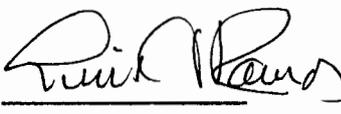


TESIS CON CARACTER ABIERTO

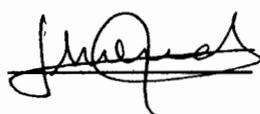
PROGRAMA: DOCTORADO EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

AUTOR: SOLEDAD DEL CARMEN LÓPEZ GARCÍA FIRMA 

TITULO: Efecto del Grado de Dispersión en la Cristalización y en las Propiedades Físicas y Mecánicas de Nanocompuestos de Polietileno de Alta Densidad y Nanoarcillas.

ASESORES: Dr. Luis Francisco Ramos de Valle FIRMA 

Dr. Juan Méndez Nonell

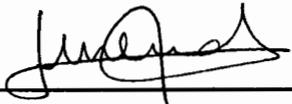
FIRMA 

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

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

Saltillo, Coahuila, a 12 de septiembre de 2011


Sello de la Institución


Dr. Juan Méndez Nonell
Director General del CIQA



Centro de Investigación en Química Aplicada

Tesis

“Efecto del Grado de Dispersión en la Cristalización y en las Propiedades Físicas y Mecánicas de Nanocompuestos de Polietileno de Alta Densidad (HDPE) y Nanoarcillas”

Presentada por:

Soledad del Carmen López García

Para obtener el grado de:

DOCTOR EN POLIMEROS

Asesores:

Dr. Luis Francisco Ramos de Valle

Dr. Juan Méndez Nonell

Septiembre 2011

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

TESIS

Efecto del Grado de Dispersión en la Cristalización y en las Propiedades Físicas y Mecánicas de Nanocompuestos de Polietileno de Alta Densidad y Nanoarcillas

Presentada por:

SOLEDAD DEL CARMEN LÓPEZ GARCÍA

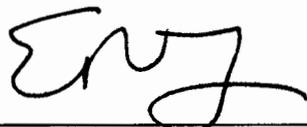
Para obtener el grado de:

Doctor en Tecnología de Polímeros

Asesorada por:

Dr. Luis Francisco Ramos de Valle
Dr. Juan Méndez Nonell

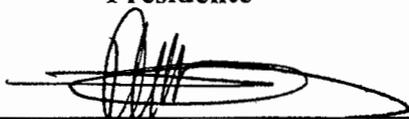
SINODALES



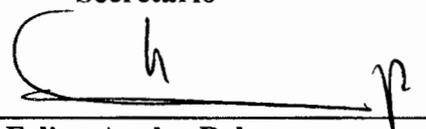
Dr. Eduardo Ramírez Vargas
Presidente



Dr. Oliverio S. Rodríguez Fernández
Secretario



Dr. Dámazo Navarro Rodríguez
1er. Vocal



Dr. Felipe Avalos Belmontes
2do. Vocal



Dr. José Carlos Ortiz Cisneros
3er. Vocal

DECLARACIÓN

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

Saltillo, Coahuila a 12 de septiembre de 2011



SOLEDAD DEL CARMEN LÓPEZ GARCÍA

Nombre y Firma

Agradecimientos

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada durante la realización de los estudios de doctorado.

Al CIQA y a su director, Dr. Juan Méndez Nonell por las facilidades otorgadas durante el desarrollo de ésta tesis.

Al Dr. Juan Méndez Nonell y Dr. Luis Francisco Ramos de Valle por el apoyo brindado en beneficio de la tesis.

A mis sinodales Dr. Eduardo Ramírez Vargas, Dr. Oliverio Rodríguez Fernández, Dr. Dámaso Navarro Rodríguez, Dr. Felipe Avalos Belmontes, Dr. José Carlos Ortiz Cisneros por dedicar parte de su tiempo para revisar el trabajo así como también por las recomendaciones y comentarios que fueron de gran ayuda en la elaboración de ésta tesis.

Al personal de Laboratorio Central por su ayuda en las diferentes técnicas de caracterización empleadas en este trabajo, Dra. Silvia Guadalupe Solís Rosales, L.C.Q. Ma. Guadalupe Méndez Padilla, M.C. Blanca M. Huerta Martínez, Dra. Esmeralda Saucedo, Lic. Josefina Zamora Rodríguez, L.C.Q. Ma. de Lourdes Guillen Cisneros.

Al Ing. Victor Eduardo Comparán Padilla por su ayuda y enseñanzas en la caracterización de los materiales aquí empleados.

A L.C.Q. Luis Enrique Reyes Vielma, L.C.Q. Alejandro Espinosa Muñoz, y a Marcelina Sánchez Adame del laboratorio de caracterización química por su apoyo en el empleo y elaboración de muestras para las propiedades barrera.

Al Lic. Jorge Félix Espinosa Muñoz, Jesús Quiroz y Ing. Sergio Zertuche Rodríguez por el adiestramiento brindado en la preparación de probetas y la realización de ensayos físico-mecánicos.

Al Departamento de información por su ayuda en la búsqueda de material bibliográfico, a M.C. Brunilda Seguí Klocker, Lic. Patricia del Carmen Siller Flores, Lic. Daniel Alejandro Alvarado Medrano, Q.F.B. José Luis de la Peña Solís, Ing. Claudia Patricia Corvera Morales.

Al personal de planta piloto, particularmente a Jesús Rodríguez y Francisco Zendejo por todo el apoyo, enseñanzas y recomendaciones dadas en el transcurso de las diversas pruebas realizadas.

Al Lic. Daniel Alejandro Alvarado Medrano del departamento de sistemas por su gran apoyo en problemas técnicos sufridos durante toda mi estancia en CIQA.

En lo personal agradezco

A Bruni, Paty, Janeth por adoptarme en la biblioteca y echarme tantas porras para terminar, en especial quiero agradecerle a Daniel por todo su apoyo en situaciones difíciles mil gracias por no dejarme tirar la toalla los quiero muchísimo.

A mis compañeros de generación, Paty, Zoe y Elías por su grandiosa amistad, y a los que no eran de mi generación pero también me brindaron su gran apoyo y amistad Zahida, Mildred, Rodolfo, Konni, Geraldina mil gracias. Gracias a Lety y Cristal por compartir conmigo sus conocimientos y por su apoyo. A Georgina, Rocío, Leonor, Libertad, Laura por todo su apoyo gracias.

Contenido

Resumen.....	7
1. Introducción.....	9
2. Antecedentes	11
2.1 Polietileno	11
2.2. Ionómeros.....	13
2.3. Arcillas	15
2.4. Nanocompuestos Poliméricos	17
2.4.1. Introducción.....	17
2.4.2. Formación de nanocompuestos	18
2.4.3. Microestructura de los nanocompuestos poliméricos.....	19
2.4.4. Factores que afectan la dispersión de la nanoarcilla	23
2.5 Estudios de Nanocompuestos Poliméricos.....	26
2.6. Nanocompuestos de Polietileno Compatibilizados	29
3. Justificación.....	34
4. Hipótesis	35
5. Objetivos	36
6. Parte Experimental.....	37
6.1. Materiales	37
6.2 Elaboración de los nanocompuestos.....	39
6.3 Elaboración de muestras para la caracterización de los nanocompuestos.....	42
6.4. Desarrollo Experimental	43
6.5 Caracterización de los nanocompuestos.....	44
6.5.1. Difracción de Rayos X.....	44
6.5.2. Caracterización Térmica	44
6.5.3. Caracterización Morfológica.....	45
7. Resultados y Discusión	47
7.1. Efecto del contenido y del tipo de arcilla en los nanocompuestos de PE/E- MAA/arcilla.	50
7.1.1. Mezclas con arcilla Cloisita 10A	50

7.1.1.1. Caracterización Morfológica.....	50
7.1.1.2. Caracterización Térmica.....	53
7.1.2.2. Caracterización Térmica.....	58
7.1.3. Mezclas con arcilla Cloisita 30B	59
7.1.3.1. Caracterización Morfológica.....	59
7.1.3.2. Caracterización Térmica.....	62
7.2. Efecto del contenido y del tipo de Ionómero en la exfoliación y dispersión de la arcilla.	65
7.2.1. Nanocompuestos PE/IA/4C20A.....	66
7.2.1.1. Caracterización Morfológica.....	66
7.2.1.2. Estabilidad Térmica	71
7.2.2. Nanocompuestos PE/I B/4C20A.....	73
7.2.2.1. Caracterización Morfológica.....	73
7.2.2.2. Estabilidad Térmica.....	76
7.3. Efecto del contenido y tipo de Ionómero en la cristalinidad en la cristalinidad de nanocompuestos HDPE/Ionómero/Arcilla.....	79
7.3.1. Cristalinidad por Difracción de Rayos X (DRX).....	80
7.3.2. Cristalinidad por Calorimetría de diferencial de barrido (DSC).....	80
7.3.3. Nanocompuestos PE/I B/4C20A.....	88
7.4. Efecto del contenido y tipo de ionómero en las propiedades finales del nanocompuesto; (permeabilidad y propiedades mecánicas).	95
7.4.1. Propiedades barrera.....	95
7.4.2. Propiedades Mecánicas	100
8. Conclusiones.....	103
9. Bibliografía	105

Índice de Figuras

Figura 1. Unidad química repetitiva del polietileno.	11
Figura 2. Representación esquemática de las diferentes clases de polietileno: (a) Polietileno de alta densidad (HDPE); (b) Polietileno de baja densidad (LDPE); (c) Polietileno lineal de baja densidad (LLDPE); (d) Polietileno de muy baja densidad o de Ultra baja densidad (ULDPE) [10]	12
Figura 3. Ionómero de etileno con ácido metacrílico neutralizado con Na ⁺ .	14
Figura 4. Representación esquemática del modelo multiplete - clúster empleado en algunos ionómeros.	14
Figura 5. Estructura de los filosilicatos 2:1.	16
Figura 6. Tipos de estructuras que se pueden obtener en los nanocompuestos polímero/arcilla.	21
Figura 7. Representación Esquemática de los patrones de difracción para varios tipos de estructuras para sistemas compuestos [33].	23
Figura 8. Mecanismo de ruptura de agregados por mezclado en fundido según Fornes [37].	24
Figura 9. Esquema representativo del camino que debe tomar el gas para difundirse a través del polímero llenado con arcilla. Donde se resalta la diferencia entre la intercalación y la exfoliación de la arcilla en una matriz polimérica [1]	27
Figura 10. Diagrama de flujo de los diferentes pasos para la elaboración de nanocompuestos mediante la técnica de mezclado en fundido utilizada en este trabajo.	39
Figura 11. Difractogramas de las diferentes nanoarcillas: (□) C30B, (○) C10A, (Δ) C20A.	48
Figura 12. Curvas de TGA obtenidas de las diferentes organoarcillas: (□) C30B, (○) C10A, (Δ) C20A.	49
Figura 13. Patrones de difracción de la nanoarcilla (C10A) y de los nanocompuestos PE/E-AA/C10A a diferentes contenidos de arcilla: (■) C10A, (□) PE/12E/2C10A, (●) PE/12E/4C10A, (○) PE/12E/6C10A, (▲) PE/12E/8C10A.	51
Figura 14. Micrografía por SEM en modo STEM del nanocompuesto PE/12E/8C10A.	52
Figura 15. Termogramas obtenidos por TGA para las mezclas con C10A a diferentes concentraciones: (■) PE, (□) C10A, (●) PE/12E/2C10A, (○) PE/12E/4C10A, (▲) PE/12E/6C10A, (Δ) PE/12E/8C10A.	53
Figura 16. Patrones de difracción de los nanocompuestos PE/12E/C20A: (■) C20A, (□) PE/12E/2C20A, (●) PE/12E/4C20A, (○) PE/12E/6C20A, (▲) PE/12E/8C20A.	56
Figura 17. Micrografías por SEM modo STEM del nanocompuesto PE/12E/C20A a diferentes concentraciones de arcilla: a) 2% en peso, b) 8% en peso.	57
Figura 18. Termogramas obtenidos por TGA para los nanocompuestos PE/12E/C20A: (■) PE, (○) C20A, (□) PE/12E/2C20A, (▲) PE/12E/4C20A, (Δ) PE/12E/6C20A, (∇) PE/12E/8C20A.	59
Figura 19. Patrones de difracción de los nanocompuestos PE/12E/C30B: (■) C30B, (□) PE/12E/2C30B, (●) PE/12E/4C30B, (○) PE/12E/6C30B, (▲) PE/12E/8C30B.	61
Figura 20. Micrografía por SEM modo STEM del nanocompuesto PE/12E/8C30B.	61
Figura 21. Termogramas obtenidos por TGA para los nanocompuestos PE/12E/C30B: (■) PE, (○) C30B, (□) PE/12E/2C30B, (▲) PE/12E/4C30B, (Δ)	62

PE/12E/6C30B, (∇) PE/12E/8C30B.

Figura 22. Difractogramas obtenidos de la arcilla pura y de la mezcla PE/4C20A sin compatibilizante: (■) C20A, (●) PE/4C20A. 67

Figura 23. Micrografía por SEM modo STEM de la mezcla PE/4C20A sin compatibilizante 67

Figura 24. Patrones de difracción de la arcilla pura, mezcla de PE/arcilla y de los diferentes híbridos de PE con IA a diferentes contenidos de compatibilizante: (■)C20A, (●)PE/4C20A, (▲)PE/8 IA/4C20A, (▼)PE/10 IA/4C20A, (◆)PE/12 IA/4C20A. 68

Figura 25. Morfología por SEM modo STEM del nanocompuesto PE/ IA/4C20A: a) PE/8 IA/4C20A, b) PE/10 IA/4C20A, c) PE/12 IA/4C20A. 71

Figura 26. Termogramas obtenidos por TGA para los nanocompuestos de PE/ IA/4C20A a diferentes contenidos: (■) PE, (○) PE/8 IA/4C20A, (Δ) PE/10 IA/4C20A, (∇) PE/12 IA/4C20A, (□) IA. 72

Figura 27. Difractogramas de los nanocompuestos formados a diferentes contenidos de IB: (■)C20A, (●)PE/4C20A, (▲) PE/8 IB/4C20A, (▼)PE/10 IB/4C20A, (◆)PE/12 IB/4C20A. 74

Figura 28. Morfología por SEM modo STEM del sistema PE/ IB/4C20A: a) PE/8 IB/4C20A, b) PE/10 IB/4C20A, c) PE/12 IB/4C20A. 76

Figura 29. Curvas de TGA para el PE, IB y los nanocompuestos con contenidos del 8 al 12%: (■) PE, (◇) PE/8 IB/4C20A, (Δ)PE/10 IB/4C20A, (∇) PE/12 IB/4C20A, (□) IB. 76

Figura 30. Difractograma ilustrativo de DRX mostrando los picos cristalinos con la intensidad integrada (representado por las áreas oscuras) para determinar A_c y el halo amorfo integrado (área más clara) usado para determinar A_a . 80

Figura 31. Termogramas por DSC de endotermas de fusión de los nanocompuestos PE/IA/4C20A a diferentes contenidos de IA: (■)PE, (□)PE/4C20A, (○)PE/12 IA, (Δ)PE/8 IA/4C20A, (∇)PE/10 IA/4C20A, (◇)PE/12 IA/4C20A. 81

Figura 32. Termograma por DSC del copolímero E-AA (IA). 82

Figura 33. Exotermas de cristalización para los nanocompuestos PE/ IA/4C20A a diferentes contenidos de IA: (■)PE, (□)PE/4C20A, (○)PE/12 IA, (Δ)PE/8 IA/4C20A, (∇)PE/10 IA/4C20A, (◇)PE/12 IA/4C20A. 83

Figura 34. Patrón de difracción del copolímero E-AA en mayor grado neutralizado. 85

Figura 35. Difractogramas obtenidos de los nanocompuestos elaborados con IA a diferentes concentraciones del mismo: (■)PE, (○)PE/8 IA/4C20A, (∇)PE/10 IA/4C20A, (Δ)PE/12 IA/4C20A. 85

Figura 36. Difractogramas comparativos obtenidos de los nanocompuestos elaborados con IA a diferentes concentraciones del mismo: (□)PE, (∇)PE/10 IA/4C20A, (Δ)PE/10 IA/6C20A. 86

Figura 37. Termogramas por DSC para el ionómero menos neutralizado (IB). 89

Figura 38. Exotermas de cristalización de nanocompuestos con contenidos del 8 al 12% de IB, así como del PE puro, de la mezcla de PE/4C20A y PE/12 I-97: (■)PE, (□)PE/4C20A, (○)PE/12 IB, (Δ)PE/8 IB/4C20A, (∇)PE/10IB/4C20A, (◇)PE/12IB/4C20A. 90

Figura 39. Patrón de difracción del ionómero con un porcentaje menor de neutralización. 92

Figura 40. Difractogramas obtenidos por DRX para híbridos con IB a diferentes 92

contenidos del mismo (■)PE, (□)PE/8 I B/4C20A, (○)PE/10I B/4C20A, (Δ)PE/12 I B/4C20A.

Figura 41. Permeabilidad al O₂ y porcentaje de cristalinidad con respecto al contenido de ionómero obtenidos para el sistema PE/I A/4C20A: (○) permeabilidad, (□) porcentaje de cristalinidad.

98

Figura 42. Permeabilidad al O₂ y porcentaje de cristalinidad con respecto al contenido de ionómero obtenidos para el sistema PE/I B/4C20A: (○) permeabilidad, (□) porcentaje de cristalinidad.

99

Índice de Tablas

<i>Tabla 1. Formulas químicas de los diferentes tipos de filosilicatos</i>	16
<i>Tabla 2. Trabajos realizados de nanocompuestos de polietileno con nanoarcillas</i>	33
<i>Tabla 3. Propiedades de las resinas utilizadas</i>	37
<i>Tabla 4. Características de arcillas utilizadas para este trabajo</i>	38
<i>Tabla 5. Formulaciones elaboradas para el desarrollo de éste trabajo</i>	41
<i>Tabla 6. Distancia Interlaminar de las arcillas empleadas en este trabajo.</i>	48
<i>Tabla 7. Datos obtenidos de los difractogramas de las mezclas con C 10A</i>	52
<i>Tabla 8. Datos obtenidos de los difractogramas de las mezclas con Cloisita 20A</i>	57
<i>Tabla 9. Temperaturas de degradación para el sistema PE/I A/4C20A.</i>	73
<i>Tabla 10. Resultados de los análisis de degradación térmica al 10% y 50% de descomposición del material.</i>	77
<i>Tabla 11. Entalpías de fusión y de cristalización de los nanocompuestos formados por PE/I A/4C20A y sus porcentajes de cristalinidad de los nanocompuestos.</i>	84
<i>Tabla 12. Áreas cristalina y amorfo- cristalina de los nanocompuestos PE/IA/4C20A a diferentes concentraciones del ionómero.</i>	88
<i>Tabla 13. Entalpías de fusión y de cristalización de los nanocompuestos formados por PE/I-95/4C20A y porcentajes de cristalinidad de los nanocompuestos, resultados obtenidos por DSC.</i>	91
<i>Tabla 14. Porcentajes de cristalinidad para los nanocompuestos elaborados con I-97 con contenidos del 8 al 12%.</i>	94
<i>Tabla 15. Permeabilidad al O₂ para el sistema PE/12 I A/C20A</i>	96
<i>Tabla 16. Porcentajes de cristalinidad y permeabilidad al O₂ para el sistema PE/E-AA/4C20A</i>	97
<i>Tabla 17. Permeabilidad al Vapor de agua para los diferentes sistemas PE/ E-AA/4C20A</i>	99
<i>Tabla 18. Resumen de propiedades mecánicas para nanocompuestos PE/IA/4C20A</i>	100

Resumen

En el presente trabajo se describe la elaboración de nanocompuestos de polietileno de alta densidad con arcillas organomodificadas, usando como agentes compatibilizantes dos ionómeros de etileno-acido acrílico (I A e I B) mediante la técnica de mezclado en fundido, buscando estudiar el efecto de las nanopartículas y la adición de dichos ionómeros en la cristalinidad del polietileno, así como el efecto de éstos en las propiedades barrera y mecánicas de dichos nanocompuestos.

Como se mencionó anteriormente, se utilizaron dos agentes compatibilizantes los cuales difieren en el grado de neutralización y tres tipos de arcilla organomodificada las cuales están modificadas con diferentes sales cuaternarias de amonio. La parte experimental de este trabajo consistió en estudiar: 1) el efecto del contenido y tipo de arcilla en la exfoliación y dispersión, siendo la Cloisita 10A, Cloisita 20A y la Cloisita 30B a concentraciones de 2, 4, 6 y 8% en peso, manteniendo constante un 12% de I A, 2) el efecto del contenido de ionómero en la exfoliación y dispersión de la arcilla, para lo cual se emplearon los dos ionómeros en concentraciones del 8, 10 y 12% en peso de cada uno, manteniendo el contenido de arcilla en 4%, para esta parte se utilizó la Cloisita 20A. 3) el efecto del contenido de ionómero en la cristalinidad del HDPE y por último, 4) el efecto de los parámetros anteriores en la permeabilidad y en las propiedades mecánicas de los nanocompuestos.

Dentro de las propiedades relevantes que fueron evaluadas se tiene la exfoliación y/o intercalación de los nanocompuestos, el porcentaje de cristalinidad, la estabilidad térmica, morfología, transiciones térmicas, propiedades de tensión-elongación y pruebas de permeabilidad al oxígeno y al vapor de agua. Empleando técnicas experimentales como Difracción de rayos X, Análisis Termogravimétrico, Microscopia Electrónica de Barrido de emisión de campo en modo STEM y calorimetría diferencial de barrido.

Los resultados mostraron que el I A (mayor grado de neutralización) promueve una mayor interacción entre el polietileno y la arcilla, obteniéndose estructuras exfoliadas-intercaladas. Concentraciones del 2 y 4% en peso de la arcilla C20A estructuras exfoliadas, debido a las interacciones polares favorables entre el E-AA y la superficie de la arcilla, a concentraciones por encima de 4% las estructuras obtenidas son intercaladas. Los resultados confirman que el contenido de ionómero, afecta considerablemente el porcentaje de cristalinidad, siendo mayor el efecto con el ionómero menos neutralizado (I B), debido a esta disminución en el grado de cristalinidad, la permeabilidad al O₂ es mayor con respecto a la que presenta la matriz polimérica.

1. Introducción

Actualmente hay un gran interés en el estudio enfocado al mejoramiento y optimización de las propiedades físicas y mecánicas de los polímeros en forma de nanocompuestos poliméricos. Las propiedades de éstos dependen en gran parte de la interacción que existe entre el polímero y las nanopartículas.

Los nanocompuestos poliméricos son una nueva clase de materiales que surgen de la dispersión de partículas de tamaño nanométrico (orgánicas o inorgánicas) en una matriz polimérica.

Las propiedades de estos nanocompuestos dependen fuertemente de su morfología, que obedecen a una amplia gama de variables, desde el historial de procesamiento hasta las interacciones entre el polímero y las nanopartículas. De aquí la importancia de entender el efecto de estas variables sobre la dispersión, la conformación de las estructuras y la cristalización, así como la influencia de éstas, sobre las propiedades reológicas, físicas y mecánicas del nanocompuesto final.

Las matrices poliméricas con grupos polares favorecen la obtención de nanocompuestos, debido a las interacciones polímero – arcilla es decir, entre la superficie de las nano placas y los grupos polares del polímero. Esto permite la intercalación de las cadenas macromoleculares en las galerías de la arcilla y posteriormente la exfoliación y dispersión de las nano placas en la matriz polimérica [2,3].

En el caso de polímeros no polares, como las poliolefinas, es necesario compatibilizar el polímero para lograr una mayor interacción con la arcilla. Esto se logra al tratar la matriz con modificadores polares antes de la introducción de la nanoarcilla organomodificada a fin de conseguir una buena dispersión [4].

La compatibilidad o afinidad entre las nanopartículas y la matriz polimérica se podrá controlar, ya sea, modificando la superficie de las nanopartículas, modificando la matriz polimérica, o adicionando una tercera sustancia (*compatible tanto con las nanopartículas como con la matriz polimérica*) que actuaría como agente de acoplamiento.

Siguiendo el tercer caso arriba mencionado, existen diversos tipos de compuestos que tienen por objetivo compatibilizar la resina con la nanoarcilla entre los cuales se encuentran el polietileno modificado con injertos de anhídrido maléico y los copolímeros de etileno - ácido acrílico parcialmente neutralizado con iones de zinc (*ionómeros*).

Varios autores han reportado la elaboración de nanocompuestos de poliolefinas con arcilla, utilizando la poliolefina injertada con anhídrido maléico con el fin de lograr mayor interacción entre la resina y la arcilla [5,6] sin embargo otros estudios han utilizado ionómeros para la obtención de nanocompuestos [7,8] obteniendo con éstos, grandes mejoras en sus propiedades con respecto a las que presentaría el polímero puro. Los copolímeros de etileno con monómeros que contienen grupos ácidos son productos comercialmente importantes, dichos monómeros contienen cationes metálicos como agentes de neutralización para el grupo ácido [9].

En este trabajo, se presenta el efecto que tiene la adición de ionómeros, en el grado de dispersión de nanoarcillas de tipo montmorillonita en una matriz de polietileno de alta densidad, y el efecto de esa dispersión en la cristalización, en las propiedades barrera y en las propiedades mecánicas de los nanocompuestos resultantes.

2. Antecedentes

2.1 Polietileno

El polietileno es un polímero termoplástico semicristalino caracterizado por tener una buena resistencia química y un buen aislamiento eléctrico además de que se puede transformar con facilidad por casi todos los procedimientos convencionales y su precio es económico. Este es el polímero más sencillo desde el punto de vista de su estructura química, ya que está constituida por cadenas que solo contienen carbono e hidrógeno. En la figura 1 se presenta su unidad química repetitiva.

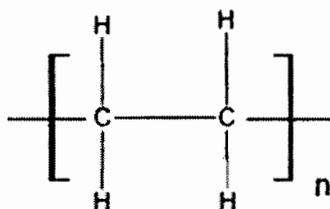


Figura 1. Unidad química repetitiva del polietileno

Se obtiene de la polimerización del monómero etileno, dependiendo de las condiciones de polimerización se obtienen polietilenos con diferentes ramificaciones, es decir, con diferente densidad y cristalinidad.

Las principales clases de polietileno son las siguientes: polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) siendo estos los más conocidos y ampliamente utilizados aunque existe también el polietileno de muy baja densidad también conocido como polietileno de ultra baja densidad (ULDPE), los cuales se ilustran de forma esquemática en la Figura 2 [10].

El polietileno de alta densidad (HDPE) no posee ramificaciones o posee algunas ramificaciones de cadenas muy cortas, esto hace que las cadenas poliméricas puedan aproximarse mejor y formar más cristales.

El polietileno de baja densidad (LDPE) es un polímero ramificado con cadenas largas y cortas, esto hace que su densidad sea menor a la de polietilenos poco ramificados. El polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) es intermedio entre los dos anteriores, éste tiene ramificaciones mucho más cortas que el LDPE, éste es un copolímero de etileno y de otro comonómero de α -olefina [11].

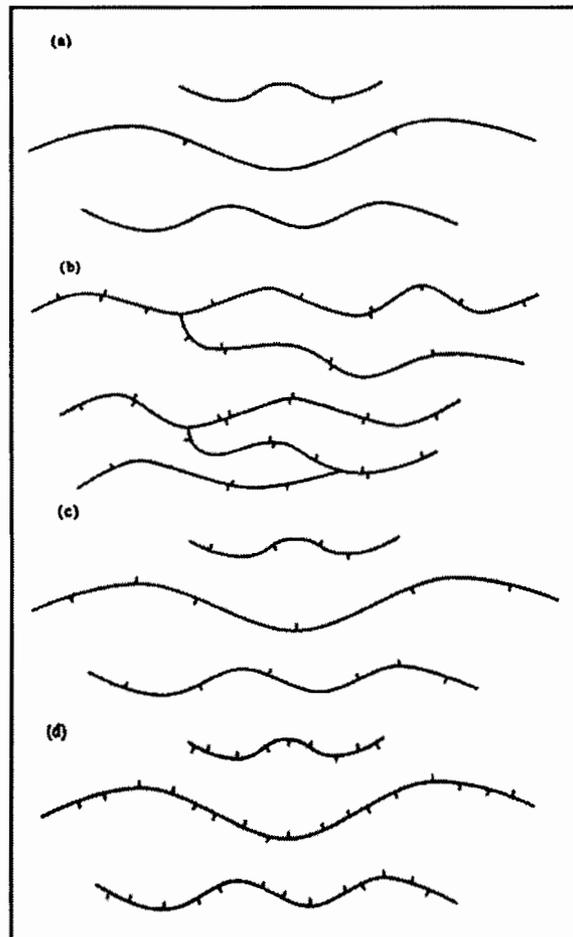


Figura 2. Representación esquemática de las diferentes clases de polietileno: (a) Polietileno de alta densidad (HDPE); (b) Polietileno de baja densidad (LDPE); (c) Polietileno lineal de baja densidad (LLDPE); (d) Polietileno de muy baja densidad o de Ultra baja densidad (ULDPE) [10].

La ramificación de la cadena del polímero influye profundamente en las propiedades físicas del polietileno sólido como del polietileno fundido. La propiedad más importante de la estructura física del polietileno es la cristalinidad parcial del sólido. Un polietileno no ramificado tiene una elevada cristalinidad y un alto punto de fusión. Por lo general, un polietileno tiene una estructura parcialmente cristalina y muestra un cambio gradual hasta el estado completamente amorfo fundido a medida que aumenta la temperatura.

Al aumentar la ramificación de la cadena, disminuye la densidad del polietileno y su grado de cristalinidad. El polietileno de alta densidad (HDPE), debido a su bajo nivel de ramificación, tiene una densidad más alta que los otros grados de polietileno, y por lo tanto, las fuerzas intermoleculares son mayores.

2.2. Ionómeros

En 1990 Eisenberg y Rinaudo definieron los ionómeros como polímeros en los que la mayor parte de las propiedades dependen o están gobernadas por interacciones iónicas en regiones discretas del material (agregados iónicos), específicamente en materiales con un contenido iónico menor al 15% molar [12]. Esta definición se refiere más a su comportamiento y propiedades de los ionómeros que a su composición. La estructura química de los ionómeros consiste en unidades repetitivas no iónicas alternadas con unidades iónicas (Figura 3). La distribución de dichas unidades iónicas a lo largo de la cadena polimérica es una variable a considerar ya que su emplazamiento influye en la formación de agregados iónicos que actúen como agentes entrecruzantes físicos que den lugar a ionómeros con características de termoplásticos.

La asociación de pares iónicos (formados por un ión y un catión) conduce a la formación de multipletes o clúster iónicos, que son la forma más pequeña de un agregado iónico [13].

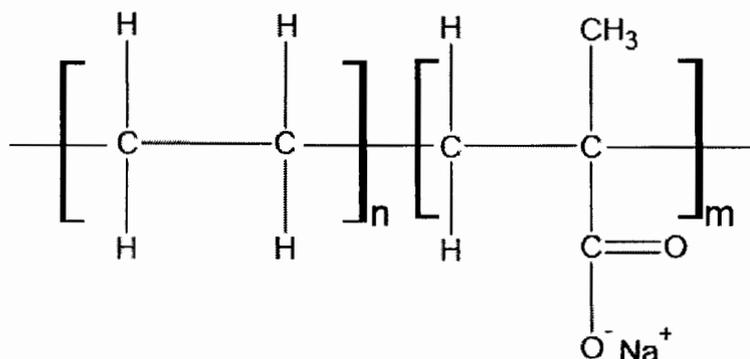


Figura 3. Ionómero de etileno con ácido metacrílico neutralizado con Na^+

Eisenberg asumió que dichos multipletes tienen formas esféricas, estimo que un multiplete está formado por grupos de 10 pares iónicos aproximadamente. El tamaño del multiplete depende de la forma que adopte, del tamaño de los constituyentes químicos de los pares iónicos, de la forma y naturaleza química del segmento de cadena polimérica unida al ion, de la distancia entre pares iónicos y de la energía electrostática existente entre dichos pares iónicos. Se pueden encontrar en la literatura algunos modelos propuestos para la estructura de agregados iónicos [14,15,16]. La estructura de un clúster iónico se presenta en la Figura 4.

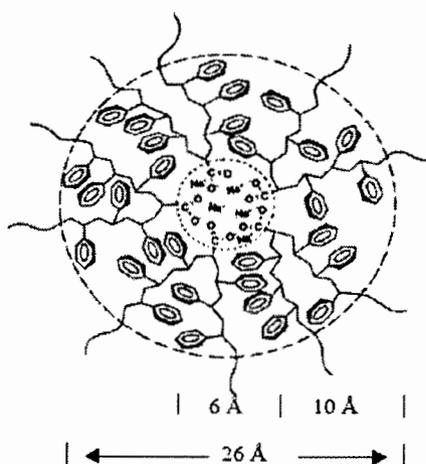


Figura 4. Representación esquemática del modelo multiplete clúster empleado en algunos ionómeros.

Resumiendo, un multiplete consta de un grupo de pares iónicos sin la presencia de segmentos de cadena molecular, mientras que un clúster es una entidad mayor formada por la asociación de multipletes.

2.3. Arcillas

Las arcillas inorgánicas (por ejemplo la montmorillonita) consisten de capas apiladas de silicato; cada capa tiene aproximadamente 200 nm de ancho y largo y 1 nm de espesor, presentando un espacio entre capa y capa del orden de 1 nm [17].

Los silicatos comúnmente usados en la elaboración de nanocompuestos pertenecen a la familia estructural conocida como 2:1 filosilicatos. Son arcillas relativamente comunes y económicas.

Su unidad cristalina consiste de capas de dos dimensiones, donde una lámina central octaédrica de alúmina o magnesia está unida a dos láminas tetraédricas de sílica externas, de tal manera que los iones de oxígeno de la lámina octaédrica se encuentran también en la lámina tetraédrica.

Estas capas se organizan en forma de apilamientos, acopladas a través de fuerzas dipolares débiles y de Van der Waals con una separación regular entre cada capa llamada galería. La sustitución dentro de las capas (por ejemplo, Mg^{2+} remplazado por Li^+) genera cargas negativas que son contrarrestadas por cationes alcalinos o alcalino-térreos situados en la intercapa [2]. La estructura de la montmorillonita se muestra en la Figura 5.

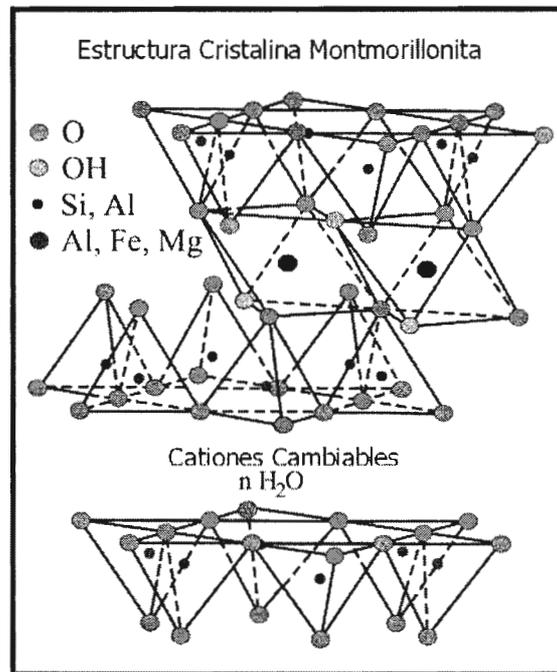


Figura 5. Estructura de los filossilicatos 2:1.

En la Tabla 1 se enlistan las fórmulas químicas de los diferentes filossilicatos más comunes [18].

Tabla 1. Formulas químicas de los diferentes tipos de filossilicatos

Mineral	Formula Química
Montmorillonita	$[Al_{1.67}Mg_{0.33}(Na_{0.33})]Si_4O_{10}(OH)_2$
Beidelita	$Al_{2.17}[Al_{0.33}(Na_{0.33})Si_{3.17}]O_{10}(OH)_2$
Nontronita	$Fe(III)[Al_{0.33}(Na_{0.33})Si_{3.67}]O_{10}(OH)_2$
Hectorita	$[Mg_{2.67}Li_{0.33}(Na_{0.33})]Si_4O_{10}(OH,F)_2$
Saponita	$Mg_{3.00}[Al_{0.33}(Na_{0.33})Si_{3.67}]O_{10}(OH)_2$
Sauconita	$[Zn_{1.48}Mg_{0.14}Al_{0.74}Fe(III)_{0.40}][Al_{0.99}Si_{3.01}]O_{10}(OH)_2X_{0.33}$

Los filosilicatos más usados son la montmorillonita, saponita, hectorita y la beidelita. Este tipo de arcillas se caracterizan por una moderada carga superficial negativa conocida como Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC) y se expresa en miliequivalentes por cada 100g de arcilla (meq/100g), por ejemplo la montmorillonita tiene una CIC del orden de 80 a 140meq /100 g.

Las arcillas tienen que modificarse en su superficie para cambiar de un estado hidrofílico a organofílico; esto es mediante una reacción de sustitución de iones onium con los cationes hidratados de la intercapa en la arcilla. Generalmente, se utiliza un ion onium cuaternario como agente compatibilizante [19]. Por ejemplo, alquilamonio o alquifosfonio. Como la mayoría de los cationes intercambiables se encuentran dentro de las galerías, cuando los cationes hidratados son intercambiados por cationes orgánicos se provoca un mayor espacio en la intercapa. La energía superficial de las arcillas organomodificadas se ve disminuida y es más compatible con los polímeros orgánicos.

2.4. Nanocompuestos Poliméricos

2.4.1. Introducción

Desde los primeros reportes realizados por el grupo Toyota en 1993 [20,21] los nanocompuestos polímero-silicato laminares han cobrado especial interés. Alexandre [2] define estos nanocompuestos como una nueva clase de materiales compuestos, en los cuales por lo menos una de las dimensiones de las partículas de carga está en el intervalo de los nanómetros

2.4.2. Formación de nanocompuestos

Los nanocompuestos se forman mediante la separación de las láminas por diferentes procesos que dan lugar a estructuras intercaladas o exfoliadas. En estas estructuras se consigue que las cadenas poliméricas estén insertadas entre las capas de las arcillas o incluso lleguen a dispersar completamente las láminas de la arcilla inicial, entre las cadenas del polímero. En general los nanocompuestos con capas de silicato pueden ser preparados por cuatro diferentes métodos: intercalación en solución, polimerización intercalativa in situ, síntesis de la nanocarga in-situ e intercalación en fundido [2].

1.- Intercalación en solución.- La nanoarcilla es exfoliada en capas individuales utilizando un solvente, en el cual el polímero es soluble (o un prepolímero en el caso de polímeros insolubles tales como la poliamida). Debido a las débiles fuerzas de apilamiento, las capas unidas pueden ser fácilmente dispersadas en un solvente adecuado. Entonces el polímero se adsorbe sobre las capas delaminadas y cuando el solvente es evaporado (o precipitada la mezcla) las capas se reensamblan atrapando al polímero, para formar en el mejor de los casos, una estructura multicapa ordenada.

Este proceso ha sido ampliamente usado con monómeros solubles en agua, prepolímeros y polímeros para producir nanocompuestos intercalados. Sin embargo, esta técnica es difícil de aplicar en la industria debido los problemas asociados con el uso de grandes cantidades de solventes [22].

2.- Polimerización intercalativa in-situ.- En esta técnica, la nanoarcilla es expandida con el monómero líquido (o una solución monomérica) tal que la formación del polímero puede ocurrir entre las capas intercaladas. La polimerización puede ser iniciada con calor, radiación, por difusión de un iniciador orgánico adecuado o por un catalizador fijado a través del intercambio catiónico en la intercapa antes de la expansión de la arcilla. Este método es ampliamente usado, pero genera nanocompuestos exfoliados solamente con polímeros muy polares tales como el nylon-6 [23].

3.- Síntesis de la nanocarga in-situ.-Esta ruta consiste en la formación in situ del silicato en una disolución acuosa que contiene disuelto el polímero. En esta técnica, basada en las fuerzas de atracción del polímero y la nanocarga, el polímero ayuda a la nucleación y al crecimiento de cristales de la carga inorgánica y consigue atraparlos dentro de la matriz, conduciendo a una estructura exfoliada. Esta técnica ha sido ampliamente usada para la síntesis de nanocompuestos de hidróxidos de doble capa o hidrotalcitas [24,25].

4.- Intercalación en fundido (Mezclado en fundido).- En esta técnica, la nanoarcilla es mezclada con la matriz polimérica en estado fundido. Bajo ciertas condiciones y si la superficie de las capas de la nanoarcilla es suficientemente compatible con el polímero seleccionado, el polímero puede desplazarse en el espacio intercapa y formar un nanocompuesto intercalado o exfoliado. En esta técnica no se requiere de disolvente. Mediante este procedimiento se pueden preparar un amplio intervalo de nanocompuestos con estructuras intercaladas o exfoliadas dependiendo del grado de penetración del polímero en las laminillas.

De todos los métodos para preparar nanocompuestos polímero / arcilla, la intercalación en fundido es la más atractiva por su versatilidad, su compatibilidad con técnicas de procesamiento actuales y su carácter favorable al medio ambiente debido a la ausencia de disolventes. Giannelis [26] reportó por primera vez este método en 1996 y desde entonces ha sido ampliamente utilizado para preparar nanocompuestos debido a su gran versatilidad.

2.4.3. Microestructura de los nanocompuestos poliméricos

Los nanocompuestos son una clase de materiales donde uno de los constituyentes tiene dimensiones en el intervalo de 1 a 100nm. Los nanocompuestos poliméricos surgen de la dispersión de partículas inorgánicas con dichas dimensiones (en nuestro caso, arcilla) en una matriz polimérica, con el fin de mejorar sus propiedades.

Como ya se mencionó anteriormente, la arcilla utilizada generalmente es la montmorillonita, debido a que los enlaces entre sus capas son débiles es decir, tienen enlaces de Van der Waals, esta arcilla tiene una estructura en capas, con grosores de 1nm y longitudes de 100 a 1000 nm.

La preparación de nanocompuestos poliméricos a partir de partículas laminares debe suponer el rompimiento de la estructura primaria de las partículas generándose así una exfoliación y dispersión homogénea de las láminas de la arcilla en la matriz polimérica [27].

Una vez elaborado el nanocompuesto y en función de las interacciones que exista entre la matriz polimérica y la nanoarcilla se pueden obtener tres tipos de estructuras [28] las cuales se ilustran en la Figura 6.

1. *Microcompuesto (Morfología agregada)*: Cuando las cadenas poliméricas no son capaces de romper la estructura laminar de las nanoarcillas, intercalándose así entre las laminillas, se obtiene un compuesto con separación de fases. En este caso las placas de la nanoarcilla mantienen su estructura en el polímero, se caracteriza por la presencia de pequeños agregados de laminillas cuyo tamaño puede ser superior a la micra.

Este tipo de morfología se da cuando la arcilla y el polímero son incompatibles. En estos casos se produce una dispersión incompleta y no uniforme de la arcilla y por lo tanto, habrá regiones puras de polímero sin carga. En ocasiones el tamaño final de los agregados está en el intervalo de los nanómetros ("tactoides") a pesar de no haber una plena interacción entre el polímero y la arcilla. En estos casos, dado el carácter nanométrico de la carga dispersa, el grado de mejoras suele ser mayor que en los microcompuestos convencionales (Figura 6a) es decir en este estado las placas pueden impartir solo un realce marginal de las propiedades a la matriz [29].

2. Nanocompuesto Intercalado: En los nanocompuestos intercalados una o varias cadenas poliméricas están insertadas (intercaladas) dentro de la estructura de la arcilla en un arreglo cristalográfico regular [26,30]. Las placas de los silicatos mantienen su apilamiento, pero las cadenas del polímero son insertadas dentro de las galerías de la arcilla huésped (Figura 6b). En ocasiones se dan tipos de estructuras combinadas entre la agregada y la intercalada, donde las láminas se encuentran prácticamente en estado intercalado, pero continúan observándose estructuras agregadas de pequeños grupos de láminas.

3. Nanocompuesto Exfoliado o delaminado: En el nanocompuesto delaminado las placas de arcilla de 1 nm de espesor son separadas y dispersadas en una matriz polimérica continua, es decir las capas individuales del silicato pierden su geometría laminada y son dispersas en el polímero, resultando en excelentes propiedades físicas solo con una pequeña cantidad de carga. En un nanocompuesto exfoliado las propiedades son gobernadas primariamente por la matriz (Figura 6c). Este tipo de nanocompuesto fue desarrollado primeramente por el grupo Toyota [31] quien sintetizó un nanocompuesto nylon/arcilla.

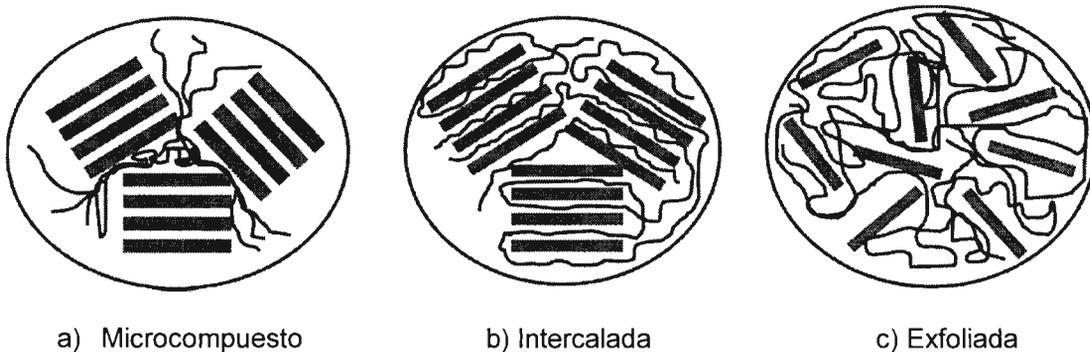


Figura 6. Tipos de estructuras que se pueden obtener en los nanocompuestos polímero/arcilla.

Por lo general la estructura idónea a conseguir es una estructura exfoliada, pero habitualmente los nanocompuestos no presentan un único tipo de estructura, sino que la morfología suele ser una combinación de estos tres tipos antes descritos o en su caso se obtiene una mezcla entre las estructuras intercalada y exfoliada, coexistiendo cadenas macromoleculares intercaladas en las láminas de la arcilla y también láminas exfoliadas.

Para estudiar la estructura de los nanocompuestos poliméricos a base de partículas laminares, hay varias técnicas de caracterización que pueden ser utilizadas, siendo Difracción de Rayos X y Microscopia Electrónica de Transmisión las más aceptadas [32] para evaluar el grado de exfoliación. Difracción de Rayos X se usa para determinar las posiciones, la forma e intensidad de las señales correspondientes a los planos difractados de las partículas laminares. Generalmente se utiliza como referencia la primera señal de difracción por ser la más intensa y la que determina el espacio interlaminar.

Vaia y colaboradores [33] determinaron que en el caso de las mezclas inmiscibles o microcompuesto, la estructura primaria laminar no se ve modificada en el polímero, es decir aparece exactamente en la misma posición que en el compuesto laminar puro. Para las estructuras intercaladas, la señal correspondiente al primer plano de difracción debería presentarse desplazada a ángulos menores, lo que estaría relacionado con un aumento en la distancia interlaminar como resultado de la presencia del polímero en el espacio interlaminar. En el caso de encontrar una estructura exfoliada, no deben apreciarse señales de difracción del compuesto laminar como se ilustra en la Figura 7. Sin embargo, debido a que difracción solo puede detectar el ordenamiento de las laminillas, es necesario complementar dicha técnica con microscopia electrónica de transmisión, para observar la distribución de las partículas en la matriz [34]. La distancia interlaminar de la arcilla es calculado utilizando la ecuación de la ley de Bragg; $d = n\lambda/2\sin\theta$, donde: d = espacio entre los planos cristalinos difraccionales, n = es un número entero, λ = longitud de onda de la radiación de rayos X utilizada y θ = ángulo difraccional medido.

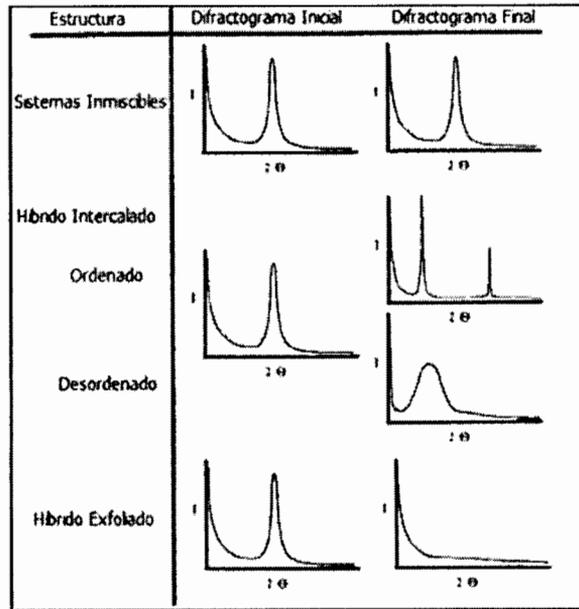


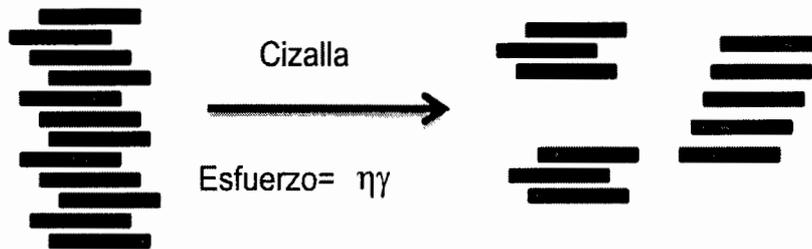
Figura 7. Representación Esquemática de los patrones de difracción para varios tipos de estructuras para sistemas compuestos [33].

2.4.4. Factores que afectan la dispersión de la nanoarcilla

En la elaboración de nanocompuestos por el método de intercalación en fundido existen diversos factores que afectan la dispersión de la arcilla en la matriz polimérica, se requiere de un polímero con características polares y arcillas con modificantes orgánicos capaces de permitir interacciones favorables entre la superficie de las nanoplacas y las cadenas polares poliméricas [35,36]. Fornes [37] propone dos mecanismos por medio los cuales se produce la intercalación/exfoliación de las laminillas de la arcilla.

- El rompimiento de grandes agregados de arcilla ("stacks") en agregados más pequeños formados por un número más pequeño de laminillas (tactoides), debido al efecto de grandes fuerzas de fricción durante el mezclado en fundido (ver Figura 8a).
- La difusión de las cadenas de polímero dentro de la galería interlaminar. De esta forma se rompen los enlaces entre las láminas consecutivas. En esta fase es de

especial importancia que la superficie de la arcilla sea químicamente compatible con la matriz polimérica (ver Figura 8b).



a) Rompimiento de agregados de arcilla en agregados de menor tamaño.



b) Difusión de cadenas poliméricas entre las láminas de arcilla.

Figura 8. Mecanismo de ruptura de agregados por mezclado en fundido según Fornes [37].

La dispersión de la arcilla en la matriz polimérica juega un papel muy importante en la mejora de las propiedades finales de nanocompuestos. En la preparación de nanocompuestos por la ruta de mezclado en fundido existen algunas variables del proceso que influyen de forma clara en la dispersión de la arcilla.

Estas variables son: temperatura, velocidad de mezclado, configuración de los husillos, velocidad de alimentación del polímero, acondicionamiento de la arcilla, la selección del tipo de compatibilizante y del tipo de arcilla entre otras.

El uso de un extrusor monohusillo no proporciona suficiente fricción entre los componentes para romper los agregados de la arcilla. El caso contrario ocurre con el extrusor doble husillo en la mayoría de los casos pueden resultar equipos eficaces para dispersar cargas laminares en una matriz polimérica.

En el caso de los extrusores doble husillo, los co-rotatorios y contra-rotatorios con unas condiciones de procesado y un diseño de husillos optimizado son los equipos que producen un mayor nivel de exfoliación [38,39].

Mehrabzadeh y colaboradores [40] estudiaron las propiedades de nanocompuestos de PE con montmorillonita preparados en una extrusora de doble husillo con dos configuraciones de husillos diferentes. Evaluaron el nivel de exfoliación final y las propiedades de tracción. Los nanocompuestos preparados contenían un 20% de HDPE-MA y un 5 % en peso de montmorillonita modificada. Los resultados mostraron que los nanocompuestos preparados en la extrusora con una configuración de husillos de mayor cizalla y con un mayor tiempo de residencia, incrementaban en mayor grado la rigidez respecto al HDPE (30%), por encima de los nanocompuestos preparados con una configuración de husillo, de menor tiempo de residencia y mezclado menos agresivo (5.76%). El análisis de difracción de rayos x mostraba que los nanocompuestos con un mayor módulo mostraban un mayor desplazamiento del pico basal hacia ángulos menores, es decir, un mayor incremento en el espaciado basal de la arcilla. Es decir, a mayor tiempo de residencia y con una configuración de husillos de mayor cizalla la dispersión de la arcilla y el efecto reforzante es mayor en el caso de nanocompuestos de polietileno.

2.5 Estudios de Nanocompuestos Poliméricos

En 1997 Usuki, Kato [41] fueron los primeros en reportar nanocompuestos con una matriz polimérica de polipropileno, modificando la arcilla (montmorillonita de sodio) con el ion distearildimetilamonio obteniendo así una nanoarcilla organomodificada. Estos autores llegaron a la conclusión de que el carácter no polar del polipropileno limita la interacción con la arcilla organomodificada, por lo cual se requiere hacer una compatibilización del polipropileno, es decir una modificación química de este con el fin de incrementar la afinidad e interacción de la nanoarcilla con la matriz polimérica, logrando así una mayor exfoliación lo cual repercute en mejores propiedades del nanocompuesto.

Oya, Kurokawa en el 2000 [42] reportaron la obtención de nanocompuestos de Polipropileno/nanoarcilla mediante 3 pasos: 1) Se intercaló una pequeña cantidad de monómero de acrilamida diacetona entre las capas de una arcilla (montmorillonita, hectorita o mica) y se polimerizó para separar la distancia interlaminar, 2) Se modificó el polipropileno con ácido maléico e intercaló en el espacio intercapa para formar un "master batch", 3) el master batch fue mezclado con un polipropileno convencional para preparar un nanocompuesto. Estos autores llegaron a la conclusión que la acrilamida diacetona polimerizada en las capas de la arcilla no tiene gran influencia en las propiedades mecánicas del nanocompuesto de PP y que a su vez el reforzamiento depende del tipo de arcilla utilizada.

En cuanto a propiedades mecánicas en el 2003 Koo, Kim y colaboradores estudiaron las propiedades mecánicas y reológicas de nanocompuestos de polipropileno con silicatos con diferente morfología. Concluyeron que el grado de dispersión de las capas de silicato está íntimamente relacionado con las propiedades mecánicas del nanocompuesto [43]. En el mismo año García, Picazo y colaboradores encontraron que las partículas de la arcilla completamente exfoliadas pueden actuar como un laberinto para la difusión del gas a través de la estructura del nanocompuesto polimérico (Figura 9) incrementándose así las propiedades barrera de dichos nanocompuestos [44].

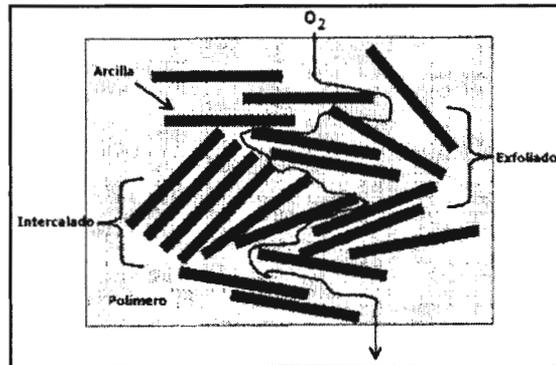


Figura 9. Esquema representativo del camino que debe tomar el gas para difundirse a través del polímero llenado con arcilla. Donde se resalta la diferencia entre la intercalación y la exfoliación de la arcilla en una matriz polimérica [45]

Para evaluar la dispersión de las arcillas organomodificadas en una matriz polimérica [46] se prepararon nanocompuestos de nylon y de poliolefinas. Estos se evaluaron usando Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y Difracción de Rayos X (DRX). La densidad de partícula proporciona una medida cuantitativa de la dispersión de la arcilla en los nanocompuestos y ésta fue cuantificada exitosamente por la microscopía electrónica de transmisión. Sin embargo, encontraron que la difracción de rayos X fue deficiente para evaluar la dispersión y exfoliación de la arcilla organomodificada, debido a que este método es susceptible a errores por diferentes factores entre los cuales está la dilución de la arcilla, la orientación preferencial y el mezclado.

Otros autores [45] estudiaron el efecto de la concentración de las arcillas modificadas con poli(vinil alcohol) (PVOH) en la permeabilidad a gases (O_2) y en las propiedades ópticas. Se encontró que con una concentración del 10% de arcilla, la permeabilidad del PVOH disminuye por debajo de $0.001 \text{ cm}^3 \cdot \text{mil} / \text{m}^2 \cdot \text{día}$ con una humedad relativa del 55%. La baja permeabilidad se atribuye a la fuerte interacción que existe entre el PVOH y la arcilla. Se encontró también que el PVOH mostró un incremento de cerca de 10°C en la temperatura de transición vítrea.

Los altos niveles de exfoliación de la arcilla resultan de la fuerte afinidad con el PVOH. El área superficial de las placas de la arcilla fue ocupada por los grupos hidroxilos del PVOH, lo cual contribuye a la sensibilidad al agua.

En conclusión, la adición de la arcilla al poli(vinil alcohol) es un eficiente método para reducir la permeabilidad a gases como el O_2 . La capacidad de reducir la permeabilidad a gases (O_2) de sistemas basados en PVOH en humedad elevada prueba ventajas para las aplicaciones en películas para empaque de alimentos y electrónicos.

Liu [47] estudio la preparación y caracterización de nanocompuestos formados por nylon 11/organoarcilla. La preparación fue por el método de intercalación en fundido, el grado de exfoliación fue caracterizado por medio de difracción de rayos X y por microscopia electrónica de transmisión. Formaron nanocompuestos con dos tipos de arcillas una sin modificar y otra organomodificada, los contenidos de dicha arcilla en los nanocompuestos fue variada de un 2% hasta un 8%. Estos autores estudiaron la estabilidad térmica y las propiedades mecánicas de dichos nanocompuestos. Encontraron que a bajas concentraciones de arcilla (menores de 4% en peso) se forman nanocompuestos exfoliados y mezclas de exfoliadas a injertadas a altos contenidos de arcilla. Los resultados de TGA para la estabilidad térmica mostraron que esta aumenta aproximadamente en $20^\circ C$ cuando los contenidos de arcilla son menores a 4%, sin embargo disminuye considerablemente a altas concentraciones de arcilla probablemente a causa de una baja dispersión de esta en la matriz polimérica.

Lee [48] estudio nanocompuestos poliamida/arcilla, donde demostraron aspectos importantes asociados con los nanocompuestos polímero/arcilla: 1) el procesamiento en fundido puede ser usado para preparar nanocompuesto intercalados y exfoliados, 2) las muestras inmiscibles de poliamida/arcilla, las cuales contienen la misma cantidad de silicato que los nanocompuestos intercalados y exfoliados, no muestran mejora en las propiedades térmicas, 3) los datos del análisis termogravimétrico mostraron que los nanocompuestos intercalados poliamida/arcilla son más estables que los delaminados, 4) los nanocompuestos poliamida/arcilla fueron preparados con dos tipos de arcillas (montmorillonita y fluorohectorita), sin embargo no se encontraron diferencias en las

propiedades térmicas para estas dos arcillas, las cuales difieren en la capacidad de intercambio catiónico (0.8 meq/g y 1.3 meq/g, respectivamente).

2.6. *Nanocompuestos de Polietileno Compatibilizados*

El estudio de nanocompuestos basados en polietileno es aún más reciente [49] y al igual que en el caso del polipropileno, se ha encontrado que el carácter no polar del polietileno limita la interacción con la arcilla, por lo que es recomendable una compatibilización del polietileno para alcanzar el mejor desempeño en los nanocompuestos. Estos autores estudiaron la morfología estructural y las propiedades físicas de nanocompuestos de polietileno / arcilla preparados por intercalación en fundido. Prepararon un nanocompuesto de polietileno injertado con anhídrido maléico/arcilla variando las proporciones de las arcillas. Las arcillas utilizadas fueron montmorillonita organomodificada y laponita modificada. Los resultados obtenidos muestran que la cristalización y la temperatura de fusión del PE-g-MA aumentaron con el contenido de arcilla.

Osman y Rupp [50] estudiaron el efecto de la adición de diferentes tipos de arcillas montmorilloníticas con diferentes capacidades de intercambio catiónico (CEC) y modificadas con diferentes sales de amonio con varias cadenas alquílicas de 18 átomos de carbono. En este estudio no se incorporaron compatibilizadores y el estudio morfológico reveló que tan solo se consiguió una exfoliación parcial. El incremento en el módulo variaba entre el 6.9% y el 39% respecto a la matriz de HDPE sin carga. El mayor incremento se obtuvo para arcillas con una mayor CIC y con tres cadenas alquílicas de 18 carbonos colgadas del átomo de nitrógeno de la sal cuaternaria de amonio, resultado que se explica por el mayor espaciado basal de la arcilla contenido en este caso. En los valores del esfuerzo de cedencia y del esfuerzo de ruptura también se observaron pequeñas variaciones respecto al HDPE puro.

La deformación a la ruptura disminuyó con la adición de arcilla lo cual fue atribuido a una baja dispersión de la arcilla, es decir a la presencia de agregados que actúan de concentradores de esfuerzos haciendo el nanocompuesto más frágil.

Zhao y Feng [51] estudiaron la preparación y caracterización de nanocompuestos de polietileno / arcilla usando trimetilclorosilanos como modificadores de las arcillas. Encontraron que después de la modificación, los grupos hidroxilos de las capas de la arcilla reaccionaron y su capacidad de intercambio catiónico (CIC) disminuyó drásticamente. Los nanocompuestos se prepararon por intercalación en fundido. Los resultados mostraron que la temperatura de transición vítrea (T_g) aumenta con la adición de arcilla organomodificada y al mismo tiempo se refuerza el nanocompuesto, pero la arcilla sin modificar no tiene efecto en la T_g de estos nanocompuestos.

Por otra parte se estudió la preparación, la microestructura y las propiedades mecánicas de nanocompuestos de polietileno / polietileno injertado con anhídrido maléico/montmorillonita organomodificada [52]. Para este estudio se usaron tres tipos de surfactantes para modificar la montmorillonita. Estos fueron cloruro de hexadecil-trimetilamonio, cloruro de hexadecil-dimetilbenzilamonio y cloruro de octadecil-trimetilamonio. Se encontró que al aumentar el contenido de PE-g-MA aumenta el grado de intercalación, al usar arcilla modificada con un surfactante catiónico con grupo benzil, para polietileno de alta densidad como matriz. El grado de cristalinidad disminuye al aumentar la cantidad de PE-g-MA. El esfuerzo a la tensión inicialmente aumenta y después disminuye conforme se aumenta el contenido de PE-g-MA. El valor máximo para el ensayo de tensión se obtuvo con un 6% en peso de PE-g-MA en cambio el mejor valor en cuanto a la resistencia al impacto se obtuvo con un 9% de PE-g-MA.

Sánchez y col [9] reportaron el efecto de un compatibilizante ionomérico en la dispersión de la arcilla en nanocompuestos de polietileno lineal de baja densidad con arcilla. En este estudio utilizaron una matriz de LLDPE totalmente maleada y un ionómero basado en un copolímero de etileno-acido parcialmente neutralizado con iones de zinc, para preparar un lote con montmorillonita comercial (Cloisita 20A). Posteriormente, el lote (masterbatch) fue diluido en la matriz de LLDPE. Con un 18% de LLDPE-g-MA y 6% de arcilla, mostraron un buen desempeño mecánico

consiguieron aumentar el módulo elástico y la resistencia a la tracción con respecto a la matriz pura y respecto a las mezclas preparadas sin compatibilizante.

Hotta y Paul [6] estudiaron los nanocompuestos de polietileno lineal de baja densidad con arcillas organomodificadas. Estos autores prepararon nanocompuestos con polietileno lineal de baja densidad, polietileno lineal de baja densidad injertado con anhídrido maléico como compatibilizante y dos tipos de arcillas organomodificadas. Caracterizaron los nanocompuestos que obtuvieron por medio de difracción de rayos X, microscopía electrónica de transmisión así como también midieron las propiedades mecánicas. Al caracterizar dichos nanocompuestos por medio de difracción encontraron que los picos de reflexión se desplazaban significativamente hacia ángulos mayores el hecho de que exista un pico de reflexión a ángulos mayores del presentado por la arcilla pura significa que existe una cantidad importante de bloques de arcilla en el compuesto.

Lew y Murphy [53] estudiaron nanocompuestos de polietileno lineal de baja densidad injertado con anhídrido maléico y arcillas. Los contenidos de arcilla manejados fueron de 2.08 hasta 8.32 % en peso. La conclusión a la que llegaron fue que el grado de exfoliación es proporcional a la velocidad de difusión del polímero dentro de las láminas de la arcilla y está asociado con el esfuerzo de corte del extrusor y el tiempo de residencia dentro del mismo. Así mismo el grado de exfoliación aumenta con la disminución del contenido de arcilla en la mezcla. Encontraron que el contenido de arcilla óptimo es de 5% para Polietileno lineal de baja densidad, en cambio para el LLDPE-g-MA es del 18%.

En el 2002, Gopakumar [54] sugiere que en el caso de polímeros apolares, para que exista una buena dispersión y exfoliación de la arcilla en el polímero, es necesario añadir un tercer componente que compatibilice el polímero con dichas partículas. Este compatibilizante tendrá grupos polares que interaccionan con la superficie de las

partículas inorgánicas, lo que inducirá a que con las fuerzas de cizalla generadas en el mezclado favorezcan la exfoliación.

Sinha y Okamoto reportaron que el tamaño y concentración del anión presente por unidad de área en los compuestos laminares organofilizados es uno de los parámetros críticos para favorecer la formación de nanocompuestos [3], así como la existencia de interacciones polares entre el compuesto organofilizado y las cadenas poliméricas, parámetro que favorecerá la intercalación de estas en el espacio interlaminar. El polietileno funcionalizado con ácido acrílico ha sido poco utilizado hasta ahora para preparar nanocompuestos de polietileno. Xu [55] reporta una mejora en el módulo elástico de un 14% para un 4% de arcilla bentonítica en una matriz de HDPE injertada con ácido acrílico

Tabla 2. Trabajos realizados de nanocompuestos de polietileno con nanoarcillas.

Referencia	Matriz	Método de preparación	Arcilla	Compatibilizante	Propiedad
Hotta	LLDPE	Extrusor	Cloisita 20A y MMT de Na	LLDPE-MA	Mecánicas
Shah	E-AA	Extrusor	C 6 A, C20 A, C30B	-----	Mecánicas
Mehrabzadeh	HDPE	Extrusor	Cloisita 15A	HDPE-MA	Exfoliación Mecánicas
Wang	LLDPE-g-MA		MMT y laponita	-----	Cristalización T_f
Osman	HDPE	Mezclador	Sal cuaternaria de tres cadenas largas	----	Modulo elástico
Gopakumar	HDPE	Mezclador	Sal cuaternaria de cadenas largas	-----	Mecánicas
Xu	HDPE-g-AA	Mezclador	bentonita	---	Modulo elástico
Sánchez-Valdes	LLDPE	Extrusor masterbatch	MMT	LLDPE-MA	Mecánicas
Durmus	LLDPE	Minimezclador y extrusor doble husillo	C20A	OxPE	Mecánicas Permeabilidad disminuye

3. Justificación

Los nanocompuestos con matrices poliméricas han sido desarrollados para mejorar las propiedades físicas y mecánicas de los polímeros. Éstas propiedades dependen de la morfología, la que a su vez está íntimamente relacionada con la historia del procesamiento, la cristalinidad, las interacciones entre el polímero y las nanopartículas, el contenido y la dispersión de las nanopartículas.

La obtención de propiedades óptimas es posible en presencia de una adhesión adecuada entre la matriz polimérica y las nanopartículas, por ello surge el interés de estudiar el empleo de compatibilizantes ionoméricos para mejorar la interacción entre los componentes.

Aportación:

- Conocimiento acerca del efecto de la adición de ionómeros sobre la exfoliación de la arcilla y su efecto sobre la cristalinidad del polietileno.
- Determinación de la influencia de las nanoarcillas y su grado de dispersión en la cristalinidad del polietileno en el nanocompuesto.
- Determinación de las propiedades físicas y mecánicas de los nanocompuestos de HDPE en función del contenido de ionómero y del grado de exfoliación de las nanoarcillas.

4. Hipótesis

Como resultado de la adición de un ionómero, se logrará una mejor exfoliación y dispersión de las nanoarcillas en una matriz de HDPE. Esto modificará el proceso de cristalización y se llegará a un “estatus” cristalino diferente al del polímero original, con lo cual se modificará las propiedades físicas y mecánicas del HDPE, particularmente la permeabilidad del polímero al O_2 y al $H_2O_{(g)}$.

5. Objetivos

- Determinar el efecto de las nanoarcillas y la incorporación de un ionómero como compatibilizante entre el PE y la nanoarcilla, así como el efecto del grado de exfoliación y el grado de dispersión de éstas, en la cristalización del HDPE.
- Determinar el efecto de la incorporación de nanoarcillas y del nuevo estatus de la cristalización, en las propiedades físicas y mecánicas del nanocompuesto, principalmente, la permeabilidad a gases como O₂ y H₂O_(g).

6. Parte Experimental

6.1. Materiales

Para la realización de esta tesis se utilizó polietileno de alta densidad (HDPE) PADMEX 65050 de PEMEX. Como agentes compatibilizantes se utilizaron dos ionómeros (*copolímeros de etileno – ácido acrílico*) I 9520 e I 9721 (también conocidos por su nombre comercial Surlyn®) de DuPont. Las características de estas resinas se enlistan en la Tabla 3.

Las arcillas utilizadas en este trabajo fueron tres montmorillonitas organomodificadas con sales cuaternarias de amonio (Cloisita 10A, Cloisita 20A y Cloisita 30B) las cuales se obtuvieron de Southern Clay Products Inc., de USA. Las características de estas arcillas se muestran en la Tabla 4.

Tabla 3. Propiedades de las resinas utilizadas.

Característica	Matriz Polimérica	Ionómeros	
	HDPE	I 95	I 97
Proveedor	PEMEX	DuPont	DuPont
MFI [g/10min] (190 °C/ 2.16kg)	5.0	1.1	1.0
Densidad g/cm ³	0.9665	0.95	0.96
Temperatura de Fusión [°C]	130	96	92
Grado de Neutralización con Zn	-----	alto	medio
% de Acido (AA)	-----	bajo	bajo

Tabla 4. Características de arcillas utilizadas para este trabajo.

Arcilla	C10A	C20A	C30B
Estructura del agente modificante	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{N}^+ - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{HT} \end{array}$ <p>(2MBHT) Dimetyl, benzyl, hydrogenated tallow, quaternary ammonium</p>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{N}^+ - \text{HT} \\ \\ \text{HT} \end{array}$ <p>(2M2HT) Dimetyl, dehydrogenated tallow, quaternary ammonium</p>	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{N}^+ - \text{T} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ <p>(MT2EtOH) Metyl, Tallow, bis-2-hydroxyethyl, quaternary ammonium</p>
Conc. de modificante (meq/100g arcilla)	125	95	90
Distancia Interlaminar (Å)	19.2	24.2	18.5

La Tabla 4 presenta las características de cada una de las arcillas utilizadas en este trabajo, así como también su estructura química. El modificante orgánico de la C10A tiene 1HT y 1 Anillo aromático, el HT (hydrogenated tallow) es una cadena grasa hidrogenada la cual está constituida aproximadamente por 65% C18; ≈30% C16; ≈5% C14. La C20A contiene dos cadenas grasa hidrogenada y la C30B contiene solo una cadena grasa (tallow). Estas arcillas muestran también diferente polaridad relativa, siendo más polar la C30B posteriormente la C10A y finalmente la C20A.

La concentración del modificante orgánico en cada una de las nanoarcillas es diferente, siendo mayor en la C10A alrededor de un 125 meq/100g arcilla, esto significa que se ha utilizado un gran porcentaje de la sal para modificar la arcilla.

6.2 Elaboración de los nanocompuestos.

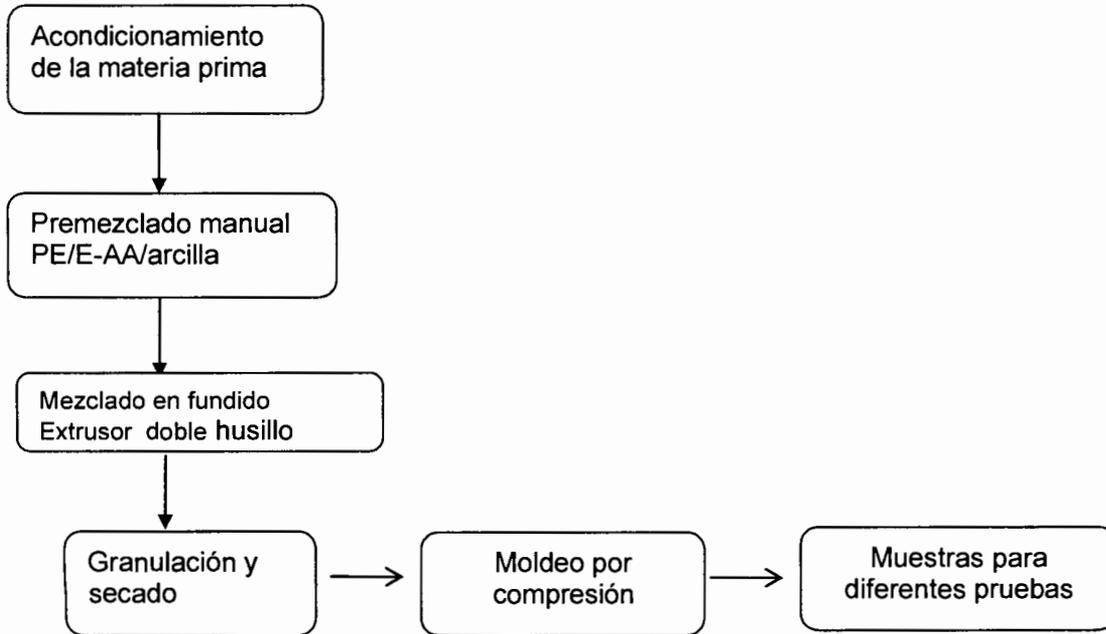


Figura 10. Diagrama de flujo de los diferentes pasos para la elaboración de nanocompuestos mediante la técnica de mezclado en fundido utilizada en este trabajo.

En la Figura 10 se muestra un diagrama de flujo de las diferentes etapas para la obtención de los diferentes nanocompuestos. El procedimiento a seguir el siguiente:

1. Acondicionamiento. La arcilla fue secada previamente a una temperatura de 80°C por un periodo de 4 horas, evitando así problemas durante su procesamiento ya que la humedad presente en la arcilla influye en la efectiva dispersión en la matriz polimérica.
2. Premezclado. Se hace un premezclado de la nanoarcilla, con los pellets del copolímero y con la matriz polimérica, de forma manual, con el fin de que la alimentación al extrusor sea más homogénea.
3. Mezclado. Posteriormente, cada una de las premezclas son alimentadas al extrusor doble husillo. Los nanocompuestos se elaboraron por medio de la

técnica de mezclado en fundido, la cual consiste en mezclar la nanoarcilla con la matriz polimérica en estado fundido. La preparación de los nanocompuestos se hizo en un extrusor doble husillo co-rotatorio marca Werner & Pfleiderer ZSK30, preparado con una configuración de alto corte (alto esfuerzo de cizalla), utilizando un perfil de temperaturas de 180 a 200 °C, a 20 rpm.

4. Posteriormente los nanocompuestos obtenidos fueron granulados y secados en un tiempo de 16hrs en un intervalo de temperatura de 80-90°C.
5. Finalmente se prepararon placas mediante el proceso de moldeo por compresión de cada uno de los diferentes nanocompuestos para los diferentes análisis subsecuentes.

Las formulaciones para las diferentes etapas de este trabajo se enlistan en la tabla 5. Las primeras tres columnas corresponden a la primera etapa del trabajo, donde se mantuvo constante un 12% del Ionómero, variándose los contenidos y los tipos de arcilla. Las últimas tres columnas corresponden a los concentraciones utilizadas para los nanocompuestos elaborados para las siguientes etapas de este trabajo. En estas se manejo una concentración constante del 4% de la arcilla Cloisita 20A, variando el porcentaje en un intervalo del 8 al 12% y el tipo de ionómero. Cabe mencionar que las formulaciones se elaboraron para la segunda parte del trabajo, sin embargo se decidió continuar con las mismas concentraciones para las subsecuentes etapas.

Para la identificación de muestras, se decidió abreviar algunos compuestos, por ejemplo en lugar de polietileno de alta densidad (HDPE) se abrevio a PE, posteriormente se identifica el ionómero utilizado y la concentración del mismo según sea el caso, es decir, 8IA, por ejemplo el 8%w/w del Ionómero A (I-95) y finalmente se identifica la concentración y el tipo de arcilla según sea el caso 4C20A, es decir el 4%w/w de la Cloisita 20A la identificación de ésta muestra sería PE/8 IA/4C20A.

Tabla 5. Formulaciones elaboradas para el desarrollo de éste trabajo.

Etapa 1 12% E-AA	C10A	2% w/w PE/12E/C10A	Etapa 2,3,4 4% C20A	I-95 IA	8% w/w PE/8IA/4C20A	
		4% w/w PE/12E/4C10A			10% w/w PE/10IA/4C20A	
		6% w/w PE/12E/6C10A			12% w/w PE/12IA/4C20A	
		8% w/w PE/12E/8C10A				
	C20A	2% w/w PE/12E/2C20A			I-97 IB	8% w/w PE/8IB/4C20A
		4% w/w PE/12E/4C20A		10% w/w PE/10IB/4C20A		
		6% w/w PE/12E/6C20A		12% w/w PE/12IB/4C20A		
		8% w/w PE/12E/8C20A				
	C30A	2% w/w PE/12E/2C30B				
		4% w/w PE/12E/4C30B				
		6% w/w PE/12E/6C30B				
		8% w/w PE/12E/8C30B				

6.3 *Elaboración de muestras para la caracterización de los nanocompuestos.*

- Obtención de placas por moldeo por compresión

Los nanocompuestos obtenidos fueron moldeados por compresión a la temperatura de 200°C bajo una presión de 10 Ton, durante 5 minutos con el propósito de obtener placas de 3mm de espesor.

- Obtención de película por moldeo por compresión

Para la obtención de película con un espesor de 0.5 mm aproximadamente, las mezclas se sometieron a moldeo por compresión a una temperatura de 200°C bajo una presión de 15 Ton, durante 7 minutos.

Para la obtención de dichas películas fue necesaria la adaptación de un marco cuadrado de lámina de acero inoxidable con un espesor de 0.5 mm y 10 cm por lado, el cual era colocado entre dos placas planas.

- Obtención de cortes ultra-delgados.

Para observar la morfología de los nanocompuestos se requirió preparar cortes con dimensiones en un intervalo de 70-100nm de espesor. Las muestras fueron cortadas a temperatura ambiente, usando un ultra-micrótopo marca LEICA modelo EMFCS equipado con una cuchilla de diamante. Los cortes fueron realizados en piezas con dimensiones de 1x1mm², los cortes obtenidos fueron colocados en rejillas de Cu para su posterior observación en el Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo modo STEM.

6.4. Desarrollo Experimental

El desarrollo experimental de este trabajo de tesis, fue dividido en 4 etapas en las cuales se estudiaron diferentes factores, a continuación se enlistan dichas etapas así como también las condiciones de cada una de las etapas.

1. Efecto del contenido y del tipo de arcilla en los nanocompuestos de PE/E-AA/arcilla.

Como se mencionó anteriormente se estudiaron tres tipos de arcillas (C10A, C20A y C30B) cada una en cuatro niveles de contenidos que van desde un 2% hasta un 8%, manejando un nivel de compatibilizador (ionómero) del 12% en cada mezcla.

2. Estudio del efecto del contenido de Ionómero en los nanocompuestos de PE/E-AA/arcilla.

Se analizó el efecto que tiene el contenido del agente compatibilizante así como también el tipo del mismo, en las propiedades físicas y mecánicas de los nanocompuestos. Para este caso, se utilizó una concentración constante del 4% en peso de arcilla (Cloisita 20A) variando el contenido de ionómero (8,10 y 12 % en peso) y tipo de éste.

3. Estudio del efecto del contenido de Ionómero en la cristalinidad de los nanocompuestos de PE/E-AA/arcilla.

Se analizó el efecto que tiene el contenido del agente compatibilizante así como también el tipo del mismo, en la cristalinidad de los nanocompuestos. Para este estudio se utilizó la metodología antes mencionada en la elaboración de los nanocompuestos, se utilizó una concentración constante del 4% en peso de arcilla (Cloisita 20A) variando el contenido (8,10 y 12 % en peso) de ionómero y tipo de éste.

4. Estudio del efecto del contenido de arcilla sobre las propiedades barrera al O₂ y al H₂O_(g).

Con el fin de estudiar el efecto que tiene el contenido de arcilla en las propiedades barrera al O₂ y al H₂O_(g). Las condiciones de las pruebas fueron: área de prueba 100cm², a una temperatura de 23°C, con un flujo de Nitrógeno de 20 cm³/min y un flujo de oxígeno de 40 cm³/min, siendo estas para permeabilidad al O₂.

Mientras que las condiciones a las que se sometieron las películas al vapor de agua son las siguientes: área de prueba 50cm², a una temperatura de 37°C., el flujo de nitrógeno fue de 100 cm³/min.

6.5 Caracterización de los nanocompuestos.

6.5.1. Difracción de Rayos X.

Los patrones de difracción de rayos X fueron obtenidos en un difractómetro de rayos X Siemens modelo D-5000 con un generador de radiación de CuK α con filtro de Ni, a una intensidad de 25 mA y un voltaje de 35kV. Los patrones de difracción fueron barridos en 2 θ de 1 a 10° a una velocidad de 0.6 °/min.

6.5.2. Caracterización Térmica

- Análisis Termogravimétrico (TGA)

El cambio durante la descomposición térmica de los nanocompuestos, así como su comportamiento a la estabilidad térmica se evaluó por medio de esta técnica. Se utilizó un equipo Thermogravimetric Analyzer de Dupont Instruments 951 (TGA). Las pruebas fueron hechas a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min bajo una atmósfera de nitrógeno, en un intervalo de temperatura desde 30 hasta 650°C.

- Calorimetría diferencial de Barrido (DSC)

Las transiciones térmicas de fusión y cristalización asociadas a la morfología de los nanocompuestos respecto de los componentes que los forman se estudiaron a partir del análisis térmico en un calorímetro diferencial de barrido DSC 2920 de TA Instruments. Los análisis se efectuaron a una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 10°C/min en flujo de N₂. Se realizaron tres barridos en cada muestra a estudiar de 0 a 160°C. El primer calentamiento fue para borrar cualquier tratamiento térmico anterior, una vez que el calentamiento llega a los 160°C permaneció isotérmicamente durante tres minutos y se enfrió hasta 0°C y nuevamente se calienta hasta 190°C (tercer barrido).

La temperatura y entalpía de fusión fueron calculadas en el segundo calentamiento aplicado y a partir de la entalpía de fusión (normalizada para el contenido en polímero) se calculó la cristalización del polímero según la siguiente ecuación:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \times 100$$

Teniendo en cuenta que ΔH_m es la entalpía de los nanocompuestos (muestra) y ΔH_m^0 es la entalpía de fusión de un polietileno 100% cristalino.

6.5.3. Caracterización Morfológica

- Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo modo (STEM)

Se caracterizaron las muestras por esta técnica para observar la morfología, así como también la distribución de la arcilla en la matriz polimérica, se utilizó un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo JSM-7401F

6.5.4. Caracterización Mecánica

- Pruebas Mecánicas de Tensión-Elongación

Éstas se llevaron a cabo con el fin de determinar el comportamiento físico-mecánico de los nanocompuestos y hacer una comparación con la matriz polimérica. Dichas propiedades (mecánicas) fueron evaluadas en una máquina Universal Instron de acuerdo a la norma ASTM D-638. Las pruebas fueron realizadas con una velocidad de prueba de 100mm/min a temperatura ambiente. Las probetas a ensayar se maquinaron utilizando una fresadora y un molde. Se sometieron a prueba 5 probetas por cada muestra y por consiguiente, los valores reportados son promedio.

7. Resultados y Discusión

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos del desarrollo de este trabajo de tesis. El orden en el que se mostraran es de acuerdo a las diferentes etapas antes mencionadas, cabe hacer mención que la primera parte será dividida a su vez en tres partes, esto de acuerdo a los resultados obtenidos de la caracterización de los diferentes nanocompuestos obtenidos por cada tipo de arcilla que se utilizó. Al final de cada etapa se presentaran las conclusiones parciales.

Antes de presentar la caracterización de los nanocompuestos desarrollados, se midieron algunas de las principales propiedades de las arcillas utilizadas en la primera parte. Las propiedades analizadas se basan en resultados obtenidos mediante ensayos de difracción de rayos X (DRX) y termogravimetría (TGA).

La Figura 11 muestra los patrones de difracción comparativos de las tres nanoarcillas (C10A, C20A y C30B). El difractograma de estas arcillas muestran en la zona basal (entre 2 y 10°), la posición de los picos correspondientes a las reflexiones (001) esto es para las arcillas C30B y C10A ($2\theta=4.92^\circ$ y $2\theta=4.61^\circ$) Figura 11a) y 11b) mientras que la C20A, presenta en su zona basal (dentro del mismo intervalo), la posición de los picos correspondientes a la reflexiones (001) y (002) de la montmorillonita, picos de primer y segundo orden, los cuales se encuentran en las posiciones de $2\theta= 3.6^\circ$ y 7.2° respectivamente. La tabla 6 enlista el espacio interlaminar de cada una de las arcillas, calculado de acuerdo a la ley de Bragg.

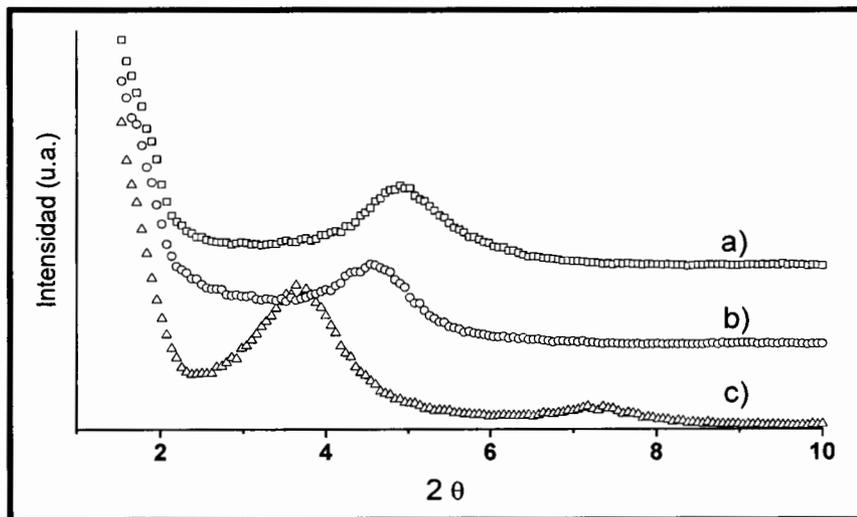


Figura 11. Difractogramas de las diferentes nanoarcillas: a) C30B, b) C10A, c) C20A.

Tabla 6. Distancia Interlaminar de las arcillas empleadas en este trabajo.

Arcilla	Pico de reflexión $d_{(001)}$	Distancia Interlaminar calculada $d_{001}(\text{Å})$
C10A	4.5°	19.6 Å
C20A	3.6°	24.4 Å
C30B	5°	18 Å

Las tres nanoarcillas muestran diferencias en sus modificadores orgánicos los cuales están ligados a la arcilla, así como también en la concentración del mismo, como se mencionó anteriormente las nanoarcillas son modificadas para aumentar su espacio interlaminar y cambiar de un estado hidrofílico a organofílico. El principal mecanismo de modificación consiste en una reacción de intercambio catiónico. Mediante la introducción de cationes más voluminosos se incrementa el espaciado interlaminar.

En la Figura 12 se muestran la pérdida de peso en porcentaje que sufren cada una de las nanoarcillas cuando son sometidas a la técnica de termogravimetría (TGA). En general, para las tres nanoarcillas a medida que aumenta la temperatura se produce una pequeña pérdida en peso antes de 200°C, la cual correspondería a la eliminación de agua residual, las especies gaseosas o a una pequeña fracción del modificante[56], por arriba de los 200 a 400°C se va produciendo la degradación térmica de los modificantes orgánicos, ésta varía de acuerdo a la naturaleza del modificante orgánico y finalmente a temperaturas por encima de los 400°C se produce la deshidroxilación de la arcilla.

La nanoarcilla que presentó menor estabilidad térmica fue la C10A esto es atribuido a la presencia del benzil en la estructura química de la sal cuaternaria de amonio (agente modificante) [57].

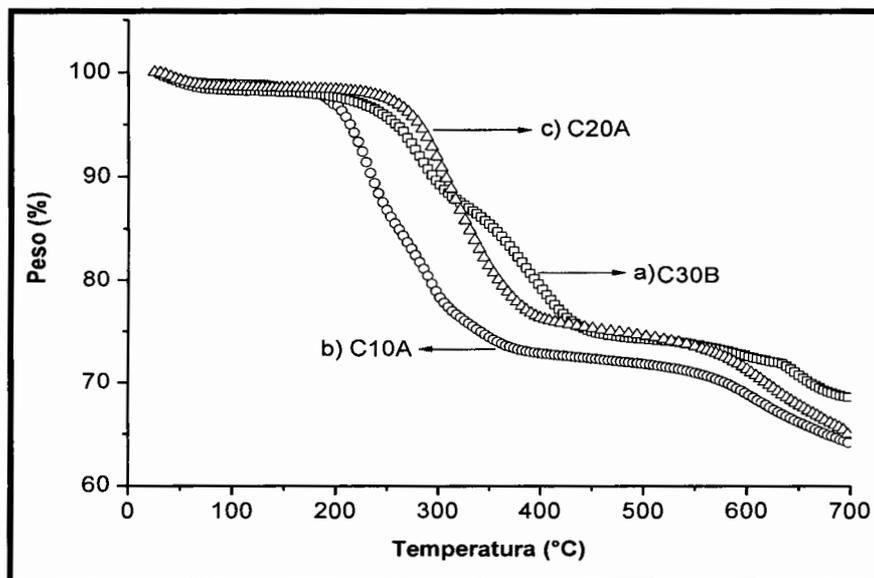


Figura 12. Curvas de TGA obtenidas de las diferentes organoarcillas empleadas como materia prima: (\square) C30B, (\circ) C10A, (Δ) C20A.

7.1. Efecto del contenido y del tipo de arcilla en los nanocompuestos de PE/E-AA/arcilla.

En el capítulo 2 se mencionó, que para la elaboración de nanocompuestos de polietileno con nanoarcillas, mediante la técnica de mezclado en fundido se requiere el uso de arcillas modificadas superficialmente con modificadores orgánicos (generalmente sales de amonio) y de agentes compatibilizantes para adquirir una buena interacción polímero-arcilla y por ende una estructura intercalada o exfoliada. Este es uno de los requisitos más importantes para alcanzar mejoras significativas en las propiedades finales de los nanocompuestos. En esta parte del trabajo, se estudió el efecto del contenido y de la adición de tres tipos de nanoarcillas modificadas orgánicamente, en una matriz de polietileno de alta densidad, para determinar el tipo y el contenido óptimo de arcilla para obtener mejoras en las propiedades finales. Para ello, se analizó la morfología, la distribución o dispersión de las diferentes nanoarcillas y la estabilidad térmica de los nanocompuestos de polietileno, derivados de la técnica de mezclado en fundido.

7.1.1. Mezclas con arcilla Cloisita 10A

7.1.1.1. Caracterización Morfológica

La morfología de los nanocompuestos obtenidos con esta arcilla, han sido analizados mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido.

La Figura 13 muestra los patrones de difracción correspondientes a la arcilla modificada y los nanocompuestos obtenidos a diferentes contenidos de la misma. En los diferentes difractogramas de los nanocompuestos PE/12E/C10A se observa la misma señal de difracción de la arcilla (d_{001}), pero con un ligero desplazamiento hacia ángulos mayores para todos los contenidos de organoarcilla, lo cual significa que la distancia interlaminar de la arcilla disminuye, esto sugiere la ausencia total de intercalación de las cadenas poliméricas en dichas capas y podría atribuirse tal efecto a la degradación del modificador orgánico de dicha arcilla [58,59].

Anteriormente este comportamiento fue reportado por Yoon y colaboradores [58], estos autores reportaron que la disminución del espacio interlaminar es debido a la degradación y pérdida en peso (masa) del modificante orgánico de las galerías de la arcilla a altas temperaturas de fusión.

Inicialmente, la distancia repetitiva de las placas en C10A es $d_{001}=19.6 \text{ \AA}$, sin embargo ya en éstos nanocompuestos la distancia interplaca disminuye a un valor de $d_{001}=17 \text{ \AA}$. En la tabla 7 se enlistan las distancias interlaminares para la C10A, así como también para los nanocompuestos obtenidos a diferentes contenidos de arcilla. Shah y Paul [59] atribuyeron esta disminución en el espacio interlaminar de la arcilla, a que se pierde una parte del modificante orgánico de la arcilla a 200°C . En el presente trabajo, la temperatura empleada en la elaboración de los nanocompuestos es de 200°C , igual a la temperatura de descomposición térmica del modificante orgánico.

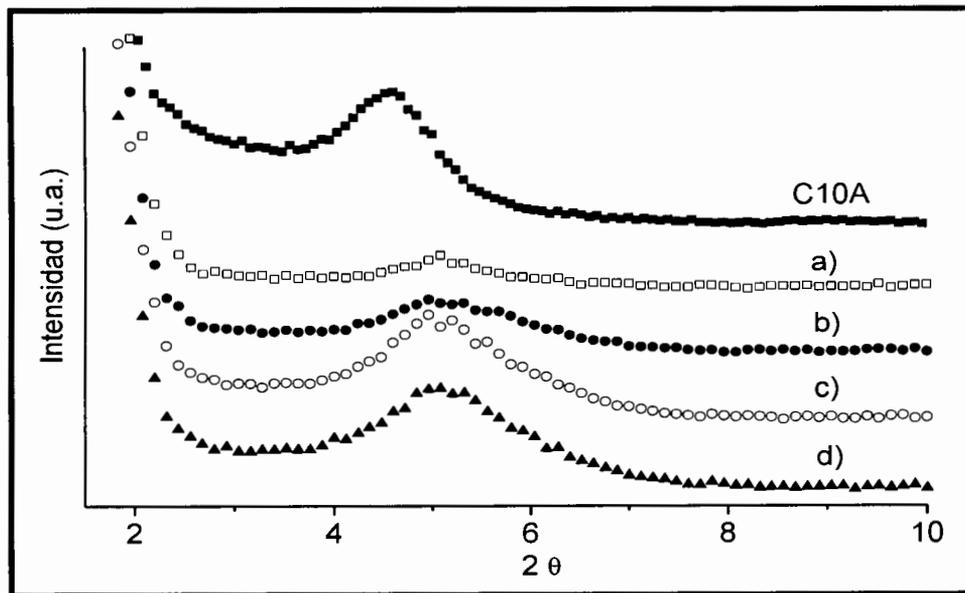


Figura13. Patrones de difracción de la nanoarcilla C10A (Cloisita 10A) y de los diferentes nanocompuestos PE/12E/C10A a diferentes contenidos de arcilla: (■) C10A, (□) PE/12E/2C10A, (●)PE/12E/4C10A, (○)PE/12E/6C10A, (▲)PE/12E/8C10A.

Tabla 7. Datos obtenidos de los difractogramas de las mezclas con C 10A

Contenido de arcilla	Pico de reflexión (2θ)	Espacio Interlaminar $d_{(001)}$ (Å)
C 10A (100%)	4.5	19.6
2%	5	17
4%	5	17
6%	5	17
8%	5	17

La Figura 14 muestra la micrografía del nanocompuesto PE/12E/8C10A. Se observa la formación de diferentes conformaciones de las nanoplacas dispersadas en la matriz polimérica; coexisten en el sistema nanoplacas intercaladas y en mayor grado tactoides, esto establece que la C10A no favorece la formación estructuras exfoliadas únicamente muestran la estructuración de tactoides, esto es, el colapso de las nanoplacas causado por la degradación térmica del modificante orgánico durante el mezclado en fundido [60,61].

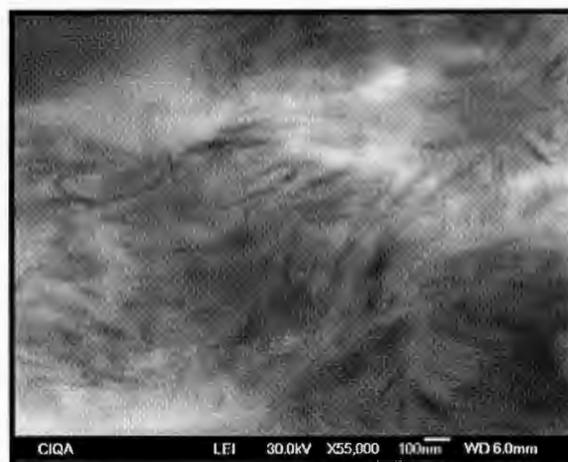


Figura 14. Micrografía por SEM en modo STEM del nanocompuesto PE/12E/8C10A.

7.1.1.2. Caracterización Térmica

Para conocer el comportamiento térmico de los nanocompuestos PE/12E/C10A, los híbridos obtenidos se analizaron mediante análisis termogravimétrico, para la serie de nanocompuestos a diferentes contenidos de la C10A.

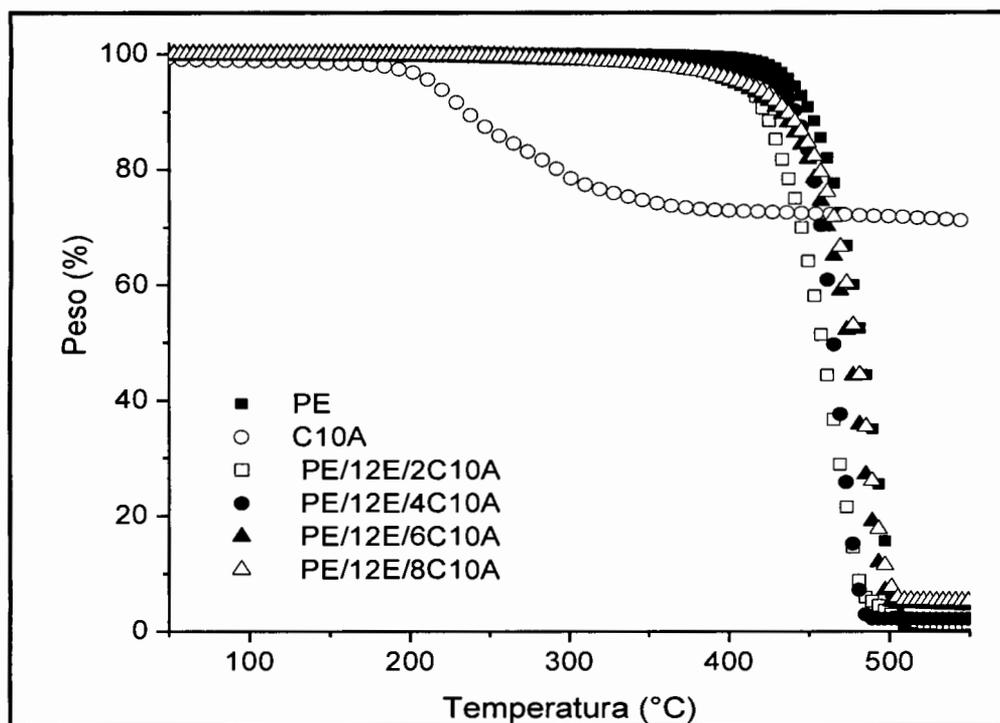


Figura 15. Termogramas obtenidos por TGA para las mezclas con C10A a diferentes concentraciones: (■) PE, (□) C10A, (●) PE/12E/2C10A, (○) PE/12E/4C10A, (▲) PE/12E/6C10A, (△) PE/12E/8C10A.

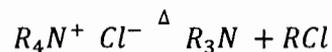
Como se puede apreciar, en la Figura 15 los termogramas obtenidos de los nanocompuestos PE/12E/C10A, no muestran mejoras en la estabilidad térmica de las mezclas con respecto a la que presenta el PE puro; esto se debe a un efecto catalítico de la arcilla.

Según investigaciones anteriores se ha visto que la degradación térmica de arcillas organomodificadas puede darse por la desorción de los iones orgánicos desde la superficie de la arcilla y/o por la fragmentación de la cadena del surfactante [61,62].

En el caso de arcillas organomodificadas con sales de amonio, las reacciones de descomposición de las sales alquílicas de amonio tienen lugar por medio de una reacción de eliminación de Hoffman o por una reacción de sustitución nucleofílica SN_2 [56,63].

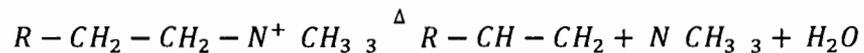
Reacción de descomposición de sales de amonio:

a) Reacción de sustitución nucleofílica SN_2



Amina cloroalcano

b) Reacción de eliminación de Hoffman



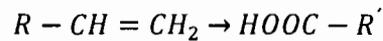
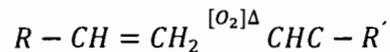
α -olefinas Aminas Agua
terciarias

La reacción de Hoffman se da a temperaturas altas, a partir de 150 – 160°C aproximadamente (dependiendo del tipo de catión) y ocurre en presencia de un anión básico, como un hidróxido, el cual extrae un átomo de hidrogeno de un β -carbono de un amonio cuaternario originando como consecuencia una α -olefina, una amina terciaria y una molécula de agua. El ataque nucleofílico del grupo R_4N^+ por el cloruro Cl^- provoca la reacción reversible de síntesis del amonio cuaternario [56].

Los productos generados de la degradación de las sales de amonio que se puedan generar durante el mezclado de los nanocompuestos se disuelven en la matriz polimérica pero no se evaporan hasta temperaturas muy elevadas. Estos productos iniciales de degradación pueden sufrir reacciones secundarias tales como la ruptura de la cadena, la condensación de radicales libres, la adición de grupos olefínicos, etc.

La presencia de oxígeno y especies metálicas en la estructura de la montmorillonita pueden actuar como sitios activos para reaccionar con el polietileno a temperaturas más bajas, acelerando la formación de hidroperóxidos o la oxidación de alquenos para producir aldehídos y ácidos carboxílicos a elevadas temperaturas [56,57]

Reacciones de oxidación de alquenos:



7.1.2. Mezclas con arcilla Cloisita 20A

7.1.2.1. Caracterización Morfológica

La Figura 16 muestra los patrones de difracción del nanocompuesto PE/12E/C20A, a concentraciones de arcilla de 2, 4,6 y 8% en peso. Como se observa en los difractogramas, el pico de reflexión correspondiente a la distancia repetitiva de las placas $d_{(001)}$ desaparece para bajos contenidos del 2 y 4 %, en comparación al que presenta la arcilla pura. De acuerdo a lo reportado por Vaia y colaboradores [33] la ausencia de un patrón de difracción de rayos X está relacionada con la separación extensiva de las nanoplacas, correspondiendo a la formación de estructuras exfoliadas, esto se debe a que el espacio interlaminar es muy grande aproximadamente mayor a 8nm en el caso de una estructura exfoliada ordenada.

Continuando con los difractogramas obtenidos (Figura 16) para contenidos del 6 y del 8% se presentan desplazamientos hacia ángulos menores en el pico de reflexión con respecto al de la C20A hasta $2\theta=2.5$ correspondiente a una distancia interlaminar $d_{(001)}=35.3\text{Å}$, lo cual indica la formación de una estructura intercalada[2] para estos contenidos de arcilla, esto es debido a que en el sistema hay una sobresaturación de arcilla provocando así la formación de tactoides.

De acuerdo a estudios anteriores [64,43] la concentración de la arcilla en un sistema nanocompuesto está delimitada por el efecto de saturación, es decir la distribución de las nanoplacas en la matriz polimérica ocurre a bajas concentraciones, ya que en altas concentraciones el sistema comienza a saturarse promoviendo el apilamiento de las nanoplacas hasta la formación de tactoides.

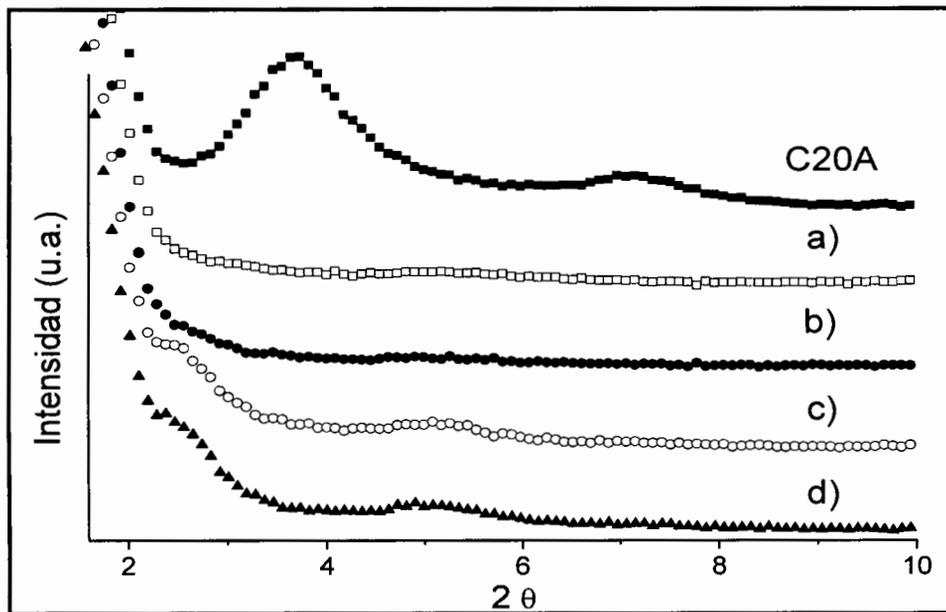


Figura 16. Patrones de difracción de los nanocompuestos PE/12E/C20A: (■) C20A, (□) PE/12E/2C20A, (●) PE/12E/4C20A, (○) PE/12E/6C20A, (▲) PE/12E/8C20A.

La tabla 8 se enlistan los resultados obtenidos de 2θ y la distancia interlaminar para los diferentes nanocompuestos PE/12E/C20A. El incremento en la distancia interlaminar significa que hay una mayor interacción del polímero con la superficie de las nanoplacas, es decir prevalecen las interacciones polímero-arcilla para contenidos del 2 y del 4 %.

Tabla 8. Datos obtenidos de los difractogramas de las mezclas con Cloisita 20A

Contenido de arcilla	Pico reflexión $d_{(001)}$ (2θ)	$d_{(001)}$ Espacio Interlaminar
Cloisita 20A (100%)	3.56	24.9
2%	-	-
4%	-	-
6%	2.5	35.3
8%	2.5	35.3

La Figura 17 muestra las micrografías del nanocompuesto a concentraciones del 2 y del 8% en peso de la arcilla.

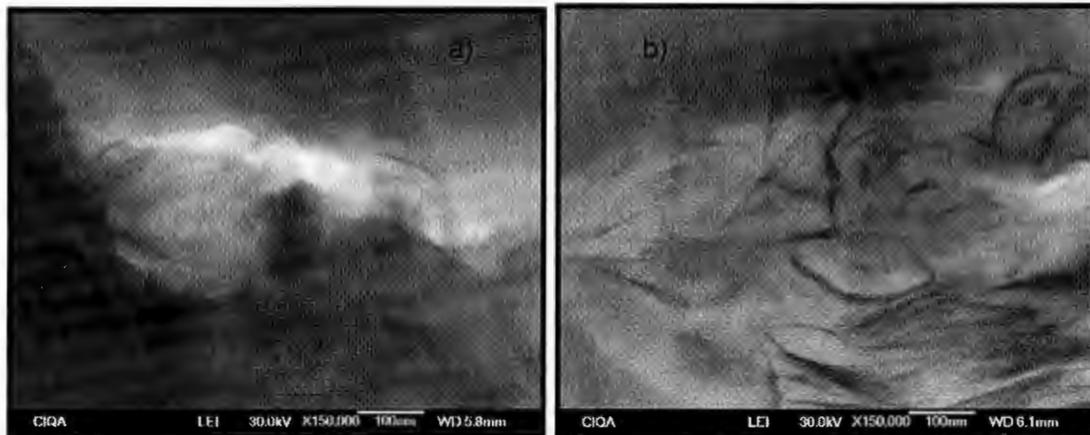


Figura 17. Micrografías por SEM modo STEM del nanocompuesto PE/12E/C20A a diferentes concentraciones de arcilla: a) 2% en peso, b) 8% en peso.

En el nanocompuesto con un 2% de C20A (Figura 17 a)) se observa la formación de nanocompuestos con estructuras exfoliadas, como se había observado en los análisis de rayos X, sin embargo a contenidos del 8% la micrografía presenta nano placas intercaladas en presencia de tactoides, lo cual nos indica que las láminas de arcilla tienden a apilarse provocando una disminución en la distancia interlaminar debido a que el espacio en el sistema se reduce (debido a la saturación) y por consiguiente empiezan a presentarse interacciones arcilla-arcilla, es decir la proximidad de las

placas genera atracciones entre las mismas placas con interacciones tipo Van der Waals [43].

7.1.2.2. Caracterización Térmica

La Figura 18 muestra los termogramas obtenidos por TGA para los nanocompuestos PE/12E/C20A. En las curvas de evolución de pérdida en peso con la temperatura se puede apreciar como la descomposición térmica tanto del polietileno puro como de sus nanocompuestos se llevan a cabo en una sola etapa que inicia alrededor de los 400°C.

La estructura de la arcilla como ya se había mencionado es laminar, por lo tanto cuando las laminillas de la arcilla son bien dispersas en una matriz polimérica, es de esperarse que retarden la degradación térmica debido a que disminuyen la difusión de calor hacia las moléculas poliméricas por consiguiente se espera que en los sistemas nanocompuestos obtenidos, las nanoplacas intercaladas-exfoliadas afecten las características térmicas, como era de esperarse para estos nanocompuestos debido a que presentan morfologías intercaladas y exfoliadas. Sin embargo a bajos contenidos de arcilla, la estabilidad térmica es similar a la que presenta el polietileno puro, es decir la adición de bajos contenidos de arcilla no varía la temperatura de descomposición del polietileno, siendo estos contenidos los que presentaron estructuras exfoliadas según los resultados de DRX. La temperatura de descomposición que muestran los nanocompuestos con contenidos del 6 y del 8%, están ligeramente por encima de la temperatura de descomposición del polietileno.

Este comportamiento es debido a la modificación de la arcilla con sales de amonio las cuales se degradan a través del proceso de Hoffman o de una reacción de sustitución nucleofílica y aceleran la descomposición de la matriz polimérica [62,59]. Como ya se había explicado en la sección 7.1.1.2. la degradación de las sales de amonio cuaternarias puede dar lugar a α -olefinas, aminas terciarias, cloroalcanos y agua. Estos productos se disuelven en la matriz polimérica y pueden sufrir reacciones secundarias para seguir degradándose o para degradar las cadenas poliméricas.

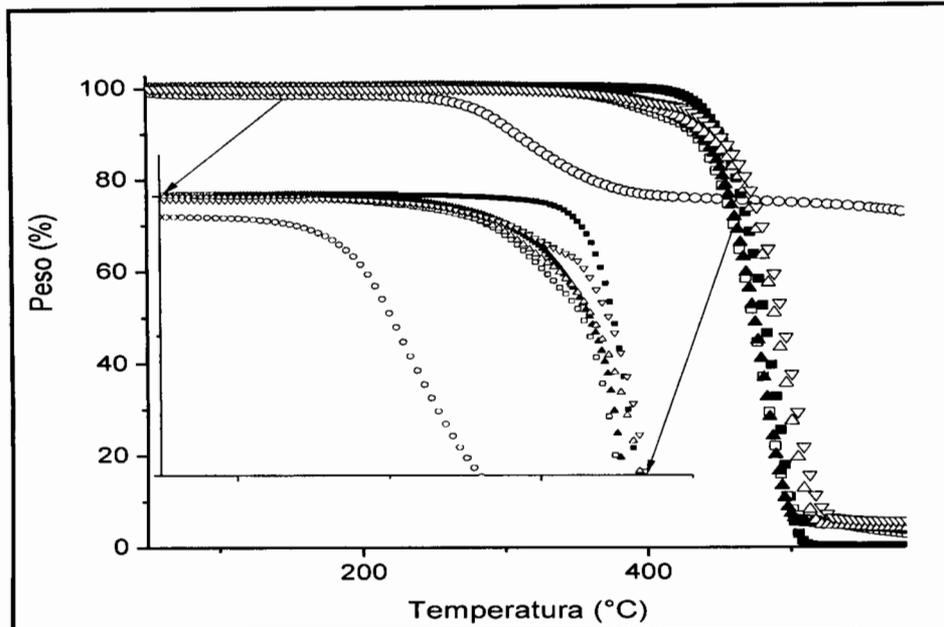


Figura 18. Termogramas obtenidos por TGA para los nanocompuestos PE/12E/C20A: (■) PE, (○) C20A, (□) PE/12E/2C20A, (▲) PE/12E/4C20A, (Δ) PE/12E/6C20A, (▽) PE/12E/8C20A.

7.1.3. Mezclas con arcilla Cloisita 30B

7.1.3.1. Caracterización Morfológica

La Figura 19 muestra los patrones de difracción comparativos de los nanocompuestos PE/12E/C30B a diferentes contenidos de arcilla. Es notorio que el pico de reflexión $d_{(001)}$ para todos los contenidos de arcilla está desplazado hacia ángulos mayores, es decir el contenido de arcilla no tiene efecto alguno en la exfoliación y/o dispersión de la misma dentro del sistema, lo cual significa que la distancia interlamina disminuye en lugar de aumentar, este mismo comportamiento se presentó en los nanocompuestos obtenidos con la C10A pudiera atribuirse este comportamiento a la descomposición térmica del modificante orgánico de la arcilla, sin embargo el modificante orgánico de esta nanoarcilla es diferente así como también la concentración del mismo.

La C30B tiene como modificante el metil, talow, bis-2-hidroxietil amonio cuaternario, el cual en su composición presenta grupos polares. Estas características pueden tener influencia sobre la interacción con la superficie de las placas de arcilla durante el mezclado en fundido, ya que su estructura presenta dos grupos hidroxilo lo cual genera su carácter polar.

Cuando la arcilla es modificada orgánicamente con algún compuesto de amonio cuaternario como es el caso de las arcillas de montmorillonita, la intercalación puede ocurrir dependiendo de las características de los grupos orgánicos ligados al Nitrógeno en el modificante; entre ellas, la polaridad, el tamaño de las cadenas alifáticas y la concentración [36].

Inicialmente la nanoarcilla tenía una distancia interlaminar $d_{(001)} = 18\text{\AA}$, sin embargo esta distancia posteriormente disminuye su valor a 14\AA . A manera de comprobación, el sistema se analizó por microscopia electrónica de barrido de emisión de campo modo STEM, observándose la formación de diferentes conformaciones, es decir, el sistema consta de tactoides y nano placas intercaladas, aunque en menor grado intercaladas (ver Figura 20), es decir la formación de diferentes estructuras de los nanocompuestos sugiere que la C30B no favorece la exfoliación en este sistema.

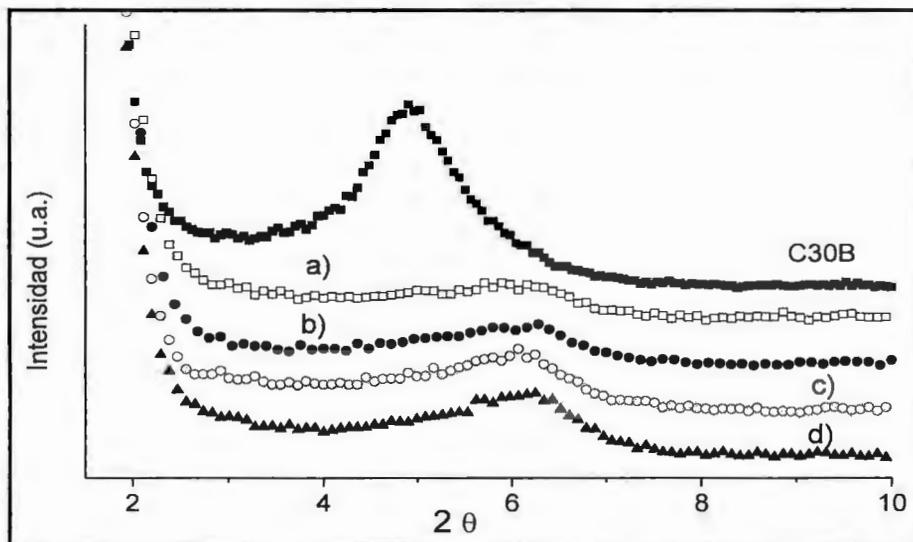


Figura 19. Patrones de difracción de los nanocompuestos PE/12E/C30B: (■) C30B, (□) PE/12E/2C30B, (●) PE/12E/4C30B, (○) PE/12E/6C30B, (▲) PE/12E/8C30B.

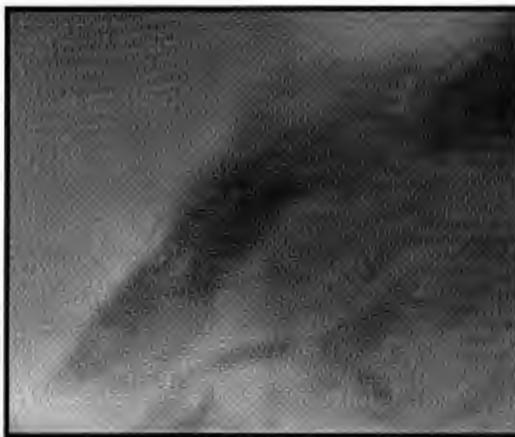


Figura 20. Micrografía por SEM modo STEM del nanocompuesto PE/12E/8C30B.

7.1.3.2. Caracterización Térmica

La Figura 21 muestra la variación del porcentaje en peso con respecto a la temperatura para diferentes contenidos de C30B.

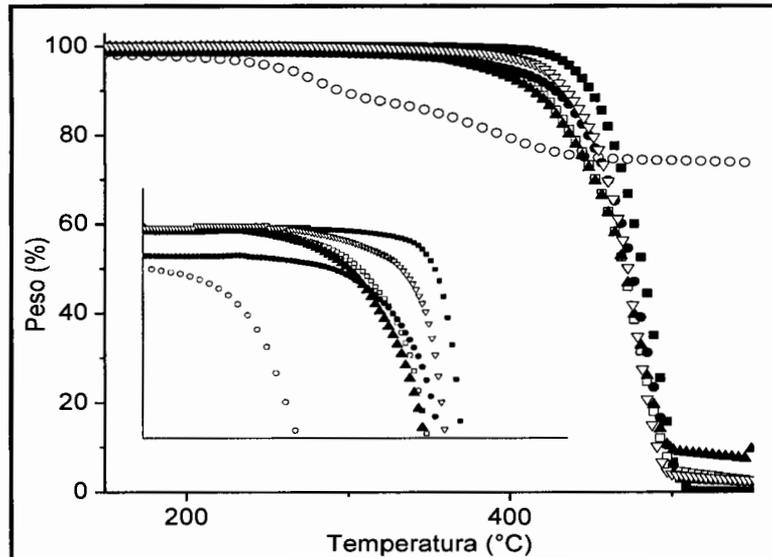


Figura 21. Termogramas obtenidos por TGA para los nanocompuestos PE/12E/C30B: (■) PE, (○) C30B, (□) PE/12E/2C30B, (▲) PE/12E/4C30B, (Δ) PE/12E/6C30B, (▽) PE/12E/8C30B.

Las curvas de descomposición de los nanocompuestos elaborados con C30B muestran que el contenido de arcilla presente en los nanocompuestos no tiene gran efecto en la estabilidad térmica. En la sección 7.1.3.1. se atribuía la disminución en la distancia interlamilar a una ligera descomposición del modificante orgánico ligado a la arcilla, sin embargo aquí podemos observar que la C30B empieza a descomponerse alrededor de los 250°C, es decir por encima de la temperatura de procesamiento, debido a esto no se puede asumir que este comportamiento sea debido a la descomposición térmica del agente organomodificador.

La estructura química de los modificadores de las montmorillonitas afecta el espaciado basal de la organoarcilla y a propiedades de la matriz polimérica como la estabilidad térmica [50,57,58] se ha observado que a un mayor número de cadenas alquílicas se obtiene un mayor espaciado basal de la organoarcilla. La naturaleza de los modificadores (en nuestro caso sales de amonio) ejerce un poder influyente en la estabilidad térmica de la matriz polimérica. Se ha encontrado, que la adición de ésta nanoarcilla disminuye la estabilidad térmica de la matriz polimérica (LDPE).

Regresando a la morfología presentada por los nanocompuestos PE/12E/C30B, de acuerdo a los resultados anteriores, se asume que el tipo y la polaridad de los modificadores de las nanoarcillas si tienen efecto en la obtención de nanocompuestos con morfología exfoliada, Fornes y colaboradores [37] estudiaron el efecto de la estructura del modificante orgánico sobre la morfología y las propiedades en nanocompuestos de Nylon-6, ellos encontraron que la exfoliación no depende exclusivamente del aumento en la distancia interlaminar provocada por el modificante orgánico, sino también de las características propias de éste y como consecuencia de las interacciones polímero-arcilla, polímero-modificante y arcilla-arcilla, este comportamiento lo explican con base a una mayor interacción polímero-arcilla con cadenas más largas. Debido a que esta arcilla es la más polar con respecto a las otras arcillas empleadas en esta tesis, se asume que estas características son las que pueden estar influenciando sobre la interacción con la superficie de las laminillas durante el mezclado en fundido, es decir en este sistema prevalecen las interacciones modificante –arcilla.

Conclusiones Parciales

Los tres tipos de arcillas organomodificadas utilizadas en esta parte, se dispersan en una matriz de HDPE. Con la C10A, algunas laminillas de la nanoarcilla cierran su distancia interlaminar, en lugar de agrandarla generando con eso la formación de tactoides.

La descomposición del modificante orgánico de las nanoarcillas es una limitante para la obtención de nanocompuestos exfoliados para sistemas con C10A.

La C20A permitió una mayor intercalación del polímero dentro de las galerías de la arcilla, obteniéndose nanocompuestos con estructuras intercaladas-exfoliadas.

Otro factor importante en la nanoestructuración de los nanocompuestos elaborados con C20A es la concentración de arcilla en el sistema, ya que a contenidos bajos de la misma (2 y 4%), se presenta una mayor cantidad de laminillas exfoliadas, sin embargo a contenidos por encima de estos el sistema empieza a sufrir una saturación de laminillas promoviendo estructuras intercaladas y exfoliadas, con mayor presencia de intercaladas, debido a que en el sistema empieza a haber interacciones arcilla-arcilla.

La mejor estabilidad térmica se obtiene con nanocompuestos elaborados con la C20A.

Por otro lado, el tipo de modificante orgánico con el que haya sido modificada la nanoarcilla así como también su polaridad influyen en la morfología de los nanocompuestos obtenidos, tal es el caso para los nanocompuestos obtenidos con C30B.

De acuerdo a todos los resultados obtenidos en esta parte, se decidió continuar las otras etapas de este trabajo con un contenido del 4% de la C20A.

7.2. Efecto del contenido y del tipo de Ionómero en la exfoliación y dispersión de la arcilla.

En diversos estudios reportados en la literatura referente a los nanocompuestos de polietileno, la exfoliación de las capas laminares de arcilla en una matriz de polietileno o en otras matrices poliolefínicas mediante la técnica de mezclado en fundido, solo es posible si se utiliza la combinación de arcillas modificadas con sustancias afines a las cadenas del polietileno y compatibilizadores que favorezcan la interacción entre el polímero y la arcilla. Los grupos polares de los compatibilizadores interaccionan con los oxígenos de las laminillas del silicato facilitando así la intercalación de las cadenas poliméricas consiguiendo una mejor dispersión de la arcilla.

En la sección anterior se analizó el efecto del tipo de tres arcillas modificadas orgánicamente y de su concentración, sobre la exfoliación y dispersión de la misma en una matriz de polietileno de alta densidad. El uso de arcillas modificadas con sustancias orgánicas, permite mejorar la afinidad del polietileno con la arcilla. Hay diversos factores que influyen la obtención de nanocompuestos exfoliados mediante mezclado en fundido, algunos de los cuales son la estructura del modificante orgánico, las características propias de éste y la concentración de arcilla en el sistema entre otros. El tipo de estructuras obtenido era una combinación de estructuras intercaladas-exfoliadas en el mejor de los casos (C20A).

En esta sección del trabajo se pretende estudiar el efecto que tienen el contenido y el tipo de dos compatibilizantes en la dispersión y/o exfoliación de nanocompuestos de polietileno de alta densidad. Dichos nanocompuestos están formados por la combinación de "compatibilizadores" que presentan grupos polares en la cadena principal, matrices poliolefínicas y arcillas modificadas orgánicamente.

Para esta sección se escogieron dos copolímeros de etileno-acido acrílico los cuales difieren en el nivel de neutralización y en el porcentaje de ácido acrílico, las características de estos se describen en el Capítulo 6.

7.2.1. Nanocompuestos PE/IA/4C20A

A continuación se muestran los resultados obtenidos para los sistemas PE/IA/4C20A, referentes a la morfología y la estabilidad térmica de dichos sistemas, estos fueron obtenidos mediante difracción de rayos X (DRX), SEM modo STEM y análisis termogravimétricos.

Como se mencionó, el objetivo de esta etapa es analizar el efecto de la adición y el contenido de un compatibilizante en la dispersión y exfoliación de los nanocompuestos de polietileno de alta densidad. Primeramente se presentaran los resultados obtenidos para el copolímero con un alto grado de neutralización.

7.2.1.1. Caracterización Morfológica

Para ver el efecto de la adición del compatibilizante en los nanocompuestos, se elaboró una mezcla de polietileno con arcilla organomodificada (C20A), dicha mezcla se elaboró con el mismo contenido en el cual se elaboraron los nanocompuestos. Esta mezcla fue analizada mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido de emisión de campo modo STEM.

La Figura 22 muestra los patrones de difracción comparativos de la arcilla C20A y de la mezcla PE/4C20A. El pico de reflexión en $2\theta = 3.5$ corresponde a la distancia interlamina $d_{(001)} = 25 \text{ \AA}$ observada en la C20A. El patrón de difracción de la mezcla sin compatibilizar (PE/4C20A) no muestra cambios significativos en la señal de difracción d_{001} . Lo cual indica que no ocurre intercalación de las cadenas macromoleculares del polietileno dentro de las galerías de la arcilla por las mismas repulsiones del sistema orgánico con el inorgánico, por lo tanto, no hay interacciones polímero-arcilla que promueva la intercalación y/o exfoliación.

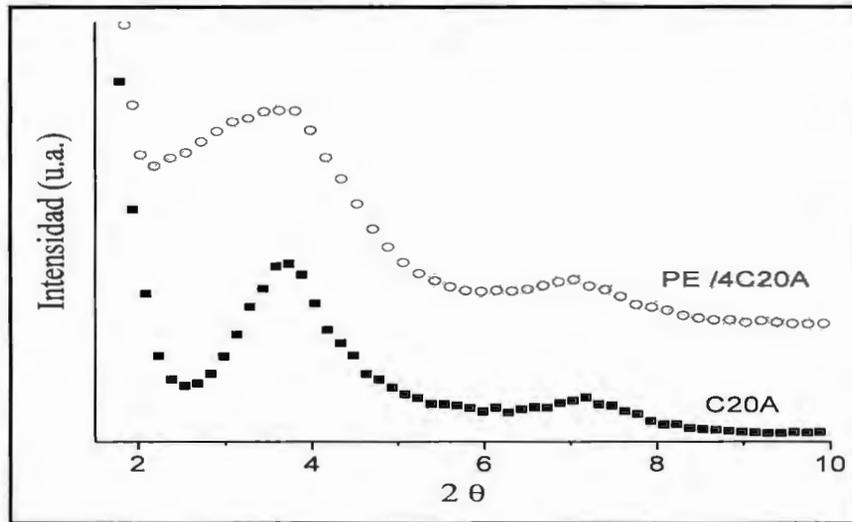


Figura 22. Difractogramas obtenidos de la arcilla pura y de la mezcla PE/4C20A sin compatibilizante: (■) C20A, (●) PE/4C20A.

La Figura 23 muestra la morfología obtenida por SEM modo STEM, donde se observan las partículas con estructura original de la arcilla, es decir, no hay rompimiento de las partículas para formar tactoides y subsecuentemente nanoplacas exfoliadas.

Por tal motivo es necesario adicionar un agente compatibilizante que pueda interactuar con la arcilla y la matriz polimérica y así lograr, nanocompuestos con morfologías exfoliadas lo que se espera resultaría en una mejora en las propiedades del compuesto.

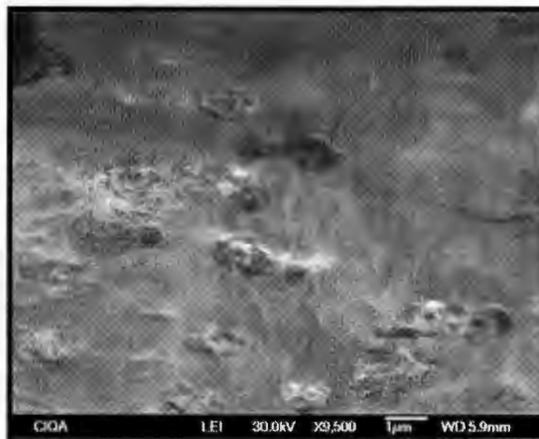


Figura 23. Micrografía por SEM modo STEM de la mezcla PE/4C20A sin compatibilizante

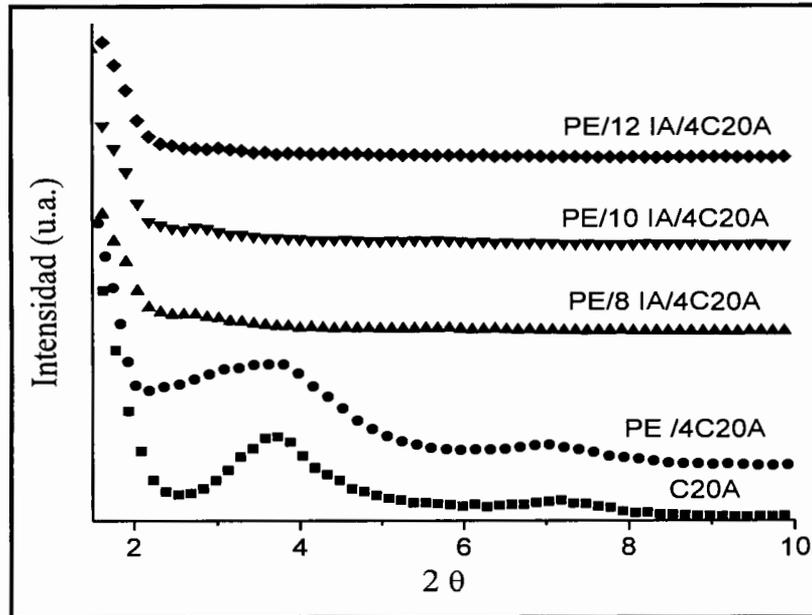


Figura 24. Patrones de difracción de la arcilla pura, mezcla de PE/arcilla y de los diferentes híbridos de PE con IA a diferentes contenidos de compatibilizante: (■)C20A, (●)PE/4C20A, (▲)PE/8 IA/4C20A, (▼)PE/10 IA/4C20A, (◆)PE/12 IA/4C20A.

La Figura 24 muestra los patrones de difracción comparativos de los nanocompuestos PE/ IA/4C20A, así como también para la arcilla pura. Los nanocompuestos elaborados con los diferentes contenidos de compatibilizante, presentan patrones de difracción prácticamente planos, es decir no se observan reflexiones pertenecientes al pico basal de la arcilla, esto sugiere que las estructuras obtenidas presentan un alto grado de exfoliación. De esta manera, se rompe el rompimiento del apilamiento de láminas de arcilla, quedando éstas totalmente dispersas de forma individual o en agrupaciones de pocas laminillas esto se muestra en la Figura 25. En general, estos resultados indican que existe una buena afinidad y una buena interacción entre el copolímero (compatibilizante) y los oxígenos de la montmorillonita.

De acuerdo a estos resultados, por la pérdida de la señal de difracción $d_{(001)}$ se predice que la arcilla se encuentra presente en los nanocompuestos completamente exfoliada, es decir las laminillas separadas individualmente y dispersas en la matriz polimérica. En general mediante microscopia, se observan estructuras intercaladas-exfoliadas, (Figura 25) aunque prevalecen las laminillas exfoliadas, también se encontraron laminillas con estructuras intercaladas y alguno que otro tactoide, esto es para los nanocompuestos PE/8I A/4C20A (Figura 25 a)). Para contenidos mayores (10 y 12%) del compatibilizante con alto nivel de neutralización se observan estructuras con un alto grado de exfoliación.

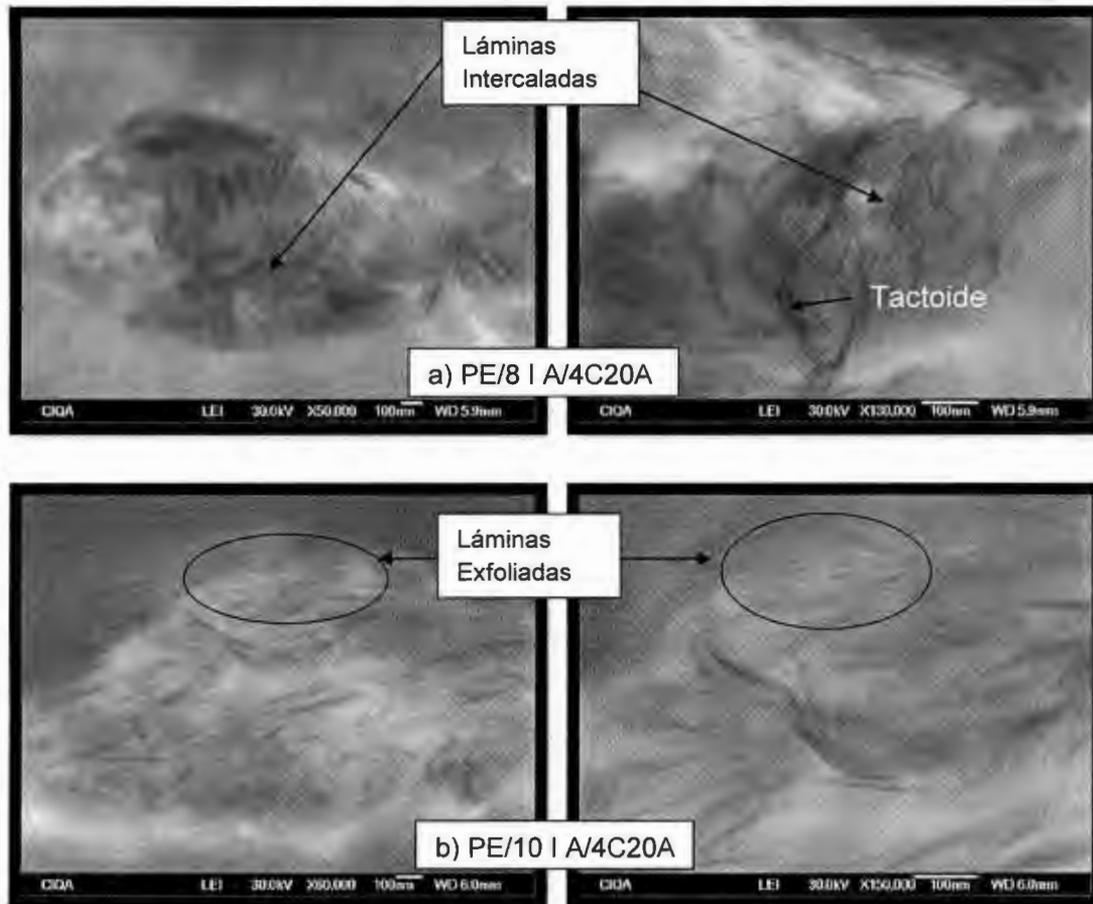
Un aumento en el contenido de compatibilizante, repercute en la homogeneidad de la arcilla en la resina. Se ha reportado [6,65,66] que a mayor contenido de compatibilizante se obtiene una mejor dispersión de la arcilla y un mayor grado de exfoliación, ya que a mayor contenido de monómero polar se proporciona mayor polaridad del polímero y esto hace que haya mayor interacción entre el polímero y la arcilla.

La técnica de difracción de rayos X se utiliza para determinar las posiciones, la forma e intensidad de las señales correspondientes a los planos de difracción de las partículas laminares. Habitualmente se utiliza la primera señal de difracción por ser la más intensa y la que determina el espacio interlaminar.

Ahora bien, DRX únicamente puede detectar el ordenamiento periódico de las laminillas y resulta necesario completar las medidas de difracción con observaciones de TEM, que permitirán observar la distribución de las partículas en la matriz [34].

Regularmente las estructuras de los nanocompuestos pueden presentar varias morfologías dentro de la misma muestra, es decir puede haber laminillas exfoliadas e intercaladas o intercaladas y tactoides o de los tres tipos dentro de la misma muestra, al ser analizadas las muestras se determina si es exfoliada o intercalada dependiendo del porcentaje de intercalación o exfoliación (generalmente se considera exfoliado cuando el 80% de las láminas de la arcilla, están uniformemente dispersas en la matriz polimérica). Ahora bien la discrepancia presente en los resultados obtenidos por DRX y

SEM puede deberse a la variación de la cantidad de masa analizada en las muestras para cada técnica ya que en DRX el área analizada es de 1cm^2 aproximadamente mientras que el área analizada en microscopia es menor pudiendo no ser representativa de la muestra.



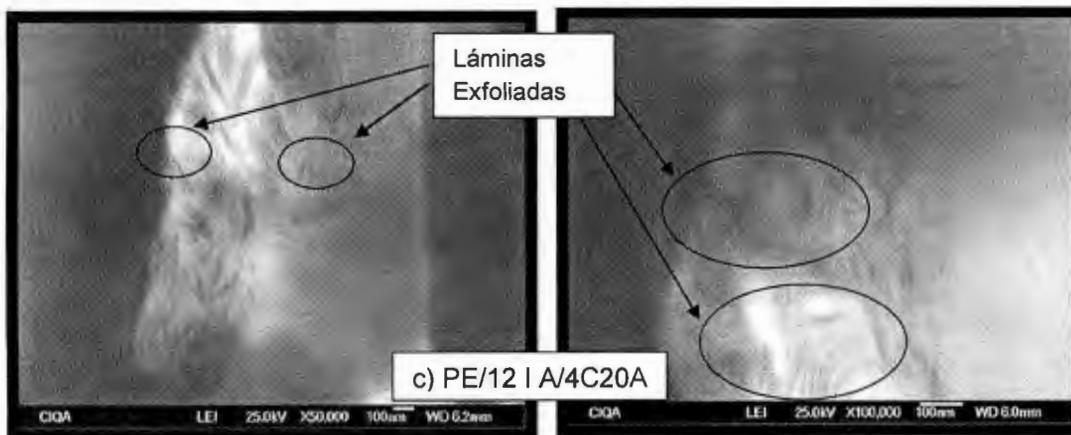


Figura 25. Morfología por SEM modo STEM del nanocompuesto PE/I A/4C20A: a) PE/8 IA/4C20A, b) PE/10 IA/4C20A, c) PE/12 IA/4C20A.

7.2.1.2. Estabilidad Térmica

La estabilidad térmica de polímeros puede ser estudiada mediante ensayos termogravimétricos (TGA). La pérdida de masa debido a la formación de productos volátiles en el proceso de degradación se puede monitorizar en función de la temperatura. Por lo general, cuando el calentamiento de la muestra se produce en una atmosfera inerte (nitrógeno en nuestro caso), tiene lugar una degradación no-oxidativa. Habitualmente los ensayos termogravimétricos, son interpretados a partir del cálculo de dos temperaturas: $T_{0.1}$ que representa la temperatura a la que se ha perdido el 10% de la masa inicial, y que normalmente es escogida como el inicio de la degradación térmica y $T_{0.5}$ representa la temperatura a la que se ha perdido el 50% de la masa, considerada como temperatura de degradación.

La Figura 26, muestra la estabilidad térmica de los híbridos PE/E-AA/4C20A con diferentes contenidos de compatibilizante (I A) del 8 al 12% del mismo. Como se puede apreciar, la estabilidad térmica de los nanocompuestos a diferentes contenidos de ionómero, es ligeramente superior a la del polietileno, sin embargo el incremento en

el contenido de compatibilizante tiende a incrementar la temperatura de descomposición.

El incremento en la temperatura de descomposición es mayor en los nanocompuestos en los cuales se obtuvieron mayor grado de exfoliación (10 y 12% de IA).

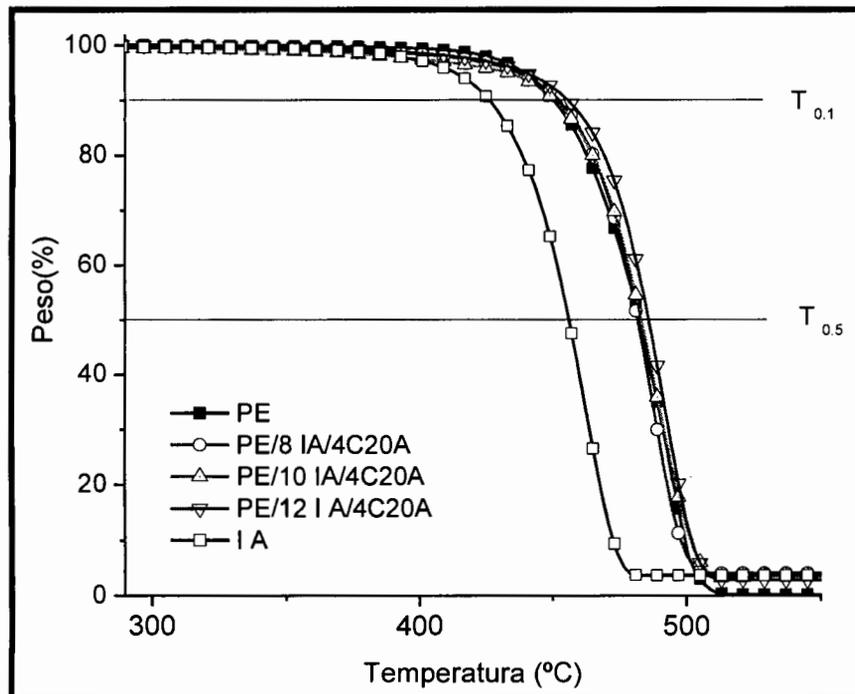


Figura 26. Termogramas obtenidos por TGA para los nanocompuestos de PE/IA/4C20A a diferentes contenidos: (■) PE, (○) PE/8 IA/4C20A, (Δ) PE/10 IA/4C20A, (▽) PE/12 IA/4C20A, (□) IA.

En la tabla 9 se resumen los valores de las temperaturas $T_{0.1}$ y $T_{0.5}$ de los nanocompuestos estudiados. Como puede observarse la estabilidad térmica de los nanocompuestos es superior a la que presenta el polímero puro. Conforme aumenta el contenido de ionómero la temperatura de descomposición aumenta.

Tabla 9. Temperaturas de degradación para el sistema PE/I A/4C20A.

Muestra	T _{0.1} (°C)	T _{0.5} (°C)
PE	450	482
I A	426	456
PE/8 IA/4C20A	452	485
PE/10 IA/4C20A	452	488
PE/12 IA/4C20A	457	497

Esto puede atribuirse a que durante la descomposición térmica las laminillas de la arcilla actúan como aislantes térmicos, siendo estas una barrera para el transporte de masa para los productos volátiles generados durante la descomposición del material. Gilman y col [28] reportaron que el efecto barrera causado por las laminillas incrementaba durante la volatilización debido a una reorganización de la arcilla en la superficie. Zanetti y col [67] estudiaron con detalle el mecanismo de degradación y formación de una capa aislante en la superficie de nanocompuestos de polietileno obteniendo el mismo efecto que el reportado por Gilman.

7.2.2. Nanocompuestos PE/I B/4C20A

7.2.2.1. Caracterización Morfológica

Como ya se había mencionado varios son los factores que intervienen para la obtención de nanocompuestos con estructuras exfoliadas y/o intercaladas mediante mezclado en fundido. Se ha comprobado que el método ideal para la correcta exfoliación de arcillas en nanocompuestos de polietileno elaborados mediante mezclado en fundido, consiste en el uso de arcillas modificadas y de compatibilizadores. Los grupos polares de los compatibilizadores interactúan con los oxígenos de las capas de silicato y facilitan la intercalación de las cadenas poliméricas consiguiendo una mejor dispersión de la arcilla [50,49].

La Figura 27 exhibe los difractogramas obtenidos para el sistema PE/I B/4C20A. Hay que recordar que el I B a diferencia del I A esta menos neutralizado que el I A. El difractograma de la arcilla muestra una señal de difracción $d_{(001)}$ en $2\theta=3.5^\circ$, la cual corresponde a una distancia interlamilar de 25\AA . Los resultados de la técnica de difracción para los diferentes contenidos de compatibilizante muestran difractogramas sin señal, lo que indica la presencia de láminas exfoliadas en el sistema. Tal como ocurrió en el caso con los nanocompuestos compatibilizados con mayor porcentaje de neutralización, la arcilla se separa en laminillas individuales distribuyéndose en la matriz polimérica.

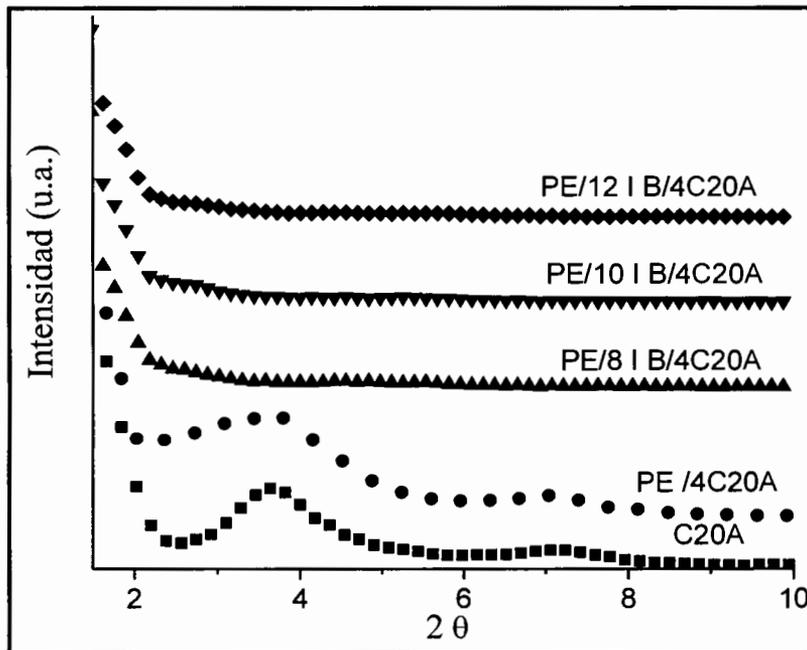
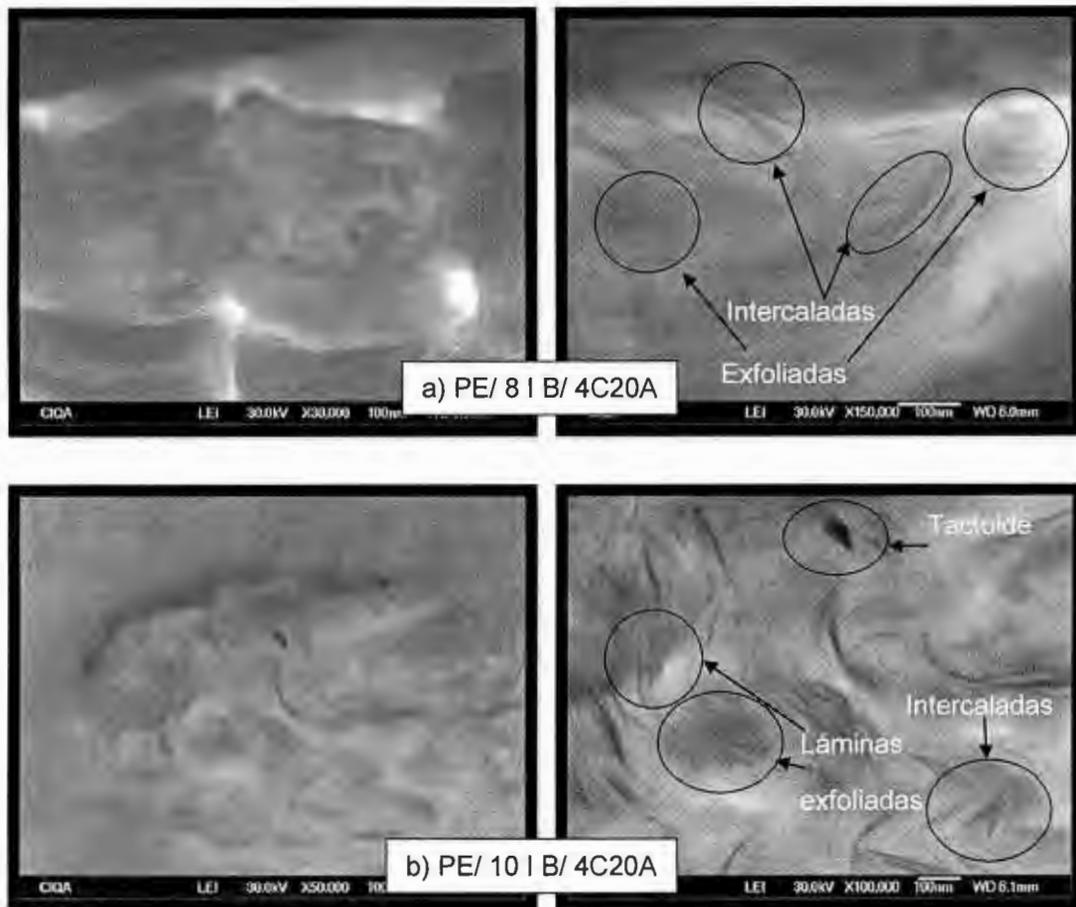


Figura 27. Difractogramas de los nanocompuestos formados a diferentes contenidos de I B:
(\blacksquare)C20A, (\bullet)PE/4C20A, (\blacktriangle) PE/8 I B/4C20A, (\blacktriangledown)PE/10 I B/4C20A, (\blacklozenge)PE/12 I B/4C20A.

Ya se había mencionado, que aunque la técnica de difracción de rayos X, muestre la exfoliación total de la arcilla organomodificada en la matriz polimérica, es necesario el observar las muestras por medio de microscopía debido a que el espacio interlamilar es muy grande y/o a que cuando los nanocompuestos tienen una morfología exfoliada (según DRX) las láminas no presentan ningún ordenamiento.

Las micrografías obtenidas del sistema PE/I B/4C20A (Figura 28) muestran que en general para todos los contenidos de compatibilizante, se obtienen morfologías intercaladas-exfoliadas, en presencia de algunos tactoides.

La presencia de tactoides en el sistema, puede ser atribuido a la baja interacción entre la arcilla organomodificada y la matriz polimérica promoviendo la coalescencia de las arcillas y por ende la formación de los mismos, sin embargo la dispersión y la disminución de los tactoides se logra con la adición del compatibilizante [68].



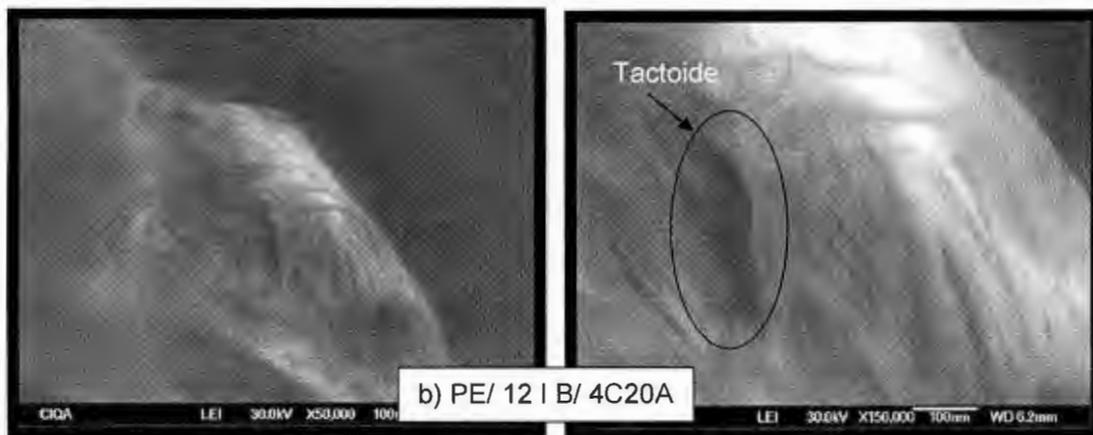


Figura 28. Morfología por SEM modo STEM del sistema PE/I B/4C20A: a) PE/8 I B/4C20A, b) PE/10 I B/4C20A, c) PE/12 I B/4C20A.

7.2.2.2. Estabilidad Térmica

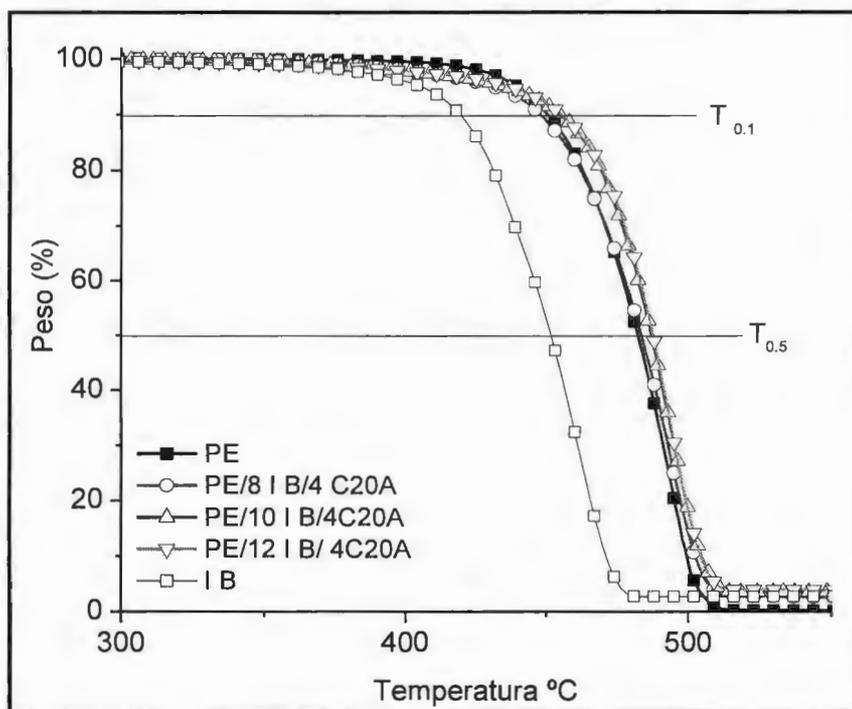


Figura 29. Curvas de TGA para el PE, I B y los nanocompuestos con contenidos del 8 al 12%: (■) PE, (◊) PE/8 I B/4C20A, (Δ) PE/10 I B/4C20A, (▽) PE/12 I B/4C20A, (□) I B.

En la Figura 29 se puede apreciar las curvas correspondientes al comportamiento de degradación de los compuestos comparados con el polietileno puro. Como se puede observar la estabilidad térmica de los nanocompuestos es similar a la que presenta el polímero puro, sin embargo ésta incrementa ligeramente a medida que se incrementa el contenido del compatibilizante.

Con el fin de comparar los resultados obtenidos del compatibilizante más neutralizado con los ya obtenidos previamente, se estimaron los valores para un 10 y un 50% de descomposición (tabla 10).

Tabla 10. Resultados de los análisis de degradación térmica al 10% y 50% de descomposición del material.

Muestra	T _{0.1} (°C)	T _{0.5} (°C)
PE	450	482
I B	419	451
PE/8 IB/4C20A	447	483
PE/10 IB/4C20A	454	486
PE/12 IB/4C20A	454	487

Centrándonos en el inicio de la degradación se puede apreciar como con el 8% de compatibilizante prácticamente el nanocompuesto se comporta como el polietileno puro, mientras que en los nanocompuestos con mayor contenido de compatibilizante (10 y 12%) se retrasa un poco más el inicio. A medida que aumenta la temperatura se aprecia una ligera mejora en la estabilidad de estos nanocompuestos. Este comportamiento se podría justificar por el grado de exfoliación es decir las laminillas exfoliadas estarían limitando en mayor grado la difusión de gases, generados de la descomposición del modificador orgánico de la arcilla, como se menciona en la sección 7.1, la degradación del modificador orgánico genera productos que se disuelven en la matriz polimérica dando lugar a que se lleven a cabo reacciones secundarias para seguir degradándose y degradando las cadenas poliméricas.

Conclusiones Parciales

A partir del estudio morfológico llevado a cabo con nanocompuestos obtenidos mediante polietileno de alta densidad, dos copolímeros de polietileno con ácido acrílico como compatibilizantes con nanoarcilla organomodificada.

El uso de compatibilizantes ionomérico mejora la compatibilidad entre el polietileno de alta densidad y la arcilla, promoviendo mayores interacciones entre el polímero y la arcilla, por consiguiente mejorando la exfoliación de las láminas de la arcilla en la matriz polimérica.

El incremento en el porcentaje de compatibilizante presente en el sistema, repercute favoreciendo en el nivel de exfoliación de la arcilla en la matriz polimérica.

La estabilidad térmica del polietileno se incrementó con la presencia de la arcilla organomodificada, sin embargo este aumento fue más pronunciada cuando se utiliza como compatibilizante un ionómero con mayor porcentaje de neutralización, es decir I A, esto es atribuido a que este promueve mayor nivel de exfoliación de la arcilla.

7.3. Efecto del contenido y tipo de Ionómero en la cristalinidad en la cristalinidad de nanocompuestos HDPE/Ionómero/Arcilla

En las secciones anteriores se discutió el efecto de la adición del contenido y del tipo de arcilla en la obtención de nanocompuestos de polietileno de alta densidad, elaborados mediante la técnica de mezclado en fundido, así como también el efecto de la adición de un compatibilizante que proporcione polaridad a los nanocompuestos y por ende mejore la distribución y exfoliación de la nanoarcilla en la matriz polimérica.

Hasta esta parte, la formación de los nanocompuestos había sido evaluada principalmente por difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido en modo STEM. Mediante la técnica de difracción de rayos X se ha podido determinar la señal de reflexión que corresponde al espaciamiento de las nanoplacas, la cual se obtiene a ángulos bajos, sin embargo la presencia de la arcilla dispersada en la matriz polimérica puede repercutir en la cristalinidad del polímero.

Con la finalidad de determinar el efecto del contenido de compatibilizante y del tipo en las temperaturas de cristalización y de fusión, así como en la cristalinidad del material se han realizado ensayos mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) y difracción de rayos X. A continuación se da una breve explicación de la obtención del porcentaje de cristalinidad mediante la técnica de difracción de rayos X.

7.3.1. Cristalinidad por Difracción de Rayos X (DRX)

Para determinar el porcentaje de cristalinidad de los nanocompuestos, las muestras se corrieron en un intervalo de 2θ desde 5° hasta 35° .

El porcentaje de cristalinidad se obtuvo mediante la siguiente relación:

$$\%X_c = \frac{A_c}{A_c + A_a} (100)$$

Donde A_c es el área de las señales del cristal y A_a es el área del halo amorfo, tal como se ejemplifica en la Figura 30.

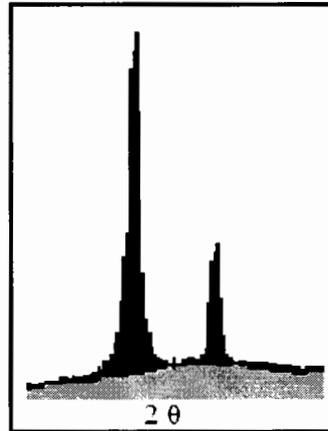


Figura 30. Difractograma ilustrativo de DRX mostrando los picos cristalinos con la intensidad integrada (representado por las áreas oscuras) para determinar A_c y el halo amorfo integrado (área más clara) usado para determinar A_a .

7.3.2. Cristalinidad por Calorimetría de diferencial de barrido (DSC).

Mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) se puede caracterizar la respuesta térmica de un nanocompuesto, permitiendo obtener una medida precisa del grado de cristalinidad. Con esta técnica se pueden obtener algunos parámetros como la temperatura y entalpía de fusión, así como la temperatura y entalpía de cristalización.

Con el fin de conocer las transiciones térmicas de fusión y cristalización se hizo un estudio por calorimetría diferencial de barrido. La Figura 31 muestra las endotermas de fusión para los nanocompuestos elaborados con IA, así como para la resina pura.

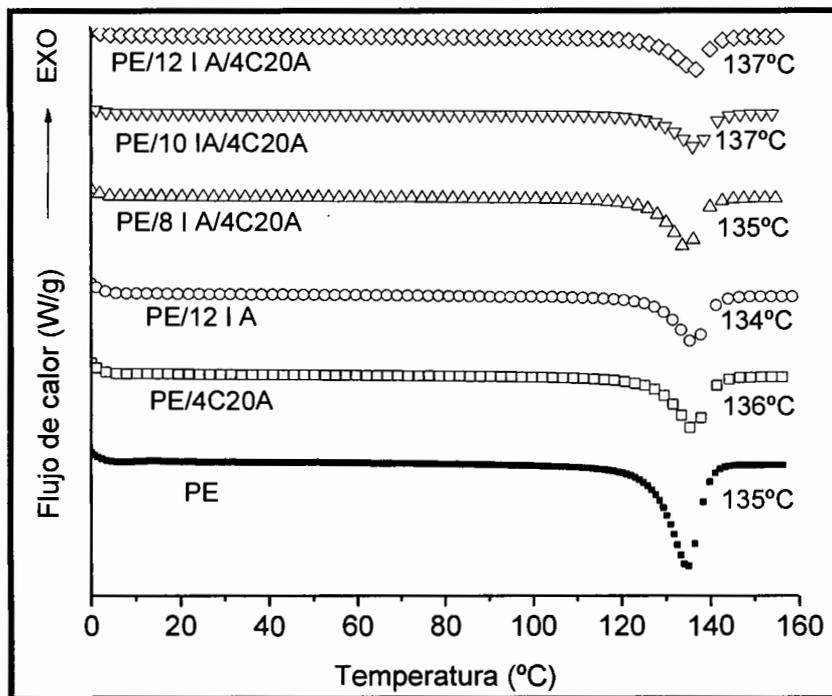


Figura 31. Termogramas por DSC de endotermas de fusión de los nanocompuestos PE/IA/4C20A a diferentes contenidos de IA: (■)PE, (□)PE/4C20A, (○)PE/12I A, (Δ)PE/8 IA/4C20A, (▽)PE/10 IA/4C20A, (◇)PE/12 IA/4C20A.

Según algunos reportes, generalmente en nanocompuestos poliolefinicos, la temperatura de fusión no se ve alterada [77,69,70,71] a diferencia de la entalpía de fusión. Como se observa en la Figura 31 los diferentes nanocompuestos tienen temperaturas de fusión similares, lo cual indica varias cosas: primero que la arcilla no tiene efecto alguno en la Tc lo cual coincide con lo reportado, segundo el contenido de ionómero no tiene efecto significativo en la temperatura de fusión ya que como se observa a medida que se incrementa el contenido de compatibilizante la temperatura de fusión es similar a la que presenta el polietileno puro.

Las transiciones térmicas del compatibilizante muestran que la fusión del compatibilizante puro ocurre a los 96°C, mientras que la temperatura de cristalización es de 65.5 tal como se muestra en la Figura 32.

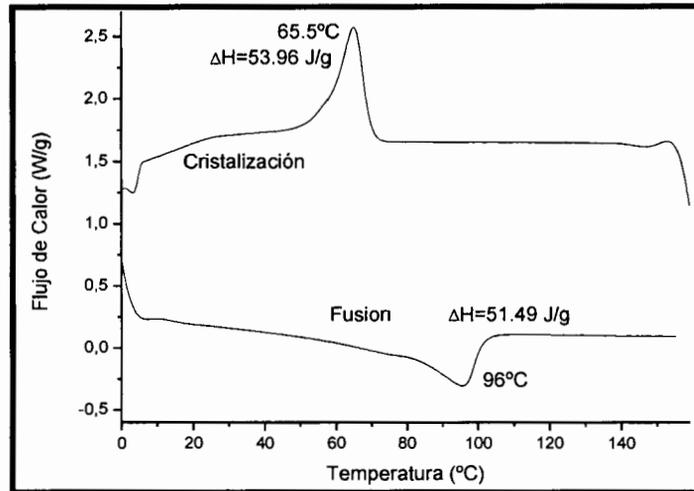


Figura 32. Termograma por DSC del copolímero E-AA (I A)

La Figura 33 muestra las exotermas de cristalización para el mismo sistema. Dichos termogramas tampoco sufren cambios en cuanto a la temperatura de cristalización de los nanocompuestos con respecto a la de la matriz polimérica. Algunas investigaciones reportan variaciones en la temperatura de cristalización, lo cual se lo atribuyen a que la arcilla actúa como agente nucleante [72,73,74,75].

El porcentaje de cristalinidad de los nanocompuestos se determinó midiendo el área bajo la curva de los picos de fusión correspondientes a cada material.

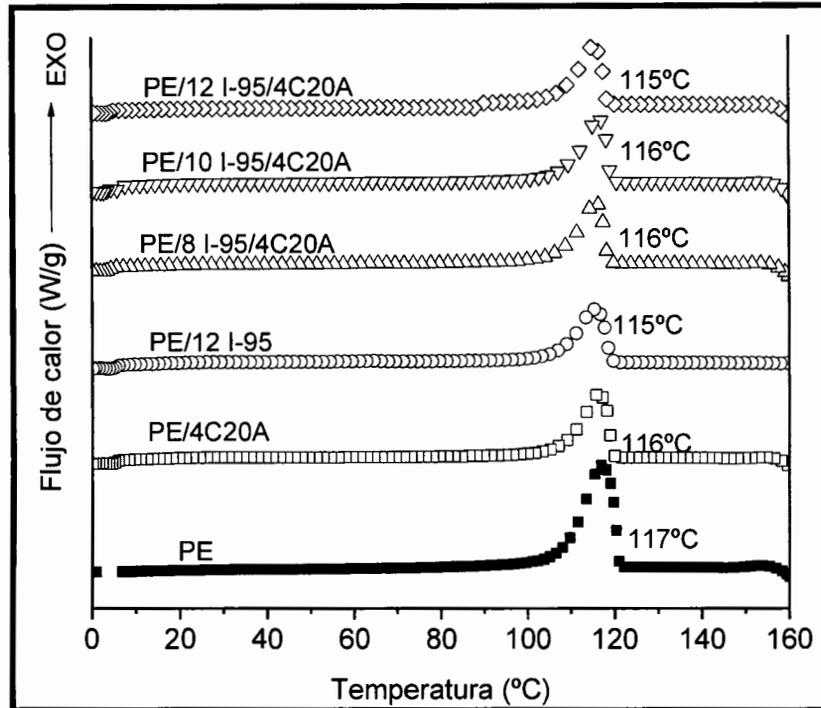


Figura 33. Exotermas de cristalización para los nanocompuestos PE/I A/4C20A a diferentes contenidos de IA: (■)PE, (□)PE/4C20A, (○)PE/12I A, (Δ)PE/8 IA/4C20A, (▽)PE/10 IA/4C20A, (◇)PE/12 IA/4C20A.

Los valores de las entalpías correspondientes a las etapas de fusión y de cristalización y porcentaje de cristalización para esta serie de nanocompuestos se enlistan en la tabla 11. En los nanocompuestos se observa una disminución en la entalpia de cristalización conforme aumenta el porcentaje de compatibilizante en la mezcla. El porcentaje de cristalinidad también es disminuido conforme crece el contenido de ionómero presente, esto podría atribuirse a la baja cristalinidad del ionómero.

Tabla 11. Entalpías de fusión y de cristalización de los nanocompuestos formados por PE/IA/4C20A y sus porcentajes de cristalinidad de los nanocompuestos.

Muestra	ΔH (J/g)		Xc(%)
	ΔH_f	ΔH_c	
PE	219	221	76
IA	54	52	18
PE/8 IA/4C20A	189	195	66
PE/10 IA/4C20A	194	190	65
PE/12 IA/4C20A	207	185	63

Algunos autores reportan un descenso en la cristalinidad (que está directamente relacionado con la entalpía de fusión) probablemente porque las laminillas y los grupos polares del compatibilizador impiden la movilidad de las cadenas en el fundido y dificultan el plegamiento de las cadenas poliméricas [55,73,76]. Hay estudios que observan claramente que la disminución en la cristalinidad se produce por la adición del compatibilizador [68,78], estos últimos autores atribuyeron la disminución de la cristalinidad debido a la presencia de clúster o agregados iónicos, en los nanocompuestos, ya que encontraron que pueden persistir a temperaturas mayores de los 300°C.

Estos nanocompuestos fueron analizados por la técnica de difracción de rayos X (técnica descrita en la sección 7.3.1.). La Figura 34 nos muestra el patrón de difracción de rayos X para el ionómero puro (IA). El compatibilizante altamente neutralizado es un copolímero de etileno-acido acrílico, el cual como se puede apreciar es poco cristalino, este muestra una señal de difracción en $2\theta=21^\circ$, el cual se atribuye a la fase cristalina del polietileno.

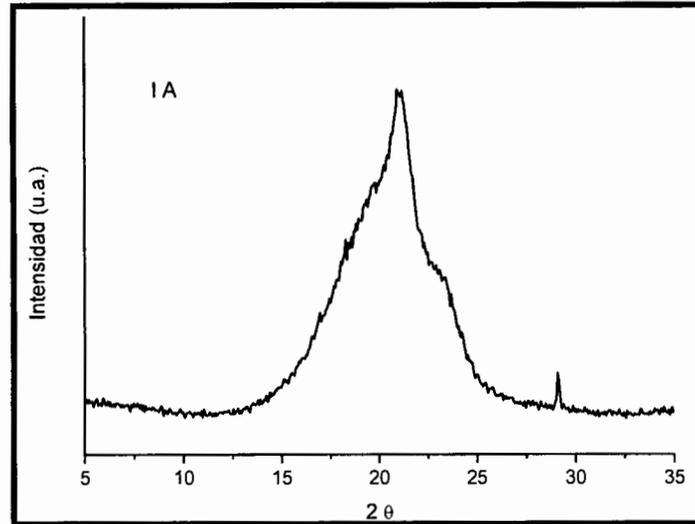


Figura 34. Patrón de difracción del copolímero E-AA en mayor grado neutralizado.

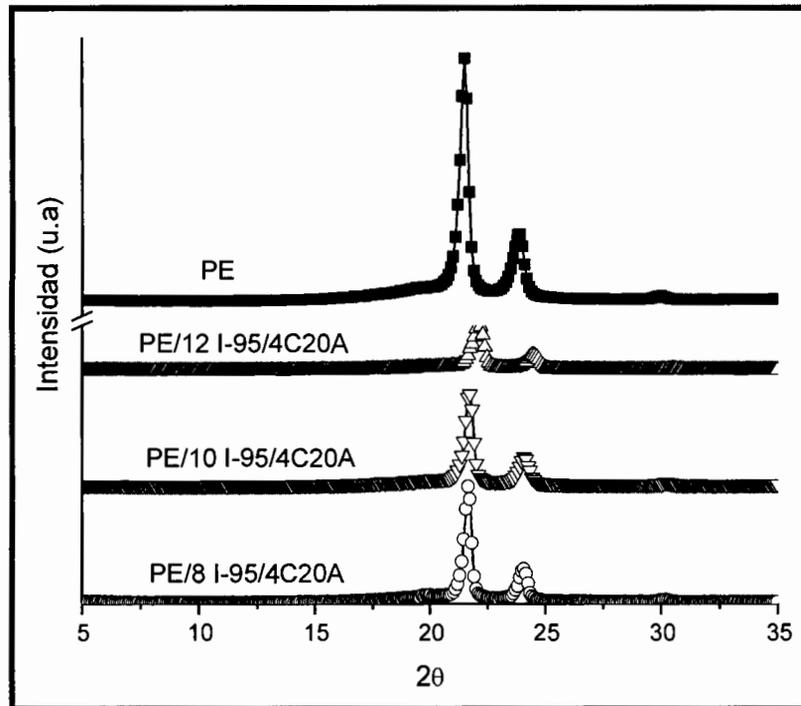


Figura 35. Difractogramas obtenidos de los nanocompuestos elaborados con IA a diferentes concentraciones del mismo: (■)PE, (○)PE/8 I A/4C20A, (▽)PE/10 IA/4C20A, (Δ)PE/12 IA/4C20A.

La Figura 35 muestra los patrones de difracción obtenidos para la serie de nanocompuestos obtenidos del sistema PE/I A/4C20A a diferentes concentraciones de compatibilizante. En estos difractogramas se observan dos señales de difracción para todos los nanocompuestos, ubicados en $2\theta=21.6^\circ$ y 24° . Como se puede observar, a medida que se incrementa el porcentaje del ionómero las intensidades de los planos difractados de la matriz polimérica disminuyen drásticamente, indicando así que el contenido de ionómero afecta la cristalinidad del nanocompuesto, corroborando los resultados obtenidos por calorimetría diferencial de barrido.

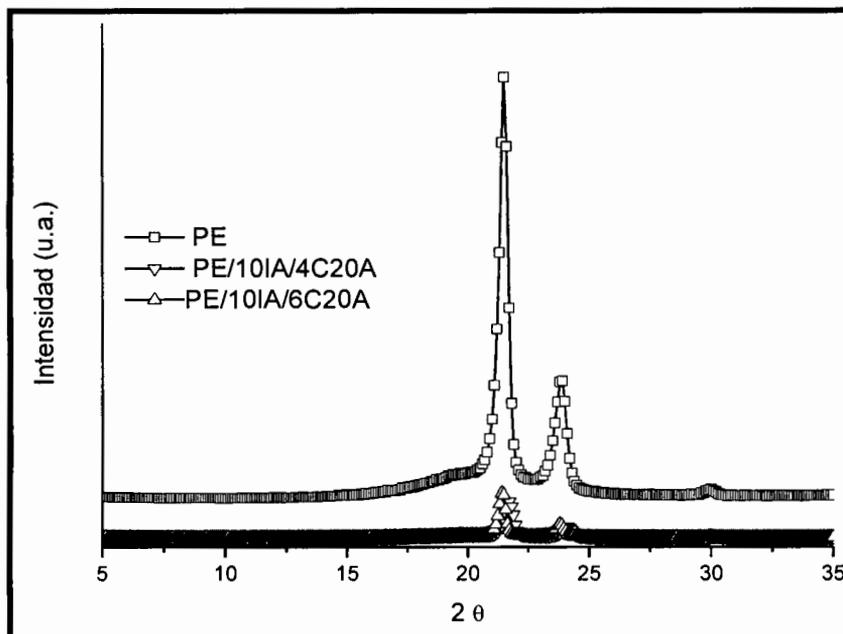


Figura 36. Difractogramas comparativos obtenidos de los nanocompuestos elaborados con IA a diferentes concentraciones del mismo: (□)PE, (▽)PE/10 I A/4C20A, (Δ)PE/10 IA/6C20A.

Para determinar si el contenido de compatibilizante era el único que afectaba la cristalinidad del nanocompuesto como lo reportaron anteriormente [78], se analizó la cristalinidad mediante DRX para un nanocompuesto el cual fue elaborado con un porcentaje mayor de arcilla organomodificada (6%) con un contenido del 10% de agente compatibilizante IA. Los resultados de éste nanocompuesto se muestra en la Figura 36 donde es comparado con los difractogramas obtenidos para el polietileno puro y con el nanocompuesto elaborado con el mismo contenido de ionómero. Los

resultados muestran como el contenido de arcilla no afecta dicha cristalinidad, pues las señales de difracción de los dos nanocompuestos, con contenidos del 4 y 6% de arcilla, muestran la misma intensidad, para las dos señales características del polietileno. Lo que nos lleva a deducir que el porcentaje de arcilla no tiene efecto alguno en la disminución de la cristalinidad del sistema, esto de acuerdo a lo anteriormente reportado [69,77] estos autores no obtuvieron variaciones en las temperaturas de cristalización o de fusión, ni en las respectivas entalpías. Estos estudios concluyeron que la arcilla no tiene efecto alguno en la cristalinidad del polímero puro.

Durmus y colaboradores [62] estudiaron nanocompuestos de LLDPE/arcilla utilizando como compatibilizante un polietileno oxidado, con arcilla organomodificada (C20A), estos autores analizaron la morfología, las propiedades mecánicas y la permeabilidad. Estos autores emplearon tres polietilenos oxidados (cada uno con diferente contenido de ácido), encontrando que el polietileno oxidado crea una fuerte interacción entre las laminillas de la arcilla y la matriz polimérica, obteniendo morfologías intercaladas, disminuyendo la presencia de tactoides en el sistema. Estos mismos autores reportan una baja de cristalinidad en los nanocompuestos, explicaron dicho comportamiento de acuerdo a que las láminas de la arcilla se reacomodan obstaculizando la movilidad de la cadena polimérica.

En la tabla 12 se muestra el área tanto amorfa como amorfo-cristalina para los nanocompuestos PE/IA/4C20A. En la cual se ilustra como a medida que aumenta el contenido de ionómero disminuye el porcentaje de cristalinidad hasta un 66%, este comportamiento podría ser causado por dos motivos, uno a medida de que aumenta el porcentaje de ionómero en el sistema, también se incrementa la parte amorfa del mismo y por consiguiente baja la cristalinidad.

Tabla 12. Áreas cristalina y amorfo- cristalina de los nanocompuestos PE/IA/4C20A a diferentes concentraciones del ionómero.

Muestra	Cristalina + amorfa (c.p.s.)	Cristalina (c.p.s.)	Xc (%)
HDPE	-----	-----	77
IA	2922	511	17
PE/8 IA/4C20A	3802	2740	72
<u>PE/10 IA/4C20A</u>	<u>3543</u>	<u>2520</u>	<u>71*</u>
PE/12 IA/4C20A	2555	1693	66
<u>PE/10 IA/6C20A</u>	<u>3800</u>	<u>2700</u>	<u>71*</u>

*muestras analizadas para observar el efecto del contenido de arcilla en la cristalinidad

7.3.3 Nanocompuestos PE/IB/4C20A

A fin de conocer el efecto del ionómero menos neutralizado en la cristalinidad de los nanocompuestos se analizaron los nanocompuestos del sistema PE/IB/4C20A mediante calorimetría diferencial de barrido y difracción de rayos X.

La Figura 37 muestra las transiciones térmicas de fusión y cristalización del ionómero menos neutralizado, como se ilustra en la Figura, la temperatura de fusión es de 95°C, mientras que su temperatura de cristalización es de 66°C.

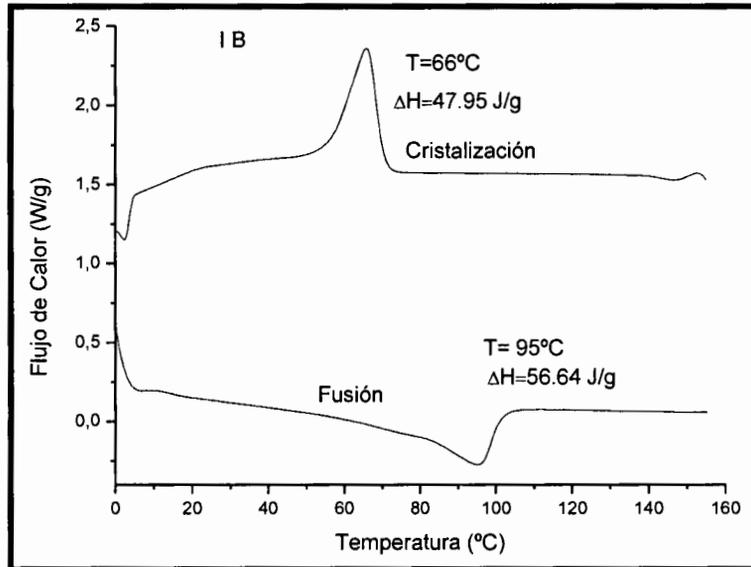


Figura 37. Registro DSC de la fusión y cristalización del IB (ionómero en menor grado neutralizado).

Las transiciones térmicas cristalización para los nanocompuestos con IB se presentan en la Figura 38. Como se puede observar la temperatura de cristalización del polímero puro es de 117°C , mientras que para la mezcla sin compatibilizar la temperatura de cristalización que presenta es de 116°C , es decir la temperatura de cristalización es igual que la del polímero puro, indicando con esto que la adición de la nanocarga no tiene efecto significativo en la transición térmica de cristalización. Comparando la temperatura de cristalización de la matriz polimérica con una mezcla de polietileno y copolímero, podemos observar que la temperatura tampoco sufre cambio alguno, se esperaría que por la baja temperatura de cristalización del ionómero la temperatura de la matriz polimérica se viera afectada no siendo este caso, que aunque no se ve que mejore tampoco se ve efecto negativo en dicha temperatura. La temperatura de cristalización no se ve afectada por el contenido de ionómero, ni por el porcentaje de neutralización, diversos estudios han concluido que la temperatura de cristalización no se ve afectada con la adición de un ionómero como compatibilizante [65,66,67,77].

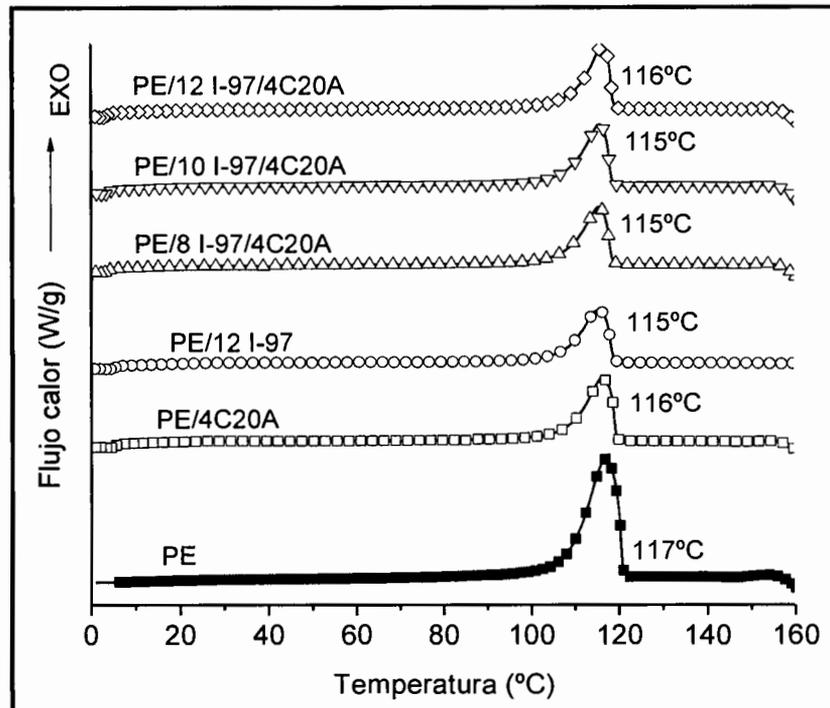


Figura 38. Exotermas de cristalización de nanocompuestos con contenidos del 8 al 12% de IB, así como del PE puro, de la mezcla de PE/4C20A y PE/12 I-97: (■)PE, (□)PE/4C20A, (○)PE/12 IB, (Δ)PE/8 IB/4C20A, (▽)PE/10IB/4C20A, (◇)PE/12IB/4C20A.

La tabla 13 se tabula las entalpías de fusión y cristalización para los nanocompuestos formados con I B (menor grado de neutralización), así como el porcentaje de cristalinidad de los diferentes nanocompuestos. El porcentaje de cristalinidad de dichos nanocompuestos disminuye a medida que aumenta el contenido de ionómero.

Tabla 13. Entalpías de fusión y de cristalización de los nanocompuestos formados por PE/I-95/4C20A y porcentajes de cristalinidad de los nanocompuestos, resultados obtenidos por DSC.

Muestra	ΔH (J/g)		X_c (%)
	ΔH_f	ΔH_c	
PE	219	221	76
IB	55	48	16
PE/8 I B/4C20A	185	201	67
PE/10 I B/4C20A	188	200	65
PE/12 I B/4C20A	189	194	63

Analizando estos mismos nanocompuestos se sometieron a difracción de rayos X con el fin de tener una caracterización más completa del efecto del compatibilizante en la cristalinidad. Primeramente se mostrara el difractograma del compatibilizante en estado puro, (Figura 39), donde se ilustra que el ionómero muestra una señal de difracción muy intensa en $2\theta = 21^\circ$, la cual corresponde a la parte cristalina del copolímero, es decir la del etileno. A diferencia de este copolímero, con el de mayor porcentaje de neutralización la señal difractada está más definida e intensa, indicando así ser más cristalino.

El porcentaje de cristalinidad de este compatibilizante se enlista en la tabla 14, así como también las áreas cristalinas y las cristalinas amorfas de los nanocompuestos a diferentes contenidos de compatibilizante.

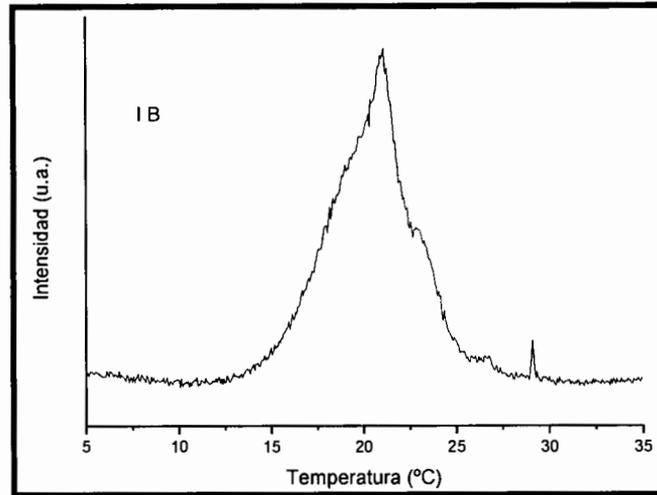


Figura 39. Patrón de difracción del ionómero con un porcentaje menor de neutralización.

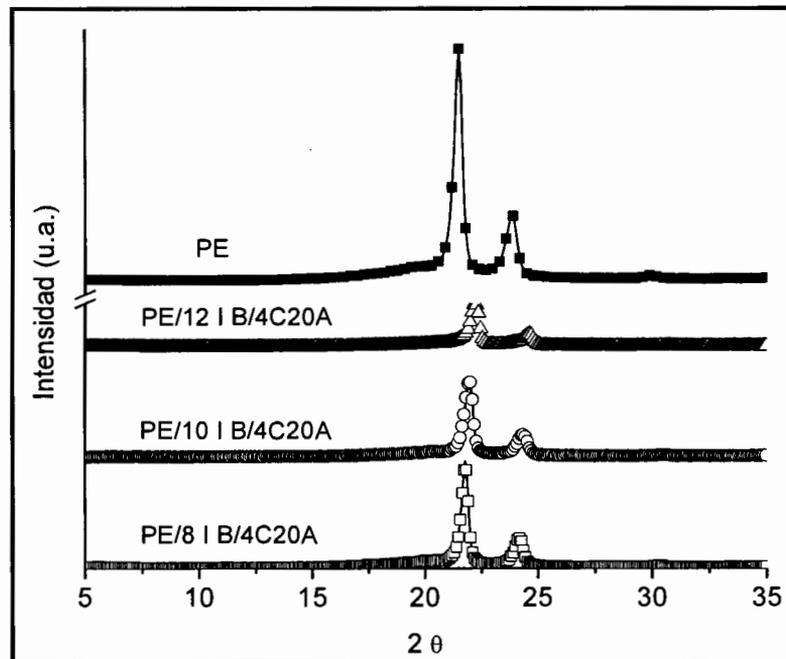


Figura 40. Difractogramas obtenidos por DRX para híbridos con IB a diferentes contenidos del mismo (■)PE, (□)PE/8 I B/4C20A, (○)PE/10I B/4C20A, (Δ)PE/12 I B/4C20A.

La Figura 40 muestra los patrones de difracción obtenidos de las mezclas con el copolímero menos neutralizado, en esta se grafica la intensidad contra 2θ de 5 a 35°.

El polietileno tiene dos señales de difracción característicos los cuales aparecen en $2\theta = 21.6^\circ$ y 24° respectivamente. Estos picos, son difractados también por los diferentes nanocompuestos obtenidos con el I B, sin embargo a medida de que aumenta el contenido de de ionómero presente en la muestra, las intensidades de dichas señales también son disminuidas, este comportamiento nos indica el decremento en la cristalinidad de los nanocompuestos con respecto a la que presenta el polímero puro.

Anteriormente ya había sido reportada la disminución de la cristalinidad por el efecto de la adición de un compatibilizante [77]. Tag y colaboradores [68] estudiaron el efecto de la adición de un ionómero en la morfología y en las propiedades de nanocompuestos de PP y organoarcillas. Ellos encontraron que la adición del ionómero amplía notablemente la intercalación de las láminas de arcilla lo que conlleva a un mayor grado de exfoliación, sin embargo estos autores encontraron que para mezclas binarias de PP/Surllyn la temperatura de cristalización disminuyó ligeramente en función de la concentración del Surllyn, este comportamiento fue atribuido a la presencia de agregados iónicos (clúster), en los cuales algunas laminillas se localizan en la interfase, y de otra manera los silicatos no solo limitan la actividad nucleante de la arcilla sino también disminuyen la nucleación del surllyn en la matriz polimérica.

Tabla 14. Porcentajes de cristalinidad para los nanocompuestos elaborados con I-97 con contenidos del 8 al 12%.

Muestra	Cristalina + amorfa (c.p.s.)	Cristalina (c.p.s.)	Xc (%)
HDPE	-----	-----	77
I 97	2834	527	19
PE/8 I-97/4C20A	3781	2628	69
PE/10 I-97/4C20A	2074	1426	68
PE/12 I-97/4C20A	3419	2216	64

Conclusiones Parciales

En general, la incorporación de un ionómero en la elaboración de nanocompuestos poliméricos si resulta benéfico para la obtención de los mismos, ya que estos contienen grupos polares que ayudan a la interacción de las láminas de arcilla con la matriz polimérica y por consiguiente en la exfoliación y distribución de las láminas en la matriz polimérica.

El uso del compatibilizante puede ocasionar algunos inconvenientes, pues afectan algunas propiedades iniciales de la matriz polimérica como la cristalinidad

El porcentaje de neutralización de los dos compatibilizantes ionomérico empleados en este trabajo no tienen efecto alguno en la disminución de la cristalinidad.

7.4. Efecto del contenido y tipo de ionómero en las propiedades finales del nanocompuesto; (permeabilidad y propiedades mecánicas).

En las secciones anteriores se discutió el efecto de la adición de arcillas organomodificadas en la elaboración de nanocompuestos de polietileno de alta densidad, así como el contenido y el efecto del modificante orgánico de éstas, sobre la dispersión y exfoliación. Posteriormente se analizó el efecto del contenido y del tipo de agente compatibilizante en la obtención y en la exfoliación, siendo dos copolímeros de etileno con ácido acrílico los analizados.

En la sección anterior se discutió el efecto de la adición de estos compatibilizantes en la cristalinidad de los nanocompuestos. En esta sección se discutirá el efecto del contenido y del tipo de compatibilizante en algunas propiedades físicas de dichos nanocompuestos, siendo estas la permeabilidad al O₂, la permeabilidad al vapor de agua y finalmente las propiedades mecánicas.

7.4.1. Propiedades barrera

Debido a la estructura química totalmente apolar del polietileno, los envases o recipientes fabricados a partir de cualquier grado de polietileno, presentan una gran barrera al vapor de agua, pero por el contrario presentan una baja barrera a los vapores orgánicos, aromas y a gases como el dióxido de carbono y el oxígeno, que los hacen poco idóneos para algunas aplicaciones en envasado de alimentos. El transporte de oxígeno es muy importante en aplicaciones como el envasado de alimentos ya que es el principal factor que afecta a la vida útil de los alimentos.

Primeramente se analizará el efecto del contenido de arcilla organomodificada en la permeabilidad al O₂ para esto se analizaron nanocompuestos elaborados con contenidos del 2, 4 y 6% de C20A, con un contenido constante del 12% de compatibilizante (I A).

Tabla 15. Permeabilidad al O₂ para el sistema PE/12 I A/C20A

Muestra	Índice de transmisión de O ₂ (cm ³ -mil/(m ² *día)
PE	1258
PE/12 I A/2C20A	1440
PE/12 I A/4C20A	1458
PE/12 I A/6C20A	1468

La tabla 15 enlista los resultados obtenidos de este análisis, donde se observa que a medida que se incrementa el porcentaje de arcilla el índice de transmisión de oxígeno también se incrementa, sin embargo este comportamiento no puede ser atribuido a una mala dispersión de la arcilla en la matriz polimérica, hay que recordar que las láminas completamente exfoliadas y dispersas en la matriz polimérica actúan como barreras al paso del oxígeno, es decir las laminillas ayudan a que el paso del oxígeno sea más tortuoso, sin embargo cabe hacer mención que las muestras tienen un contenido del 12% de compatibilizante (I A), que como ya habíamos mencionado la adición de este disminuye la cristalinidad y por consiguiente resulta en un decremento en el índice de transmisión de oxígeno.

Hay tres factores que determinan generalmente la permeabilidad a gases de los materiales: el grado de cristalinidad, la compactación de la estructura y la polaridad. Con la adición de los surfactantes la polaridad del polietileno incrementa, esto debilita la interacción entre el polietileno y el oxígeno no polar, por lo que se induce una mayor permeabilidad al oxígeno [78]. Estos autores comprobaron que la presencia de compatibilizador por si solo aumenta la permeabilidad de la matriz, posiblemente debido a una disminución de la cristalinidad causada por las cadenas de compatibilizador. Debido a que en la sección anterior se comprobó que la adición del compatibilizante era el causante de la disminución en la cristalinidad de los nanocompuestos se sometieron a este análisis los sistemas PE/E-AA/4C20A, para observar el comportamiento del compatibilizante en la permeabilidad al O₂. Los

resultados se enlistan en la siguiente tabla 16. Donde se muestra el porcentaje de cristalinidad para el polímero puro y los diferentes nanocompuestos.

Tabla 16. Porcentajes de cristalinidad y permeabilidad al O₂ para el sistema PE/E-AA/4C20A

Muestra	% de Cristalinidad	Índice de transmisión de O ₂ (cm ³ -mil/(m ² *día)
HDPE	77	1258
PE/8 IA/4 C20A	72	1311
PE/10 IA/4 C20A	71	1645
PE/12 IA/4 C20A	66	1834
PE/8 IB/4 C20A	69	1231
PE/10 IB/4 C20A	68	1343
PE/12 IB/4 C20A	64	1419

El comportamiento tanto de cristalinidad como de permeabilidad del sistema PE/IA/4C20A se muestra en la Figura 41, donde se grafica el porcentaje de cristalinidad y a permeabilidad al O₂ con respecto al contenido de ionómero. Como se observa éste comportamiento está en función del porcentaje de compatibilizante, a medida que se incrementa el contenido de ionómero, la cristalinidad baja y por consiguiente la permeabilidad se incrementa, este comportamiento que atribuido a que el incremento en el compatibilizante aumenta la polaridad de la matriz polimérica propiciando un aumento en la permeabilidad de los nanocompuestos con respecto a la del polímero puro.

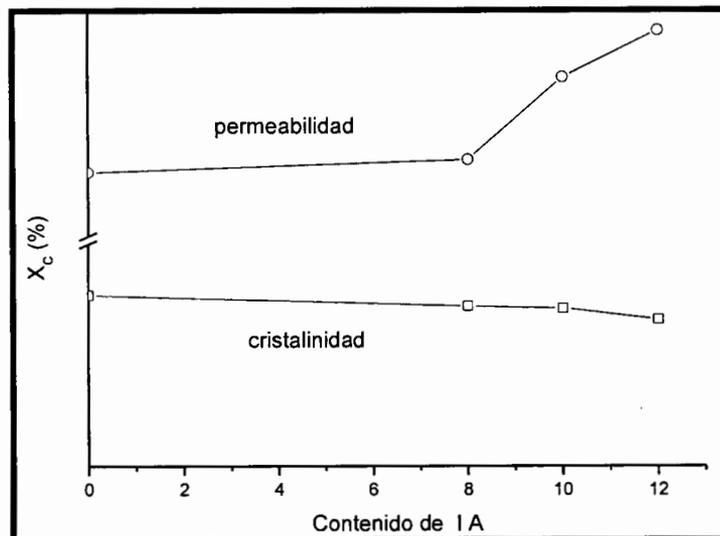


Figura 41. Permeabilidad al O_2 y porcentaje de cristalinidad con respecto al contenido de ionómero obtenidos para el sistema PE/I A/4C20A: (○) permeabilidad, (□) porcentaje de cristalinidad.

Este mismo comportamiento se observó para los nanocompuestos obtenidos con el ionómero con un porcentaje bajo de neutralización (Figura 42). Cabe mencionar que las muestras realizadas se tomaron de películas obtenidas por prensado en fundido donde no existe una orientación preferencial de las laminillas de arcilla y donde la homogeneidad del material no es tan buena como fuera el caso si las películas fueran extruidas. Las variaciones en el espesor de la muestra, así como la presencia de pequeños poros de aire atrapado, pueden dar lugar a pequeños errores en los resultados, sin embargo la tendencia es la misma, es decir a aumentar la permeabilidad conforme aumenta el contenido de compatibilizante.

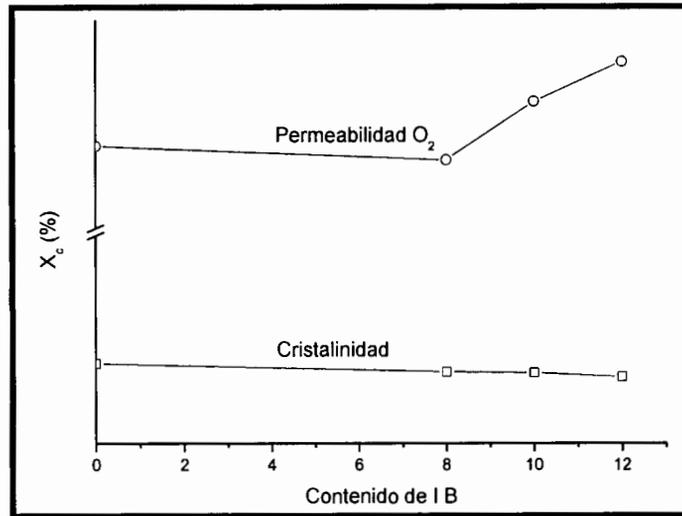


Figura 42. Permeabilidad al O₂ y porcentaje de cristalinidad con respecto al contenido de ionómero obtenidos para el sistema PE/I B/4C20A: (○) permeabilidad, (□) porcentaje de cristalinidad.

Como se mencionó anteriormente el polietileno ofrece una buena permeabilidad al vapor de agua, los resultados de estos análisis se enlistan en la tabla 17.

Tabla 17. Permeabilidad al Vapor de agua para los diferentes sistemas PE/ E-AA/4C20A.

Muestra	g/100 in ² /día
PE	0.016
PE/8 I-95/4C20A	0.024
PE/10 I-95/4C20A	0.024
PE/12 I-95/4C20A	0.025
PE/8 I-97/4C20A	0.020
PE/10 I-97/4C20A	0.020
PE/12 I-97/4C20A	0.03

Como se muestra en la tabla 16 la permeabilidad al vapor de agua obtenida por los dos sistemas PE/E-AA/4C20A, no mostro cambio significativo con respecto a la permeabilidad al vapor de agua del polietileno, es decir el cambio fue tan pequeño que pudiera atribuirse a error experimental. Concluyendo de esta manera que la adición del compatibilizante, así como el contenido no promueve mejoras en la permeabilidad al vapor de agua con respecto a la que presenta el polietileno puro.

7.4.2. . Propiedades Mecánicas

En los últimos años han sido muchos los esfuerzos por mejorar las propiedades mecánicas del polietileno mediante la introducción de silicatos laminares y diferentes combinaciones arcilla-compatibilizador a través de un proceso de mezclado en fundido. En particular, el módulo elástico (módulo de Young) de un material polimérico ha sido mejorado notablemente con la incorporación de silicatos laminares.

A partir de las curvas de esfuerzo-deformación obtenidas de los ensayos físicos para los nanocompuestos del sistema PE/E-AA/4C20A, se creó la tabla 18, la cual enlista los parámetros siguientes: módulo de Young (E), esfuerzo de cedencia (σ_{ced}), esfuerzo de ruptura (σ_{rup}), elongación a la ruptura (ϵ_{rup}).

Tabla 18. Resumen de propiedades mecánicas para nanocompuestos PE/IA/4C20A

Muestra	σ_{ced} (MPa)	σ_{rup} (MPa)	ϵ_{ced} (%)	ϵ_{rup} (%)	E (MPa)
PE	2.52	2.526	44.47	211	13.37
PE/8 IA/4C20A	2.40	2.404	46.2	165	13.48
PE/10 IA/4C20A	2.39	2.397	47.63	196	14.42
PE/12 IA/4C20A	2.40	2.402	44.71	197	15.24
PE/8 IB/4C20A	2.38	2.383	45.81	191	11.74
PE/10 IB/4C20A	2.38	2.384	47.29	199	11.21
PE/12 IB/4C20A	2.44	2.445	46.56	201	11.52

El módulo elástico (E) en los nanocompuestos poliméricos está relacionado con la dispersión de la arcilla, estos valores son mayores con nanocompuestos con estructuras exfoliadas, sin embargo la elongación a la ruptura (ϵ_{rup}) se asocia al grado de adhesión entre el polímero y la nanoarcilla. De acuerdo a esto analizando el módulo de Young para los diferentes nanocompuestos tenemos que para los nanocompuestos con el ionómero en mayor grado neutralizado (I A), este se ve favorecido con la adición del ionómero, a medida que se incrementa el contenido de compatibilizante el módulo de Young se incrementa ligeramente por encima del que presenta el polímero puro, lo cual corroboraría la exfoliación de las laminillas de la arcilla en la matriz polimérica tal

como se demostró en secciones anteriores. Sin embargo este comportamiento no es igual para los nanocompuestos elaborados con el ionómero menos neutralizado, ya que conforme se incrementa el contenido de este ionómero el módulo de Young está por debajo de módulo obtenido para la matriz polimérica, lo cual indicaría una mala dispersión y exfoliación de la arcilla en la matriz polimérica, sin embargo esto se discutió en la sección 7.2. donde se concluyó que el contenido de ionómero y el porcentaje de neutralización no tenía efecto alguno en la exfoliación de la arcilla en la matriz polimérica, por consiguiente este comportamiento se atribuye a el porcentaje de neutralización del compatibilizante.

Analizando otros parámetros como el esfuerzo de cedencia (σ_{ced}) hay que recordar que el esfuerzo de cedencia es el punto donde ocurre la transición de la deformación elástica a plástica (punto máximo de estos ensayos). Los valores del esfuerzo de cedencia de los diferentes nanocompuestos muestran muy ligeras diferencias, estas variaciones pudieran ser consecuencia de diferencias en la cristalinidad y del grado de interacción de la matriz polimérica con la organoarcilla. Si analizamos estos valores se observa que el esfuerzo de cedencia mas bajo fueron obtenidos con el sistema PE/IB/4C20A, con contenidos del 10% lo cual podría atribuirse a la disminución en el porcentaje de cristalinidad.

Por lo que respecta a los valores de elongación de cedencia (ϵ_{ced}) muestran que conforme aumenta el contenido de ionómero la elongación de cedencia se ve incrementada, sin embargo con el mayor contenido de ionómero esta elongación aun está por debajo de la que presenta el polietileno puro esto podría atribuirse a un aumento de los defectos en los nanocompuestos por efecto de las partículas de la nanoarcilla (tactoides), lo cual conduce a alcanzar antes el límite elástico.

Conclusiones Parciales

La adición de arcilla organomodificada (2 al 6%) a nanocompuestos poliméricos de PE/E-AA/4C20A no tiene efecto alguno en la permeabilidad al O₂.

Como se mencionó el uso de compatibilizantes ionoméricos (E-AA) afecta la cristalinidad y con ello afecta la permeabilidad al O₂, el porcentaje de neutralización de dichos compatibilizantes no afecta dicha propiedad.

La permeabilidad al O₂ se ve afectada en relación al contenido de ionómero y al porcentaje de cristalinidad.

El I A (mayor grado de neutralización) promueve mayor grado de exfoliación lo cual resulta en un ligero incremento en el módulo elástico.

El comportamiento mecánico de los nanocompuestos en general estaría determinado por el grado de cristalinidad de la matriz polimérica, el grado de interacción arcilla-polímero y el grado de exfoliación.

8. Conclusiones

En la búsqueda de mejorar las propiedades del polietileno de alta densidad en forma de nanocompuestos poliméricos, se estudio la intervención de dos compatibilizantes ionoméricos (E-AA) y la adición de tres arcillas organomodificadas sobre la cristalización y las propiedades físicas y mecánicas de dichos nanocompuestos, obteniendo lo siguiente:

- La temperatura de descomposición del modificante orgánico de las nanoarcillas es una limitante para la obtención de nanocompuestos exfoliados para sistemas de HDPE/E-AA/C10A, ya que debido a esto las láminas de la nanoarcilla cierran su espaciamento interlaminar propiciando la formación de tactoides.
- La mayor exfoliación depende en gran medida de las interacciones polímero-arcilla presentes en la elaboración de los nanocompuestos. Así mismo del espaciamento interlaminar inicial que tenga la nanoarcilla, es otro factor que interviene en la exfoliación de las laminillas, ya que esto promueve dichas interacciones, logrando de esta manera que un mayor número de cadenas poliméricas logren intercalarse dentro de las láminas de la arcilla (C20A).
- La concentración de la arcilla (C20A) también influye en la nanoestructuración donde a bajos contenidos (por debajo de 4% en peso) se presentó la mayor exfoliación. A contenidos por arriba de estos (6 y 8) el sistema sufre de una saturación de laminillas y por consiguiente empieza a haber interacciones arcilla-arcilla.
- El uso de compatibilizantes ionoméricos mejoran en gran parte la compatibilidad entre el polímero y la arcilla, ya que estos contienen grupos polares que ayudan a la interacción de las láminas de la arcilla con la matriz polimérica, promoviendo así la obtención de nanocompuestos con estructuras exfoliadas. El incremento en el porcentaje de compatibilizante favorece dicha exfoliación.
- La estabilidad térmica de los nanocompuestos se incrementa con la adición de la arcilla organomodificada, en presencia de un compatibilizante con mayor grado de neutralización (I A).

- El uso de compatibilizantes puede ocasionar algunos inconvenientes, pues afectan algunas propiedades iniciales de la matriz polimérica como la cristalinidad ya que el ionómero limita la actividad de nucleación del ionómero en la matriz polimérica, por lo que un incremento en el contenido de ionómero en el sistema resulta en una disminución del porcentaje de cristalinidad.
- EL porcentaje de la arcilla C20A no tiene efecto alguno en la disminución de la cristalinidad de los nanocompuestos.
- La permeabilidad al O₂ se ve afectada en relación al contenido de ionómero y al porcentaje de cristalinidad

10. Bibliografía

1 Grunlan JC., Grigorian A., Hamilton CB., Mehrabi AR., "Effect of Clay Concentration on the Oxygen Permeability and Optical Properties of a Modified Poly(vinyl alcohol)", *Journal of Applied Polymer Science* 93 (2004), 1102-1109.

2. Alexandre M., Dubois P., "Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials", *Materials Science and Engineering Reports: A Review Journal* 28, (2000), 1-63.

3. Sinha R. S., Okamoto M., "Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing", *Progress in Polymer Science*, 28 (2003), 1539-1641.

4. Hasegawa N. and Usuki A., "Silicate Layer Exfoliation in Polyolefin/Clay Nanocomposites based on Maleic Anhydride Modified Polyolefins and Organophilic Clay", *J. of Applied Polymer Science* 93 (2004), 464-470.

5. C.Y. Lew, W.R. Murphy, G.M. McNally "Preparation and Properties of Polyolefin-Clay Nanocomposites", *Polymer and Engineering and Science* 44 (2004), 1027 -1035.

6. Hotta S. and Paul D.R. "Nanocomposites formed from linear low density polyethylene and organoclays", *Polymer* 45 (2004), 7639-7654.

7. R. K. Shah, D.L. Hunter, D.R. Paul, "Nanocomposites from poly(ethylene-co-methacrylic acid)ionomers: effect of Surfactant structure on morphology and properties" *Polymer* 46 (2005), 2646-2662.

8 J. A. Lee, M. Kontopoulou, J. Scott, "Synthesis and Characterization of Polyethylene-based Ionomer Nanocomposites" *Polymer* 46 (2005), 5040.

-
- 9 S. Sánchez, M. L. López, E. Ramírez, F. J. Medellín, J. M. Gutierrez, "Effect of Ionomeric Compatibilizer on Clay Dispersion in Polyethylene/Clay Nanocomposites" *Macromol Mater Eng* 291 (2006),128-136.
 10. Peacock, A. J. "Handbook of Polyethylene: Structures, Properties and Applications" New York, Marcel Dekker, Inc (2000).
 11. G.W. Ehrenstein, *Polymeric Materials: Structure- Properties- Applications* Hanser Publishers, Munich (2001).
 12. Eisenberg A., Rinaudo M., "Polyelectrolytes and Ionomers" *Polymer Bulletin* 24 (1990), 671.
 13. Eisenberg A; Kim J-S. *Introduction to Ionomers*. John Wiley & Sons, Inc. New York (1998).
 14. K. A. Mauritz; *JMS Rev Macromol Chem Phys.*, C28, (1988),65-98.
 15. W. J. Macknight; W.P. Taggart; R.S. Stein, *J. Polymer Sci. Polymer Symp.*, 45 (1974) 113-128.
 - 16 D. J. Yarusse, S.L. Couper, *Macromolecules* 16 (1983),1871.
 - 17 Balazs, A., C. Singh, "Modeling the Interactions between Polymers and Clay Surfaces through Self-Consistent Field Theory", *Macromolecules* 31(1998), 8370-8381.
 - 18 Kirk y Othmer *Encyclopedia of Chemical Technology*, Wiley – Interscience (1979).
 - 19 Jordan J. W., "Organophilic Bentonites I. Swelling in Organic Liquids", *Journal of Physical Chemistry* 53(1949), 294-306.
 - 20 Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, Y "Mechanical-Properties of Nylon 6-Clay Hybrid", *Journal of Materials Research*, 8 (1993) 1185-1189.

21 Y. Kojima, A. Usuki Synthesis of Nylon-6-Clay "Hybrid by Montmorillonite Intercalated with Epsilon-Caprolactam", Journal of Polymer Science Part A; Polymer Chemistry, 31 (1993) 983-986.

22 Gunter Beyer, "Nanocomposites: A New Class of Flame Retardants for Polymers", Plastics Additives and Compounding, 4 (2002) 22-28

23 Dennis H. R., Hunter D. L., Chang D., Kim S., White J. L., Cho J. W., Paul D. R., "Effect of Melt Processing Conditions on the Extent of Exfoliation in Organoclay-Based Nanocomposites", Polymer 42 (2001), 9513-9522.

24 Oriakhi, C. O., I. V. Farr, "Thermal characterization of poly(styrene sulfonate)/layered double hydroxide nanocomposites", Clays and Clay Minerals 45 (1997), 194-202.

25 Wilson O.C., T. Olorunyolemi, "Surface and interfacial properties of polymer-intercalated layered double hydroxide nanocomposites." Applied Clay Science 15 (1999), 265-279.

26 Giannelis E. P. "Polymer Layered Silicate Nanocomposites", Advanced of Materials, 8 (1996), 29-35.

27 Pinnavaia, T.J.; Beall, G.W., Polymer-clay Nanocomposites, John Wiley & Sons: England.

28 Gilman JW, Jackson CL, Morgan AB, Harris Jr R, Manias E, Giannelis EP, Wuthenow M, Hilton D, Phillips SH. "Flammability properties of polymer-layered silicate nanocomposites. Propylene and polystyrene nanocomposites" Chemistry of Materials 12, (2000) 1866-1873.

29 Zhenjun Zhang, Lina Zhang, Yang Li, Hongde Xu, "New Fabricate of Styrene-Butadiene Rubber/Montmorillonite Nanocomposites by Anionic Polymerization", *Polymer* 46 (2005) 129-136.

30 Messersmith P. B., Giannelis E. P. "Polymer-Layered Silicate Nanocomposites: In Situ Intercalative Polymerization of ϵ -Caprolactone in Layered Silicates", *Chemistry of Materials* 5, (1993) 1064-1066.

31 Usuki A., Kojima Y., Kawasumi M., Okada A., Fukushima Y., Kurauchi T., "Synthesis of Nylon 6-Clay Hybrid", *Journal Materials Research*, 8 (1993) 1179-1184.

32 Morgan, A.B., Gilman, J.W. "Characterization of Polymer-Layered Silicate (Clay) Nanocomposites by Transmission Electron Microscopy and X-Ray Diffraction: A Comparative Study" *Journal of Applied Polymer Science* 87 (2003) 1329-1338.

33 Vaia, R.A. T.J. Pinnavaia and G.W. Beall "Structural characterization of Polymer-Layered Silicate Nanocomposites In Polymer-Clay Nanocomposites". *Willey Series in Polymer Science*, (2001).229.

34 Manias, E. "Origins of the Materials Properties Enhancements in Polymer/Clay Nanocomposites" <http://zeus.plmsc.psu.edu/nano.html>.

35 LeBaron P.C.; Wang Z.; Pinnavia T.J. *Appl. Clay Science* 15 (1999) 11.

36 Fornes T. D., Yoon P. J., Hunter D. L., Keskkula H., Paul D. R. "Effect of organoclay structure on nylon 6 nanocomposite morphology and properties" *Polymer* 43 (2002) 5915-5933.

37 Fornes T.D., Yoon P.J., Keskkula H., Paul D.R., "Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight" *Polymer* 42 (2001) 9929-9940.

38 H.R. Dennis, D.L. Hunter, D. Chang, S. Kim, J.L. White, J.W. Cho, D. R. Paul "Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites", *Polymer* 42 (2001) 9513-9522.

39 F. Chavarria, R.K. Shah, D.L. Hunter, D R. Paul "Effect of melt processing conditions on the morphology and properties of nylon 6 nanocomposites" *Polymer Engineering and Science* 47 (2007) 1847-1864.

40 M. Mehrabzadeh, M. R. Kamal, " Melt processing of PA-66/clay, HDPE/clay and HDPE/PA-66/clay nanocomposites". *Polymer Engineering and Science* 44 (2004) 1152-1161.

41 Usuki, A., M. Kato, "Synthesis of Polypropylene - Clay Hybrid." *Journal of Applied Polymer Science* 63 (1997) 137-138.

42 Oya, A., Y. Kurokawa, "Factors controlling mechanical properties of clay mineral/polypropylene nanocomposites." *Journal of Materials Science* 35 (2000) 1045-1050.

43 Koo, C. M., M. J. Kim, "Mechanical and Rheological Properties of the Maleated Polypropylene- Layered Silicate Nanocomposites with Different Morphology." *Journal of Applied Polymer Science* 88 (2003) 1526-1535.

44 García, D., O. Picazo "Polypropylene - clay nanocomposites:effect of compatibilizing agents on clay dispersion." *European Polymer Journal* 39 (2003) 945-950.

45 Grunlan, J. C., A. Grigorian "Effect of Clay Concentration on the Oxygen Permeability and Optical Properties of a Modified Poly(vinyl alcohol)." *Journal of Applied Polymer Science* 93 (2004) 1102-1109.

-
- 46 Eckel, D. F., M. P. Balogh "Assessing Organo-Clay Dispersion in Polymer Nanocomposites." *Journal of Applied Polymer Science* 93 (2004) 1110-1117.
- 47 Liu T., Lim K. P., Tjiu W. Ch., Pramoda K. P., and Chen Z., "Preparation and Characterization of nylon 11/organoclay nanocomposites", *Polymer* 44 (2003) 3529-3535.
- 48 Lee J., Takekoshi T., Giannelis E. P., *Materials Research Society Symposium Proc.* 457, 513-518.
- 49 K. Wang, K. H.M. H. Choi, "Morphology and Physical Properties of Polyethylene/Silicate Nanocomposite Prepared by Melt Intercalation." *Journal of Polymer Science:Part B: Polymer Physics* 40 (2002) 1454-1463.
- 50 M. A. Osman, J.E.P. Rupp, U.W. Suter "Tensile properties of polyethylene-layered silicate nanocomposites", *Polymer* 46 (2005) 1653-1660.
- 51 Zhao, C., M. Feng "Preparation and Characterization of Polyethylene-Clay Nanocomposites by Using Chlorosilane-Modified Clay." *Journal of Applied Polymer Science* 93 (2004) 676-680.
- 52 Liang, G., J. Xu "Polyethylene/Maleic Anhydride Grafted Polyethylene/Organic-Montmorillonite Nanocomposites.I.Preparation, Microestructure, and Mechanical Properties." *Journal of Applied Polymer Science* 91 (2004) 3974-3980.
- 53 Lew C.Y., Murphy W.R. and McNally G.M., 'Preparation and properties of Polyolefin – Clay Nanocomposites", *P. Engineering & Science* 44, (2004) 1027-1035.

54 Gopakumar, T.G., Lee, J.A., Kontopoulou, M., Parent, J.S. "Influence of clay exfoliation on the physical properties of montmorillonite/polyethylene composites" *Polymer* 43, (2002) 5483-5491.

55 Y.Z.Xu, Z.P. Fang, L. F. Tong "On promoting intercalation and exfoliation of bentonite in high-density polyethylene by grafting acrylic acid" *Journal of Applied Polymer Science*, 96 (2005) 2429-2434.

56 Wei Xie, Zongming Gao, Wei-Ping Pan, Doug Hunter, Anant Singh, and Richard Vaia; "Thermal Degradation Chemistry of Alkyl Quaternary Ammonium Montmorillonite"; *Chemistry of Materials* 13 (2001); 2979-2990.

57 J. M. Cervantes, J.Cauch Rodriguez, H. Vazquez Torres, L. F. Garfias Mesias, Paul D. R.; "Thermal Degradation of Commercially Available Organoclays Studied by TGA-FTIR"; *Thermochimica Acta* 457 (2007) 92-102.

58 Yoon P J, Hunter DL, Paul D.R. "Polycarbonate nanocomposites.Part 1. Effect of organoclay structure on morphology and properties" *Polymer* 44, (2003) 5323-5339.

59 R. K. Shah, D.R. Paul; "Organoclay degradation in melt processed polyethylene nanocomposites". *Polymer* 47, (2006) 4075-4084.

60 Zanetti M.; Camino G.; Thomann R.; Mulhaupt R., "Synthesis and thermal behavior of layered silicate-EVA nanocomposites" *Polymer* 42, (2001) 4501-4507.

61 J.W. Lee, Y. T. Lim, O.O. Park "Thermal characteristics of organoclay and their effects upon the formation of polypropylene/organoclay nanocomposites" *Polymer Bulletin* 45 (2000) 191-198.

62 A. Durmus, M. Woo, A. Kasgoz, C. W. Macosko, M. Tsapatsis "Intercalated linear low density polyethylene (LLDPE)/clay nanocomposites prepared with oxidized

polyethylene as a new type compatibilizer: Structural, mechanical and barrier properties", E. Polymer Journal (2007) 3737-3749.

63 L. Cui, DM. Khramov, CW. Bielawski, DL Hunter, PJ. Yoon D.R. Paul "Effect of organoclay purity and degradation on nanocomposite performance, Part 1: surfactant degradation", Polymer 49 (2008) 3751-3761.

64 Chen L., Wong S.C., Pisharath S. "Fracture properties of nanoclay-filled polypropylene", J. Appl. Polym. Sci, 88 (2003) 3298-3305.

65 C. Rosales, R. Perera, M. Matos, V. Contreras, J. Palacios, K. Nuñez, M. Ichazo, J. González, H. Rojas, M.G. Areinamo, N. Villarreal, J. M. Pastor; "Nanoarcillas y su Aplicación en Polímeros", S. Revista Latin. de Met. y Mats 2, 1 (2009) 27.

66 Shah R. K. Kim D. H., Paul D.R. "Morphology and properties of nanocomposites formed from ethylene/methacrylic acid copolymers and organoclays" Polymer 48 (2007) 1047-1057.

67 M. Zanetti, P. Bracco, L. Costa "Thermal degradation behaviour of PE/clay nanocomposites" Polymer Degradation and Stability 85 (2004) 657-665.

68 H. Tag L., H. Liu, K. Hyung, S. Jong L., J. Sook H. "effect of added ionomer on morphology and properties of PP/organoclay nanocomposites" Korean J. Chem. Eng. 27 (2010) 705-715.

69 M.A. Osman, A. Atallah "High-Density Polyethylene Micro- and Nanocomposites: Effect of Particle Shape, size and Surface Treatment on Polymer Crystallinity and Gas Permeability", Macromol. Rapid Comm. 25 (2004) 1540-1544.

70 S.C. Tjong, Y.Z. Meng J, J. P. "Preparation and Characterization of Melt-Compounded Polyethylene/Vermiculite Nanocomposites" Sci. Part B. Polymer Phys.41 (2003) 1476-1484.

71 F. Yang, X. Zhang, H. Zhao, B.Chen, B. Huang, Z. Feng J. Appl. Polym. Sci.89 (2003) 3680-3684.

72 H. Zhai, W. Xu, H. Guo, Z. Zhou, S. Shen, Q. Song "Preparation and characterization of PE and PE-g-MAH/montmorillonite nanocomposites" European Polymer Journal 40 (2004) 2539-2545.

73 Lee YH, Park CB, Wang KH "HDPE-clay nanocomposites foams blown supercritical CO₂" J. of Cellular Plastics 41 (2005), 487-502.

74 X.H. Liu, Q.J. Wu "PP/clay nanocomposites prepared by grafting-melt intercalation" Polymer 42 (2001) 10013-10019.

75 N. Tortorella, A. Bhaskar, K. Shah, C.L. Beatty, "Dynamic mechanical analysis of polypropilene-clay nanocomposites" ANTEC (2005) 1681.

76 S.H. Lee, J.E. Kim, H.H. Song, S.W. Kim, "Thermal properties of maleated polyethylene/layered silicate nanocomposites" International J. of Thermophysics 25 (2004) 1585-1595.

77 J. Morawiec, A. Pawlak, M. Slouf, A. Galeski, E. Piorkowska, N. Krasnikowa, "Preparation and properties of compatibilized LDPE/órgano-modified montmorillonite nanocomposites" European Polymer Journal 4 (2005) 1115-1122.

78 Y. Zhong, D. Janes, Y. Zheng, M. Hetzer, D. De Kee, "Mechanical and Oxygen Barrier Properties of Organoclay-Polyethylene Nanocomposite Films", *Polymer Eng. Sci.* (2007) 1101-1107.