesar los materiales se realizó un mezclado en estado fundido asistido con un dispositivo de sonificación, el cual facilitó la ruptura de los aglomerados. Para lo anterior se utilizó un extrusor doble husillo co-rotatorio WERNER & PFLEIDERER modelo ZSK-30, un dado para ultrasonido (US) y un perfil plano de temperaturas. Se utilizó una velocidad constante de 50 rpm.

Para que la reacción de injerto entre el Acido Itacónico y el Polietileno se lleve a cabo, así como la incorporación de los materiales, se adaptó una cámara de sonificación, en la cual se aloja el sonotrodo (Horn) (Figura 5.5) alimentado por un procesador marca Cole Palmer, modelo 750, con una potencia de 750 watts, en la zona de dosificación del extrusor, con la finalidad de lograr una dispersión eficiente de la nanoarcilla en el polietileno y dispersar los aglomerados. Se alimentaron directamente las muestras premezcladas de los materiales: PE, arcillas y Acido Itacónico (AI).

Cada combinación incorporada al extrusor, lleva en su formulación Acido Itacónico al 1 o 3 % en peso, 5% de la Arcilla correspondiente, previamente secada al vacío por 4 horas.

El extrusor doble husillo consta de dos tornillos sin fin, que giran dentro del barril del extrusor. La resina, la nanoracilla, y el ácido itacónico, a la vez, se alimentaron por medio de una tolva de dosificación para asegurar que el material alimentado haya sido el calculado y de ésta manera, dicho material pase en el tiempo estimado; proporcionando un buen mezclado, dentro del extrusor. Esto es con la finalidad de obtener una eficiente dispersión de la nanoarcilla en el nanocompuesto obtenido. Lo que se obtuvo del material extruido, fue un filamento del nanocompuesto, posteriormente este filamento pasa a través de un baño de enfriamiento y al final, con aire a presión se elimina el exceso de agua del baño de enfriamiento.

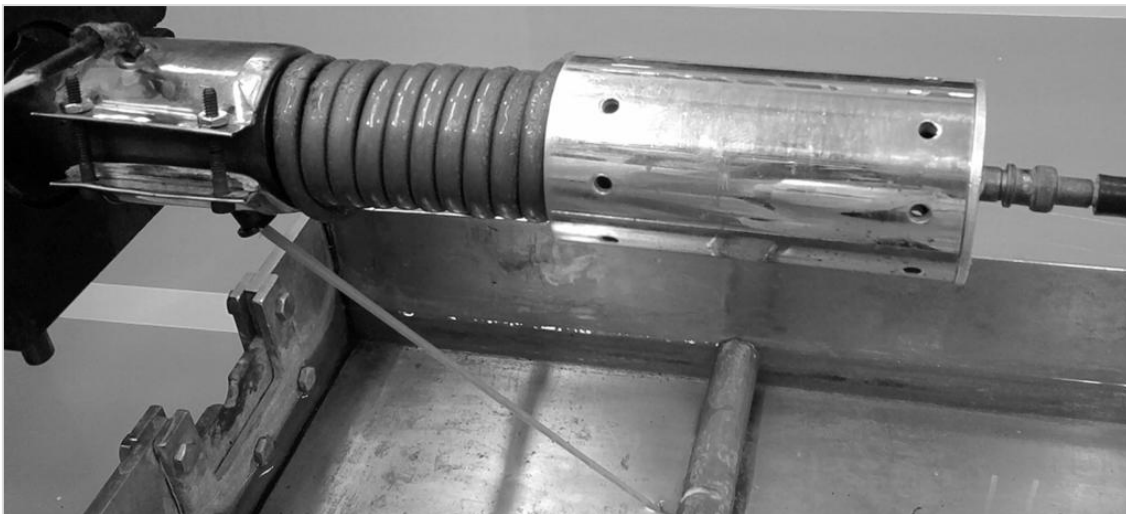


Figura 5.5 Ultrasonido utilizado durante la extrusión

En la Figura 5.6 se muestra la configuración del husillo utilizado durante el procesamiento de las muestras, con una configuración de mezclado.

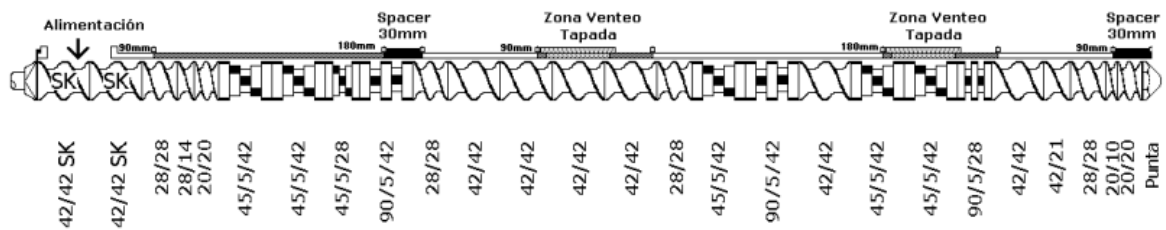


Figura 5.6 Configuración de mezclado del husillo utilizada para el procesamiento de las muestras

Tabla 5.8 Condiciones de Procesado en el Extrusor Doble Husillo	
Variable	
Configuración de Tornillos	40-29 D (PRISM->ZSK30)
Cabezal	Monohoradado
Dado	Adaptador de Ultrasonido
Baño de enfriamiento con agua	271250 cm ³
Adaptador de Alimentación	SIM
Tornillo Alimentador	Espiral Sólido
Temperatura de Fundido	185, 200 ó 215 ° C
Velocidad del Husillo	50 rpm
Velocidad del dosificador de Resina	14.5 gr/min
Torque	35%
Presión	1000 PSI

Tabla 5.9 Perfil Plano de Temperaturas en el Extrusor Doble Husillo	
Temperaturas °C	
Zona	Set Point
Zona 1	185, 200 ó 215° C
Zona 2	185, 200 ó 215° C
Zona 3	185, 200 ó 215° C
Zona 4	185, 200 ó 215° C
Zona 5	185, 200 ó 215° C

Granulador (Pelletizador)

Para cortar el filamento que se obtuvo del material proveniente del extrusor doble husillo se utilizó un granulador o pelletizador marca Accrapak, modelo 750-3L, de tal manera que cuando el filamento pasa a través de unas rendijas en el granulador, lleva a corte el material obtenido.

5.2.1 METODOS DE PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS PARA CARACTERIZACIÓN

- **Preparación de placas para la evaluación de las propiedades mecánicas y rayos X de los nanocompuestos**

Para la caracterización de los nanocompuestos se elaboraron placas de 3mm de espesor para la evaluación de las propiedades mecánicas; dicha preparación se llevó a cabo mediante el uso de dos prensas hidráulicas marca PHI, modelo 0230H-X4A, una de las cuales se precalentó a 160°C por 30 minutos, enseguida se introdujo el molde de placa para un espesor de 3 mm y se permitió que se estabilizara la temperatura durante 5 minutos; se sacó el molde, se separaron las placas y se colocó una hoja de PET mylar® sobre la placa inferior, se colocaron los pellets del nanocompuesto y encima de este la otra hoja de mylar®, por último se colocó la placa superior. Se introdujeron las placas con el material en la prensa a alta temperatura, se cerró la prensa, compactando el material, y se le dio un tiempo de

reblandecimiento de 1 minuto sin la aplicación de una presión extra, para posteriormente aplicar una presión de 30 toneladas durante 3 minutos. Al término de los 3 minutos, se cambiaron las placas a la prensa de enfriamiento, se le aplicó inmediatamente una presión de 25 toneladas y se dejó enfriar hasta alcanzar una temperatura de 30°C. Posteriormente se separaron las placas metálicas y se extrajo la placa de material, la cual presentaba una superficie tersa y brillante.

Dichas placas se utilizarían posteriormente para obtener por medio de un suaje, los discos de 1 pulgada de diámetro y 3 mm de espesor, para las pruebas de Rayos X.

Para la evaluación de la resistencia a la tensión y el módulo de Young en los nanocompuestos, se cortaron probetas de 4 x 50 mm a partir de las placas de 3 mm, de acuerdo a la norma DIN 53504, mediante el corte de estas en una prensa suajadora. A las probetas obtenidas se les midieron el ancho y el espesor en la sección más angosta y se les realizaron dos marcas con una separación de 1 pulgada, con la finalidad de permitir la evaluación de la elongación. Para la evaluación de resistencia a la flexión también se utilizó la prensa suajadora para cortar las probetas de 0.5 x 3 pulgadas, de acuerdo a la norma ASTM D790 y se les midieron el ancho y el espesor.

5.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

5.3.1 Difracción de Rayos X

Este equipo se utiliza para el cálculo del espaciamiento interlaminar, así como para el cálculo del índice de cristalinidad en los polímeros. La distancia entre las capas de silicato se calcula mediante la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad \text{(Ecuación 5.1)}$$

Donde:

n = Numero entero

λ = Longitud de onda de los rayos X

d = Distancia entre los planos de la red cristalina

ϑ = Angulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión

La difracción de rayos X permite conocer la distancia entre las capas de silicato. La inserción de cadenas poliméricas provoca un aumento del espacio inter laminar en relación con los organosilicatos sin modificar, lo que se traduce en un desplazamiento del pico hacia valores de ángulo menor. Se explica en la Figura 5.7.

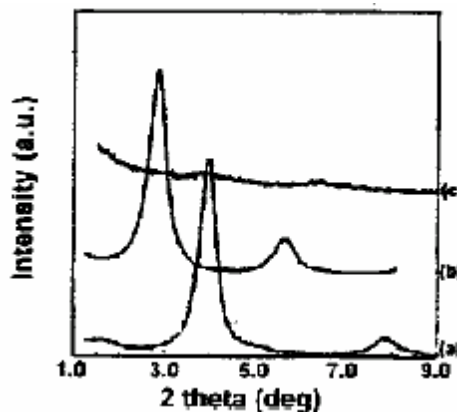


Figura 5.7 Difracción de Rayos X de Diferentes Compuestos

El equipo de rayos X utilizado fue un difractómetro SIEMENS DRX modelo 5000 equipado con un generador de radiación de $\text{CuK}\alpha$ con un filtro de níquel. Las corridas de los nanocompuestos y de las arcillas puras fueron en 2θ de 2 a 12, con voltaje de 35 kV y corriente de 25 mA. Los nanocompuestos fueron suajados a partir de las placas previamente elaboradas.

5.3.2 Microscopía Electrónica de Transmisión en Módulo de Barrido (STEM)

El equipo utilizado para los análisis de este trabajo, fue un microscopio electrónico de barrido con emisión de campo, JEOL-JSM 740-1F, utilizando una rejilla de STEM (Scanning Transmisión Electrón Microscopy). Esta técnica se utilizó para llevar a cabo un mapeo elemental, así como observar la dispersión de las nanoarcillas.

Las muestras fueron preparadas por corte con ultramicrotomo criogénico marca LEICA ULTRACUT (Figura 5.8) con cuchilla de diamante a 2 mm/seg. El espesor de las muestras fue de 70 nm para ser colocadas en una rejilla de cobre para posteriormente ser analizadas.



Figura 5.8 Ultramicrotomo Criogénico marca LEICA ULTRACUT

5.3.3 Reometría Capilar

Los estudios de reometría capilar determinan el comportamiento de flujo de un material polimérico en un rango dado de velocidades de corte, lo cual no se obtiene con la evaluación del índice de fluidez. Estudiando las propiedades reológicas de un polímero en estado fundido es posible predecir el comportamiento del mismo durante el procesamiento.

Un reómetro capilar funciona mediante la medición de la fuerza requerida para extruir un material a través de un pequeño canal a una velocidad de flujo conocida. Para trabajar con polímeros se requieren altas temperaturas y esfuerzos, los reómetros capilares son instrumentos capaces de alcanzar las temperaturas y velocidades de corte típicas de una amplia gama de equipo de procesado.

La información básica que se obtiene de un reómetro capilar es la curva de viscosidad (o la curva de flujo), la viscosidad de una muestra expresada como una función de la velocidad de corte a una sola temperatura de prueba.

Varios factores influyen en la forma de la curva de viscosidad. Los datos de viscosidad pueden ser utilizados para estudiar los efectos de la temperatura, aditivos, y/o cargas en la procesabilidad del material, y para determinar las condiciones óptimas de procesado. La viscosidad también puede ser correlacionada con otras propiedades, más difíciles de medir, tales como distribución del peso molecular.

Las propiedades reológicas de los nanocompuestos poliméricos son cruciales para entender la procesabilidad y la relación estructura-propiedades para este tipo de materiales. Las nanopartículas afectan significativamente las propiedades reológicas de una matriz polimérica

El equipo utilizado para la determinación de curvas de flujo, fue un reómetro capilar marca INSTRON modelo 4467 el cual consiste en un barril que es calentado mediante resistencias eléctricas hasta alcanzar la temperatura deseada; a éste barril se le ajusta un dado con un orificio de dimensiones capilares, siendo el utilizado de una relación L/D de 27.5. El material fue cargado de los pellets obtenidos directamente del extrusor.

5.3.4 Análisis Termo Gravimétrico (TGA)

El equipo que se utilizó fue un TGA modelo Q500 y como muestra se utilizaron fracciones de las muestras preparadas para rayos X.

5.3.5 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

Se utilizó un espectrofotómetro FTIR NICOLET NEXUS modelo 470 con transformadas de Fourier a una para esta evaluación.

Las muestras se prepararon pesando 1 gramo del polietileno funcionalizado, se introdujeron en un vaso de precipitado y se disolvieron en 150 ml de xileno a 120°C. Luego fueron precipitados con acetona, filtrados y lavados con abundante acetona por diez veces consecutivas. Posteriormente se dejaron secar durante 24 horas a temperatura ambiente.

Los polímeros funcionalizados se utilizaron para elaborar una pequeña película por compresión, con la ayuda de dos porta muestras y una placa caliente; lo anterior para realizar la prueba de infrarrojo.

Titulación de grupos funcionales

Para cuantificar el grado de injerto alcanzado en el polietileno modificado, se utilizó el método volumétrico el cual ha sido ampliamente reportado como confiable para determinar el grado de injerto de polietilenos y polipropilenos modificados.

La concentración del ácido, se calcula utilizando la relación entre el producto del volumen por la normalidad.

$$V_{\text{ácido}} \times N_{\text{ácido}} = V_{\text{base}} \times N_{\text{base}} \quad (\text{Ecuación 5.2})$$

El polietileno modificado presenta como grupo funcional el ácido itacónico que puede ser titulado con hidróxido de sodio para obtener el número ácido, que es la cantidad de base, expresada en miligramos de hidróxido de sodio que se requiere para neutralizar el constituyente ácido presente en un gramo de muestra.

La disolución de NaOH anterior se valora con una disolución conocida de Ftalato-ácido de potasio en agua destilada (agregando 3 gotas de fenolftaleína al 1% en etanol como indicador), de acuerdo a la técnica reportada por Gaylord et al.

En este trabajo, para realizar la titulación de los grupos carboxílicos (Figura 5.9), presente en el agente compatibilizante PE-g-AI se utilizó una solución de aproximadamente 0.3 gramos de la muestra del PE-g-AI disuelto en xileno caliente (100-105°C), agregando 3 gotas de fenolftaleína como indicador, y se tituló inmediatamente con NaOH 0.105 Normal hasta que se presente el cambio de color violeta.

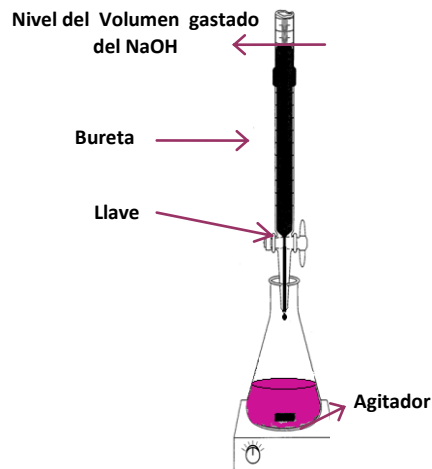


Figura 5.9 Sistema de Titulación.

El número ácido se obtiene aplicando la siguiente expresión:

$$\text{Número ácido (mg de NaOH/g)} = \frac{\text{ml NaOH} \times N \text{ NaOH} \times 40.1}{\text{Gramos de polímero}} \quad (\text{Ecuación 5.3})$$

Donde N representa la normalidad y el factor de 40.1 es el peso equivalente del NaOH. Conociendo el número ácido se obtiene así el contenido de ácido itacónico injertado de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\text{Acido Itacónico (\%)} = \frac{\text{Número ácido} \times 130.1}{2 \times 401} \quad (\text{Ecuación 5.4})$$

Donde el factor e 130.1/2 es el peso equivalente del Acido Itacónico y 401 es un factor utilizado para que al multiplicarse por 100 se obtenga el porcentaje final.

5.3.6 Propiedades Mecánicas

5.3.6.1 Resistencia a la Flexión.

Se realizó de acuerdo a la norma ASTM D 790, utilizando una máquina universal de ensayos mecánicos marca INSTRON modelo 4301 a una velocidad de 0.05 pulg/min con probetas cortadas con suaje de las placas.

5.3.6.2 Resistencia a la tensión y elongación. El principio de operación del equipo es el siguiente, la muestra se coloca entre dos juegos de mordazas alineadas en forma vertical, la distancia entre estas se fija en 0.6250 pulgadas. Mediante el uso de un software, se alimentan al equipo los datos de ancho y espesor de las probetas, así como la velocidad de deformación que en este análisis fue de 2 pulg/min.

Durante la medición, el equipo evalúa y registra continuamente la fuerza necesaria para mantener esta velocidad y la consecuente deformación del material. Una vez terminado el ensayo, el equipo proporciona los datos de esfuerzo máximo a la ruptura, módulo de Young y elongación, con los cuales se puede formar una gráfica denominada Diagrama Esfuerzo-Deformación (Ingenieril).

La evaluación de las propiedades de tensión y elongación se realizaron en una máquina universal de ensayos mecánicos o tensilómetro INSTRON modelo 4301 de acuerdo a la norma DIN 53504 con una celda de 1000 Lb.

6. Discusión de Resultados

6.1 Espectroscopía Infrarroja con Transformadas de Fourier (FTIR).

Para la caracterización por FTIR se seleccionaron las muestras con 5 % de arcilla C20A al 1% de Al y 185°C de temperatura de procesamiento sin ultrasonido, con arcilla C20A al 3 % de Al y 185°C de temperatura de procesamiento con ultrasonido al 60% de potencia y con arcilla I28E al 1% de Al y 215 °C de temperatura de procesamiento con ultrasonido al 30% de potencia. El Espectro FTIR obtenido del compuesto con arcilla C20A, 1% de Al, procesado a 185°C sin ultrasonido y con ultrasonido al 60%, así como el compuesto con arcilla I28E, 1% de Al procesado a 215°C con ultrasonido al 30% se pueden observar en la Figura 6.1. Se observa que el espectro del compuesto sin ultrasonido (20A,1% de Al, 185°C 0% US) solo una pequeña banda en 1715 cm^{-1} indicando que hubo cierto injerto de Al en el LDPE, en cambio en los compuestos con ultrasonido (20A, 3% de Al, 185°C, 60% US e I28E, 1%de Al, 215°C, 30% US) se observa la presencia muy notable de la banda de los carboxilos del Al en 1715 cm^{-1} indicando un mayor injerto de Al en el LDPE.

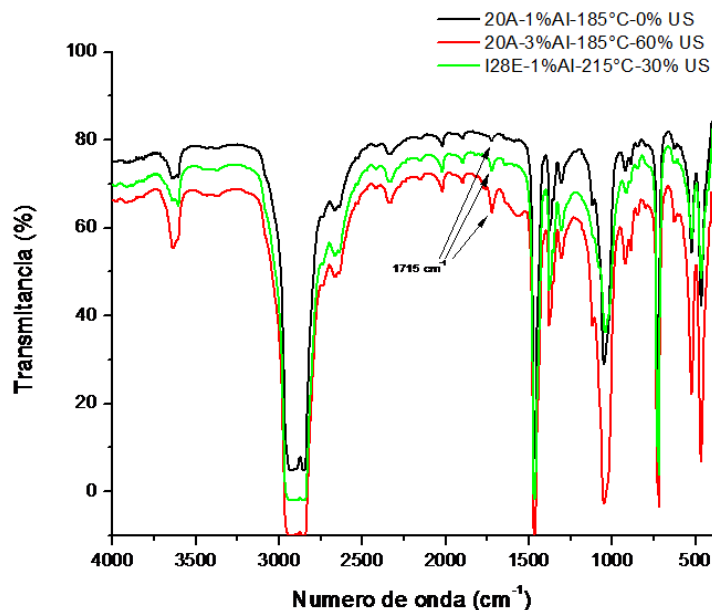


Figura 6.1 FTIR comparativo de nanocompuestos con Al al 1% y 3% con US y sin US.

6.2 Titulación de Grupos Funcionales.

Mediante esta técnica se busca conocer si en realidad el proceso de formación de los materiales compuestos mediante ultrasonido es eficaz para injertar el Al en las cadenas del LDPE y de esa forma saber que tan eficaz es el método utilizado para la funcionalización del polímero y de igual manera permitir que la arcilla en los nanocompuestos pueda dispersarse adecuadamente en la matriz polimérica.

En la Tabla 6.1 se reporta el porcentaje de Al injertado en LDPE utilizando las ecuaciones 5.3 y 5.4 en función de los gramos de material, la concentración de la solución básica (NaOH) y los mililitros utilizados de la solución de NaOH.

DESCRIPCIÓN DE LA MUESTRA	GRADO DE INJERTO
20A - 3%Al - 185°C - 60%US	0.9048
I28E - 1%Al - 215°C - 30%US	0.4549

Como se observa en la Tabla anterior el mayor grado de injerto alcanzado fue de aproximadamente 0.90 % a altas potencias de US en el compuesto que contienen la arcilla C20A, y de 0.45 % de injerto para el compuesto con la arcilla I28E a baja potencia de US. El grado de injerto del Al en las cadenas poliméricas está en función de la potencia del US, indicativo de que a mayor energía de US mayor intensidad en el rompimiento de cadenas y de igual manera se generan mayor cantidad de sitios reactivos en los cuales el Al se injerta funcionalizando el LDPE y logrando formar el compatibilizante deseado. Este compatibilizante permite facilitar las interacciones entre la arcilla polar y el LDPE no polar.

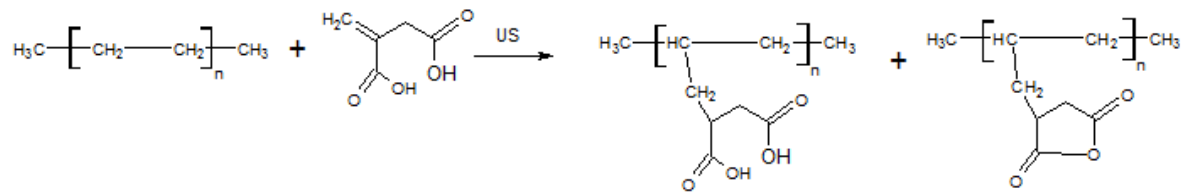


Figura 6.2 Reacción de funcionalización del LDPE injertado con Al utilizando ultrasonido.

6.3 Difracción de Rayos X (DRX)

La técnica de Difracción de Rayos X es muy útil para caracterizar nanocompuestos en base a poliolefinas utilizando agentes compatibilizantes determinando el grado de exfoliación de la organo-arcilla en éste ^[72]. De este modo, si la señal de difracción d_{001} de la arcilla en un nanocompuesto desaparece, se podría decir que hay una exfoliación total. Por otro lado, si el pico de difracción d_{001} solamente disminuye y se desplaza hacia ángulos 2θ menores, es un indicativo de una intercalación y/o exfoliación parcial en el nanocompuesto ^[73]. Esto se ha encontrado para la mayoría de las poliolefinas utilizando un agente compatibilizante entre la nanoarcilla y el polímero.

Según Rosoff ^[74] un difractograma donde no se observan claramente las señales, éste corresponde a un material completamente exfoliado, es decir, las capas intercaladas de la arcilla con el espaciamiento dado es proporcional al área bajo la señal correspondiente del difractograma. Se encuentra reportado que la estructura exfoliada de la arcilla no muestra ninguna señal en el difractograma correspondiente ^[75]. Mientras que por otro lado si la señal del pico se corre a ángulos bajos pero esta señal no es abatida significativamente, sino que presenta una intensidad muy definida, se puede atribuir a que existe cierto grado de intercalación pero con tactoides más definidos u ordenados que los obtenidos en señales con cierto abatimiento ^[75].

Con base a lo anterior, con esta prueba se pretende elucidar la estructura obtenida en los materiales y así incidir sobre el grado de intercalación o exfoliación de la arcilla en la matriz polimérica para reconocer qué materiales son los que cuentan con un mejor desempeño en cuanto al grado de dispersión y exfoliación.

Se realizó un estudio de Difracción de Rayos X de Angulo Amplio de las diferentes nanoarcillas utilizadas; Cloisite 20A y Nanomer I28E, con la finalidad de corroborar los espaciamientos intercapa originales. En la Figura 6.3 se presentan los difractogramas de las dos arcillas estudiadas en la región de $2\theta = 1.5$ a 10° , que es la región de interés para las Nanoarcillas, ya que es donde aparece la señal d_{001} correspondiente al espaciamiento interplanar, que está relacionada con la distancia intercapa de las laminillas de la nanoarcilla [76].

En esta grafica podemos observar los resultados de rayos X obtenidos para las nanoarcillas; I28E y C20A, donde se aprecia que la señal del pico de difracción d_{001} para la arcilla C20A aparece en un ángulo $2\theta=3.6^\circ$ el cual corresponde, de acuerdo a la ley de Bragg, a un espaciamiento entre capas de 2.44 nm, para la arcilla I28E la señal aparece a $2\theta=3.5^\circ$ que corresponde a 2.51 nm. Como puede observarse al comparar esta señal de difracción, ambas arcillas presentan un espaciamiento interlaminar muy similar, sin embargo se aprecia diferencia en la anchura de la señal, siendo para la arcilla I28E, claramente más angosta. Esto pudiera atribuirse a una mayor homogeneidad del espaciamiento entre las galerías de esta arcilla (I28E).

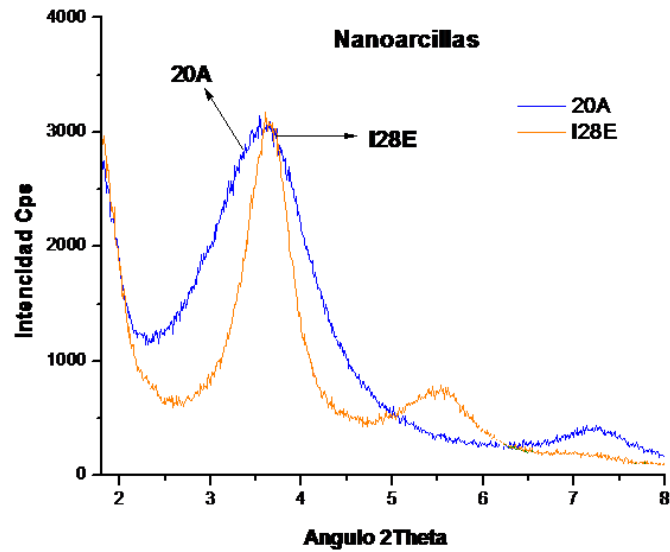


Figura 6.3 Difractograma de las nanoarcillas I28E y C20A

En los difractogramas de las Figuras 6.4 -6.9, se observa la intensidad de la señal de rayos X en función del ángulo 2θ de difracción para los nanocompuestos utilizando la arcilla C20A e I28E. Al comparar los difractogramas de los diferentes nanocompuestos con el correspondiente a la arcilla pura, obtenemos el desplazamiento del pico de la señal correspondiente al plano entre galerías d_{001} a los diferentes ángulos de acuerdo a la ecuación de Bragg, para los diferentes compuestos estudiados.

En la Figura 6.4 se presentan los difractogramas para la arcilla C20A y las muestras de referencia con 1 y 3 wt% de Acido Itacónico (AI) a las tres temperaturas consideradas y sin aplicar ultrasonido (US). Se observa que todas las muestras donde se uso AI como compatibilizante presentan un corrimiento hacia ángulos menores indicativo de cierto grado de intercalación y dispersión de la arcilla. Si bien todas las muestras se corrieron hacia ángulos menores las muestras que presentaron una menor intensidad de pico fueron aquellas con menores contenidos de AI y preparadas a una temperatura cercana a 215 °C.

El corrimiento del pico hacia ángulos menores y la disminución de la intensidad del pico son inductivos de que se está llegando a obtener una estructura más dispersa y con mayor grado de intercalación con tendencia a llegar a alcanzar una exfoliación total. Es así que una menor intensidad indica un menor arreglo de las galerías indicativo de un mayor desorden en las galerías.

Este corrimiento, aunque ligero, hacia ángulos menores sin utilizar US para injertar el Al en la resina puede atribuirse a que cierta cantidad de Al puede injertarse por el esfuerzo mecánico que se genera durante el procesamiento de las muestras a elevadas temperaturas. Dichas condiciones pueden promover la ruptura de cadenas del polímero y generar radicales libres donde es factible el injerto del Al en la cadena polimérica.

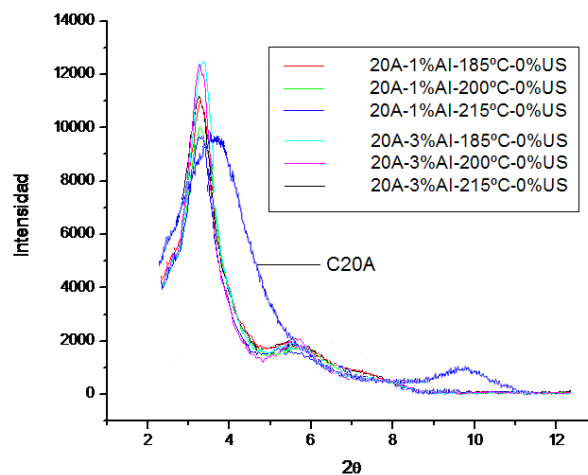


Figura 6.4 Difractograma de la arcilla C20A y nanocompuestos al 1% y 3% de Al a diferentes temperaturas sin aplicar US (0% de US)

En la Figura 6.5 se presentan los difractogramas obtenidos para los mismos nanocompuestos pero con la arcilla I28E donde se aprecia que con esta arcilla se alcanza un corrimiento ligeramente mayor en algunos compuestos principalmente en aquellos elaborados a las mayores temperaturas.

Si bien casi todos los compuestos presentaron corrimientos hacia ángulos menores, la intensidad del pico de difracción fue menor para aquellos elaborados a mayores temperaturas lo cual aunque sea el mismo ángulo de difracción, indica que estos compuestos si bien presentaron tactoides, éstos tendrán una menor definición es decir tactoides mas separados en sus galerías de arcilla con tendencia a ser exfoliados o intercalados.

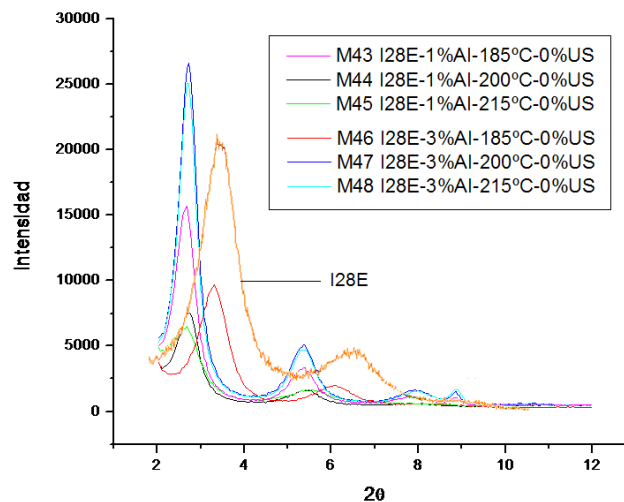


Figura 6.5 Difractograma de la arcilla I28E y nanocompuestos al 1% y 3% de Al a diferentes temperaturas sin aplicar US (0% de US)

La Figura 6.6 presenta los difractogramas para las muestras preparadas con 1 wt% de Al a diferentes temperaturas y potencias de ultrasonido. Se aprecia que todas las muestras presenta corrimiento hacia ángulos menores indicativa de cierto grado de dispersión e intercalación de la arcilla. Se aprecia que las potencias intermedias de 45 a 60% de US y a temperaturas mayores cercanas a 215°C presentan además del corrimiento hacia ángulos menores una notable disminución en la intensidad del pico.

Esto puede ser atribuido a que a mayores temperaturas se disminuye considerablemente la viscosidad de la matriz polimérica lo cual permite una mayor difusión del US a través del medio del fundido y permitiendo con esto una mayor incidencia del US en la ruptura de cadenas y el injerto del grupo funcional, lo cual está ampliamente reportado [77].

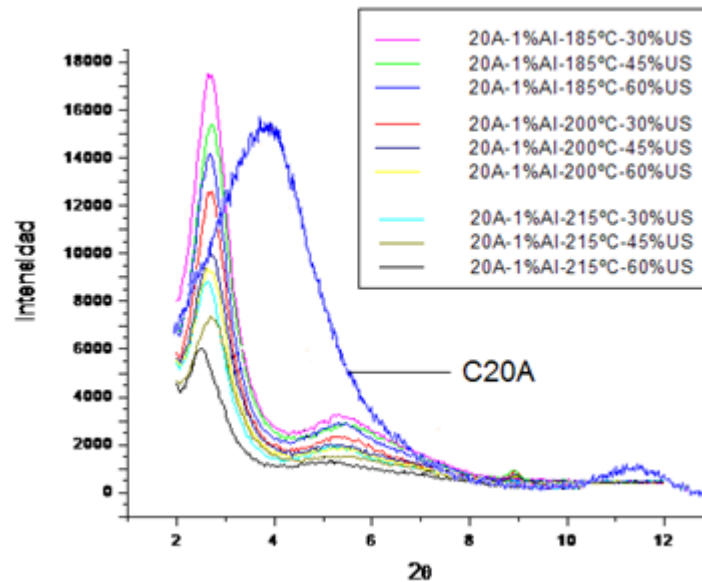


Figura 6.6 Difractograma de la arcilla C20A y nanocompuestos al 1% de Al a diferentes temperaturas y potencias de US

La Figura 6.7 presentan estos mismo compuestos elaborados con la arcilla I28E con 1 wt% de Al a diferentes temperaturas y potencias de ultrasonido, donde también se observa un mayor corrimiento de la señal de la arcilla hacia ángulos bajos e incluso se observa para la muestra a 215°C a 60% de US, la tendencia del pico a desaparecer lo cual indica un mayor grado de exfoliación o intercalación del polímero en las galerías de la arcilla.

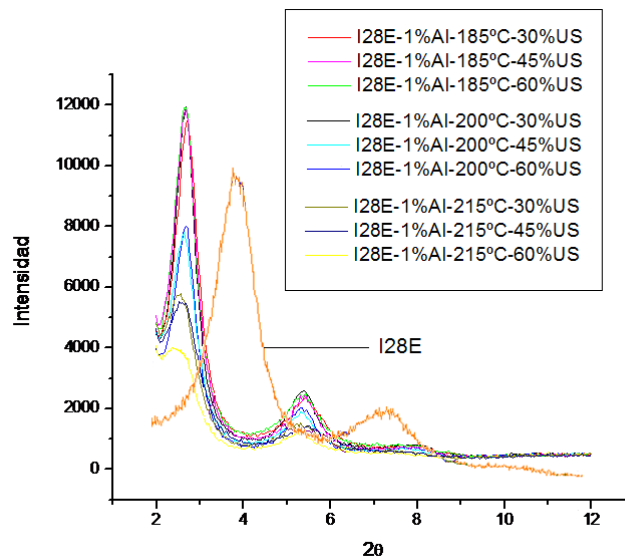


Figura 6.7 Difractograma de la arcilla I28E y nanocompuestos al 1% de Al a diferentes temperaturas y potencias de US

En la Figura 6.8 se presentan los difractogramas para las muestras preparadas con la arcilla C20A con 3 wt% de IA a diferentes temperaturas y potencias de ultrasonido. Uno esperaría que a mayor contenido de Al se presentarían mejores resultados en el grado de dispersión e intercalación, mas sin embargo se aprecia que a estos mayores contenidos de Al se presenta si bien un corrimiento a ángulos menores, al igual que para los contenidos menores de 1 wt% de Al, pero estos presentan mayores intensidades de los picos de difracción indicativo de que presenta un menor grado de dispersión e intercalación.

Esto tal vez lo podremos atribuir a que a mayores contenidos de Al el US ya no puede injertar mayor cantidad de Al llegando a alcanzar el nivel máximo de injerto en la resina. Por lo que el usar un contenido de 1% de Al permite alcanzar niveles de injerto suficientes para interactuar por un lado con la superficie de la arcilla órgano-modificada y permitir la penetración e intercalación del polímero a través de sus galerías.

Así, un exceso de Al, en vez de injertarse en la matriz polimérica y permitir las interacciones antes descritas, llega a saturar la superficie de la arcilla con interacciones entre ésta y el Al sin injertar dificultando con esto la penetración del polímero a través de las galerías de la arcilla lo que se refleja en intensidades mayores del pico de difracción indicativo de un mayor orden de las galerías y una menor posibilidad de intercalación.

Así mismo se observa en esta figura que las mejores intensidades fueron de intermedias a altas a las mayores temperaturas.

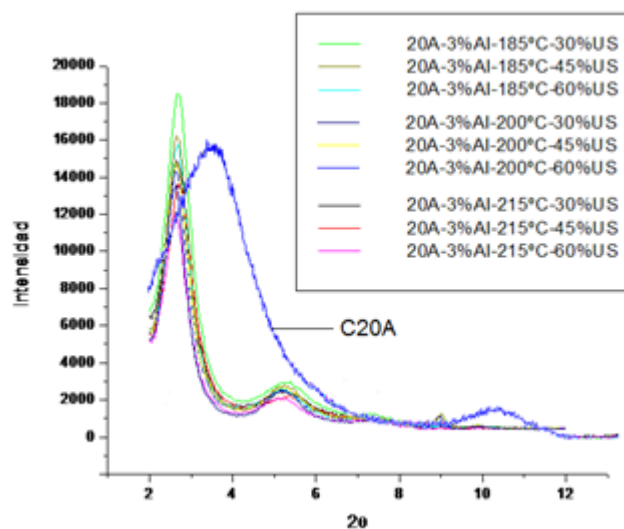


Figura 6.8 Difractograma de la arcilla C20A y nanocompuestos al 3% de Al a diferentes temperaturas y potencias de US

En la Figura 6.9 se presentan el difractograma obtenido para el sistema de nanocompuestos utilizando la nanoarcilla I28E con 3 wt% de Al a diferentes temperaturas y potencias de ultrasonido. En comparación con el sistema con arcilla C20A anteriormente discutido se puede apreciar en estas figuras un comportamiento muy similar al anteriormente discutido, pero se aprecia que con la arcilla I28E se corre el pico de difracción hacia ángulos de difracción ligeramente menores que los obtenidos para la arcilla C20A lo cual indica que con esta arcilla se obtiene un mejor grado de dispersión y exfoliación.

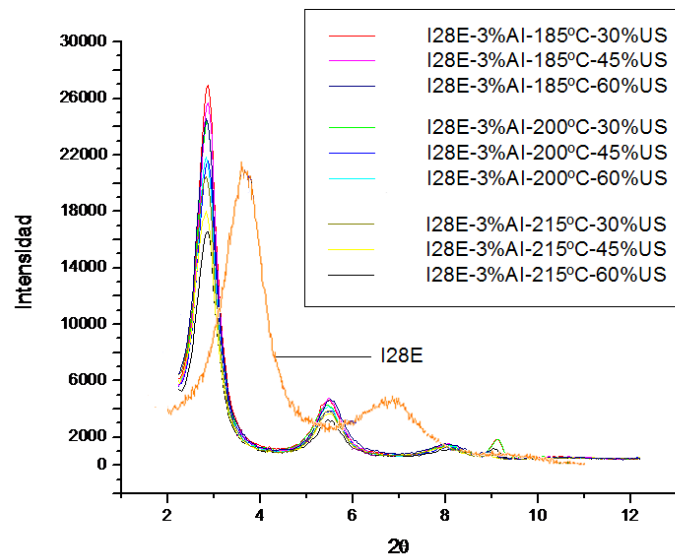


Figura 6.9 Diffractograma de la arcilla I28E y nanocompuestos al 3% de Al a diferentes temperaturas y potencias de US

Esta diferencia en el mejor desempeño de la arcilla I28E respecto a la arcilla C20A se puede atribuir, tanto a la homogeneidad de los espaciamientos intercapa, como a un menor impedimento estérico del surfactante de esta arcilla que dificultaría la penetración del polímero. Esto debido a que la arcilla I28E presenta en la estructura del surfactante modificador solo una cadena alifática de hidrocarburos (Tallow) lo que podría ofrecer menor impedimento estérico para la penetración de la cadena de polímero a través de sus galerías. Mientras que la arcilla C20A presenta dos cadenas largas alifáticas lo que ofrece una mayor dificultad estérica para la penetración del polímero lo cual se traduce en un menor espaciamiento entre capas de esta arcilla en comparación con la I28E.

Este efecto de la diferencia en la estructura del surfactante de ambas arcillas se explica por el hecho de que la arcilla C20A está conformada por dos metilos y dos cadenas largas de entre 16 y 18 carbonos mientras que la I28E tiene tres metilos y solamente una cadena larga de 18 carbonos, teniendo un mayor impedimento estérico la arcilla C20A causando una dificultad mayor para que el polímero penetre entre las galerías de la arcilla C20A.

Otro efecto es referente a la forma del pico d_{001} , el difractograma de la arcilla I28E muestra un pico más estrecho que el difractograma de la arcilla C20A, esto nos indica que en el caso de la arcilla C20A existen distintos ordenamientos y acomodos de los cristales, y la arcilla I28E tiene una mayor homogeneidad en los cristales haciendo la penetración del polímero entre las galerías de la arcilla I28E más homogénea y fácil. Lo anterior concuerda con el hecho de que los materiales compuestos elaborados con I28E son los que presentaron un mayor espaciamiento interlaminar. Resultados similares han sido reportados por otros autores para sistemas nanocompuestos a base de otros polímeros ^[78,79].

En la Tabla 6.2 se presenta un resumen de los ángulos y espaciamientos obtenidos para los nanocompuestos que mostraron un mayor desplazamiento hacia ángulos menores 2θ , indicando así una distancia interlaminar (d_{001}) más grande según la Ley de Bragg. Con lo cual se reafirma lo anteriormente discutido de que los compuestos elaborados con la arcilla I28E a temperaturas de 215°C y altas potencias de US (60%de US) fueron las que presentaron un mejor desempeño en cuanto al espaciamiento alcanzado en las galerías. Lo cual indica que estas condiciones de temperatura y potencia son adecuadas para alcanzar un buen grado de injerto del AI y permitir la penetración de este polímero funcionalizado para intercalarse en las galerías de este tipo de arcilla (I28E).

Tabla 6.2 Desplazamiento y ángulos de señales de los difractogramas.

Muestra	Espaciamento d_{001} , (nm)	Angulo 2θ , (°)
PE	-----	-----
C20A	2.44	3.6
I28E	2.51	3.5
C20A-1%Al-215°C-0%US	2.75	3.2
I28E-1%Al-215°C-0%US	3.14	2.8
C20A-1%Al-215°C-30%US	3.03	2.9
I28E-1%Al-215°C-30%US	3.14	2.8
C20A-1%Al-215°C-45%US	3.26	2.7
I28E-1%Al-215°C-45%US	3.26	2.7
C20A-1%Al-215°C-60%US	3.52	2.5
I28E-1%Al-215°C-60%US	4.00	2.2

Como es bien conocido, la técnica de DRX no es definitiva para esclarecer el grado de exfoliación de un nanocompuesto sino mas bien complementaria por lo que se requieren análisis de la morfología por microscopia electrónica de transmisión.

6.4 Análisis Morfológico por Microscopia Electrónica de Transmisión en Modulo de Barrido (STEM).

Se analizó la morfología por STEM de algunas nanocompuestos elaborados para comparar el grado de dispersión alcanzado, con la finalidad de relacionar y comparar algunas variables utilizadas como concentración de Al, tipo de arcilla de algunas muestras previamente evaluadas en DRX.

En la Figura 6.10 se muestran las micrografías para los nanocompuestos preparados con 3% de Al a 215°C y con potencia de 60% de ultrasonido para las muestras con 5 % de arcilla C20A e I28E. Se observa que para ambos tipos de arcilla se parecían demasiados tactoides y agregados de arcilla lo cual coincide con los resultados obtenidos de rayos X donde se aprecia que a este contenido de Al no se ha alcanzado una buena dispersión ni intercalación del polímero en las galerías, lo cual se explicó como ya se menciona debido al exceso de Al libre el cual al interactuar con la superficie de la arcilla puede saturar los sitios disponibles para que el polímero pueda penetrar e interactuar con esta arcilla y permitir su exfoliación. Se observa en la figura b de estas imágenes, que un acercamiento a estos tactoides permite apreciar cierto grado de separación en las laminillas el cual es más notable para la arcilla I28E que para la C20A.

En la Figura 6.11 se presenta las micrografías para las muestras similares de nanocompuestos pero ahora preparados con un contenido de 1 % de Al. Como se aprecia en esta figura existe un mejor grado de dispersión e intercalación al usar este contenido de Al en comparación con las imágenes obtenidas para el 3%. Se aprecia que se forma una menor cantidad de tactoides en estas muestras, apreciándose solo algunos aglomerados de arcilla principalmente para las muestras con C20A, mientras que para las muestras con I28E se aprecia un mucho mejor grado de dispersión e intercalación.

Estos resultados coinciden bien con los obtenidos para rayos X donde se obtuvo un mayor desplazamiento hacia ángulos bajos al usar la arcilla I28E y al usar contenidos bajos del 1% de Al. Este comportamiento ya se explicó y se atribuyó a la diferencia en la estructura del surfactante de ambas arcillas, que si bien presentan un espaciamiento inicial de galerías muy similar, la diferencia en las cadenas alifáticas de sus surfactantes contribuye a generar impedimentos estéricos para la libre penetración del polímero hacia sus galerías.

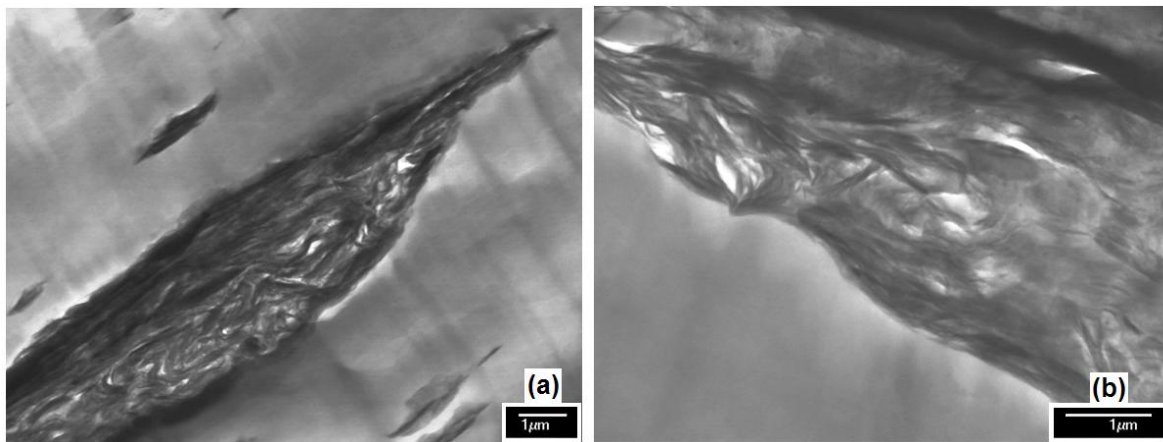


Figura 6.10 Micrografías por STEM para los nanocompuestos al 3% de Al, 60% US a 215°C con 5 % de (a) C20A y (b) I28E.

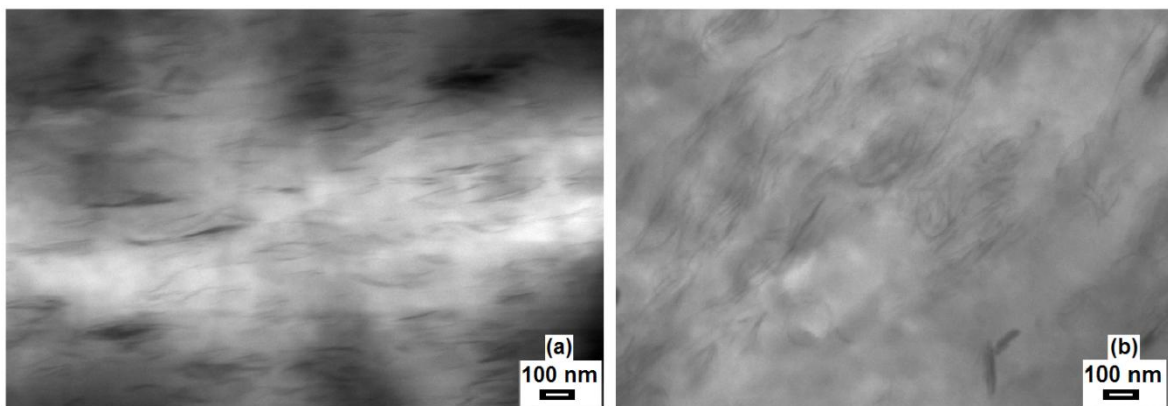


Figura 6.11 Micrografías por STEM para los nanocompuestos al 1% de Al , 60% US a 215°C con 5 % de (a) C20A y (b) I28E.

6.5 Reometría Capilar

Una vez preparados los materiales nanocompuestos se procedió a caracterizarlos en cuanto a sus propiedades de flujo mediante mediciones de Reometría Capilar, con el fin de conocer el efecto del tipo de nanoarcilla y potencia de US sobre las propiedades de flujo y la procesabilidad de los nanocompuestos. Ya que el entender las propiedades de flujo del fundido de estos nanocompuestos no solo nos permitirá conocer los fundamentos de su procesabilidad, si no que nos permitirá entender la relación entre su estructura y estas propiedades. La Figura 6.12 presenta la dependencia de la viscosidad con la velocidad de corte para algunos nanocompuestos preparados. Las velocidades de corte examinadas cubren el intervalo de corte experimentado en la mayoría de las técnicas de procesamiento de los polímeros. Se observa que todas las muestras presentan un comportamiento no-Newtoniano en casi todo el intervalo de velocidades. Todas las muestras seleccionadas presentan el efecto de una disminución continua de la viscosidad al incrementar la velocidad de corte (shear thinning), el cual es un comportamiento típico de la mayoría de los fundidos poliméricos debido al proceso de desenmarañamiento y del incremento en la distancia promedio de los extremos de las cadenas poliméricas originado por el incremento en el esfuerzo.

La Figura 6.12 presenta las curvas de flujo de viscosidad vs velocidad de corte para algunos nanocompuestos seleccionados de acuerdo a los resultados obtenidos en DRX donde se presentan los nanocompuestos al 1% de Al a 215°C con diferentes potencias de US para las dos tipos de nanoarcillas, en comparación con la muestra de PE virgen. Como se esperaba, todos los nanocompuestos con arcilla presentan viscosidades ligeramente mayores que las obtenidas para el PE de referencia, siendo solo las muestra preparadas a baja y medias potencias de ultrasonido, las que presentaron viscosidades muy similares entre ellas y ligeramente mayores a las del PE virgen.

Este ligero aumento en viscosidad para estas muestras pudiera estar asociado por un lado al contenido de arcilla y por el otro al efecto del US en la ruptura de las cadenas que como esta reportado inducen a una reticulación o entrecruzamiento del PE al asociarse los radicales libres de las cadenas para formar cadenas de mayor peso molecular. Se aprecia en esta figura que las muestras con potencia de US mayores (60%) prestan mayor viscosidad, lo cual está relacionado con un mayor injerto de Al a estas potencias y posiblemente también a un mayor grado de reticulación. Se aprecia también que comparando ambos tipos de arcilla a una misma potencia se obtuvieron mejores resultados al usar la arcilla I28E que con la C20A. Esto debido a como ya se discutió, a un mejor grado de interacción entre el polímero injertado con Al y la superficie de la arcilla al usar la I28E debido a su menor impedimento estérico en la cadena del surfactante. Estas mejores interacciones entre los grupos polares del Al injertado con los grupos del surfactante o de la superficie de las capas de arcilla, contribuyen a una disminución en la movilidad de las cadenas poliméricas haciendo el material más rígido y más difícil de fluir, y por ende provocando un incremento en la viscosidad. Resultados similares se encuentran reportados ^[80,81] por varios autores para otros sistemas de nanocompuestos.

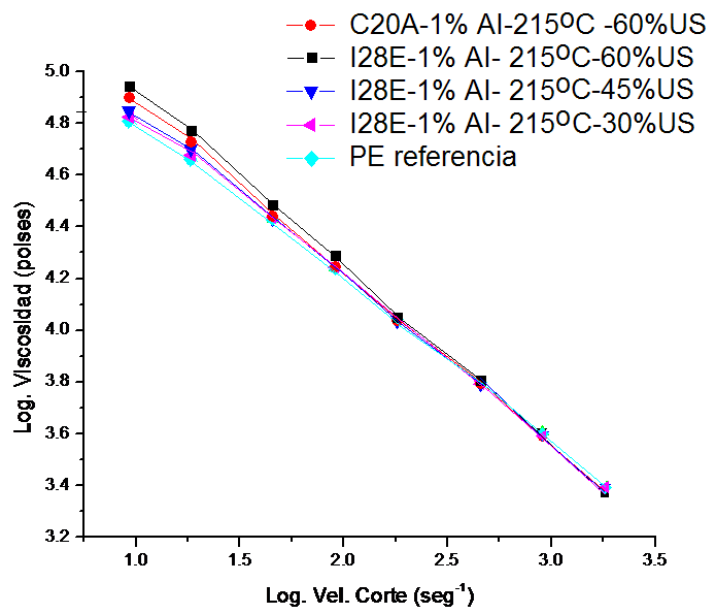


Figura 6.12 Gráfica de Viscosidad vs Velocidad de Corte para nanocompuestos con diferentes arcillas y potencias de US.

6.6 CARACTERIZACIÓN MECÁNICA.

En general, las propiedades mecánicas de los polímeros pueden ser mejoradas, al incorporar nanopartículas a la matriz polimérica siempre y cuando se encuentren uniformemente distribuidas y dispersas o intercaladas/exfoliadas para el caso de las arcillas.

Las propiedades mecánicas de módulo de flexión, resistencia tensil y elongación a la ruptura de las muestras, fueron determinadas para establecer el efecto de la energía ultrasónica, de la temperatura y la concentración del ácido itacónico, así como del tipo de arcilla en estas propiedades. Se conoce que las propiedades mecánicas de un compuesto nanoestructurado están directamente relacionadas con una dispersión y exfoliación o intercalación homogénea de la nanoarcilla en la matriz polimérica. Esto con el fin de alcanzar un adecuado reforzamiento mediante la distribución de esfuerzos y fallas resultantes en la aplicación de una fuerza o carga. Se ha reportado que las interacciones entre las nanoarcillas exfoliadas o intercaladas, presentan áreas interfaciales relativamente grandes, con la matriz polimérica conduciendo a mejores propiedades mecánicas. También se ha reportado que los compuestos convencionales polímero-rellenos con agregados micrométricos o tactoides también mejoran la rigidez, sin embargo hay un decremento de la resistencia tensil, la elongación y la tenacidad^[82-84].

6.6.1 MÓDULO DE FLEXIÓN

Las propiedades mecánicas de los nanocompuestos están determinadas por: microestructura, morfología y propiedades de la matriz polimérica, configuración estructural (geometría, forma y tamaño); concentración, distribución, dispersión y orientación de la nanopartículas; así como de la naturaleza de las interacciones entre las nanopartículas, el polímero y la interfase polímero–nanopartículas, en otras palabras entre cada uno de los componentes. Sergey^[85] ha reportado que las propiedades mecánicas se incrementan significativamente al aplicar US al los nanocompuestos.

Por el contrario Sarat^[86] ha reportado que al agregar nanocargas de entre 5 y 10% los nanocompuestos incrementaron significativamente su modulo pero esta propiedad disminuyen ligeramente al incrementar la amplitud del US.

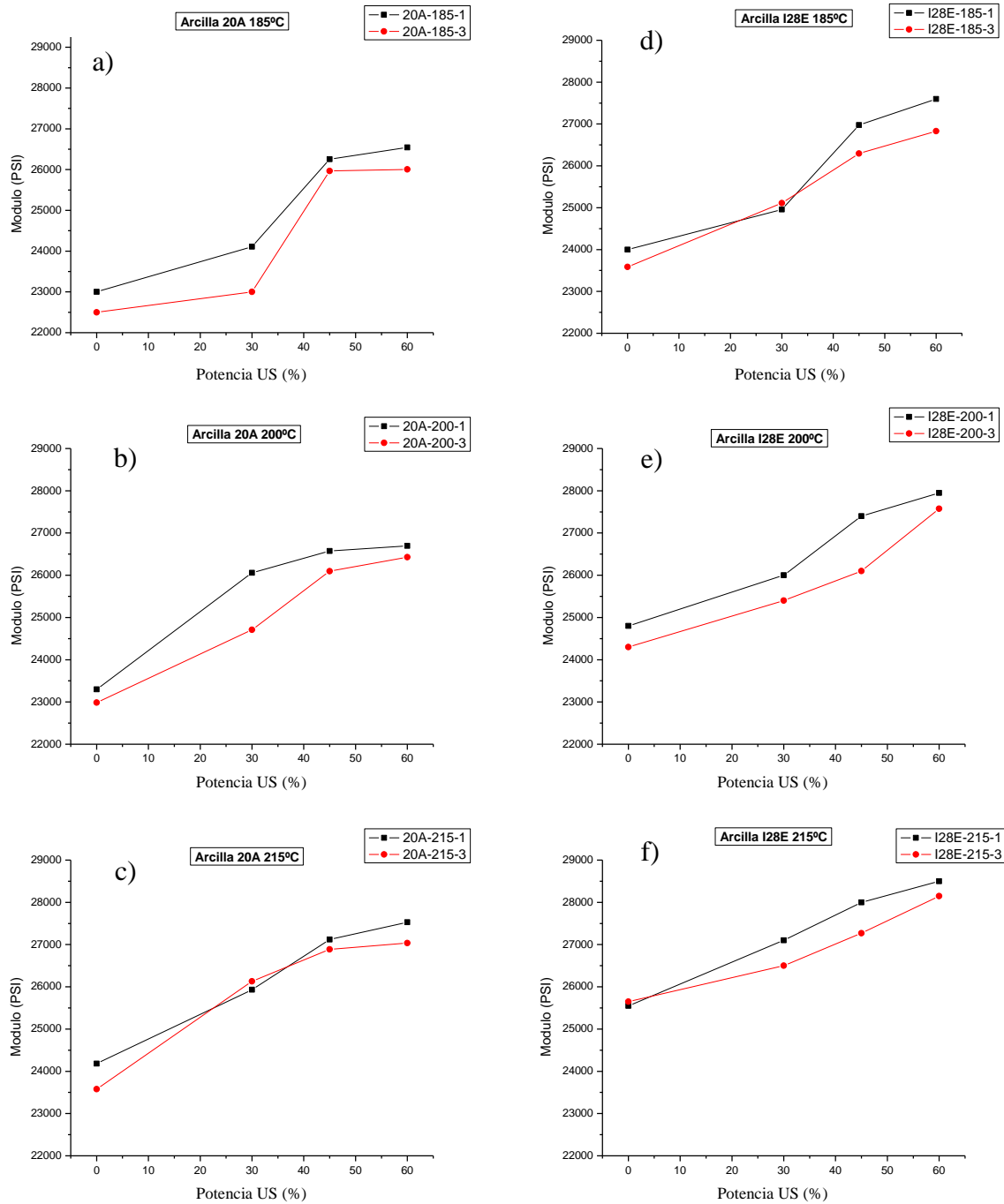


Figura 6.13 Gráficas del Módulo de Flexión vs. Potencia de US. Fig. (a), (b) y (c) Nanocompuestos de Arcilla C20A. Fig. (d), (e) y (f) Nanocompuestos de Arcilla I28E, a diferentes temperaturas.

Las Figuras 6.13(a), 6.13(b) y 6.13(c) muestran el comportamiento del modulo de flexión de los compuestos que contienen la arcilla C20A en función de la potencia de US a diferentes temperaturas de procesamiento, donde se puede observar una tendencia hacia el incremento del modulo con la potencia de US en todos los compuestos de este tipo de arcilla, el incremento del modulo es constante en todas las potencias de US en todos los comportamientos.

Las Figuras 6.13(d), 6.13(e) y 6.13(f) muestran el comportamiento del modulo de flexión de los compuestos que contienen la arcilla I28E en función de la potencia de ultrasonido a diferentes temperaturas de procesamiento, donde se puede observar como el incremento del modulo es evidente con la potencia de ultrasonido en todos los casos. El incremento del modulo es constante en todas las potencias de US.

El comportamiento del módulo de flexión de los nanocompuestos con la arcilla C20A e I28E en función de la potencia de US a diferentes temperaturas de procesamiento, donde se puede observar una tendencia hacia el incremento del modulo con la potencia de US en todos los compuestos como ya se mencionó anteriormente. Los materiales que presentaron los valores más elevados de modulo fueron los compuestos con un 1% de AI de la arcilla I28E seguidos de aquellos compuestos con el 3% de AI de la arcilla I28E en todas las temperaturas de procesamiento. Los compuestos de la arcilla C20A que presentaron los valores más altos fueron aquellos que contenían el 1% de AI seguidos de aquellos que contenían el 3% de AI en todas las temperaturas de procesamiento. El modulo más alto de los compuestos con arcilla I28E puede ser debido al tipo de surfactante (tratamiento superficial hidrofílico) que contiene las arcilla I28E, ya que este presenta un menor impedimento estérico y homogeneidad que podría facilitar la entrada del polímero a las galerías y de esta forma lograr una mayor exfoliación de mayor cantidad de arcilla presente sin alcanzar la saturación a la concentración utilizada.

También se pudo observar como los materiales con y sin tratamiento ultrasónico presentan un pequeño incremento en el módulo de elasticidad en función de la temperatura de procesamiento, esto puede ser debido a la disminución de la viscosidad del polímero, promoviendo una mayor dispersión de la arcilla en el polímero. Es notorio también que los compuestos con el 1% de Al presentan los valores de módulo mayores a aquellos que contienen el 3% de Al, indistintamente del tipo de arcilla. Aunque el grado de injerto sea mayor para el caso de los compuestos con 3% de Al, este comportamiento es debido a la mayor cantidad de Al libre sin reaccionar que existe en esos compuestos y que puede actuar como un lubricante y/o plastificante disminuyendo las propiedades. Estos resultados corroboran lo observado en DRX y STEM, donde se observó el mayor incremento en el espaciamiento interplanar y las imágenes de STEM mostraron intercalación y exfoliación para los dos nanocompuestos con la arcilla I28E con respecto a los compuestos que contienen la arcilla C20A. En la Tabla 6.3 se muestran los diferentes incrementos porcentuales de los compuestos con US con respecto a los materiales sin US.

Es fácil notar que los compuestos que contenían el 3% de Al mostraron los mayores porcentajes de incremento, este comportamiento es porque en los materiales sin US el grado de lubricación y plastificación por el Al es considerable, produciendo valores bajos de módulo y con el tratamiento ultrasónico logrando incrementar el módulo a valores por debajo pero cercanos a los obtenidos en aquellos compuestos con el 1% de Al. Por tal razón se observan dichos incrementos.

En general, se aprecia un incremento del módulo conforme se incrementa la potencia ultrasónica, indicativo de que una mayor potencia de US facilita la destrucción de agregados de la arcilla y la interpenetración del polímero dentro de la arcilla gracias al injerto del Al en el polímero, ya que se encuentra reportado que el módulo está en función de la relación de exfoliación, laminillas-agregados de arcilla y del espaciamiento entre capas^[87].

Tabla 6.3 Incrementos en por ciento de módulo para muestras a un 60% de US.	
Muestra	Porcentaje de máximo incremento, %
C20A(185)-1	15.4
C20A(185)-3	15.6
C20A(200)-1	14.6
C20A(200)-3	15.0
C20A (215)-1	13.9
C20A (215)-3	14.7
N-I28E(185)-1	15.0
N-I28E (185)-3	13.8
N-I28E(200)-1	12.7
N-I28E (200)-3	13.5
N-I28E (215)-1	11.5
N-I28E (215)-3	9.7

En las Figuras 6.14(a), 6.14(b) y 6.14(c) se muestran los comportamientos de los módulos de los compuestos que contienen la arcilla C20A en función de la temperatura de procesamiento a diferentes potencias de US. Se puede observar como el modulo presenta una tendencia al incremento con la temperatura, obteniéndose que al 30% de potencia de US [Figura 6.14(a)] presentan una mayor diferencia entre el compuesto con el 1% de Al con valores mayores de modulo y de 3% de Al con valores menores de modulo, esto debido a la mayor cantidad Al sin reaccionar que puede actuar como lubricante y/o plastificante de las cadenas del polietileno que a esta potencia de US el injerto es de menor grado. En los compuestos de la misma arcilla 20A se observar una menor diferencia del los módulos entre aquellos con el 1% y 3% de Al en función de la temperatura y la potencia de ultrasonido [Figura 6.14(b) y 6.14(c)] donde a estas potencias el injerto es mayor disminuyendo la cantidad de Al libre sin reaccionar.

Estos resultados están en concordancia con los resultados obtenidos en DRX y STEM para este tipo de arcilla por la falta de interacciones entre el polímero y la arcilla debido al tipo de surfactante que contiene, ocasionando una menor exfoliación de la arcilla ^[88]. Las Figuras 6.14(d), 6.14(e) y 6.14(f) muestran el comportamiento de los módulos de los compuestos que contienen la arcilla I28E en función de la temperatura de procesamiento a diferentes potencias de US. Estos compuestos presentan una tendencia al incremento en función de la temperatura con valores mayores a aquellos compuestos que contienen la arcilla 20A. La diferencia entre los compuestos con el 1% y 3% de AI con arcilla i28E es aproximadamente consistente. Estos resultados están en concordancia con los resultados obtenidos en DRX y STEM para este tipo de arcilla.

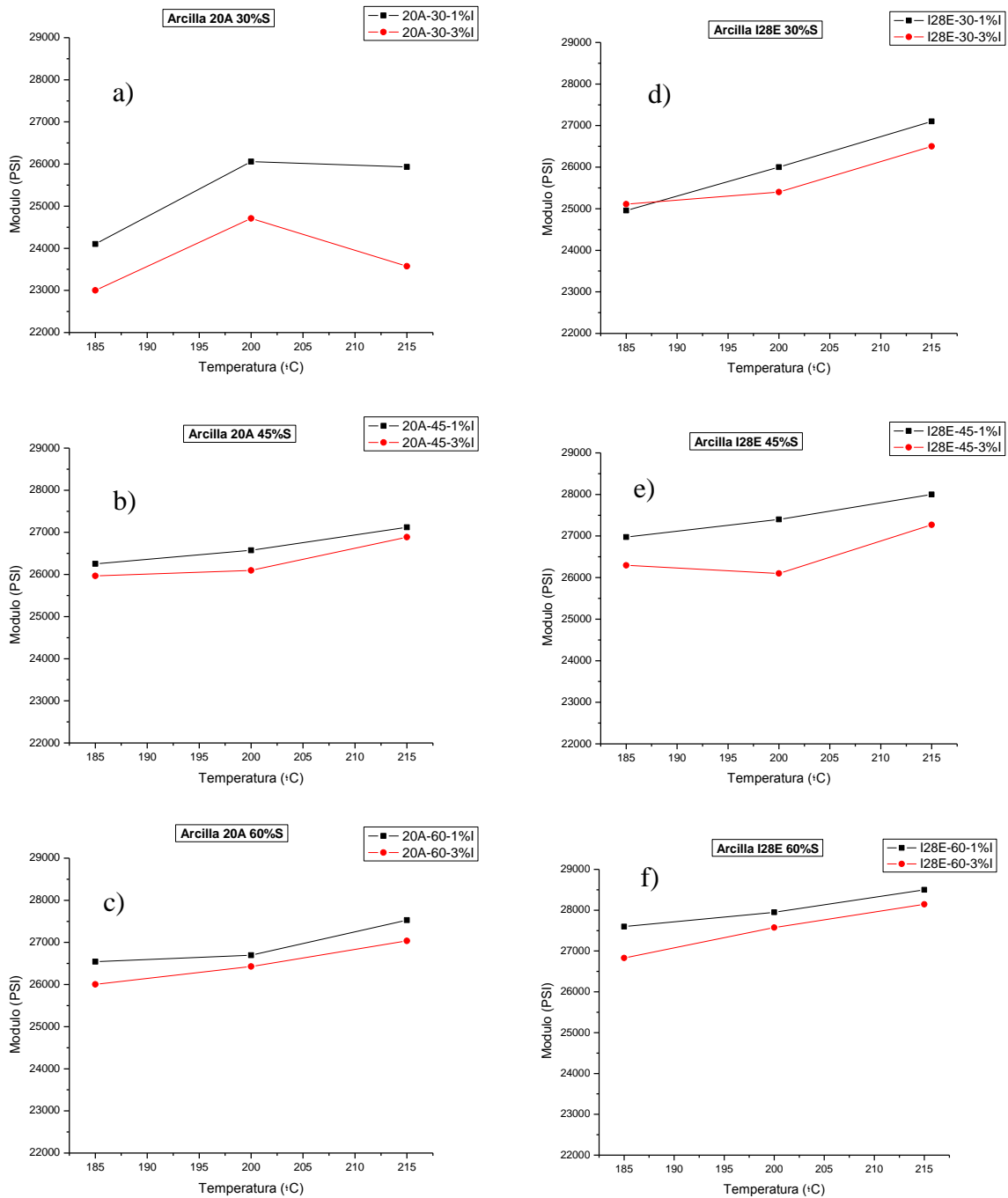


Figura 6.14 Gráficas del Modulo vs Temperatura. Fig. (a), (b) y (c) Nanocompuestos de Arcilla C20A. Fig. (d),(e) y (f) Nanocompuestos de Arcilla I28E.

6.6.2 ELONGACION

La elongación de los compuestos con la arcilla C20A se muestra en las Figuras 6.15(a), 6.15(b) y 6.15(c) donde se observa una disminución de esta propiedad en función de la potencia de US a diferentes temperaturas de procesamiento. En este caso los compuestos que contienen el 3% de Al presentaron valores mayores de elongación en comparación con aquellos que contienen el 1% de Al, debido a la mayor cantidad de Al sin reaccionar y que proporciona una mayor lubricación y/o plastificación al compuesto. La disminución de la elongación se produce debido al incremento de la rigidez o modulo de flexión del material por el incremento de la exfoliación y/o disminución del tamaño de los tactoides como los observados en STEM para este tipo de arcilla. Al igual que el modulo de flexión la elongación es una de las propiedades que se ve afectada significativamente, pero adversamente por el incremento de la dispersión de la arcilla, lo cual ocasiona una disminución en la deformabilidad del material al incrementar la dispersión de la arcilla. Esto debido a las fuertes interacciones creadas entre la arcilla y el polímero durante la sonificación de los compuestos. Este comportamiento nos indica la presencia de restricción de movimiento de las cadenas debido al incremento de las interacciones entre el polímero y la arcilla por el US.

Las Figuras 6.15(d), 6.15(e) y 6.15(f) muestran el comportamiento de la elongación de los compuestos que contienen la arcilla I28E en función de la potencia de US a diferentes temperaturas de procesamiento. Estos compuestos presentan una tendencia a la disminución de la elongación en función de la potencia de US con valores menores a aquellos compuestos que contienen la arcilla C20A. Esto se debe al tipo de surfactante que contiene la arcilla I28E, el cual ocasiona una mayor distancia interfacial facilitando la entrada de las cadenas del polímero y produciendo un mayor grado de exfoliación y por lo tanto, una menor capacidad de movilidad de las cadenas debido a las interacciones creadas entre arcilla y polímero por la acción del US.

En los compuestos de la arcilla I28E también presentan un comportamiento similar al los compuestos de la arcilla C20A donde los compuestos con el 3% de Al muestran una mayor elongación en comparación con aquellos con el 1% de Al en función de la potencia de US.

En general la disminución de la elongación o deformabilidad de los compuestos que se observa está en función del US debido a incrementos de las interacciones físicas (área de contacto) y/o químicas (Al injertado y el surfactante de la arcilla). También, por otro lado, la disminución en los valores de elongación puede ser atribuida a la retrodegradación (o recristalización), durante la extrusión o bien a la presencia de agregados, ya que estos permiten la generación de puntos concentradores de falla que disminuyen notablemente la deformación del compuesto así como los de resistencia mecánica en general, de acuerdo a los estudios reportados de Dean ^[89].

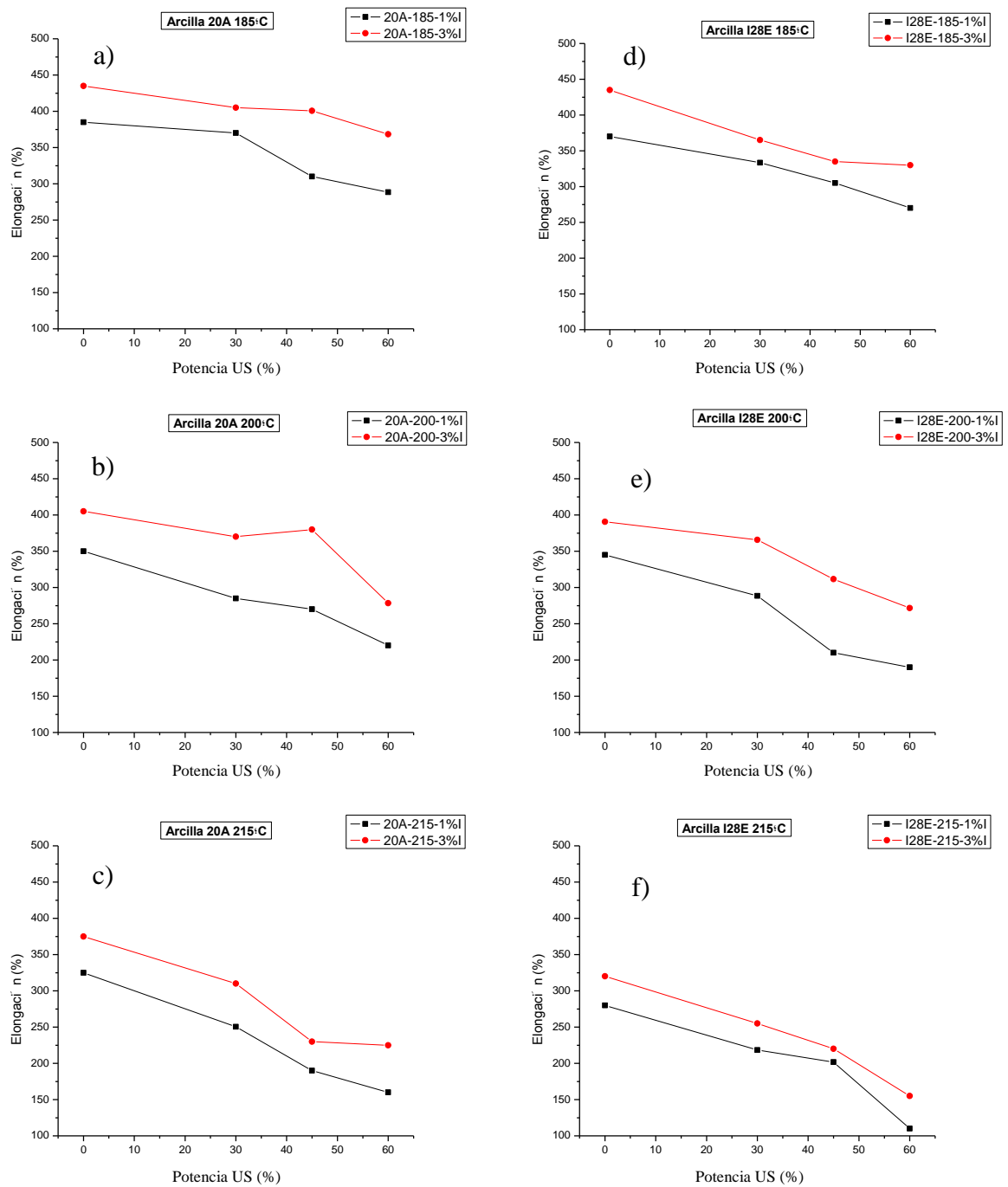


Figura 6.15 Gráficas de Elongación vs. Potencia de US. Fig. (a), (b) y (c) Nanocompuestos de Arcilla C20A. Fig. (d), (e) y (f) Nanocompuestos de Arcilla I28E

El comportamiento de la elongación en función de la temperatura de procesamiento de los compuestos con la arcilla C20A se muestra en las Figuras 6.16(a), 6.16(b) y 6.16(c) donde la disminución de esta propiedad es notable. La mayor disminución para los compuestos de esta arcilla se logró a la temperatura de procesamiento de 215°C, evidenciando que la acción de la temperatura ayuda a incrementar la dispersión de la arcilla en la matriz de polietileno por la acción del ultrasonido y al grado de injerto de Al alcanzado. Esto debido a que la viscosidad del polímero disminuye con la temperatura facilitando la destrucción de aglomerados de arcilla y el injerto de Al en el polímero. Las Figuras 6.16(d), 6.16(e) y 6.16(f) muestran el comportamiento de los compuestos de la arcilla I28E en la elongación en función de la temperatura de procesamiento, donde la disminución de esta propiedad es evidente sobre todo a los 215°C como en el caso de la arcilla C20A. Los valores de la elongación de los compuestos con la arcilla I28E son menores a aquellos que contienen la arcilla C20A, esto gracias a la mayor exfoliación y dispersión de la arcilla I28E en la matriz de polietileno, estos resultados concuerdan con los resultados obtenidos en DRX y STEM para este tipo de arcilla.

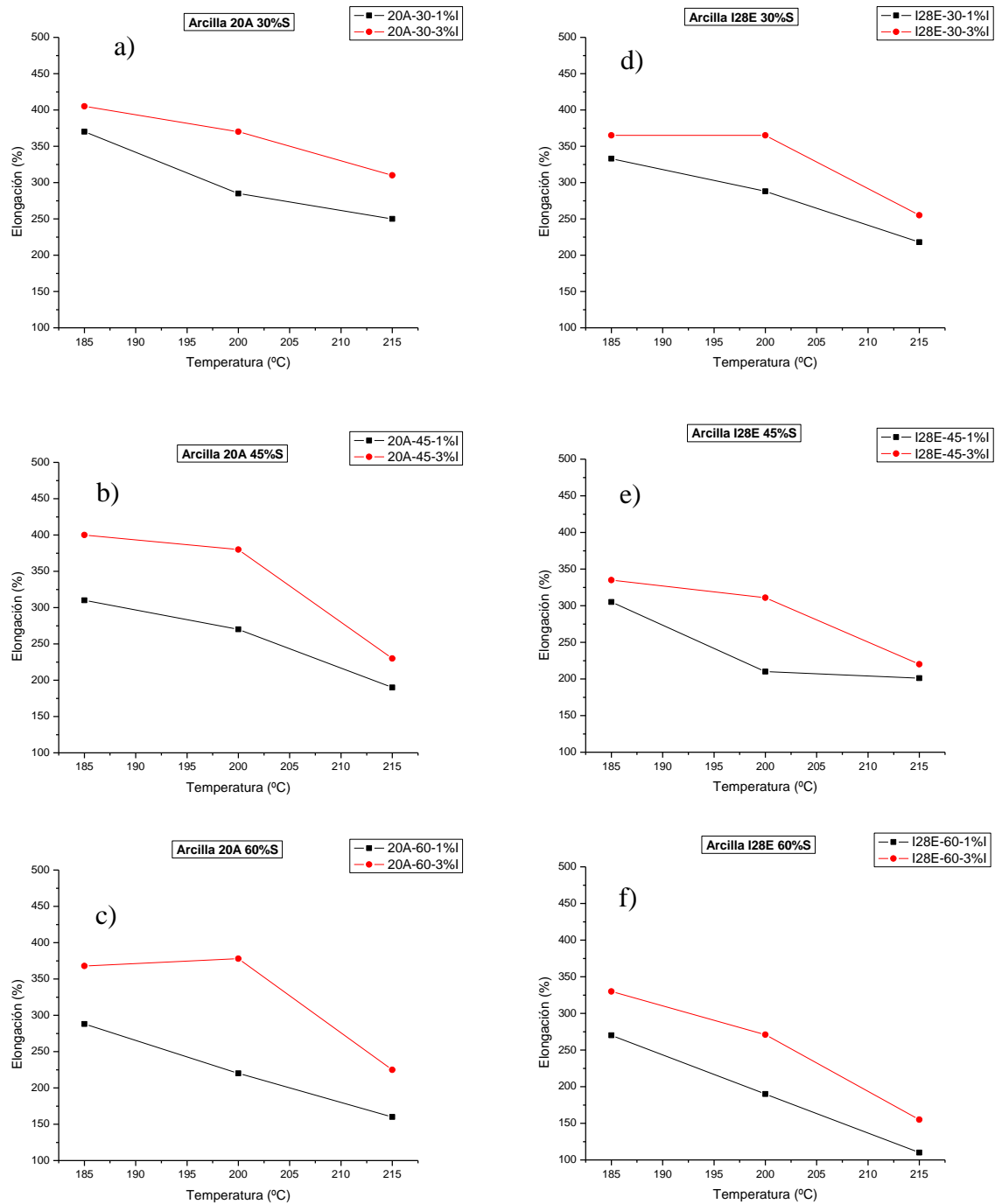


Figura 6.16 Gráficas de Elongación vs Temperatura de procesamiento. Fig. (a), (b) y (c) Nanocompuestos de Arcilla C20A. Fig. (d), (e) y (f) Nanocompuestos de Arcilla I28E.

6.6.3 TENSION

El comportamiento de la resistencia a la tensión de los nanocompuestos en función de la potencia de US se muestra en las Figura 6.17. La resistencia a la tensión como puede observarse no presenta grandes cambios en los nanocompuestos de cada arcilla utilizadas en este estudio, lo que se puede considerar un comportamiento más o menos constante de esta propiedad. Las Figuras 6.17(a), 6.17(b) y 6.17(c) muestran el comportamiento de los compuestos con la arcilla C20A donde se observa que los valores de los compuestos procesados a 185°C presentan una mayor diferencia entre el de 1% de Al que muestra valores mayores y el 3% de Al con valores menores; este comportamiento puede ser debido a que en esta temperatura la cantidad de Al sin reaccionar es mayor en cada caso pero aun mucho mayor en el del 3 %, ocasionando una disminución en la tensión. A más altas temperaturas (200°C, 215°C) los materiales del 1% y 3% de Al presentan una resistencia a la tensión muy semejante y constante sin presentar tendencias claras de aumento o disminución, esto debido al incremento de la interacción entre el polímero y la arcilla al incrementar el grado de injerto por la acción del ultrasonido y la temperatura. Las Figuras 6.17(d), 6.17(e) y 6.17(f) muestran el comportamiento de los compuestos que contienen la arcilla I28E, los cuales presentan un comportamiento muy similar a los compuestos que contienen la arcilla 20A tanto a baja temperatura de procesamiento (185°C) como a altas (200°C, 215°C). Estos compuestos presentan además valores un tanto mayores con respecto a los compuestos de la arcilla C20A, esto puede ser debido al mayor espaciamiento interlaminar observado en DRX y la menor concentración de aglomerado observados en el STEM para la arcilla I28E. En general se puede decir que la potencia del US no presenta efecto significativo en la resistencia a la tensión, con lo cual también muestra que no existe un grado de entrecruzamiento importante, ya que ésta propiedad, además del modulo y resistencia a la tensión, son las que se verían aumentadas al aumentar el grado de entrecruzamiento.

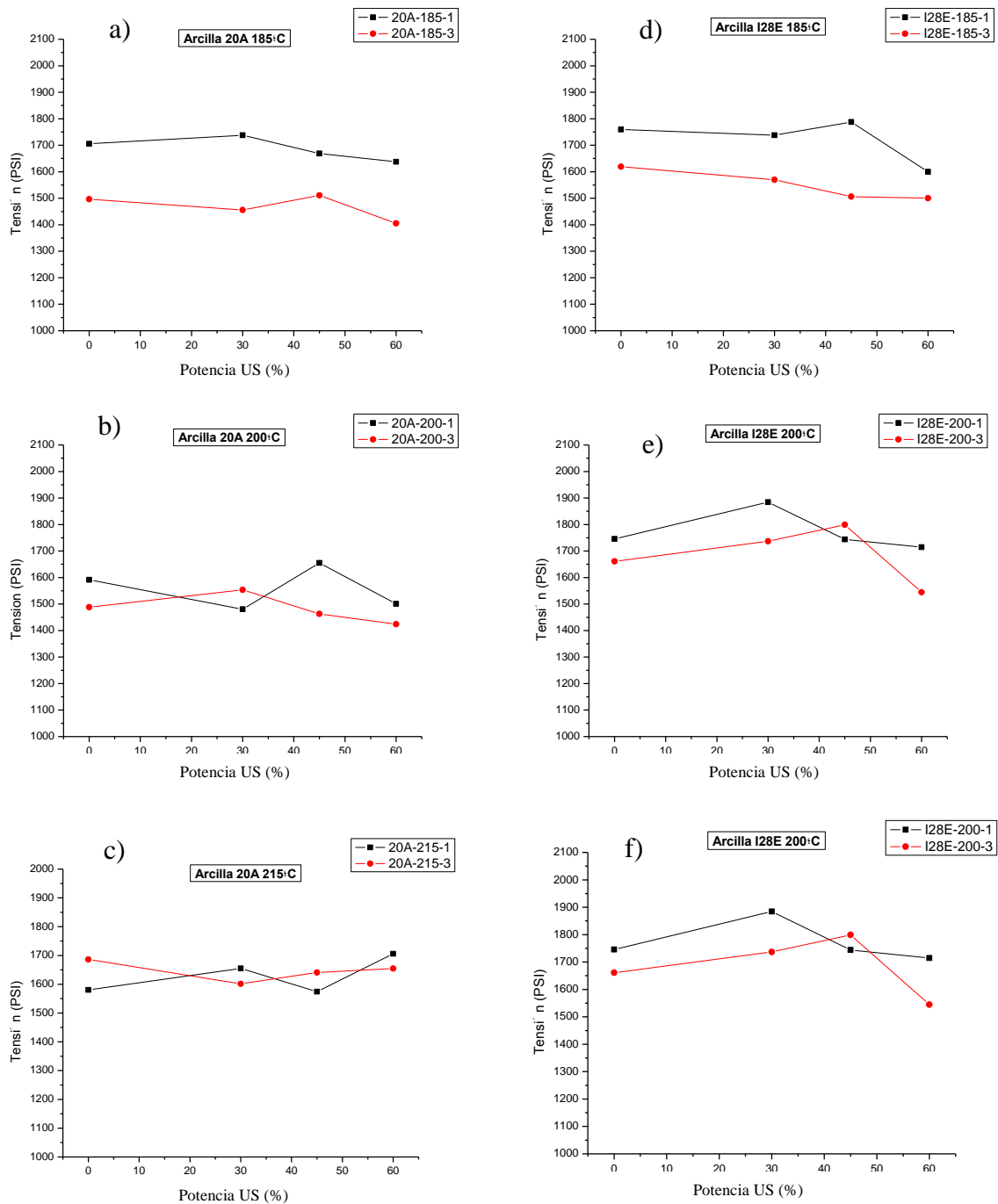


Figura 6.17 Gráficas de Tensión vs Intensidad de US. Fig. (a), (b) y (c) Nanocompuestos de Arcilla C20A. Fig. (d), (e) y (f) Nanocompuestos de Arcilla I28E.

Una exfoliación total mejoraría las propiedades de tensión, lo contrario sucede si hay agregados o material simplemente intercalado como en los materiales observados en este estudio. Los cambios observados en propiedades físicas y mecánicas entre el polietileno y los sistemas con arcillas preparados se pueden explicar en función de las interacciones existentes entre el polímero y la carga, ya que si son fuertes se mejoran y si son débiles las propiedades mecánicas bajan ^[90]. Así se pueden mejorar los valores del módulo de los materiales compuestos de PE-arcilla y las propiedades de tensión decrecer ^[91] puesto que el modulo tiende a relacionarse con las propiedades intrínsecas de los componentes en lugar de la dispersión y las interacciones de la interfase, existen incrementos significativos en el modulo de los nanocompuestos que contiene tactoides sacrificando, como ya se mencionó la resistencia a la tensión y a la elongación ^[89] lo que indica un incremento en la fragilidad del material y escasez de fuerzas de atracción fuertes en la interface.

6.7 Análisis Termogravimétrico (TGA).

En la Figura 6.18 se presenta la pérdida en peso de material en función de la temperatura aplicada, así como el efecto en la estabilidad térmica de los nanocompuestos preparados con las dos diferentes tipos de nanoarcillas y a diferentes potencias de US. Se observa en esta figura que el PE puro presenta una menor estabilidad térmica en comparación con los compuestos con 5% de ambos tipos de arcilla (C20A y I28E) a las diferentes potencias de US. Las muestras preparadas a 60% de US presentan una ligera mayor estabilidad térmica en comparación con las preparadas a 30 y 45%. Lo anterior se pudiera atribuir como ya se menciona, al mayor efecto de la potencia de US en injertar el Al hacia la cadena polimérica. En cuanto al efecto del tipo de arcilla se observaron resultados muy parecidos a los obtenidos en rayos-X y STEM donde se aprecia que la arcilla I28E presenta una ligera mayor estabilidad térmica con respecto a su similar preparada con C20A.

Esto como ya se explicó se atribuyo al efecto que imparte el tipo de surfactante de ambas arcillas ya que, aunque presentan un espaciamiento entre galería inicial muy similar, la I28E presenta un surfactante con solo una cadena alifática a diferencia de la C20A, la cual presenta dos cadenas de hidrocarburos, lo cual le imparte cierto impedimento estérico para que el polímero penetre hacia las galerías e interactúe con la superficie de la arcilla. Ya que como se encuentra reportado un mayor gado de intercalación o exfoliación presentará una mayor estabilidad térmica atribuida a la mayor barrera que presentan las galerías exfoliadas o separadas de las nanoarcillas hacia la difusión de gases como oxigeno para la combustión así como los gases producidos durante su combustión [92].

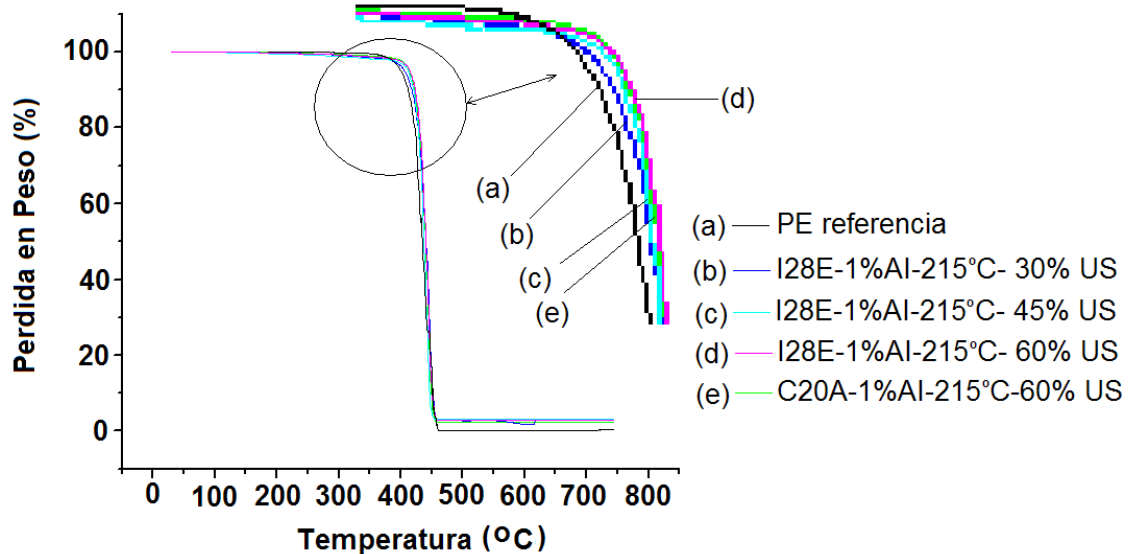


Figura 6.18 Grafica de estabilidad térmica de nanocompuestos con Arcilla N-I28E y C20A

7. Conclusiones

Se logró obtener materiales nanocompuestos a base de PE-nanoarcillas funcionalizando in situ el PE con ácido itacónico y a su vez dispersando la nanoarcilla mediante el uso de vibraciones de ultrasonido con un aceptable grado de injerto y buena dispersión e intercalación de la arcilla en el polímero así como aceptable desempeño fisicomecánico.

Se obtuvo evidencia del injerto de ácido itacónico (AI) en PE por espectroscopia FTIR comprobándose que el mayor porcentaje de injerto alcanzado fue con el 1% de AI utilizando las mayores potencias de US (462 w) y a mayor temperatura de procesamiento (215°C).

Los nanocompuestos con arcilla I28E en general presentaron un mejor desempeño lo cual se atribuyo a la diferencia en la estructura química del surfactante ya que la arcilla I28E tiene un surfactante con una sola cadena larga (18 átomos de carbono) comparada con la C20A la cual presenta 2 cadenas largas y por tanto un mayor impedimento estérico para que el polímero pudiera penetrar e intercalar entre las galerías de la arcilla.

Las condiciones de 462 w de potencia de US a 215°C para los compuestos elaborados con arcilla I28E al 1% de AI, fueron las que favorecieron el grado de intercalación-exfoliación reflejado en una mayor dispersión, incremento en viscosidad y en propiedades mecánicas al igual que en una ligera menor degradación térmica.

8. Trabajo a futuro

- ✓ Determinación de pesos moleculares.
- ✓ Determinación del ácido itacónico libre.
- ✓ Determinación del grado de asociación de grupos OH^- .

9. Bibliografía

- [1] Vasile Cornelia, Pascu Mihaela, Practical Guide to Polyethylene
- [2] Enciclopedia del Plastico 2000, IMPI, Tomo I
- [3] Enciclopedia del Plástico 2000, IMPI, Tomo III
- [4] Andrew J. Peacock . Handbook of Polyethylene Structures, Properties and Applications
- [5] Río C., Acosta J. L., Rev. Plast. Mod., 412, 575 (1980)
- [6] Kawasumi M. Hasegawa N., Kato M., et al., Macromolecules, 30, 6333 (1997)
- [7] Yang Hong-mei, Song Yi-hu, Xu Bo and Zheng Qiang. Chem. Res. Chinese U. 22(3),383-387 (2006)
- [8] Wang S. F., Hu Y., Qu Z. K., et al, Mater. Lett, 57, 2675 (2003)
- [9] Zhang J. G.; Wilkie C. A., Polym. Degrad. Stabil., 80,163 (2003)
- [10] Gopakumar T. G., Lee J. A., Kontopoulou M., et al, Polymer, 43, 5483 (2002)
- [11] Wang K. H., Choi M. H., Koo C. M., et al., Polymer, 42, 9819 (2001)
- [12] Wang K. H., Chung I. J., Jang M. C., et al., Macromolecules, 35, 5529 (2002)
- [13] Wang D., Wilkie C. A., Polym. Degrad. Stabil., 80,171 (2003)
- [14] Zanetti M., Bracco P., Costa L., Polym. Degrad. Stabil., 85, 657 (2004)
- [15] Zanetti M., Costa L., Polymer, 45, 4367 (2004)
- [16] Edwin Moncada, Raul Quijada, Ingo lieberwirth, Mehrdad Yazdani-Pedram. Macromol Chem Phys, 207, 1376-1386 (2006)
- [17] N. Hasegawa, M. Kawasumi, M. Kato, A. Usiki, A. Okada, J. Appl Polym. Sci., 67, 87, (1998)
- [18] K.N. Kim, H. Kim, J.W. Lee, Polym. Engin. Sci., 41, 1993, (2001)
- [19] C. Wan, Polymer.Test, 22(4), 453 (2003)
- [20] Coleman, J.; Khan, U.; Gun'ko, Y. K. Adv Mater, 18, 689 (2006)
- [21] Goettler, L. A.; Lee, K. Y.; Thakkari, H. Polym. Rev. 47, 291 (2007)
- [22] Eduard P. Moore Jr. Polypropylene Handbook. Ed. Hanser, Munich-Viena-New York, (1996)

-
- [23] Mehrota V., EP. Giannelis. *Mater Res Soc Symp Proc.* 171, 55 (1990)
- [24] Samir, M.; Alloin, F.; Dufresne, A. *Biomacromolecules.* 6, 612 (2005)
- [25] Sidney Levy and J. Harry Du Bois. *Plastics Product Design Engineering Handbook.* Ed. Littan Educational Publishing Inc. New York (1977)
- [26] Giannelis E.P., *Appl. Organomet. Chem.*, 12, 675, (1998)
- [27] Bharadwaj R.K., *Macromolecules*, 34, 1989, (2001)
- [28] Gilmar J.W., C.L. Jackson, A.B. Morgan, E. Manias, *Chem. Mater*, 12, 1866, (2000)
- [29] E. Manias R. Xu, , A.J. Snyder, J. Runt, *Macromolecules*, 34, 337, (2001)
- [30] Dumont M.-J., A. Reyna-Valencia, J.-P. Emond, M. Bousmina, *J. Appl. Polym Sci*, 103, 618 (2007).
- [31] Bourbigot S., M. LeBras, F. Dabrowski, J.W. Kashiwagi, *Fire Mater*, 24, 201,(2000)
- [32] Gilmar J.W., C.L. Jackson, A.B. Morgan, E. Manias, *Chem. Mater*, 12, 1866, (2000)
- [33] Fornes T. D., Yoon P. J., Keskkula H., et al., *Polymer*, 42, 9929 (2001)
- [34] Zanetti M., Camino G., Thomann R., et al., *Polymer*, 42, 4501 (2001)
- [35] Huang J. C., Zhu Z. K., Yin J., et al., *Polymer*, 42, 873 (2001)
- [36] Yano K., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 31(10) 2493 (1993)
- [37] Heinemann J., P. Reichert, R. Thomas, R. Mulhaupt, *Macromol. Rapid. Commun.* 20 423 1999)
- [38] Vaia R., A. Giannelis., *Chem. Mater.* 5(12) 1694 (1993)
- [39] Paulusse Jos M.J., Rint P. Sijbesma. *Jornal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 44, 5445-5453 (2006)
- [40] Yuntao Li, Guangshun Chen, Shaoyun Guo, *Journal of Macromolecular Science: Part B.* 45, 39-52 (2006)
- [41] Mason T., *Advances in Sonochemistry*, De. Jai Press Ltd., London, England (1990)
- [42] Gareth J. P., in *Advances in Sonochemistry*, Vol. 1, De. Jai Press Ltd., London, England, pp. 280-282 (1990)
- [43] Basedow A. M. and K. H. Ebert, *Adv. Polym. Sci., Phy. Chem.*, 22, 84 (1977)

- [44] Isayev A.I., C.M. Wong, and X. Zeng, "Effect of oscillations during extrusión on rheology and mechanical properties of polymers", *Adv. Polym. Technol.*, 10(1), 31-45 (1990)
- [45] Basedow A.M. and K. H.Ebert. Ultrasonic degradation of polymers in solution. *Adv. Polym. Sci.*, 22, 83-148 (1997)
- [46] Xia H. Wang Q. *J. Appl. Polym. Sci.*, 87, 1811-1817 (2003)
- [47] Isayev, A.I.; Hong, C.K.; Kim, K. J. C. *Rubber Chemistry and Technology*, 76(4), 923-947 (2003)
- [48] Xantos, M., Ed.; *Reactive Extrusion: Principles and Practice*; Hanser Publishers: Munich, (1992)
- [49] Rosales, C., Perera, R., Ichazo, M., Gonzalez, J., Rojas, H., Sanchez, A., Diaz Barrios, A., *Journal of Applied Polymer Science*, 70,161-176 (1998).
- [50] Parent, J.S., Cirtwill, S., Penciu, A., Whitney, R.A., Jackson, P. *Polymer*, 44,953-961 (2003)
- [51] Gonzalez de los Santos, E. A.; Lozano González, M. J.; Gozález, M. C. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 68, 45-52 (1998)
- [52] Heinen, W., Rosenmöller, C.H., Wenzel, C.B., de Groot, H.J.M., Lugtenburg, J., van Duin, M. ¹³CNMR *Macromolecules*, 29,1151 (1996)
- [53] Machado, A.V., Covas, J.A., van Duin, M. *Polymer*, 42,3649-3655 (2001)
- [54] Rosales, C., Márquez, L., Perera, R., Rojas, H. *European Polymer Journal*, 39,1899-1915 (2003)
- [55] Machado, A.V., van Duin, M., Covas, J.A. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 38,3919-3932 (2000)
- [56] Nield, S.A., Budman, H.M., Tzoganakis, C. *Control Engineering Practice*, 8, 911-920 (2000)
- [57] Machado, A.V., Covas, J.A., van Duin, M. *Advance in Polymer Technology*, 23, 196-210 (2004)

-
- [58] Razavi Aghjeh, M.K., Nazockdast, H., Assempour, H. *Journal of Applied Polymer Science*, 99,141-149 (2006)
- [59] Bin Cao, Xiuqing Ma, Hui Fang, Xinhui Zhou, Influence of Screw Elements on the Processing of Preparing LDPE-g-MAH by Reactive Extrusion, ANTEC (2007)
- [60] Yuncan Zhang, Jinyao Chen, Huilin Li, *Polymer Bulletin* 59,427-438 (2007)
- [61] Yazdani- Pedram M., H. Vega, R. Quijada, *Macromol. Chem. Phys.* 199, 2495, (1998)
- [62] Yazdani-Pedram M., H. Vega, R. Quijada, *Polymer*, 42(10), 4751, (2001)
- [63] Pesetskii, S. S.; Jurkowski, B.; Krivoguz, Y. M.; Urbanowicz, R. *J Appl Polym Sci.* 65, 1493 (1997)
- [64] Jurkowski, B.; Pesetskii, S. S.; Olkhov, Y. A.; Krivoguz, Y. M.; Kelar, K. *J Appl Polym Sci.* 71, 1771 (1998)
- [65] Pesetskii, S. S.; Krivoguz, Y. M.; Yuvchenko, A.P. *J Prikladnoy Khimii*, 71, 1364 (1998)
- [66] Pesetskii, S. S.; Jurkowski, B.; Krivoguz, Y. M.; Kelar, K. *J Appl Polym Sci.* 42, 469 (2001)
- [67] Pesetskii, S. S.; Jurkowski, B.; Krivoguz, Y. M.; Olkhov, Y. A. *J Appl Polym Sci.* 81, 3439 (2001)
- [68] Yazdani-Pedram, M.; Vega, H. *Macromol. Rapid Commun* 17, 577 (1996)
- [69] Krivoguz, Y. M.; Pesetskii, S. S.; Jurkowski, B., *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 89, 828-836 (2003)
- [70] Krivoguz, Y. M.; Pesetskii, S. S.; Jurkowski, B.; Tomczyk, T.; *Journal of Applied Polymer Science*, Vol 102, 1746-1754 (2006)
- [71] Pesetskii, S. S.; Jurkowski, B.; Krivoguz, Y. M.; Tomczyk, T.; Makarenko, O. A. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 102, 5095-5104 (2006)
- [72] Shah R.K., Hunter D.L., Paul D.R. *Polymer* 46, p. 2646 (2005)
- [73] Sinha Ray S., M. Okamoto *Prog. Polym. Sci.* (2003)
- [74] Vaia RA. Giannelis EP, *Macromolecules*, 30, p. 8000, 171 (1997)
- [75] Weixia Zhong, Xiuying Qiao, Kang Sun, Guoding Zhang, Xiaodong Chen, *Journal of Applied Polymer Science*, 2558-2564, 172 (2006)

-
- [76] Vaia, R. A., Jandt, K. D., Kramer, E. J. y Giannelis, E. P. *Macromolecules*. 28, 8080-8085 (1995)
- [77] Zang Yun-Can, *Polym Materials Sci and Eng* , 18, pp159-164 (2002)
- [78] Sánchez-Valdes S., J. Méndez-Nonell, F. J. Medellín-Rodríguez, E. Ramírez-Vargas, J. G. Martínez-Colunga, L. F. Ramos de Valle, M. Mondragón-Chaparro, M. L. López-Quintanilla and M. L. García-Salazar. *Polymer International* 59, 704-711 (2010)
- [79] Francesco Ciardelli, Serena Coiai, Elisa Passaglia, Andrea Pucci and Giacomo Ruggeri, *Polym. Int.* 57, 805–836 (2008)
- [80] Ray SS. Okamoto M. *Prog. Polym. Sci.* 28 (2003)
- [81] Jamal A, Khanbabaie G, Khoshniya A R, *J of Macromolecular Sci part B Physics*. 46, 305, (2007)
- [82] Schmidt G. Nakatani A.I. Butler PD, *Macromolecules*. 33, 7219 (2000)
- [83] LeBaron, PC, Wang, Z., and Pinnavaia, TJ, *Appl. Clay Sci.*. 15, 11 (1999)
- [84] Giannelis, EP, *Adv. Mater.*. 8, 29 (1996)
- [85] Gilman JW, *Appl. Clay Sci.*. 15, 31 (1999)
- [86] Sarat K. Swain, Avraam I. Isayev, *Polymer* 48 281-289(2007)
- [87] Xiumin Tan, Yongshen Xu, Guangwei Jia, Jun Qian, *Macromolecular Reaction Eng.* 1, 185-190 (2007)
- [88] Xiumin Tan, Yongshen Xu, Guangwei Jia, Jun Qian, *Macromolecular Reaction Eng.* 1, 185-190 (2007)
- [89] Katherine Dean, Long Yu, Dong Yang Wu. *Composites Science and Technology*, 413-421 (2007)
- [90] Tunjano V., F. Salcedo, I. C. Jiménez, J. A. Medina, O. A. Alvarez, E. Prieto, *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*. 1, 29-36 (2009)
- [91] Lin C. W., *J. Material Science Letters*. 12, 612-614 (1993)
- [92] Zeng Q. H., A. B. Yu, G. Q. (Max) Lu, and D. R. Paul *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* Vol.5, 1574–1592 (2005)