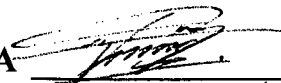


TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: DOCTORADO EN POLÍMEROS

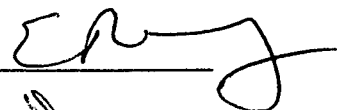
AUTOR: MARIO VALERA ZARAGOZA FIRMA



TITULO: ESTUDIO DE LAS INTERACCIONES ENTRE UNA MATRIZ POLIMÉRICA Y ARCILLAS ORGANO-MODIFICADAS EN NANOCOMPUESTOS DE PP-EP/EVA/NANOARCILLA.

ASESORES: Dr. Eduardo Ramírez Vargas

FIRMA



Dr. Francisco J. Medellín Rodríguez FIRMA



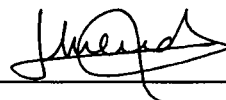
El Centro de Investigación en Química Aplicada clasifica el presente documento de tesis como ABIERTO.

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 26 de Enero de 2006



Sello de la Institución



Dr. Juan Méndez Nonell
Director General del CIQA



CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

TESIS

Estudio de las Interacciones entre una Matriz Polimérica y
Arcillas Organo-Modificadas en Nanocompuestos de
PP-EP/EVA/Nanoarcilla

Presentada por:

MARIO VALERA ZARAGOZA

Para obtener el grado de:

DOCTOR EN POLÍMEROS

Asesores:

Dr. Eduardo Ramírez Vargas
Dr. Francisco J. Medellín Rodríguez

Saltillo, Coahuila



08 FEB 2006

Enero de 2006

RECIBIDO

CENTRO DE INVESTIGACION EN QUIMICA APLICADA
Programa de Doctorado en Polímeros

TESIS

**Estudio de las Interacciones entre una Matriz Polimérica y Arcillas
Organo-Modificadas en Nanocompuestos de PP-EP/EVA/Nanoarcilla**

Presentada por:

MARIO VALERA ZARAGOZA

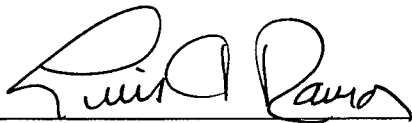
Para obtener el grado de:

DOCTOR EN POLÍMEROS

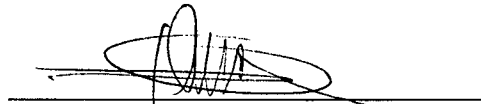
Asesorado por:

DR. EDUARDO RAMÍREZ VARGAS
DR. FRANCISCO J. MEDELLÍN RODRIGUEZ

SINODALES



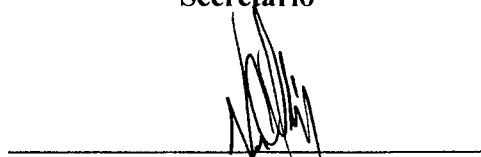
Dr. Luis Francisco Ramos de Valle
Presidente



Dr. Dámaso Navarro Rodríguez
Secretario



Dr. Marió H. Gutiérrez Villarreal
1er. Vocal



Dr. Virgilio González González
2do. Vocal



Dr. José Carlos Ortiz Cisneros
3er. Vocal

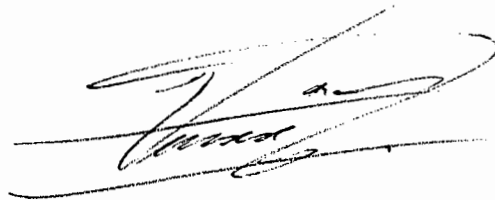
Saltillo, Coahuila

Enero, 2006

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 26 de Enero de 2006

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Mario Valera Zaragoza', written over a horizontal line.

MARIO VALERA ZARAGOZA

Nombre y Firma

El presente trabajo de investigación fue realizado en el **Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA)** con el apoyo financiero del mismo centro y del **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT)** a través de los proyectos 43983/A-1 y U40177-Y y de la beca doctoral No. 162505.

Dedicatoria

A mi madre Luz

Por el amor de toda la vida

A mi esposa Erika

Por los momentos felices que hemos vivido

A mis hermanos Guillermo, Emma, Elvira, Zoyla y Jaime

Por estar siempre conmigo en todo momento

A mis sobrinos, Ángel, Concepción, Carlos, Elisa, Antonio e Irma y a mi demás familia por el entusiasmo y alegría que me han brindado

Agradecimientos

Al **Dr. Eduardo Ramírez Vargas** por su confianza y apoyo en el transcurso de este trabajo doctoral.

Al **Dr. Francisco J. Medellín Rodríguez** por su acertado punto de vista en las discusiones del trabajo.

A mis sinodales, **Dr. Luis Francisco Ramos de Valle, Dr. Dámaso Navarro Rodríguez, Dr. Mario H. Gutiérrez Villareal, Dr. Virgilio González González y Dr. José Carlos Ortiz Cisneros** por la revisión y aportación de comentarios valiosos hacia la tesis doctoral.

Al Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), especialmente a su director el **Dr. Juan Méndez Novell** y a toda la coordinación del Programa de Posgrado.

Al Laboratorio Central de Instrumentación Analítica, en específico a **Josefina, Miriam, Silvia, Blanca, Guadalupe y Esmeralda** por su apoyo en las caracterizaciones de los materiales.

Al departamento de Procesos de Transformación por permitirme trabajar con los equipos de la planta piloto.

A los amigos y compañeros de trabajo, quienes contribuyeron conmigo de una u otra forma a la permanencia en mi estudios. Específicamente a **Víctor, Rogelio, Selene, Adalí y Ma. Elena**.

CONTENIDO

| | |
|--|----|
| Resumen | 1 |
| I. Introducción | 3 |
| Hipótesis | 5 |
| Objetivos | 5 |
| II. Antecedentes | 6 |
| 2.1. Nanomateriales | 6 |
| 2.1.1. Nanocompuestos tipo Polímero-Silicatos Laminares | 6 |
| 2.1.1.1. Métodos de Obtención | 11 |
| 2.1.1.2. Intercalación en Fundido..... | 12 |
| 2.1.1.3. Factores de Influencia en la Obtención de Nanocompuestos | 13 |
| 2.2. Características de los Componentes Poliméricos | 16 |
| 2.2.1. Polipropileno Homopolímero (PP) | 16 |
| 2.2.2. Copolímeros de Polipropileno | 18 |
| 2.2.2.1. Copolímeros Heterofásicos de Polipropileno-(Etileno-Propileno) (PP-EP)..... | 19 |
| 2.2.3. Copolímeros de Etileno-co-Acetato de Vinilo (EVA)..... | 20 |
| 2.3. Mezclas Poliméricas | 21 |
| 2.3.1. Compatibilidad en Mezclas..... | 22 |
| 2.3.2. Sistemas PP/EVA..... | 23 |
| 2.3.3. Sistemas PP-EP/EVA..... | 25 |
| 2.4. Arcillas..... | 26 |
| 2.4.1. Modificación Orgánica de las Arcillas | 28 |
| 2.5. Nanocompuestos de Polipropileno | 30 |
| 2.6. Nanocompuestos de EVA | 33 |
| 2.7. Sistemas Nanocompuestos Ternarios | 35 |
| III. Parte Experimental | 39 |
| 3.1. Materiales..... | 39 |
| 3.2. Obtención de los Nanocompuestos | 40 |
| 3.2.1. Composiciones de Mezclado | 42 |
| 3.3. Preparación de Muestras para la Caracterización | 43 |

| | |
|--|------------|
| 3.4. Caracterización de la Materia Prima y de los Nanocompuestos..... | 45 |
| 3.4.1. Caracterización Físicoquímica..... | 45 |
| 3.4.2. Caracterización Morfológica | 46 |
| 3.4.3. Caracterización Térmica | 48 |
| 3.4.4. Caracterización Mecánica..... | 49 |
| 3.4.5. Caracterización Reológica | 49 |
| 3.5. Modelamiento Molecular..... | 50 |
| IV. Resultados y Discusión | 51 |
| 4.1. Morfología | 51 |
| 4.1.1. Híbrido EVA/Nanoarcilla | 51 |
| 4.1.1.1. Efecto de las Características del Modificante Orgánico | 52 |
| 4.1.1.2. Efecto de la Concentración de la Arcilla | 65 |
| 4.1.2. Nanocompuesto Ternario PP-EP/EVA/Nanoarcilla | 68 |
| 4.1.2.1. Sistema Ternario en Función del Tipo de Arcilla..... | 68 |
| 4.1.2.2. Influencia de la Metodología de Mezclado..... | 69 |
| 4.1.2.3. Formación de Fases en PP-EP/(EVA/C20A)..... | 71 |
| 4.1.2.4. Nanoestructuración y localización de la arcilla en PP-EP/(EVA/C20A) | 75 |
| 4.2. Características Cristalinas | 80 |
| 4.2.1. Formación de Estructuras Cristalinas | 81 |
| 4.2.2. Transiciones de Cristalización y de Fusión | 85 |
| 4.3. Comportamiento Térmico..... | 88 |
| 4.3.1. Estabilidad Térmica | 88 |
| 4.3.2. Características de Flama | 91 |
| 4.4. Comportamiento Viscoelástico..... | 94 |
| 4.4.1. Híbrido EVA/C20A | 95 |
| 4.4.2. Nanocompuesto PP-EP/(EVA/C20A) | 98 |
| 4.5. Propiedades de los Nanocompuestos | 104 |
| 4.5.1. Propiedades de Flujo..... | 104 |
| 4.5.2. Propiedades Mecánicas..... | 111 |
| 4.5.3. Temperatura de Deflexión bajo Carga (HDT)..... | 113 |
| 4.6. Fenómenos de Interacción | 116 |
| 4.6.1. Modelo Estructural y de Compatibilidad | 116 |
| 4.6.2. Modelos Moleculares..... | 119 |
| 4.6.2.1. Construcción de los Modelos Moleculares | 119 |
| V. Conclusiones | 124 |
| VI. Referencias | 126 |

| | |
|---|-----|
| Continuidad del Trabajo | 134 |
| Apéndice A: Cálculos de Reometría Capilar | 135 |
| Apéndice B: Construcción Molecular de una Placa de Montmorillonita | 137 |

RESUMEN

En el presente trabajo se presentan y discuten los resultados de la obtención y caracterización de nanocompuestos de EVA y del copolímero heterofásico PP-EP a partir de mezclado en el fundido. Inicialmente, se realizó el estudio de híbridos de EVA/nanoarcilla utilizando arcillas de base montmorillonita con diferentes modificantes orgánicos (Montmorillonita natural, Cloisite 15A, Cloisite 20A y Cloisite 30B), con el fin de determinar el efecto del modificante sobre la exfoliación de las placas constitutivas de las arcillas. En base a los resultados anteriores, se obtuvieron nanocompuestos del sistema ternario PP-EP/EVA/Nanoarcilla con diferentes concentraciones. Se consideró que el copolímero de EVA promueve interacciones favorables con la arcilla y a la vez compatibiliza con el copolímero heterofásico de PP-EP a través de los grupos etilénicos. La caracterización de los materiales fue realizada por medio de diferentes técnicas las cuales permitieron deducir la morfología, así como el comportamiento térmico, reológico, mecánico, viscoelástico y de resistencia a la propagación de flamas. Los resultados mostraron que la polaridad del modificante orgánico de la arcilla cloisite 30B compite con la del copolímero de EVA en las interacciones con la arcilla. Además, la concentración del modificante presente en cloisite 15A impide la intercalación de las cadenas del polímero en las galerías de la arcilla por efectos estéricos. Por su parte, con la arcilla cloisite 20A se obtuvieron estructuras intercaladas-exfoliadas debido a las interacciones polares favorables entre el acetato de vinilo en el EVA y la superficie de las nanoplacas. Altas concentraciones de arcilla afectaron la separación de las nanoplacas como consecuencia de las interacciones predominantes arcilla-arcilla. En el sistema ternario, y de acuerdo al desplazamiento de la T_g del PP-EP y la del EVA, se determinó un incremento de la compatibilidad en el sistema a concentraciones de 20 y 40 % de EVA. Esto como consecuencia de las interacciones entre la fracción de EP en el copolímero heterofásico y los grupos etilénicos del EVA. Las propiedades finales de los materiales dependieron del grado de exfoliación de las nanoplacas. Una estabilidad térmica mayor fue obtenida con 6 % de arcilla y los nanocompuestos mostraron características de flamabilidad diferentes a los componentes poliméricos; esto es debido al efecto de barrera causado por la separación de las nanoplacas dispersas en la matriz

polimérica. Sin embargo, las transiciones térmicas de fusión y cristalización determinadas por medio de calorimetría diferencial de barrido no resultaron afectadas por la presencia de la arcilla. El módulo elástico y la temperatura de flexión bajo carga se incrementaron considerablemente como función del grado de intercalación y concentración de la arcilla. Se observó un ligero incremento de la Tg como función del contenido de arcilla el cual se supuso fue debido a la restricción de la libertad de movimiento de las cadenas de polímero confinadas en las galerías de la arcilla. El confinamiento de al menos una cadena de EVA en las galerías de la arcilla fue diseñada mediante modelos moleculares y se obtuvo la distancia de apertura del espaciado interplaca en función de las repulsiones electrostáticas, el cual fue comparando con la distancia repetitiva d_{001} obtenida mediante difracción de rayos-X. Se determinó entonces que el grado de intercalación influye sobre las propiedades finales de los nanomateriales y que éste se encuentra en dependencia de las interacciones polares arcilla-polímero. En general, los resultados generados son importantes ya que involucran la obtención de nuevos nanocompuestos ternarios con características únicas provenientes de la mezcla PP-EP/EVA y de la mejora en propiedades debido a la presencia de la arcilla.

I. INTRODUCCIÓN

La búsqueda constante de materiales con características únicas ha dado lugar al estudio de sistemas compuestos, en donde componentes con dimensiones nanométricas pueden proporcionar una mejora de las propiedades del material. Estos sistemas son llamados nanocompuestos. Dentro de esta categoría, los nanocompuestos tipo polímero-silicatos laminares son de considerable interés debido al elevado reforzamiento que se obtiene a muy bajas concentraciones de arcilla, en comparación con rellenos convencionales como por ejemplo la fibra de vidrio, el talco, etc. Estos aditivos mejoran también las propiedades térmicas, de flama y de barrera a gases. El incremento de estas propiedades resulta de la exfoliación y dispersión de las nanoplacas de la arcilla en la matriz polimérica, originada por la apertura de las nanoplacas como consecuencia de la intercalación del polímero. Sin embargo, el confinamiento de las cadenas macromoleculares en las galerías de la arcilla depende de una combinación de factores como son: las características físicas y químicas del modificante orgánico ligado a la arcilla, la polaridad del polímero y las condiciones de procesamiento durante el proceso en fundido. Por lo anterior, para obtener nanocompuestos de polipropileno (PP) se ha requerido del uso de agentes compatibilizantes¹⁻¹¹ o de la modificación química del polímero¹²⁻¹³, ya que su carácter no polar no favorece las interacciones con la arcilla. No obstante, con el poli (etileno-co-acetato de vinilo) (EVA) es posible obtener estructuras intercaladas¹⁴⁻¹⁸ o exfoliadas¹⁹⁻²¹ sin el requerimiento de agente compatibilizante debido a la polaridad de los grupos acetato presentes.

El mezclado de polímeros ha sido ampliamente estudiado y el fin ha sido obtener materiales con propiedades específicas o mejoradas. El incremento de las propiedades de una mezcla inmiscible depende principalmente de la compatibilidad obtenida durante el proceso de mezclado. Se ha publicado que el copolímero de EVA puede actuar como modificador de impacto para el polipropileno isotáctico²². Sin embargo, el incremento del rango de compatibilidad solo se ha logrado modificando químicamente al EVA durante el proceso de mezclado²³ o bien adicionando compatibilizantes²⁴. En estudios previos sobre mezclas de PP/EVA se demostró que el copolímero heterofásico de PP-EP presentó

mejores resultados de compatibilidad con el EVA que el homopolímero de PP²⁵⁻²⁷. La mejora en compatibilidad fue asociada a interacciones locales en las zonas amorfas, promovidas por coalescencia a concentraciones iguales o mayores del 40 % en peso de EVA²⁸.

Con base en lo anterior, en el presente trabajo, se efectuó la obtención de sistemas nanoestructurados ternarios de PP-EP/EVA/nanoarcilla con el objetivo de estudiar los efectos involucrados en la obtención de éstos, establecer propuestas de interacción de la nanoarcilla con los polímeros e identificar la influencia de la arcilla sobre las propiedades finales de los nanomateriales. Para ello, se utilizaron montmorillonitas comerciales con modificantes orgánicos derivados de amonios cuaternarios que presentan diferentes grupos hidrocarbonados ligados al nitrógeno (MMTNa⁺, Cloisite 15A, Cloisite 20A y Cloisite 30B) y una serie de concentraciones de EVA. Los resultados implicaron el estudio de los fenómenos de interacción *polímero-arcilla* y *polímero-polímero* mediante el análisis morfológico y un modelo molecular. Adicionalmente, se establecieron correlaciones de la nanoestructuración con las propiedades mediante estudios térmicos, viscoelásticos, reológicos, mecánicos y de flamabilidad.

HIPÓTESIS

Considerando los antecedentes de condiciones de compatibilidad de mezclas PP-EP/EVA, se espera que la parte no polar del EVA compatibilice con el etileno del copolímero heterofásico PP-EP y que la parte polar interaccione con la superficie de las placas de arcillas organo-modificadas, originando así diferentes grados de intercalación y exfoliación de las placas arcillosas y dando lugar a la formación de nanocompuestos ternarios tipo elastómeros termoplásticos reforzados.

OBJETIVOS

Objetivo General

Determinar los fenómenos de interacción entre matrices poliméricas y arcillas organo-modificadas en nanocompuestos de PP-EP/EVA/nanoarcilla, así como el efecto de la exfoliación de las nanoplacas sobre las propiedades finales de los materiales.

Objetivos Particulares

Estudiar los mecanismos de incorporación de nanoarcillas por mezclado en fundido en la obtención de nanocompuestos de PP-EP/EVA/nanoarcilla.

Determinar las características morfológicas y las propiedades térmicas, mecánicas y reológicas de materiales de PP-EP/EVA/Nanoarcilla.

Determinar correlaciones composición/propiedades de los materiales nanoestructurados para establecer las condiciones óptimas de exfoliación.

II. ANTECEDENTES

2.1. Nanomateriales

El diseño de nuevos materiales nanoestructurados juega un papel muy importante en el desarrollo tecnológico. El desempeño de estos materiales recae en las características intrínsecas del sistema como consecuencia de la escala nanométrica de uno de los componentes. En general, el componente nanométrico funciona como un relleno que mejora las propiedades de una matriz, resultando en algunos casos materiales híbridos que se originan de la reacción de componentes orgánicos e inorgánicos. En otros casos, como el presente, se tienen mezclas estables de tres componentes. Estos materiales son denominados nanocompuestos y sus características dependen de la estructura del componente de escala nanométrica. Cuando las tres dimensiones son del orden de nanómetros se denominan nanopartículas isodimensionales, por ejemplo las nanopartículas de sílica obtenidas in situ por métodos sol-gel²⁹. Cuando dos dimensiones son de orden nanométrico y la tercera es de mayor orden se forma una estructura alargada y se denomina nanotubos³⁰⁻³¹ o nanoalambres³²⁻³³. El último tipo de nanocompuestos se caracteriza por que la carga presenta una sola dimensión de orden nanométrico. Esto lo caracterizan láminas de aproximadamente un nanómetro de espesor y cientos de nanómetros de largo y ancho. A este grupo se le denomina nanocompuestos laminares³⁴.

2.1.1. Nanocompuestos tipo Polímero-Silicatos Laminares

Los nanocompuestos a partir de silicatos laminares (nanoarcillas) han sido frecuentemente estudiados por la disponibilidad de las arcillas requeridas y por el conocimiento que existe acerca del mecanismo de intercalación del modificador orgánico³⁵⁻³⁶. Estos nanocompuestos son obtenidos por intercalación del polímero o monómero subsecuentemente polimerizado en las galerías de una arcilla organomodificada. La dispersión de las láminas (nanoplacas) de la arcilla en una matriz polimérica mejora considerablemente las propiedades fisicoquímicas, mecánicas y

térmicas del polímero con respecto a su estado puro (sin ningún tipo de relleno). Los primeros en obtener estos sistemas nanoestructurados fueron el grupo de investigación de los laboratorios de Toyota Inc., al sintetizar híbridos de nylon 6-arcilla con propiedades mejoradas, como el módulo elástico, la resistencia a la tensión, la temperatura de flexión bajo carga (HDT), la resistencia al calor, disminución a la permeabilidad de gases y retardación a la flama³⁷⁻³⁸.

La nanoestructuración en matrices poliméricas depende esencialmente de la naturaleza de los componentes usados (arcilla, modificante orgánico, polímero) y del método de preparación. Cuando una nanoarcilla es incorporada a un polímero, se pueden obtener tres tipos de compuestos como se muestra en la Figura 2.1.

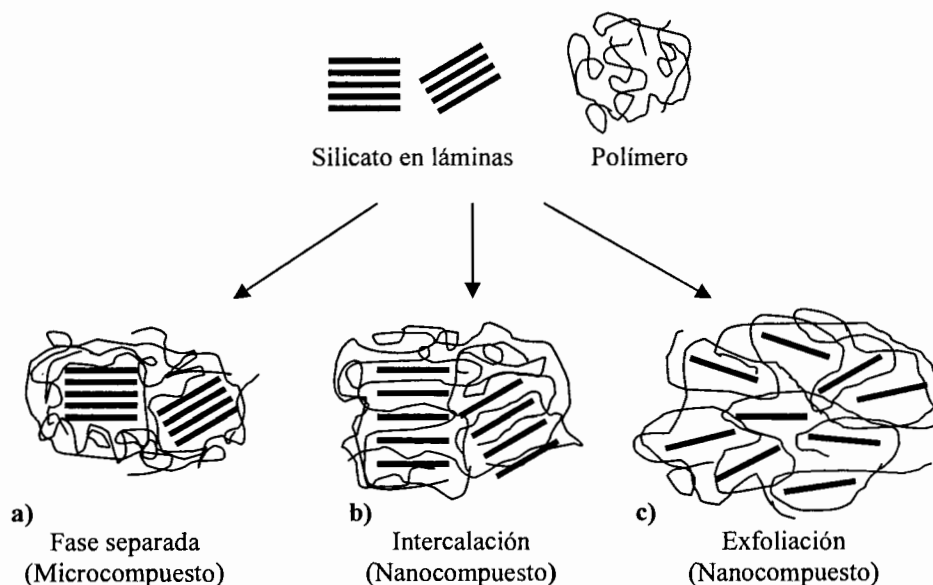


Figura 2.1. Esquema representativo de estructuras posibles cuando una arcilla es incorporada a un polímero: (a) microcompuesto, (b) nanocompuesto intercalado y (c) nanocompuesto exfoliado³⁴.

Se denomina microcompuesto, si el polímero no se introduce entre las nanoplacas de la arcilla y forma un compuesto con fases separadas (Figura 2.1a), sus propiedades permanecen en el mismo rango que los materiales con rellenos convencionales. Nanocompuesto intercalado es aquel en donde al menos una cadena polimérica se

intercala entre las nanoplacas resultando en una morfología con nanoplacas inorgánicas ordenadas o desordenadas alternadas con las macromoléculas del polímero (Figura 2.1b). Nanocompuesto exfoliado es aquel en el cual la intercalación de varias cadenas poliméricas provoca la separación máxima de las nanoplacas, causando una dispersión completa y uniforme de las mismas en la matriz polimérica (Fig. 2.1c).

Mediante la técnica de difracción de rayos-X es posible identificar las estructuras intercaladas o exfoliadas en nanocompuestos polímero-nanoarcilla debido a que la intercalación de las cadenas poliméricas en las galerías de la arcilla incrementa el espaciado interplaca y este cae dentro del rango de la difracción. Los patrones de difracción muestran los picos de difracción correspondientes a la distancia repetida perpendicular de las nanoplacas d_{001} a bajos valores de 2θ (generalmente menores a 10 grados). El valor del espaciado interplaca se obtiene a partir de la ley de Bragg dada por: $d = n\lambda / 2\sin\theta$ donde, d es el espacio entre los planos cristalinos de difracción, n es un número entero, λ corresponde a la longitud de onda de la radiación de rayos-X utilizada y θ es el ángulo de difracción.

La evidencia de formación de un nanocompuesto intercalado es la presencia de un nuevo patrón de difracción con planos de difracción correspondientes a la separación de las nanoplacas, como lo demostraron Vaia y colaboradores³⁹ al estudiar nanocompuestos de poliestireno de diferente peso molecular (PS) con fluorohectorita modificada con octadecilamina (F18). La Figura 2.2 muestra los patrones de difracción correspondientes, en donde los planos p(001) y p(002) (p se origina de la primer inicial de “pristine silicate”) observados a $2\theta = 4.15$ y 8.03 respectivamente representan las reflexiones de F18 sin intercalar y corresponden a la distancia repetitiva perpendicular de las nanoplacas $d_{001} = 2.13$ nm. Durante el madurado, la intensidad correspondiente al silicato se reduce mientras que un grupo de nuevos picos aparecen correspondiendo al híbrido intercalado PS30/F18. Las reflexiones de este híbrido son i(001), i(002) y i(003) (i proviene de la primer inicial de “intercalated hybrid”) a $2\theta = 2.82$, 5.66 y 8.07 respectivamente y corresponden a la distancia repetitiva perpendicular de las nanoplacas $d_{001} = 3.13$ nm.

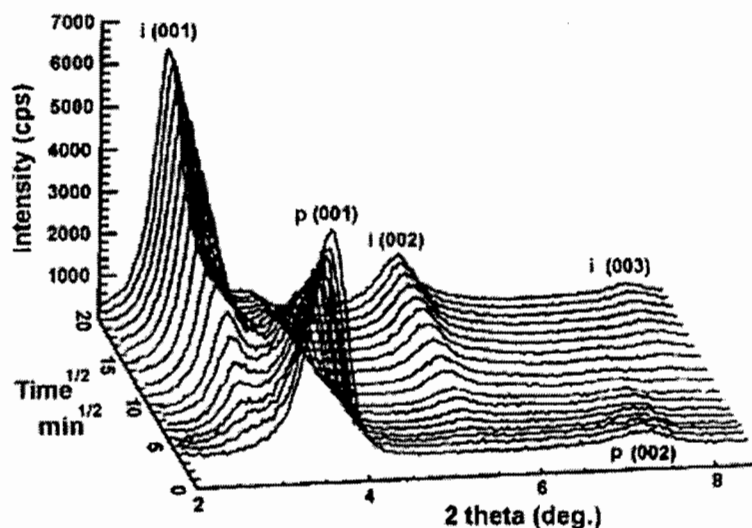


Figura 2.2. Series de patrones de difracción de PS30/F18 madurados in situ a 160 °C³⁹.

En un segundo reporte, Vaia y colaboradores⁴⁰ propusieron las posibles estructuras obtenidas en un sistema compuesto. La Figura 2.3 muestra los difractogramas que definen a las estructuras intercaladas y exfoliadas. La estructura original de la arcilla no se ve afectada en mezclas donde el polímero y la arcilla son totalmente inmiscibles o incompatibles, por lo tanto las características de difracción no cambian. En el caso de un incremento en el espaciamiento interplaca, el cual se asocia con la intercalación del polímero en las galerías de la arcilla, resulta un nuevo patrón de difracción correspondiente al tamaño expandido de la galería en el nanocompuesto intercalado, denominado híbrido intercalado. El grado de intercalación en híbridos intercalados puede monitorearse por medio de cambios en la definición e intensidad de los picos de difracción correspondientes. La obtención de picos mejor definidos (más de un pico) resulta de un sistema más ordenado; es decir, mayor cantidad de nanoplacas apiladas, con cadenas poliméricas y nanoplacas alternadas. Por el contrario, la obtención de un solo pico ensanchado y con baja intensidad resulta de un sistema más desordenado, esto es, un menor apilamiento de las nanoplacas y con alineaciones no paralelas.

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 interplaca es muy grande (aproximadamente mayor a 8 nm

en el caso de una estructura exfoliada ordenada^{34,41}) o debido a que el nanocompuesto no presenta ningún ordenamiento. Por lo tanto, las estructuras exfoliadas únicamente pueden observarse por microscopía electrónica de transmisión (TEM). La observación de la exfoliación debe hacerse en dirección al flujo dado que la dimensión a visualizar corresponde al espesor de las nanoplacas⁴².

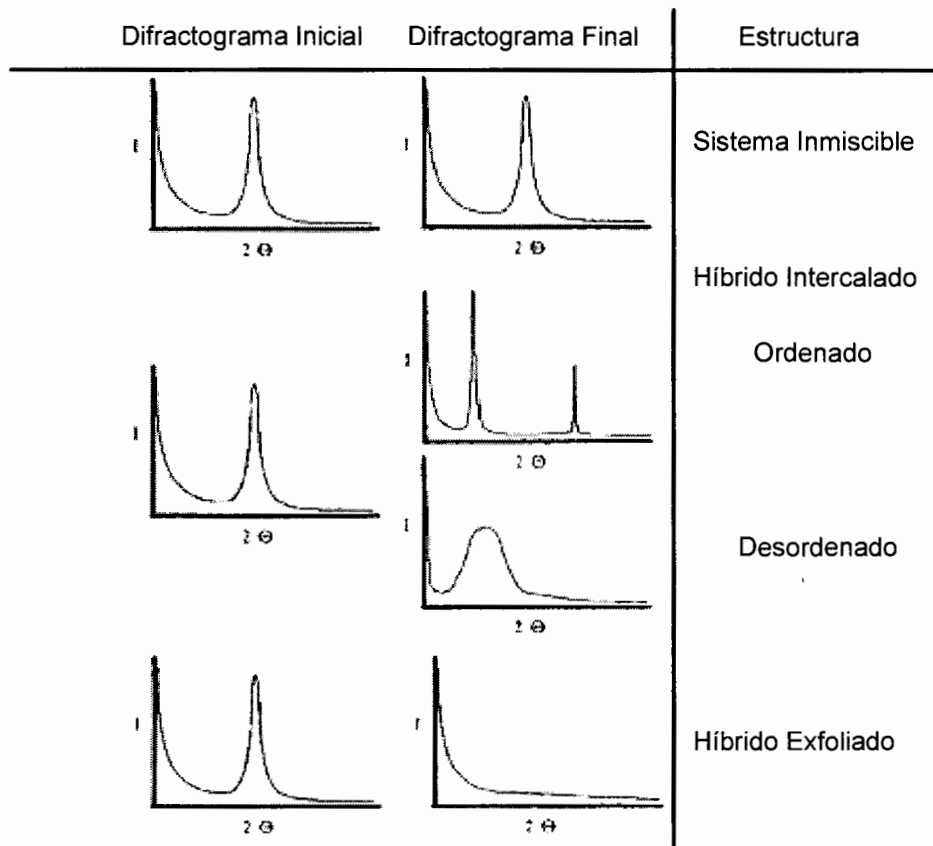


Figura 2.3. Esquema representativo de los patrones de difracción esperados para varios tipos de estructuras híbridas⁴⁰.

2.1.1.1. Métodos de Obtención

Los cuatro procesos principales de obtención de nanocompuestos son los siguientes:

Exfoliación-adsorción⁴³⁻⁴⁵. La arcilla es exfoliada en nanoplacas individuales utilizando un disolvente, en el cual un polímero (o un prepolímero en el caso de polímeros insolubles tales como la poliimida) es soluble. Debido a las fuerzas débiles de apilamiento, las nanoplacas pueden ser fácilmente dispersas en un disolvente adecuado. Entonces, el polímero se adsorbe sobre las placas delaminadas y cuando el disolvente es evaporado las placas se reensamblan atrapando al polímero, formando en el mejor de los casos, una estructura multiplaca ordenada.

Polimerización intercalativa in situ^{37,46-48}. En esta técnica, la nanoarcilla es hinchada con el monómero líquido (o una solución monomérica) de tal manera que la formación del polímero puede ocurrir entre las placas intercaladas. La polimerización es iniciada con calor, radiación, por difusión de un iniciador orgánico adecuado o por un catalizador fijado a través del intercambio catiónico en la interplaca antes del hinchamiento del monómero.

Síntesis en plantilla⁴⁹. La nanoarcilla es formada in situ en una solución acuosa conteniendo al polímero y bloques de silicatos. El polímero ayuda a la nucleación y al crecimiento de los cristales inorgánicos y queda atrapado en las capas en crecimiento. Esta técnica ha sido ampliamente usada para la síntesis de nanocompuestos de doble lámina basados en hidróxidos, pero menos desarrollada para nanocompuestos de tipo polímero-nanoarcilla.

Intercalación en fundido³⁹⁻⁵⁰. En esta técnica, la nanoarcilla organo-modificada es mezclada con la matriz polimérica en estado fundido. Bajo ciertas condiciones de procesamiento y si la superficie de las placas es suficientemente compatible con el polímero seleccionado, el polímero puede desplazarse en el espacio interplaca y formar un nanocompuesto intercalado o exfoliado. En esta técnica, no se requiere de disolvente.

De los métodos anteriores para preparar nanocompuestos polímero/arcilla, la intercalación en fundido es atractiva por su compatibilidad con técnicas de procesamiento actuales y su bajo impacto al medio ambiente debido a la ausencia de disolvente.

2.1.1.2. Intercalación en Fundido

Vaia y Giannelis⁵¹ definieron de manera general que la intercalación en fundido de un polímero está determinada por una combinación de factores entrópicos y entálpicos. El confinamiento de las cadenas poliméricas dentro de las galerías de la arcilla resulta en una disminución en la entropía total de las cadenas macromoleculares, sin embargo, esta falta entrópica puede ser compensada por el incremento de la libertad conformacional de las cadenas alquílicas del modificante orgánico a medida que las placas se separan. El modificante orgánico es una sal de amonio que sustituye a los cationes de sodio en la arcilla y cambia el estado hidrofílico de la arcilla a un estado organofílico. Adicionalmente, se forman interacciones polares polímero-arcilla que se traducen en una disminución de la energía libre de mezclado y sustituyen a interacciones polímero-modificante, las cuales son desfavorables a la intercalación. El mecanismo se ilustra en el siguiente esquema.

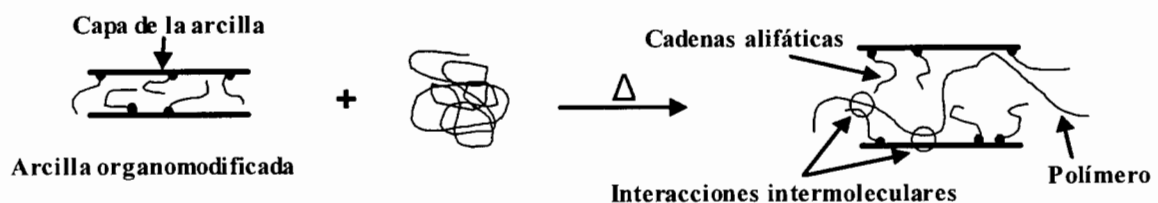


Figura 2.4. Esquema descriptivo del proceso de intercalación en un sistema fundido⁵¹.

En este sistema, la entalpía de mezclado puede separarse en: a) Interacciones no polares, generalmente desfavorables a la intercalación y provenientes de la interacción entre el polímero y las cadenas alifáticas del modificante; b) Interacciones polares, las cuales se originan por el carácter polar de los silicatos que interactúan con las cadenas poliméricas. La disminución de la energía libre se asocia con el establecimiento de interacciones

polares deseadas polímero-arcilla, lo cual minimiza el número de interacciones entre el polímero y las cadenas alifáticas del modificante orgánico. Las estructuras intercaladas pueden formarse inclusive cuando hay interacciones débiles entre el polímero y la superficie de la nanoplaca. Por lo tanto, el incremento de la interpenetración de cadenas macromoleculares en las galerías de la arcilla resulta en una expansión finita de las placas de la arcilla produciendo estructuras intercaladas consistentes de multiplacas ordenadas arcilla-polímero. La interpenetración extensiva del polímero en las galerías de la arcilla resulta en una delaminación desordenada de las placas de la arcilla produciendo estructuras exfoliadas.

Balazs y colaboradores⁵²⁻⁵⁴ indicaron que un incremento en la longitud de las cadenas del modificante orgánico mejora la separación de las placas por la formación de una interfase amplia, lo cual permite al polímero adquirir más grados de libertad conformacional. Sin embargo, al incrementar la longitud del modificante se incrementa el número de contactos desfavorables polímero-modificante. Por otro lado, una concentración excesiva de las cadenas alquílicas del modificante puede impedir la formación de estructuras intercaladas, debido a que desestabiliza la mezcla. A medida que se incrementa el número de cadenas del modificante, disminuye la posibilidad de penetración de las cadenas poliméricas en las galerías de la arcilla.

2.1.1.3. Factores de Influencia en la Obtención de Nanocompuestos

En general, para obtener exfoliación en nanocompuestos a partir de arcillas organomodificadas y matrices poliméricas mediante el proceso de intercalación en fundido se requiere de un polímero con característica polar y arcillas con modificantes orgánicos capaces de permitir interacciones entre la superficie de las nanoplacas y las cadenas polares poliméricas^{55,56}. Fornes y colaboradores⁵⁶ estudiaron el efecto de la estructura del modificante orgánico sobre la morfología y las propiedades en nanocompuestos de Nylon-6. De acuerdo a estos estudios, la exfoliación no es dependiente exclusivamente del incremento de la distancia interplaca provocada por el modificante, sino de las

características propias de éste y como consecuencia de las interacciones polímero-arcilla, polímero-modificante y arcilla-arcilla entre otros factores. Por ejemplo; el incremento en el número de cadenas largas derivadas de ácido grasos definidas como HT (hydrogenated tallow) las cuales están compuestas predominantemente por cadenas de 18 carbonos disminuye el grado de exfoliación en comparación con un modificador formado por una sola cadena larga HT⁵⁷. Este comportamiento se explica en base a una menor interacción del polímero con la arcilla al aumentar el número de cadenas largas. Si se considera al Nylon-6 como un polímero polar, capaz de interactuar con la superficie de la organo-arcilla, un modificador orgánico (surfactante) con dos cadenas largas ligadas al nitrógeno limitan mayormente el acceso de las macromoléculas de Nylon-6 a la superficie de la arcilla que uno con una sola cadena larga, provocando menores interacciones polímero-arcilla. Los autores también estudiaron el efecto de la concentración de modificador orgánico enlazado a la arcilla, comparando a las arcillas comerciales cloisite 15A y cloisite 20A, ambas poseen el mismo modificador dimetil, di(tallowhidrogenado) amonio pero en diferente concentración, 125 meq/100 g en Cloisite 15A y 95 meq/100 g en cloisite 20A. Los resultados mostraron mayor cantidad de estructuras aglomeradas en nanocompuestos obtenidos a partir de cloisite 15A, indicando que el exceso de surfactante provoca desventajas para dispersar las placas de la nanoarcilla. Por lo tanto, la intercalación se ve favorecida cuando la concentración de modificador es relativamente baja o menor a 100 meq/100 g.

Otro factor de influencia en la obtención de estructuras intercaladas o exfoliadas en nanocompuestos polímero-nanoarcilla es la concentración de arcilla en el sistema. El mejor balance en propiedades finales (mecánicas, térmicas, mecánicas-dinámicas, etc.) sucede a concentraciones menores al 10% en peso de arcilla^{52,58}. Koo y colaboradores^{59,60} estudiaron la evolución morfológica de nanocompuestos de polietileno y polipropileno con anhídrido maleíco como función de la concentración de la arcilla cloisite 20A. Los resultados mostraron que el espaciamiento interplaca disminuye a medida que la concentración aumenta. A baja concentración, la morfología es gobernada por las interacciones polímero-arcilla. Sin embargo, a altas concentraciones de arcilla, mayores al 12 % en volumen, la morfología es dominada por interacciones de tipo Van der Waals

entre placas adyacentes debido a que la distancia interplaca es muy baja. La disminución de las interacciones favorables polímero-placa se debe al efecto estérico provocado por el exceso de arcilla en el sistema.

Las condiciones de procesamiento mediante la técnica de intercalación en fundido son otras variables importantes en la obtención de los nanocompuestos. Dennis y colaboradores⁶¹ estudiaron el comportamiento de intercalación y exfoliación de cloisite 15A y 30B en nanocompuestos de Nylon 6 utilizando varios tipos de extrusores y configuraciones de husillo. Los resultados más favorables ocurrieron con extrusores doble husillo co-rotatorios y contra-rotatorios y con elementos de mezclado de esfuerzos de corte medios. Los autores atribuyen este comportamiento al tiempo de residencia incrementado con el diseño del husillo, lo que permite una mayor difusión del polímero en las galerías de la arcilla. Sin embargo, el incremento en el tiempo de residencia no es la solución total para obtener estructuras exfoliadas ya que a bajos y muy altos esfuerzos de corte no se obtuvo una mayor dispersión de las nanoplacas. Por lo tanto, la intercalación depende de un balance en esfuerzos de corte y tiempo de residencia. En este trabajo, también se propone un mecanismo de dispersión de las partículas de arcilla debido a esfuerzos mecánicos y a la difusión del polímero, mostrado en la Figura 2.5.

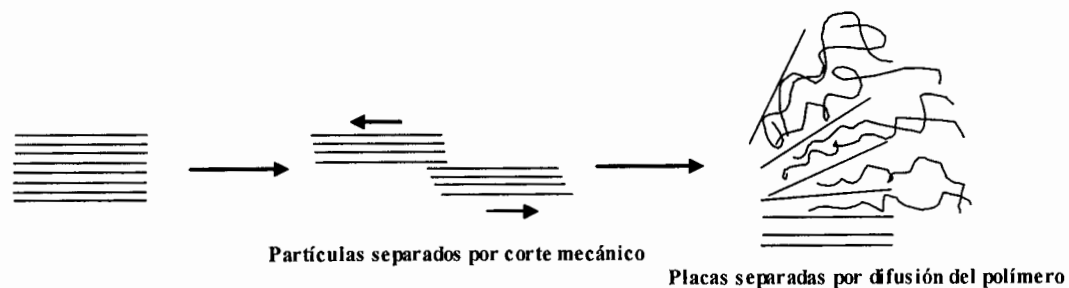


Figura 2.5. Mecanismo propuesto de dispersión de las partículas y las placas de la arcilla durante el proceso en fundido⁶¹.

Inicialmente, el tamaño de los aglomerados de las nanoplacas se disminuye por los esfuerzos de corte aplicados, posteriormente, las cadenas poliméricas entran en las galerías de la arcilla hasta lograr la separación total. Lo anterior no requiere una alta

intensidad de corte, sin embargo, involucra la difusión del polímero dentro de las galerías generalmente influenciado por la afinidad química del polímero con la superficie de las placas de la arcilla, facilitado por el tiempo de residencia en el extrusor. La Mantia y colaboradores⁶² reportaron cambios en el comportamiento reológico y en las propiedades mecánicas en función de las variables de proceso como la temperatura y la velocidad de husillo en nanocompuestos de EVA. De igual manera, Li y colaboradores⁶³ mencionaron que una temperatura alta (175 °C) disminuyó la presencia de estructuras intercaladas en nanocompuestos de EVA en comparación con 130 y 140 °C. Los autores explican los resultados anteriores considerando que a menor temperatura el torque es mayor y dado que para promover la exfoliación de las nanoplacas se requieren suficientes esfuerzos de corte, entonces, es posible obtener un mayor grado de intercalación a más bajas temperaturas. Por lo tanto, el grado de intercalación de una arcilla órgano-modificada puede ser afectado por las características químicas de la arcilla, del polímero y por las variables del extrusor y diseño del husillo.

2.2. Características de los Componentes Poliméricos

Como se ha mencionado, la morfología, y como consecuencia las propiedades finales de un nanocompuesto, dependen en gran medida de los componentes que lo forman; es decir, de la matriz polimérica y de la arcilla organo-modificada. Generalmente, la matriz está constituida de polímeros individuales (homopolímeros). Particularmente, en el presente estudio se incluye la utilización de un sistema polimérico mezclado de PP-EP/EVA. En los siguientes párrafos, se describen las características generales de los polímeros a utilizar en la preparación de los nanocompuestos.

2.2.1. Polipropileno Homopolímero (PP)

El polipropileno es uno de los termoplásticos comerciales más importantes en el mundo. Su consumo continúa incrementándose más rápidamente que cualquier otro

termoplástico, por las siguientes razones: 1) El costo relativamente bajo del producto, el cual es debido al bajo costo del monómero y a la eficiente tecnología de polimerización comparada con otros termoplásticos. 2) El polímero puede ser modificado para una variedad de aplicaciones a través de la copolimerización. Entonces, las propiedades físicas del producto pueden cambiar de acuerdo a un amplio rango de requerimientos térmicos y mecánicos. 3) La facilidad del procesamiento de estos polímeros permite su uso en muchas técnicas de fabricación comercial⁶⁴.

El polipropileno es un polímero que presenta estereoisomería, es decir, se puede sintetizar con diferentes tacticidades (atactico, isotactico y sindiotactico) y su procesamiento resulta en diversas formas cristalinas, lo cual da lugar a distintas propiedades reológicas, físicas y mecánicas. Este es el principal motivo del extenso estudio sobre el polimorfismo y la estereoregularidad del PP⁶⁵. La Figura 2.6 muestra las tres diferentes configuraciones de tacticidad para el polipropileno.

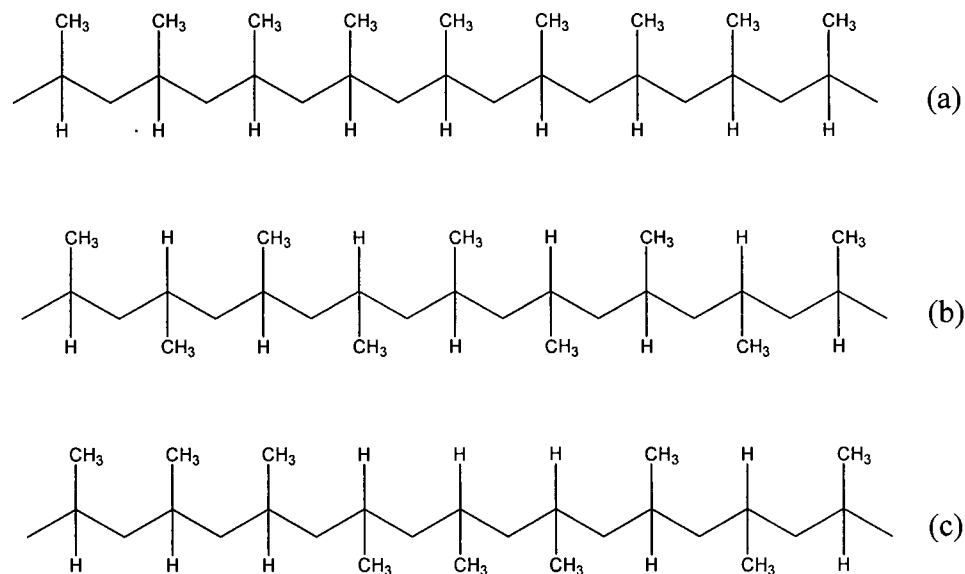


Figura 2.6. Esquema representativo de las estereo-configuraciones de las secuencias de polipropileno: (a) isotactico, (b) sindiotactico y (c) atactico.

En las cadenas isotácticas del polipropileno (*i*PP) los grupos metilo tienen siempre la misma configuración espacial con respecto a la cadena principal del polímero. En la

configuración sindiotáctica (*s*PP), los grupos metilo presentan un ordenamiento espacial alternado con respecto a la cadena principal y en la configuración atáctica (*a*PP) los grupos metilo se encuentran aleatoriamente a lo largo de la cadena. Esta última es incapaz de cristalizar⁶⁶.

El *i*PP es de naturaleza semicristalina, a escala microscópica se observa una estructura esferulítica del orden de 1 a 50 micras⁶⁷. Las esferulitas están compuestas de un conjunto de cristales de forma laminar, donde la habilidad de las cadenas para cristalizar es un factor crítico que define la morfología resultante⁶⁸. El grado de cristalinidad del polipropileno depende principalmente de la tacticidad de las cadenas.

2.2.2. Copolímeros de Polipropileno

La estructura molecular del polipropileno puede modificarse por la introducción de comonómeros. Esto permite la producción de grados de polímero con un amplio rango de propiedades físicas. La Tabla 2.1 muestra las combinaciones de propileno-etileno más frecuentes utilizadas comercialmente⁶⁴.

Tabla 2.1. Copolímeros de propileno-etileno más comunes⁶⁴.

| Secuencias de los monómeros* | Productos |
|------------------------------|--|
| PPPPPPPPPPPPPP | Polipropileno homopolímero |
| PPPEPPPPPEPPPP | Polipropileno modificado aleatoriamente con etileno |
| PPPPPPPP + EPEPEP | Copolímeros Heterofásicos (Polipropileno resistente al impacto) |
| PPPPP + EPEP + EEEE | |
| EPEPPEEPEPEPE | Elastómero |
| EEEEPEPEPEEEEEP | Elastómero termoplástico |
| EEEEEPPEEEEEPEE | Polietileno modificado aleatoriamente con propileno |
| EEEEEEEEEEEEEEEE | Polietileno homopolímero |

*P = propileno; E = etileno.

Un producto importante de polipropileno obtenido por la adición de comonómeros son los copolímeros heterofásicos, provenientes de la copolimerización por etapas. Estos copolímeros se obtienen al mezclar el polipropileno con elastómero etileno-propileno en proporciones de 5 a 25 %.

2.2.2.1. Copolímeros Heterofásicos de Polipropileno-(Etileno-Propileno) (PP-EP)

Un copolímero heterofásico de etileno-propileno, con mayor resistencia al impacto que el homopolímero de PP, se puede obtener por medio de una polimerización secuencial. Generalmente la polimerización se lleva a cabo en dos etapas. En la primera etapa se sintetiza un homopolímero de polipropileno o un copolímero de polipropileno modificado ligeramente con etileno. En la segunda etapa se copolimeriza una mezcla de etileno y propileno con el mismo sistema catalítico para obtener un sistema heterofásico consistente en una matriz semicristalina y una fase elastomérica amorfa dispersa en la matriz. En algunos casos, en el segundo paso se produce una pequeña cantidad de polietileno (PE). El resultado es un copolímero complejo formado de polipropileno, poli(etileno-co-propileno) y polietileno⁶⁹. La fase dispersa puede variar en cantidad, tamaño y composición. La función de esta fase es dificultar el mecanismo de propagación de fractura en la matriz. Por lo tanto, las propiedades de los copolímeros heterofásicos dependerán de la cantidad relativa de la fase amorfa y de su estructura molecular^{70,71}.

Las propiedades más importantes de los copolímeros heterofásicos PP-PE son: buena flexibilidad y tenacidad, alta resistencia química, alta transparencia, alta resistencia térmica, buena resistencia al impacto a bajas temperaturas y buenas propiedades de barrera al vapor de agua.

2.2.3. Copolímeros de Etileno-co-Acetato de Vinilo (EVA)

El etileno copolimeriza fácilmente con acetato de vinilo para producir copolímeros con una diversidad de propiedades fisicoquímicas. La copolimerización del etileno con acetato de vinilo es para producir resinas con bajos niveles de cristalinidad que puedan mejorar propiedades importantes como la transparencia, la flexibilidad a bajas temperaturas, la resistencia al impacto y la reducción de la dureza de la resina poliolefínica. Las relaciones de reactividad del etileno y del acetato de vinilo son similares en procesos de alta presión, resultando en una distribución aleatoria del acetato a lo largo de la cadena polimérica⁷². El copolímero al azar poli(etileno-co-acetato de vinilo) es conocido comercialmente como EVA⁷³. En la práctica, los copolímeros de EVA constituyen una familia de polímeros termoplásticos con contenidos de acetato de vinilo (VA) entre el 5 y 50% en peso incorporados a la cadena del etileno. Por arriba del 50% de VA se consideran elastómeros.

Estudios por microscopía electrónica de transmisión (TEM), revelaron que el incremento en el contenido de acetato de vinilo disminuye la formación de las lamelas en la estructura del copolímero⁷⁴. La incorporación de acetato de vinilo mejora la resistencia al rompimiento molecular por esfuerzos ambientales en el copolímero de EVA, comparado con las resinas de polietileno⁷⁵. Los copolímeros de EVA son más permeables a gases y al vapor de agua, presentan propiedades eléctricas ligeramente menores que el PE, resistencia química reducida y son menos estables térmicamente que el polietileno. La estructura química del copolímero EVA está representada en la Figura 2.7.

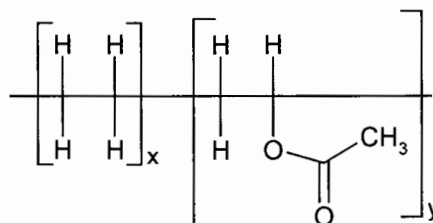


Figura 2.7. Representación química del poli (etileno-co-acetato de vinilo) EVA.

En la Tabla 2.2 se muestran temperaturas de fusión de una serie de muestras de EVA con diferentes contenidos de acetato de vinilo medidas por la técnica de calorimetría barrido diferencial²⁵.

Tabla 2.2. Temperaturas de fusión como función del contenido de acetato de vinilo en copolímeros de EVA²⁵.

| | | | | | |
|------------------------------------|--------|-------|-------|-------|-------|
| Contenido de VA (% en peso) | 6.22 | 12.0 | 26.97 | 33.17 | 40.50 |
| Temperatura de fusión (°C) | 106.66 | 97.01 | 77.60 | 67.26 | 58.80 |

2.3. Mezclas Poliméricas

Una mezcla polimérica es la combinación de al menos dos polímeros o copolímeros. Las propiedades físicas de una mezcla pueden ser controladas para satisfacer un amplio rango de aplicaciones. El desempeño deseado puede ser obtenido por la propia selección de los componentes de mezclado, seguida por el control de morfología mediante métodos apropiados de compatibilización, composición y procesamiento⁷⁶.

El mezclado, generalmente es con el fin de mejorar una o más de las siguientes propiedades: resistencia al impacto, resistencia química y a solventes, procesabilidad, resistencia a la abrasión, retardación a la flama, etc. Una vez que los componentes de la mezcla son seleccionados, las propiedades pueden ser controladas por la morfología, la cual depende de los parámetros moleculares de los componentes de la mezcla, de la composición y del método de mezclado. En el caso de mezclas amorfas, la morfología es definida por el tamaño y la forma de las dos fases, su distribución y su orientación. En mezclas de polímeros semicristalinos, tales como el PP, el mezclado afecta la cristalinidad. Ambos sistemas dependen de las propiedades reológicas y termodinámicas de los componentes y de los métodos de compatibilización, así como de la deformación y de la historia térmica⁷⁶.

Existen varias técnicas para determinar la morfología de mezclas poliméricas, tales como, microscopía óptica de luz polarizada (POM), microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM), dispersión de rayos-X (SAXS) y de neutrones (SANS). En todos los casos, la preparación de las muestras es muy importante y algunos ejemplos de preparación son la crio-fractura, ultra-microtomado, extracción Soxhlet, etc. Las técnicas varían dependiendo del tipo de polímero, el grado de dispersión y el tipo de estructura generada durante el mezclado.

2.3.1. Compatibilidad en Mezclas

El término de mezcla compatible se refiere a una mezcla polimérica lo suficientemente estable y comercialmente atractiva, visualmente homogénea y con mejores propiedades físicas que los polímeros que la constituyen⁷⁷.

La gran mayoría de las mezclas poliméricas son inmiscibles. Como resultado, la adhesión interfacial tanto en el estado fundido como en estado sólido puede ser muy baja. Para mezclas incompatibles, las propiedades del estado sólido en función de la composición usualmente muestran una desviación negativa de la adhesión. Por lo tanto, la preparación de mezclas comercialmente aceptables debe involucrar la compatibilización obtenida por medio de la adición de un compatibilizante o por mezclado reactivo⁷⁶.

La compatibilización de mezclas de PP se logra con la copolimerización del mismo o la formación de injertos. En ambos casos, una parte del compatibilizador resultante puede ser miscible con la fase de PP y la otra con el segundo componente polimérico. Por ejemplo, el copolímero de etileno-propileno (EPR) es usado para la compatibilización de PP con polietileno (PE). La parte de polipropileno del EPR proporciona miscibilidad con PP y la parte de etileno lo hace con el PE. El PP modificado con ácido o anhídrido maléico (m-PP) es usado para mezclas con poliamida (PA), policarbonato (PC) o poli(tereftalato de butileno) (PBT). Los grupos anhídridos o acídicos reaccionan químicamente con la amida PA o los grupos éster de PC o PBT, formando el copolímero

de injerto compatibilizante. En dicho copolímero, la parte del PP proporciona miscibilidad con la fase de PP y el injerto lo hace con el otro componente polimérico⁷⁶.

La miscibilidad en una mezcla puede determinarse por métodos directos e indirectos. La depresión de la temperatura de fusión, T_m , es un indicativo de la compatibilidad entre dos polímeros y es considerada como un método directo. Esta transición se puede determinar mediante dispersión de neutrones de ángulo bajo (SANS) o dispersión de rayos-X de ángulo bajo (SAXS). Los métodos indirectos comprenden el estudio de la temperatura de transición vítrea, espectroscopia (resonancia magnética nuclear y espectroscopia infrarroja) y microscopía⁷⁷.

2.3.2. Sistema PP/EVA

Debido al interés de mejorar la resistencia al impacto del polipropileno, se han realizado diversos estudios de mezclas de PP con elastómeros como PB, PMMA, EPDM, EVA, entre otros. Particularmente, Gupta y colaboradores²² reportaron que los copolímeros de etileno acetato de vinilo (EVA) mejoran las propiedades de impacto del PP debido a sus características moleculares; es decir, a la presencia de segmentos olefinicos (segmentos flexibles) y de acetato de vinilo (con un grupo que puede formar fuertes interacciones químicas), ambos flexibles a baja temperatura. El EVA es un polímero que contiene un grupo carbonilo, por lo tanto, es susceptible de formar puentes de hidrógeno con otro material que contenga átomos de hidrógeno, vecinos a átomos electronegativos. La existencia de puentes de hidrógeno en un sistema puede determinarse mediante variaciones en las señales del espectro de infrarrojo (FTIR). Coleman y colaboradores⁷⁸ confirman que la posición de vibración de estiramiento del carbonilo puede cambiar notablemente cuando la mezcla es miscible. Por ejemplo, en sistemas polipropileno atáctico clorado/EVA (CAPP/EVA)⁷⁹ la energía de enlace del grupo carbonilo del EVA cambia a medida que se forman los puentes de hidrógeno, ocasionando que su señal se desplace a menores frecuencias. La correlación número de onda (frecuencia) y energía de enlace en FTIR esta dada por la ecuación 2.1⁷⁹.

$$v = \frac{1}{2\pi c} \left(\frac{k}{\mu} \right)^{1/2} \dots (2.1)$$

Donde k es la constante de fuerza del enlace, μ es la masa reducida del EVA y c es la velocidad de la luz. Las interacciones intermoleculares pueden afectar la constante k y por lo tanto modificar las posiciones de las bandas. Tomando como ejemplo el grupo carbonilo en el EVA y debido a que su energía de enlace es débil la banda de vibración puede cambiar a bajas frecuencias a medida que se forman puentes de hidrógeno⁷⁹.

La resistencia al impacto en mezclas PP/EVA puede ocurrir debido a la adhesión en la interfase, enclavada mecánicamente entre los polímeros^{80,81}, y estar en función de la concentración de acetato de vinilo en el EVA^{22,82}. Esto último atribuido al carácter elastomérico del copolímero. Por otro lado, la temperatura de transición vítrea del EVA es relativamente baja dependiendo del contenido de acetato de vinilo, lo cual indica la posibilidad de alcanzar mejores propiedades de impacto a bajas temperaturas en las mezclas. La composición del EVA también influye en las propiedades mecánicas. Ramírez y colaboradores^{25,26} encontraron condiciones favorables de compatibilidad entre homopolímeros de PP con EVA a composiciones de EVA por encima del 40 % en peso. Los autores señalan una relación entre la transición de compatibilidad y el incremento en las propiedades mecánicas de las mezclas. Gupta y colaboradores²² mencionan que en mezclas con un contenido de EVA por encima del 30 % en peso se produce un cambio drástico en la morfología ocasionado por el fenómeno de coalescencia, provocando un aumento súbito en la resistencia al impacto.

La morfología de la fase dispersa (partículas de EVA distribuidas en la matriz de PP) también se ve afectada por el proceso de mezclado y a su vez afecta las propiedades finales de la mezcla⁸³. La influencia de esfuerzos de corte provoca cambios en el tamaño de las partículas dispersas. A bajos esfuerzos de corte las partículas tienden a coalescer con otras partículas para formar partículas más grandes. Caso contrario, a altos esfuerzos de corte el efecto de rompimiento por el mismo corte predomina observándose una disminución en el tamaño de partícula^{23,84}.

Hudec y colaboradores²⁴ establecieron que la presencia de agente compatibilizante como polipropileno injertado con anhídrido maleico (PP-MA) en mezclas de PP/EVA favorece la interacción entre las fases poliméricas. Sin embargo, a altas concentraciones el PP-MA actúa como un diluyente en lugar de un compatibilizante, disminuyendo así las propiedades mecánicas de la mezcla.

2.3.3. Sistema PP-EP/EVA

En estudios previos de Ramírez y colaboradores^{25,27} se reportó que el copolímero heterofásico PP-EP permite un mayor rango de compatibilidad en la mezcla con el EVA que el homopolímero de PP. Los autores adjudican el incremento de compatibilidad a las interacciones interfaciales en las zonas amorfas, las cuales estuvieron asociadas al desplazamiento de la temperatura de transición vítrea (T_g) mejor definida que la obtenida con la mezcla PP/EVA. Las propiedades mecánicas se favorecieron con el copolímero heterofásico a concentraciones mayores al 20 % en peso de EVA. La mejora en propiedades del sistema PP-EP/EVA fue atribuida a las interacciones favorables entre los grupos etilénicos contenidos en ambos copolímeros. Estas interacciones provocaron un mayor grado de compatibilidad entre los componentes de la mezcla.

En un trabajo posterior²⁸, se evaluaron diferentes copolímeros de PP-EP en función del contenido de EP. El análisis térmico de la resina de PP-EP indicó la formación de cristales de rechazo de PP a medida que se incrementaba el contenido de EP. Cuando este copolímero fue mezclado con EVA, el PP y el EP amorfos tienden a formar una fase amorfa compatible con EVA observándose una señal única de T_g y ocurre una transición morfológica al 20 % en peso de EVA. Esta consiste de un cambio de dominios esféricos a elongados. El contenido de EP en el copolímero heterofásico y la cantidad de EVA favorecieron la resistencia al impacto y por el contrario, el módulo de Young disminuyó. Las características térmicas, comportamientos de cristalización, condiciones de compatibilidad, morfología y propiedades mecánicas de mezclas de copolímeros

heterofásicos de polipropileno-(etileno-propileno) (PP-EP) y al azar (PP-*r*-EP) con EVA fueron también estudiadas⁸⁵ con el fin de conocer el efecto de los dos tipos de copolímeros durante el mezclado con EVA. Se determinó un mayor grado de compatibilidad con los copolímeros de polipropileno al azar, debido a su mayor carácter amorfo con respecto a los heterofásicos. La compatibilidad se presentó a contenidos de EVA del 20 al 60 % mientras que en los heterofásicos se observó entre 40 y 60 %. Como las mezclas no son miscibles (existencia de dos fases), las interacciones de tipo físico (Van der Waals) en las interfases amorfas ó cristalinas, manifestadas con cambios en las temperaturas de fusión, cristalización y de transición vítrea, se vieron reflejadas en las propiedades mecánicas, obteniendo incrementos en la elongación y en la resistencia al impacto.

2.4. Arcillas

Las arcillas generalmente están formadas de silicio y oxígeno, combinados con otros elementos como aluminio, magnesio, fierro, sodio o potasio. Una propiedad importante de las arcillas es su capacidad de absorber agua u otro ion polar en su estructura, de estas, las más importantes son las esmécticas⁸⁶. Los silicatos comúnmente usados en la formación de nanocompuestos pertenecen a la familia estructural conocida como 2:1 filosilicatos. Su unidad cristalina consiste de láminas de dos dimensiones, en donde una lámina central octaédrica de alúmina o magnesia está unida a dos láminas de silicio tetraédricas externas, de tal manera que los iones de oxígeno de la lámina octaédrica se encuentran también en la lámina tetraédrica. El espesor de las placas es alrededor de 1 nm y las dimensiones laterales de las mismas pueden variar desde 300 nm hasta varias micras dependiendo del tipo de silicato. Estas placas se organizan en forma de apilamientos, acoplados a través de fuerzas dipolares débiles y de Van der Waals con una separación regular entre cada placa llamada galería. La sustitución dentro de las placas (por ejemplo, Al^{3+} remplazado por Mg^{2+} o por Fe^{2+} , o bien Mg^{2+} remplazado por Li^+) genera cargas negativas que son contrarrestadas por cationes alcalino ó alcalino-térreos situados en la interplaca³⁴.

La montmorillonita, hectorita y saponita son los silicatos usados más comúnmente. Su estructura se muestra en la Figura 2.8 y sus formulas químicas en la Tabla 2.3. Este tipo de arcillas se caracteriza por una moderada carga superficial negativa conocida como capacidad de intercambio de catión, por sus siglas en ingles CEC (cation exchange capacity) y se expresa en miliequivalentes por cada 100 g de arcilla (meq/100 g).

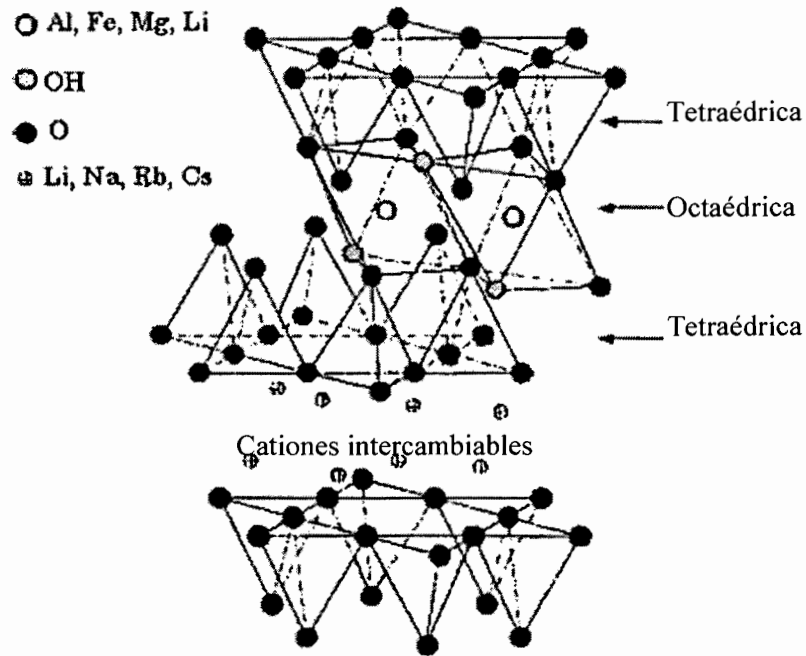


Figura 2.8. Estructura de 2:1 filossilicatos⁸⁷.

La montmorillonita es de interés particular en la industria del plástico. Puede absorber 20-30 veces su volumen en agua. Su área superficial es de aproximadamente 750 metros cuadrados por gramo⁸⁶. Su CEC es del orden de 80 a 140 meq/100 g. Son arcillas relativamente comunes y económicas. Para preparar un nanocompuesto se requiere que la nanoarcilla presente la dimensión nanométrica en las láminas y una alta pureza, ya que las impurezas en la arcilla disminuyen la capacidad de dispersión en un nanocompuesto.

Tabla 2.3. Fórmula química de la familia de arcillas 2:1 filosilicatos.

| 2:1 Filosilicatos | Formula general |
|-------------------|-------------------------------------|
| Montmorillonita | $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$ |
| Hectorita | $M_x(Mg_{6-x}Li_x)Si_8O_{20}(OH)_4$ |
| Saponita | $M_xMg_6(Si_{8-x}Al_x)O_{20}(OH)_4$ |

M = catión monovalente; x = grado de sustitución isomórfica (entre 0.5 y 1.3).

2.4.1. Modificación Orgánica de las Arcillas

La mejora de las propiedades en nanocompuestos depende sobre todo de la exfoliación de las nanoplacas de la arcilla dentro de la matriz polimérica, lo cual se logra por medio de aditivos orgánicos añadidos a la arcilla previo a la introducción en la matriz polimérica.

Desde hace varios años las arcillas han sido modificadas en su superficie para cambiar su estado hidrofílico a organofílico mediante una reacción de sustitución de los llamados iones onium con los cationes hidratados ubicados en las galerías de la arcilla⁸⁸. Generalmente, se utiliza un ion onium cuaternario como agente compatibilizante. Por ejemplo, alquilamonio o alquilfosfonio. 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 interplaca. La energía superficial de las arcillas órgano-modificadas también denominadas nanoarcillas se ve disminuida y es más compatible con polímeros orgánicos. Esto es, pueden combinarse con monómeros o polímeros para formar nanocompuestos.

Los investigadores de Toyota Inc.^{89,90} utilizaron específicamente para nylon 6 la sal de un aminoácido para la reacción de intercambio iónico. Para este caso, el aminoácido dodecanoico reemplazó un ión sodio de la superficie de la arcilla. Esta nanoarcilla fue entonces hinchada en caprolactama, permitiéndole entrar a la caprolactama en la galería de la arcilla. Posteriormente, durante el proceso de polimerización, el carboxilo terminal de la molécula se ve libre para participar en la reacción, fijando el nylon 6 a la superficie de la arcilla. La Figura 2.9 muestra la modificación de la arcilla con ácido

aminododecanóico y la secuencia de polimerización in situ con el monómero ϵ -caprolactama para la obtención de híbridos de Nylon 6.

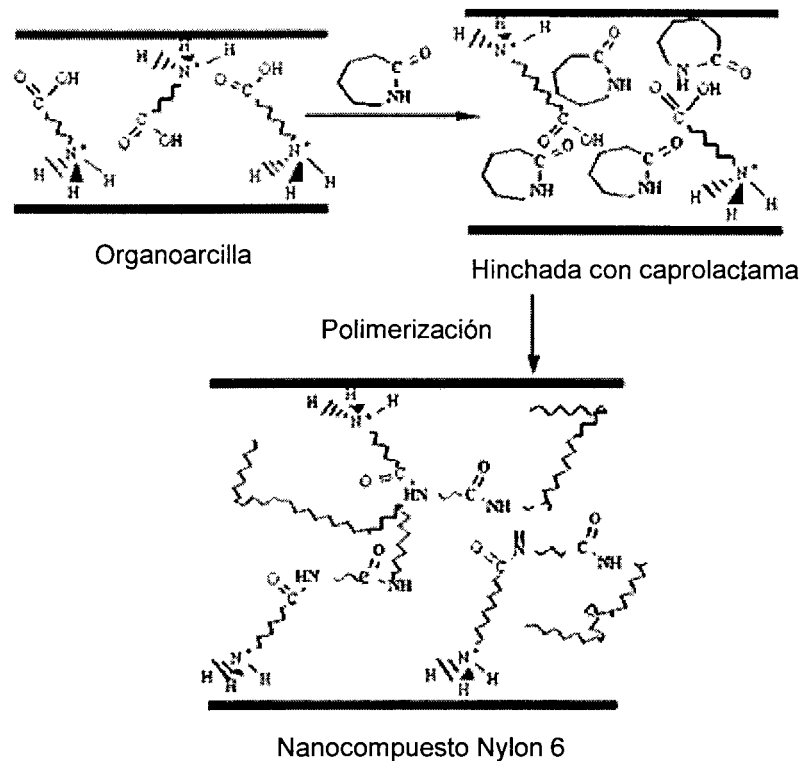


Figura 2.9. Modificación de la arcilla con ácido aminododecanoico y polimerización in situ del nanocompuesto de Nylon 6.

Otra técnica para modificar la superficie de la montmorillonita es dejar al cation sodio en la superficie y hacer uso del dipolo inducido, el cual neutraliza la deficiencia de carga en la lámina octaédrica. La carga parcial positiva inducida en el sodio puede interactuar con las cargas parciales negativas en un monómero funcional o polímero. Los grupos funcionales que tienen cargas parciales negativas incluyen a los alcoholes, carbonilos, esterres, aminas y éteres. Dependiendo de la molécula orgánica o intercalante usado, el intercalante forma un complejo con la superficie de la arcilla, denominado nanoarcilla modificada químicamente. Dependiendo a su vez de la cantidad insertada dentro de la galería y del intercalante específico, el espacio interplaca se incrementa, la atracción entre las placas individuales disminuye de manera que cuando se adiciona un polímero y con corte mecánico da como resultado placas exfoliadas⁸⁶.

Los modificantes orgánicos son utilizados dependiendo de la capacidad hidrofílica o hidrofóbica que se desee. La poli(vinil pirrolidona) (PVP) es un polímero soluble en agua, el cual puede ser intercalado dentro de la arcilla. Un surfactante de este tipo es hidrofílico y puede estar con disolventes tales como glicoles, alcoholes y cetonas. Otro intercalante es la octadecilamina (ODA), la cual es un modificante de los iones de la superficie de la arcilla. Este intercalante presenta un fuerte perfil organofílico. El alcohol polivinílico es otro polímero soluble en agua que puede directamente interactuar con la superficie hidrofílica de la arcilla (haciendo uso de la funcionalidad OH), y puede ser considerado un agente intercalante⁸⁶.

2.5. Nanocompuestos de Polipropileno

El polipropileno es uno de los materiales termoplásticos mayormente estudiados en la preparación de nanocompuestos. En estos materiales no se ha observado una intercalación directa del polipropileno dentro de las galerías de la arcilla órgano-modificada, debido al carácter no polar del polímero. En la preparación de nanocompuestos de polipropileno ha sido necesario utilizar agentes compatibilizantes, como por ejemplo, oligómeros de polipropileno injertados con anhídrido maléico (PP-MA). En este sistema ocurren interacciones favorables entre las nanoplacas y los grupos polares del anhídrido maléico³⁻¹¹. Kato y colaboradores² describen la intercalación en fundido de oligómeros de polipropileno modificados con anhídrido maléico (PP-MA) o con grupos hidroxilo (PP-OH) en montmorillonita intercambiada con octadecilamonio. En la Figura 2.10 se representa esquemáticamente el proceso de intercalación de PP-MA en la arcilla órgano-modificada. Cuando el PP-MA o el PP-OH se mezclaron en fundido con la misma cantidad de montmorillonita modificada a 200 °C se obtuvieron compuestos intercalados. La distancia interplaca fue de 21.7 Å para la montmorillonita órgano-modificada inicial, 38.2 y 44.0 Å para los nanocompuestos basados en PP-MA y PP-OH respectivamente. Sin embargo, con un bajo contenido de anhídrido maléico y bajo las mismas condiciones de mezclado no ocurrió la intercalación del polímero en las placas de la nanoarcilla. Por lo tanto, los autores deducen que debe existir una mínima

funcionalización de las cadenas de PP para lograr el proceso de intercalación. La relación compatibilizante-arcilla también influyó en la apertura interplaca, a mayor relación mayor fue la distancia interplaca¹; es decir, la intercalación se incrementó cuando la fracción de PP-MA aumentó, llegando a 72.2 Å en el espacio interplaca bajo una relación PP-MA/arcilla de 3:1.



Figura 2.10. Esquema representativo del proceso de intercalación de oligómeros PP-MA dentro de las galerías de la nanoarcilla².

Hasegawa y colaboradores³⁻⁵ reportaron la obtención de nanocompuestos de polipropileno utilizando una arcilla de montmorillonita modificada con estearilamonio, oligómeros de PP modificados con anhidrido maléico y un homopolímero de PP. De acuerdo a los resultados, los autores proponen dos factores para lograr la exfoliación y la dispersión homogénea de las placas de la nanoarcilla en la matriz polimérica: 1) la capacidad de intercalación del oligómero PP-MA en las placas de la arcilla órgano-modificada, originada por los fuertes enlaces de hidrógeno entre el grupo del ácido

maleico (o grupo COOH generado de la hidrólisis del grupo anhídrido maleico) y los átomos de oxígeno de los silicatos y 2) la miscibilidad de los oligómeros PP-MA con el polipropileno, la cual disminuye cuando se incrementa el contenido de anhídrido maleico, debido a la diferencia de polaridad entre el anhídrido maléico y el PP. Por otro lado, las propiedades mecánicas de los productos obtenidos se incrementaron con la adición de la arcilla, específicamente, el módulo y la resistencia a la tensión. Las propiedades dinámico mecánicas de estos nanocompuestos también fueron favorecidas utilizando por ejemplo el 5 % en peso de arcilla³.

Se han reportado diferentes técnicas para la obtención de nanocompuestos de PP. Oya y colaboradores⁹¹ reportaron la obtención de los mismos mediante tres pasos. Primeramente, una pequeña cantidad de monómero de acrilamida diacetona fue intercalada entre las placas de una arcilla (montmorillonita Mt, hectorita Hc o mica Mc) y polimerizada para expandir la distancia interplaca. El PP modificado con ácido maléico fue adicionado e intercalado en el espacio interplaca para formar un compuesto utilizado como “master batch”, finalmente, el master batch obtenido fue mezclado con un polipropileno convencional para preparar el nanocompuesto. Compuestos con montmorillonita y mica mostraron menor separación de placas que aquellos preparados con hectorita, pero las pruebas mecánicas mostraron mejores resultados para PP/Mt y PP/Mc que para PP/Hc. Los autores concluyeron que la acrilamida diacetona polimerizada en las capas de la arcilla no influye significativamente en las propiedades mecánicas del nanocompuesto y que el reforzamiento depende del tipo de arcilla utilizada (dependiendo de la rigidez y tamaño de las placas). Liu y colaboradores¹² prepararon nanocompuestos de PP/nanoarcilla por injerto en estado fundido, usando un nuevo tipo de arcilla organofílica co-intercalada, la cual presentó un mayor espacio interplaca comparada con la arcilla modificada únicamente con alquilamonio. Primeramente, modificaron la arcilla con hexadeciltrimetilamonio por el método convencional². Posteriormente, esta arcilla se mezcló con un monómero insaturado (metacrilato de epoxipropilo), el cual se hinchó en las galerías de la arcilla incrementando el espacio interplaca de 1.24 nm en la arcilla natural (montmorillonita) y 1.96 nm en la arcilla órgano-modificada a 2.98 nm en la arcilla órgano-modificada co-intercalada. Al

mezclarlo con PP, el monómero insaturado intercalado se injertó a las cadenas del PP bajo el efecto del iniciador y la temperatura, obteniendo nanocompuestos con una mayor separación interplaca. Las propiedades mecánicas de los productos se incrementaron con la adición de la nanoarcilla. El incremento en el módulo de almacenamiento y la disminución en el valor de $\tan \delta$ demostraron el efecto de reforzamiento de la arcilla en la matriz de PP. Los resultados por DSC mostraron que la adición de pequeñas cantidades de arcilla incrementaron la temperatura de cristalización de la matriz. Manias y colaboradores¹³ reportaron la preparación de nanocompuestos de PP mediante la funcionalización del polímero para obtener miscibilidad con el modificante orgánico.

Las propiedades térmicas en nanocompuestos PP han sido reportadas en varios trabajos^{92, 93}. Los resultados de análisis termogravimétrico (TGA) han indicado que la incorporación de la arcilla a la matriz polimérica favorece significativamente la estabilidad térmica del PP. Este comportamiento se ha atribuido a la disminución de la permeabilidad al oxígeno debido a la exfoliación de las placas en los nanocompuestos⁹⁴. Por otro lado, el proceso de cristalización en el nanocompuesto fue más rápido en comparación con el del PP. Esto indicó que la superficie de las placas exfoliadas actúa como un agente nucleante que promueve la cristalización del PP⁹⁴.

Solomon y colaboradores⁹⁵ realizaron un estudio reológico de nanocompuestos de PP, comprobando que las propiedades reológicas son un indicativo del comportamiento en el procesamiento de los compuestos y que estas son dependientes de la estructura, el tamaño de partícula y las características de la fase dispersa, por lo tanto, mencionan que las pruebas reológicas pueden ser una herramienta complementaria en la caracterización de los nanocompuestos.

2.6. Nanocompuestos de EVA

Alexandre y colaboradores¹⁴ reportaron por primera vez la preparación de nanocompuestos basados en copolímeros de etileno acetato de vinilo (EVA). Los grupos

polares (grupos éster) de las unidades de acetato de vinilo permitieron la interacción con la arcilla organo-modificada. Los resultados por TEM mostraron una estructura semi-intercalada y semi-exfoliada al utilizar 5% en peso de nanoarcilla y 10.8 % mol de acetato de vinilo. Las propiedades finales de los productos aumentaron, entre ellas, la estabilidad térmica, la retardación a la flama y el módulo de Young. Se ha reportado que las características de la arcilla y de su modificante orgánico influyen en la obtención de estructuras exfoliadas en nanocompuestos de EVA. Por ejemplo, Zanetti y colaboradores¹⁹ observaron diferentes estructuras morfológicas de nanocompuestos de EVA preparados con dos tipos de arcillas organo-modificadas: un microcompuesto cuando la fluorohectorita fue modificada con ácido aminododecanóico, un nanocompuesto exfoliado con la misma arcilla pero modificada con octadecilamonio y un nanocompuesto mezclado (láminas exfoliadas y agregados de nanoarcilla) con montmorillonita modificada con octadecilamonio. La Mantia y colaboradores⁶² estudiaron las propiedades de nanocompuestos de EVA en función del tipo de arcilla. La motmorillonita mostró mejores resultados de intercalación que la bentonita. Los nanocompuestos presentaron un comportamiento reológico similar al copolímero sin relleno; es decir, la viscosidad de fundido no cambia con la arcilla, caso contrario a los rellenos inertes, los cuales sí incrementan la viscosidad de fundido. Li y colaboradores⁶³ indicaron que la arcilla comercial organo-modificada Cloisite 30B puede provocar una mejor interacción con el EVA que las arcillas Cloisite 6A y Cloisite 10A debido a los grupos polares presentes en cloisite 30B. Sin embargo, al introducir un agente compatibilizante como anhídrido maléico, la intercalación aumentó con cloisite 6A y cloisite 10A y disminuyó con cloisite 30B. Los autores no pudieron explicar tal comportamiento.

Las características químicas y físicas del polímero también pueden influir en la obtención de estructuras exfoliadas como lo demostró Jeon y colaboradores⁹⁶, quienes investigaron el efecto del contenido de acetato de vinilo y el peso molecular de EVA sobre el comportamiento de intercalación en sistemas EVA/nanoarcilla. En su trabajo utilizaron como compatibilizante polietileno de alta densidad injertado con anhídrido maléico (PEMA), con el fin de mejorar la intercalación o exfoliación en el nanocompuesto. Los

resultados por difracción de rayos X mostraron que la distancia interplaca se incrementó de 22.39 a 30.53 Å en el nanocompuesto, sólo en el caso de una montmorillonita modificada con dimetil dioctadecil amonio. El mayor incremento en la distancia interplaca en función del contenido de acetato de vinilo fue a concentraciones iguales o mayores al 15 % en peso de acetato de vinilo. Los autores atribuyeron este comportamiento al incremento de la polaridad del EVA debido a la presencia del VA. Además, la distancia interplaca aumentó al incrementar el compatibilizante hasta una relación 4:1 PEMA/montmorillonita. Por su parte, el peso molecular del EVA no afectó el comportamiento de intercalación. Por lo tanto, la formación de morfologías intercaladas o exfoliadas en nanocompuestos basados en EVA depende entre otros factores, del tipo y modificación de arcillas organo-modificadas, de la cantidad de acetato de vinilo en el EVA y de las condiciones de procesamiento.

2.7. Sistemas Nanocompuestos Ternarios

Últimamente, se han estudiado nanocompuestos formados a partir de tres componentes, con el fin de deducir si la arcilla tiene influencia sobre la morfología y propiedades de sistemas mezclados. Mehta y colaboradores⁹⁷ modificaron polipropileno para encontrar un balance en propiedades de acuerdo a las necesidades comerciales, esto es, polipropileno modificado con etileno-propileno (EPR, por sus siglas en inglés). Los autores reportaron el efecto de la arcilla cloisite 20A sobre la morfología de las partículas de etileno-propileno e hicieron notar que el incremento de arcilla organo-modificada en un intervalo entre 0.6 % y 5.6 % en peso disminuye el tamaño de la fase elastomérica, concluyendo que la arcilla y su modificante orgánico pueden actuar como agentes interfaciales, reduciendo la tensión interfacial y provocando a su vez la reducción en el tamaño de las partículas. Además, los autores indicaron que la arcilla se encontró segregada preferentemente en la interfase EPR/PP y parte dispersada en la matriz. Sin embargo, aún cuando se modificó al polipropileno con EPR, para la obtención de estos nanocompuestos se requirió utilizar polipropileno injertado con anhídrido maléico para compatibilizar al sistema.

Chow y colaboradores⁹⁸⁻¹⁰⁰ estudiaron la morfología de sistemas ternarios Poliamida 6/Polipropileno/Nanoarcilla. Para ello, emplearon una composición de PA6/PP de 70/30 y una concentración de 4% en peso de la arcilla denominada nanomer 1.30TC. Para compatibilizar al sistema utilizaron polipropileno injertado con anhídrido maléico. En el primer trabajo se describen dos posibles mecanismos de interacción entre los componentes del sistema.

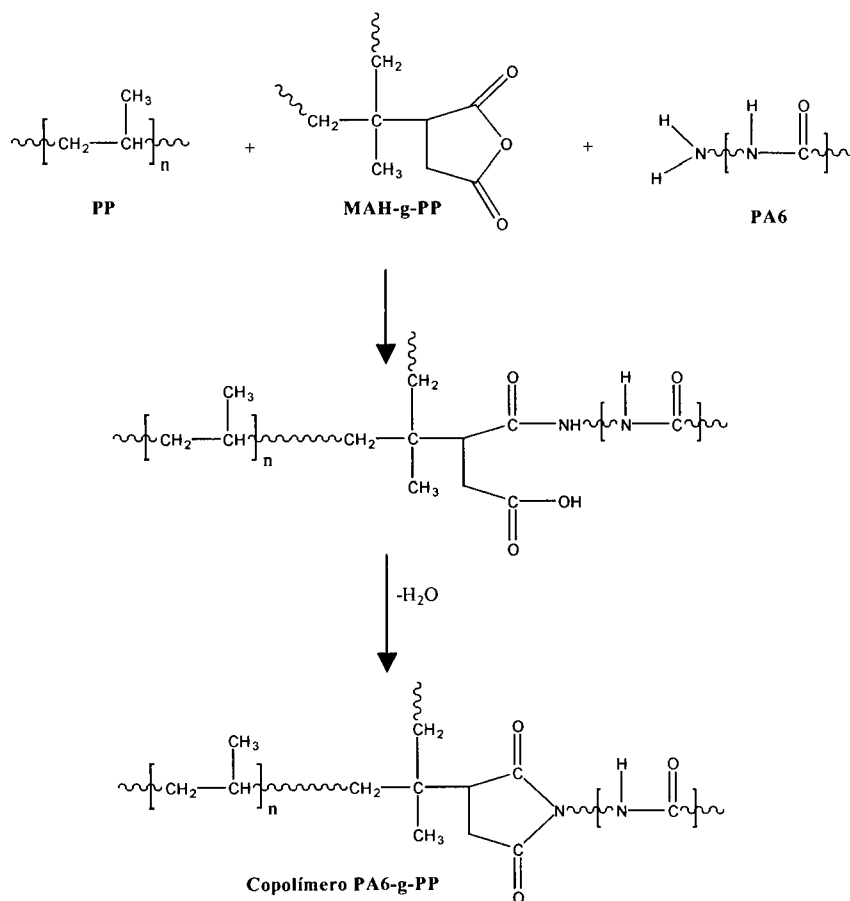


Figura 2.11. Posibles reacciones químicas entre PA6, PP y MAH-g-PP⁹⁸.

El primero son las reacciones químicas entre PA6, PP y MAH-g-PP descritas en la Figura 2.11, donde un copolímero de PA6-g-PP resulta de la reacción del grupo anhídrido de MAH con el grupo amino terminal de la poliamida durante el mezclado en fundido. El segundo mecanismo descrito en la Figura 2.12 representa la interacción entre el copolímero PA6-g-PP y la arcilla organo-modificada. En este mecanismo se plantea la

los componentes en el sistema influyó en la microestructura de los híbridos obtenidos. Por su parte, Zhu y colaboradores¹⁰² obtuvieron nanocompuestos de PP con el modificante polybond 3200 (PB) en dos diferentes métodos de mezclado. Un solo paso, correspondió al mezclado directo de los tres componentes (PP, PB y arcilla) y dos pasos correspondió a la preparación inicial del “masterbatch” PB/arcilla, el cual fue después diluido en PP. Los autores concluyeron que los compuestos preparados en dos pasos pueden tener mejor exfoliación que aquellos producidos en un solo paso debido al incremento de viscosidad obtenido.

En resumen y de acuerdo a los antecedentes anteriores, se han obtenido nanocompuestos intercalados de PP solamente al utilizar agentes compatibilizantes. Por lo tanto, el grado de intercalación ha dependido de las relaciones compatibilizante-polímero y compatibilizante-arcilla. En el presente trabajo, se realizó el estudio de la obtención y caracterización de nanocompuestos de PP sin utilizar agente compatibilizante. Para ello, se utilizó una mezcla de PP-EP/EVA, donde el copolímero heterofásico PP-EP mostró un mayor grado de compatibilidad debido a la presencia de grupos etilénicos en ambos copolímeros, observado en estudios previos²⁵⁻²⁸. Por su parte, el copolímero de EVA puede interactuar con las nanoplacas debido a sus características polares. Por otro lado; hasta el momento, en la literatura no se han reportado nanocompuestos complejos ternarios a partir del sistema PP-EP/EVA.

III. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Materiales

Las características de los materiales utilizados en el trabajo experimental se muestran en las Tablas 3.1 y 3.2. Las arcillas empleadas proporcionadas por Southern Clay fueron montmorillonita (MMT) natural y modificada orgánicamente con sales cuaternarias de amonio. El espaciamento interplaca de las arcillas se determinó mediante difracción de rayos-X de ángulo amplio (WAXD) utilizando la ecuación de la ley de Bragg. El contenido de etileno en el copolímero de PP-EP fue calculado por espectroscopia infrarroja (FTIR), el contenido de acetato de vinilo en el EVA fue confirmado por análisis termogravimétrico (TGA) y el peso molecular de ambas resinas se determinó por cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) por los métodos de viscosimetría e índice de refracción.

Tabla 3.1. Características fisicoquímicas de las resinas.

| Resinas* | % de Etileno | % de VA | MFI (dg/min) | Mw (g/mol) | Mn (g/mol) | I |
|------------|--------------|---------|--------------|------------|------------|-----|
| PP-EP 7523 | 8 | - | 4.0 a 230 °C | 238,600 | 50,810 | 4.7 |
| Elvax 3174 | - | 18 | 8.0 a 190 °C | 137,550 | 22,460 | 6.1 |

* PP-EP 7523: Proveedor Profax; Elvax 3174: Proveedor DuPont.

Tabla 3.2. Características fisicoquímicas de las arcillas.

| Características Fisicoquímicas | Arcillas | | | |
|---|---------------------|--------------|--------------|--------------|
| | *MMTNa ⁺ | Cloisite 15A | Cloisite 20A | Cloisite 30B |
| Modificador Orgánico** | - | 2M2HT | 2M2HT | MT2EtOH |
| Concentración del Modificador (meq/100 g de arcilla) | - | 125 | 95 | 90 |
| Espaciamento Interplaca (Å) Rep. *** | 11.70 | 31.50 | 24.20 | 18.50 |
| Espaciamento Interplaca (Å) Deter. | 11.77 | 33.56 | 23.86 | 18.43 |

*MMTNa⁺: Montmorillonita Natural de Sodio.

**2M2HT: Cloruro de dimetil ditallowhidrogenado amonio; MT2EtOH: Cloruro de metil tallow bis-2-hidroxietil amonio.

***Reportado por el proveedor; Determinado por WAXD.

3.2. Obtención de los Nanocompuestos

La preparación de los Nanocompuestos de EVA/Arcilla y PP-EP/EVA/Arcilla se llevó a cabo en estado fundido en un extrusor doble husillo co-rotatorio Werner & Pfleiderer modelo ZSK-30. Se utilizó un diseño de husillo de esfuerzos de corte intermedios, utilizado previamente para el sistema PE/ATP (sistema mezclado: polietileno con almidón termoplástico), diseñado por Favis y colaboradores¹⁰³. Esta configuración se muestra en la Figura 3.1.

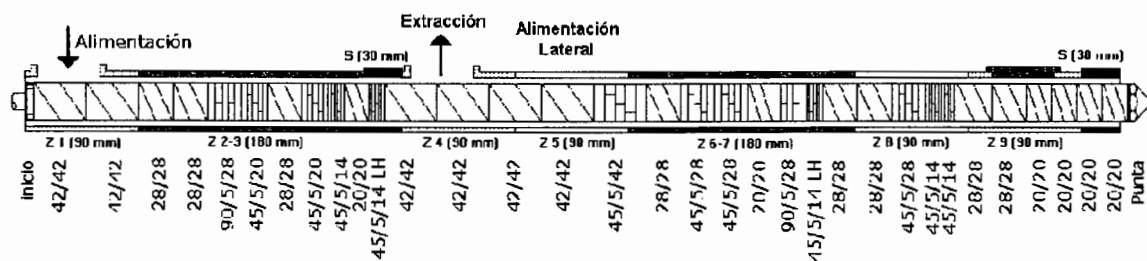


Figura 3.1. Configuración de los elementos de mezclado del extrusor doble husillo co-rotatorio para el sistema PE/ATP¹⁰³.

Cada elemento de mezclado en el extrusor se define por su longitud, el ángulo de vuelta, el número de partes de que está formado y la dirección de la vuelta.

Por ejemplo:

42/42: representa la longitud del elemento y la longitud de la vuelta

90/5/28: representa el ángulo de posición de una parte con respecto a la siguiente, el número de partes y la longitud del elemento.

45/5/14/LH: representa el ángulo de posición, el número de partes, la longitud del elemento y la dirección inversa de las partes de corte.

De acuerdo a lo reportado por Dennis y colaboradores⁶¹ con extrusores doble husillo co-rotatorios o contra-rotatorios y esfuerzos de corte intermedios se obtienen nanocompuestos con un mayor grado de intercalación.

Las condiciones de mezclado se muestran en la Tabla 3.3. Las temperaturas de mezclado están por encima de las temperaturas de fusión del EVA y del PP-EP.

Tabla 3.3. Condiciones de mezclado para EVA/Arcilla y PP-EP/EVA/Arcilla.

| Mezclas/Condiciones | Perfil de Temperaturas | | | | | Velocidad del husillo (rpm) |
|---------------------|------------------------|--------|--------|--------|--------|--------------------------------|
| | Zona 1 | Zona 2 | Zona 3 | Zona 4 | Zona 5 | |
| EVA/Arcilla | 128 | 130 | 132 | 131 | 130 | 300 |
| PP-EP/EVA/Arcilla | 185 | 191 | 195 | 192 | 190 | 300 |

Condiciones de secado. Previo al mezclado en fundido, la materia prima fue secada para eliminar la humedad absorbida en las arcillas y en el EVA. La temperatura de secado fue de 60 a 70 °C durante 3 horas aproximadamente.

Método de alimentación. Para las mezclas EVA/Arcilla, los gránulos de EVA comercial y cada una de las arcillas (mezclados manualmente) se adicionaron al mismo tiempo en la tolva de alimentación del extrusor.

En el caso de las mezclas PP-EP/EVA/Arcilla, se plantearon las siguientes secuencias de alimentación al extrusor.

Simbología del nanocompuesto

| | | | |
|----|-----------------------|---|---------------------|
| S1 | PP-EP + (EVA+Arcilla) | = | PP-EP/(EVA/Arcilla) |
| S2 | PP-EP + EVA + Arcilla | = | PP-EP/EVA/Arcilla |

La secuencia S1 implica obtener en un primer ciclo de mezclado, compuestos de EVA/Arcilla a condiciones de mezclado para EVA para después, en un segundo ciclo, mezclar los gránulos obtenidos con el copolímero de PP-EP a condiciones de mezclado para PP-EP (ver Tabla 3.3). La secuencia S2 es alimentar al mismo tiempo los tres materiales al extrusor (mezclados previamente de forma manual) bajo condiciones de mezclado para PP-EP.

3.2.1. Composiciones de Mezclado

Para evaluar los diferentes efectos que proporcionan tanto la arcilla como los polímeros involucrados en la obtención de los nanocompuestos, se planteó una serie de mezclas con el fin de estudiar los fenómenos ocurridos durante el proceso en fundido. La Tabla 3.4 muestra las composiciones de estas mezclas.

Tabla 3.4. Composiciones de los componentes EVA, PP-EP y Arcilla en las mezclas.

| Simbología de las Mezclas | EVA (% w/w) | PP-EP (% w/w) | Arcilla (% w/wEVA) |
|--|-------------|---------------|--------------------|
| <i>Estudio de las Características de la Arcilla</i> | | | |
| EVA | 100 | - | 0 |
| EVA/MMTNa ⁺ | 92 | - | 8 |
| EVA/C15A | 92 | - | 8 |
| EVA/C20A | 92 | - | 8 |
| EVA/C30B | 92 | - | 8 |
| <i>Estudio de la Concentración de Arcilla</i> | | | |
| EVA/C20A-2 | 98 | - | 2 |
| EVA/C20A-4 | 96 | - | 4 |
| EVA/C20A-6 | 94 | - | 6 |
| EVA/C20A-8 | 92 | - | 8 |
| EVA/C20A-10 | 90 | - | 10 |
| EVA/C20A-12 | 88 | - | 12 |
| <i>Estudio de las Características de la Arcilla en el Sistema Ternario</i> | | | |
| PP-EP/EVA | 40 | 60 | - |
| PP-EP/(EVA/C15A) | 40 | 60 | 8 |
| PP-EP/(EVA/C20A) | 40 | 60 | 8 |
| P-EPP/(EVA/C30B) | 40 | 60 | 8 |
| <i>Estudio de la Secuencia de Mezclado*</i> | | | |
| PP-EP/EVA/C20A | 40 | 60 | 8 |
| PP-EP/EVA/C30B | 40 | 60 | 8 |

*Estos sistemas corresponden a la secuencia 2, donde los tres componentes son adicionados al extrusor al mismo tiempo y se comparan con los sistemas ternarios de la secuencia 1. Ver apartado, método de alimentación.

Continuación de la Tabla.

| Simbología de las Mezclas | EVA (% w/w) | PP-EP (% w/w) | Arcilla (% w/wEVA) |
|-------------------------------------|-------------|---------------|--------------------|
| <i>Estudio del Sistema Ternario</i> | | | |
| PP-EP | 0 | 100 | - |
| PP-EP/(EVA/C20A) | 10 | 90 | 4, 6 y 8 |
| PP-EP/(EVA/C20A) | 20 | 80 | 4, 6 y 8 |
| PP-EP/(EVA/C20A) | 40 | 60 | 4, 6 y 8 |
| PP-EP/(EVA/C20A) | 60 | 40 | 4, 6 y 8 |
| PP-EP/(EVA/C20A) | 70 | 30 | 4, 6 y 8 |
| EVA | 100 | 0 | 4, 6 y 8 |

La concentración de arcilla utilizada en los sistemas ternarios PP-EP/(EVA/C20A) se determinó en base a la concentración de EVA, debido a la hipótesis planteada sobre las interacciones polares entre el EVA y la arcilla. La Tabla 3.5 muestra la concentración de arcilla respecto al total.

Tabla 3.5. Porcentaje en peso de cloisite 20A para el sistema PP-EP/(EVA/C20A).

| % de C20A en EVA | Relación PP-EP/EVA | | | | | |
|------------------|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 90/10 | 80/20 | 60/40 | 40/60 | 30/70 | 0/100 |
| 4 | 0.4 | 0.8 | 1.6 | 2.4 | 2.8 | 4 |
| 6 | 0.6 | 1.2 | 2.4 | 3.6 | 4.2 | 6 |
| 8 | 0.8 | 1.6 | 3.2 | 4.8 | 5.6 | 8 |

3.3. Preparación de Muestras para la Caracterización

Obtención de placas por moldeo por compresión. Los materiales obtenidos de las mezclas (excepto el estudio del sistema ternario) se moldearon por compresión a las temperaturas de 110-120 °C para las mezclas EVA/Arcilla y 180-190 °C para PP-EP/EVA/Arcilla bajo una presión de 50.26 Kg/cm² durante 3 minutos con el propósito de obtener placas para la caracterización fisicoquímica de estos materiales.

Obtención de probetas por moldeo por inyección. Los materiales obtenidos de las mezclas para el estudio del sistema ternario se procesaron en una inyectora Kawaguchi LTDM MFC, modelo JEKS de 120 toneladas bajo las siguientes condiciones de proceso: perfil de temperaturas de 205, 210, 225 y 230 °C, presión de inyección de 3868 kPa, velocidad de inyección de 0.023 m/s y tiempo de ciclo de 30 s, para obtener probetas con dimensiones de acuerdo a la norma ASTM D-638M para las pruebas de tensión, elongación y resistencia al impacto.

Obtención de probetas por suaje. Para determinar la elongación de los materiales, los cuales presentaron un carácter elastomérico proporcionado por el copolímero de EVA, se requirió preparar probetas tipo IV (ASTM D-638M) mediante suaje con moldes estandarizados a partir de las probetas obtenidas por inyección, probetas tipo I.

Preparación de películas. Se prepararon películas con un espesor aproximado de 0.1 mm mediante compresión a la temperatura de 130 °C para la caracterización por espectroscopia infrarroja (FTIR).

Preparación de cortes micro-delgados. Para observar la dispersión de las partículas de arcilla en los compuestos EVA/MMTNa⁺ y EVA/organo-arcillas mediante microscopía óptica se prepararon cortes con un espesor entre 2 y 5 µm en un micrótopo criogénico Microm HM 505N a la temperatura de -30 °C. Los cortes se realizaron en dirección perpendicular al flujo.

Preparación de cortes ultra-delgados. Para observar la morfología de los nanocompuestos se requirió preparar cortes ultra-delgados a temperatura de -90 °C con las siguientes dimensiones: área aproximada de un 1 mm² y espesor menor a 100 nm. Para ello se utilizó un ultra-micrótopo criogénico LEICA modelo EMFCS con cuchilla de diamante, un controlador antiestático Diatome Static Line II y nitrógeno líquido. Los cortes se depositaron en rejillas de Cu con malla de 300, para su posterior observación por TEM.

Extracción de la fase dispersa. Para distinguir las fases en el microscopio electrónico de barrido fue necesario extraer la fase dispersa, la cual corresponde al copolímero de EVA. Esto se efectuó con tolueno a la temperatura de 40 °C durante un intervalo de 10 a 60 min aproximadamente, dependiendo del contenido de EVA en las muestras. Las muestras fueron obtenidas a partir de probetas fracturadas criogénicamente.

3.4. Caracterización de la Materia Prima y de los Nanocompuestos

Los materiales de referencia (PP-EP, EVA y Arcilla) y los nanocompuestos obtenidos fueron caracterizados por diversas técnicas analíticas. Las características de los materiales de partida como fueron el peso molecular o determinación de grupos funcionales fueron determinadas antes de la formación de los compuestos. Una vez procesados por extrusión, los materiales de partida fueron evaluados para la comparación con los productos nanoestructurados. La morfología de la arcilla sin separación de las nanoplacas en las mezclas EVA/arcilla fue observada por microscopía óptica (OM), la morfología de las fases inmiscibles en el sistema ternario fue observada por microscopía electrónica de barrido (SEM) y la morfología de la nanoestructuración fue observada preferentemente por microscopía electrónica de transmisión (TEM).

3.4.1. Caracterización Fisicoquímica

Cromatografía de Exclusión por Tamaño (SEC)

Se caracterizaron las resinas PP-EP y EVA para conocer su peso molecular promedio en peso (\overline{Mw}) y en número (\overline{Mn}) y su polidispersidad ($\overline{Mw}/\overline{Mn}$). Los cromatogramas se obtuvieron en un GPCV200 Alliance Waters con columnas empacadas con Styragel y detectores de índice de refracción y viscosimetría, con estándares de PP y EVA respectivamente, a una velocidad de flujo de 1 ml/min.

Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

Esta técnica se utilizó con el fin de identificar los grupos funcionales presentes en los materiales de referencia. Comprobar en las arcillas la presencia del modificante orgánico y calcular el contenido de etileno en el copolímero heterofásico de PP-EP. También se establecieron cambios de estos grupos cuando se formaron los nanocompuestos. Los análisis de FTIR se llevaron a cabo en un espectrómetro Magna IR Nicolet 550 a partir de pastillas de arcilla en polvo mezclada con KBr y películas de las resinas y los nanocompuestos.

Difracción de Rayos-X de Ángulo Amplio (WAXD)

Se caracterizaron los materiales por WAXD para identificar los patrones cristalinos de los nanocompuestos y calcular la distancia del espaciado interplaca de la arcilla cuando ocurre la intercalación, utilizando la ecuación de la Ley de Bragg $d = n\lambda/2\text{sen}\theta$, en donde, d es el espacio entre los planos cristalinos difraccionales, n es un número entero, λ corresponde a la longitud de onda de la radiación de rayos-X utilizada y θ es el ángulo difraccional medido.

Se utilizaron placas obtenidas por compresión y probetas obtenidas por inyección. Los patrones de difracción de los nanocompuestos se obtuvieron en un Difractómetro de Rayos-X Siemens modelo D-5000 con un generador de radiación de $\text{CuK}\alpha$ con filtro de Ni. Los difractogramas se corrieron en 2θ de 0.5 a 45°, a una velocidad de barrido de 0.6 grados/min, con una intensidad de 25 mA y un voltaje de 35 kV.

3.4.2. Caracterización Morfológica

Microscopía Óptica con Luz Polarizada (POM)

Esta técnica se utilizó para el estudio de la morfología y la dispersión de las partículas de arcilla en dimensiones micrométricas de los sistemas no exfoliados, a partir de cortes criogénicos con espesores menores a 5 μm . Los análisis se llevaron a cabo en un microscopio óptico Olympus BH-2 con luz polarizada y transmitida en campo oscuro a 1000 X.

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Esta técnica implica un barrido de la muestra con un haz de electrones de alta energía obtenidos de un filamento de tungsteno. Cuando el haz de electrones interacciona con la muestra produce una emisión de diferentes electrones, retrodispersos, secundarios, absorbidos, Augers, transmitidos y de rayos-X. Los electrones electrodispersos y secundarios dan información sobre la superficie de la muestra, permitiendo obtener una imagen topográfica de ella. Los electrones Auger y de rayos-X dependen de la composición química de la muestra, por lo tanto, proporcionan información sobre los elementos químicos presentes.

Se caracterizaron los materiales por esta técnica para observar los cambios morfológicos de la fase dispersa, así como su distribución en la matriz de PP-EP, se utilizó un microscopio electrónico de barrido EDAX con detector de electrones secundarios LEAP, modelo Topcon sm-510 a una energía de 15 kV. Los materiales fueron observados a 2500 aumentos. Previamente a la observación, las muestras fracturadas fueron recubiertas con una aleación de Au-Pd para permitir la conducción de los electrones.

Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

En esta técnica un haz de electrones de alta energía se enfoca por lentes magnéticos sobre una muestra causando una versión agrandada observada en una pantalla fluorescente o en una película fotográfica. La obtención de imágenes es debida a la detección de electrones transmitidos a través de la muestra. El sistema debe estar en vacío ya que las moléculas del aire pueden dispersar los electrones.

Para determinar la morfología de los nanocompuestos (intercalación y/o exfoliación) se utilizó un microscopio electrónico de transmisión JEOL modelo 1200 EXII con un voltaje de 60 kV. No se requirió teñir a las muestras, debido a la diferencia en densidad electrónica que presenta la arcilla. Las micrografías fueron obtenidas escaneando los negativos en un equipo Duoscan T2500 AGFA y utilizando el software Fotolook 32 V3.60.0 de Adobe Photoshop.

3.4.3. Caracterización Térmica

Calorimetría de Barrido Diferencial (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. La muestra de entre 8 y 12 mg se colocó en un portamuestras de aluminio sellado bajo presión. Los análisis se efectuaron a una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 10 °C/min en flujo de N₂. Se realizaron 3 barridos en cada muestra a estudiar. El primer calentamiento de 0 a 190 °C (Temperatura máxima de estabilidad del PP) fue para borrar cualquier tratamiento térmico en el material o para conocer las transiciones ocurridas durante el procesamiento. Una vez que el calentamiento llega a los 190 °C permaneció isotérmicamente durante 3 minutos y se enfrió hasta 0 °C y nuevamente se calienta hasta 190 °C (tercer barrido).

Análisis Termogravimétrico (TGA)

Mediante esta técnica se evaluaron los cambios durante la descomposición térmica de los nanocompuestos, determinando así su comportamiento a la estabilidad térmica. Se utilizó un equipo 951 Thermogravimetric Analyzer de DuPont Instruments. Para llevar a cabo el método, 10-15 mg de material fueron sometidos a un calentamiento a 20°C/min bajo atmósfera de nitrógeno desde temperatura ambiente hasta 600°C, seguido de calentamiento de 600 a 800°C bajo atmósfera de oxígeno para completar la combustión de los residuos.

Pruebas de Flamabilidad

Mediante pruebas de flamabilidad se observó el comportamiento a la flama de los nanocompuestos de EVA/C20A y PP-EP/(EVA/C20A) y se compararon con las resinas de procedencia. Se utilizó una cámara de flamabilidad CEAST.

3.4.4. Caracterización Mecánica

Pruebas de Tensión-Elongación

Estas pruebas se llevaron a cabo con la finalidad de definir el comportamiento fisicomecánico de los nanocompuestos y compararlo con sus respectivos componentes. Las pruebas se efectuaron a partir de las probetas tipo IV obtenidas por suaje y moldeo por inyección y de acuerdo a la norma ASTM D-638¹⁰⁴, a una velocidad de 100 mm/min. El equipo utilizado fue una maquina de pruebas universal Instron.

Análisis Mecánico Dinámico (DMA)

En modo de frecuencia fija, una muestra es deformada bajo movimiento oscilatorio, entonces se mide la fuerza par mantener la deformación. Permite la determinación simultanea del módulo de almacenamiento o elástico (E'), el módulo de perdida o viscoso (E''). Estos dos módulos se relacionan entre sí dando como resultado el índice de viscoelasticidad o $\text{Tan } \delta (E''/E')$.

El análisis permitió evaluar las propiedades viscoelásticas y establecer un criterio de compatibilidad a partir de la temperatura de transición vítrea (T_g), se utilizaron probetas obtenidas por inyección con dimensiones de 3.0 x 1.2 x 0.3 cm. El equipo utilizado fue un analizador mecánico dinámico DMA modelo 983 de TA Instruments acoplado con un contenedor de nitrógeno líquido modelo LNCA de TA Instruments. Las constantes utilizadas fueron: frecuencia de 0.1 Hz, amplitud de oscilación de 0.3, 0.35, 0.4 y 0.5 mm dependiendo de la rigidez de los materiales, velocidad de calentamiento de 5 °C/min y un barrido de temperatura de -80 a 80 °C.

3.4.5. Caracterización Reológica

Reometría Capilar

Las propiedades reológicas de los nanocompuestos fueron evaluadas en un reómetro capilar Instron modelo 4467. El dado utilizado fue de las siguientes dimensiones:

longitud de 30.30 mm, diámetro de 1.10 mm y relación L/D igual a 27.55. Las temperaturas utilizadas en la prueba fueron: 140 °C para los híbridos de EVA/C20A y 200 °C para la mezcla de PP-EP/EVA y el sistema ternario de PP-EP/(EVA/C20A). La celda fue de 3000 Kg. Las velocidades del pistón utilizadas fueron: 1.2, 4, 12, 40, 120 y 400 mm/min. Los cálculos de viscosidad se muestran en el Apéndice A.

3.5. Modelamiento Molecular

Los modelos moleculares fueron diseñados en el software Spartan 04 con algoritmo MMFF 94 (molecular mechanics force fields) y utilizando una estación de trabajo HP XW6000. La construcción de una nanoplaca de montmorillonita está especificada en el Apéndice B.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados son presentados en secciones que definen los diferentes comportamientos estudiados en la obtención de los nanocompuestos: comportamiento morfológico, cristalino, térmico, viscoelástico, mecánico y reológico. Adicionalmente, se discuten los fenómenos de interacción *polímero-arcilla* mediante un modelo estructural y de compatibilidad. Así como el inicio de un estudio sobre el confinamiento del polímero mediante modelos moleculares.

4.1. Morfología

El estudio morfológico involucra inicialmente la nanoestructuración en los sistemas híbridos EVA/Arcilla, los cuales sirvieron de base para la obtención de los sistemas nanocompuestos ternarios de PP-EP/(EVA/C20A). En el sistema ternario se estudia el comportamiento de fases del sistema PP-EP/EVA bajo diferentes contenidos de EVA y los efectos de la arcilla sobre la morfología de la mezcla.

Se denominó híbrido al sistema EVA/nanoarcilla, por que la combinación de los componentes orgánico e inorgánico resulta en la formación de un nuevo material con características provenientes de ambos componentes. Además, este término es utilizado en el presente trabajo para diferenciarlos de los nanocompuestos del sistema ternario.

4.1.1. Híbrido EVA/Nanoarcilla

Dentro de los sistemas híbridos surgieron dos efectos importantes de estudio los cuales incluyeron la influencia de los grupos orgánicos del modificante ligado a la arcilla y la influencia de la concentración de la arcilla. Para ello, se probaron diferentes arcillas de base montmorillonita, partiendo de la arcilla sin modificante orgánico, MMTNa^+ (Montmorillonita natural de sodio) y tres arcillas organo-modificadas con grupos amonio

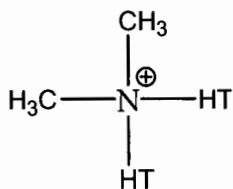
cuaternarios denominadas Cloisite 15A (C15), Cloisite 20A (C20A) y Cloisite 30B (C30B). Las arcillas organo-modificadas presentaron diferencias en los grupos orgánicos ligados a la arcilla y en la concentración de los mismos.

4.1.1.1. Efecto de las Características del Modificador Orgánico

Las arcillas utilizadas son base montmorillonita y los grupos orgánicos ligados a ésta son los siguientes:

Cloisite 15A y Cloisite 20A

Dimetil ditallowhidrogenado amonio



Cloisite 30B

Metil tallow bis-2-hidroxietyl amonio

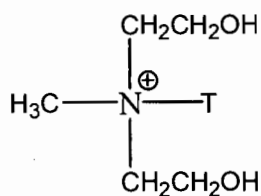


Figura 4.1. Estructuras químicas de los modificantes en las arcillas órgano-modificadas estudiadas.

T (tallow) son compuestos derivados de productos naturales como son los ácidos grasos y consisten de una distribución de cadenas largas saturadas e insaturadas formadas por cadenas de 18 carbonos (~65%), 16 carbonos (~30%) y 14 carbonos (~5%)⁵⁶.

Las arcillas C15A y C20A contienen al mismo modificante orgánico pero con diferente concentración. Para C15A es de 125 meq/100 g de arcilla y para C20A es de 95 meq/100 g de arcilla. En el caso de C30B, esta arcilla contiene una concentración de 90 meq/100 g de arcilla.

El análisis de espectroscopia infrarroja mostrado en la Figura 4.2, muestra las señales de las bandas características de las arcillas organo-modificadas y sin modificar las cuales se identifican como: A; flexión AlAlOH o AlMgOH (3630 cm^{-1}), B; flexión de OH (3430 cm^{-1}), C; vibración CH_3 (2920 cm^{-1}), D; vibración CH_2 (2850), E; vibración H-O-H (1636 cm^{-1}), F; Oscilación CH_2 (1470), G; flexión Si-O (1045 cm^{-1}), H; vibración Si-O-Al ($520\text{-}460\text{ cm}^{-1}$)¹⁰⁵.

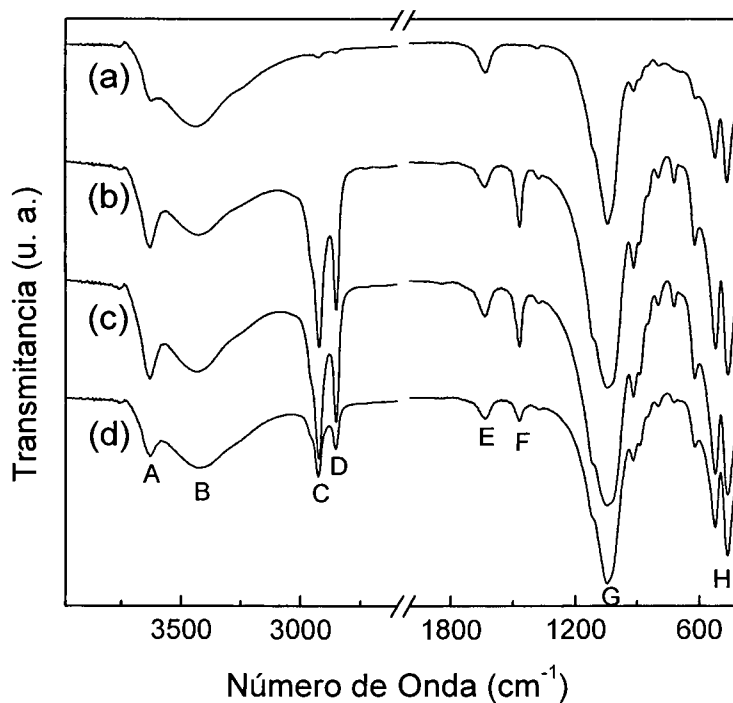


Figura 4.2. Espectros infrarrojos de las arcillas sin modificar y con diferente modificante orgánico: (a) MMTNa^+ , (b) C15A, (c) C20A y (d) C30B.

Como se observa en la Figura 4.2, las bandas de absorción C y D indican la presencia de las cadenas alifáticas del modificante orgánico. La intensidad de estas bandas en C15A y C20A es mayor que en C30B, lo cual se debe a un mayor contenido de grupos metilo y

metilenos, por tener una segunda cadena larga. La banda de absorción B en MMTNa^+ predomina sobre la banda A debido a la absorción de agua, ya que la arcilla presenta un carácter hidrofílico.

Sistema EVA/ MMTNa^+

La Figura 4.3 muestra los patrones de difracción de rayos-X de la arcilla MMTNa^+ y de la mezcla EVA/ MMTNa^+ con 8 % en peso de arcilla. El pico de reflexión en $2\theta = 7.7^\circ$ corresponde a la distancia repetitiva de las placas $d_{001} = 11.77 \text{ \AA}$ observada en MMTNa^+ . El patrón de difracción de la mezcla con EVA no muestra cambios significativos en el pico de reflexión d_{001} . Lo cual indica que no ocurre intercalación de las cadenas macromoleculares del EVA dentro de las galerías de la montmorillonita sin modificante orgánico. El modificante es capaz de provocar un carácter organofílico a la arcilla permitiéndole permanecer en un ambiente polimérico y además le incrementa el espacio interplaca. Si las características del modificante orgánico son favorables al proceso de interacción *polímero-arcilla*, entonces, existirá la posibilidad de que una o más cadenas macromoleculares se introduzcan entre las placas e incrementen la apertura.

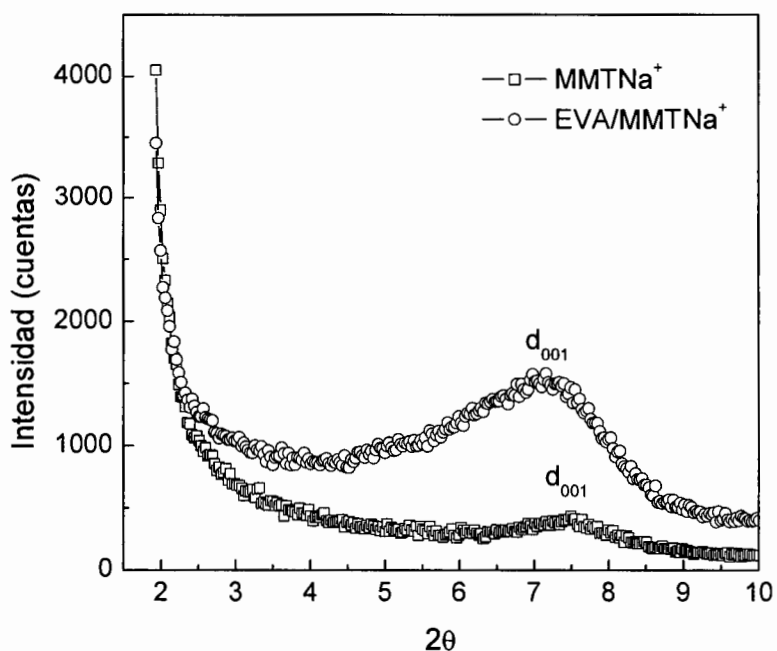


Figura 4.3. Patrones de difracción de: (□) MMTNa^+ y (o) Mezcla EVA/ MMTNa^+ .

La Figura 4.4 muestra la morfología obtenida por microscopía óptica de la mezcla EVA/MMTNa, donde se observan las partículas de la arcilla; es decir, no hay rompimiento de las partículas para formar tactoides³⁹ (cuasicristales constituidos de más de 25 nanoplacas apiladas separadas por una distancia menor o igual a 1 nm) y subsecuentemente nanoplacas exfoliadas. Esto demuestra que la arcilla sin modificante orgánico no separa sus nanoplacas cuando se mezcla con un polímero probablemente debido a las repulsiones naturales del sistema orgánico con el inorgánico.

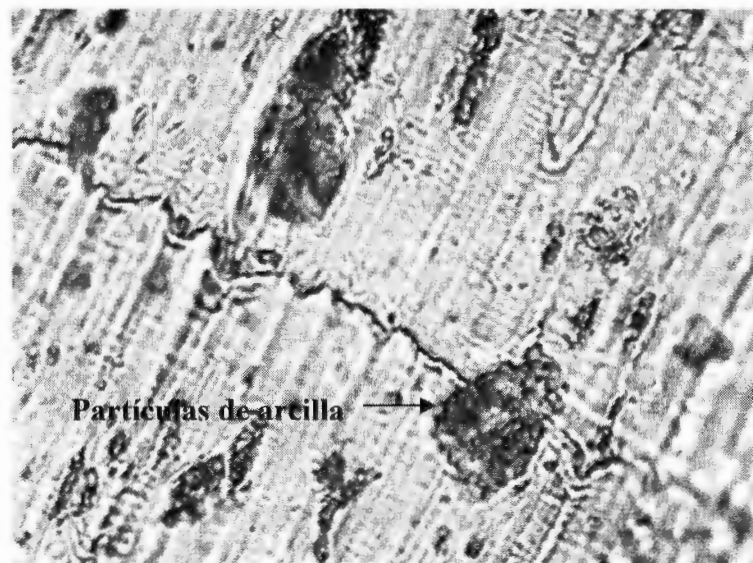


Figura 4.4. Micrografía por microscopía óptica a 500x de la mezcla EVA/MMTNa⁺.

Sistema EVA/C15A

Cuando la arcilla es modificada orgánicamente con algún compuesto de amonio cuaternario, como es el caso de las arcillas de montmorillonita cloisite 15A, cloisite 20A y cloisite 30B, 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 concentración⁵⁶.

La arcilla cloisite 15A está modificada con dimetil ditallowhidrogenado amonio (2M2HT), con una concentración de 125 meq/100 g de arcilla, su patrón de difracción se

muestra en la Figura 4.5 y se compara con el obtenido para la mezcla EVA/C15A con 8 % en peso de arcilla. Como se observa, el pico de reflexión en $2\theta = 2.64$ corresponde al espaciamiento interplaca $d_{001} = 33.56 \text{ \AA}$ de la arcilla órgano-modificada. Cuando esta arcilla es mezclada con el polímero se forma un nuevo patrón de difracción, donde el pico de difracción d_{001} se desplaza hacia ángulos más bajos. La presencia de un nuevo patrón de difracción implica necesariamente la formación de un sistema nanoestructurado y el desplazamiento está relacionado con la separación de las nanoplacas; es decir, con el grado de intercalación³⁹. Por lo tanto, en la mezcla EVA/C15A, en donde el pico de reflexión está desplazado hacia $2\theta = 2.37$, correspondiente a $d_{001} = 37.54 \text{ \AA}$, se tiene un determinado grado de intercalación de las cadenas macromoleculares del EVA en las galerías de la arcilla. Donde el incremento en distancia interplaca fue de 3.98 \AA , se puede definir como una estructura intercalada ordenada, comprobado por la existencia de 2 o más picos de difracción definidos en el difractograma⁴⁰.

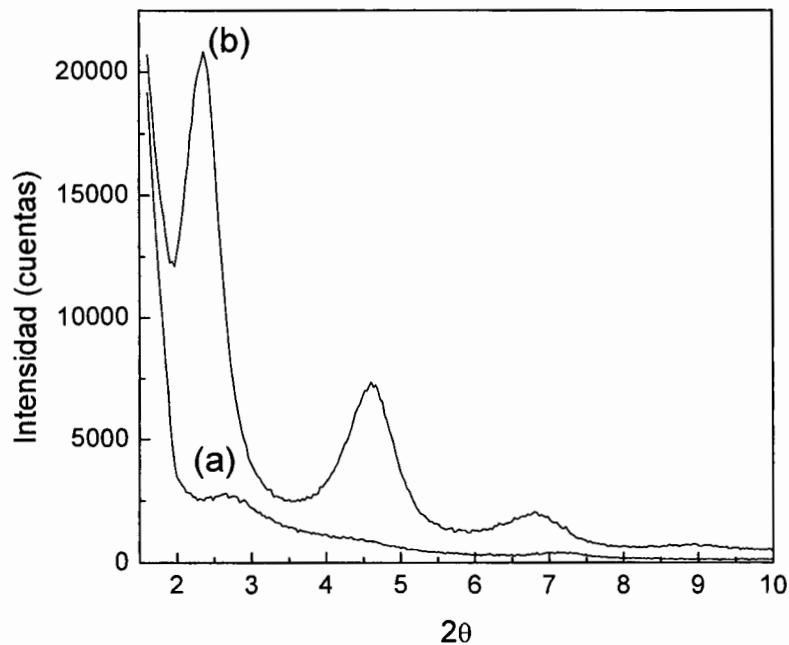


Figura 4.5. Patrones de difracción de: (a) C15A y (b) Mezcla EVA/C15A.

Sistema EVA/C20A

El resultado anterior muestra que el carácter no polar de los sustituyentes del modificante orgánico permite interacciones entre la superficie polar de las nanoplacas y los grupos polares contenidos en el EVA. Sin embargo, la alta concentración del modificante (125 meq/100 g de arcilla) causa un impedimento estérico en las galerías, disminuyendo los contactos probables entre el polímero y la arcilla impidiendo así una mayor posibilidad de intercalación de las cadenas macromoleculares dentro del espacio interplaca.

Cuando se emplea una arcilla modificada con el mismo grupo orgánico pero con menor concentración de modificante, como es el caso de la arcilla cloisite 20A, la cuál presenta una concentración de 95 meq/100 g de arcilla, las restricciones entre superficie de arcilla y cadena polimérica disminuyen. El comportamiento de esta arcilla en la matriz de EVA puede observarse en los patrones de difracción comparativos de la Figura 4.6. El pico de difracción en $2\theta = 3.7^\circ$ correspondiente a la distancia repetitiva de las nanoplacas $d_{001} = 23.86 \text{ \AA}$ en cloisite 20A, se desplaza considerablemente a ángulos más bajos en el nanocompuesto EVA/C20A hasta un valor de $2\theta = 2.24$ correspondiente a $d_{001} = 39.51 \text{ \AA}$. Esto indica un incremento en la apertura entre placas de 15.65 \AA .

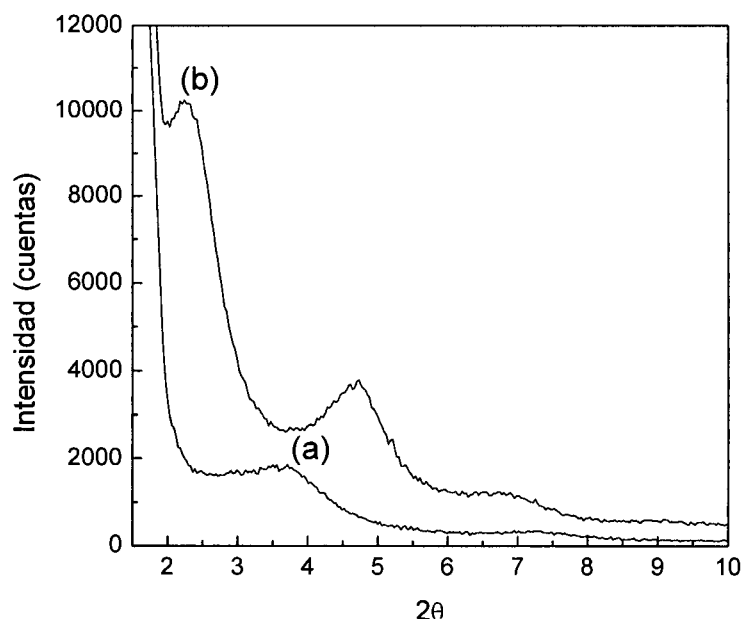


Figura 4.6. Patrones de difracción de: (a) C20A y (b) EVA/C20A con 8 % de arcilla.

La evidencia de una mayor apertura de las nanoplacas implica necesariamente una mayor interacción del polímero con la superficie de las placas. El contenido de modificante en C20A afecta en menor medida los contactos polímero-arcilla necesarios para la intercalación en comparación con lo ocurrido con C15A (ver Figura 4.5). Adicionalmente, el patrón de difracción del híbrido EVA/C20A muestra una menor definición en los picos de reflexión en comparación con EVA/C15A, lo cual indica la formación de una estructura con mayor grado de intercalación y con un número mayor de placas desordenadas. De acuerdo a lo reportado por Vaia y Giannelis⁴⁰, en nanocompuestos, una mayor anchura y menor intensidad de los nuevos picos de difracción sugiere la formación de estructuras intercaladas con tendencia a la exfoliación.

La nanoestructuración del híbrido EVA/C20A fue comprobada mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM). La Figura 4.7 muestra la micrografía del nanocompuesto EVA/C20A con 8 % en peso de arcilla. Las nanoplacas se encuentran mayormente intercaladas y parcialmente exfoliadas y no hay presencia de tactoides. Por lo tanto, la inexistencia de tactoides sugiere que las cadenas macromoleculares del EVA entran en las galerías y separan las nanoplacas como consecuencia de las interacciones polares entre el acetato de vinilo del EVA y la superficie de las nanoplacas de la arcilla.

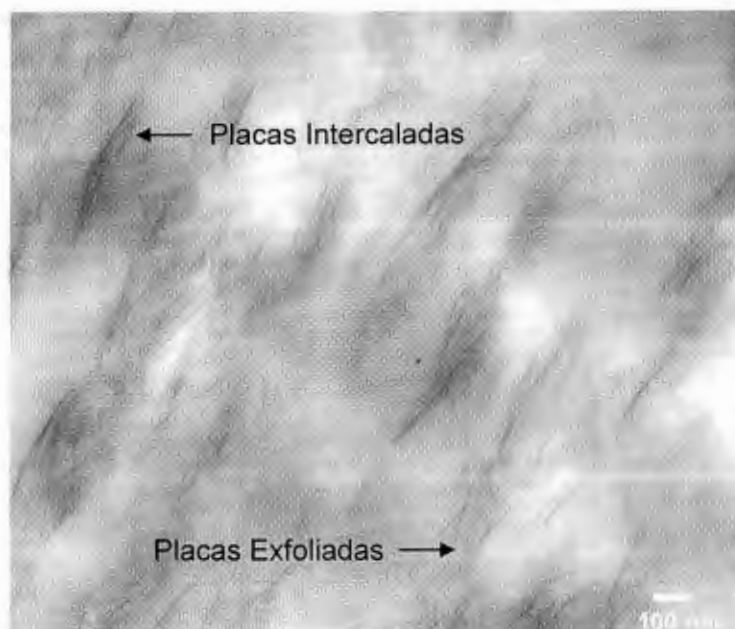


Figura 4.7 Micrografía por TEM del híbrido EVA/C20A con 8 % en peso de arcilla.

Sobre la base de los resultados anteriores, es posible proponer que inicialmente los esfuerzos de corte ocurridos durante el mezclado en fundido provocan el rompimiento de las partículas de arcilla (tamaño de 0.1 a 1 mm) hacia partículas primarias (tamaño de 1 a 10 μm), una vez minimizado el tamaño de las partículas de arcilla, ocurren interacciones entre los grupos polares acetato de vinilo del copolímero de EVA y la superficie de la arcilla cloisite 20A. Las características no polares de los sustituyentes orgánicos del modificante no afectan las interacciones polímero-arcilla, entonces, las cadenas poliméricas pueden introducirse en las galerías de la arcilla y separar las nanoplacas hasta obtener estructuras intercaladas y exfoliadas. Por lo tanto, puede definirse al sistema EVA/C20A como un híbrido con morfología de estructuras intercaladas-exfoliadas.

Sistema EVA/C30B

Cuando se utiliza una arcilla con un modificante orgánico diferente al de cloisite 15A y 20A, como es el caso de Cloisite 30B (modificante: metil, tallow, bis-2-hidroxietil amonio), el cuál en su composición presenta grupos polares, el resultado en la mezcla EVA/C30B es opuesto al esperado; es decir, el pico de reflexión d_{001} está desplazado hacia ángulos más altos, tal como se muestra en la Figura 4.8. Esto significa que la distancia interplaca de la arcilla disminuye, las nanoplacas se cierran en lugar de abrirse y separarse. Inicialmente, la distancia repetitiva de las placas en cloisite 30B es de 18.4 Å, pero cuando se mezcla con el copolímero de EVA la distancia interplaca disminuye a un valor de 14.55 Å. Para comprobar de manera visual lo ocurrido, el sistema se analizó por microscopía electrónica de transmisión. La Figura 4.9 muestra la micrografía del híbrido EVA/C30B con 8% en peso de arcilla en donde se observa la formación de diferentes conformaciones de las nanoplacas dispersas en la matriz polimérica; es decir, coexisten en el sistema tactoides, nanoplacas intercaladas y en menor grado nanoplacas exfoliadas.

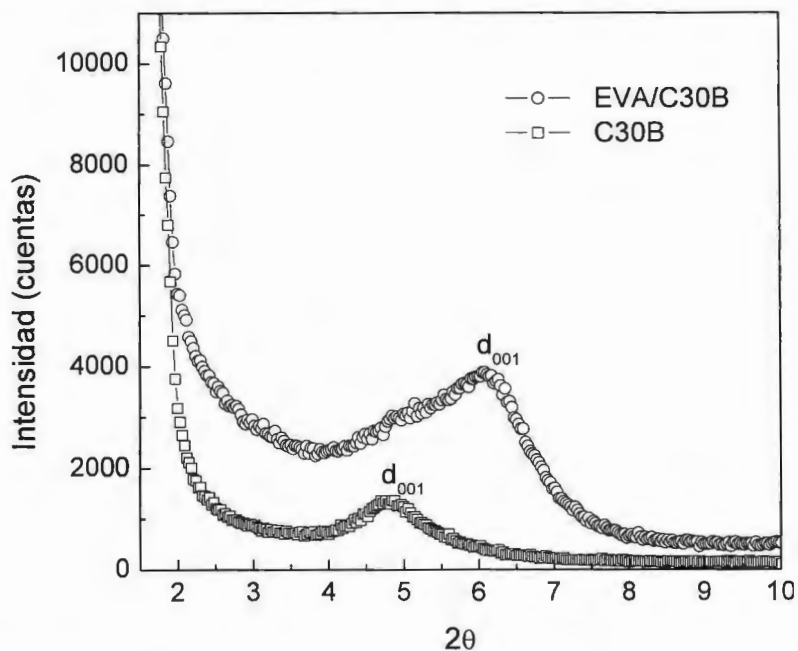


Figura 4.8. Patrones de difracción de: (□) C30B e (○) Híbrido EVA/C30B.

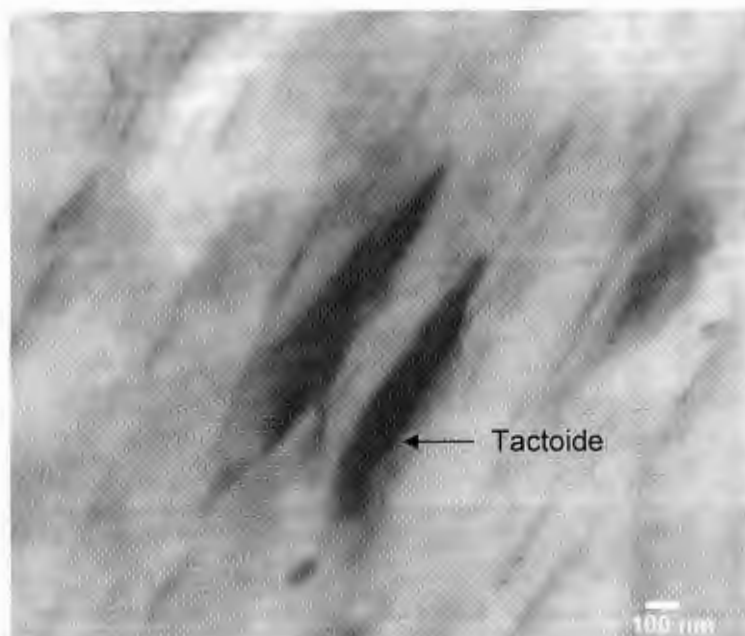


Figura 4.9. Micrografía por TEM del híbrido EVA/C30B con 8 % en peso de arcilla

La formación de diferentes estructuras observadas por TEM establece que la arcilla C30B no favorece completamente la exfoliación en matrices de EVA con contenido de 18 % en

peso de acetato de vinilo. Los resultados por difracción de rayos-X únicamente muestran la formación de los tactoides; esto es, el colapso de las nanoplacas.

Inicialmente, es posible pensar que este comportamiento pueda ser causado por la degradación térmica del modificante orgánico durante el mezclado en fundido tal como algunos trabajos lo han reportado^{19,92,96}. Sin embargo, como se muestra en la Figura 4.10, los resultados obtenidos mediante análisis termogravimétrico revelaron que la descomposición térmica de los modificantes orgánicos, tanto en cloisite 20A como en cloisite 30B, comienza a 250 °C. De hecho, se han obtenido nanocompuestos exfoliados de nylon 6/C30B preparados con una temperatura de fundido de hasta 240 °C^{42,56}. En el presente trabajo, la temperatura usada en el extrusor fue de 130 °C, más baja que la temperatura de descomposición térmica de cloisite 30B. Por lo tanto, se descarta la idea de la degradación térmica del modificante orgánico durante el mezclado en fundido en el híbrido EVA/C30B.

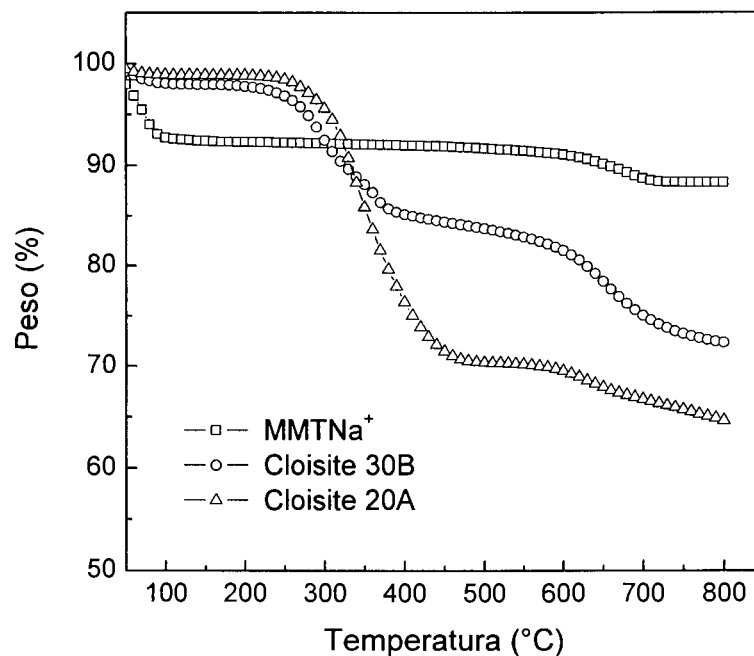
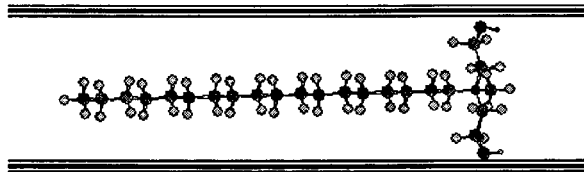


Figura 4.10. Termogramas por TGA de: (□) MMTNa, (○) C30B y (Δ) C20A.

Sobre la base de los resultados anteriores, se proponen entonces efectos competitivos de interacciones polares. La organoarcilla C30B tiene grupos polares ligados al nitrógeno en

el modificador orgánico, su composición química es metil, tallow, bis-2-hidroxiethyl amonio. Estas características polares pueden tener influencia sobre la interacción con la superficie de las nanoplacas durante el mezclado en fundido. Entonces, pueden estar ocurriendo dos fenómenos en competencia: (1) Las nanoplacas colapsan como efecto de las interacciones *modificador-arcilla* y (2) las nanoplacas se abren como consecuencia de la intercalación de las cadenas de polímero dentro de las galerías de la arcilla, esto último causado por las interacciones *polímero-arcilla*. La Figura 4.11 muestra esquemáticamente como podrían suceder estos dos fenómenos.

(1)



(2)

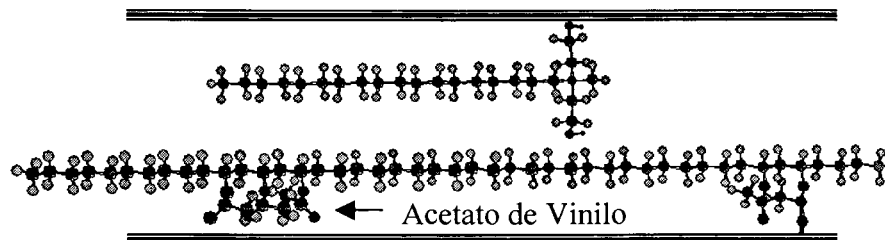


Figura 4.11. Esquema representativo de los fenómenos de interacción posibles en el híbrido EVA/C30B: (1) Interacción *modificador-arcilla*, (2) Interacción *EVA-arcilla*.

Para confirmar esta proposición, en la Figura 4.12 se muestra un modelo molecular basado en el confinamiento del modificador orgánico metil, tallow, bis-2-hidroxiethyl amonio entre dos nanoplacas de montmorillonita. Se ha reportado la simulación molecular del confinamiento de polímeros tales como poliestireno¹⁰⁶ y nylon 6¹⁰⁷ dentro de nanoplacas de silicatos con la intención de predecir la estructura de las cadenas confinadas y sus energías de enlace. En este trabajo se diseñó el modelo molecular con el fin de predecir la distancia mínima de separación de dos nanoplacas de montmorillonita en función de las repulsiones y atracciones electrostáticas ocurridas durante su

reacomodo estructural hasta la geometría en equilibrio. El espaciamento d_{001} para la organoarcilla comercial C30B determinada por WAXD fue de 18.43 Å, mientras que, como se muestra en la Figura 4.12, la distancia repetitiva del espaciamento interplaca modelada cuando el modificador orgánico se encuentra dentro de la galería, y está paralelo a la superficie de las nanoplacas, es de 15.83 Å.

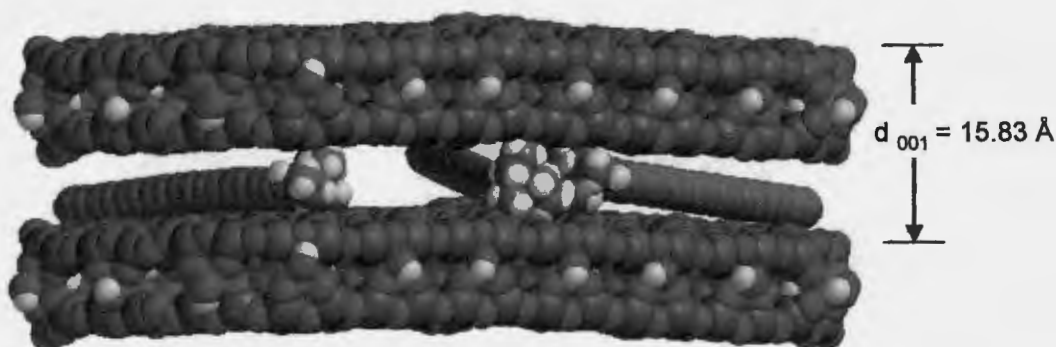


Figura 4.12. Modelo Molecular que predice el confinamiento del grupo orgánico MT2EtOH entre dos nanoplacas de montmorillonita.

El resultado anterior indica que el modificador orgánico ligado por el nitrógeno a las nanoplacas en la arcilla comercial cloisite 30B no está posicionado horizontalmente dentro de las galerías, sino que presenta un ángulo de inclinación debido probablemente al impedimento estérico causado por la concentración de las cadenas orgánicas. Por ejemplo, cloisite 20A y cloisite 15A de Southern Clay tienen el mismo modificador orgánico. Sin embargo, las distancias repetitivas de nanoplacas son de 24.2 Å y 31.5 Å respectivamente. Esto se debe a que presentan diferente concentración, 95 meq/100 clay para cloisite 20A y 125 meq/100 clay para cloisite 15A. Por lo tanto, el incremento en la concentración del modificador provoca que las moléculas orgánicas sufran diversos acomodos en el espacio impedido por las dos nanoplacas favoreciendo la apertura de la galería. Vaia y colaboradores¹⁰⁸ reportaron diversas conformaciones del modificador orgánico confinado en las galerías de la arcilla, dependiendo de la longitud de cadena y la densidad de empaquetamiento. El cambio en estos factores induce la formación de estructuras amorfas o estructuras similares a cristales líquidos.

Respecto de la cloisite 30B, en el curso del mezclado en fundido con el EVA y debido a los altos esfuerzos de corte, los grupos polares del modificante pueden tener contacto con la superficie de las nanoplacas y entonces, las moléculas orgánicas tienden a una posición horizontal paralela a la superficie de las nanoplacas, limitando la posibilidad de que ocurran interacciones de las cadenas del polímero con las placas de la arcilla. Por lo tanto, únicamente ocurren interacciones de tipo modificante orgánico-arcilla. La distancia repetitiva de las placas d_{001} obtenido por el modelo molecular de 15.83 Å está cercana al d_{001} determinado por difracción de rayos-X de 14.55 Å para el híbrido EVA/C30B.

De acuerdo a los resultados anteriores, se asume que la polaridad de los sustituyentes en el modificante orgánico de la arcilla C30B pueden afectar las interacciones entre el polímero y la arcilla cuando el copolímero de EVA contiene una baja concentración de acetato de vinilo (igual o menor al 18 % en peso); es decir, que la posibilidad de que el grupo polar acetato de vinilo en el EVA interaccione con la arcilla es menor que la posibilidad de que ocurran interacciones de los grupos polares del modificante orgánico con la arcilla, debido al tamaño de la cadena macromolecular y al espaciamiento entre los grupos acetatos. Adicionalmente, los esfuerzos de corte durante el mezclado en fundido provocan mayores contactos de las moléculas orgánicas del modificante en estado líquido con las nanoplacas causando el colapso de éstas y como consecuencia la formación de tactoides.

Como un resumen de los resultados de intercalación en las mezclas EVA/Arcilla, la Tabla 4.1 muestra la distancia entre las nanoplacas obtenida por difracción de rayos-X y el incremento de apertura alcanzado.

Tabla 4.1. Espaciamiento interplaca de las arcillas y los compuestos obtenidos.

| Arcillas | d_{001} (Å) | Híbrido | d_{001} (Å) | Incremento (Å) |
|--------------------|---------------|------------------------|---------------|----------------|
| MMTNa ⁺ | 11.77 | EVA/MMTNa ⁺ | 12.35 | 0.58 |
| C15A | 33.56 | EVA/C15A | 37.54 | 3.98 |
| C20A | 23.86 | EVA/C20A | 39.51 | 15.65 |
| C30B | 18.43 | EVA/C30B | 14.55 | -3.88 |

4.1.1.2. Efecto de la Concentración de la Arcilla

La concentración de la arcilla en un sistema nanocompuesto está delimitada por el efecto de saturación; es decir, la distribución total de las nanoplacas en la matriz polimérica ocurre a concentraciones menores al 10 %. En altas concentraciones, el sistema comienza a saturarse promoviendo el apilamiento de las nanoplacas hasta la formación de tactoides^{60,109}. La formación de tactoides en el sistema polimérico repercute en las propiedades del material, ya que disminuye el grado de interacción *polímero-arcilla* provocando la separación de la parte inorgánica (arcilla) de la orgánica (polímero). El apilamiento de las placas ocurre como efecto de las atracciones consigo mismas, específicamente atracciones de van der Waals⁶⁰. A bajas concentraciones, el efecto de interacción *polímero-arcilla* predomina sobre las interacciones *arcilla-arcilla* promoviendo la separación y exfoliación de las nanoplacas.

En el presente trabajo se obtuvieron nanocompuestos de EVA/C20A en un rango de concentraciones de 2 a 12 % en peso de arcilla. Se utilizó la arcilla cloisite 20A debido a que presentó la mayor separación del espacio interplaca (15.65 Å de incremento en la distancia entre las nanoplacas). La Figura 4.13 muestra los patrones de difracción del híbrido EVA/C20A bajo diferente contenido de arcilla. En el difractograma se observan pequeños desplazamientos hacia ángulos mayores en el pico de difracción correspondiente a la distancia repetitiva de las placas, en función del contenido de arcilla. El desplazamiento más notable sucede a la concentración del 12 % en peso.

La disminución de la intensidad en el pico d_{001} en función inversa de la concentración de arcilla se debe probablemente a la reducción de señal como efecto natural de la disminución de la concentración, lo cual no implicaría necesariamente una mejora en la intercalación.

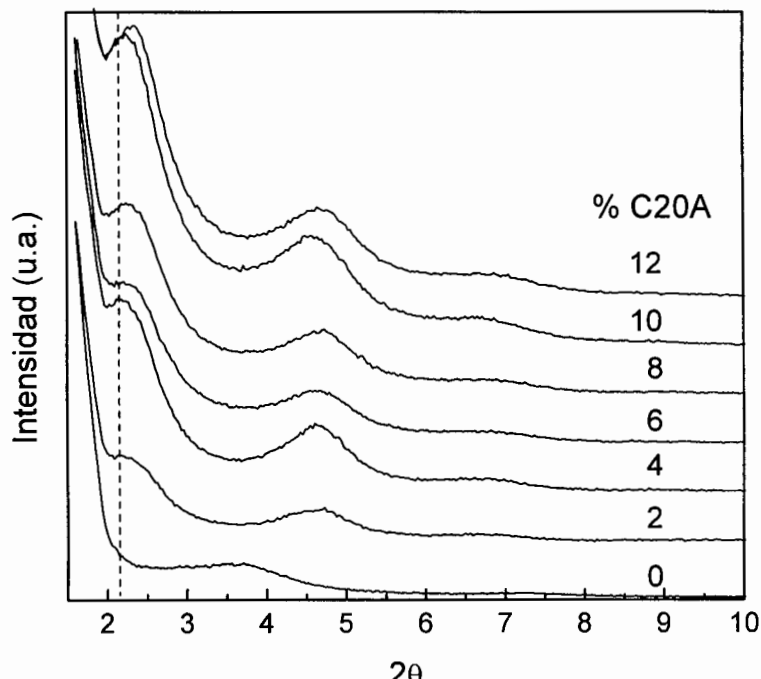


Figura 4.13. Patrones de difracción del híbrido EVA/C20A a concentraciones de 2 a 12 % en peso de arcilla, obtenidos bajo las mismas condiciones de prueba.

La Tabla 4.2 muestra los valores de d_{001} a las diferentes concentraciones de arcilla. El espaciamiento interplaca se incrementa en función de la disminución de arcilla. Hasta la concentración del 10 % en peso, el comportamiento es relativamente similar, por encima de esta concentración comienza una rápida disminución de la separación de las placas. Este resultado indica que concentraciones de arcilla mayores al 10 %, se promueve la sobresaturación en el sistema provocando la formación de tactoides.

Tabla 4.2. Espaciamiento interplaca y porcentaje de incremento del híbrido EVA/C20A bajo diferente concentración de arcilla.

| C20A (% en peso) | 0 | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 |
|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Espaciamiento d_{001} (Å) | 23.86 | 40.79 | 40.43 | 39.93 | 39.51 | 39.46 | 37.85 |
| Incremento (%) | - | 70.95 | 69.45 | 67.35 | 65.59 | 65.38 | 58.63 |

La Figura 4.14 muestra las micrografías por TEM del híbrido a las concentraciones de 2 y 10 % en peso de arcilla. En el híbrido con el 2 % de arcilla (Figura 4.14a) se observa la formación de nanoplacas intercaladas y exfoliadas similares a las obtenidas con el 8 % en peso (ver Figura 4.7). Al 10 % en peso de arcilla (Figura 4.14b), se observa la formación de estructuras intercaladas y tactoides. Esto indica que las nanoplacas tienden a apilarse provocando una disminución en la apertura interplaca, debido a que el espacio libre en el sistema se reduce y entonces las interacciones *arcilla-arcilla* comienzan a predominar debido a la cercanía de las nanoplacas. Por lo tanto, el espaciamiento d_{001} del híbrido es cada vez menor y ocurre la formación de apilamientos cortos de nanoplacas; es decir, que la proximidad de las placas genera atracciones entre las mismas placas, específicamente interacciones tipo Van der Waals⁶⁰.

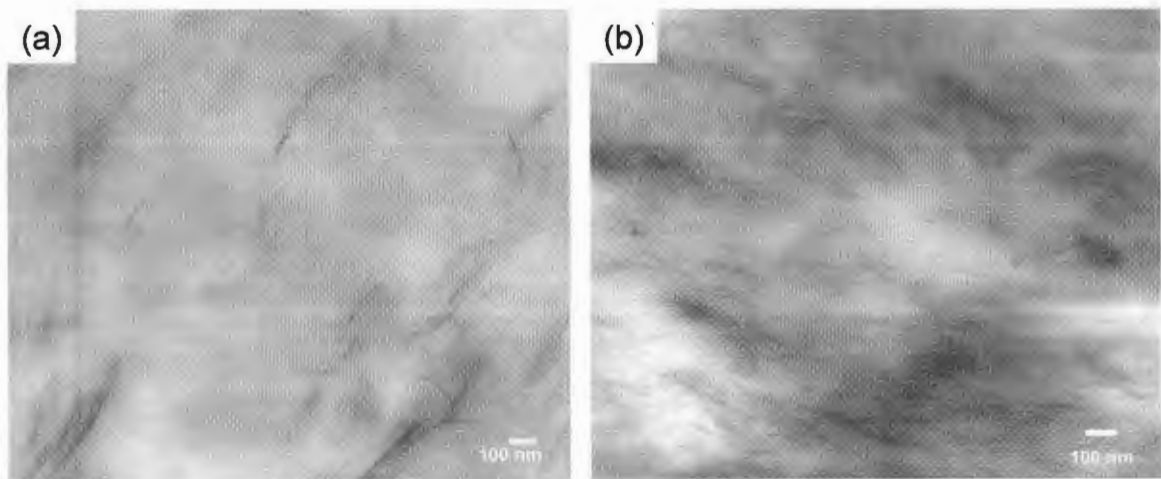


Figura 4.14. Micrografías por TEM del híbrido EVA/C20A con concentraciones de arcilla de: (a) 2 % en peso y (b) 10 % en peso.

A altas concentraciones de arcilla y debido a las interacciones entre si, las nanoplacas regresan a su estado inicial; esto es, no permiten la intercalación de las cadenas macromoleculares dentro de las galerías y por lo tanto la distancia interplaca es igual a aquella donde la arcilla se encontraba solamente con el modificante orgánico, entonces ocurre la separación *polímero-arcilla*, ahora la arcilla comienza a funcionar como un relleno convencional y la consecuencia es la disminución de algunas de sus propiedades.

4.1.2. Nanocompuesto Ternario PP-EP/EVA/Nanoarcilla

Una vez evaluados los híbridos de EVA/Arcilla y sabiendo que a bajos contenidos de arcilla es posible obtener estructuras intercaladas-exfoliadas. Los productos resultantes fueron mezclados con PP-EP en un segundo ciclo de extrusión con el fin de obtener los nanocompuestos ternarios. Aun cuando cloisite 15A y 30B no mostraron una mayor intercalación que C20A, fueron estudiados para determinar si el comportamiento de intercalación se modifica en presencia de PP-EP y bajo el segundo ciclo de mezclado.

4.1.2.1. Sistema Ternario en Función del Tipo de Arcilla

La Figura 4.15 muestra los patrones de difracción comparativos del híbrido EVA/Arcilla y del sistema PP-EP/(EVA/Arcilla), con las tres diferentes arcillas. Se observa que en ninguno de los tres sistemas existen cambios importantes en la señal de reflexión correspondiente a la distancia interplaca d_{001} en comparación con los híbridos EVA/Arcilla. Lo anterior corrobora el hecho de que las interacciones únicamente ocurren entre el copolímero de EVA y la arcilla, ya que el polipropileno no cuenta con grupos polares que permitan una interacción con las nanoplacas. En esta gráfica, la disminución de intensidad de los picos de difracción de los sistemas ternarios respecto de los híbridos, se debe principalmente a la disminución de la concentración de arcilla en todo el sistema. Esto es, los híbridos contienen 8 % en peso de arcilla, pero los sistemas ternarios son obtenidos bajo la relación 60/40 de PP-EP/EVA. Sabiendo con anterioridad que la concentración de arcilla está en relación al contenido de EVA, entonces, la concentración de arcilla en cualquiera de los sistemas ternarios es de 3.2 % en peso (ver Tabla 3.5). Por otro lado, como se observa en la Figura 4.15c, al adicionar PP-EP no se modificó el comportamiento de la arcilla C30B sobre estos sistemas (discutido anteriormente en la sección 4.1.1.1). Se comprueba también que el segundo ciclo de extrusión no influye en la morfología de los sistemas, aun cuando la temperatura de mezclado se incrementó de 130 °C a 190 °C.

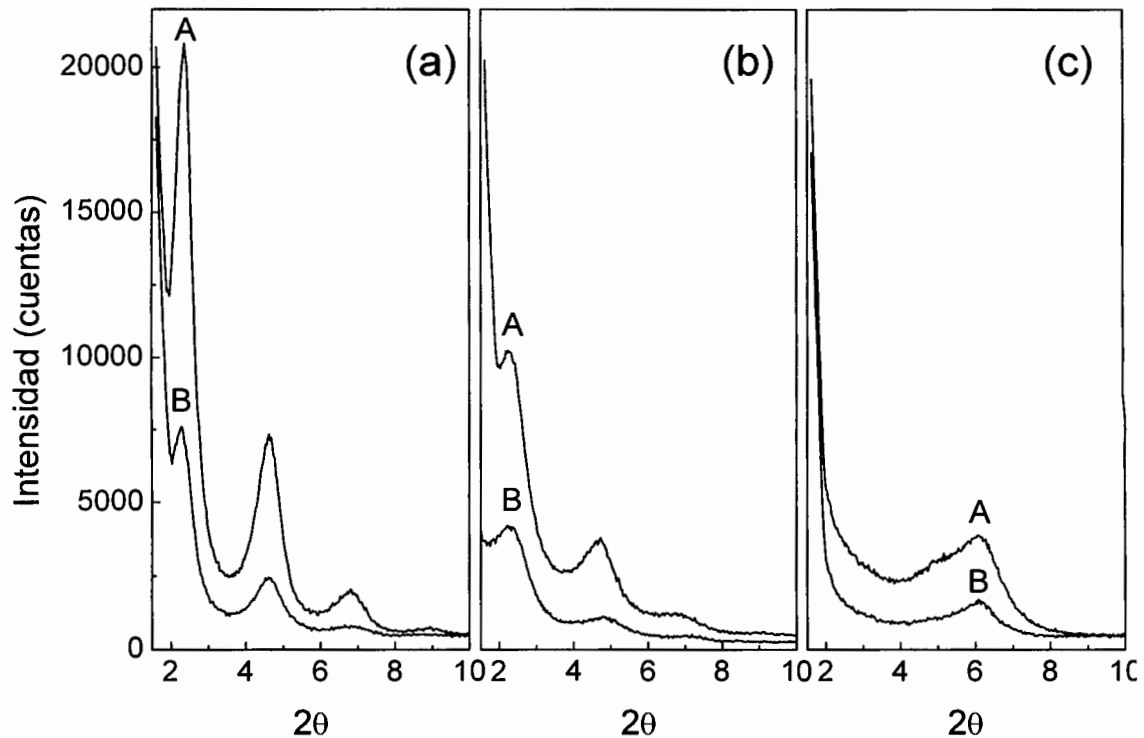


Figura 4.15. Patrones de difracción del sistema PP-EP/(EVA/nanoarcilla), donde A representa la mezcla EVA/nanoarcilla y B el sistema PP-EP/(EVA/nanoarcilla) con 40 % de EVA y las siguientes arcillas: (a) C15A, (b) C20A y (c) C30B.

4.1.2.2. Influencia de la Metodología de Mezclado

Para examinar los efectos de la secuencia de adición de los tres componentes sobre la morfología de los productos del sistema ternario, se prepararon los sistemas bajo dos secuencias de mezclado, secuencia S1 y secuencia S2 (ver sección 3.2, “método de alimentación”). La secuencia S1 corresponde a la mezcla inicial de EVA/arcilla en un primer ciclo de extrusión y en un segundo ciclo de extrusión mezclada con PP-EP, expresada como PP-EP/(EVA/Arcilla). La secuencia S2 indica la adición de los tres componentes al mismo tiempo al extrusor, expresada como PP-EP/EVA/Arcilla. Las arcillas utilizadas fueron cloisite 20A y cloisite 30B, esta última, para comprobar la estabilidad morfológica mostrada anteriormente. Los resultados hasta ahora discutidos corresponden a la secuencia S1 de mezclado.

La Figura 4.16 muestra los patrones de difracción de los compuestos obtenidos mediante las secuencias S1 y S2 en los sistemas ternarios con cloisite 20A (Figura 4.16a) y con cloisite 30B (Figura 4.16b). Los resultados no muestran desplazamiento de la señal de reflexión d_{001} en función de la secuencia de adición de los componentes al utilizar cualquiera de las dos arcillas, especialmente con cloisite 30B. Sin embargo, es notorio una diferencia en intensidad cuando se utiliza cloisite 20A (Figura 4.16a). La disminución de intensidad de las señales es indicativa de formación de estructuras intercaladas más desordenadas con tendencia a la exfoliación⁴⁰. Entonces, la secuencia S1 favorece la intercalación-exfoliación debido a que la arcilla permanece interaccionando con el EVA durante el mezclado en fundido sin ser obstruida por las cadenas de PP-EP. Por lo tanto, la morfología es dependiente principalmente de las interacciones EVA-arcilla, dado que la fluidez del EVA ocurrida a menor temperatura favorece los contactos con la arcilla. Por consiguiente, cualquier secuencia es válida para intercalar las cadenas poliméricas de EVA dentro de las galerías de la arcilla C20A. Sin embargo, por la capacidad de exfoliar es preferible utilizar la secuencia de mezclado S1.

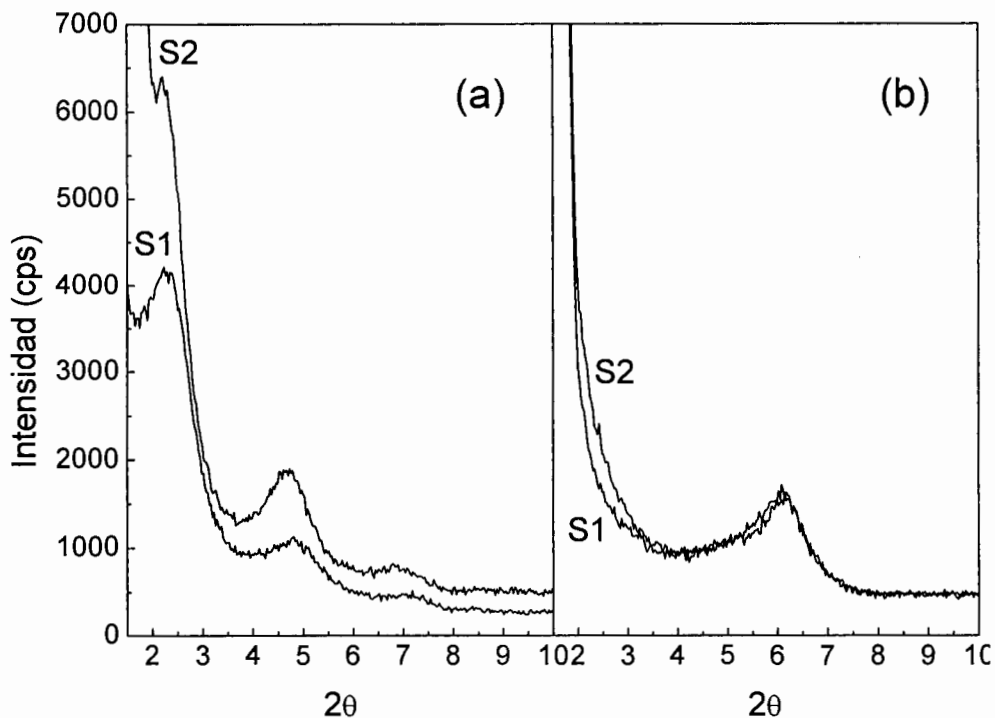


Figura 4.16. Patrones de difracción del sistema ternario comparando las dos secuencias de mezclado S1 y S2: (a) con C20A y (b) con C30B.

4.1.2.3. Formación de Fases en PP-EP/(EVA/C20A)

El inmediato rechazo de dos polímeros inmiscibles inducido por la tensión interfacial durante el mezclado en fundido provoca la formación de dos fases, debido a que las atracciones químicas de cada polímero son mayores consigo mismo que con el otro polímero. Como consecuencia de la inmiscibilidad del copolímero de EVA con el copolímero heterofásico de PP-EP, en el curso del mezclado en fundido ocurre la formación de las dos fases, independientemente de la arcilla; la fase continua, o matriz de PP-EP, y la fase dispersa correspondiente al EVA. Esta última fase puede existir en forma de partículas esféricas o alargadas dependiendo de la relación de los dos polímeros. Para visualizar claramente la homogeneidad de la fase dispersa en la matriz fue necesario extraer mediante un disolvente a la misma. Los huecos provocados por la extracción pueden ser observados claramente en el microscopio electrónico de barrido (SEM). Mediante esta técnica de extracción^{22,23,84}, se evaluaron entonces las características morfológicas a nivel micrométrico tanto de la mezcla PP-EP/EVA como de los nanocompuestos de PP-EP/(EVA/C20A) utilizando diferentes contenidos de EVA y en el caso de los nanocompuestos, diferentes contenidos de arcilla. Por medio de esta técnica de caracterización no es posible visualizar la exfoliación de la arcilla en el sistema, debido a que el análisis es superficial. Sin embargo, se puede identificar la distribución y tamaño de partículas o de fases en sistemas no miscibles⁹⁸.

La Figura 4.17b, c y d muestra la morfología del nanocompuesto de PP-EP/(EVA/C20A) con 0.8, 1.2 y 1.6 % en peso de arcilla respectivamente comparada con la mezcla de PP-EP/EVA (Figure 4.17a). Ambos sistemas con 20 % en peso de EVA. Los huecos causados por la extracción de EVA con tolueno son observados claramente, tal como se esperaba. La morfología consiste de partículas con un diámetro promedio de 0.30 a 0.45 μm dispersadas homogéneamente sobre la matriz de PP-EP. No se observan cambios morfológicos como efecto de la organoarcilla. Mehta y colaboradores⁹⁷ reportaron que el diámetro de partícula de hule etileno-propileno (EPR) disminuyó como consecuencia de la adicción de C20A en nanocompuestos de PP. Los autores mencionan que el modificador orgánico puede actuar como un agente interfacial, reduciendo la tensión

interfacial entre la matriz y la fase dispersa con una simultanea reducción en el tamaño de partícula. En el presente trabajo, no se observó el efecto de la organoarcilla sobre el tamaño de las fases, debido a que los cambios en el diámetro de partícula están dentro del promedio estadístico, además, se tienen bajos contenidos de arcilla en el sistema ternario. Se deduce entonces que, si en una mezcla la organoarcilla actúa como un agente interfacial, los resultados deben ser interpretados como un incremento de la compatibilidad en el sistema. En el presente caso, la compatibilidad fue interpretada sobre la base de los cambios morfológicos causados por el efecto de coalescencia de partículas ocurrido a mayores concentraciones de EVA observado en la Figura 4.18 y deducido en estudios anteriores²⁶⁻²⁸.

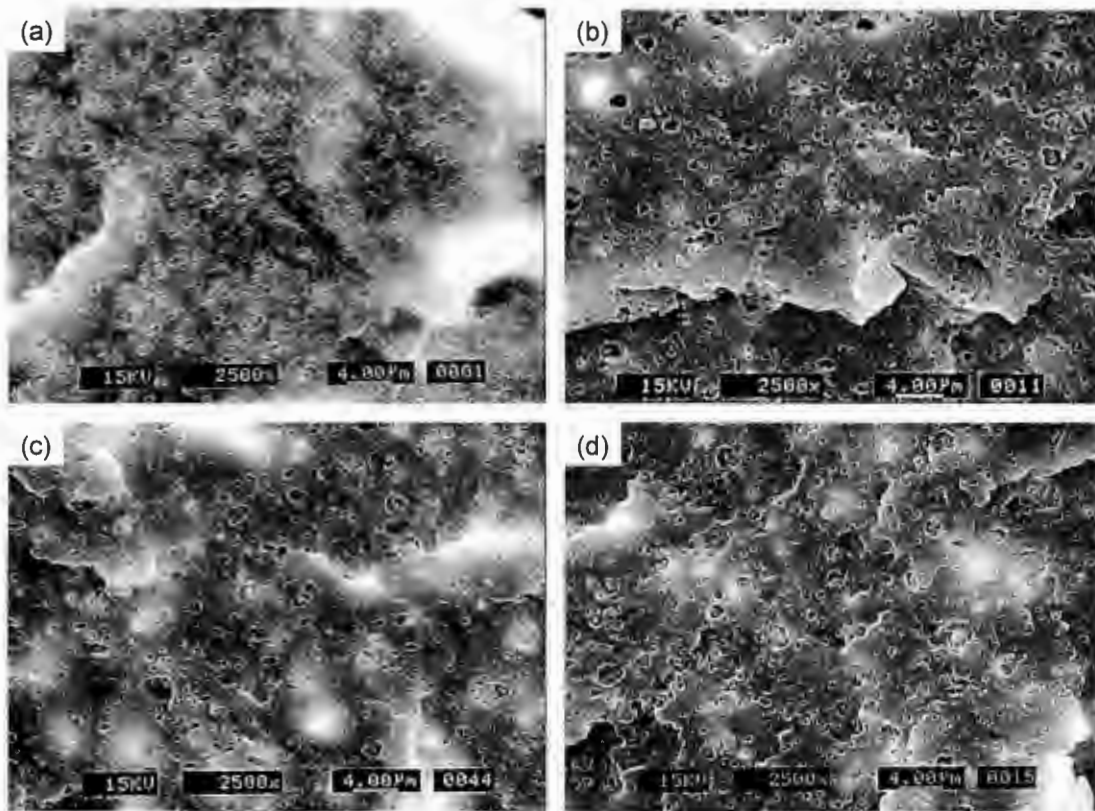


Figura 4.17. Micrografías por SEM de: (a) mezcla PP-EP/EVA, (b), (c) y (d) nanocompuesto PP-EP/(EVA/C20A) con 0.8, 1.2 y 1.6 % de arcilla respectivamente. Los sistemas contienen 20 % en peso de EVA.

Como se muestra en la Figura 4.18, un proceso de coalescencia de partículas ocurre al 40 % en peso de EVA tanto en la mezcla PP-EP/EVA (Figura 4.18a) como en los nanocompuestos (Figura 4.18b, c y d). En otras palabras, la morfología de la fase dispersa cambia de partículas esféricas a dominios elongados con una longitud mayor de $1.5 \mu\text{m}$. El comportamiento de coalescencia ha sido reportada como una morfología conveniente de compatibilidad entre dos polímeros inmiscibles^{23,27}. Thomas y colaboradores²³ reportaron este fenómeno como una fase co-continua o semi-continua dentro de una matriz continua de polipropileno, formada por enlaces interfaciales, promovidos por entrecruzamiento dinámico. En trabajos anteriores^{27,28} se demostró por el desplazamiento de las temperaturas de transición vítrea (T_g 's) de ambos copolímeros y por el incremento en las propiedades mecánicas, que la morfología de los dominios elongados promueve la compatibilidad en el sistema. Adicionalmente, se reportó que estas propiedades permanecieron aun cuando la mezcla sufre un proceso de multi-extrusión¹¹⁰.

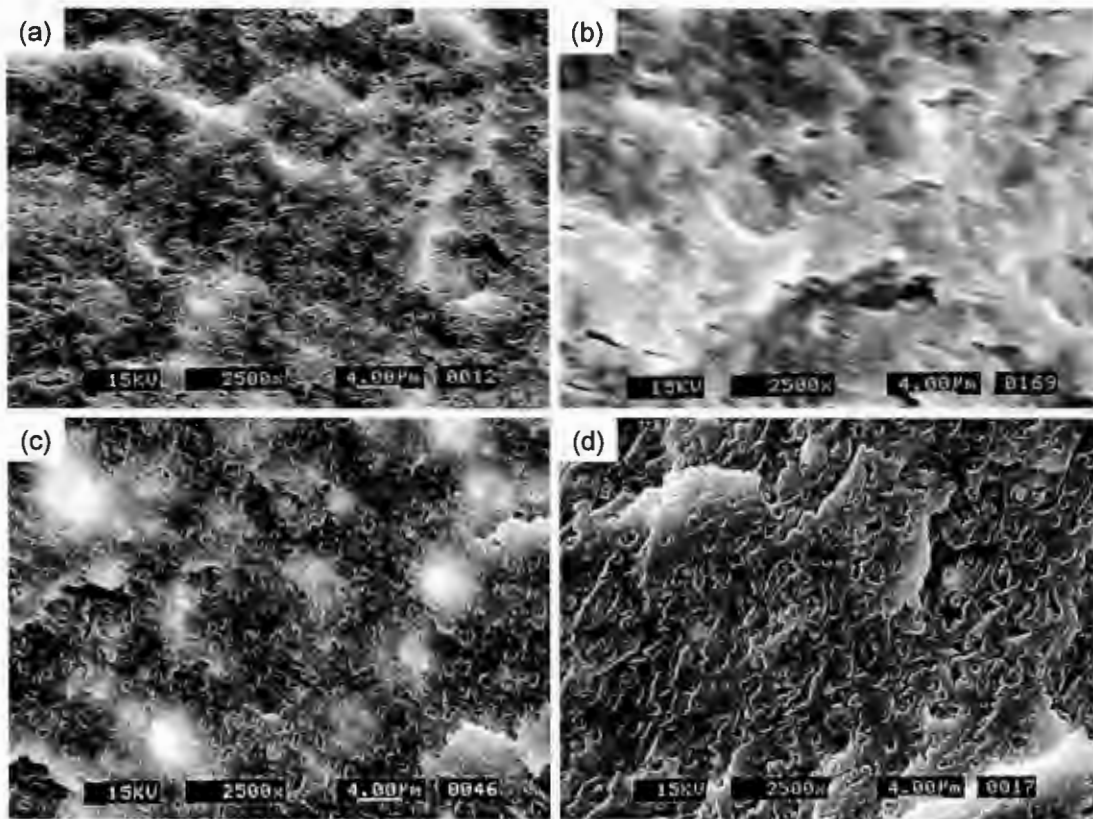


Figura 4.18. Micrografías por SEM con 40 % de EVA de: (a) PP-EP/EVA, (b), (c) y (d) nanocompuesto PP-EP/(EVA/C20A) con 1.6, 2.4, 3.2 % de arcilla respectivamente.

Como se observó anteriormente, si la concentración de la fase dispersa se incrementa, entonces las partículas comienzan a coalescer. Este comportamiento de coalescencia puede explicarse de acuerdo a dos fenómenos: (1) efecto de las interacciones naturales entre si de las partículas como una consecuencia de la disminución de la distancia inter-partícula y (2) efecto de la disminución de la tensión interfacial debido a las interacciones moleculares entre los grupos etilénicos presentes en ambos copolímeros. Este último efecto provoca la formación de un sistema casi-continuo y consecuentemente puede incrementar la compatibilidad en el sistema mezclado²⁷. La Figura 4.19 esquematiza los dos fenómenos mencionados.

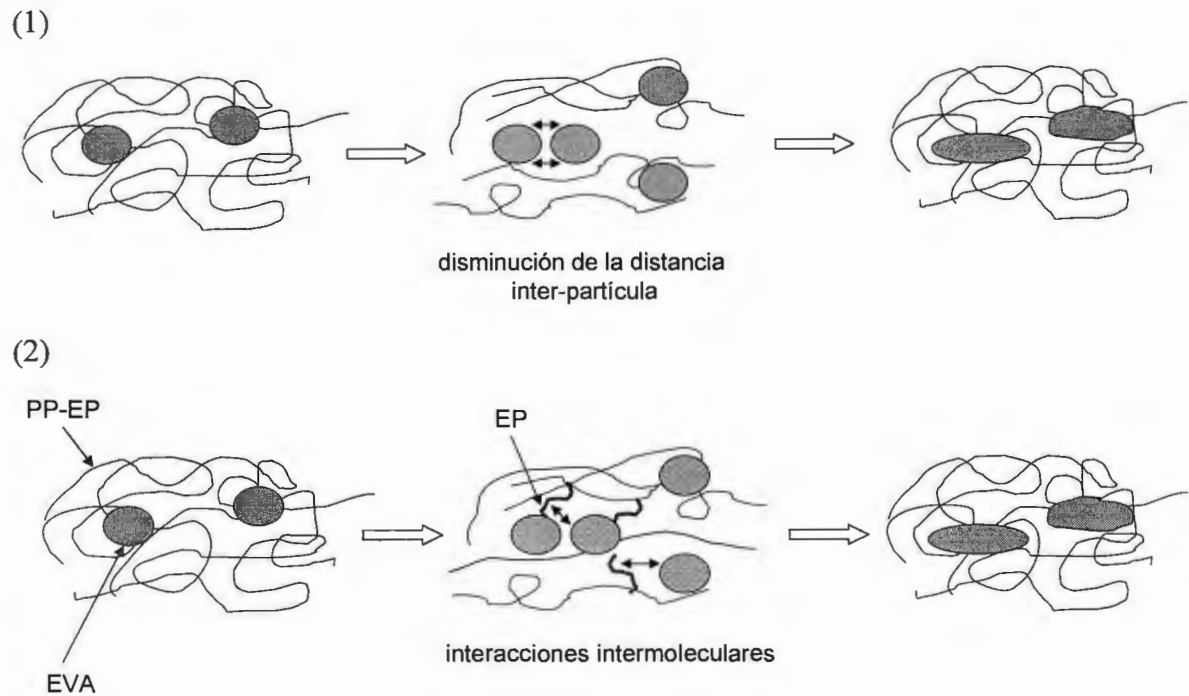


Figura 4.19. Esquema representativo de los fenómenos de formación de coalescencia. (a) efecto de las interacciones naturales debido a la disminución de la distancia inter-partícula, (b) efecto de la disminución de la tensión interfacial debido a las interacciones intermoleculares.

Los mecanismos de compatibilidad entre EVA y copolímeros heterofásicos complejos iPP-EPx estudiados en función del contenido de EP fueron reportados anteriormente²⁸, y

se demostró que los cambios morfológicos de los dominios esféricos de EVA a huecos interconectados mejoran la compatibilidad en sistemas PP-EP/EVA.

Cuando la concentración de EVA se incrementa a 60 y 70 % en peso, como es mostrado en la Figura 4.20, la coalescencia de partículas es más evidente y en el sistema comienza a ocurrir un nuevo cambio de fases. En este punto, la fase de EVA tiende a ser la fase continua y el PP-EP es entonces ahora la fase dispersa. En la mezcla con 70 % de EVA, como se muestra en la Figura 4.20b, los huecos son muy grandes. De hecho, debe de ocurrir un re-acomodamiento de la fase de PP-EP debido a la extracción de un mayor contenido de EVA. El efecto de la organoarcilla sobre la morfología a nivel microscópico en todo el rango de concentraciones de EVA es inapreciable. Sin embargo, se observó que la organoarcilla C20A no impide que ocurra el fenómeno de coalescencia en las concentraciones de arcilla estudiadas (ver Figura 4.18d). En la Figura 4.20 únicamente se muestra a la mezcla de PP-EP/EVA con 60 y 70 % en peso de EVA respectivamente.

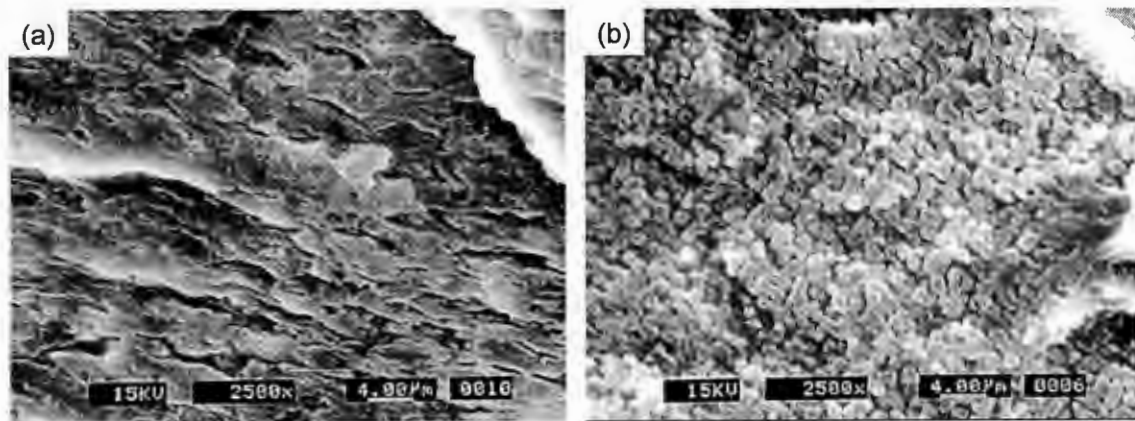


Figura 4.20. Micrografías por SEM de la mezcla PP-EP/EVA con: (a) 60 y (b) 70 % en peso de EVA.

4.1.2.4. Nanoestructuración y Localización de la Arcilla en PP-EP/(EVA/C20A)

La Figura 4.21 muestra los patrones de difracción del nanocompuesto PP-EP/(EVA/C20A) con 40 % de EVA a las concentraciones de arcilla de 1.6, 2.4 y 3.2 %

en peso. El desplazamiento del pico de reflexión d_{001} , correspondiente al espaciamento interplaca, no difiere considerablemente como función de la concentración. Sin embargo, la intensidad del pico al 8 % en peso de arcilla es mayor en proporción que al 4 y 6 %, lo cual podría indicar una disminución en el grado de intercalación al 8 % de arcilla. Esto concuerda con lo discutido en la sección 4.1.1.2 respecto de la saturación de la arcilla. Los resultados se ajustan dentro de los valores de desplazamiento correspondientes a los híbridos de EVA/arcilla, lo cual indica que la arcilla permanece interaccionando con las partículas de EVA y que ambos componente se encuentran dispersos en la matriz del copolímero heterofásico de PP-EP. En este sistema se esperaría que la arcilla permanezca interaccionando con la fase dispersa EVA, debido a la ausencia de interacciones polares entre la arcilla y las cadenas del polipropileno.

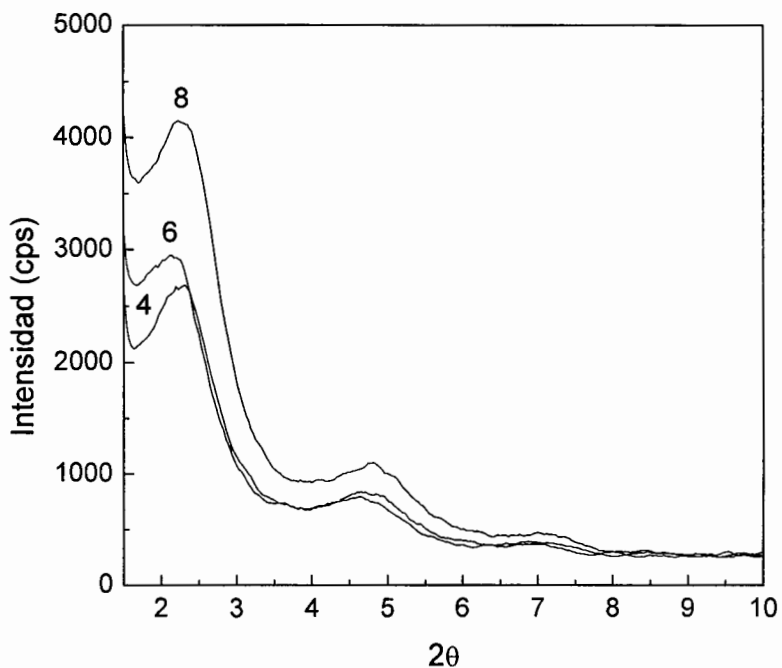


Figura 4.21. Patrones de difracción del nanocompuesto PP-EP/(EVA/C20A) con 40 % en peso de EVA y 1.6, 2.4 y 3.2 % en peso de arcilla.

Cuando se modifica el contenido de EVA en el nanocompuesto ternario, la concentración de arcilla también cambia. Sin embargo, el contenido de arcilla fijado en EVA puede permanecer invariable. La Figura 4.22 muestra los patrones de difracción del nanocompuesto PP-EP/(EVA/C20A) en el rango de concentraciones de EVA de 10, 20,

40, 60 y 70 % en peso. El contenido de arcilla corresponde a 4, 6 y 8 % en relación a la concentración de EVA. Los resultados indican que no existen variaciones considerables en el pico de reflexión correspondiente a la distancia interplaca.

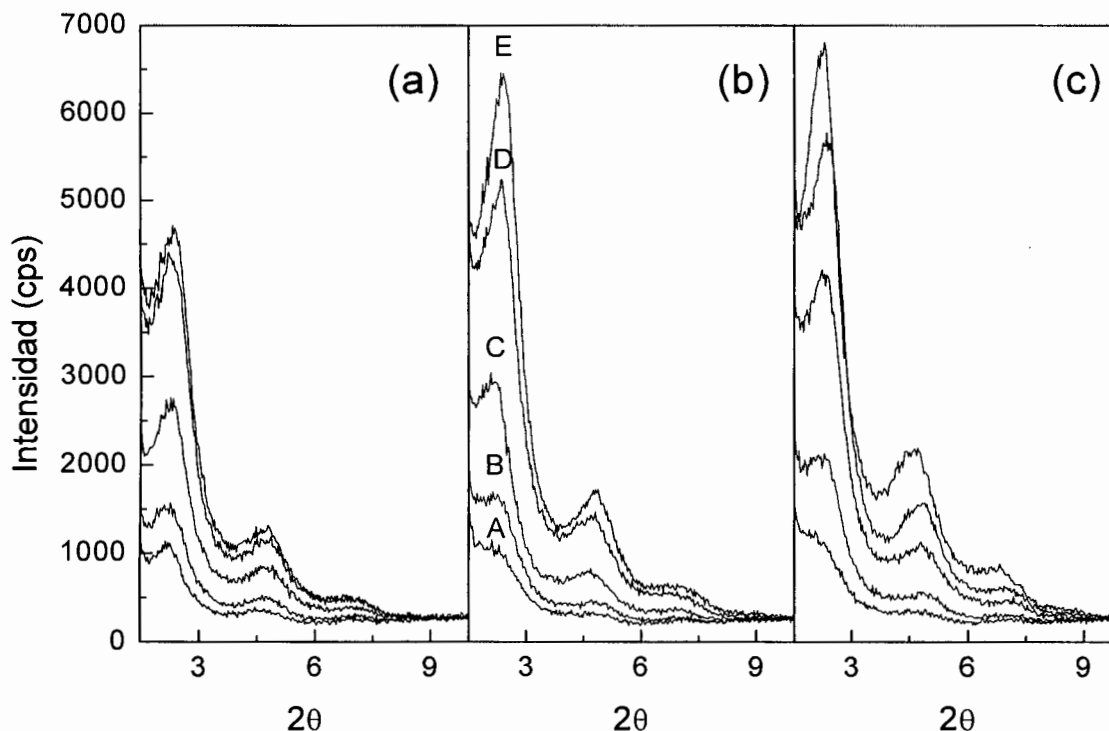


Figura 4.22. Patrones de difracción del nanocompuesto PP-EP/(EVA/C20A) con A = 10, B = 20, C = 40, D = 60 y E = 70 % en peso de EVA para las tres gráficas: (a) 4, (b) 6 y (c) 8 % de arcilla en EVA.

Mediante TEM se determinó la ubicación de la arcilla en el sistema y la Figura 4.23 muestra la micrografía del nanocompuesto PP-EP/(EVA/C20A) con 40 % en peso de EVA y 2.4 % en peso de arcilla junto con una magnificación en zonas específicas en donde se observan nanoarcillas intercaladas. Las placas de la arcilla permanecen dentro de los dominios de EVA como consecuencia de la afinidad polar *acetato de vinilo-arcilla*. Por su lado, el PP-EP no presenta características polares que le permitan interactuar con la superficie de las nanoplacas. Por lo tanto, el grado de dispersión de la arcilla depende de la polaridad del EVA y de las características del modificante orgánico, de acuerdo a lo discutido en la sección 4.1.1.1. Por otro lado, la forma estructural de los

dominios de EVA (coalescencia de partículas) está de acuerdo con lo observado por microscopía electrónica de barrido.

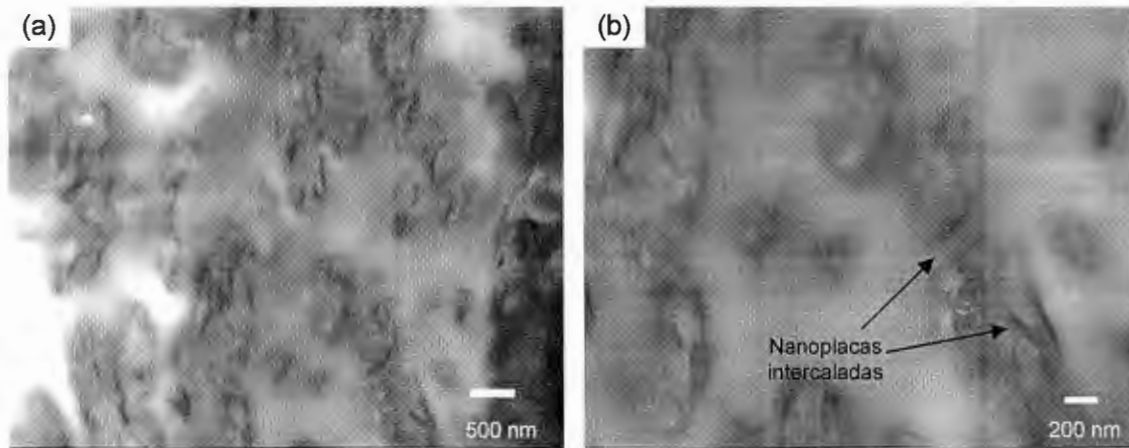


Figura 4.23. (a) Micrografía de PP-EP/(EVA/C20A) con 40 % en peso de EVA y 2.4 % en peso de arcilla, (b) magnificación.

Para comprobar la localización de la arcilla en el sistema, independientemente de la observación de la morfología por TEM, se obtuvieron los patrones de difracción de las muestras extraídas con tolueno y los resultados se muestran en la Figura 4.24. Es evidente que el pico de reflexión correspondiente al espaciamiento interplaca d_{001} obtenido en $2\theta = 2.2^\circ$ no aparece a ninguna concentración de EVA. Esto indica que la arcilla presente en el sistema ternario se extrajo junto con la fase de EVA, lo cual comprueba que la nanoestructuración ocurre en los dominios de EVA y no en la matriz de PP-EP.

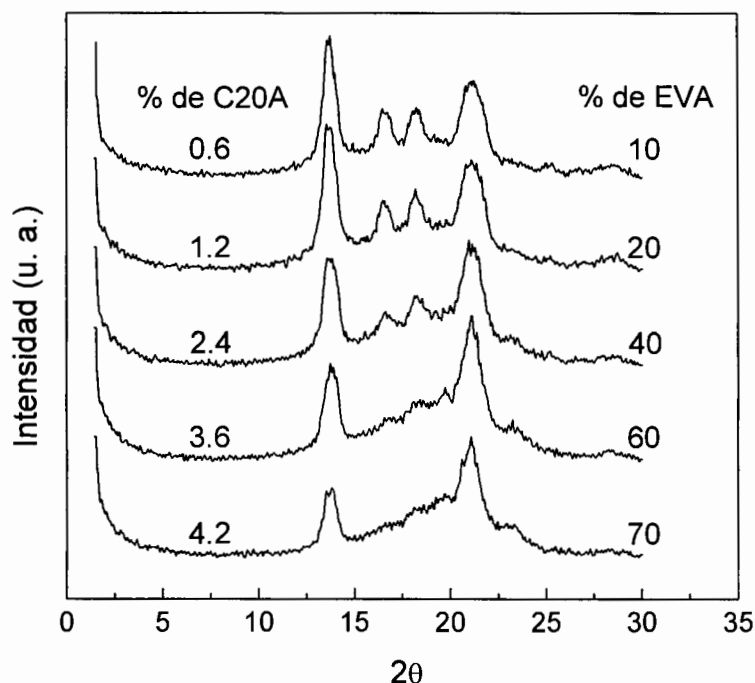


Figura 4.24. Patrones de difracción de las muestras ternarias extraídas con tolueno. Los contenidos de EVA y de arcilla están indicados.

La Figura 4.25 muestra las micrografías del nanocompuesto PP-EP/(EVA/C20A) con el mínimo y el máximo en concentración de EVA y con 0.6 y 4.2 % en peso de arcilla respectivamente. En la Figura 4.25a, en donde el contenido de EVA es del 10 % en peso, se observa la formación de partículas con nanoplacas incluidas. Aun cuando el contenido de arcilla es muy bajo, durante el mezclado en fundido ocurren interacciones *acetato de vinilo-arcilla*, de tal manera que al inicio de la formación de las partículas de EVA, las nanoplacas permanecen dentro de los dominios de EVA sin que sean afectadas por la matriz de PP-EP. Cuando se incrementa la concentración de EVA al 70 % en peso (Figura 4.25b) y por consecuencia el contenido de arcilla, la formación de un sistema casi-continuo de la fase de EVA les permite a las nanoplacas una mayor libertad de dispersión.

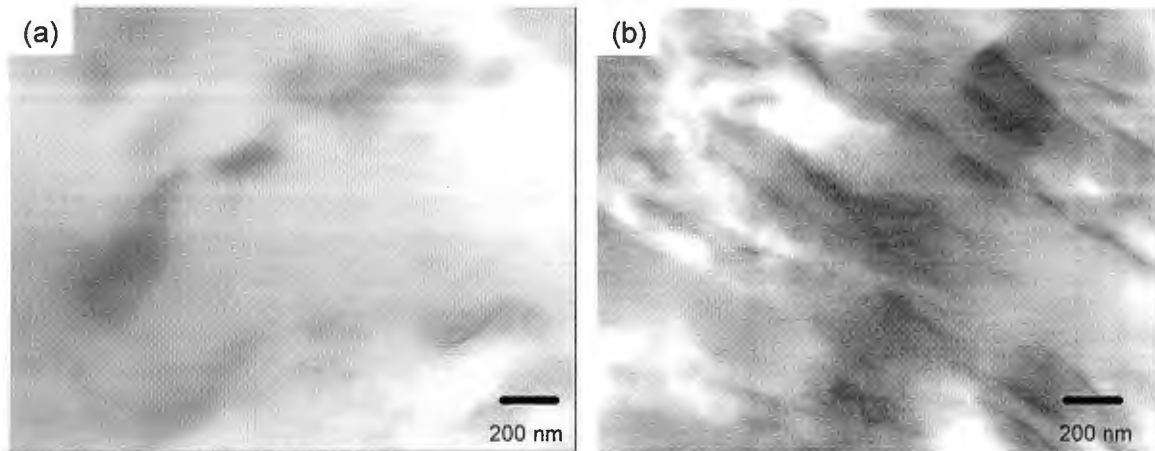


Figura 4.25. Micrografías de PP-EP/(EVA/C20A) con: (a) 10 y (b) 70 % en peso de EVA y 0.6 y 4.2 % en peso de C20A respectivamente.

En resumen, la arcilla se localiza en los dominios de EVA como consecuencia de las interacciones polares del acetato de vinilo con la superficie de las nanoplacas. Sin embargo, no se puede descartar que debido a los esfuerzos mecánicos durante el proceso de mezclado, algunas cadenas de PP-EP se vean forzadas a entrar en las galerías de la arcilla o bien que la compatibilidad entre el EP del copolímero heterofásico de PP-EP y el etileno del EVA provoque que las cadenas de EVA que interactúan con EP y que a su vez están interaccionando con las placas induzcan la intercalación de alguna cadena polimérica de PP-EP. Este comportamiento puede estar ocurriendo en la interfase partícula-matriz.

4.2. Características Cristalinas

La nanoestructuración del sistema PP-EP/(EVA/C20A) ha sido evaluada principalmente por microscopía electrónica de transmisión y difracción de rayos-X. Mediante esta última técnica ha sido posible determinar la señal de reflexión que corresponde al espaciamiento de las láminas arcillosas, la cual se obtiene a bajos ángulos de medición, 2θ entre 1-10. Sin embargo, la presencia de nanoarcillas dispersas en una matriz polimérica también puede afectar las características cristalinas del polímero. Se han reportado diversos estudios sobre el efecto de la arcilla en los fenómenos de cristalización de polímeros. Por

ejemplo, la formación preferente de la forma cristalina γ en presencia de arcilla en nanocompuestos de nylon 6¹¹¹⁻¹¹⁴. Esta forma cristalina, γ , también ha sido obtenida en nanocompuestos de PP^{6,115}. Por otro lado, se ha comprobado que la adición de arcilla puede acelerar el proceso de cristalización del PP y disminuir el tamaño de las esferulitas debido a que las nanoplacas actúan como agentes nucleantes^{11,12,116-119}.

4.2.1. Formación de Estructuras Cristalinas

La Figura 4.26 muestra las señales de difracción características del PP-EP y del EVA. En el caso del copolímero heterofásico PP-EP se observan los picos correspondientes a la forma cristalina α en $2\theta = 14.12, 16.96, 18.57, 21.22, 21.89^\circ$ y la forma cristalina β en $2\theta = 16.11^\circ$. En contraste, el copolímero de EVA da un pico de reflexión simple a $2\theta = 21^\circ$ adjudicado a la fase cristalina del polietileno.

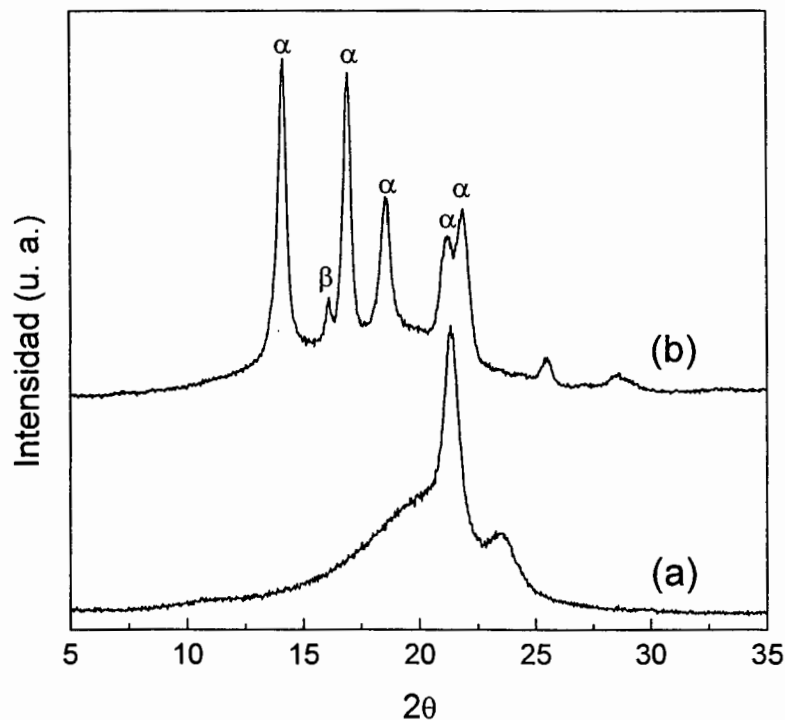


Figura 4.26. Patrones de difracción de: a) EVA y b) PP-EP.

Cuando los dos componentes poliméricos son mezclados (PP-EP/EVA) las señales estructurales cambian en función del contenido de EVA como se observa en la Figura 4.27. La señal en $2\theta = 16.1^\circ$, que corresponde a la forma estructural hexagonal β en el PP-EP, desaparece en el sistema mezclado. La ausencia de la forma- β en la mezcla es independientemente de la concentración de EVA e indica una morfología cristalina más estable. La intensidad de la fase cristalina α del PP-EP disminuye en función del contenido de EVA como una consecuencia del incremento de la zona amorfa al aumentar el contenido de EVA en la mezcla, excepto el pico de reflexión en $2\theta = 21.22^\circ$, el cual es ocupado por el pico correspondiente a la fase cristalina del polietileno en el EVA.

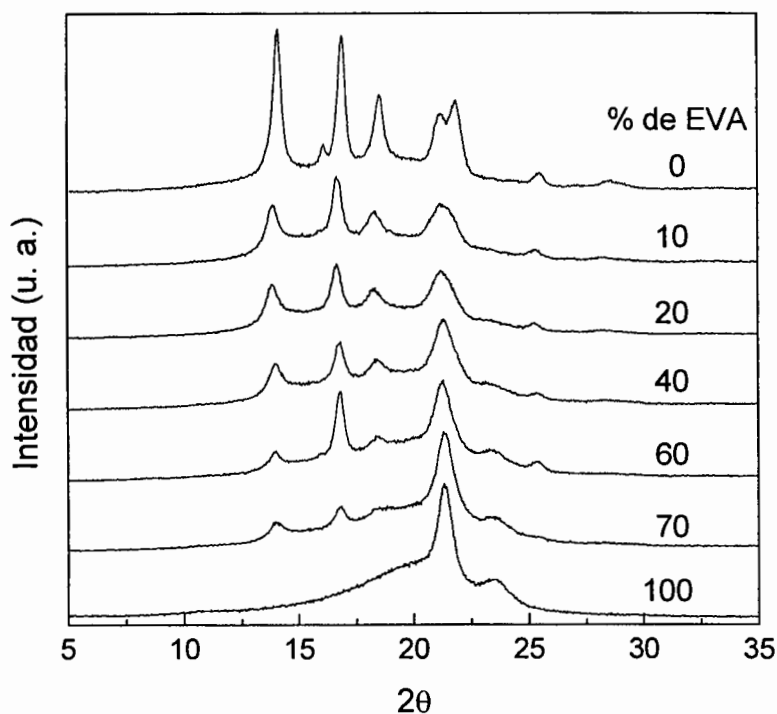


Figura 4.27. Patrones de difracción de la mezcla PP-EP/EVA a diferentes concentraciones de EVA.

En el caso del sistema ternario PP-EP/(EVA/C20A), el cual se muestra en la Figura 4.28, la estructura cristalina β reaparece nuevamente al adicionar la arcilla. Se ha reportado que el uso de reforzantes como la fibra de vidrio provoca la formación de esta estructura cristalina¹²⁰. Lo anterior indica que los rellenos como la arcilla afectan la morfología

cristalina del PP-EP. Es importante notar que la intensidad de la forma- β disminuye en función de la concentración de arcilla. Este comportamiento posiblemente se debe a una mayor dispersión de las nanoplacas a bajo contenido de arcilla, lo cual puede afectar en una mayor área la formación de estructuras cristalinas tipo- β . Nam y colaboradores⁶ reportaron la formación de la forma- γ en nanocompuestos de PP y mencionan que un mayor contenido de arcilla afecta las características esferulíticas, favoreciendo la formación de estructuras γ , dado que los apilamientos de arcilla se encuentran alrededor de las lamelas cristalinas. Sin embargo, Fornes y Paul¹¹¹ mencionan que únicamente a bajos contenidos de arcilla, las nanoplacas funcionan como agentes nucleantes dado que la distancia interplaca es mayor y por consecuencia ocurre una mayor dispersión causando una mayor cantidad de sitios de nucleación.

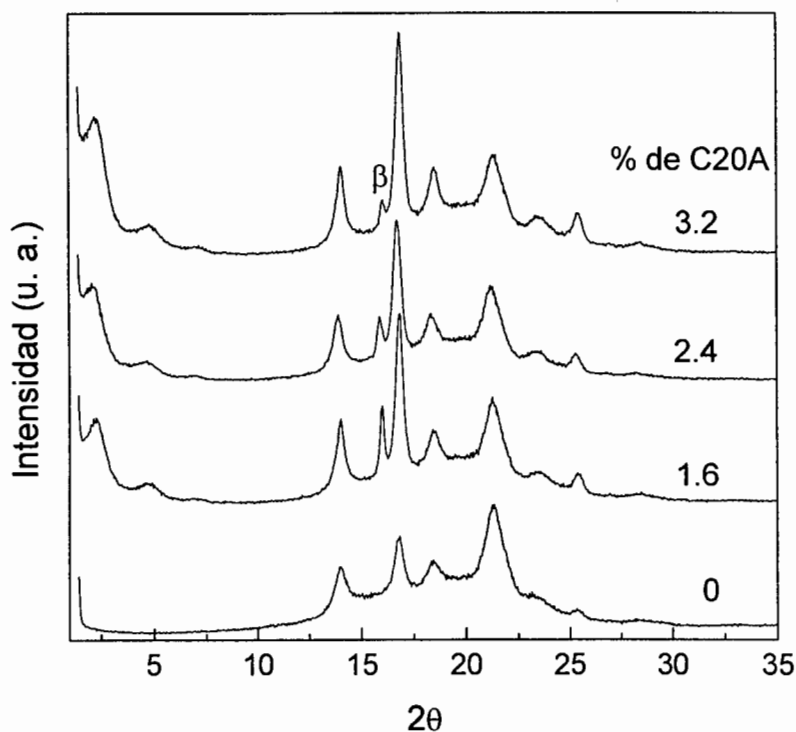


Figura 4.28. Patrones de difracción del nanocompuesto PP-EP/(EVA/C20A) con 40 % de EVA y diferente contenido de arcilla.

La formación de estructuras cristalinas menos estables, como efecto de la inclusión de arcilla en un polímero, ha sido reportada anteriormente, principalmente en

nanocompuestos de Nylon 6¹¹², donde, hábitos α y γ fueron formados durante la cristalización inmóvil. Sin embargo, únicamente la forma α fue vista en experimentos de corte del Nylon 6. En contraste, el híbrido cristalizó en la forma γ aun al aplicar el corte. En un trabajo posterior¹¹³, ocurrió la formación de estructuras cristalinas γ y α bajo tratamiento térmico en híbridos de Nylon 6, con dos importantes diferencias, los cristales generaron patrones de difracción asimétricos γ y, bajo algunas circunstancias, los cristales desarrollaron estructuras cristalinas atípicas truncadas.

La Figura 4.29 muestra el comportamiento de cristalización del nanocompuesto PP-EP/(EVA/C20A) bajo el barrido de concentraciones de EVA y como consecuencia el contenido de arcilla se incrementa. Se observa claramente que a bajos ángulos el pico de reflexión d_{001} que corresponde a la distancia interplaca se incrementa en función del contenido de arcilla. En contraste, la forma cristalina β disminuye en función del contenido de arcilla y de la concentración de EVA.

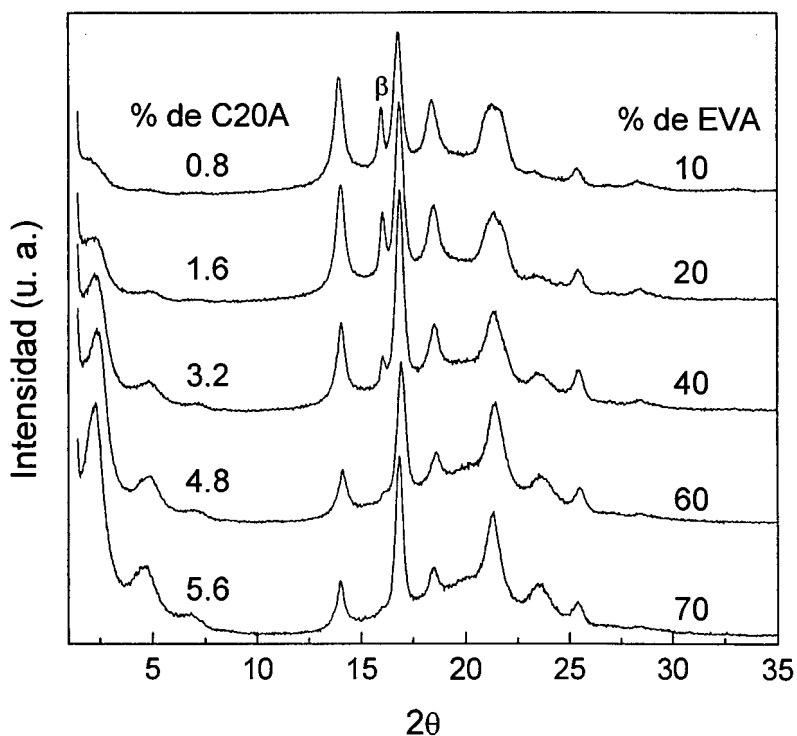


Figura 4.29. Patrones de difracción del nanocompuesto PP-EP/(EVA/C20A) a diferente concentración de EVA y como consecuencia diferente contenido de C20A.

Este resultado conlleva a plantear dos posibilidades, la primera; es la disminución natural de la forma- β al incrementar el contenido de copolímero de EVA debido a un menor contenido de fase cristalina; esto es de PP-EP y la segunda recae en la propuesta de que a mayor contenido de arcilla ocurre una menor dispersión de las nanoplacas, lo cual disminuye los posibles sitios de formación de estructuras cristalinas β .

4.2.2. Transiciones de Cristalización y de Fusión

La Figura 4.30 muestra los termogramas de las transiciones de cristalización y de fusión de los polímeros utilizados. La temperatura de fusión del EVA (Figura 4.30a) es baja (88.68 °C) comparada con la del PP-EP (164.41 °C), es por ello que los híbridos EVA/Arcilla se procesaron a 130 °C y el sistema ternario PP-EP/(EVA/Arcilla) a 190 °C.

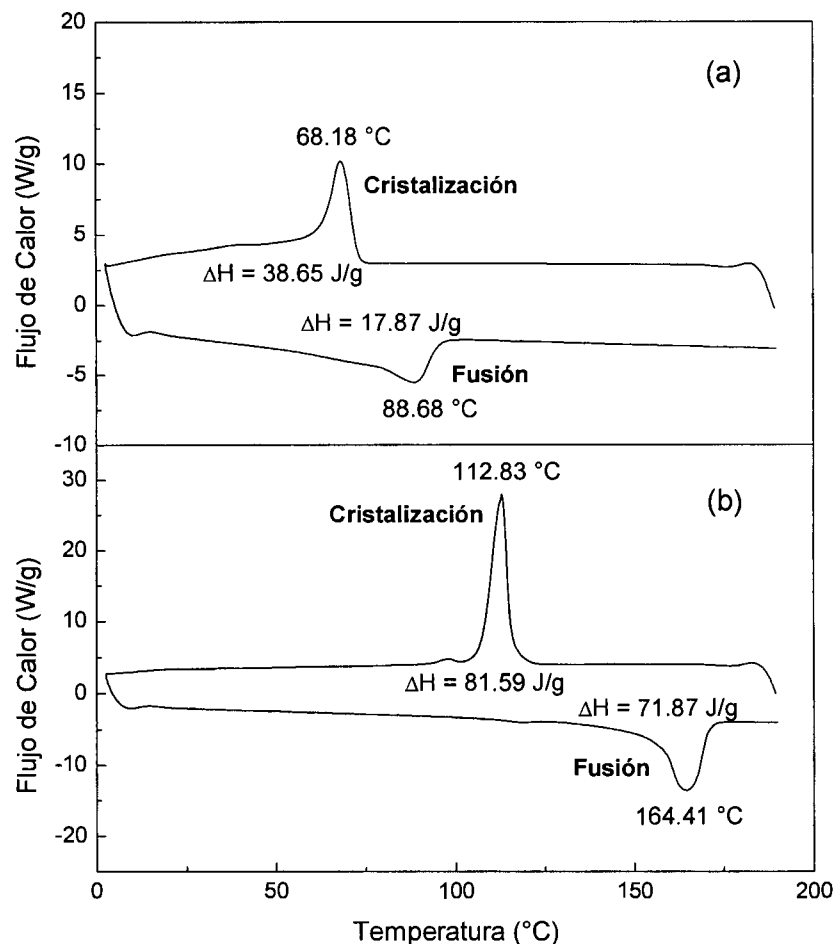


Figura 4.30. Termogramas por DSC de los copolímeros: (a) EVA y (b) PP-EP.

La Figura 4.31 muestra los termogramas de enfriamiento bajo cristalización no isotérmica de la mezcla PP-EP/EVA y del nanocompuesto PP-EP/(EVA/C20A) a diferente contenido de EVA y diferente contenido de arcilla para el caso del nanocompuesto. Se observan claramente los tres picos exotérmicos asociados al PP, EP y EVA de la cristalización no isotérmica (Figura 4.31b). Sin embargo, es importante de igual forma distinguir la ausencia de influencia de la nanoarcilla sobre las transiciones térmicas. Este comportamiento ha sido también reportado en híbridos de Nylon 6, en donde no se observaron efectos en sus propiedades térmicas a pesar de la interacción polímero-modificante¹¹³.

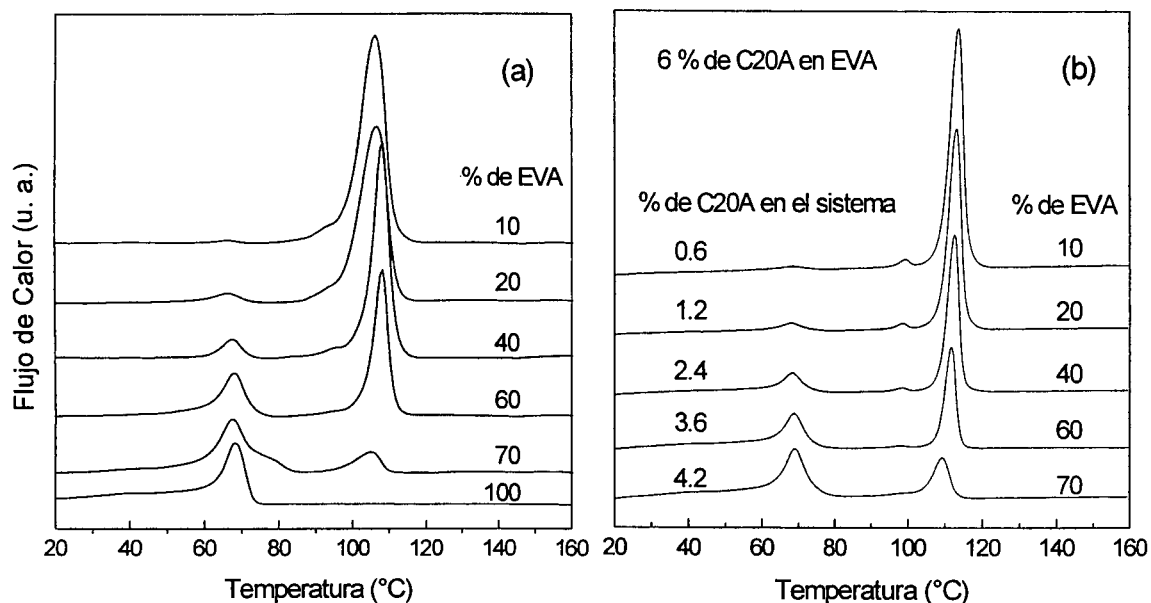


Figura 4.31. Termogramas por DSC de la cristalización no isotérmica de: (a) Mezcla PP-EP/EVA y (b) Nanocompuesto PP-EP/(EVA/C20A), el contenido de arcilla en EVA es de 6 % en peso pero en todo el sistema ternario es el indicado.

La Figura 4.32 muestra los termogramas del nanocompuesto PP-EP/(EVA/C20A) a 40 % en peso de EVA y diferente contenido de arcilla. De igual manera que en la grafica 4.31b no se observan cambios en las transiciones térmicas debido a la adición de la arcilla cloisite 20A. Estos resultados indican que aun cuando la arcilla influye en la formación de estructuras menos estables β , no afecta el comportamiento de fase de los polímeros.

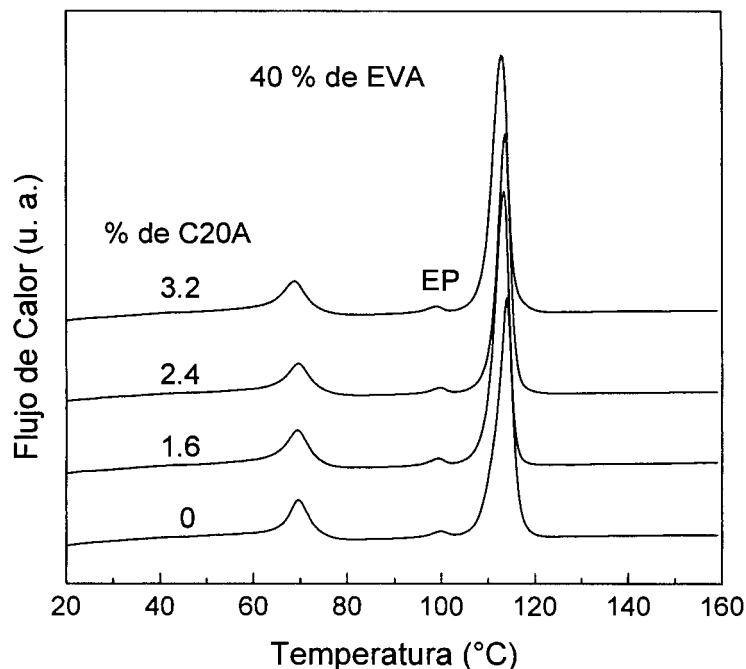


Figura 4.32. Termogramas por DSC de la cristalización no isotérmica del nanocompuesto PP-EP/(EVA/C20A) con 40 % de EVA y diferente contenido de arcilla.

La Figura 4.33 muestra las transiciones de fusión del nanocompuesto ternario con diferentes contenidos de arcilla y de EVA. Es claro que tanto en las endotermas de fusión como en las exotermas de cristalización no se observaron cambios considerables en intensidad o desplazamiento de las transiciones térmicas cuando se incrementa la concentración de arcilla. Esto indica que la arcilla no influye en los cambios de estado de los polímeros presentes en el sistema. Los cambios en intensidad en los picos de transición están únicamente en función del contenido de EVA. Las temperaturas de fusión de los componentes en el sistema ternario son las siguientes: 86 °C para EVA, 116 °C para EP y 165 °C para PP.

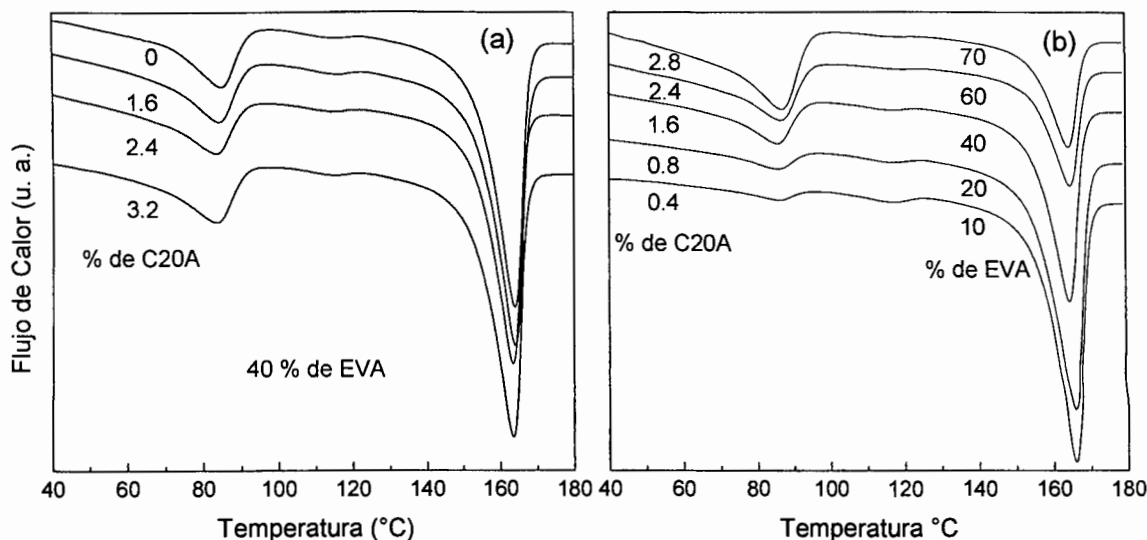


Figura 4.33. Termogramas por DSC de la transición de fusión del nanocompuesto PP-EP/(EVA/C20A): (a) con 40 % de EVA y diferente contenido de arcilla y (b) diferente contenido de EVA y de arcilla.

4.3. Comportamiento Térmico

Las nanoplacas de montmorillonita consisten de dos laminas tetraédricas de oxido de silicio unidas a una lámina central octaédrica de hidróxido de aluminio⁸⁷ con una arquitectura espacial bien ordenada. Por lo tanto, cuando estas placas se dispersan en una matriz polimérica, es de esperarse que retarden la degradación térmica debido a que disminuyen la difusión de calor hacia las moléculas poliméricas¹⁵. Como consecuencia, se espera que en los sistemas nanocompuestos obtenidos, las nanoplacas intercaladas-exfoliadas afecten las características térmicas.

4.3.1. Estabilidad Térmica

La Figura 4.34 muestra las curvas de pérdida de peso mediante TGA del híbrido EVA/C20A con diferente concentración de arcilla. Los resultados de la curva del copolímero de EVA indican una primer pérdida en peso a 380 °C. Esta corresponde a la

pirolisis de los grupos éster del acetato de vinilo con eliminación de ácido acético¹⁹. La segunda caída en peso está relacionada con la degradación de las cadenas alifáticas del EVA, la cual se retarda con 4, 6 y 8 % en peso de arcilla, aunque es nuevamente acelerada con 12 % en peso de arcilla. Los resultados a bajo contenido de arcilla están en concordancia con el incremento en el espaciamiento interplaca d_{001} , indicativo de un mayor número de placas intercaladas-exfoliadas. Por lo tanto, lo anterior establece que la dispersión de las nanoplacas sobre la matriz de EVA retarda la degradación de las cadenas del polímero, las cuales están confinadas en las galerías de la arcilla, efecto en proporción directa con el contenido de arcilla hasta el 6 % en peso. Por encima de este valor, el comportamiento comienza a ser inverso, como una indicación de que a concentraciones más elevadas se disminuye la exfoliación. El efecto anterior indica que las cadenas del copolímero que interaccionan con la arcilla se encuentran mayormente protegidas a la degradación térmica debido a la barrera impuesta por las nanoplacas inorgánicas.

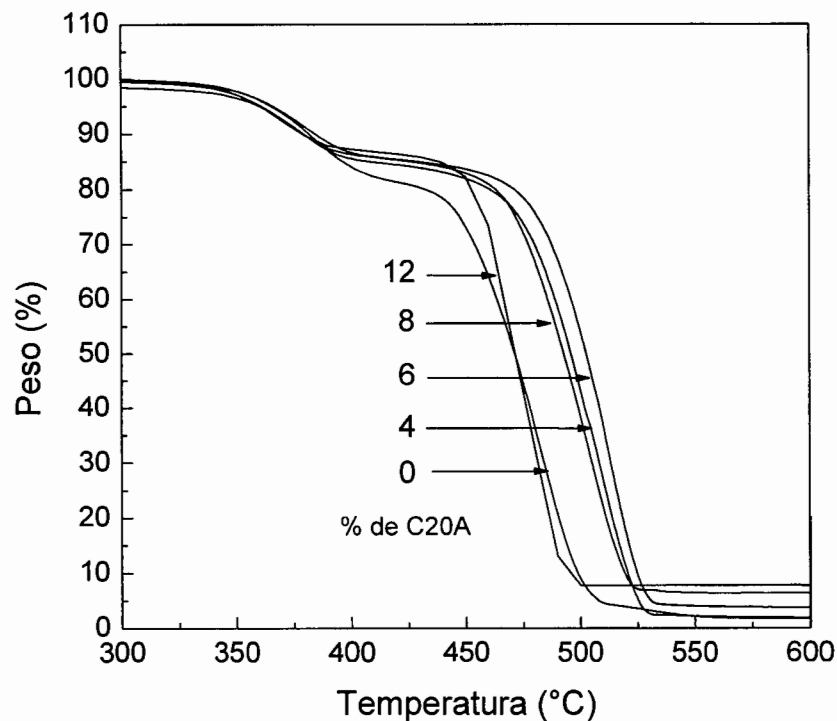


Figura 4.34. Curvas de TGA del híbrido EVA/C20A a diferente contenido de arcilla.

La Figura 4.35 muestra que en el nanocompuesto complejo PP-EP/(EVA/C20A) con 40 % de arcilla, contenidos bajos de arcilla (1.6, 2.4 y 3.2 %) tienden a retardar la degradación térmica. Sabiendo, que el mayor grado de intercalación-exfoliación se logra a bajas concentraciones de arcilla, entonces, las nanoplacas al estar más separadas pueden provocar una mayor barrera a la degradación del polímero. En este sistema ternario, aún cuando son estructuras intercaladas-exfoliadas, las nanoplacas de la arcilla retrasan la descomposición térmica de la mezcla polimérica.

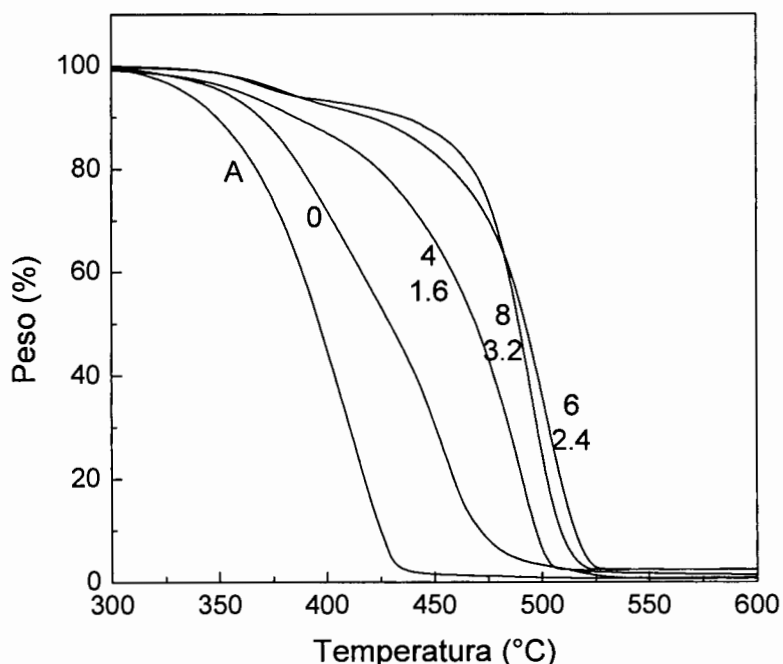


Figura 4.35. TGA de PP-EP (A) y del nanocompuesto PP-EP/(EVA/C20A) con diferente contenido de arcilla. Los valores de 4, 6 y 8 representan el porcentaje de C20A en EVA y los valores de 1.6, 2.4 y 3.2 indican el contenido de arcilla total en el sistema ternario.

La Figura 4.36 muestra un resumen de los resultados en términos de la temperatura máxima de las derivadas del análisis termogravimétrico. Se observa claramente la alta estabilidad térmica de los sistemas nanoestructurados, dado que todos los valores de la temperatura máxima en los nanocompuestos están sobre la mezcla de referencia PP-EP/EVA. El contenido de arcilla indicado está determinado con respecto a la concentración de EVA y cambia en función de la cantidad de EVA agregada al sistema ternario. Por lo tanto, con base en los resultados anteriores se puede concluir que la

descomposición térmica de las cadenas alifáticas en el sistema PP-EP/EVA puede ser retardada por el incremento de la exfoliación de las nanoplacas, las cuales trabajan como una barrera a la difusión de calor debido principalmente al efecto laberinto^{45,121,122}.

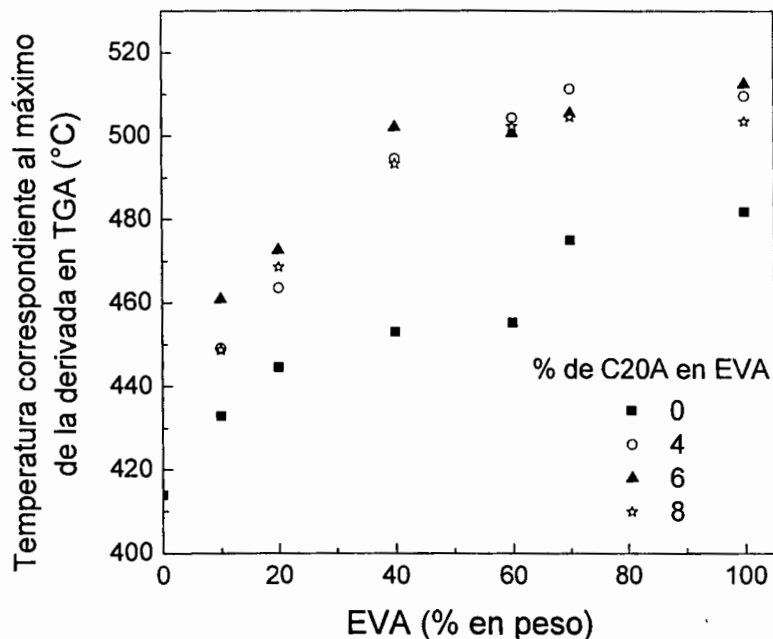


Figura 4.36. Temperaturas de los máximos de las derivadas obtenidas por TGA del nanocompuesto ternario bajo el contenido de arcilla indicado.

4.3.2. Características de Flama

En la industria de polímeros existe una demanda de retardantes a la flama que sean más eficientes y más favorables con el medio ambiente que los que están actualmente en el mercado. Recientes estudios de características de flama y combustión de nanocompuestos han indicado que estos nanomateriales pueden ser empleados para este propósito¹²³⁻¹²⁵. Debido a sus características elastoméricas, el EVA es utilizado industrialmente como recubrimiento de cables eléctricos, entre otras aplicaciones, por lo que se han reportado estudios sobre las propiedades de flama de nanocompuestos basados en este copolímero^{14,16,20,126-128}.

La Figura 4.37 muestra las características de flamabilidad del copolímero de EVA y del nanocompuesto EVA/C20A con 8 % en peso de arcilla. Los resultados indican que la resina de EVA al quemarse forma gotas que se desprenden de la muestra (Figura 4.37a), en cambio en el nanocompuesto no se observa el goteo (Figura 4.37c). Además, este último carboniza en su totalidad al apagar la flama (Figura 4.37d).

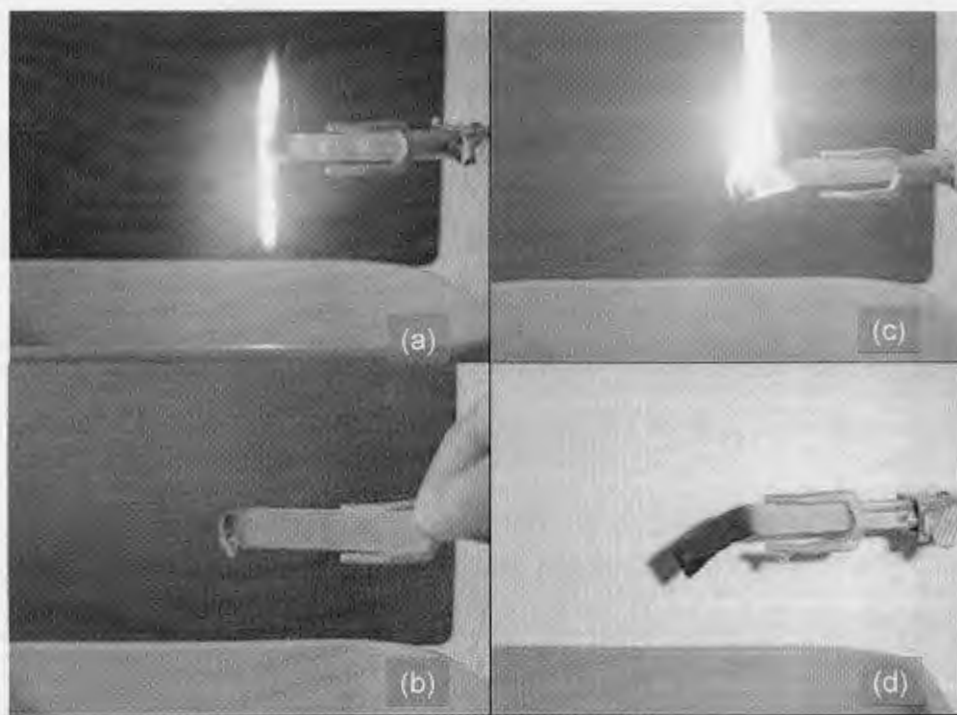


Figura 4.37. Fotografías comparativas de las características de flama de: (a) EVA después de 1 min de quemado, (b) EVA al apagar la flama, (c) EVA/C20A después de 1 min de quemado y (d) EVA/C20A al apagar la flama.

En el caso del sistema ternario PP-EP/(EVA/C20A), es de esperarse también, diferentes características de quemado en comparación con el PP-EP, debido al proceso de retardación de flamabilidad de las nanoplacas dentro de la fase de EVA. Estos resultados son mostrados en la Figura 4.38, donde el PP-EP (Figura 4.38a) muestra fluidez al quemarse en contraste con el nanocompuesto PP-EP/(EVA/C20A), en el cual las placas se reensamblan al quemarse y no muestra goteo. Al final de la prueba de quemado, el nanomaterial permanece con una estructura carbonizada. Por lo tanto, el híbrido EVA/C20A preserva las características de flamabilidad al quemarse, una vez dentro del

nanocompuesto ternario. Cabe mencionar que los materiales nanoestructurados no son autoextinguibles.

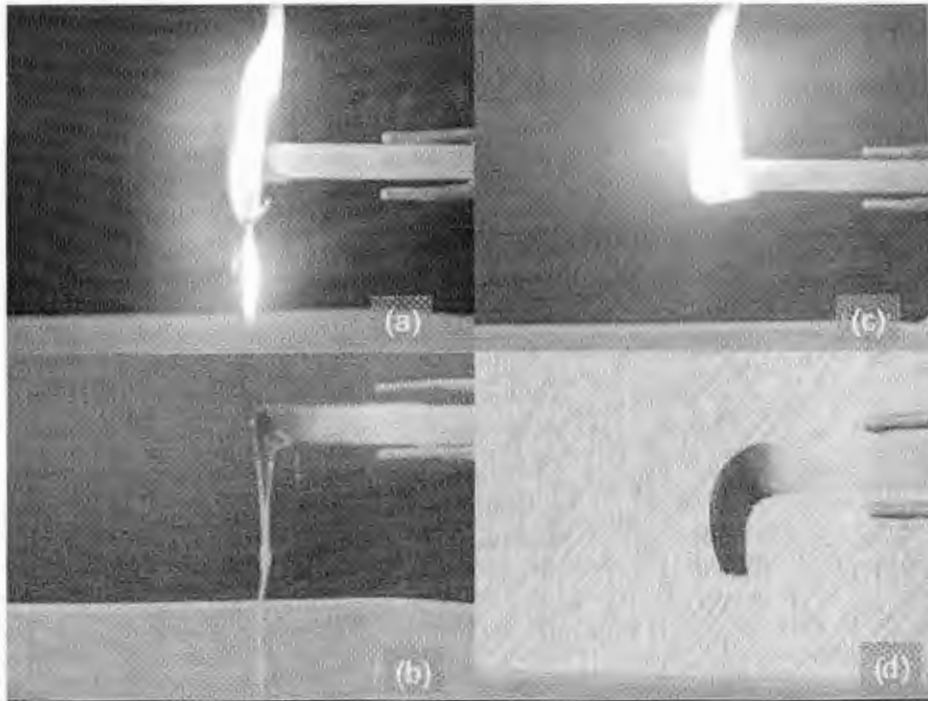


Figura 4.38. Fotografías de las características de flamabilidad de: (a) PP-EP después de 1 min de quemado, (b) PP-EP al apagar la flama, (c) PP-EP/(EVA/C20A) después de 1 min de quemado y (d) PP-EP/(EVA/C20A) al apagar la flama.

Estos resultados indican que los materiales nanocompuestos provocan barrera al paso del calor, tal como se estableció con los estudios por TGA. Gilman y colaboradores¹²³ mencionaron que durante la combustión de nanocompuestos de PPgMA-MMT, las placas delaminadas colapsan, formando una nueva nanoestructura. Esta nanoestructura mantuvo mejor el residuo a través del reforzamiento de las capas carbonizadas. La nanoestructura de silicato-carbonizado multicapa puede actuar como un excelente aislador y barrera al transporte de gases, haciendo más lenta la volatilización de los productos generados durante la descomposición. Zanetti y colaboradores^{126,127} reportaron una disminución en la descarga de calor en nanocompuestos de EVA al quemarse y lo atribuyeron a la formación de una capa de cerámica carbonizada, formada como resultado del reensamble de las nanoplacas y el carbonizado del polímero.

Basado en lo anterior, las diferentes características de flama del híbrido EVA/C20A y del nanocompuesto PP-EP/(EVA/C20A) observadas en el presente trabajo, pueden ser asociadas a dos posibilidades, primera; las propiedades de barrera a gases de las nanoplacas, las cuales impiden la difusión del gas y segunda; la combustión natural retardada de las placas del silicato.

4.4. Comportamiento Viscoelástico

Las propiedades mecánico-dinámicas nos permiten identificar las características viscoelásticas de los polímeros. El análisis mecánico dinámico (DMA) mide la respuesta de un material dado a una deformación cíclica, usualmente una deformación en tensión o flexión y esto puede hacerse a diferentes temperaturas. Los resultados de DMA son expresados en tres parámetros principales: El módulo de almacenamiento (E'), el cual corresponde a la respuesta elástica del material a la deformación, el modulo de pérdida (E''), es la contribución de la parte plástica a la deformación (la suma de ambos es igual al modulo complejo (E^*) obtenido generalmente en pruebas de tensión-elongación) y $\tan \delta$, que es la relación (E''/E'), que nos puede indicar transiciones de movilidad molecular³⁴. Estudiando el comportamiento de los componentes elástico y viscoso es posible obtener información acerca de la estructura y composición del material en cuestión. En un experimento dinámico, la función de esfuerzo es sinusoidal, y en un sistema elástico ideal el esfuerzo aplicado y la deformación resultante estarían en fase. Para un fluido ideal, el esfuerzo estaría desplazado de la deformación por 90° ($\pi/2$ radianes). Un material viscoelástico sería un híbrido de ambas respuestas, donde el esfuerzo y la deformación estarían fuera de fase por alguna cantidad conocida como ángulo de fase o delta (δ). Un ángulo de fase pequeño indica alta elasticidad mientras que un ángulo de fase grande es asociado con propiedades altamente viscosas. Entonces, la $\tan \delta$ puede ser designada como un índice de viscoelasticidad¹²⁹.

4.4.1. Híbrido EVA/C20A

La Figura 4.39 muestra el módulo elástico del híbrido EVA/C20A bajo diferente contenido de arcilla. El módulo se incrementó en función del contenido de arcilla. A mayor temperatura, por arriba de la temperatura de transición vítrea (T_g) o del decaimiento del modulo, el efecto fue mas evidente. En polímeros semicristalinos, el modulo por arriba de la temperatura de transición vítrea se incrementa con el grado de cristalinidad¹²⁹. La arcilla tiene características cristalinas, las cuales le proporcionaron mayor rigidez al sistema nanocompuesto. Por lo tanto, a mayor contenido de arcilla mayor es el modulo de almacenamiento. El incremento del módulo al comparar las muestras con 0 y 8 % de arcilla a temperatura ambiente (25 °C) fue de 140 %.

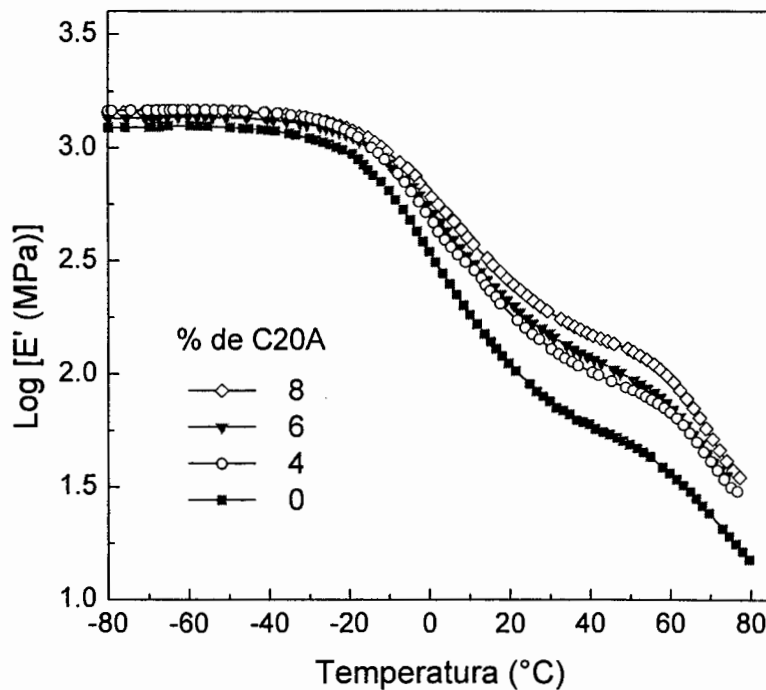


Figura 4.39. Modulo elástico de EVA/C20A a las concentraciones de 0, 4, 6 y 8 % en peso de C20A.

La Figura 4.40 muestra el módulo viscoso del híbrido EVA/C20A, la señal máxima corresponde a la temperatura de transición vítrea (T_g), la cual indica la movilidad segmental de las cadenas poliméricas; ésta ocurre únicamente en la fase amorfa del

polímero. El valor de la T_g para el copolímero de EVA fue de $-15.14\text{ }^{\circ}\text{C}$. La presencia de la arcilla provocó el desplazamiento de la señal hacia temperaturas más altas, donde el valor obtenido con 8 % de C20A fue de $-11.11\text{ }^{\circ}\text{C}$. Esto implica que las nanoplacas restringen la movilidad inicial de las cadenas poliméricas, debido al confinamiento del polímero en las galerías de la arcilla.

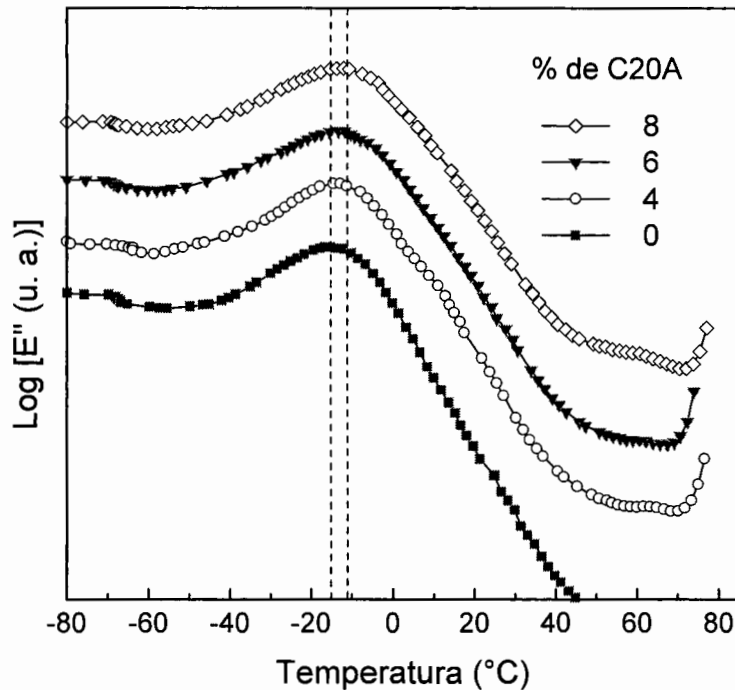


Figura 4.40. Módulo viscoso del híbrido EVA/C20A a 0, 4, 6 y 8 % en peso de C20A.

Vaia y Giannelis⁵¹ reportaron que la entropía del polímero disminuye cuando las cadenas poliméricas se introducen en el espaciado interplaca de la arcilla como efecto del proceso de intercalación. Esto es, que la movilidad de las macromoléculas se impide si existe la formación de un nanocompuesto intercalado. Es posible que el efecto de restricción de movilidad del polímero sea más predominante a altas concentraciones de arcilla como consecuencia del acercamiento o plegado de las nanoplacas (formación de tactoides). En contraste, en un sistema totalmente exfoliado, las cadenas poliméricas no presentan limitación de movilidad, ya que la distancia entre las nanoplacas es suficiente para que la entropía del polímero no se modifique.

La Figura 4.41 muestra la $\tan \delta$ del híbrido EVA/C20A bajo diferente contenido de arcilla. Se observa que el copolímero de EVA sin arcilla presenta un máximo en 3 °C y una intensidad mayor a 0.2. El resultado en intensidad es característico de materiales con alto contenido de fase amorfa. En el caso de los híbridos, la intensidad disminuye en función del contenido de arcilla. Esto implica que el carácter cristalino de la arcilla dentro del sistema influye en el comportamiento viscoelástico del híbrido. El comportamiento característico de los polímeros termoplásticos semicristalinos para la $\tan \delta$ es cuando el valor máximo se encuentra entre 0.1-0.2¹²⁹. Por lo tanto, la arcilla le provee características de termoplástico semicristalino al nanocompuesto. También es importante observar que el máximo de la curva en los híbridos está desplazado hacia mayores temperaturas, pasando de 3 °C para EVA a 10 °C para EVA/C20A. Este último resultado se debe al incremento del módulo elástico de los híbridos con respecto al del EVA puro.

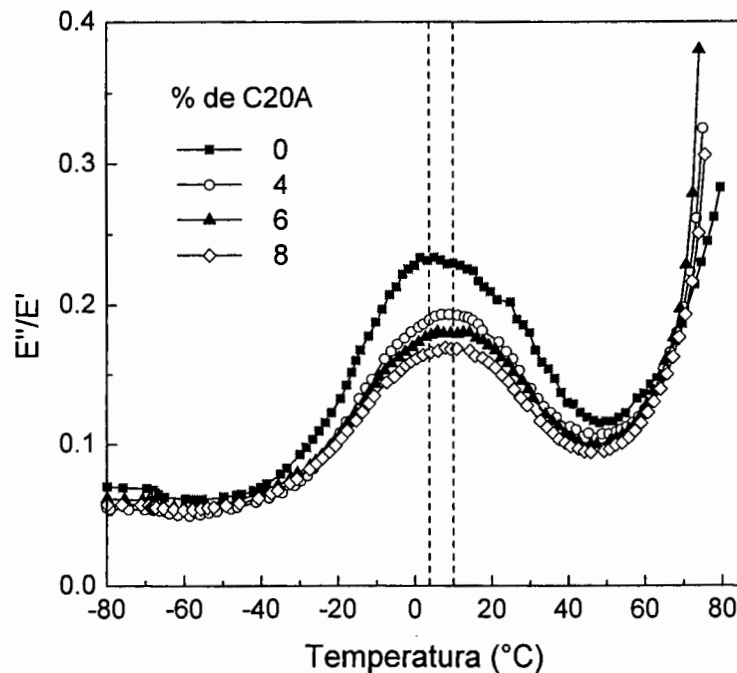


Figura 4.41. $\tan \delta$ del híbrido EVA/C20A a 0, 4, 6 y 8 % en peso de C20A.

4.4.2. Nanocompuesto PP-EP/(EVA/C20A)

En el sistema donde los tres componentes; PP-EP, EVA y C20A coexisten, la morfología establecida por la fase dispersa (EVA) y las nanoplacas incluidas en los dominios del EVA afectarán las características viscoelásticas. La Figura 4.42 muestra el módulo de almacenamiento de la mezcla PP-EP/EVA sin arcilla bajo diferente relación. La cristalinidad de la mezcla disminuye con el aumento del copolímero de EVA, observado en trabajos previos^{27,130}. Entonces, al incrementar la fase amorfa en el sistema, la disminución del módulo elástico es más pronunciada y ocurre a menor temperatura. Por lo cual se deduce que el EVA le provee resistencia al impacto a la mezcla.

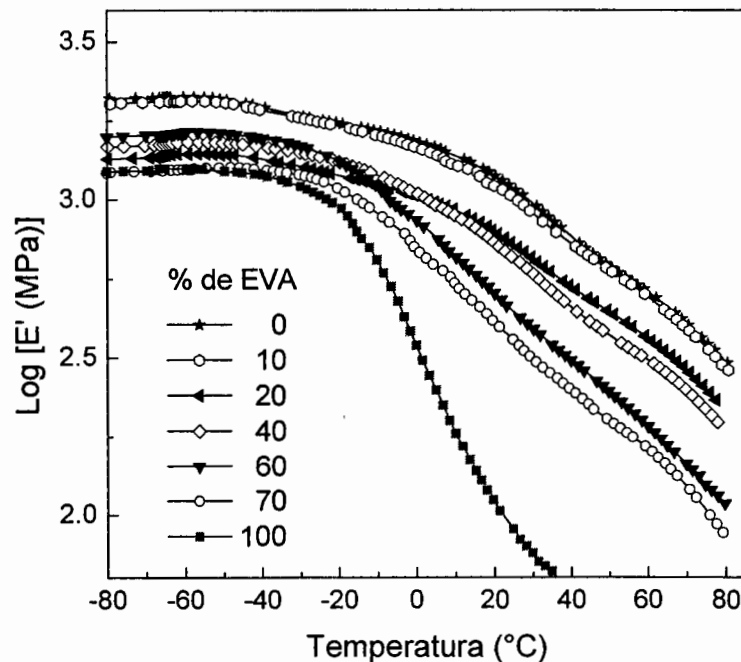


Figura 4.42. Módulo de almacenamiento de la mezcla PP-EP/EVA a diferente concentración de EVA.

En el caso del nanocompuesto PP-EP/(EVA/C20A), la arcilla le proporciona rigidez al sistema incrementando el módulo elástico tal como se observa en la Figura 4.43, donde las concentraciones de EVA son de 40 y 70 % en peso respectivamente y el comportamiento está en función del contenido de arcilla. La tendencia general del

incremento en el módulo de almacenamiento al adicionar arcilla se hace más evidente a la concentración del 70 % en peso de EVA, debido a que la morfología cambia de dominios de EVA dispersados a una fase casi-continua de EVA. Al ocupar el EVA mayor espacio en el sistema, la arcilla se dispersa mejor. Por lo tanto, la rigidez total en el nanocompuesto se incrementa. Adicionalmente, al aumentar la concentración de EVA implícitamente aumenta la concentración de arcilla en el sistema ternario.

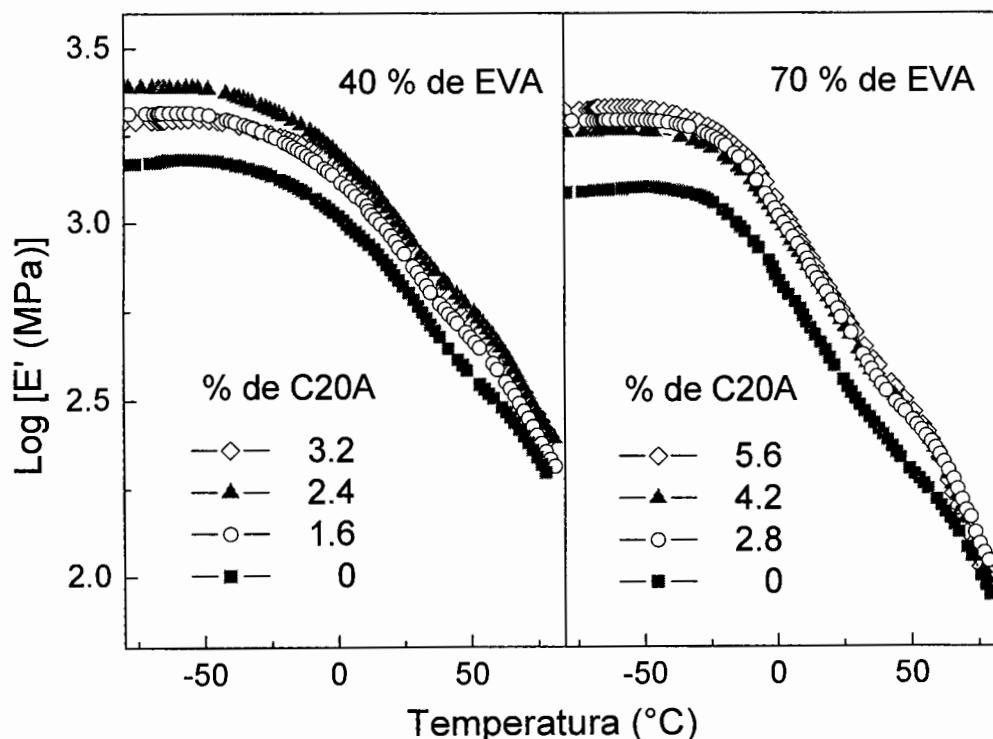


Figura 4.43. Módulo de almacenamiento del nanocompuesto PP-EP/(EVA/C20A) con 40 y 70 % en peso de EVA y a las concentraciones de C20A de 0, 4, 6 y 8 % en peso.

La temperatura de transición vítrea (T_g) de la mezcla PP-EP/EVA y del sistema ternario fue obtenida a partir del módulo de pérdida. A diferencia del módulo de almacenamiento, en el módulo de pérdida se pueden observar las transiciones debidas a la movilidad estructural de las cadenas ocurridas por debajo de la temperatura de transición vítrea. La Figura 4.44 muestra las transiciones presentes en la mezcla PP-EP/EVA sin arcilla a diferente contenido de EVA. El PP-EP presenta dos transiciones, la primera a $-42.38\text{ }^\circ\text{C}$ correspondiente al segmento amorfo del EP y la segunda a $20.43\text{ }^\circ\text{C}$ perteneciente a la T_g

del PP. El EVA muestra una sola transición correspondiente a la T_g a -15.14 °C. Como la intensidad de la transición esta en dependencia del contenido de la fase amorfa, la T_g del EVA se observa con mayor intensidad que la del PP. A 0 y 10 % de EVA se observan las dos transiciones del copolímero heterofásico, pero no se observa la del EVA. Cuando la concentración de EVA es igual o mayor al 60 % en peso, las transiciones correspondientes al PP-EP ya no son observables y únicamente se visualiza la T_g correspondiente al EVA. Sin embargo, cuando el contenido de EVA es de 20 y 40 % en peso la señal a baja temperatura correspondiente a EP y la transición de EVA (indicado por las flechas) tienden a acercarse formando una sola señal mas ancha, esto implica un incremento de la compatibilidad en la mezcla como efecto de las interacciones moleculares entre los grupos etilénicos en EP y en EVA reportado anteriormente para estas mezclas de PP-EP/EVA²⁷.

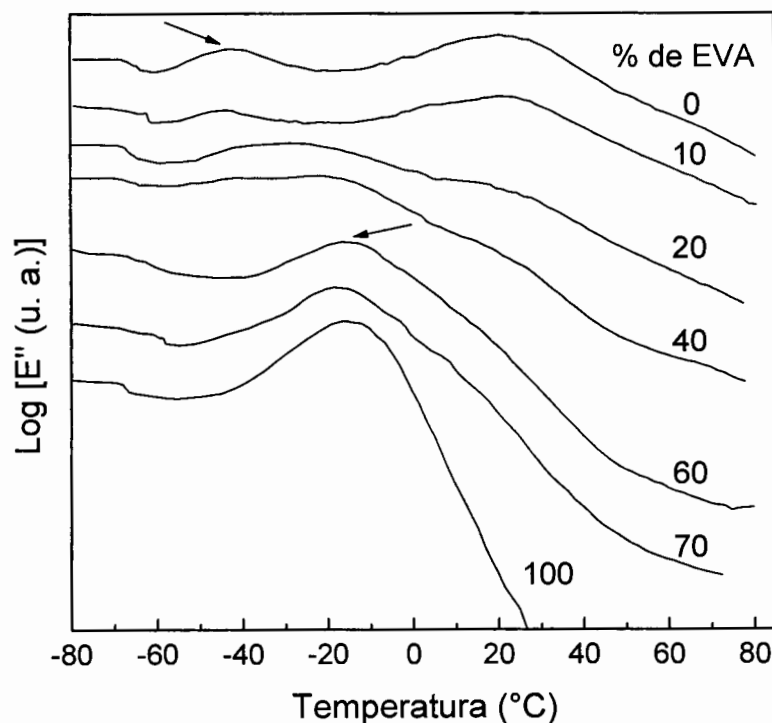


Figura 4.44. Módulo de pérdida de la mezcla PP-EP/EVA a diferente contenido de EVA.

En los nanocompuestos, la arcilla puede modificar las transiciones, como se observa en la Figura 4.45. A bajos contenidos de EVA y variando el contenido de arcilla es posible

visualizar la transición de PP, pero la transición a baja temperatura correspondiente a EP desaparece cuando la concentración de arcilla es de 0.6 y 0.8 % en peso (Figure 4.45a); esto puede significar que al inicio de la formación de las partículas de EVA, las nanoplacas de la arcilla afectan la movilidad de las moléculas de EP. Cuando se incrementa la concentración de EVA al 40 %, se observa una señal ancha, la cual representa la interacción EP-EVA. Bajo esta concentración el efecto de la arcilla no es muy apreciable. Al incrementar el contenido de EVA hasta el 70 %, la transición correspondiente a la Tg se desplaza hacia mayores temperaturas al igual que en los híbridos EVA/C20A (ver Figura 4.40). Esto sucede por que las nanoplacas ya no se encuentran encerradas dentro de partículas de EVA, como consecuencia de que el EVA es ahora una fase casi-continua. Este comportamiento tiene mayor influencia al 5.6 % de C20A.

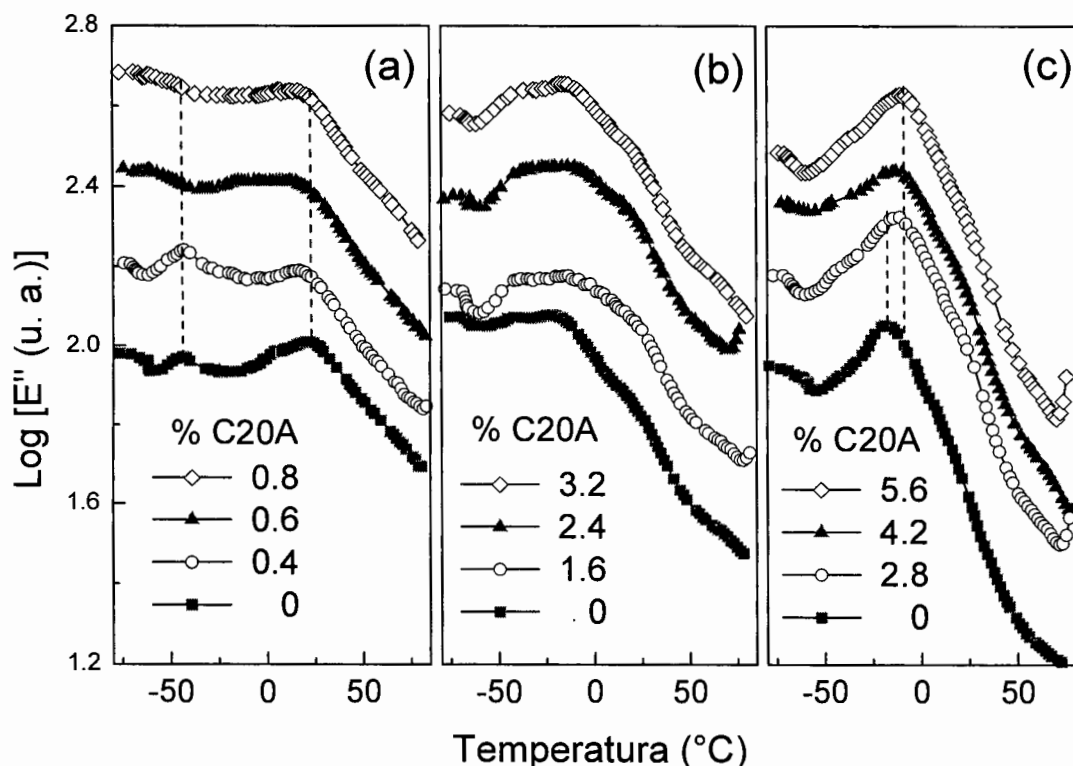


Figura 4.45. Modulo de perdida del nanocompuesto PP-EP/(EVA/C20A) a 10, 40 y 70 % de EVA y bajos diferentes contenido de arcilla.

De acuerdo a lo discutido en el híbrido EVA/C20A, una mayor distancia interplaca o una mayor exfoliación implica un menor efecto de restricción de la movilidad de las cadenas del EVA. Es por ello, que a contenidos de 2.8 y 4.2 % en peso, donde el grado de exfoliación es mayor, el desplazamiento de la Tg en el nanocompuesto PP-EP/(EVA/C20A) con 70 % de EVA es menor.

La Figura 4.46 muestra la $\tan \delta$ de la mezcla PP-EP/EVA sin arcilla. Para bajos contenidos de EVA (10 % en peso) el comportamiento es similar al presentado por el PP-EP. Los cambios importantes suceden al 20 y 40 % de EVA, la primera transición a baja temperatura se desplaza a mayor temperatura y la transición correspondiente a la Tg del EVA tiende a bajas temperaturas; es decir las transiciones sufren un acercamiento. Las señales se hacen más anchas (fenómeno observado también en el módulo de pérdida). Este comportamiento ha sido establecido como una mejora en la compatibilidad del sistema mezclado²⁶⁻²⁸. Arriba del 60 % de EVA, la transición presenta una tendencia hacia la Tg del EVA, observada claramente en 100 %.

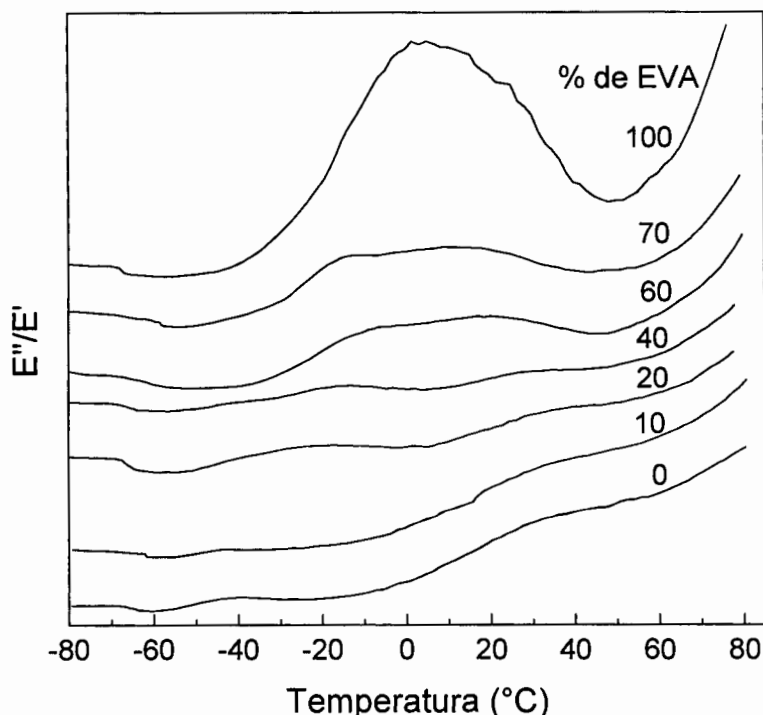


Figura 4.46. $\tan \delta$ de la mezcla PP-EP/EVA bajo el barrido de concentraciones de EVA.

En la gráfica de $\tan \delta$ al 40 % de EVA mostrada en la Figura 4.47a se observa que en ausencia de la arcilla las transiciones correspondientes a la movilidad inicial de las cadenas de EP y de PP permanecen. Con la inclusión de la arcilla en el sistema, la primera transición desaparece. Esto podría deberse a los dos fenómenos importantes ocurridos en el sistema: 1. Existe una mejora en la compatibilidad debido a las interacciones intermoleculares entre el etileno del copolímero PP-EP y el etileno del EVA y 2. Existen interacciones polares entre la superficie de las nanoplacas y el acetato de vinilo en el EVA, lo que provoca el confinamiento de las cadenas de EVA dentro de las galerías de la arcilla. Si la cadena de EVA se encuentra interaccionando con el EP y a la vez se encuentra en las galerías de la arcilla, es posible entonces, que el EP también se vea afectado por el fenómeno de intercalación, donde las nanoplacas le impedirán la libertad de movimiento. Es por ello, que no se observa la transición a baja temperatura, al menos a bajos contenidos de arcilla (mayor grado de intercalación).

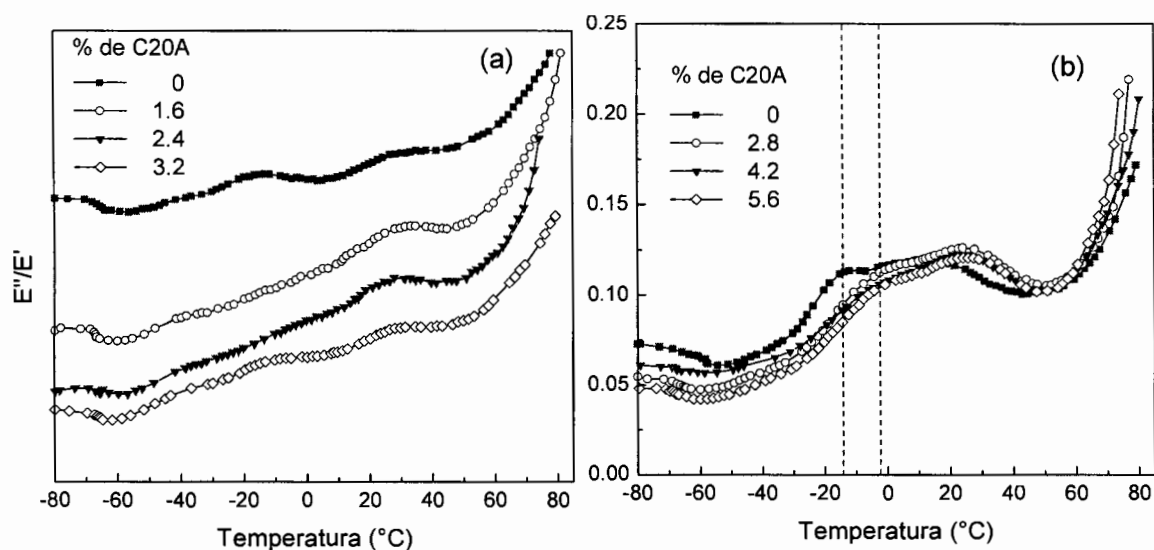


Figura 4.47. $\tan \delta$ del nanocompuesto PP-EP/(EVA/C20A) con: (a) 40 % y (b) 70 % de EVA con el contenido de arcilla indicado.

Al igual que en el modulo viscoso, en altos contenidos de EVA (70 %) la transición se desplaza hacia mayores temperaturas en función del contenido de arcilla tal como se observa en la Figura 4.47b, pasando de -14.26 para el EVA puro a -2.33 °C para el nanocompuesto. Este resultado es consecuencia de la restricción de las cadenas del EVA

cuando se encuentran intercaladas en las nanoplacas. El fenómeno es similar al observado para el híbrido EVA/C20A (ver Figura 4.41). El comportamiento no varía considerablemente si se modifica el contenido de arcilla.

4.5. Propiedades de los Nanocompuestos

El conocimiento de las propiedades finales de los nanomateriales permite establecer un criterio de uso de estos sistemas nanoestructurados, desde el establecimiento de las condiciones de procesamiento (propiedades de flujo) hasta la aplicación directa (propiedades mecánicas). En el presente proyecto se evaluaron las propiedades de flujo mediante reometría capilar y a partir de los datos obtenidos por DMA.

4.5.1. Propiedades de Flujo

Determinadas por DMA. Mediante la deformación por flexión en las pruebas mecánicas dinámicas (DMA) es posible determinar la viscosidad de los nanocompuestos en el estado sólido. La Figura 4.48 muestra la viscosidad del nanocompuesto PP-EP/(EVA/C20A) en función del contenido de arcilla a 60 °C. Se tomó esta temperatura, porque es la temperatura por arriba de la Tg de los componentes (particularmente del PP).

La viscosidad del EVA a esta temperatura es muy baja comparada con la del PP-EP, debido a que la Tg del EVA es menor (-10 °C). Entonces, a esta temperatura el EVA se encuentra en la zona de flujo elastomérico y no en el estado sólido. Por lo tanto, al incrementar el contenido de EVA la tendencia es hacia el decaimiento. Sin embargo, el punto importante de análisis es que la arcilla incrementa la viscosidad en todas las concentraciones de EVA bajo la temperatura de prueba. Esto indica que las nanoplacas dispersadas impiden la libertad de flujo de las cadenas poliméricas.

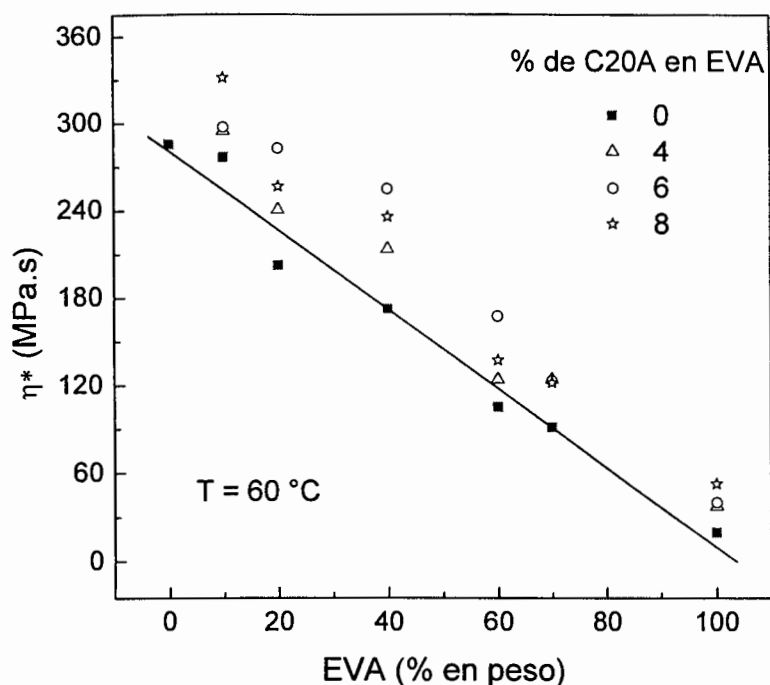


Figura 4.48. Viscosidad obtenida por DMA del nanocompuesto PP-EP/(EVA/C20A) a diferente contenido de arcilla y en función de la concentración de EVA.

Determinadas por Reometría Capilar. La Figura 4.49 muestra la viscosidad del híbrido EVA/C20A a diferente contenido de arcilla. La viscosidad de los híbridos es menor que la del EVA sin arcilla a altas velocidades de corte. El comportamiento en general sigue siendo no-Newtoniano. El incremento de viscosidad en función del contenido de arcilla a bajas velocidades de corte ha sido observada por otros autores^{95,131,132}. En las gráficas de viscosidad reportadas en los trabajos de Krishnamoorti¹³¹ y Gelfer¹³² se observa que a altas velocidades de corte los híbridos presentaron menor viscosidad que el polímero base. Gelfer y colaboradores¹³² adjudicaron este comportamiento al rompimiento de entrecruzamiento físico inducido por el corte y la orientación de las partículas de la arcilla altamente anisotrópica. Zhu y Xanthos¹⁰² reportaron que la arcilla dispersada en una matriz polimérica incrementa la viscosidad del sistema y que el incremento depende del grado de exfoliación alcanzado. Por su parte, Dennis y colaboradores⁶¹ mencionan que altos esfuerzos de corte inducidos por el incremento de los elementos de mezclado en un extrusor doble husillo, provoca una disminución en la capacidad de exfoliación de las

nanoplacas. Entonces, el grado de dispersión está en dependencia del tiempo de residencia y la intensidad de corte. Sin embargo, aparentemente existe un óptimo de intensidad de corte para lograr la exfoliación. Por lo tanto, altos esfuerzos de corte provocados por el incremento en la velocidad de corte pueden disminuir la viscosidad del fundido. El comportamiento es más acentuado a mayor contenido de arcilla. Lee y colaboradores¹³³ mencionan que la viscosidad del polímero también es importante en la dispersión de las nanoplacas.

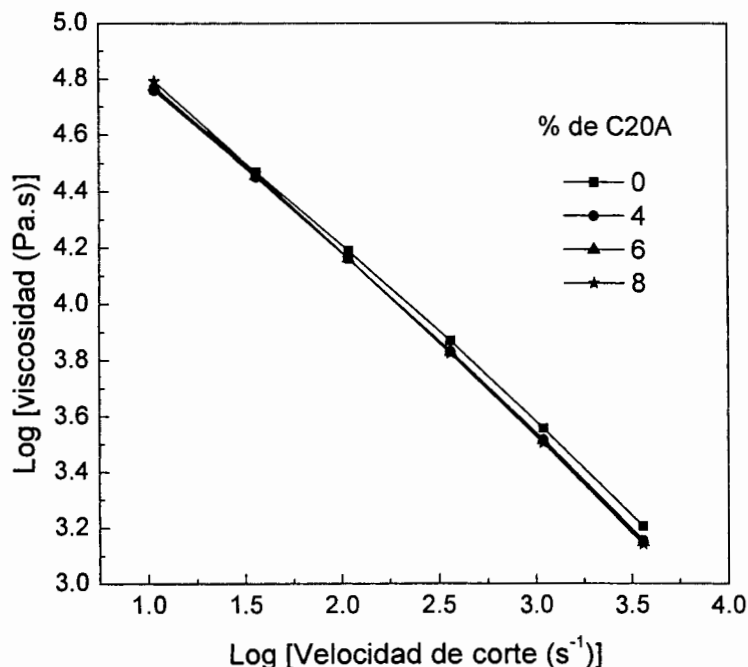


Figura 4.49. Viscosidad en función de la velocidad de corte para el híbrido EVA/C20A bajo diferente contenido de arcilla.

De acuerdo a lo anterior, es posible pensar que el incremento de la viscosidad a bajos esfuerzos de corte como efecto de la arcilla se deba a que las nanoplacas que mantienen a las cadenas poliméricas en sus galerías pueden impedir o retrasar el flujo unidireccional del polímero y que a altas velocidades de corte, las interacciones polímero-arcilla sean afectadas de tal manera que las nanoplacas nuevamente se apilen y a su vez exista mayor libertad de flujo de las macromoléculas.

Sobre la base de los resultados anteriores, se espera que el comportamiento reológico en el nanocompuesto ternario PP-EP/(EVA/C20A) sea similar al ocurrido en el híbrido EVA/C20A. Por lo tanto, la Figura 4.50 muestra dicho comportamiento para el sistema ternario con 40 % de EVA y diferente contenido de arcilla.

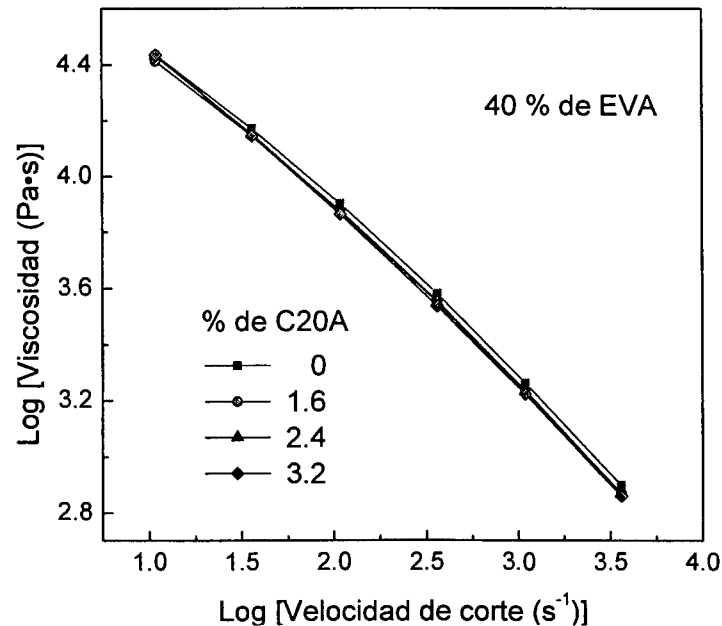


Figura 4.50. Viscosidad en función de la velocidad de corte del nanocompuesto PP-EP/(EVA/C20A) con 40 % de EVA y el contenido de C20A indicado.

En resumen, los cambios observados en las propiedades de flujo como función del contenido de arcilla son considerados mínimos, por lo que se deduce que la morfología del sistema ternario no se modifica. De igual manera, se observa en la Figura 4.51 que en la mezcla PP-EP/EVA, existen pequeñas diferencias en la viscosidad en función de la velocidad de corte. A bajas velocidades de corte, la viscosidad del PP-EP es mayor que la de la mezcla. Esto se debe a que la fluidez del PP-EP es menor que la del copolímero de EVA (MFI: PP-EP = 4.0 dg/min; EVA = 8.0 dg/min). Sin embargo, la viscosidad de la mezcla tienden a igualarse al incrementar la velocidad de corte ($\sim 500 \text{ s}^{-1}$). Posteriormente y altas velocidades, el esfuerzo de corte y la viscosidad a 40 % en peso de EVA es mayor que al 20 % (caso contrario a bajas velocidades). Este comportamiento de inversión se ha observado en trabajos anteriormente reportados para mezclas similares^{84,110}. Gupta y colaboradores⁸⁴ lo explicaron en base a los cambios morfológicos

ocurridos debido a esfuerzos de corte y al incremento en el contenido de EVA. A bajos contenidos de EVA las partículas son esféricas y pequeñas, al incrementar el contenido y los esfuerzos de corte, las partículas se deforman y se orientan a lo largo de la dirección del corte (menor viscosidad). A mayor concentración de EVA, las partículas elongadas tienden a romperse y formar partículas pequeñas y esféricas, pero con mayor densidad en número. Por lo tanto, la viscosidad vuelve a incrementarse. Lo anterior indica que el comportamiento de viscosidad del sistema PP/EVA depende del contenido de EVA y los esfuerzos de corte que pueden afectar las características morfológicas del sistema.

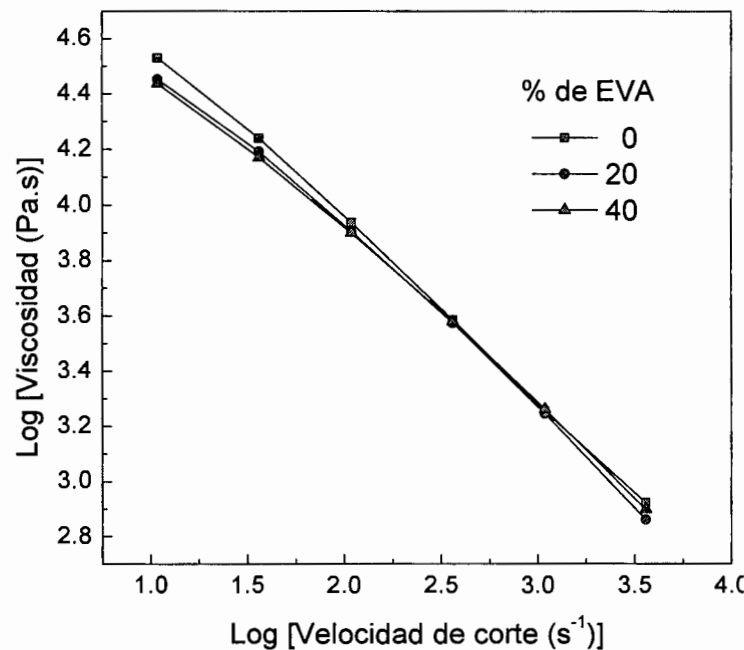


Figura 4.51. Viscosidad en función de la velocidad de corte para la mezcla PP-EP/EVA bajo dos contenidos de EVA (20 y 40 % en peso).

En este sistema, a bajas velocidades de corte, el contenido de EVA es predominante en el comportamiento de viscosidad. Se propone que los esfuerzos de corte afectan a la morfología del sistema de acuerdo al esquema de la Figura 4.52. Inicialmente y/o a bajos esfuerzos de corte, la morfología propuesta concordaría con la observada en las micrografías por SEM (ver sección 4.1.2.3), esto es; partículas esféricas al 20 % de EVA y dominios elongados al 40 % (la viscosidad tiende a la viscosidad del EVA). Al incrementar los esfuerzos de corte, los dominios de EVA tenderían a romperse dando

lugar a partículas de menor tamaño y esféricas. Sin embargo, el máximo de ruptura dependerá de la tensión interfacial o repulsión de las fases inmiscibles, donde las partículas ya no podrán seguirse rompiendo, es decir; existe un diámetro mínimo de partículas de EVA. Los dominios al 40 % de EVA son menores en densidad en número a baja velocidad de corte pero al romperse debido a los esfuerzos de corte alcanzarían las dimensiones de las partículas al 20 % y la densidad en número sería mayor. Entonces la viscosidad se incrementaría únicamente debido a la densidad en número de las partículas.

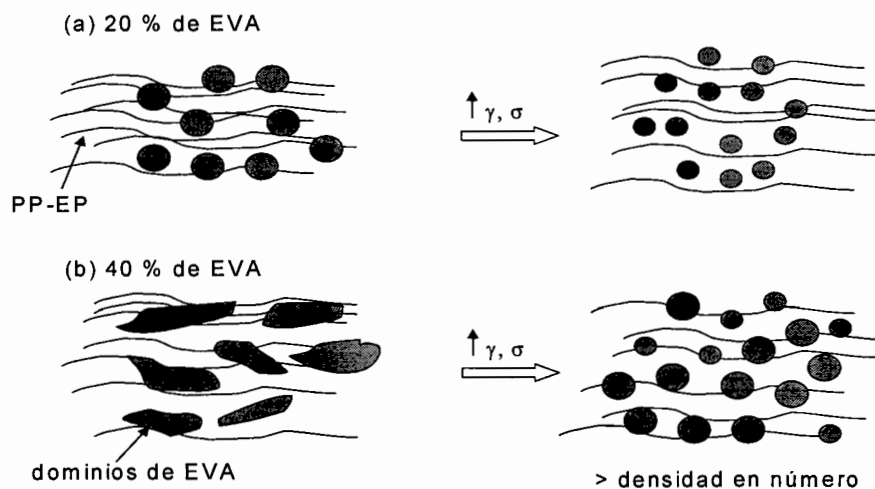


Figura 4.52. Esquema representativo del cambio morfológico debido a esfuerzos de corte.

El mecanismo anterior de rompimiento de partículas por efecto del incremento de los esfuerzos de corte puede ser válido. Sin embargo, se propone otro fenómeno basado en la pseudoplasticidad característica de cada componente en la mezcla. El cálculo del índice de la ley de la potencia se obtiene a partir de la ecuación 4.1 siguiente, donde σ es el esfuerzo de corte; $\dot{\gamma}$ es la velocidad de corte; K es la constante de proporcionalidad y n es el índice de la ley de la potencia. La disminución de este valor implica un incremento de la pseudoplasticidad del material.

$$\sigma = K\dot{\gamma}^n \quad \dots \quad 4.1$$

La Tabla 4.3 muestra los valores del índice de la ley de la potencia para las muestras estudiadas.

Tabla 4.3. Valores del Índice de la Ley de la Potencia (n).

| Híbrido | n | Mezcla | n | Nanocompuesto con 40 % de EVA | n |
|------------|------|--------------|------|-------------------------------|------|
| EVA | 0.38 | PP-EP | 0.35 | PP-EP/(EVA/C20A)-1.6 | 0.39 |
| EVA/C20A-4 | 0.37 | PP-EP/EVA-20 | 0.37 | PP-EP/(EVA/C20A)-2.4 | 0.38 |
| EVA/C20A-6 | 0.36 | PP-EP/EVA-40 | 0.39 | PP-EP/(EVA/C20A)-3.2 | 0.37 |
| EVA/C20A-8 | 0.35 | | | | |

Nota: El contenido de arcilla en el nanocompuesto es de 4, 6 y 8 % con respecto al EVA.

La Figura 4.53 muestra el cambio del índice de la ley de la potencia en los sistemas estudiados. EVA/C20A, PP-EP/EVA y PP-EP/(EVA/C20A). Se observa entonces, que el EVA presenta una menor pseudoplasticidad que el PP-EP. Este comportamiento también ha sido observado en los trabajos de Gupta⁸⁴ y Ramírez-Vargas¹¹⁰. Entonces, la pseudoplasticidad se incrementa en función del contenido de arcilla en los nanocompuestos y disminuye al incrementar el contenido de EVA en las mezclas de PP-EP/EVA.

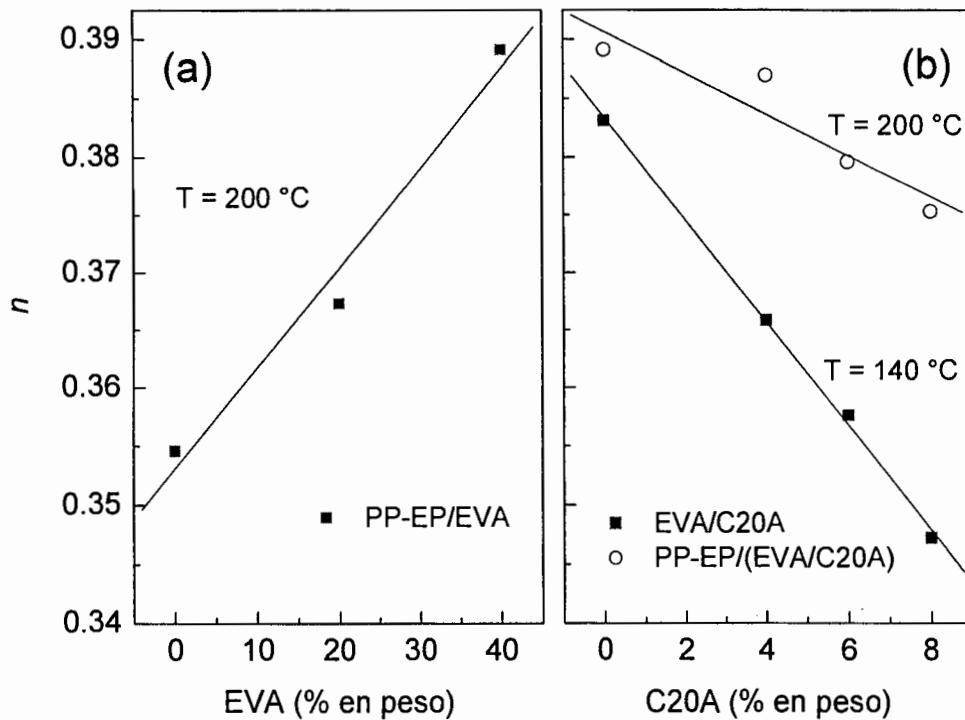


Figura 4.53. Índice de la ley de la potencia en función de: (a) contenido de EVA y (b) contenido de arcilla, en los tres sistemas de comparación.

4.5.2. Propiedades Mecánicas

Una de las propiedades mecánicas que permiten identificar el reforzamiento de una matriz polimérica por nanoplacas de arcilla órgano-modificada es el incremento en el Módulo de Young de los materiales obtenidos⁵⁶. La Figura 4.54 muestra que el módulo de Young en el híbrido EVA/C20A se incrementa en función de la arcilla cloisite 20A. El cambio fue de hasta 165 % de incremento.

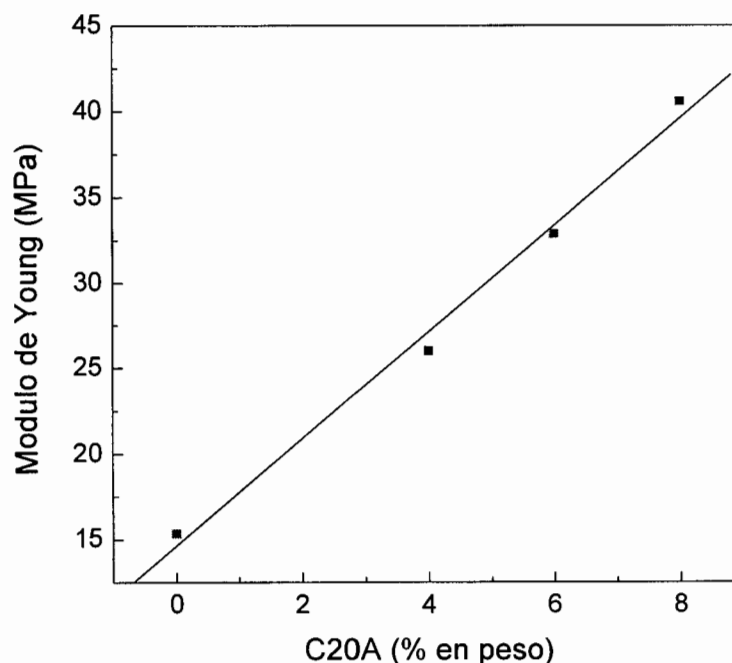


Figura 4.54. Módulo de Young en función del contenido de la arcilla en el híbrido EVA/C20A.

En el caso del nanocompuesto PP-EP/(EVA/C20A), como se muestra en la Figura 4.55, el módulo de Young también se incrementa en forma lineal en función de la arcilla, la resistencia tensil no cambia considerablemente y la elongación disminuye como efecto del incremento de rigidez en el sistema. Se ha reportado que la elongación de los nanocompuestos tiende a disminuir considerablemente como efecto de la adición de la arcilla^{34,56}.

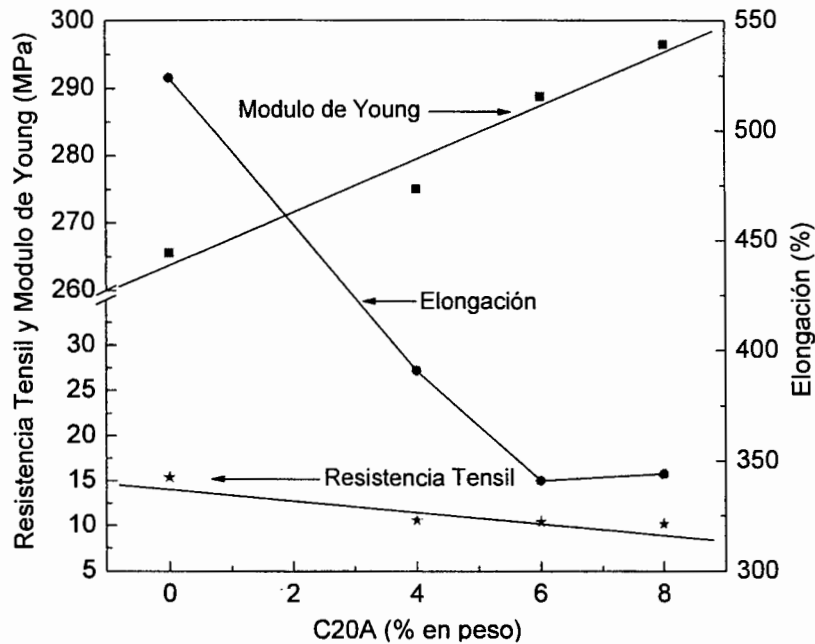


Figura 4.55. Propiedades mecánicas en función del contenido de arcilla del nanocompuesto PP-EP/(EVA/C20A) con 40 % de EVA.

Resistencia al Impacto. Las transiciones ocurridas a bajas temperaturas y/o altos valores de $\tan \delta$ obtenidas por DMA indican un mecanismo de absorción de energía que se puede manifestar como un incremento en la resistencia al impacto del polímero¹²⁹. El valor máximo para el EVA sin modificar es mayor que el de los híbridos y está localizado a menor temperatura, esto es, a 3.2 °C. Para EVA/C20A con 4, 6 y 8 % en peso de arcilla, la temperatura a la cual se presenta el máximo valor de $\tan \delta$ es de 9.3 °C. Por lo tanto, es natural que las nanoplacas de la arcilla incrementen la rigidez del EVA y minimicen su resistencia al impacto. La Figura 4.56 muestra los valores de $\tan \delta$ obtenidos a la temperatura de 0 °C para el híbrido EVA/C20A y para el nanocompuesto PP-EP/(EVA/C20A). Se utilizó esta temperatura por que está cercana al valor máximo en las curvas de E''/E' vs T, lo cual permite establecer claramente las diferencias de intensidad entre la curva de EVA y las de los híbridos y atribuir esta diferencia como un cambio en la resistencia al impacto. El fin es identificar el comportamiento durante las transiciones provocadas por la movilidad segmental y la influencia de la arcilla sobre los desplazamientos hacia mayores temperaturas de estas transiciones.

Es claro observar en la Figura 4.56a que la resistencia al impacto en el híbrido EVA/C20A disminuye en función del contenido de arcilla como efecto del incremento de la rigidez provocado por las placas intercaladas. Sin embargo, en el nanocompuesto ternario PP-EP/(EVA/C20A) (Figura 4.56b) los resultados a diferentes contenidos de arcilla no están considerablemente por debajo de aquellos de la mezcla sin arcilla, debido al bajo contenido de arcilla (menor al 5 % en peso). Por lo tanto, es posible deducir que bajos contenidos de la arcilla órgano-modificada C20A confinada en los dominios del EVA no afectan considerablemente la resistencia al impacto (determinada en la zona tenaz) de la matriz polimérica PP-EP.

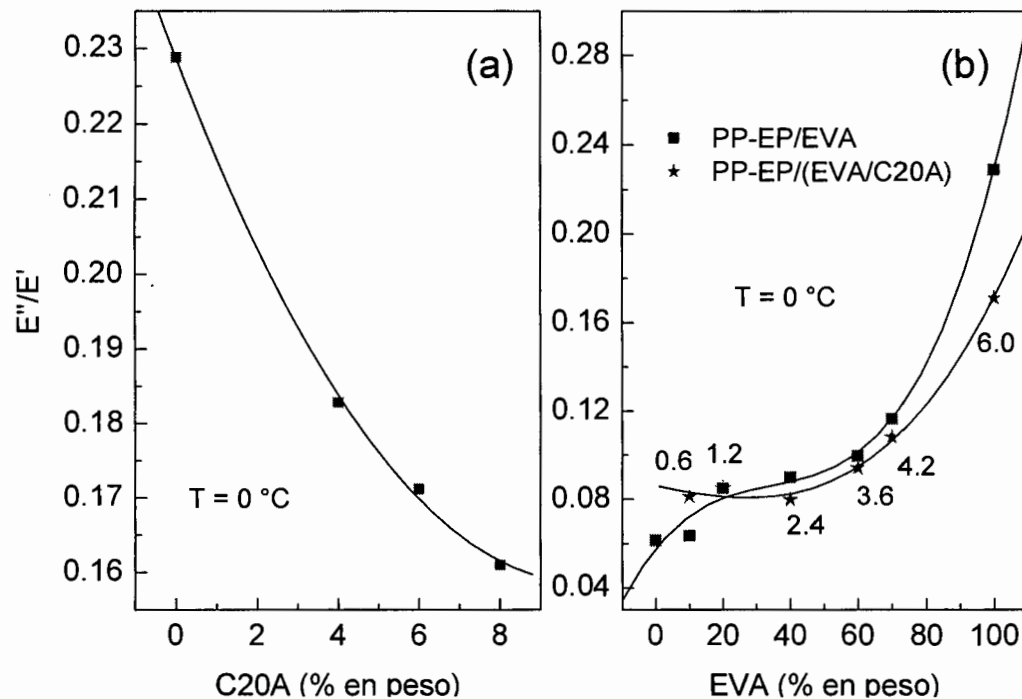


Figura 4.56. Resultados de $\tan \delta$ que representan la tendencia de resistencia al impacto: (a) EVA/C20A en función del contenido de arcilla y (b) PP-EP/(EVA/C20A) en función del contenido de EVA. Ambos sistemas determinados a 0°C .

4.5.3. Temperatura de Deflexión bajo Carga (HDT)

La temperatura de deflexión bajo carga (heat deflection temperature: HDT) se define como la temperatura a la cual una deformación específica ocurre en el modo de curvatura

de tres puntos bajo una carga específica. La carga puede ser de 0.455 MPa o 1.82 MPa¹³⁴. Dado que la HDT se define como la temperatura a la cual una muestra exhibe una deformación específica, entonces es esencialmente la temperatura a la cual un material alcanza un determinado modulo. Takemori¹³⁵ calculó los valores del modulo de 800 MPa para la carga aplicada de 1.82 MPa y 200 MPa para la carga aplicada de 0.455 MPa. Por lo tanto, es posible determinar la HDT localizando los valores del modulo de 800 y 200 MPa en la gráfica de modulo de almacenamiento. La carga o esfuerzo aplicado de 1.82 MPa es típicamente empleado para polímeros semicristalinos y con relleno^{129,136}. Para materiales mayormente amorfos es posible medir el menor esfuerzo de 0.455 MPa, debido a que la caída en el modulo no es amplia o abierta. La Figura 4.57 muestra la HDT del híbrido EVA/C20A en función del contenido de arcilla. El incremento en esta propiedad se ve mejor reflejado a 0.455 MPa, donde se alcanza un porcentaje mayor del 200 % a la concentración de 8 % en peso de C20A. La mejora de la HDT es significativa aun a bajos contenidos de arcilla, logrando un incremento de 117 % al 4 % en peso.

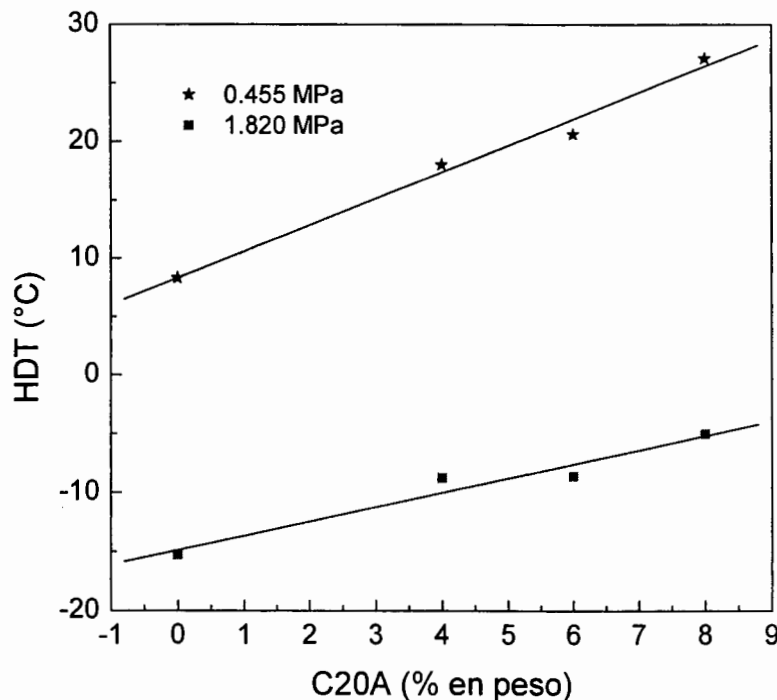


Figura 4.57. Temperatura de deflexión bajo carga de EVA/C20A en función del contenido de arcilla bajo las dos cargas o esfuerzos aplicados: 0.455 MPa y 1.82 MPa.

La HDT en el nanocompuesto ternario PP-EP/(EVA/C20A) se incrementó de igual manera que en el híbrido EVA/C20A. La Figura 4.58 muestra el comportamiento de esta propiedad en función del contenido de EVA. La HDT para el EVA puro es mucho menor que la de PP-EP, debido a sus características elastoméricas. Por ello, la tendencia es decreciente. No obstante, la arcilla le proporciona incrementos considerables de esta propiedad al sistema. Los porcentajes obtenidos en el incremento de la HDT están descritos en la Tabla 4.4. El incremento en la HDT fue una de las primeras propiedades que definieron la obtención de nanocompuestos a partir de silicatos laminares³⁸.

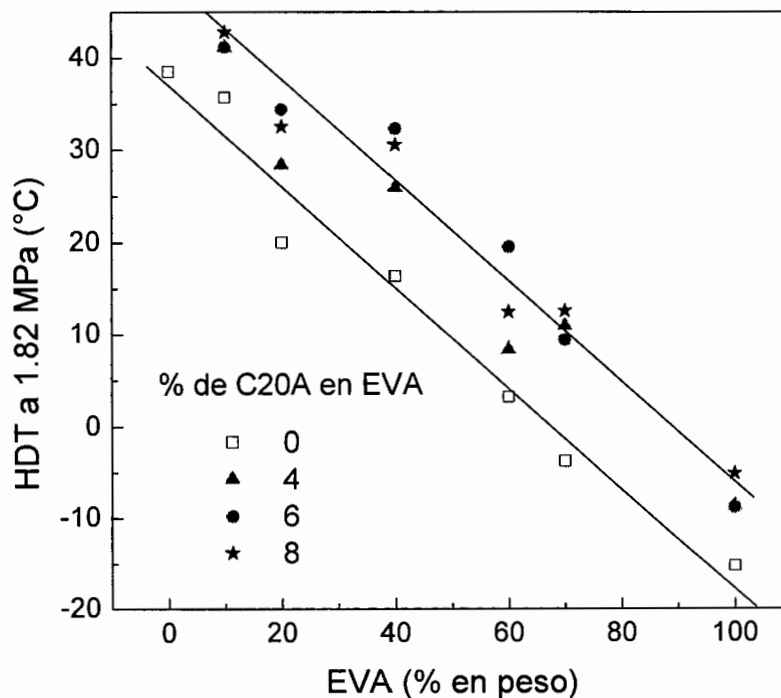


Figura 4.58. Temperatura de deflexión bajo carga a 1.82 MPa de PP-EP/(EVA/C20A) en función del contenido de EVA y bajo el contenido de arcilla indicado calculado en base al EVA.

Tabla 4.4. Incremento porcentual de la HDT en el nanocompuesto PP-EP/(EVA/C20A) en función del contenido de EVA y del contenido de arcilla en EVA.

| % C20A | % de EVA | | | | |
|--------|----------|----|----|-----|-----|
| | 10 | 20 | 40 | 60 | 70 |
| 4 | 15 | 44 | 59 | 154 | 388 |
| 6 | 15 | 74 | 98 | 488 | 347 |
| 8 | 19 | 65 | 88 | 274 | 429 |

Nota: El contenido de arcilla cambia para cada concentración de EVA, pero la cantidad en EVA permanece constante.

4.6. Fenómenos de Interacción

Las características morfológicas, viscoelásticas y reológicas de los nanocompuestos, discutidos anteriormente se deben principalmente a la dispersión de las nanoplacas tanto en la matriz de EVA como en los sistemas PP-EP/EVA. Las interacciones ocurridas en la zona inorgánica-orgánica dependen de factores como el tipo de modificante orgánico, la concentración de arcilla y la polaridad del polímero (estudiados en la sección 4.1), donde a mejor interacción *polímero-arcilla* mayor es la separación de las nanoplacas, observado por difracción de rayos-X y TEM. Mediante estos estudios, se dedujo que ocurren interacciones favorables entre el EVA y la superficie de las nanoplacas debido a la polaridad de los grupos acetato de vinilo en el EVA. Por lo tanto, se propone un modelo de interacción que permite explicar el comportamiento de la intercalación de las moléculas de EVA dentro de las galerías de la arcilla.

4.6.1. Modelo Estructural y de Compatibilidad

En resumen sobre los resultados anteriores, la polaridad de los grupos acetato en el copolímero de EVA provocan interacciones con la superficie de cada nanoplaca quedando ligada a ésta mediante interacciones polares y de Van der Waals. Lo anterior causa que la atracción de las nanoplacas con el EVA provoque la entrada de una o más

cadena polimérica en las galerías de la arcilla separando las placas. Estas interacciones *polímero-arcilla* dependerán del carácter polar del polímero. Lo cual indica que la polaridad del polímero debe ser mayor que aquella del modificante orgánico para poder interactuar con la arcilla. Una vez que ocurren las interacciones acetato de vinilo-arcilla, estas permanecen durante el proceso de mezclado con el copolímero heterofásico PP-EP. Sin embargo, debido a que el EVA puede compatibilizar con el PP-EP mediante los grupos etilénicos presentes en ambos copolímeros, entonces la parte de EP compatibilizada con el etileno del EVA puede estar también impedida por las nanoplacas de la arcilla. Esto ocurre en la interfase partícula-matriz. Por otro lado, los esfuerzos mecánicos pueden facilitar la entrada de alguna cadena de PP-EP o parte de esta en las galerías de la arcilla cuando ya están separadas por el EVA. El esquema de la Figura 4.59 da una idea de las interacciones ocurridas en forma general en el nanocompuesto ternario complejo PP-EP/(EVA/C20A).

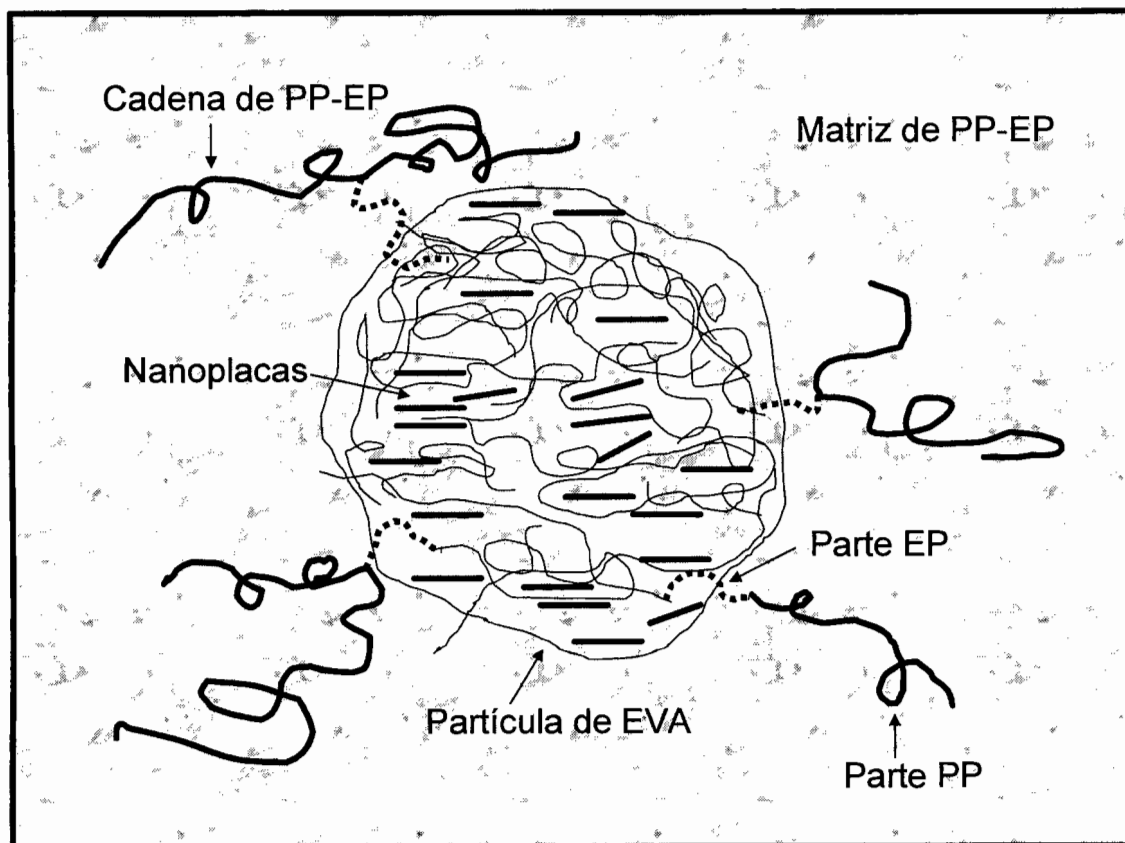


Figura 4.59. Esquema representativo en forma general de las interacciones ocurridas en el nanocompuesto ternario PP-EP/(EVA/C20A).

La Figura 4.60 muestra de manera más particular las posibles interacciones entre los componentes del sistema complejo. Se propone que el grupo acetato de vinilo del EVA interacciona con la superficie polar de cada nanopláca. La polaridad de la superficie de las nanoplácas se debe a los grupos hidroxilo presentes en la lámina octaédrica de hidróxido de aluminio y a los óxidos de silicio. El modificante orgánico, permanece ligado a la superficie de las nanoplácas por medio del nitrógeno, interacciona débilmente con la parte alifática del polímero y compensa iónicamente las cargas negativas producidas por la sustitución del aluminio por magnesio ocurridas en la estructura octaédrica central de la arcilla, compatibilizando la fase orgánica con la inorgánica. Por su parte, la parte no polar (etileno) del copolímero de EVA interactúa con la porción de EP del copolímero heterofásico de PP-EP, compatibilizando a la mezcla.

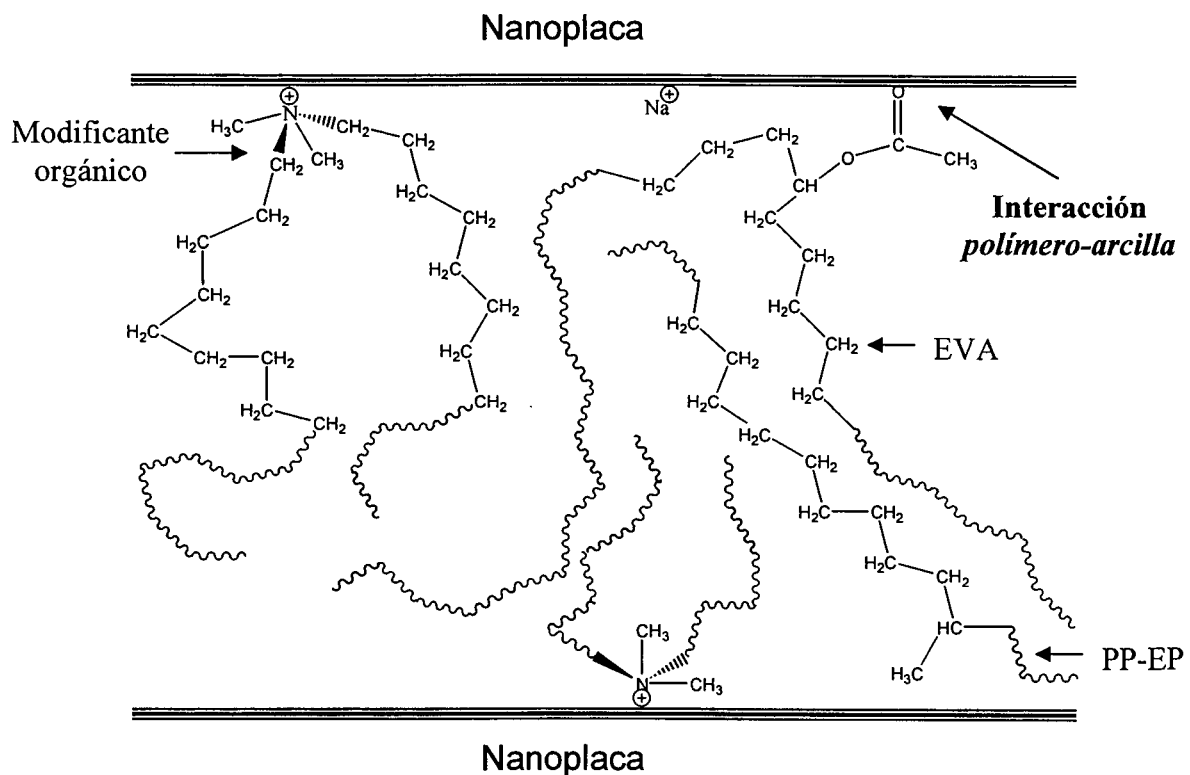


Figura 4.60. Esquema representativo de las interacciones ocurridas en las galerías de la arcilla organo-modificada C20A.

Para complementar el trabajo anterior, se propuso un estudio inicial basado en modelos moleculares que definen la apertura mínima de las nanoplacas cuando se confina al menos una molécula de EVA.

4.6.2. Modelos Moleculares

La simulación con modelos moleculares sobre el confinamiento de polímeros como poliestireno^{106,137}, nylon 6,6^{107,138}, PP¹³⁹ o PEO¹⁴⁰ en nanoarcillas ha sido importante para predecir la estructura de las cadenas confinadas y las energías de enlace. En el presente trabajo, se utilizaron modelos moleculares para predecir la distancia mínima de separación de dos nanoplacas de montmorillonita cuando se introduce una cadena de EVA. Los modelos se efectuaron en función de las repulsiones electrostáticas ocurridas durante su reacomodo estructural hasta la geometría en equilibrio. Únicamente se modeló al híbrido EVA/C20A debido a que las interacciones polares presuntamente ocurren entre estos dos componentes.

4.6.2.1. Construcción de los Modelos Moleculares

Con base en la estructura de montmorillonita⁸⁷ se diseñó una nanoplaca con longitud y anchura de 70 Å aproximadamente y con un espesor de 7.10 Å. Este valor fue calculado de la distancia centro-centro entre los átomos de oxígeno externos de las láminas tetraédricas después de la minimización de energía hasta su estado de equilibrio (Ver Apéndice B). Posteriormente, dos placas fueron posicionadas paralelamente y con cationes de sodio hidratados ubicados dentro de la galería y bajo minimización de energía se calculó la energía de interacción E_{p-p} (Placa-Placa) causada únicamente por efectos estéricos y no por enlaces químicos. La Figura 4.61 muestra la geometría en equilibrio de las dos nanoplacas sin modificante, separadas por impedimento estérico. El espacio repetitivo de la arcilla esta representada por d_{001} medida generalmente por difracción de rayos-X y calculada a partir de la ecuación de la Ley de Bragg. Este valor representa el espesor de una placa y la galería formada entre las dos placas¹³⁶. El valor obtenido para

d_{001} en el modelo molecular fue de 11.77 Å, el cual concuerda con la distancia interplaca determinada experimentalmente mediante WAXD para la montmorillonita natural de sodio (Cloisite Na⁺ de Southern Clay, Inc.). La distancia a lo largo y ancho de las nanoplacas generalmente rebasa los 100 nm. Para facilitar los cálculos de minimización de energía, únicamente se modeló una parte de la arcilla. El espesor de las dos nanoplacas incluyendo a la galería y una vez minimizada la energía fue de 18.87 Å.

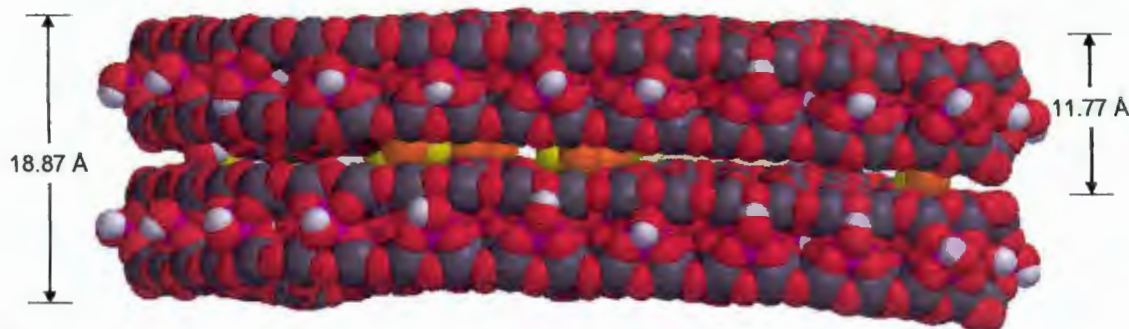


Figura 4.61. Nanoplacas de montmorillonita (MMTNa⁺) sin modificante (visión lateral).

La Figura 4.62 muestra la separación de las nanoplacas cuando se sustituyen los cationes de sodio por el modificante orgánico cloruro de dimetil ditallowhidrogenado de amonio (2M2HT), ligado a la arcilla comercial denominada cloisite 20A.

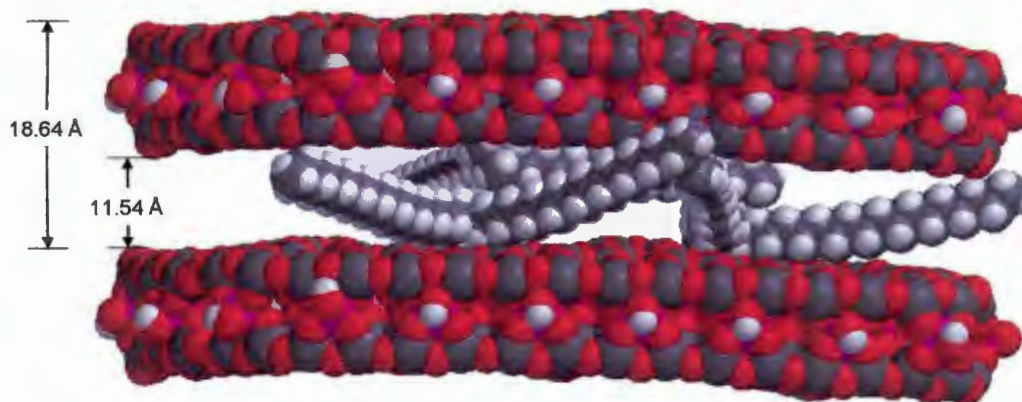


Figura 4.62. Arcilla órgano-modificada Cloisite 20A.

Después de la minimización de energía se obtuvo la energía de interacción representada como $E_{P-2M2HT-P}$ (Placa-Modificante-Placa) y la distancia repetitiva perpendicular d_{001} . La

distancia de las dos nanoplacas incluyendo al modificante orgánico fue de 25.74 Å. El tamaño de la galería fue de 11.54 Å. La distancia correspondiente a d_{001} fue de 18.64 Å. Este último resultado corresponde a la distancia mínima de apertura cuando la arcilla es modificada con dimetil ditallowhidrogenado de amonio, es decir; cuando las moléculas del modificante se alinean paralelamente a lo largo de las nanoplacas. El incremento de la distancia interplaca puede depender de la concentración del modificante, donde a mayor concentración, las cadenas orgánicas tendrán mayores repulsiones entre sí y se alinearán perpendicularmente a la superficie de las nanoplacas, entonces la apertura de la galería se incrementa y por consecuencia el valor de d_{001} . Por ejemplo, la única diferencia entre cloisite 15A y Cloisite 20A es la concentración del modificante, mientras que para C20A es de 95 meq/100 de arcilla, para C15A es de 125 meq/100 g de arcilla. Lo que da como resultado que C20A tenga un valor de d_{001} de 23.86 Å y el de C15A sea de 33.56 Å, valores obtenidos mediante los patrones de difracción de rayos-X. Por lo tanto, El incremento en la concentración del modificante provoca que las moléculas orgánicas sufran diversos acomodos en el espacio impedido por las dos nanoplacas favoreciendo la apertura de la galería. Vaia y colaboradores¹⁰⁸ reportaron diversas conformaciones del modificante orgánico confinado en las galerías de la arcilla, dependiendo de la longitud de cadena y la densidad de empaquetamiento. El cambio en estos factores indujo la formación de estructuras tipo líquido o estructuras similares al estado cristalino líquido.

Para modelar el confinamiento de una macromolécula de EVA dentro de la galería de dos nanoplacas, se hicieron las siguientes consideraciones:

1. La cadena de EVA fue lineal (sin ramificaciones).
2. El peso molecular de la molécula de EVA fue de 5000 g/mol.
3. El contenido de acetato de vinilo (VA) fue de 18 %, (contenido en concordancia con el del EVA seleccionado).
4. La posición de los monómeros de VA es arbitraria.

Una vez introducida la molécula del polímero en la galería de la arcilla y minimizada la energía se obtuvo la distancia repetitiva perpendicular de las placas d_{001} y la energía de

interacción del sistema $E_{P-2M2HT-EVA-P}$ (Placa-Modificante-EVA-Placa) la cual es la suma de todas las posibles interacciones de los componentes confinados en el espaciamiento interplaca.

La Figura 4.63 muestra el modelo molecular del híbrido EVA/C20A; esto es, modificador orgánico y parte de una cadena macromolecular de EVA confinados entre dos nanoplacas de arcilla, donde la apertura de la galería es de 16.02 Å. El valor de d_{001} es de 23.12 Å. Este es el valor mínimo para cuando una cadena macromolecular se introduce en las galerías de la arcilla y el modificador presenta un acomodamiento paralelo a la superficie de las nanoplacas. Sin embargo, debido a que el acomodamiento del modificador en el sistema experimental es diferente como consecuencia de su concentración, entonces la distancia interplaca es mayor que la obtenida en el modelo molecular (23.86 Å, determinada por difracción de rayos-X) y por lo tanto al introducir una cadena de polímero provocará una mayor separación de las nanoplacas. Además, el enmarañamiento de la cadena macromolecular dentro de las galerías y la interacción de los grupos de VA con la arcilla pueden incrementar el espaciamiento interplaca. El valor de d_{001} para el híbrido determinado por XRD fue de ~40 Å. Lo cual implica que dos o más cadenas poliméricas se encuentran confinadas en las galerías de la arcilla.

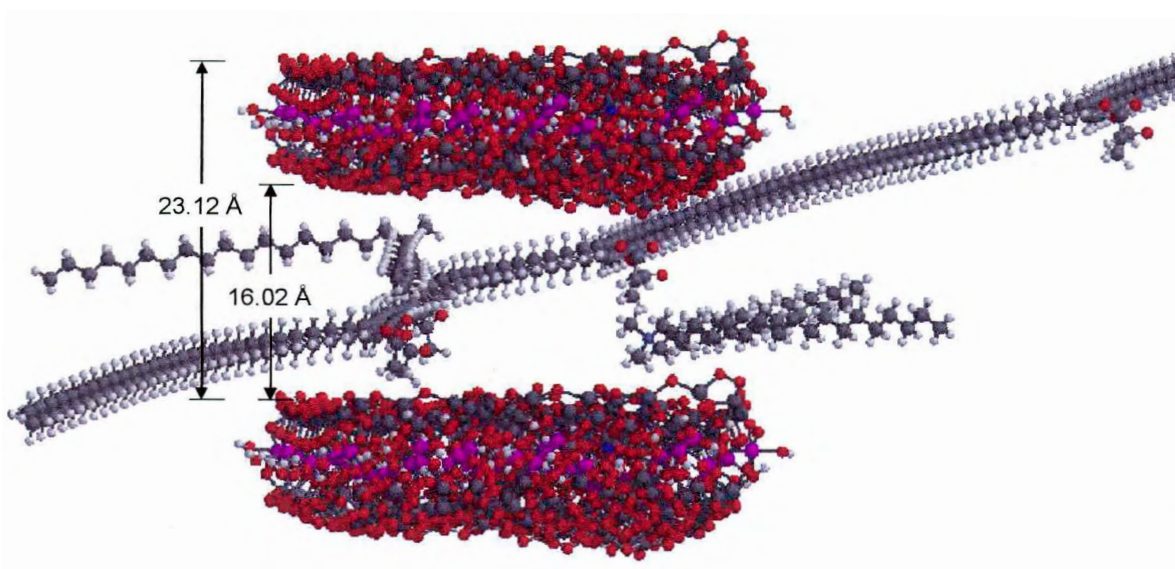


Figura 4.63. Híbrido EVA/C20A.

La Tabla 4.5 muestra las energías de interacción y el espaciamento interplaca obtenidos en los diferentes confinamientos.

Tabla 4.5. Energías de interacción y distancia interplaca de los modelos moleculares.

| Modelo Molecular | Energía de Interacción (Kcal/mol) | Espaciamento Interplaca d_{001} (Å) |
|-------------------------|--|---|
| E_{P-P} | 57127.24 | 11.77 |
| $E_{P-MT2EtOH-P}$ | 48856.37 | 15.83 |
| $E_{P-MT2EtOH-EVA-P}$ | 48069.23 | 20.02 |
| $E_{P-2M2HT-P}$ | 38910.00 | 18.64 |
| $E_{P-2M2HT-EVA-P}$ | 47375.20 | 23.12 |

Nota: MT2EtOH: methyl, tallow, bis-2-hydroxyethyl de amonio.

2M2HT: dimetil ditallowhidrogenado de amonio

V. CONCLUSIONES

Se obtuvieron sistemas nanoestructurados con el copolímero de EVA y las arcillas organo-modificadas. Con la arcilla C20A, se obtuvieron estructuras intercaladas-exfoliadas. Con C30B se observó la formación de tactoides, debido a que la polaridad de los sustituyentes del modificante orgánico de la arcilla predominó en las interacciones modificante-arcilla sobre la polaridad del EVA en las interacciones polímero-arcilla. Con C15A se formó una estructura intercalada ordenada. La alta concentración de modificante impidió mayormente la entrada del polímero hacia las galerías de la arcilla en comparación con cloisite 20A. Bajos contenidos de arcilla menor al 10 % presentaron una mayor cantidad de placas intercaladas y exfoliadas.

La polaridad del acetato de vinilo en el EVA permitió interacciones con la superficie de las placas, incrementando la apertura y la separación de éstas. El nanocompuesto obtenido fue PP-EP/(EVA/C20A). La morfología del sistema ternario PP-EP/(EVA/C20A) cambió en función del contenido de EVA pasando de partículas esféricas a dominios elongados (coalescencia) a partir del 40 % de EV. La arcilla no influyó en la coalescencia de las partículas. La transición del EP en el copolímero heterofásico PP-EP a $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ y la Tg del EVA a $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ se cierran formando una sola transición; es decir que se mejora la compatibilidad en la mezcla PP-EP/EVA debido a las interacciones provocadas por el etileno presente en ambos copolímeros. Las nanoplacas de la arcilla se localizaron dentro de los dominios de EVA, como consecuencia de las interacciones polares polímero-arcilla.

La arcilla influyó en la formación de la estructura cristalina β del PP-EP, lo cual indica que las nanoplacas afectaron a las cadenas del PP-EP en la interfase partícula-matriz. La intercalación y exfoliación de las placas incrementó la temperatura de degradación de la mezcla PP-EP/EVA. Las placas intercaladas y exfoliadas se reensamblaron durante el proceso de quemado causando una barrera a la difusión del calor y de los gases.

El módulo elástico se incrementó en función del contenido de arcilla. También el módulo de Young y la temperatura de deflexión bajo carga sufrieron incrementos por arriba del 150 %. El modulo viscoso se incrementó ligeramente; es decir que las nanoplacas impidieron la movilidad inicial de las cadenas poliméricas confinadas dentro de las galerías de la arcilla. La resistencia al impacto y la elongación no disminuyeron considerablemente.

Se propone que el fenómeno de intercalación en sistemas EVA/C20A y PP-EP/(EVA/C20A) se debe a las interacciones favorables entre los grupos polares del EVA (acetato de vinilo) y la superficie polar de las nanoplacas. El modificante orgánico ligado a la arcilla no participa en estas interacciones sino compatibiliza la fase orgánica con la inorgánica, compensa las cargas negativas ocurridas en la estructura octaédrica central de la arcilla e interactúa débilmente con la parte alifática del polímero. Por otro lado, es posible que la parte EP del copolímero heterofásico PP-EP, el cual interacciona con el EVA se introduzca en las galerías de la arcilla, al menos en la interfase matriz-partícula o que los esfuerzos mecánicos durante el mezclado en fundido pueden también introducir alguna cadena de PP-EP en el espaciamiento interplaca.

Mediante los modelos moleculares se obtuvo la distancia mínima de separación de dos nanoplacas cuando se confina el modificante orgánico y/o una cadena de EVA. Esta distancia de espaciamiento interplaca d_{001} depende del arreglo molecular del modificante y del enmarañamiento de las cadenas macromoleculares dentro de las galerías de la arcilla.

VI. REFERENCIAS

1. Usuki A.; Kato M.; Okada A.; Kurauchi T. *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, *63*, 137-139.
2. Kato M.; Usuki A.; Okada A. *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, *66*, 1781-1785.
3. Kawasumi M.; Hasegawa N.; Kato M.; Usuki A.; Okada A. *Macromolecules* **1997**, *30*, 6333-6338.
4. Hasegawa N.; Kawasumi M.; Kato M.; Usuki A.; Okada A. *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, *67*, 87-92.
5. Hasegawa N.; Okamoto H.; Kato M.; Usuki A. *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, *78*, 1918-1922.
6. Nam P. H.; Maiti P.; Okamoto M.; Kotaka T.; Hasegawa N.; Usuki A. *Polymer* **2001**, *42*, 9633-9640.
7. Okamoto M.; Nam P. H.; Maiti P.; Kotaka T.; Hasegawa N.; Usuki A. *Nano Lett.* **2001**, *1*, 295-298.
8. Hambir S.; Bulakh N.; Kodgire P.; Kalgaonkar R.; Jog J. P. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **2001**, *39*, 446-450.
9. García-López D.; Picazo O.; Merino J. C.; Pastor J. M. *Eur. Polym. J.* **2003**, *39*, 945-950.
10. Xu W.; Liang G.; Wang W.; Tang S.; He P.; Pan W. P. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *88*, 3225-3231.
11. Xu W.; Liang G.; Wang W.; Tang S.; He P.; Pan W. P. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *88*, 3093-3099.
12. Liu X.; Wu Q. *Polymer* **2001**, *42*, 10013-10019.
13. Manias E.; Touny A.; Wu L.; Strawhecker K.; Lu B.; Chung T. C. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3516-3523.
14. Alexandre M.; Beyer G.; Henrist C.; Cloots R.; Rulmont A.; Jerome R.; Dubois P. *Macromol. Rapid. Commun.* **2001**, *22*, 643-646.
15. Riva A.; Zanetti M.; Braglia M.; Camino G.; Falqui L. *Polym. Deg. Stab.* **2002**, *77*, 299-304.

16. Tang Y.; Hu Y.; Wang S. F.; Gui Z.; Chen Z.; Fan W. C. *Polym. Deg. Stab.* **2002**, *78*, 555-559.
17. Zhang W.; Chen D.; Zhao Q.; Fang Y. *Polymer* **2003**, *44*, 7953-7961.
18. Tang Y.; Hu Y.; Wang J.; Zong R.; Gui Z.; Chen Z.; Zhuang Y.; Fan W. *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *91*, 2416-2421.
19. Zanetti M.; Camino G.; Thomann R.; Mulhaupt R. *Polymer* **2001**, *42*, 4501-4507.
20. Zanetti M.; Camino G.; Mulhaupt R. *Polym. Deg. Stab.* **2001**, *74*, 413-417.
21. Peeterbroeck S.; Alexandre M.; Jerome R.; Dubois Ph. *Polym. Deg. Stab.* **2005**, *90*, 288-294.
22. Gupta A. K.; Ratnam B. K.; Srinivasan K. R. *J. Appl. Polym. Sci.* **1992**, *45*, 1303-1312.
23. Thomas S.; George A. *Eur. Polym. J.* **1992**, *28*, 1451-1458.
24. Hudec I.; Sain M. M.; Sunova V. *J. Appl. Polym. Sci.* **1993**, *49*, 425-433.
25. Ramírez V. E. Tesis Doctoral, Programa Interinstitucional de Postgrado en Ciencia y Tecnología de Polímeros UAC-CIQA-UANL, **2000**.
26. Ramírez-Vargas E.; Navarro-Rodríguez D.; Medellín-Rodríguez F. J.; Huerta-Martínez B. M.; Lin J. S. *Polym. Eng. Sci.* **2000**, *40*, 2241-2250.
27. Ramírez-Vargas E.; Medellín-Rodríguez F. J.; Navarro-Rodríguez D.; Avila-Orta C. A.; Solís-Rosales S. G.; Lin J. S. *Polym. Eng. Sci.* **2002**, *42*, 1350-1358.
28. Huerta-Martínez B. M.; Ramírez-Vargas E.; Medellín-Rodríguez F. J.; Cedillo G. R. *Eur. Polym. J.* **2005**, *41*, 519-525.
29. Mark J. E.; *Polym. Eng. Sci.* **1996**, *36*, 2905-2920.
30. Calvert P. in *Carbon Nanotubes*, edited by Ebbesen T. W., CRC Press, Boca Raton, FL, **1997**, 277-292.
31. Srivastava D.; Wei C. *Appl. Mech. Rev.* **2003**, *56*, 215-230.
32. Landauer R. *J. Phys. Cond. Matter.* **1989**, *1*, 8099.
33. Takayanagi K.; Kondo Y.; Ohnishi H. *JSPA Int.* **2001**, *3*, 3-8.
34. Alexandre M.; Dubois Ph. *Mat. Sci. Eng. Reports* **2000**, *28*, 1-63.
35. Theng B. K. G. *The Chemistry of Clay-Organic Reactions*, Wiley, New York, **1974**.
36. Ogawa M.; Kuroda K. *Bull. Chem. Soc. Jap.* **1997**, *70*, 2593-2618.

37. Okada A.; Kawasumi M. *Polym. Prep. Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.* **1987**, 28, 447-448.
38. Kojima Y.; Usuki A.; Kawasumi M.; Okada A.; Fukushima Y.; Kurauchi T.; Kamigaito O. *J. Mater. Res.* **1993**, 6, 1185-1189.
39. Vaia R. A.; Jandt K. D.; Kramer E. J.; Giannelis E. P. *Macromolecules* **1995**, 28, 8080-8085.
40. Vaia R. A.; Giannelis E. P. *Macromolecules* **1997**, 30, 8000-8009.
41. Lan T.; Pinnavaia T. J. *Chem. Mat.* **1994**, 6, 2216-2219.
42. Yoon P. J.; Fornes T. D.; Paul D. R. *Polymer* **2002**, 43, 6727-6741.
43. Ogata N.; Kawakage S.; Takashi O. *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, 66, 573-781.
44. Wu J.; Lerner M. M. *Chem. Mater.* **1993**, 5, 835-838.
45. Yano K.; Usuki A.; Okada A. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1997**, 35, 2289-2294.
46. Lan T.; Kaviratna P. D.; Pinnavaia T. J. *Chem. Mater.* **1994**, 6, 573-575.
47. Chen T. K.; Tien Y. I.; Wei K.H. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1999**, 37, 2225-2233.
48. Zeng C.; Lee L. J. *Macromolecules* **2001**, 34, 4098-4103.
49. Carrado K. A.; Xu L. *Chem. Mater.* **1998**, 10, 1440-1445.
50. Liu L.; Qi Z.; Zhu X. *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, 71, 1133-1138.
51. Vaia R. A.; Giannelis E. P. *Macromolecules* **1997**, 30, 7990-7999.
52. Lyatskaya Y.; Balazs A. C. *Macromolecules* **1998**, 31, 6676-6680.
53. Balazs A. C.; Singh C.; Zhulina E. *Macromolecules* **1998**, 31, 8370-8381.
54. Balazs A. C.; Singh C.; Zhulina E.; Lyatskaya Y. *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 651-657.
55. LeBaron P. C.; Wang Z.; Pinnavaia T. J. *Appl. Clay Sci.* **1999**, 15, 11-29.
56. Fornes T. D.; Yoon P. J.; Hunter D. L.; Keskkula H.; Paul D. R. *Polymer* **2002**, 43, 5915-5933.
57. Fornes T. D.; Hunter D. L.; Paul D. R. *Macromolecules* **2004**, 37, 1793-1798.
58. Kojima Y.; Usuki A.; Kawasumi M.; Okada A.; Kurauchi T.; Kamigaito O. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **1993**, 31, 983-986.

59. Koo C. M.; Ham H. T.; Kim S. O.; Wang K. H.; Chung I. J. *Macromolecules* **2002**, *35*, 5116-5122.
60. Koo C. M.; Kim S. O.; Chung I. J. *Macromolecules* **2003**, *36*, 2748-2757.
61. Dennis H. R.; Hunter D. L.; Chang D.; Kim S.; White J. L.; Cho J. W.; Paul D. R. *Polymer* **2001**, *42*, 9513-9522.
62. La Mantia F. P.; Lo Verso S.; Dintcheva N. T. *Macromol. Mater. Eng.* **2002**, *287*, 909-914.
63. Li X.; Ha C. S. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *87*, 1901-1909.
64. Lieberman R.; Camillo P. in *Concise; Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, edited by Kroschwitz J. I. Wiley-Interscience Publication John Wiley & Sons, **1990**.
65. Karger-Kocsis J. *Polypropylene; Structure, blends and composites 1: Structure and Morphology*, Chapman and Hall, **1995**.
66. Monasse B.; Haudin J. M. Molecular structure of polypropylene homo and copolymers, in *Polypropylene; Structure, blends and composites 1: Structure and Morphology*. Edited by Karger-Kocsis J. Chapman and Hall, **1995**.
67. Padden F.; Keith H. *J. Appl. Phys.* **1959**, *30*, 1479.
68. Phillips R.; Wolkowicz M. in *Polypropylene Handbook*, edited by Moore E. P. Jr. Hanser Publishers, **1996**.
69. Ito J. I.; Mitani K.; Mizutani Y. *J. Appl. Polym. Sci.* **1992**, *46*, 1221-1233.
70. Galli, P.; Haylock J. C.; Simonazzi T. Manufacturing and properties of polypropylene copolymers, in *Polypropylene; Structure, blends and composites 2: Copolymers and Blends*, edited by Karger-Kocsis J. Chapman and Hall, **1995**.
71. Mirabella F. M.; *Polymer* **1993**, *34*, 1729-1735.
72. Salyer I.; Kenyon A. *J. Polym. Sci. A-1*, **1971**, *9*, 3083.
73. Peacock A. J. *Handbook of Polyethylene: Structures, Properties, and Applications*. Marcel Dekker Inc., **2000**.
74. Voigt-Martin I.; Alamo R.; Mandelkern L. *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* **1986**, *24*, 1283.
75. Koopmans R.; Van der Linden R.; Vansant E. *Polym. Eng. Sci.* **1983**, *23*, 306.

76. Utracki L. A.; Dumoulin M. M. Polypropylene alloys and blends with thermoplastics, in *Polypropylene; Structure, blends and composites 2: Copolymers and Blends* Edited by Karger-Kocsis J. Chapman and Hall, **1995**
77. Utracki L. A. *Polymer Alloys and Blends; Thermodynamics and Rheology*. Hanser Publishers. **1990**.
78. Coleman M. M.; Moskala E. J.; Painter P. C. Walsh D. J.; Rostami S. *Polymer* **1983**, *24*, 1410-1414.
79. Li W.; Shi L.; Shen D.; Wu Y.; Zheng J. *Polymer* **1989**, *30*, 604-609.
80. McEvoy R. L.; Krause S. *Macromolecules* **1996**, *29*, 4258-4266.
81. McEvoy R. L.; Krause S. *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, *64*, 2221-2235.
82. Blom H. P.; Teh J. W.; Rudin A. *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, *60*, 1405-1417.
83. Sain M. M.; Hudec I.; Beniska J.; Rosner P. *Mater. Sci. Eng.* **1989**, *A108*, 63-71.
84. Gupta A. K.; Ratnam B. K.; Srinivasan K. R. *J. Appl. Polym. Sci.* **1992**, *46*, 281-293.
85. Huerta M. B. M. Tesis de Maestría, UA de C-CIQA-UANL, **2003**.
86. Kamena K. *Technical Papers Nanocor* **1999**.
87. Giannelis E. P.; Krishnamoorti R.; Manias E. *Adv. Polym. Sci.* **1999**, *118*, 108-147.
88. Jordan J. W. *J. Phys. Chem.* **1949**, *59*, 294-305.
89. Okada A.; Fukushima Y.; Kawasumi M.; Inagaki S.; Usuki A.; Sugiyama S.; Kurauchi T.; Kamigaito O. *U. S. Patent 4,739,007*. Assignee: Kabushiki Kaisha Toyota Chou Kenkyusho (Aichi, JP), **1986**.
90. Kawasumi M.; Kohzaki M.; Kojima Y.; Okada A.; Kamigaito O. *U.S. Patent 4,810,734*. Assignee: Kabushiki Kaisha Toyota Chuo Kenkyusho (Aichi, JP), **1989**.
91. Oya A.; Kurokawa Y.; Yasuda H. *J. Mater. Sci.* **2000**, *35*, 1045-1050.
92. Lee J. W.; Lim Y. T.; Park O. O. *Polym. Bull.* **2000**, *45*, 191-198.
93. He J. D.; Cheung M. K.; Yang M. S.; Qi Z. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *89*, 3404-3415.
94. Kodgire P.; Kalgaonkar R.; Hambir S.; Bulakh N.; Jog J. P. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *81*, 1786-1792.

95. Solomon M. J.; Almusallam A. S.; Seefeldt K. F.; Somwangthanaroj A.; Varadan P. *Macromolecules* **2001**, *34*, 1864-1872.
96. Jeon C. H.; Ryu S. H.; Chang Y. W. *Polym. Int.* **2003**, *52*, 153-157.
97. Mehta S.; Mirabella F. M.; Rufener K.; Bafna A. *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *92*, 928-936.
98. Chow W. S.; Mohd Ishak Z. A.; Karger-Kocsis J.; Apostolov A. A.; Ishiaku U. S. *Polymer* **2003**, *44*, 7427-7440.
99. Chow W. S.; Mohd Ishak Z. A.; Ishiaku U. S.; Karger-Kocsis J.; Apostolov A. A. *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *91*, 175-189.
100. Chow W. S.; Bakar A. A.; Mohd Ishak Z. A.; Karger-Kocsis J.; Ishiaku U. S. *Eur. Polym. J.* **2005**, *41*, 687-696.
101. Li X.; Park H. M.; Lee J. O.; Ha C. S. *Polym. Eng. Sci.* **2002**, *42*, 2156-2164.
102. Zhu L.; Xanthos M. *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *93*, 1891-1899.
103. Favis B. S.; Rodríguez F.; Ramsay B. A. *U.S. Patent 6,605,657*. Assignee: Polyvalor Societe en Commandite, Quebec (CA), **2003**.
104. Norma ASTM D 638-00.
105. Lochhead R. Y.; McConell C. B. in *Polymer Nanocomposites: Synthesis, Characterization, and Modeling* Edited by Krishnamoorti R.; Vaia R. A. ACS Symposium Series 804: Washington D. C., **2002**, 89.
106. Manias E.; Kuppa V. in *Polymer Nanocomposites: Synthesis, Characterization, and Modeling* Edited by Krishnamoorti R.; Vaia R. A. ACS Symposium Series 804: Washington D. C., **2002**, 193.
107. Tanaka G.; Goettler L. A. *Polymer* **2002**, *43*, 541-553.
108. Vaia R. A.; Teukolsky R. K.; Giannelis E. P. *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1017-1022.
109. Chen L.; Wong S. C.; Pisharath S. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *88*, 3298-3305.
110. Ramírez-Vargas E.; Navarro-Rodríguez D.; Blanqueto-Menchaca A. I.; Huerta-Martínez B. M.; Palacios-Mezta M. *Polym. Deg. Stab.* **2004**, *86*, 301-307.
111. Fornes T. D.; Paul D. R. *Polymer* **2003**, *44*, 3945-3961.
112. Medellín-Rodríguez F. J.; Burger C.; Hsiao B. S.; Chu B.; Vaia R.; Phillips S. *Polymer* **2001**, *42*, 9015-9023.

113. Zapata-Espinosa A.; Medellín-Rodríguez F. J.; Stribeck N.; Almendarez-Camarillo A.; Vega-Díaz S.; Hsiao B. S.; Chu B. *Macromolecules* **2005**, *38*, 4246-4253.
114. Maiti P.; Okamoto M. *Macromol. Mater. Eng.* **2003**, *288*, 440-445.
115. Maiti P.; Nam P. H.; Okamoto M.; Kotaka T.; Hasegawa N.; Usuki A. *Polym. Eng. Sci.* **2002**, *42*, 1864-1871.
116. Xu W.; Ge M.; He P. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **2002**, *40*, 408-414.
117. Ma J.; Zhang S.; Qi Z.; Li G.; Hu Y. *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *83*, 1978-1985.
118. Maiti P.; Nam P. H.; Okamoto M.; Hasegawa N.; Usuki A. *Macromolecules* **2002**, *35*, 2042-2049.
119. Pozsgay A.; Fráter T.; Papp L.; Sajó I.; Pukánszky B. *J. Macromol. Sci. Part B-Phy.* **2002**, *B41*, 1249-1265.
120. Tai H. J.; Chiu W. Y.; Chen L. H.; Chu L. H. *J. Appl. Polym. Sci.* **1991**, *42*, 3111-3122.
121. Yano K.; Usuki A.; Okada A.; Kurauchi T.; Kamigaito O. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1993**, *31*, 2493-2498.
122. Bharadwaj R. K. *Macromolecules* **2001**, *34*, 9189-9192.
123. Gilman J. W.; Jackson C. L.; Morgan A. B.; Harris R. Jr.; Manias E.; Giannelis E. P.; Wuthenow M.; Hilton D.; Phillips S. H. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1866-1873.
124. Zhu J.; Morgan A. B.; Lamelas F. J.; Wilkie C. A. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3774-3780.
125. Manias E. in *Advances in Fire Retardant Chemicals*, FRCA, **2002**.
126. Zanetti M.; Kashiwagi T.; Falqui L.; Camino G. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 881-887.
127. Zanetti M.; Costa L. *Polymer* **2004**, *45*, 4367-4373.
128. Preston C. M. L.; Amarasinghe G.; Hopewell J. L.; Shanks R. A.; Mathys Z. *Polym. Deg. Stab.* **2004**, *84*, 533-544.
129. Sepe M. P. in *Dynamic Mechanical Analysis*. Handbook Series. Plastics Design Library, **1998**.
130. Ramírez-Vargas E.; Navarro-Rodríguez D.; Huerta-Martínez B. M.; Avila-Orta C. A.; Palacios-Mezta M.; Medellín-Rodríguez F. J. *Int. J. Polym. Mater.* **2002**, *51*, 485-496.

131. Krishnamoorti R.; Vaia R. A.; Giannelis E. P. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1728-1734.
132. Gelfer M.; Song H. H.; Liu L.; Avila-Orta C.; Yang L.; Si M.; Hsiao B. S.; Chu B.; Rafailovich M.; Tsou A. H. *Polym. Eng. Sci.* **2002**, *42*, 1841-1851.
133. Lee K. M.; Han C. D. *Macromolecules* **2003**, *36*, 7165-7178.
134. Norma ASTM E2092-04.
135. Takemori M. *SPE ANTEC* **1978**, *24*, 216.
136. Fornes T. D.; Paul D. R. *Polymer* **2003**, *44*, 4993-5013.
137. Ranghino G.; Giannotta G.; Marra G.; Po R. *Rev. Adv. Mater. Sci.* **2003**, *5*, 413-419.
138. Fermeglia M.; Ferrone M.; Pricl S. 2002 AIChE Annual Meeting, November, 2002, Theory, Modeling and Simulation of Nanoscale Systems II, 396b.
139. Toth R.; Coslanich A.; Ferrone M.; Fermeglia M.; Pricl S.; Miertus S.; Chiellini E. *Polymer* **2004**, *45*, 8075-8083.
140. Hackett E.; Manias E.; Giannelis E. P. *Chem. Mat.* **2000**, *12*, 2161-2167.
141. Ramos de Valle L. F. *Extrusión de Plásticos: Principios Básicos*, Cap. 4 Reometría Capilar, Editorial Limusa, (1993).

CONTINUIDAD DEL TRABAJO

Sobre la base de los resultados obtenidos con la arcilla cloisite 30B es necesario realizar un estudio con copolímeros de EVA que contengan diferente contenido de acetato de vinilo. Esto con el fin de lograr que las nanoplacas interaccionen mayormente con el acetato de vinilo que con el grupo polar del modificante orgánico. Si lo anterior ocurre entonces se obtendrían estructuras exfoliadas.

Continuar con el estudio del confinamiento de las macromoléculas de los polímeros dentro de las galerías de la arcilla mediante los modelos moleculares.

Estudiar la formación de los sistemas nanocompuestos ternarios utilizando diferentes pesos moleculares de los polímeros, de tal manera que los cambios de viscosidad durante el mezclado en fundido sean favorables a la intercalación-exfoliación.

Implementar una técnica de interacción química entre PP-EP y EVA, la cual podría obtenerse por formación de injertos mediante extrusión reactiva, favoreciendo así una mayor apertura de las nanoplacas debido al confinamiento en sus galerías de EVA y PP-EP. Además disminuiría la separación de fases, obteniendo morfologías más estables.

Apéndice A: Cálculos de Reometría Capilar

Es una técnica que permite medir las propiedades de flujo de los polímeros fundidos. El reómetro consiste de un barril con calentamiento eléctrico, en cuyo extremo se coloca un dado capilar a través del cual se hace pasar el polímero fundido. El equipo opera a velocidades de corte entre 10 y 10000 s⁻¹ y cubre ampliamente el intervalo de velocidades de corte que se presentan en proceso de extrusión e inyección¹⁴¹.

El esfuerzo de corte para fluidos independientes del tiempo está relacionado con la caída de presión (ΔP_c), que ocurre a lo largo del capilar de longitud (l) y radio (r), tal como se describe en la ecuación A.1.

$$\sigma = \frac{r\Delta P_c}{2l} \quad \dots \text{(A.1)}$$

La velocidad de corte para fluidos newtonianos está relacionada con el flujo volumétrico (Q), que sale a través del capilar de radio (r), como se muestra en la ecuación A.2.

$$\dot{\gamma} = \frac{4Q}{\pi r^3} \quad \dots \text{(A.2)}$$

Los datos obtenidos en las pruebas de geometría son la velocidad del pistón y la fuerza aplicada al pistón. Con los datos de velocidad (V) se calcula el flujo volumétrico de acuerdo a la ecuación A.3.

$$Q = \frac{V(\text{cm/min})\Delta_p(\text{cm}^2)}{60(\text{s/min})} = [\text{cm}^3/\text{s}] \quad \dots \text{(A.3)}$$

Con los resultados de fuerza (F) se calcula la caída de presión. Ecuación A.4.

$$\Delta P_C = \frac{F(Kg)980000(dinas / Kg)}{A_p(cm^2)} = [dinas / cm^2] = [Pa] \dots (A.4)$$

La viscosidad se obtiene de la ecuación A.5.

$$\eta = \frac{\sigma}{\gamma} \dots (A.5)$$

Apéndice B: Construcción de una placa de montmorillonita

La montmorillonita es un arcilla natural perteneciente a la familia 2:1 filosilicatos. La estructura cristalina consiste de placas delgadas con espesor aproximado de 1 nm, formadas por una estructura central octaédrica de hidróxido de aluminio unida a dos láminas tetraédricas externas de óxido de silicio, de tal manera que los oxígenos de la lámina octaédrica de hidróxido de aluminio también pertenecen a la láminas tetraédricas del óxido de silicio. Estas placas están organizadas entre sí en forma paralela para formar apilamientos con un espacio causado por interacciones de Van der Waals entre ellas. En su forma natural, algunos átomos de aluminio son sustituidos por átomos de magnesio causando la formación de una carga negativa que generalmente es compensada por cationes de sodio hidratados ubicados en el espacio interplaca¹²⁴. Bajo estas circunstancias, la arcilla presenta un estado hidrofílico, lo cual la vuelve incompatible con la mayoría de los polímeros. Por lo tanto, para modificar su carácter hidrofílico a un estado organofílico se requiere intercambiar los cationes que compensan la carga negativa con surfactantes catiónicos orgánicos, por ejemplo, iones alquil amonios cuaternarios⁸⁷.

Una placa de montmorillonita fue construida a partir de la formación de las estructuras de óxido de silicio e hidróxido de aluminio, donde los OH no compartidos de la lámina central se ubicaron dentro y fuera del espacio restringido. La Figura B1 muestra el inicio de la formación de una placa. La Tabla B1 indica la correspondencia de los átomos y su color.

Tabla B1. Designación de colores y átomos.

| Color | Átomo |
|---------|-----------|
| Magenta | Aluminio |
| Gris | Silicio |
| Rojo | Oxígeno |
| Blanco | Hidrógeno |

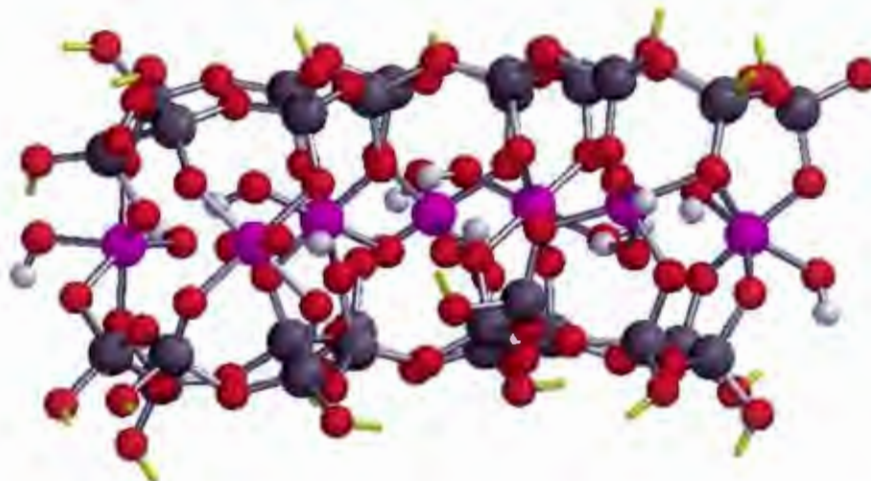


Figura B1. Inicio de formación de una placa de montmorillonita.

La Figura B2 muestra la superficie de una placa con longitud y anchura de 70 Å aproximadamente obtenida después de la minimización de energía hasta su estado de equilibrio.

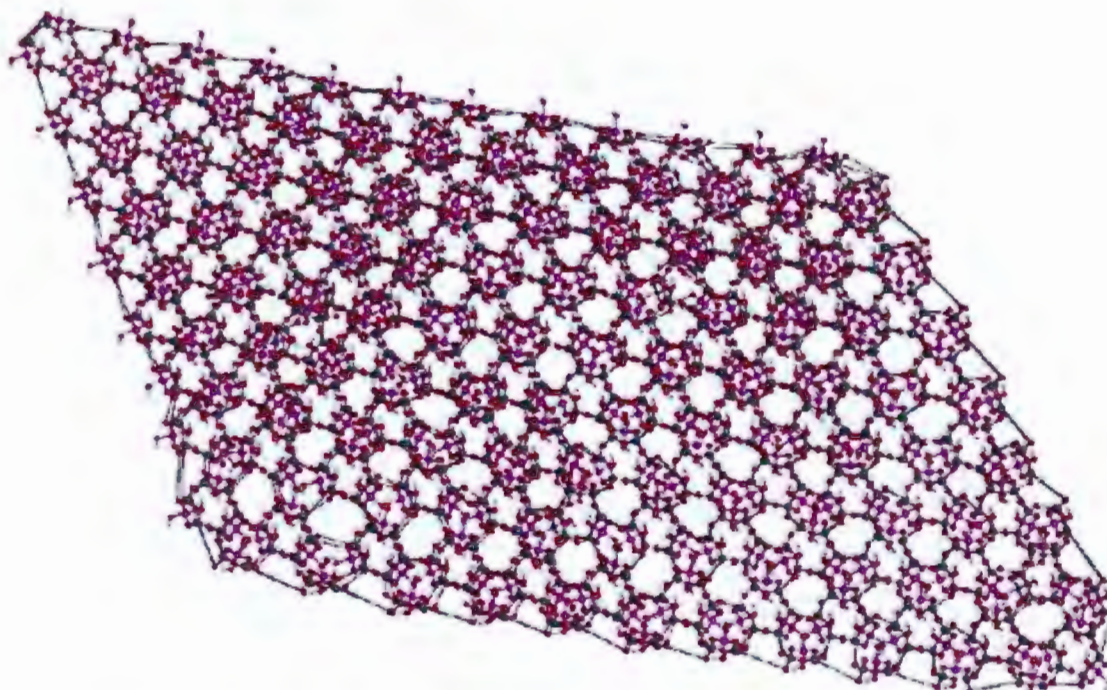


Figura B2. Placa de montmorillonita observada normal a la superficie.

La Figura B3 muestra el confinamiento de una cadena de EVA en la galería de dos placas de montmorillonita, observada de modo normal a la superficie de las placas. El espesor obtenido para cada placa fue de 7.10 \AA . Este espesor fue calculado de la distancia centro-centro entre los átomos de oxígeno externos de las láminas tetraédricas después del reacomodo estructural bajo minimización de energía.

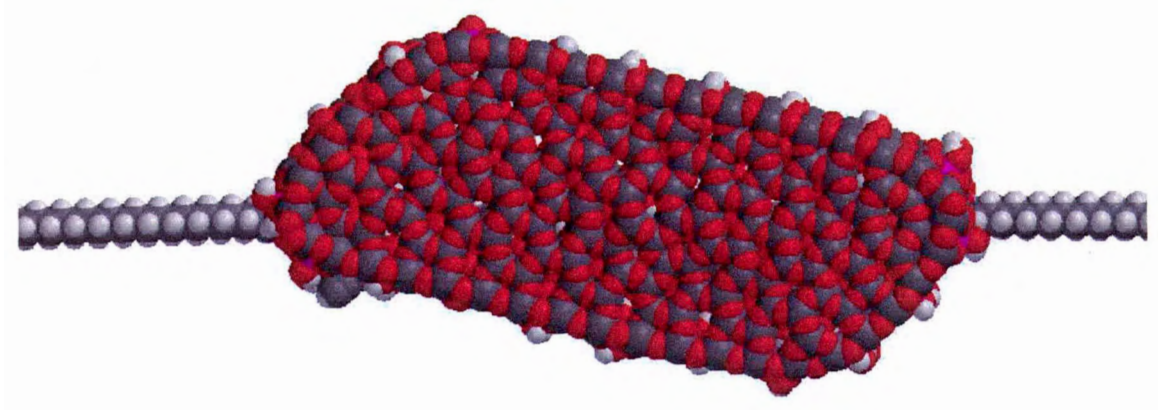


Figura B3. Confinamiento de la parte de una cadena polimérica entre dos placas de montmorillonita observada normal a la superficie de la nanoplaca.