

TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

AUTOR: IRIS CANDY YAZMÍN MALES CASTAÑEDA FIRMA

TITULO: Estudio del efecto de aditivos oxo-degradables en los cambios estructurales de materiales nanoestructurados a base de mezclas de LLDPE/COC con nanoarcillas.

ASESORES: Dr. Saúl Sánchez Valdés

FIRMA

Dr. Eduardo Ramírez Vargas

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 5 de septiembre de 2013



Sello de la Institución

Dr. Oliverio Santiago Rodríguez Fernández
Director General del CIQA

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA
APLICADA**



**“ESTUDIO DEL EFECTO DE ADITIVOS OXO-
BIODEGRADABLES EN LOS CAMBIOS ESTRUCTURALES
DE MATERIALES NANOESTRUCTURADOS A BASE DE
MEZCLAS DE LLDPE/COC CON NANOARCILLAS”**

TESIS

PRESENTADA POR:

IRIS CANDY YAZMÍN MALES CASTAÑEDA

PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

ASESORES:

DR. EDUARDO RAMÍREZ VARGAS

DR. SAÚL SÁNCHEZ VALDÉS

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA
PROGRAMA DE MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS**

TESIS

**“ESTUDIO DEL EFECTO DE ADITIVOS OXO-BIODEGRADABLES
EN LOS CAMBIOS ESTRUCTURALES DE MATERIALES
NANOESTRUCTURADOS A BASE DE MEZCLAS DE LLDPE/COC
CON NANOARCILLAS”**

PRESENTADA POR:

IRIS CANDY YAZMÍN MALES CASTAÑEDA


PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

ASESORADA POR:

DR. EDUARDO RAMÍREZ VARGAS

DR. SAÚL SÁNCHEZ VALDÉS

SINODALES


M.C. Isaura Gpe. Yañez Flores



Dr. Luis Francisco Ramos de Valle



Dr. Roberto Benavides Cantú

DECLARACIÓN

Declaro que la información contenida en la parte de *Desarrollo Experimental*, así como en la parte de *Resultados* y *Discusión* de este documento, forman parte de las actividades de Investigación y Desarrollo realizadas durante el período asignado para la realización del presente trabajo de tesis, y que dicha información es propiedad del Centro de Investigación en Química Aplicada.

Saltillo, Coahuila, a 05 de Septiembre de 2013.



IRIS CANDY YAZMÍN MALES CASTAÑEDA

Para la personita más importante de mi vida...
El regalo más maravilloso que me mandó Dios...

Mi hija:

∞ Zuriá Khalid ∞

AGRADECIMIENTOS

Mi más sincero agradecimiento a todas aquellas personas que de forma directa o indirecta estuvieron presentes a lo largo de la realización de este proyecto.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), y al Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), particularmente al Departamento de Procesos de Transformación de Plásticos, así como a los Doctores Eduardo Ramírez Vargas y Saúl Sánchez Valdés por la oportunidad de formar parte de este proyecto.

También un agradecimiento especial al Dr. Mario Gutiérrez, por donarme amablemente las ciclo-olefinas ocupadas en este proyecto y al personal del Departamento de Procesado: Jesús Rodríguez, Rodrigo Cedillo, José López, Ma. Concepción González, Francisco Zendejo, Sergio Zertuche y Fabián Chávez, también mi agradecimiento al personal del laboratorio central: Myriam Lozano, Ma. Luisa López, Guadalupe Méndez, Blanca Huerta y Teresa Rodríguez, al personal del laboratorio de caracterización química: Javier Borjas, Rosario Rangel y Alejandro Espinoza, y al personal de ensayos físico-mecánicos: Araceli Noxpanco, Efraín Alvidrez, Josué Campos, José Luis Saucedo, Jesús Quiroz, José Quintero, Fabiola Castellanos, y José Ángel Sánchez, que me apoyaron con la capacitación en el manejo de los equipos así como en las pruebas usadas en esta tesis y también a Hugo Jiménez.

A mi familia, mi mamá Angélica Castañeda, mi hermana Yesenia Males, mis sobrinas Heily y Andy de Hoyos, y especialmente a mi princesa Zuria Khalid, que han sido y serán siempre el motor de mi vida. Gracias por apoyarme en cada meta que me he fijado y por estar siempre al pie del cañón conmigo. Realmente no existen palabras que expresen lo agradecida que estoy de tenerlas a las cinco en mi vida.

A mis compañeros y amigos: Joaquín Arredondo, Felipe Robles, Noé del Río, Rafael Aguirre y Perla Belmares, gracias por haber hecho mi estancia en CIQA más amena, por hacer de cada día algo especial, algo divertido, por toda su ayuda, compañía y consejos.

Finalmente a mis sinodales la M.C. Isaura Yáñez, el Dr. Luis Ramos y el Dr. Roberto Benavides por el tiempo dedicado a la revisión de este documento.

RESUMEN

En este trabajo se estudió el efecto del uso de aditivos pro-degradantes y nanoarcillas, solos y combinados, en películas sopladas nanoestructuradas a base de LLDPE/COC sobre el grado de dispersión, propiedades mecánicas, térmicas y de barrera, así como el comportamiento a la degradación por radiación UV.

Este estudio se realizó en varias etapas, se inició con la determinación de la relación óptima de mezclado de la matriz polimérica LLDPE/COC, posteriormente se elaboraron, mediante mezclado en fundido, los nanocompuestos usando diferentes tipos y concentraciones de arcilla (con y sin el uso de compatibilizante) y diferentes tipos y concentraciones de aditivos pro-degradantes. Una vez elaborados los nanocompuestos, se procedió a la elaboración de película por extrusión-soplo.

Las películas obtenidas de los nanocompuestos, se caracterizaron mediante diversos análisis: morfológico, químico, propiedades físico-mecánicas y de barrera. Además las películas se sometieron a un proceso de degradación acelerada en cámaras Q-UV con ciclos de radiación UV, temperatura y humedad definidas. A estas muestras envejecidas se les dio seguimiento a través de propiedades mecánicas (% de Elongación), determinación de pesos moleculares (GPC) y determinación de grupos carbonilos (FTIR).

Finalmente, se observó la influencia que tuvieron el tipo y concentración de nanoarcilla y el compatibilizante, además del tipo y concentración de aditivo pro-degradante en cuanto al grado de dispersión en la matriz polimérica y sus propiedades mecánicas, así como en el desempeño a la degradación por radiación UV. También fue posible observar una marcada diferencia en la efectividad de los aditivos pro-degradantes ya que se encontró un mejor desempeño para uno de los aditivos en relación a la degradación, esto, independientemente del tipo y concentración de arcilla utilizado.

CONTENIDO GENERAL

I.	INTRODUCCIÓN	2
II.	GENERALIDADES.....	6
2.1	Polietilenos	6
2.2	Polietileno Lineal de Baja Densidad (LLDPE)	10
2.3	Copolímero de Olefinas Cíclicas (COC).....	11
2.4	Mezclas de LLDPE/COC	14
2.5	Nanomateriales	16
2.5.1	Nanoarcillas.....	19
2.6	Nanocompuestos de poliolefinas/arcillas órgano-modificadas	21
2.7	Degradación de poliolefinas	24
2.7.1	Tipos de degradación	25
2.7.1.1	Foto-degradación.....	25
2.7.1.2	Degradación térmica	26
2.7.1.3	Degradación oxidativa	26
2.7.1.4	Degradación hidrolítica	26
2.7.1.5	Biodegradación	27
2.7.1.6	Degradación Foto y Termo-oxidativa	28
2.7.2	Aditivos Oxo-degradables ó Pro-degradantes.....	29
2.8	Nanocompuestos de poliolefinas/aditivos pro-degradantes	32
2.9	Métodos de caracterización de Polímeros	34
2.9.1	Propiedades Reológicas.....	34
2.9.1.1	Índice de Fluidez (MFI)	34

2.9.2	Análisis Morfológico.....	35
2.9.2.1	Difracción de Rayos X a ángulos altos (WAXD).....	35
2.9.2.2	Microscopía electrónica de Transmisión con modalidad de Barrido (STEM)	36
2.9.3	Análisis Térmico	37
2.9.3.1	Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	37
2.9.3.2	Análisis Termo-gravimétrico (TGA)	38
2.9.4	Análisis de Pesos Moleculares y su distribución	39
2.9.4.1	Cromatografía de Permeación en Gel (GPC).....	39
2.9.5	Análisis Químico y Microestructura	40
2.9.5.1	Análisis Elemental	40
2.9.5.2	Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR).....	41
2.9.5.3	Resonancia Magnética nuclear (RMN).....	42
2.9.6	Propiedades Mecánicas	43
2.9.6.1	Resistencia a la tensión	43
2.9.6.2	Elongación.....	43
2.9.6.3	Módulo	43
2.9.6.4	Rasgado	44
2.9.7	Propiedades de Transporte	45
2.9.7.1	Permeabilidad al oxígeno (OTR)	45
2.9.7.2	Permeabilidad al vapor de agua (WVTR).....	46
2.9.8	Intemperismo Acelerado	47
III.	OBJETIVO GENERAL	52
IV.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS:.....	52
V.	HIPÓTESIS.....	53
VI.	DESARROLLO EXPERIMENTAL	55
6.1	Materiales	55
6.1.1	Copolímeros	55
6.1.2	Nanoarcillas.....	56
6.1.3	Aditivos pro-degradantes	56
6.2	Metodología de trabajo.....	57
6.3	Obtención de nanocompuestos.....	57
6.3.1	Composiciones de mezclado/formulaciones	58
6.3.2	Extrusor doble husillo	59

6.4	Elaboración de película soplada	60
6.5	Evaluación de materias primas, y película soplada de blancos y nanocompuestos usando diversas Técnicas, Equipos y Metodologías.	61
6.5.1	Determinación de Propiedades Reológicas.	61
6.5.1.1	Medición del Índice de Fluidez (MFI)	61
6.5.2	Determinación de parámetros morfológicos mediante las técnicas de WAXD y STEM.	62
6.5.2.1	Análisis del espaciamiento interplaca (d_{001}) de las nanoarcillas mediante Difracción de Rayos X a Ángulos Altos (WAXD).....	62
6.5.2.2	Análisis de la morfología de los nanocompuestos usando Microscopía Electrónica de Transmisión con modalidad de Barrido (STEM).....	62
6.5.3	Determinación de parámetros térmicos mediante las técnicas de DSC y TGA	63
6.5.3.1	Análisis de las transiciones térmicas mediante DSC	63
6.5.3.2	Determinación de la pérdida de masa y la temperatura máxima de descomposición realizando un Análisis Termo-gravimétrico (TGA)...	64
6.5.4	Análisis de Pesos Moleculares y su Distribución usando Cromatografía de Permeación en Gel (GPC)	64
6.5.5	Determinación de composiciones, grupos funcionales y estructura mediante Análisis Químicos.	65
6.5.5.1	Determinación de la composición de los aditivos pro-degradantes mediante un Análisis Elemental cualitativo y semi-cuantitativo.	65
6.5.5.2	Determinación de la estructura de las ciclo-olefinas usando Resonancia Magnética Nuclear (RMN- ¹³ C).....	66
6.5.5.3	Determinación de grupos funcionales usando Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR)	66
6.5.6	Determinación de Propiedades Mecánicas.....	66
6.5.7	Determinación de las Propiedades de Transporte al O ₂ y al vapor de agua de los nanocompuestos.....	67
6.5.7.1	Evaluación de Permeabilidad al oxígeno (OTR).	67
6.5.7.2	Evaluación de Permeabilidad al vapor de agua (WVTR).	67
6.5.8	Exposición de las películas a la radiación UV usando Intemperismo Acelerado	67
VII.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	70
7.1	Caracterización de materias primas.....	70
7.1.1	Análisis elemental de aditivos pro-degradantes	70

7.1.2	Determinación de Pesos moleculares e Índice de Fluidez.	72
7.1.3	Determinación de los parámetros térmicos de las materias primas por DSC.	73
7.1.4	Determinación de pérdida de masa y temperatura máxima de descomposición mediante un Análisis Termo-gravimétrico (TGA).....	75
7.1.5	Determinación de grupos funcionales usando FTIR.....	76
7.1.6	Determinación de las estructuras químicas de las ciclo-olefinas mediante RMN ¹³ C.	77
7.1.7	Determinación del espaciamiento interplaca (d_{001}) de las nanoarcillas mediante WAXD.....	79
7.2	Caracterización de Mezclas preliminares de LLDPE/COC	80
7.2.1	Determinación de propiedades mecánicas	80
7.3	Caracterización de nanocompuestos.	81
7.3.1	Determinación del espaciamiento interplaca (d_{001}) de las nanoarcillas en los nanocompuestos mediante WAXD.	81
7.3.2	Evaluación de la morfología de los nanocompuestos obtenidos por STEM..	85
7.3.3	Determinación de grupos funcionales presentes en los nanocompuestos mediante FTIR.....	88
7.3.4	Determinación de Propiedades Barrera al O ₂ y Vapor de agua en las películas nanocompuestas.	91
7.3.4.1	Determinación de la permeabilidad al O ₂ de las películas sopladas.	91
7.3.4.2	Determinación de la permeabilidad al vapor de agua de las películas sopladas.	93
7.3.5	Determinación de Propiedades Mecánicas.....	94
7.4	Caracterización de nanocompuestos sometidos a envejecimiento acelerado.....	102
7.4.1	Determinación de Propiedades Mecánicas en películas envejecidas (% de Elongación a la ruptura)	102
7.4.2	Determinación mediante GPC de Pesos Moleculares en películas envejecidas	108
7.4.3	Análisis de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR).....	109
VIII.	CONCLUSIONES.....	114
IX.	TRABAJO A FUTURO.....	118
X.	REFERENCIAS	129

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura química del Polietileno.	7
Figura 2. Símbolo utilizado para productos a base de LLDPE.	11
Figura 3. (I) Obtención del Norborneno, (II) Obtención del COC.....	12
Figura 4. Tipos de copolímeros de olefinas cíclicas.....	12
Figura 5. Permeabilidad al O ₂ y al vapor de agua de la ciclo-olefina vs algunos polímeros.	13
Figura 6. Variación de la Tg con respecto al contenido de ciclo-olefina y sus correspondientes aplicaciones.	14
Figura 7. Clasificación de nanomateriales de acuerdo a sus dimensiones	17
Figura 8. Incremento en área superficial en materiales.	18
Figura 9. Espectro de luz solar	28
Figura 10. Proceso de degradación del PE por efecto de aditivos pro-degradantes.....	31
Figura 11. Esquema de un Plastómetro o medidor de fluidez.	35
Figura 12. Diagrama de un WAXD.....	36
Figura 13. Diagrama de un microscopio electrónico de transmisión con modalidad de barrido.....	37
Figura 14. Diagrama de un Calorímetro Diferencial de Barrido.	38
Figura 15. Diagrama de un Analizador Termo-Gravimétrico.	38
Figura 16. Diagrama de un equipo de Cromatografía de Permeación en Gel.	39
Figura 17. Esquema de un microscopio electrónico de barrido.	40
Figura 18. Diagrama de Espectro de Infrarrojo por Transformada de Fourier.....	41
Figura 19. Esquema de Resonancia magnética nuclear.....	42
Figura 20. Curva de tensión-estiramiento.	44
Figura 21. Diagrama de operación de una máquina universal INSTRON	44
Figura 22. Diagrama de una cámara de permeabilidad al oxígeno OX-TRAN.	45
Figura 23. Diagrama de una cámara de permeabilidad al vapor de agua OX-TRAN.....	46
Figura 24. Cámara QUV/Spray. (a) Radiación, (b) Condensación.	47
Figura 25. Espectro emitido por lámparas UV-A comparado con la luz solar.....	49

Figura 26. Espectro emitido por lámparas UV-B comparado con la luz solar.....	50
Figura 27. Configuración de los elementos de mezclado del extrusor doble husillo para el sistema LLDPE/COC/Nanoarcilla/Aditivo pro-degradante.	60
Figura 28. Esquematación de la probeta antes y después del devastado.....	63
Figura 29. Análisis elemental cualitativo del aditivo pro-degradante MBO-E11 de OXBD.	71
Figura 30. Análisis elemental cualitativo del aditivo pro-degradante E ₂ S de Prommex.....	71
Figura 31. Termograma de DSC del COC APEL 8008T.....	73
Figura 32. Termogramas de DSC de los aditivos pro-degradantes.....	74
Figura 33. Termogramas de DSC de los LLDPE y el compatibilizante.....	74
Figura 34. Termograma de TGA de las resinas utilizadas en la parte experimental.....	75
Figura 35. FTIR del COC APEL8008T.....	76
Figura 36. FTIR del LLDPE 92020.....	77
Figura 37. Espectro de RMN ¹³ C de la ciclo-olefina APEL8008T.....	78
Figura 38. Espectro de RMN ¹³ C de la ciclo-olefina APEL6509T.....	78
Figura 39. Difractograma de las nanoarcillas Cloisite [®] 20A y Nanomer [®] I28E.....	79
Figura 40. Difractograma de la nanoarcilla Cloisite [®] 20A y las formulaciones que contienen la nanoarcilla en concentración de 3% en peso.....	82
Figura 41. Difractograma de la nanoarcilla Cloisite [®] 20A y las formulaciones que contienen la nanoarcilla en concentración de 5% en peso.....	83
Figura 42. Difractograma de la nanoarcilla Nanomer [®] I28E y sus nanocompuestos en concentración de 3% en peso.....	84
Figura 43. Difractograma de la nanoarcilla Nanomer [®] I28E y las formulaciones que contienen la nanoarcilla en concentración de 5% en peso.....	85
Figura 44. Micrografías del nanocompuesto P/C/Fu10/20A5/MBO1.5.....	86
Figura 45. Micrografías del nanocompuesto P/C/Fu10/I28E5/MBO1.5.....	86
Figura 46. Micrografías del nanocompuesto P/C/Fu10/20A5/E ₂ S1.5.....	87
Figura 47. Micrografías del nanocompuesto P/C/Fu10/I28E5/E ₂ S1.5.....	87
Figura 48. Espectros FTIR de nanocompuestos con concentración de aditivo MBO-E11 al 1 %.....	88
Figura 49. Espectros FTIR de nanocompuestos con concentración de aditivo MBO-E11 al 1.5 %.....	89
Figura 50. Espectros FTIR de nanocompuestos con concentración de aditivo E ₂ S al 1 %.....	90
Figura 51. Espectros FTIR de nanocompuestos con concentración de aditivo E ₂ S al 1.5 %.....	90
Figura 52. Gráfica de permeabilidad al O ₂ de los nanocompuestos.....	92
Figura 53. Gráfica de permeabilidad al vapor de agua de los nanocompuestos.....	94
Figura 54. Módulo de Tensión en dirección máquina (DM) de los blancos.....	96
Figura 55. Módulo de Tensión en dirección máquina (DM) de los nanocompuestos que contienen el aditivo pro-degradante MBO-E11 en sus dos concentraciones.....	97
Figura 56. Módulo de Tensión en dirección máquina (DM) de los nanocompuestos que contienen el aditivo pro-degradante E ₂ S en sus dos concentraciones.....	98
Figura 57. Elongación a la ruptura del LLDPE/COC solo y con los aditivos en las dos concentraciones.....	99

Figura 58. Elongación a la ruptura del LLDPE/COC solo vs nanocompuestos con ambas nanoarcillas, en concentración 3 y 5 % peso, con y sin compatibilizante.....	99
Figura 59. Elongación a la ruptura de blancos y nanocompuestos con el aditivo MBO-E11 al 1%.....	100
Figura 60. Elongación a la ruptura de blancos y nanocompuestos con el aditivo E ₂ S al 1%.	101
Figura 61. Elongación a la ruptura de blancos y nanocompuestos con el aditivo MBO-E11 al 1.5%.....	101
Figura 62. Elongación a la ruptura de blancos y nanocompuestos con el aditivo E ₂ S al 1.5%.....	102
Figura 63. Elongación de nanocompuestos de Cloisite [®] 20A al 3% en peso.....	104
Figura 64. Elongación de nanocompuestos de Cloisite [®] 20A al 5% en peso.....	105
Figura 65. Elongación de nanocompuestos de Nanomer [®] I28E al 3% en peso.	106
Figura 66. Elongación de nanocompuestos de Nanomer [®] I28E al 5% en peso.	107
Figura 67. Determinación de la variación del Peso molecular promedio en número de los nanocompuestos envejecidos.....	109
Figura 68. FT-IR del nanocompuesto P/C/Fu10/20A5/MBO1.5 a 0, 72 y 120 hrs.	110
Figura 69. FT-IR de nanocompuesto P/C/Fu10/I28E5/MBO1.5 a 0, 48 y 96 hrs.....	111
Figura 70. FT-IR de nanocompuesto P/C/Fu10/20A5/E ₂ S1.5 a 0, 48 y 72 hrs.....	111
Figura 71. FT-IR de nanocompuesto P/C/Fu10/I28E5/E ₂ S1.5 a 0, 48 y 72 hrs.....	112

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades de los Polietilenos más comunes.....	8
Tabla 2. Agentes externos que provocan distintos tipos de degradación.	25
Tabla 3. Características más importantes del LLDPE y Fusabond [®]	55
Tabla 4. Características más importantes de las COC's.....	56
Tabla 5. Características más importantes de las arcillas Cloisite [®] 20A y Nanomer [®] I28E. .	56
Tabla 6. Blancos de polímeros.	58
Tabla 7. Formulaciones que contienen aditivos pro-degradantes.....	58
Tabla 8. Formulaciones que contienen nanoarcillas con y sin compatibilizante.....	58
Tabla 9. Formulaciones de nanocompuestos con aditivo MBO-E11.....	59
Tabla 10. Formulaciones de nanocompuestos con aditivo E ₂ S.....	59
Tabla 11. Variables usadas en el extrusor doble husillo W&P ZSK 30.....	60
Tabla 12. Características del equipo de extrusión-soplo.	61
Tabla 13. Variables usadas en el extrusor de película soplada.....	61
Tabla 14. Análisis elemental semi-cuantitativo de los aditivos MBO-E11 y E ₂ S.....	72
Tabla 15. Resumen de propiedades de resinas utilizadas.....	72
Tabla 16. Temperaturas de degradación y pérdidas de peso de los polímeros.....	76
Tabla 17. Propiedades mecánicas de mezclas LLDPE/COC.	81
Tabla 18. Valores de la velocidad de transmisión del Vapor de Agua y del Oxígeno.	91
Tabla 19. Propiedades mecánicas de los Blancos.....	95
Tabla 20. Propiedades mecánicas de los nanocompuestos que contienen MBO-E11.....	95
Tabla 21. Propiedades mecánicas de los nanocompuestos que contienen E ₂ S.	96
Tabla 22. Pérdida de propiedades de elongación al 50% de los nanocompuestos de Cloisite [®] 20A al 3% en peso.	104
Tabla 23. Pérdida de propiedades de elongación al 50% de los nanocompuestos de Cloisite [®] 20A al 5% en peso.	105
Tabla 24. Pérdida de propiedades de elongación al 50% de los nanocompuestos de Nanomer [®] I28E al 3% en peso.	106

Tabla 25. Pérdida de propiedades de elongación al 50% de los nanocompuestos de Nanomer [®] I28E al 5% en peso.	107
Tabla 26. Pesos moleculares de nanocompuestos formulados con el aditivo pro-degradante E ₂ S al 1 % en peso, expuestos a 0, 48 y 72 horas de Radiación UV.....	108
Tabla 27. Pesos moleculares de nanocompuestos formulados con el aditivo pro-degradante E ₂ S al 1.5 % en peso, expuestos a 0, 48 y 72 horas de Radiación UV.....	108

INTRODUCCIÒN

I. INTRODUCCIÓN

Una de las ventajas que ofrecen las poliolefinas como el polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) en aplicaciones para empaque, son sus propiedades eléctricas aislantes, ópticas, de sello, de barrera al vapor de agua y principalmente su bajo costo. Sin embargo una gran desventaja es su bajo módulo y sus pobres características de barrera a gases como al O₂ y el CO₂ al igual que a sabores y aromas, lo que los vuelve inapropiados para aplicaciones de empaques donde se requieren largos tiempos de vida en anaquel^[1-3]. Mientras que las poliolefinas cíclicas (COC) representan un nuevo tipo de polímero obtenido vía catálisis por metallocenos mediante la copolimerización de etileno con monómeros cíclicos de norborneno^[4, 5]. Estos copolímeros poseen una estrecha distribución de pesos moleculares y son importantes debido a que dan lugar a plásticos muy transparentes, además de presentar excelentes propiedades mecánicas, así como una temperatura de transición vítrea (T_g) relativamente alta, alta resistencia térmica y química, muy buena barrera a la humedad, baja absorción de humedad, propiedades ópticas y bajo encogimiento, por lo que tienen una amplia posibilidad de aplicación^[6-9]. Las mezclas de estas poliolefinas, LLDPE y COC, se han venido utilizando por la excelente combinación en propiedades de transparencia, rigidez y estabilidad térmica además de una mejora en las propiedades de barrera a gases, lo que las hace ideales para aplicaciones con mayores requerimientos físico-mecánicos como películas especiales para empaque^[2, 9, 10].

Por otro lado, los nanocompuestos a base de partículas inorgánicas de tamaño nanométrico y una matriz polimérica han alcanzado un alto interés, tanto científico como tecnológico, debido principalmente a la considerable mejora en propiedades físico-mecánicas

comparado con los materiales compuestos utilizando rellenos convencionales de tamaño micrométrico. En este sentido, las nanopartículas de arcilla tienen un gran potencial para incrementar el módulo y proveer altas propiedades de barrera a gases al ofrecer un laberinto de laminillas de nanopartículas, cuando se encuentran exfoliadas en la matriz polimérica y con esto una disminución en la velocidad de difusión de los gases. Éstas, también promueven una alta temperatura de deflexión y un incremento en el módulo y la resistencia a la tensión en nanocompuestos poliméricos.

Las características más importantes de las arcillas minerales para su aplicación en nanocompuestos poliméricos son su capacidad química de exfoliación, alta resistencia y rigidez y gran relación de área en las plaquetas individuales, abundancia en la naturaleza y su bajo costo. Una de las principales desventajas es su hidrofiliidad, lo que repercute en la compatibilidad con ciertos materiales como los polímeros de carácter hidrofóbico, provocando la aglomeración de arcilla en la matriz polimérica. Por lo tanto la modificación de la superficie de la arcilla es uno de los puntos más importantes para obtener nanocompuestos poliméricos. Uno de los procedimientos más frecuentes en la modificación de arcillas es el tratamiento orgánico, que consiste en sustituir los cationes intercambiables de la arcilla (Li^+ , Na^+ , Rb^+ o Cs^+) por cationes orgánicos, por ejemplo, surfactantes y polielectrolitos. Los cationes orgánicos disminuyen la energía superficial y cohesiva mediante la expansión del espaciado interlamina, facilitando de esta manera la exfoliación en el monómero o polímero^[11, 12].

Por otra parte, el continuo interés en el cuidado del medio ambiente ha orillado a la búsqueda de soluciones para el manejo de los desechos plásticos. Así como las cada vez más estrictas regulaciones que se imponen en los mercados, incluyen, además de que los materiales cumplan con el desempeño físico-mecánico, que no sean contaminantes al medio ambiente. Recientemente se han hecho estudios enfocados a la sustitución total o parcial de los plásticos sintéticos por materiales biodegradables, los cuales pueden ser intrínsecamente biodegradables en los que su estructura química permite la acción directa de las enzimas, o bien, materiales que se vuelven biodegradables después de la acción de algún proceso químico y/o físico como la hidrólisis, fotólisis o pirólisis^[13]. Dentro de este tipo se encuentran los materiales que contienen un aditivo pro-oxidante o pro-degradante, también conocido como aditivos oxo-degradables. Estos polímeros requieren degradarse oxidativamente ya sea por la acción de la radiación térmica o UV, para poder reducir su

masa molecular formando grupos oxigenados los cuales son más fáciles de metabolizar por los microorganismos presentes en los suelos^[14]. Los aditivos pro-degradantes se añaden normalmente en proporciones relativamente bajas (1-5% en peso), generalmente sin alterar las propiedades mecánicas ni ópticas de la matriz polimérica. Estos aditivos pueden ser a base de sales metálicas como el Co, el Mn y el Fe, los cuales han demostrado no presentar eco-toxicidad en pruebas hechas con microorganismos.

En base a lo anteriormente expuesto, en la presente tesis se plantea desarrollar mezclas poliméricas a base de LLDPE y COC formuladas con nanopartículas de arcilla órgano-modificadas y aditivo pro-degradante a base de estearato de Fe, con el fin de analizar los efectos que tendrían el tipo y concentración de nanoarcilla con y sin el uso de compatibilizante, además del tipo y concentración de aditivo pro-degradante sobre el grado de dispersión y exfoliación de la arcilla en la matriz polimérica, en las propiedades mecánicas y de barrera así como en la degradación oxidativa inducida por radiación UV.

GENERALIDADES

II. GENERALIDADES

2.1 Polietilenos

Los Polietilenos, importantes poliolefinas, se encuentran englobados dentro de los polímeros de uso general y constituyen junto con el Polipropileno y sus copolímeros, el grupo más importante de los polímeros termoplásticos. Se les considera como materiales comerciales debido a que combinan una serie de propiedades (baja densidad, estabilidad química, resistencia mecánica, termosoldabilidad, baja barrera al agua, etc.) con una facilidad de procesado, incluyendo buenos aspectos económicos, que los hacen idóneos en una gran variedad de aplicaciones (envases de alimentos e industriales, películas, bolsas, tuberías, usos agrícolas, cableado, etc.)^[1, 15, 16].

Actualmente la familia de las poliolefinas representa el 65% del consumo global de plásticos e incluyen un amplio espectro de propiedades muy distintas, son materiales nobles, reciclables en su totalidad y no son contaminantes ya que su tecnología de producción es la que tiene menor impacto ambiental.

El Polietileno es el polímero más simple desde el punto de vista de la estructura química, puesto que está constituido de una cadena larga de átomos de carbono unidos por enlaces covalentes en la que se repite una unidad básica constituida por dos átomos de carbono y cuatro átomos de hidrógeno, como se puede observar en la Figura 1. El número de veces

que se repite la unidad básica depende del tipo de catalizador utilizado en la reacción química, la temperatura y la presión^[15, 16].

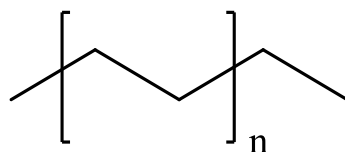


Figura 1. Estructura química del Polietileno.

Según sea el proceso de polimerización empleado (de baja o alta presión), y las variables utilizadas (temperatura, presión, tipos de catalizador, modificadores y diseño del reactor), se obtienen diferentes tipos de Polietileno. La clasificación de estos Polietilenos depende de varios criterios como son:

- Ø Densidad
- Ø Contenido de monómero
- Ø Peso Molecular
- Ø Distribución de Pesos Moleculares
- Ø Índice de Fluidez


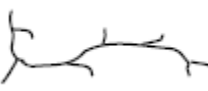

La clasificación más empleada es la referida a la densidad, puesto que es un parámetro indicativo de las cualidades de los Polietilenos^[17]. En base a esto se clasifican como:

- ⊗ Baja densidad (de 0.910-0.940 g/cm³)
 - Ø Polietileno de baja densidad (LDPE)
 - Ø Polietileno lineal de baja densidad (LLDPE)
 - Ø Polietileno de media densidad (MDPE)
- ⊗ Alta densidad (de 0.941-0.965 g/cm³)
 - Ø Polietileno de alta densidad (HDPE)
 - Ø Polietileno de alta densidad y alto peso molecular (HMW-HDPE)
 - Ø Polietileno de alta densidad y ultra alto peso molecular (UHMWPE)

GENERALIDADES

Cada uno con diferentes características y aplicaciones, siendo los más conocidos y utilizados el LDPE, LLDPE y HDPE. En la Tabla 1 se mencionan en forma general algunas de las propiedades de estos tres Polietilenos.

Tabla 1. Propiedades de los Polietilenos más comunes

	LDPE	LLDPE	HDPE
Estructura molecular			
Ramificaciones (x c/100 átomos de C)	Alto 20-40 ramif. de cadenas largas y cortas	Media 15-30 ramif. de cadenas cortas hasta 6 átomos de carbono	Baja 1-10 ramif. de cadenas cortas de 1-2 átomos de C.
Cristalinidad (%)	40-55	55-65	70-75
Tm (°C)	100-110	120-130	125-135
Densidad (g/cm³)	0.915-0.935	0.92-0.94	0.93-0.97
Resistencia	Baja	Media	Alta
Elongación	Alta	Media	baja
Índice de contracción (%)	1.5-3	---	1.5-3
Transmitancia (%)	20-55	10-35	0-40
Absorción de H₂O (mg @ 96h)	< 0.5	0.01	< 0.5
Resistencia dieléctrica (KV/cm)	>700	> 700	> 600

El LDPE fue descubierto por W. Faucett, G. Paton, W. Perrin y G. Williams en 1935 en los laboratorios del Imperial Chemical Industries (ICI) del Reino Unido. Es un polímero ramificado con cadenas largas y cortas, que hacen que su densidad así como su cristalinidad, sea menor a la de los polietilenos poco ramificados. Se caracteriza por ser un material traslúcido, inodoro, atóxico, muy resistente a los ataques por sustancias químicas,

con una alta elongación a la ruptura y baja conductividad térmica además de baja resistencia mecánica, buena resistencia al impacto, impermeable al agua y poco permeable al vapor de gases, por lo que es aceptado por la *Food and Drug Administration (FDA)* para diversas aplicaciones que requieren regulaciones^[15-18].

Este homopolímero se obtiene mediante polimerización por radicales libres en condiciones de alta presión (1000-3000 atm) y temperatura (100-300 °C) en un reactor tubular (tipo serpentín) o reactor autoclave con agitador. Es muy versátil, se adapta a todo tipo de procesamiento, siendo sus principales aplicaciones dentro del sector del envasado y empaquetado (botellas, tapas para botellas, bolsas, películas, sacos, etc.), componentes eléctricos y electrónicos (como aislante en cables de baja y alta tensión), en tuberías y películas de invernadero además del sector industrial, textil, etc.^[16, 17].

El HDPE, es el polímero químicamente más cercano en estructura al Polietileno lineal ya que posee poca o nula ramificación en su cadena, permitiendo un empaquetamiento más estrecho y una mayor formación de cristales. Presenta mejores propiedades mecánicas que el LDPE, como son mayor rigidez, dureza y resistencia a la tensión, baja elongación a la ruptura, buena resistencia al impacto y a la abrasión, baja resistencia a fuertes agentes oxidantes como el ácido nítrico, ácido sulfúrico fumante, peróxidos de hidrógeno o halógenos además de que presenta un fácil procesamiento.

Este homopolímero fue obtenido en 1952 por K. Ziegler en el Instituto Max Plank, mediante polimerización con catalizadores Ziegler (compuestos organometálicos de Aluminio y Titanio), a bajas presiones (0.97 atm) y temperaturas (25-100 °C) en reactores en serie o lecho fluidizado. Aunque en 1954 se obtuvo también HDPE con el proceso Phillips, que utiliza catalizadores de óxidos metálicos (Trióxido de Cromo en soporte de Sílice) en reactores continuos. Entre sus muchas aplicaciones destacan, en el sector de envasado y empaquetado las bolsas para mercancía, para basura, botellas para leche y yogurt, cajas para transporte de botellas, etc., en la industria eléctrica los aislantes para cable, en el sector automotriz los recipientes para aceite y gasolina, tubos y mangueras, artículos de cordelería, bandejas, redes para pesca, tapicerías, juguetes, etc.^[16, 17].

Por otra parte, existe un grado intermedio entre los dos polímeros anteriores, conocido como LLDPE, que contiene ramificaciones mucho más cortas que el LDPE, y a diferencia de los anteriores que son homopolímeros formados a partir de la polimerización del

monómero etileno, el LLDPE es un copolímero de etileno con otro co-monómero de α -olefina (normalmente 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno)^[15, 16]. Presenta una buena resistencia a la tracción, al rasgado y a la perforación o punción, buena resistencia al impacto a temperaturas muy bajas (hasta -95 °C) y en películas posee excelente elongación. Sus principales aplicaciones son como película encogible, película estirable, bolsas grandes para uso pesado, acolchado agrícola, etc.

2.2 Polietileno Lineal de Baja Densidad (LLDPE)

Este tipo de Polietileno se puede describir como un copolímero de etileno/ α -olefina que tiene una estructura molecular lineal con ramificaciones laterales muy cortas y uniformes. Los co-monómeros más usados comercialmente son el 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno. Las ramificaciones, así como la longitud y posición de las cadenas laterales, hacen que la temperatura de fusión y resistencia a la tracción y al agrietamiento sean superiores a las del LDPE además de que afectan las propiedades del producto, las cuales son en gran parte controladas por el co-monómero usado en el proceso de producción^[19, 20].

Existen muchos tipos de productos ya que el índice de fluidez puede variar de 0.5 a 150 g/10 min. Las propiedades del LLDPE en el estado fundido y en la pieza terminada están en función del peso molecular, la distribución de pesos moleculares y de la densidad de la resina.

Este copolímero es creado por un proceso en solución a baja presión, basado en la polimerización continua de etileno con 1-octeno en ciclooctano, con una temperatura de 250 °C y 74.52 atm de presión. Aunque también existe otro método que consiste en la polimerización en fase gaseosa del etileno con alguno de los co-monómeros, llevándose a cabo a 100 °C y una presión entre 6.91 y 207.25 atm^[15].

Este material es un termoplástico duro y resistente, sus propiedades físicas son controladas por su peso molecular y densidad, y son un poco diferentes a los dos polietilenos anteriores. La apariencia de este polímero es translúcida debido a la presencia de los cristales en su estructura, además muestra alta permeabilidad a los gases como el O₂ o CO₂, sin embargo el paso de la humedad y el vapor de agua a través de su estructura es muy bajo pues poseen altas cualidades de barrera por lo que la absorción de agua es muy

baja^[16, 19]. En cuanto a las propiedades mecánicas, éstas son más altas que las del LDPE y HDPE, ya que presentan una excelente resistencia a la tracción, al rasgado, a la perforación o punción, resistencia en el sellado por calor y al agrietado por efectos ambientales. También posee, buena resistencia al impacto a temperaturas muy bajas (hasta -95 °C) y en películas tiene excelente elongación^[15]. Por otra parte, este plástico no polar muestra una excelente resistencia química a diversas sustancias como ácidos diluidos, bases, solventes orgánicos, alcohol, gasolina y soluciones acuosas, mas no así a la luz UV y la radiación. Es un buen aislante aún a altas frecuencias, pues su comportamiento no varía con este parámetro, sin embargo, no es tan fácil de procesar como el LDPE^[15].

Este termoplástico ha penetrado en casi todos los mercados tradicionales del Polietileno. Es utilizado para fabricar productos flexibles así como rígidos: bolsas de plástico y hojas, envolturas de plástico, película estirable, juguetes, tapas, tubos, cubos y contenedores, cubierta de cables, tubería flexible, bolsas para pañal, costales para productos a granel y costales de uso pesado, entre otros^[20]. Los objetos fabricados con LLDPE se identifican, según el sistema de identificación americano llamado *Society of the Plastics Industry (SPI)*, con el siguiente símbolo (Figura 2):



Figura 2. Símbolo utilizado para productos a base de LLDPE.

2.3 Copolímero de Olefinas Cíclicas (COC)

Los copolímeros de olefinas cíclicas (COC), son polímeros termoplásticos de ingeniería con propiedades únicas ya que combinan la flexibilidad de las poliolefinas con la resistencia y rigidez del grupo norborneno, lo que ha llamado la atención por parte de las industrias y la comunidad científica, ya que pueden ser utilizadas en diversas aplicaciones^[6, 21].

La obtención de los COC se dio inicialmente por Dupont en Estados Unidos, seguido por Montecatini en Italia, por el 'Leuna Werke' en Alemania del Este y Mitsui en Japón^[22]. La

polimerización se hizo por primera vez con etileno y 2-norborneno y casi al mismo tiempo en Japón se copolimerizó etileno con otros compuestos cíclicos, ambos utilizando catalizadores Ziegler-Natta. Posteriormente a finales de los 80's la compañía Ticona desarrolló COC vía metallocenos, siendo actualmente la que provee la mayor parte de los COC disponibles comercialmente bajo el nombre de TOPAS[®][4-6].

El proceso de obtención del COC, el cual es normalmente etileno-norborneno, se lleva a cabo sintetizando primero el norborneno, mediante una reacción de tipo Diels-Alder entre el etileno y un ciclopentadieno para generar el biciclo. Una vez obtenido el norborneno, mediante polimerización por coordinación (catalizadores metallocénicos) se copolimeriza con el etileno para dar como resultado el COC^[4, 6, 23], como se esquematiza en la Figura 3^[7].

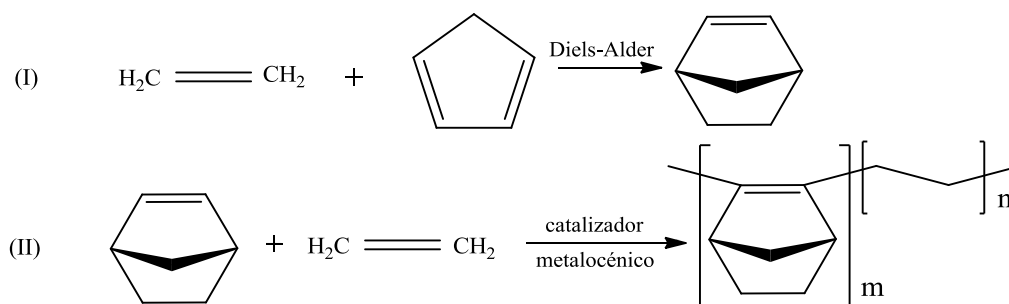


Figura 3. (I) Obtención del Norborneno, (II) Obtención del COC.

Sin embargo debido a que son diversos los monómeros usados para la preparación de los COC, éstos se dividen en varias series, las cuales se agrupan de acuerdo a su estructura química y son presentadas en la Figura 4.

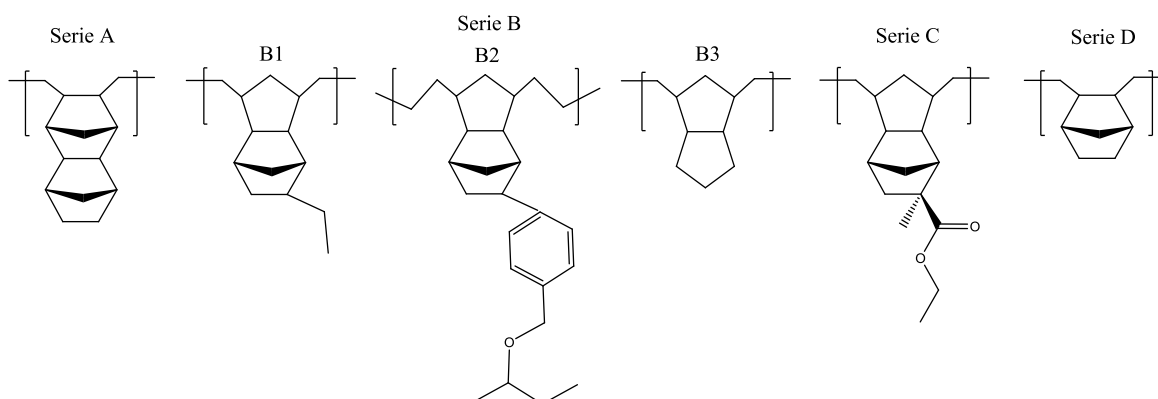


Figura 4. Tipos de copolímeros de olefinas cíclicas.

La serie A, es formada por tetraciclododeceno, la serie B por dienos de 4-20 carbonos con dobles enlaces conjugados y no conjugados, la serie C está formada por grupos éster ramificados y la serie D está formada por unidades cíclicas de norborneno^[22], cada uno de estos monómeros se polimeriza con etileno para obtener la ciclo-olefina.

Debido a la presencia del grupo norborneno, el cual es muy voluminoso, estos copolímeros son completamente amorfos, de baja densidad (1.02 g/cm^3), y debido a la ausencia de grupos cromóforos, tienen alta transparencia en un intervalo de longitud de onda de 300-1200 nm (92% de luz transmitida)^[6, 8]. Presentan además un alto índice de refracción, baja birrefringencia, alto número de Abbe y altas temperaturas de deflexión bajo carga, así como una alta pureza, excelente barrera al vapor de agua y baja absorción de agua ($<0.01\%$), aunque su permeabilidad al oxígeno es considerable (Figura 5)^[2, 6-10].

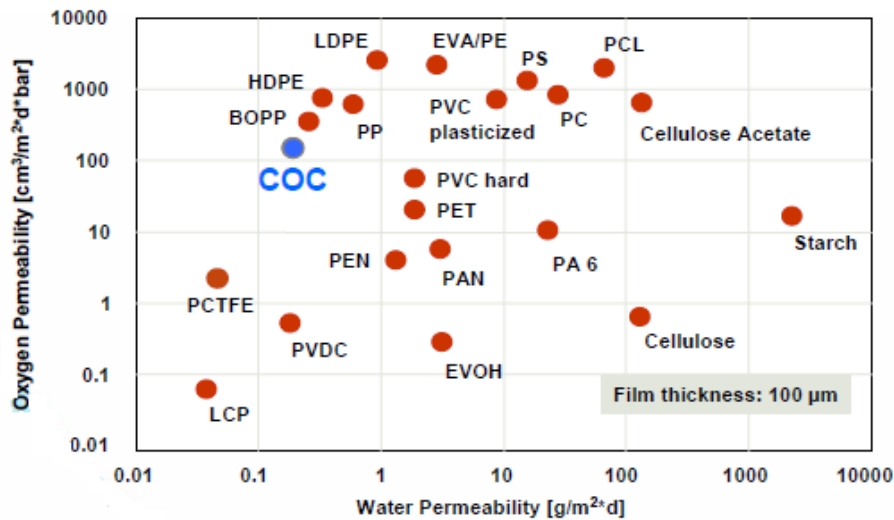


Figura 5. Permeabilidad al O₂ y al vapor de agua de la ciclo-olefina vs algunos polímeros.

Dentro de las propiedades térmicas que presenta este copolímero, esta la temperatura de transición vítrea (T_g), la cual es posible controlar con la relación ciclo-olefina/etileno. La cantidad de ciclo-olefina, además de tener efecto en la T_g de los COC, afecta en otras propiedades como lo es el módulo de tensión, módulo de flexión, resistencia al impacto, etc.^[1, 2, 6-10, 23]. De esta manera al variar el contenido de ciclo-olefina en el copolímero, se producen distintos grados de COC, que presentan características útiles para aplicaciones específicas. En la Figura 6, se muestran los grados de COC, en relación al contenido de ciclo-olefina y su variación con la temperatura de transición vítrea.

Por otra parte, debido a que los COC no tiene polaridad, presentan alta resistencia química a solventes polares, sin embargo tiene poca resistencia a los hidrocarburos alifáticos y aromáticos^[6]. Además los COC son muy buenos aislantes eléctricos, con propiedades eléctricas relativamente constantes en un amplio intervalo de temperaturas y frecuencias. El hecho de que estos copolímeros presenten una baja movilidad de electrones además de un contenido iónico insignificante, crea una alta resistividad y un factor de disipación bajo que es muy inferior a los que presentan el Poliestireno y el Polipropileno. La constante dieléctrica a temperatura ambiente que presentan los COC es de aproximadamente 2.35 y disminuye al aumentar la temperatura^[1, 2, 6, 9, 10, 21].

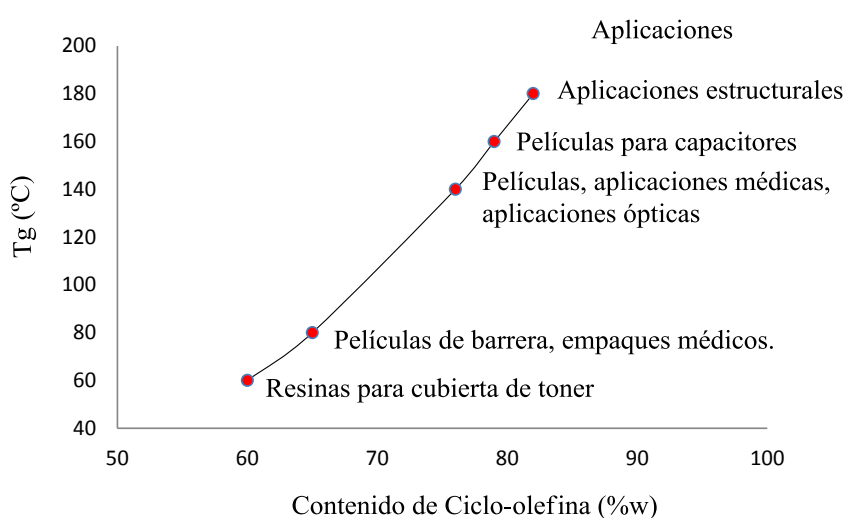


Figura 6. Variación de la Tg con respecto al contenido de ciclo-olefina y sus correspondientes aplicaciones.

En cuanto al procesado se refiere, son muy flexibles, y tienen potencial aplicación en la industria alimenticia (envoltura para dulces, bolsas, cubiertas termo-encogibles, papel recubierto), de salud (blíster farmacéutico y esterilizable, bandejas médicas), películas de contracción suave, etiquetas, películas de fácil rasgado, de discos compactos, óptica (discos, lentes, fibra óptica), etc.^[1, 6, 21]

2.4 Mezclas de LLDPE/COC

Las mezclas de COC con poliolefinas se han venido utilizando por la excelente combinación en propiedades de transparencia, rigidez y estabilidad térmica, además de una

mejora en las propiedades de barrera a gases, lo que las hace ideales para aplicaciones de mayor requerimiento físico-mecánico como en películas especiales para empaque^[1, 2, 9, 10].

Normalmente los COC con una Tg alrededor de 80 °C son los usados para la elaboración de mezclas con poliolefinas. Estos materiales ofrecen una fuerte compatibilidad con el Polietileno, preferentemente con el LLDPE, pero es aceptable su uso con LDPE y HDPE^[7]. Este termoplástico amorfo, puede ser diluido con un 10% de LLDPE sin comprometer el rendimiento de manera significativa para las necesidades de la mayoría de las aplicaciones, sin embargo, genera un aumento en la rigidez de la película, mejora la claridad y en última instancia, incrementa la resistencia al sellado cuando se utiliza como una capa sellante.

En mezclas, el COC ofrece un mayor módulo, resistencia al calor y barrera en bolsas, películas y artículos termoformados como bandejas. Estas mezclas son fácilmente procesadas en procesos convencionales, dentro de los parámetros estándar. Los grados COC más comúnmente extruidos en películas y usados en estructuras multicapa son Topas 9506F-04 (Tg= 68 °C) y Topas 8007F-400 (Tg= 78 °C). Los grados de Tg más alta a veces se utilizan para productos especiales o para mejorar la resistencia térmica de la película^[7].

Una de las ventajas de usar el COC, es que permite la reducción del espesor de películas monocapa, mientras que las películas multicapa de COC/LLDPE ofrecen mejoras con respecto a la rigidez, una reducción en el coeficiente de fricción incluso a temperaturas elevadas, una buena barrera al vapor de agua, mejoras en las propiedades de sellado al calor, un aumento marcado en la resistencia mecánica, propiedades ópticas, de dureza, resistencia a la perforación y termoformado, frente a películas similares compuestas de EVA/ionómero coextruido en una base de costo comparable. También pueden compararse favorablemente con muchas estructuras de Nylon, en tanto que se elimina la necesidad de capas de unión adhesiva, por lo que se simplifica la logística de producción y permite el uso de la película reciclada debido a la gran compatibilidad del COC y el Polietileno^[1, 7].

Entre los reportes existentes en la literatura, sobre las mezclas de LLDPE/COC, destacan los estudios de Lamnawar y col.^[10], quienes buscaron describir la evaluación de las propiedades reológicas y morfológicas de la mezcla LLDPE/COC en películas de PE y PET termoselladas, llegando a la conclusión de la existencia de una fase parcial de miscibilidad/compatibilidad en las mezclas LLDPE/COC.

Por otra parte Dorigato y col.^[1] prepararon las mezclas de LLDPE/COC en estado fundido para dilucidar el efecto de la morfología y de las interacciones físicas en las propiedades termo-mecánicas de las mezclas resultantes, con especial atención a su comportamiento en fluencia. De esta manera concluyeron que las propiedades mecánicas de mezclas heterogéneas de LLDPE/COC preparadas por mezclado en fundido indican una adhesión interfacial pobre a pesar del hecho de que las interacciones físicas entre los componentes se manifiestan por tres factores: (I) el aumento de la cristalinidad de LLDPE con una fracción creciente de COC, (II) el aumento de la Tg del COC con el aumento de la fracción de LLDPE y (III) las micrografías SEM de las superficies de fractura, que muestran que la fractura con frecuencia se propaga a través de las partículas y no a lo largo de la interfase de PE/COC.

Además Taglialatela Scafati y col.^[2] buscaban conseguir una modulación de la permeabilidad mediante el mezclado en fundido de un polímero comercial para empaque con un material de barrera alta, además de hacer películas monocapa basadas en estas mezclas que sean una alternativa atractiva para las películas co-extruidas. De este estudio, determinaron que se observa una disminución significativa de la permeabilidad al O₂ y CO₂ con un contenido de COC que va desde 5 a 20% en peso. Lo que es interesante es que los resultados son obtenidos mediante la variación del contenido de COC en el intervalo en el que las películas son todavía transparentes.

2.5 Nanomateriales

En términos generales, los nanomateriales se definen como materiales (cerámicos, metales semiconductores, polímeros o bien una combinación de estos) que poseen componentes con al menos una dimensión comprendida entre 1 y 100 nanómetros. La importancia de estos materiales, no solo está en su tamaño, sino en que da lugar a nuevas propiedades o actúa mejorando otras ya existentes, ya que presentan una transición entre moléculas y átomos^[24]. Estos materiales tienen además la potencialidad de ser disruptivos, pudiendo dar lugar a tecnologías que sustituyan otras ya existentes con costos muy inferiores, tanto de materias primas como de producción^[24-26]. En consecuencia, como material nanocompuesto se conoce a aquellos materiales compuestos en los que al menos una de las dimensiones de la sustancia dispersada está en el intervalo de nanómetros.

Los nanomateriales se pueden clasificar en tres categorías: naturales, accidentales y manufacturados. Los naturales incluyen una amplia gama de materiales que contienen componentes que pueden encontrarse en la atmósfera, como la sal de mar o polvo de arena, donde el contenido de cada uno de estos nanomateriales depende de la geografía. Los accidentales, son los creados involuntariamente por el hombre, como por ejemplo el hollín o las partículas resultantes de la oxidación de gases como los sulfatos o los nitratos. Y finalmente los manufacturados, que se diseñaron y fabricaron intencionalmente, con un propósito específico como los fullerenos, nanotubos o el grafeno^[24].

Otra clasificación propuesta, y tal vez la más acertada para los nanomateriales (Figura 7), es la que los divide en base a sus dimensiones o la de alguno de sus componentes, generándose cuatro categorías^[24, 27]:

- Ø Cero dimensional (0D): donde las tres dimensiones se ubican en el régimen nanométrico como las nanopartículas
- Ø Isodimensional (1D): teniendo una longitud variable, conservan dos dimensiones en el régimen de nanómetros, como es el caso de nanofibras y nanotubos.
- Ø Bi-dimensional (2D), mantienen una dimensión en el orden de 1-100 nm, y dos dimensiones de tamaño indefinido, como son las películas delgadas, laminas o capas.
- Ø Tridimensional (3D), en los que ninguna de sus dimensiones se encuentra en la escala nanométrica, como policristales, materiales nanoestructurados o sólidos nanoorganizados.

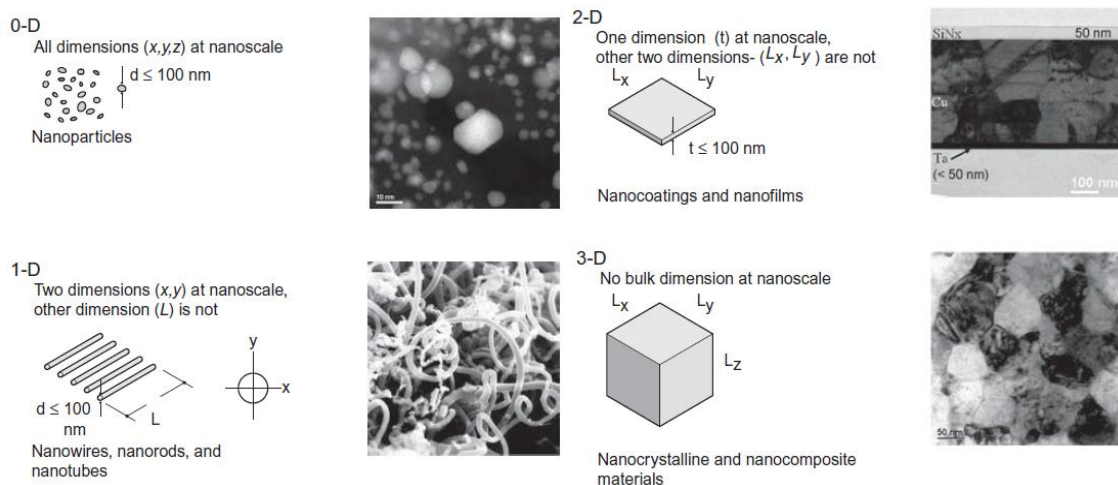


Figura 7. Clasificación de nanomateriales de acuerdo a sus dimensiones

Los nanomateriales presentan diferentes formas y diseños en función de su uso. Las propiedades físico-químicas se deben a su tamaño pequeño, reactividad superficial, composición química, forma, carga, interacciones con el medio y gran superficie.

A medida que las partículas disminuyen su tamaño, el número de átomos en la superficie de la partícula incrementa de forma exponencial (Figura 8). Con esto una cantidad determinada de cualquier sustancia es más reactiva en forma de nanomaterial que en forma de partículas más grandes.

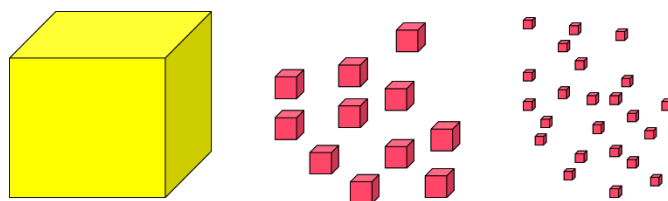


Figura 8. Incremento en área superficial en materiales.

Se han encontrado numerosas aplicaciones para este tipo de materiales, muchas de ellas tienen importancia en áreas clave como farmacia, medicina, bioseguridad, ingeniería ambiental, industria química, automotriz y de telecomunicaciones. Esto está estrechamente relacionado con la nanoquímica, ya que la preparación de materiales por rutas sintéticas, *de abajo-arriba* (*bottom-up*), permite un grado de control de tamaño y propiedades muy difíciles, sino inalcanzables de conseguir con técnicas físicas de reducción de tamaño como *arriba-abajo* (*top-down*)^[28, 29].

Dependiendo la aplicación final del producto, se selecciona el tipo de nanopartícula, entre los más comunes están los Nanotubos de Carbono (CNT) y las Arcillas de Montmorillonita Órgano-Modificadas (MMT)^[28, 30]. La adición de nanoarcillas al polímero es de interés debido a la habilidad de la nanoarcilla para mejorar ciertas propiedades, como las termo-mecánicas así como de barrera del polímero. La dispersión uniforme de las nanopartículas origina una gran área interfacial por volumen, entre la nanopartícula y el polímero, obteniéndose así una mejora importante en dichas propiedades del polímero^[30]. Sin embargo hay que tener presente que las propiedades finales del polímero nanocompuesto dependerá tanto del método de procesado utilizado como de la geometría y tamaño del nanorefuerzo adicionado.

2.5.1 *Nanoarcillas*

Como se mencionó anteriormente, existen diferentes tipos de nanomateriales dependiendo del número de dimensiones que estén en el intervalo de nanómetros. Las nanopartículas de arcilla, se encuentran en el tipo de nanomaterial que se caracteriza por tener solamente una dimensión dentro del intervalo nanométrico, en este caso las nanopartículas están presentes en forma de láminas de algunos nanómetros de espesor por cientos o miles de nanómetros de longitud^[16].

Las nanopartículas de arcilla son uno de los materiales que han mostrado buenos resultados en la mejora de propiedades de polímeros, ya que tienen un gran potencial para incrementar el módulo y proveer altas propiedades de barrera a gases, debido al acomodo de las laminillas de nanopartículas exfoliadas en la matriz polimérica. Las nanopartículas laminares también promueven una alta temperatura de deflexión, un incremento en el módulo y la resistencia a la tensión en nanocompuestos poliméricos. Entre los polímeros que se han beneficiado con la incorporación de las nanoarcillas están el EVA, Nylon 6, PET, PP y PE, ya que les han aportado mayor claridad, rigidez, estabilidad térmica y dimensional, barrera a la humedad, disolventes, vapores, gases y sabores, mejoran la resistencia al rayado además de que reducen la transmisión UV en las películas y botellas [11, 12, 31-33].

Estos nanocompuestos son obtenidos por intercalación del polímero (o de un monómero polimerizado posteriormente) dentro de la galería interlaminar de las cargas. Hay una amplia variedad de materiales laminares. Entre ellos caben destacar: arcillas naturales (montmorillonita, hectorita, caolita), arcillas sintéticas (laponita), hidróxidos laminares doble capa, cloruros, metales calcógenos, óxidos, fosfatos metálicos y otros como el grafito^[16].

Las características más importantes de las arcillas minerales para su aplicación en nanocompuestos poliméricos son su capacidad química de intercalación, alta resistencia y rigidez y gran relación de área en las plaquetas individuales, abundancia en la naturaleza y bajo costo. Su estructura laminar y excelente capacidad de intercalación, facilita su modificación química para que puedan ser compatibles con los polímeros, lo cual las hace muy atractivas para el desarrollo de nanocompuestos poliméricos. Además su carga

superficial es mínima, por ello la fuerza entre las capas adyacentes es débil, haciendo sencillo el intercambio de los cationes que se encuentran entre las láminas de la arcilla^[31].

Las arcillas pueden exfoliarse o delaminarse en plaquetas nanométricas con espesores del orden de 1 nm y una relación longitud/espesor de 100 a 1500, además de un área superficial de 700-800 m²/g. Debido a su ya mencionada resistencia, se requiere una mínima cantidad de arcilla para combinarla con un polímero y obtener un material con excelentes propiedades mecánicas^[16, 31].

Una de las principales desventajas de las arcillas es su carácter hidrófilo, lo que afecta en la compatibilidad con ciertos materiales como los polímeros que son de carácter hidrofóbico provocando la aglomeración de arcilla en la matriz polimérica. Por lo tanto, para lograr una buena adherencia interfacial y un mejor rendimiento mecánico, la modificación de la superficie de la arcilla es uno de los puntos más importantes para obtener nanocompuestos. Uno de los procedimientos más frecuentes en la modificación de arcillas es el tratamiento orgánico, que consiste en sustituir los cationes inorgánicos intercambiables de la arcilla (Li⁺, Na⁺, Rb⁺ o Cs⁺) por cationes orgánicos, tales como surfactantes y polielectrolitos. Los cationes orgánicos disminuyen la energía superficial y la energía cohesiva mediante la expansión del espaciamiento interlamilar, facilitando de esta manera la intercalación del monómero o polímero^[11, 12].

Las propiedades de los nanocompuestos se ven afectadas por distintos factores, entre los que destacan:

- ⊗ El método de obtención:
 - ⊗ Fundido
 - ⊗ Solución
 - ⊗ Polimerización in-situ
 - ⊗ Polimerización en emulsión

- ⊗ La morfología de los nanocompuestos poliméricos
 - ⊗ Agregada
 - ⊗ Intercalada
 - ⊗ Exfoliada

- ∅ El tipo de nanopartículas
 - ⊗ Unidimensionales,
 - ⊗ Bidimensionales,
 - ⊗ Tridimensionales.

- ∅ Los tratamientos superficiales
- ∅ Así como las características de la matriz polimérica, tales como
 - ⊗ La cristalinidad,
 - ⊗ El peso molecular,
 - ⊗ La química del polímero y
 - ⊗ Su naturaleza termoplástica o termofija^[34-37].

2.6 Nanocompuestos de poliolefinas/arcillas órgano-modificadas

El desarrollo de nanocompuestos polímero-arcilla ha despertado en los últimos años un interés primordial desde el punto de vista científico y tecnológico, debido a las mejoras significativas que se pueden conseguir con pequeños contenidos de carga, en las propiedades mecánicas y térmicas. Estos nanocompuestos basados en arcillas son materiales híbridos orgánico-inorgánico que incorporan nanocargas laminares con una gran relación de aspecto^[16]. Por ello, se han realizado estudios sobre estos sistemas de poliolefinas y nanoarcillas, para obtener un balance entre las propiedades mecánicas, térmicas y de barrera, y en los cuales se ha observado claramente que las nanoarcillas pueden dar ciertas ventajas en las propiedades, en comparación con otras cargas. Los diversos estudios utilizan desde diferentes tipos de poliolefinas como PP, PE, EVA, así como diferentes tipos de arcillas (modificadas y sin modificar) para lograr mejoras en las propiedades.

Villanueva R. y Giménez T.^[16] reportaron que los nanocompuestos de LDPE con arcilla montmorillonita modificada orgánicamente, forman estructuras agregadas e intercaladas, sin embargo cuando la montmorillonita se modifica con altos contenidos de sal se aumenta la degradación del polietileno en condiciones inertes.

Por otro lado, de acuerdo a López y col.^[38] comprobaron que el grado de interacción polímero-arcilla mejora según el tipo de surfactante utilizado, observando además que las arcillas con surfactante no polar tienen mejor interacción con la matriz polimérica, así como un aumento en la viscosidad. Así mismo mediante la adición de estabilizadores UV se observó que estos influyeron en el grado de dispersión en la matriz polimérica.

Mientras tanto, Valera y col.^[39] en su estudio del sistema PP-PE/EVA/Órganoarcilla, reportaron, que al introducir las nanoarcillas bajo condiciones de compatibilidad se conserva la morfología original, además de que las capas de silicato se alojan en los dominios del copolímero EVA. En cuanto a sus características de cristalización se observó una evolución gradual de las correspondientes estructuras cristalinas en función del contenido del copolímero EVA, además del aumento del módulo elástico en función del contenido de arcilla, así como el aumento de la temperatura de flexión bajo carga por arriba del 150%. Como el PP no permite una buena interacción con las nanoarcillas tratadas, las interacciones polímero arcilla han tenido que ser mejoradas con anhídrido maléico injertado con PP (PP-MA). Por lo tanto estudiaron la influencia del modificante orgánico de la arcilla en nanocompuestos ternarios PP-EP/EVA/nanoarcilla, y concluyeron que el número de grupos del surfactante en la arcilla influye en la integración de la arcilla al sistema polimérico PP-EP/EVA.

En cuanto al comportamiento térmico de los nanocompuestos Valera y col.^[40] en su estudio de PP-PE/EVA/organoarcillas, encontraron que la degradación térmica de las cadenas alifáticas en la matriz de PP-PE/EVA puede ser retardada mejorando la dispersión y exfoliación de las capas del silicato, el cual funciona como una barrera para la difusión de calor. Además reportaron que la concentración de la organoarcilla es proporcional al retraso de la descomposición térmica del nanocompuestos.

En cambio Medellín y col.^[41] estudiaron la influencia de las nanoarcillas modificadas en la cristalización del polipropileno isotáctico, ellos encontraron que los tactoides y las capas exfoliadas son los principales componentes en la morfología del nanocompuesto iPP arcillas. Las muestras analizadas presentaron morfología con tactoides, debido a que no se usaron compatibilizantes. Mediante la cristalización isotérmica se observó el efecto de la introducción de las nanoarcillas en el polímero, dando como resultado que a bajas concentraciones de nanoarcilla se induce la formación de la estructura cristalina- β , la cual se inhibe con altos contenidos de nanoarcillas. En cambio en los experimentos de

cristalización no isotérmica se mostró que las nanoarcillas actúan como agentes de nucleación para el Polipropileno isotáctico (iPP). Por lo tanto los estudios indican que el proceso de cristalización es proporcionalmente acelerado por la presencia de nanoarcillas. Además también se observa la formación acelerada de la cristalización secundaria cuando hay alta concentración de nanoarcillas.

En sistemas de nanocompuestos de LLDPE/arcilla para película soplada Sánchez y col.^[42] utilizaron un ionómero como agente compatibilizante. Las muestras con ionómero presentaron buen rendimiento ligeramente inferior al de las muestras con MA, esto se debe a las interacciones entre los grupos funcionales del ionómero con los grupos funcionales y los grupos polares en la arcillas modificada, así como la dispersión uniforme de la arcilla en la matriz polimérica que se obtuvo durante el mezclado en dos pasos, ya que en el mezclado de un solo paso la dispersión fue menor. Debido a la buena exfoliación entre las plaquetas se logra una mejor estabilidad térmica de los compuestos. En cuanto a la permeabilidad del Oxígeno, se observó una disminución, al adicionar la arcilla.

Por otro lado, Gajanan y col.^[11] en su estudio de fibras de PP con nanoarcillas observaron que las propiedades pueden ser mejoradas al adicionar las nanoarcillas en un nivel del 1%, este aumento se observó en la resistencia a la tensión, de igual forma fue notable un aumento sustancial a la ruptura en orden de 20 a 80%. En las imágenes obtenidas por TEM se aprecia una morfología intercalada y exfoliada del nanocompuesto. Sin embargo al aumentar el nivel del aditivo de 1% al 2% se presentan problemas en la procesabilidad. El desempeño de la nanoarcilla modificada es ligeramente mejor que el de nanoarcillas naturales.

En el estudio del efecto de agentes compatibilizantes en la dispersión de nanoarcillas realizado por López y col.^[43] usaron tres diferentes agentes compatibilizantes y tres diferentes arcillas, una natural y dos modificadas. Ellos observaron que la dispersión y la adhesión interfacial son afectadas según el tipo de modificación de la matriz. Así como la polaridad y reactividad de los grupos polares dan mejor adhesión interfacial además de mejor desempeño mecánico. En cuanto a los agentes compatibilizantes el PP-g-GMA y PP-g-MA mostraron ser mejores que PP-g-AA, y la mejor dispersión se obtuvo al realizar la mezcla en dos pasos.

2.7 Degradación de poliolefinas

La degradación, se puede definir como el proceso en el cual la descomposición del polímero ocurre debido a la acción de diferentes elementos como la luz solar, el calor y otros agentes atmosféricos que conducen a una modificación de la estructura del polímero^[44].

La degradación de los materiales poliméricos es de gran interés desde el punto de vista industrial y académico, debido al aumento de los intervalos de temperaturas para aplicaciones de ingeniería y reciclaje de desechos plásticos de post-consumo.

El control de la degradación requiere el entendimiento de diferentes fenómenos, tanto físicos como químicos que presentan los polímeros al interactuar con el medio ambiente, y que dan lugar a una gran variedad de reacciones y consecuencias adversas^[45, 46]. Los diversos cambios físicos o químicos que pueden presentar dichos polímeros son:

- Ø Físicos: Decoloración, pérdida de brillo superficial, formación de grietas, superficies untuosas, erosión superficial y pérdida de propiedades como resistencia a la tracción-deformación
- Ø Químicos: Ruptura de cadenas, cambios en sustituyentes laterales, reacciones de entrecruzamiento, etc.

Cada agente externo que conduce a la degradación del polímero da lugar a un mecanismo diferente de degradación. Los polímeros están expuestos a acciones simultáneas de diversos agentes y ante la buena respuesta a estas condiciones adversas, su uso se ha generalizado a aquellas actividades o aplicaciones desarrolladas a la intemperie^[46].

Se pueden catalogar los tipos de degradación que sufren los polímeros (Tabla 2), con base en los elementos que la producen, por ejemplo: la temperatura (degradación térmica), el agua (degradación hidrolítica), o los microorganismos vivos como por ejemplo bacterias u hongos, que atacan la celulosa, el almidón u otros polímeros, transformándolos en dióxido de carbono y agua (biodegradación).

Tabla 2. Agentes externos que provocan distintos tipos de degradación.

Agente		Tipo de degradación
Luz solar	...	Fotodegradación
Calor	...	Degradación térmica
Agentes atmosféricos	...	Degradación oxidativa
Humedad	...	Degradación hidrolítica
Hongos y microorganismos	...	Biodegradación
Luz + oxígeno	...	Fotodegradación oxidativa
Calor + oxígeno	...	Degradación termoxidativa
Luz + humedad	...	Degradación fotohidrolítica

2.7.1 Tipos de degradación

2.7.1.1 Foto-degradación

Aunque gran parte de la radiación solar es absorbida por la atmósfera, una parte pasa a través de ella y alcanza la superficie terrestre, ésta radiación está comprendida entre los 280 y 400 nm, conocida como radiación ultravioleta. La energía de esta radiación que va de 72 a 100 Kcal, es suficiente para producir la ruptura de los enlaces covalentes y ocasionar el amarillamiento y fragilidad de los polímeros orgánicos expuestos a ella.

Polímeros como el Polietileno, Policloruro de Vinilo, Poliestireno, los Poliésteres y el Polipropileno se degradan cuando se someten a longitudes de onda de 300, 310, 319, 325 y 370 nm, respectivamente. Así, la mayoría de estos polímeros se formulan con aditivos protectores UV, para evitar la descomposición por foto-degradación.

Entre los factores que determinan el comportamiento polimérico bajo irradiación, se encuentran: la fabricación o procesado, tipo de catalizador, presencia de grupos carbonilo, hidroperóxido e insaturaciones, morfología y propiedades del material, y la cristalinidad^[47].

2.7.1.2 Degradación térmica

El aumento de temperatura (o calor) conlleva a la ruptura homolítica de los enlaces covalentes de la cadena o de los grupos laterales. Tras la ruptura del enlace, las reacciones que se dan dependen de la actividad de cada radical (como es obvio, a más temperatura, mayor velocidad de degradación). Los polímeros térmicamente estables se obtienen según dos vías: aumentando su rigidez, o su cristalinidad. Esto se consigue con la inclusión de grupos rígidos y voluminosos (anillos) en la cadena, y también con polímeros estereoregulares. Así se aumenta, además, la temperatura de transición vítrea, con lo que se incrementa su resistencia térmica^[47].

2.7.1.3 Degradación oxidativa

Este tipo de degradación, consiste en el ataque del oxígeno activo sobre el polímero; en el fondo, es una reacción orgánica de óxido-reducción. Como en la degradación térmica, el oxígeno origina radicales libres en el polímero, que pueden dar todo tipo de reacciones secundarias degradativas. En general, los polímeros diénicos o con carbonos terciarios son los menos resistentes al oxígeno debido a la reactividad de los carbonos de dichos polímeros. Este tipo de degradación ha sido muy estudiada en poliolefinas y depende claramente de la concentración de O₂. En una primera etapa, el oxígeno se fija en los carbonos susceptibles que hay en la cadena, y se forma un peróxido que se descompone formando acetona o aldehído^[47].

2.7.1.4 Degradación hidrolítica

Al entrar en contacto el material con un medio acuoso, el agua penetra en la matriz polimérica y provoca hinchamiento, ruptura de puentes de hidrógeno intermoleculares, hidratación de las moléculas y finalmente la hidrólisis de los enlaces inestables. La ruptura por hidrólisis de los grupos funcionales puede ocurrir tanto en los grupos de la cadena principal como en los sustituyentes laterales^[47].

Los factores que influyen en la degradación hidrolítica de los polímeros son:

- ⊗ Naturaleza de los grupos funcionales. Existe una relación directa entre la sensibilidad del grupo a la hidrólisis y la degradabilidad del polímero.

- ⊗ Permeabilidad al agua y solubilidad (hidrofilicos-hidrofóbicos). Depende del carácter hidrofílico de los grupos funcionales, del número de éstos y de su accesibilidad. Cuando la velocidad de absorción de agua es superior a la velocidad de hidrólisis, ocurre una degradación en masa, y al revés, tiene lugar una degradación superficial.
- ⊗ Factores físico-químicos: intercambio iónico, fuerza iónica, pH. La velocidad de degradación de un polímero es función del medio de incubación. Generalmente el proceso de degradación puede ser activado o ralentizado por un cambio en el pH del medio.
- ⊗ Morfología: La morfología del polímero es de gran importancia, ya que la fase amorfa es mucho más accesible al agua que la cristalina. Así, los polímeros biodegradables suelen ser semicristalinos.
- ⊗ Temperatura de transición vítrea: La rigidez o la flexibilidad del polímero es consecuencia de la movilidad de sus moléculas, que depende a su vez de la temperatura del experimento y de la T_g del polímero. La velocidad de hidrólisis aumenta de forma significativa cuando el polímero se encuentra por encima de su T_g ^[47].

2.7.1.5 Biodegradación

Se define como un proceso por el cual bacterias, hongos, levaduras y sus enzimas consumen una sustancia polimérica como una fuente de alimento tal que su forma original desaparece. Es un proceso relativamente rápido bajo las condiciones apropiadas de humedad, pH, temperatura y oxígeno disponible. En ocasiones la biodegradación y degradación hidrolítica van de la mano.

La biodegradación comienza por la colonización de la superficie del polímero por bacterias y hongos. La unión a su superficie depende de factores tales como la tensión superficial, porosidad y textura superficial. Los polímeros compactos (por ejemplo sintéticos estereoregulares y con unidades repetitivas pequeñas) son menos biodegradables, puesto que las enzimas tienen menos accesibilidad a los grupos hidrolizables^[47].

2.7.1.6 Degradación Foto y Termo-oxidativa

El espectro solar fuera de la atmósfera de la Tierra se extiende alrededor de 200 nm a 2500 nm, la mitad de la energía viene concentrada en el intervalo visible del espectro, el 40% en el infrarrojo y el 10% en el intervalo ultravioleta (Figura 9). Por lo tanto prácticamente toda la radiación por debajo de 295 nm es filtrada por la atmósfera para que la energía solar que llega a la superficie terrestre se distribuya. La parte ultravioleta de la luz solar que alcanza la superficie de la Tierra (de 400 a 300 nm) es llamada luz solar ultravioleta y representa solo un 6% de la radiación solar total del sol y es la más perjudicial para los polímeros^[40].

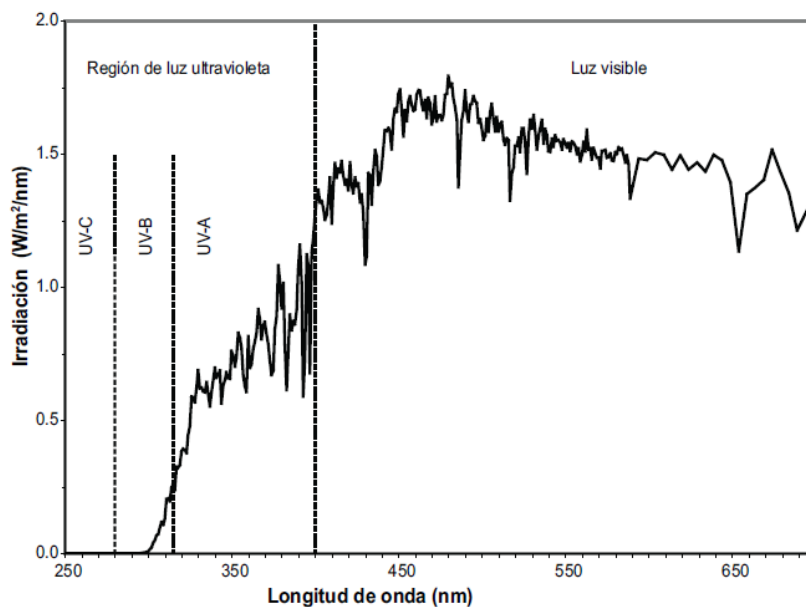


Figura 9. Espectro de luz solar

Como se menciona anteriormente, los polímeros están expuestos a acciones simultáneas de diversos agentes degradantes. Debido a que la energía de la radiación ultravioleta es lo suficientemente fuerte para romper los enlaces moleculares, en los polímeros, provoca la degradación termo-oxidativa lo cual se traduce en fragilidad, decoloración y una reducción en las propiedades físicas y eléctricas. Casi todos los polímeros se deterioran al estar expuestos a la continua radiación solar aunque varían ampliamente en su resistencia a la foto-degradación.

Las reacciones de foto-oxidación son importantes en los procesos de degradación por radiación UV de los materiales poliméricos. Los cambios físico-químicos los cuales

ocurren durante las reacciones de foto-oxidación son caracterizadas por un aumento en la concentración del oxígeno que contienen los grupos tales como los peróxidos, hidroperóxidos y también los grupos carbonilo o cetona. Durante la foto-oxidación ocurre el entrecruzamiento y rompimiento de cadenas, en el polietileno se cree que son una fuente importante en causar cambios en las propiedades mecánicas de este material. También se ha mostrado que algunos aditivos e impurezas pueden catalizar la ruptura de las cadenas de polímero con una serie de UV- iniciador reacciones de radicales libres.

Por otra parte el calor da lugar a la ruptura homolítica de los enlaces covalentes de la cadena o de los grupos laterales, provocada por el aumento de la temperatura. Tras la ruptura del enlace, las reacciones que se dan dependen de la actividad de cada radical (como es obvio, a más temperatura, mayor es la degradación). También influye la viscosidad del fundido, pues los esfuerzos de corte locales pueden aumentar la temperatura de la masa fundida. Muchas degradaciones térmicas son autocatalíticas, por lo que el polímero se degrada más rápido si ya está parcialmente degradado.

2.7.2 Aditivos Oxo-degradables ó Pro-degradantes

Por otro lado, el continuo interés en el cuidado del medio ambiente ha orillado a la búsqueda de soluciones para el manejo de los desechos plásticos. Así también las cada vez más estrictas regulaciones que se imponen en los mercados incluyen además de cumplir con el desempeño físico-mecánico que estos materiales no sean contaminantes al medio ambiente. Recientemente se han hecho estudios^[48, 49] enfocados a la sustitución total o parcial de los plásticos sintéticos por materiales biodegradables^[13]. Dentro de este tipo se encuentran los materiales hidro-biodegradables como el PLA (poli (ácido láctico)), así como los materiales que contienen un aditivo pro-oxidante o pro-degradante, también conocidos como polímeros oxo-degradables. Estos polímeros requieren degradarse oxidativamente ya sea por la acción de la radiación UV o térmica, para poder reducir su masa molecular formando grupos oxigenados los cuales son más fáciles de metabolizar por los microorganismos presentes en los suelos^[14, 50].

A pesar de que el Polietileno ha logrado posicionarse como un material de empaque dominante, por todas las ventajas que presenta, ha recibido muchas críticas debido a su incapacidad de degradarse rápidamente bajo condiciones ambientales^[51]. Esto debido a que se ha estimado que su degradación es menos de 0.5% en 100 años y 1% si es expuesto a la

luz solar por dos años antes de su biodegradación^[52]. La mayoría de las estrategias direccionadas para producir materiales amigables con el medio ambiente están enfocadas a facilitar la desintegración del Polietileno mediante la incorporación de grupos carbonilo en su estructura o bien mediante la generación de éstos “in situ”, por la adición de aditivos pro-degradantes, incluyendo activadores de luz UV como son las cetonas aromáticas, sales de metales de transición y sus complejos^[50, 53-55].

En la actualidad, se han realizado diferentes estudios para evaluar el efecto pro-degradante de algunas sales orgánicas con metales de transición en poliolefinas, principalmente el Polietileno, entre las más estudiadas se encuentran los estearatos de Hierro, Manganeso y Cobalto^[56-58]. Los aditivos pro-degradantes pueden contener foto-sensibilizadores orgánicos como cetonas aromáticas y sus derivados o complejos de iones de metales de transición hidrosolubles en forma de carboxilatos. Estos últimos se han reconocido por su alta eficiencia en la actividad oxo-degradativa.

La oxo-degradación catalizada por sales metálicas ocurre por mecanismos de radicales libres, mediante el efecto de la luz o el calor, dando lugar a la formación de hidroperóxidos y estos actúan como poderosos iniciadores de la degradación (escisión de cadenas). Los hidroperóxidos pueden descomponerse para formar radicales libres alcoxi y producir grupos hidroxilo y carbonilo dando lugar a la formación de productos terminales como ácidos carboxílicos, ésteres, aldehídos y cetonas^[14, 56, 58, 59], como se muestra en la Figura 10.

El uso de aditivos oxo-degradables es sin duda, la alternativa más aceptada, ya que su aplicación en bajas concentraciones (1-5% en peso) en la formulación convencional de las resinas, generalmente no afecta en las propiedades mecánicas y ópticas originales^[53, 54].

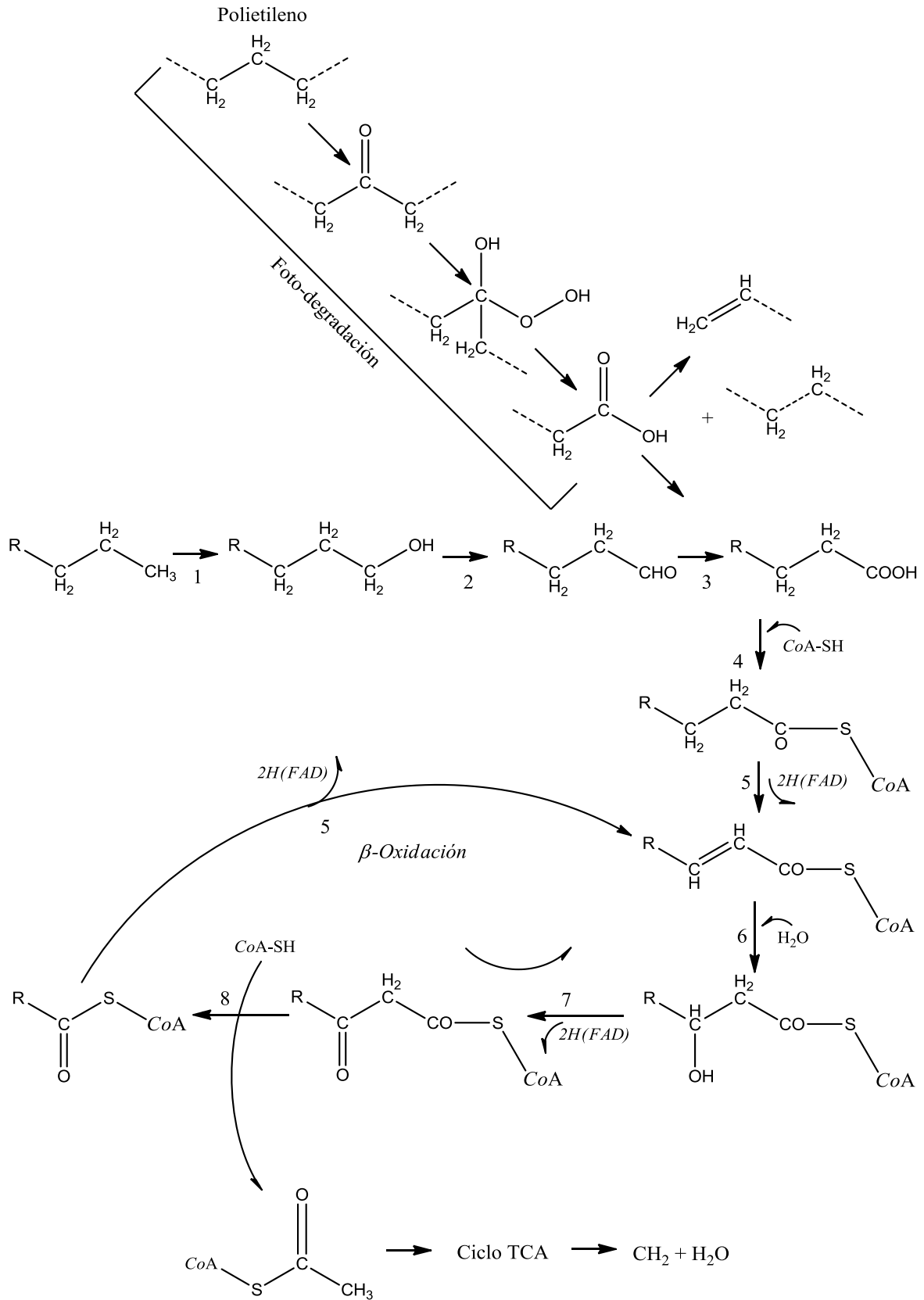


Figura 10. Proceso de degradación del PE por efecto de aditivos pro-degradantes.

2.8 Nanocompuestos de poliolefinas/aditivos pro-degradantes

Es un hecho ya estudiado que las poliolefinas se oxidan en el medio ambiente, debido a la presencia de impurezas en el polímero que se forman durante el proceso de manufactura del producto, siendo relevantes la formación de grupos carbonilo e hidroperóxidos. Así se han realizado muchas investigaciones para hacer los materiales más duraderos (estabilización), pero también se ha investigado la aceleración de la degradación y la bioasimilación de los polímeros en forma controlada.

El Polietileno fabricado a nivel industrial contiene siempre estabilizadores, incluso en mínimas concentraciones, debido a que son necesarios para su procesado. Los residuos de dichos estabilizadores, antioxidantes, atrapadores de radicales libres y descomponedores de hidroperóxidos, pueden inhibir la oxidación y prolongar la vida útil de un material, sin embargo, la situación puede cambiar radicalmente si se añaden aditivos pro-degradantes, pues éstos contribuyen a aumentar la velocidad de oxidación y la fragmentación de las cadenas del polietileno por la acción de la luz y el calor, hecho que facilita la posterior acción de los microorganismos en una extensión que todavía es objeto de estudio. Es por ello que se han realizado diversas investigaciones sobre la resistencia a la biodegradación que presenta el polietileno y el efecto acelerante que ocasionan los denominados aditivos pro-degradantes basados en diversos productos de metales de transición como Fe, Co y Mn.

En un trabajo reciente, Hsu y col.^[60] estudiaron la degradación foto-oxidativa de películas extruidas en fundido de PE lineal de baja densidad (LLDPE) (50 μm) en un dispositivo de envejecimiento acelerado por radiación UV. Las propiedades mecánicas exhibieron fragilización con una disminución de la tensión a la ruptura y un aumento del módulo de Young. Además, observaron un aumento de tensión de fluencia y una disminución de los valores de tensión que indica pérdida de ductilidad. Las mediciones de peso molecular demostraron una disminución en el peso molecular promedio en peso, M_w , y un aumento de la polidispersidad. El contenido de geles aumentó gradualmente con el tiempo de envejecimiento. El aumento de la polidispersidad sugirió que las reacciones de escisión de la cadena aumentaron el número de especies de bajo peso molecular. Análisis de dispersión de rayos X de ángulo amplio (WAXS) mostraron un aumento gradual de la cristalinidad con el tiempo de envejecimiento resultante de recristalización.

Roy y col.^[59] estudiaron el efecto del estearato de cobalto en la foto y termo estabilidad en películas de PE de baja densidad (LDPE) (70 μm) mediante el monitoreo de las propiedades mecánicas, espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), índice de fluidez (MFI) y densidad. Ellos encontraron un ligero aumento en la cristalinidad seguido por una pronunciada disminución en esta propiedad como consecuencia de la escisión de cadena. La resistencia a la tensión se comportó de una manera similar. La densidad mostró un incremento que los autores atribuyeron un mayor empaquetamiento de las cadena y la incorporación de oxígeno en las regiones amorfas del polímero que lo hacen más pesado. Los espectros de FTIR de las muestras degradadas exhibieron cambios significativos en las regiones de carbonilo e hidroxilo, y el MFI mostró un aumento en sus valores que es consistente con la degradación sustancial.

En un estudio más reciente, Roy y col.^[61] estudiaron la foto y termo degradación de películas sopladas de LLDPE (70 μm) en condiciones aceleradas utilizando estearato de cobalto. El MFI aumentó después de la foto o la termo degradación. También reportaron que la actividad del aditivo pro-oxidante aumenta con su concentración. El análisis de FTIR mostró resultados similares en las regiones del carbonilo e hidroxilo como en estudios previos basados en polietileno de baja densidad hechas por Roy y col.^[59]. Además Roy y col.^[56] también investigaron el efecto del pro-oxidante del estado de oxidación de un metal en complejos de estearato, lo que indica que el estado de oxidación del metal no afecta a su capacidad para iniciar y acelerar la degradación.

Chiellini y col.^[14] estudiaron películas de PE (32 μm) que contenía aditivos pro-oxidantes denotados como "Aditivos Plásticos Totalmente degradables" (TDPA[®]) y que fueron sometidos a degradación térmica y evaluaron los cambios estructurales por cromatografía de permeación en gel (GPC) y mediciones de FTIR. Ellos observaron mediante FTIR, un considerable incremento en la absorción de la región del grupo carbonilo, lo que indica la presencia de diferentes productos oxidados. Las mediciones de GPC revelaron la presencia de picos de elución que tienen una forma bimodal, que revela la formación de fracciones de muy bajo M_w (1700 g/mol). Ellos reportaron una correlación entre el M_w y los valores de índice de carbonilo, lo que sugiere que el índice de carbonilo se podría utilizar con el fin de predecir la disminución M_w como una función del nivel de oxidación.

Por otra parte, Balasubramanian y col.^[62] también investigaron la termo-oxidación (en un horno a 70 °C) de películas sopladas de LDPE formulados con aditivos pro-oxidantes de

estearatos de cobalto de *KK Polycolor India Ltd.* Los cambios en las propiedades mecánicas y de superficie se estudiaron mediante la determinación de la elongación a la ruptura, la morfología y la topología de superficie, y mediante espectroscopía de grupo funcional. Las películas de Polietileno, que contienen aditivos pro-oxidantes, que fueron térmicamente envejecidas exhiben un mayor nivel de oxidación lo que es determinado por un aumento en el índice de carbonilo. A medida que aumenta el tiempo de oxidación térmica, el pro-oxidante induce la escisión de cadena y el esfuerzo a la ruptura para las películas de PE disminuye. Además, el comportamiento de fusión de DSC, mostró un ligero incremento de la cristalinidad.

Por último Fontanella y col.^[57] estudiaron la biodegradabilidad de películas de polietileno de alta densidad (HDPE), baja densidad (LDPE) y lineal de baja densidad (LLDPE) con un contenido equilibrado de antioxidantes y pro-oxidantes (manganeso + hierro o manganeso + hierro + cobalto). Estas películas se sometieron a un pre-tratamiento abiótico consistente en foto-oxidación y oxidación térmica correspondiente a cerca de tres años de exposición a la intemperie (incluyendo 3-4 meses de exposición a la luz del día) y fue monitoreado mediante mediciones de FTIR y SEC. Las muestras oxidadas se inocularon con la cepa de *Rhodococcus rhodochrous* en medio mineral, y se incubaron hasta 180 días. Los resultados muestran que el factor principal que controla la biodegradabilidad de las películas de polietileno es la naturaleza del aditivo pro-oxidante y en menor medida la naturaleza de la matriz. A excepción de las muestras que contienen muy alto contenido de aditivo de cobalto, las diversas películas de polímero se utilizaron como sustratos para las bacterias.

2.9 Métodos de caracterización de Polímeros

2.9.1 Propiedades Reológicas

2.9.1.1 Índice de Fluidez (MFI)

De acuerdo con la norma ASTM D1238^[63], el índice de fluidez (MFI, por sus siglas en inglés), es una prueba reológica básica que se realiza a un polímero para conocer su fluidez. Ésta prueba consiste en medir la cantidad de polímero fundido y extruido que pasa durante 10 minutos a través de un orificio (boquilla) de longitud y diámetro interno normalizado, en condiciones específicas de temperatura y carga (peso), en un equipo denominado Plastómetro, aparato que se muestra en la Figura 11.

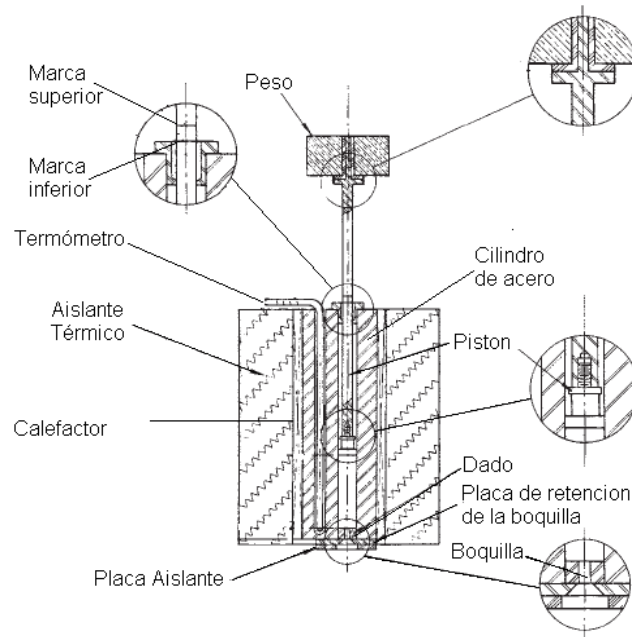


Figura 11. Esquema de un Plastómetro o medidor de fluidez.

2.9.2 Análisis Morfológico

2.9.2.1 Difracción de Rayos X a ángulos altos (WAXD)

Esta técnica nos permite investigar o estudiar la disposición de los átomos o moléculas por medio de la interacción de la radiación electromagnética para producir efectos de interferencia con estructuras comparables en tamaño a la longitud de la radiación.

En esta técnica, un campo de rayos X, con longitud de onda de 0.5 a 2 Å, se incide sobre una muestra y es difractado por las fases cristalinas en el espécimen de acuerdo a la ley de Bragg ($2d \cdot \text{Sen}\theta = n\lambda$, donde λ corresponde a la longitud de onda, n es un número entero que representa el orden de reflexión, d es el espacio interplanar y θ es el ángulo de difracción). Los rayos X difractados pueden detectarse por su acción sobre una película o placa fotográfica por medio de un contador de radiación (detector) y un amplificador electrónico que alimente a un registrador (Difractograma de CPS vs 2θ). El diagrama de un WAXD se presenta a continuación en la Figura 12.

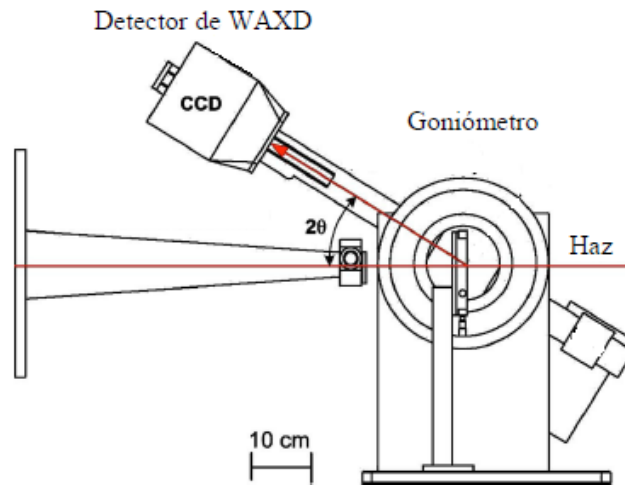


Figura 12. Diagrama de un WAXD.

2.9.2.2 Microscopía electrónica de Transmisión con modalidad de Barrido (STEM)

Un microscopio electrónico de transmisión con barrido (STEM) es un aparato muy versátil que combina la alta resolución de un microscopio convencional con las posibilidades, tanto de formación de imagen como de análisis (microanálisis, espectroscopía, etc.) de un microscopio de barrido^[18].

Un STEM se construye partiendo de un microscopio de transmisión al que se acopla un sistema de bobinas deflectoras, que permiten barrer el haz sobre la superficie de la muestra. Así se obtiene una sonda de electrones muy focalizada que atraviesa la muestra, generando distintas señales que se pueden detectar y monitorizar en función de la posición del haz.

En el STEM, la mayor parte de la óptica actúa sobre el haz antes de que éste atraviese la muestra. La trayectoria de los electrones se invierte y el orden de las lentes también. De esta manera se consigue focalizar mucho el haz de electrones, hasta diámetros del orden de pocos Angstroms (2.2 a 1.6 Å). Es imprescindible que la fuente de electrones sea capaz de dar una intensidad de corriente elevada en un haz tan fino, ya que para producir un nivel de señal razonable es necesario que el número de electrones dispersados por cada punto de la muestra sea grande, lo que se traduce en la necesidad de emplear filamentos de emisión de campo. El diagrama del equipo de STEM se muestra en la Figura 13.

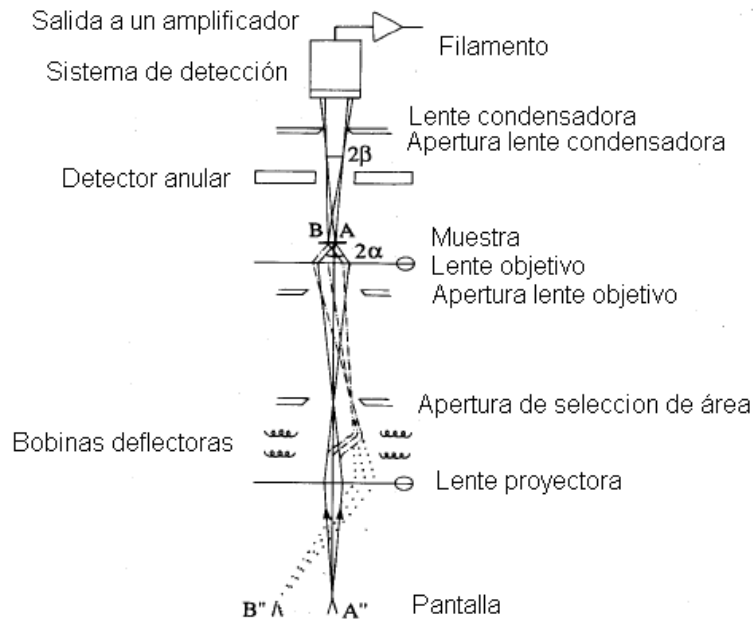


Figura 13. Diagrama de un microscopio electrónico de transmisión con modalidad de barrido.

2.9.3 *Análisis Térmico*

2.9.3.1 *Calorimetría diferencial de barrido (DSC)*

La calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés), es una técnica de caracterización, usada para describir las transiciones de fase (un cambio físico que provoca una emisión o absorción de calor) e identificar cualitativa y cuantitativamente los materiales poliméricos. Tiene la ventaja de presentar alta sensibilidad para detectar cambios de entalpía (tan pequeños de aproximadamente 0.01 J/g) y tamaños de muestra muy pequeños (aproximadamente 10 mg).

Un DSC mide la diferencia entre el flujo de calor suministrado a una muestra objeto de estudio y el suministrado a una de referencia, expuestas al mismo programa térmico^[64]. En la Figura 14 se muestra el diagrama del equipo para el análisis térmico.

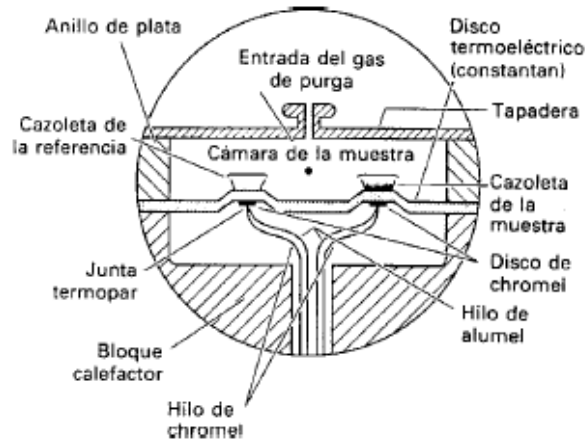


Figura 14. Diagrama de un Calorímetro Diferencial de Barrido.

2.9.3.2 Análisis Termo-gravimétrico (TGA)

El análisis termo-gravimétrico (TGA, por sus siglas en inglés), es una técnica que se basa en la determinación de la pérdida de masa que experimenta una muestra al ser sometida a un programa térmico, la medición se lleva a cabo en atmósferas perfectamente controladas, habitualmente N_2 (condiciones inertes) o bien aire u O_2 (condiciones oxidativas).

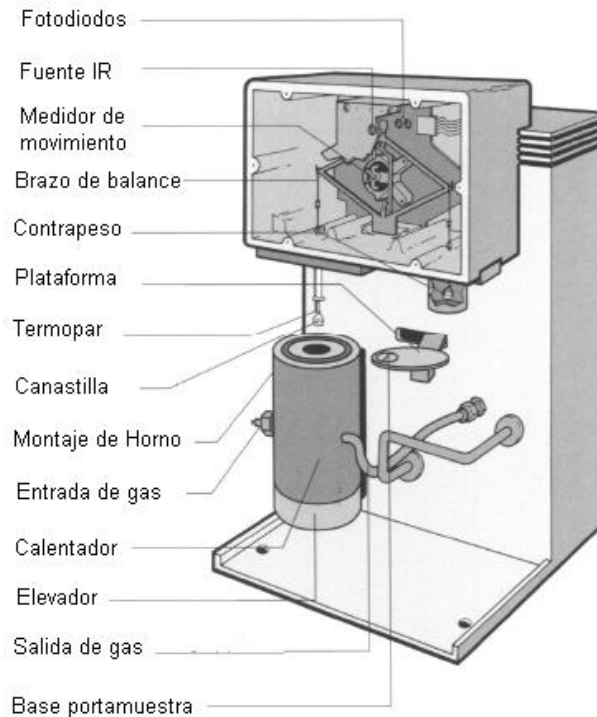


Figura 15. Diagrama de un Analizador Termo-Gravimétrico.

El TGA consiste, fundamentalmente, de un horno programable y una balanza muy sensible para seguir la variación del peso de un polímero en función del tiempo y la temperatura. La Figura 15 muestra un diagrama de un analizador termogravimétrico.

El TGA también aporta información como: la pureza de la muestra, su identificación, retención del solvente, velocidad de reacción y energía de activación.

2.9.4 Análisis de Pesos Moleculares y su distribución

2.9.4.1 Cromatografía de Permeación en Gel (GPC)

La cromatografía de permeación en gel (GPC, por sus siglas en inglés), es una técnica utilizada para separar, purificar y analizar las mezclas de sustancias^[64]. Se emplea principalmente en la determinación de pesos moleculares y polidispersidades. Ésta técnica se compone de dos fases, una móvil que es un disolvente orgánico (en general, tetrahidrofurano o tolueno) y una estacionaria, que es un sólido poroso, donde el tamaño del poro puede ser uniforme o de una mezcla de tamaños, dependiendo de las columnas elegidas. La Figura 16, muestra el diagrama de un equipo de GPC.

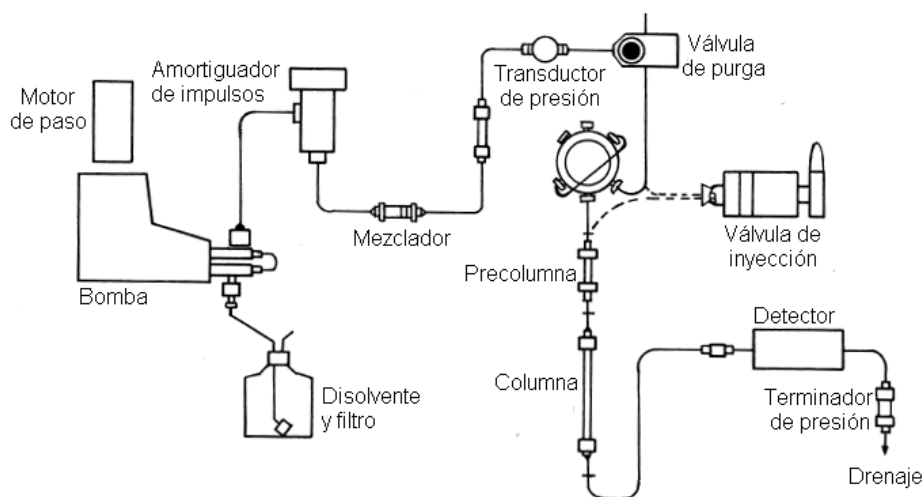


Figura 16. Diagrama de un equipo de Cromatografía de Permeación en Gel.

En esta cromatografía, las moléculas eluyen en orden de mayor a menor tamaño. Esta separación se produce como consecuencia de la diferente penetración de las moléculas a través de los poros de un gel dispuesto en el interior de una columna cromatográfica. A la salida de la columna se registra la variación entre el índice de refracción del disolvente puro y de la fracción eludida. Para conocer los valores de los pesos moleculares se requiere

un calibrado con patrones^[65]. Los materiales de relleno de la columna son principalmente Poliestireno poroso (entrecruzado e hinchado) y vidrio poroso.

2.9.5 Análisis Químico y Microestructura

2.9.5.1 Análisis Elemental

El análisis elemental es una técnica instrumental utilizada para la determinación de los porcentajes de elementos existentes en muestras en estados sólidos y líquidos, estables e inestables, de todo tipo de naturalezas.

Éste análisis se puede realizar con un microscopio electrónico de barrido (SEM), que utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen ampliada de la superficie de un objeto (Figura 17).

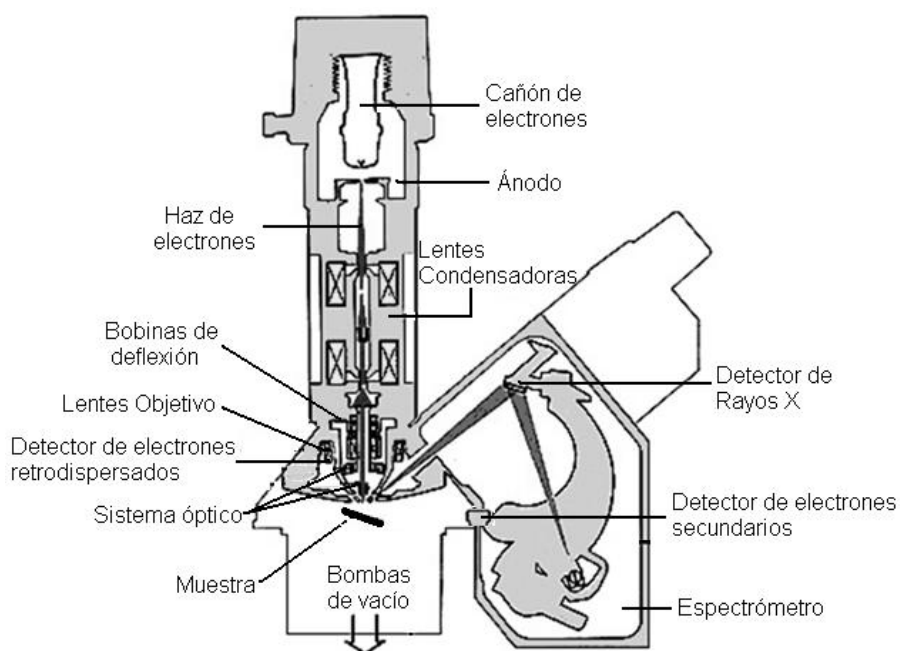


Figura 17. Esquema de un microscopio electrónico de barrido.

Este instrumento permite la observación y caracterización superficial de sólidos inorgánicos y orgánicos. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. El SEM está equipado con diversos detectores, entre los que se pueden mencionar: el detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución (*SEI, Secondary Electron Image*), un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y

topografía de la superficie (*BEI, Backscattered Electron Image*), y un detector de energía dispersiva (*EDS, Energy Dispersive Spectrometer*) que permite coleccionar los rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis semicuantitativos y de distribución de elementos en superficies.

2.9.5.2 Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

La técnica de espectroscopía de infrarrojo o vibracional, es una técnica que permite analizar las vibraciones de moléculas con enlaces covalentes (polares), generadas a partir de la interacción de éstas con un haz de luz en el rango del infrarrojo medio (aproximadamente $4000-400\text{ cm}^{-1}$), de manera tal de dilucidar o identificar la estructura química de compuestos orgánicos.

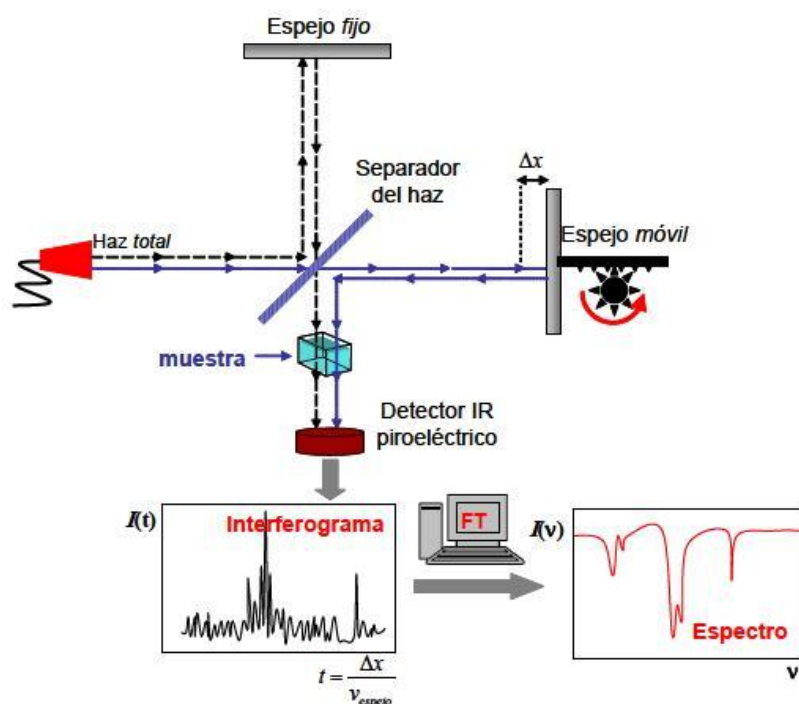


Figura 18. Diagrama de Espectro de Infrarrojo por Transformada de Fourier.

En la espectroscopía de infrarrojo por Transformada de Fourier, una parte de la radiación del haz de luz que incide a la muestra es absorbida por las moléculas que entran en excitación vibracional (absorción) y la restante, pasa a través (transmisión) como se ilustra en la Figura 18. El espectro resultante representa la absorción y transmisión molecular creando una huella dactilar molecular única de cada muestra.

2.9.5.3 Resonancia Magnética nuclear (RMN)

La técnica espectroscópica de RMN se basa en la medida de absorción de radiación electromagnética en la región de radiofrecuencias aproximadamente de 4 a 600 MHz. En contraste con la espectroscopia de infrarrojo, en el proceso de absorción están implicados los núcleos de los átomos. La técnica se basa en las propiedades magnéticas de los núcleos atómicos y la interacción del momento magnético nuclear con un campo magnético externo B_0 que conduce a la generación de un diagrama formado por diferentes niveles energéticos. La transición entre estos niveles puede ser detectada, amplificada y registrada en lo que sería una línea espectral o señal de resonancia. De esta forma se generan los espectros de RMN para compuestos con núcleos de momento magnético distinto de cero, entre los que se encuentran el protón (^1H) y el carbono 13 (^{13}C). Es importante saber que para un mismo tipo de núcleo, las frecuencias de resonancia son distintas ya que los entornos químicos son diferentes. La posición, que está asociada a la identidad de los diferentes grupos vecinos, se expresa como desplazamiento químico en ppm respecto a la señal de un grupo de referencia^[65]. El esquema de un RMN se muestra en la Figura 19.

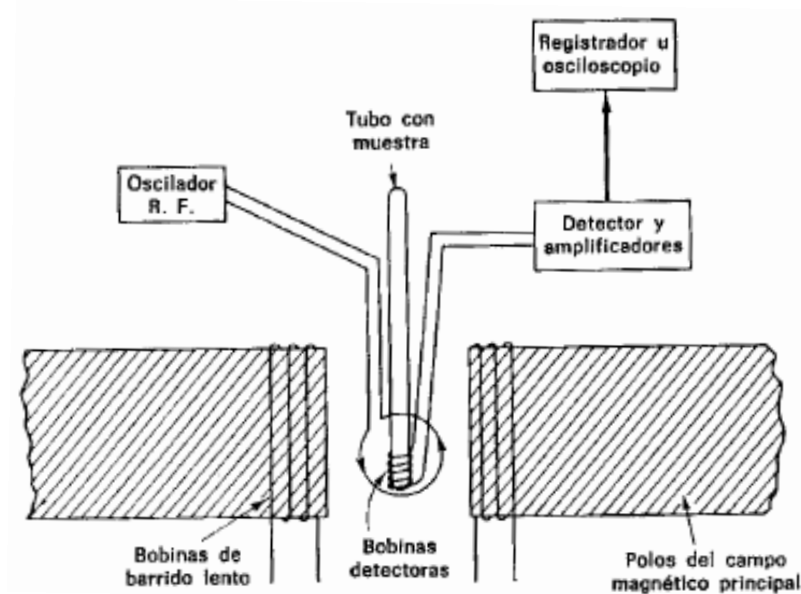


Figura 19. Esquema de Resonancia magnética nuclear.

2.9.6 Propiedades Mecánicas

2.9.6.1 Resistencia a la tensión

La resistencia a la tensión es el máximo esfuerzo que un material puede resistir antes de romperse por estiramiento desde ambos extremos con temperatura, humedad y velocidad específicas. Se define como la máxima carga de tensión por unidad de área que resiste una muestra antes de deformarse.

La prueba de tensión para películas plásticas, consiste en someter una probeta normalizada a un esfuerzo axial creciente, lo que produce un estiramiento, hasta que se llega a la ruptura de la probeta^[66]. La probeta que se utiliza para el ensayo se trata de una tira de plástico. Esta propiedad hay que medirla en ambas direcciones, dirección máquina (DM) y dirección transversal (DT), ya que la ordenación molecular del material no es igual en las dos direcciones después de extruida la película. En esta prueba se determina la fuerza necesaria por unidad de superficie que necesita para llegar a romper el material y se reporta en Kg/cm² o en MPa (N/mm²).

2.9.6.2 Elongación

Es la máxima extensión que alcanza una probeta, hasta llegar al momento de su ruptura, después de someterla al estiramiento. Para determinar la elongación se coloca la probeta sujetándola por los extremos y se estira hasta provocar la ruptura, debe medirse la distancia central al inicio y al final de la prueba^[66]. El ensayo y la muestra son los mismos que los usados para medir la resistencia a la tensión. La medición se reporta en porcentaje (%) y es medida con un extensómetro. Como en el caso anterior se miden en ambas direcciones, DM y DT.

2.9.6.3 Módulo

Para medir el módulo tensil de un polímero, hacemos lo mismo que para medir la resistencia a la tensión y la elongación, solo que esta vez medimos la resistencia que estamos ejerciendo sobre el material, tal como procedimos con la resistencia a la tensión, incrementando lentamente la tensión y medimos la elongación que experimenta en cada nivel de tensión, hasta que finalmente se rompe. Luego se grafica la tensión vs elongación como se muestra en la Figura 20.

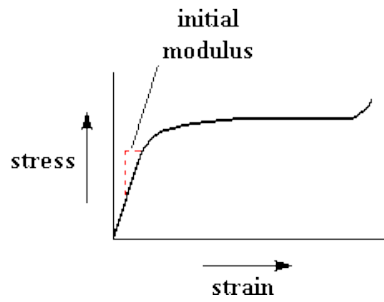


Figura 20. Curva de tensión-estiramiento.

A medida que la tensión se incrementa la pendiente, es decir el módulo no es constante, sino que va experimentando cambios con la tensión, así que generalmente se toma como módulo la pendiente inicial. Si la pendiente es pronunciada, la muestra tiene un alto módulo, lo cual significa que es resistente a la deformación.

2.9.6.4 Rasgado

Para realizar este tipo de ensayo, por lo general se requiere que la muestra tenga un corte o un lugar donde se concentren los esfuerzos para iniciar el rasgado, una vez iniciado, la fuerza de propagación del corte es medida como un diagrama de esfuerzo-deformación. Al igual que en los dos estudios previos, de tensión y elongación, en este también se indica que la prueba se debe hacer en ambas direcciones. El mecanismo que se usa para realizar dichas pruebas se esquematiza en la Figura 21.

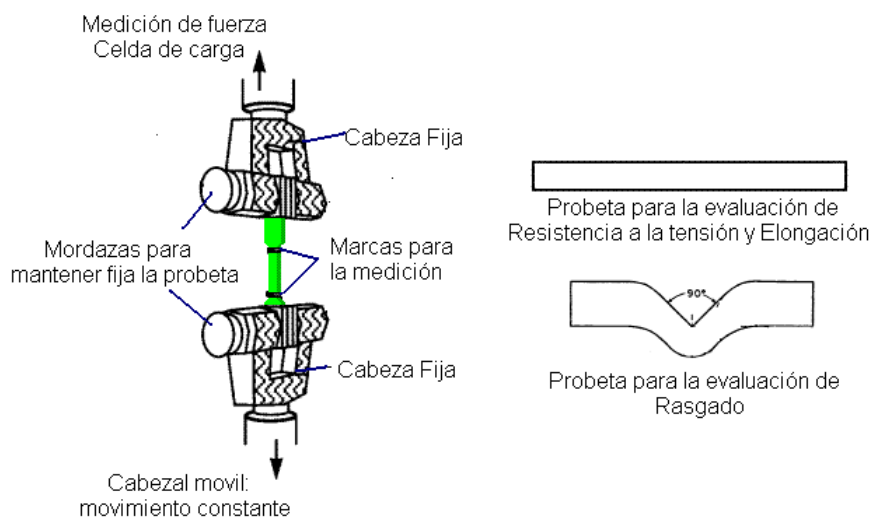


Figura 21. Diagrama de operación de una máquina universal INSTRON

2.9.7 Propiedades de Transporte

En esta propiedad están presentes dos mecanismos por los cuales un gas o vapor pueden pasar a través de una película plástica. Si la película es porosa, entonces el gas o vapor fluye por medio de los orificios, sin embargo cuando la película no es porosa, los gases y vapores pueden pasar a través de ella por el proceso de absorción y difusión conocido también como permeación.

2.9.7.1 Permeabilidad al oxígeno (OTR)

Las propiedades de barrera al oxígeno suelen medirse en un equipo comercial de medida de velocidad de transmisión de oxígeno, como los equipo OX-TRAN.

Estos equipos están formados por dos cámaras centrales independientes, en las paredes exteriores de ambas se colocan dos películas de polímero, una en cada cámara, de forma que cada cámara queda dividida en dos partes: una interior y una exterior (Figura 22)^[67].

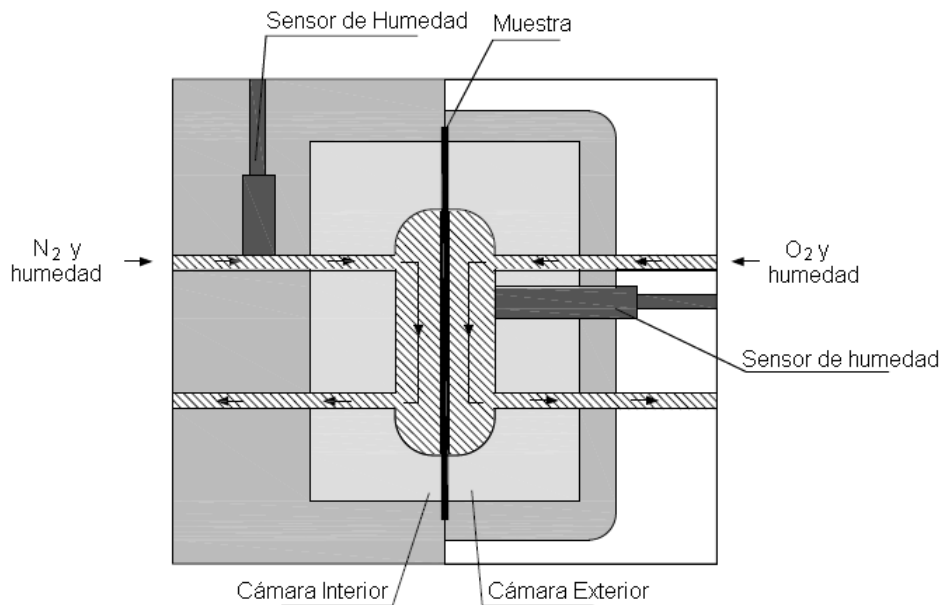


Figura 22. Diagrama de una cámara de permeabilidad al oxígeno OX-TRAN.

Antes de comenzar el experimento se purga el aire de las cámaras hasta que no queda nada de oxígeno en las cámaras centrales. A continuación se introduce el oxígeno en la cámara lateral, de forma que las moléculas de O_2 permean a través de las muestras poliméricas hacia las cámaras centrales donde son recogidas por un gas de arrastre inerte (N_2) y llevadas al detector. El detector en este tipo de sistemas es una célula coulombimétrica que

produce una señal eléctrica proporcional a la cantidad de oxígeno presente. Este tipo de equipos son capaces de determinar la velocidad de transmisión de oxígeno a diferentes temperaturas y concentraciones de oxígeno^[16].

2.9.7.2 Permeabilidad al vapor de agua (WVTR)

Los ensayos de transmisión de vapor de agua sirven para determinar la cantidad de agua en forma de vapor que es capaz de transmitirse a través de una sección de la película en un determinado tiempo.

En este ensayo de permeabilidad, se coloca la muestra entre dos cámaras, una en seco y la otra en húmedo a una temperatura constante y con un flujo de nitrógeno. Luego, el sensor dentro de la cámara de prueba registra la variación de la humedad entre ambas cámaras y realiza la cuantificación de vapor de agua permeado por la película (Figura 23)^[68].

Las películas de plástico se emplean extensamente como barreras de vapor, como capas superpuestas en una gran variedad de estratificados y para muchas otras aplicaciones similares. En algunas circunstancias tales como en barreras de vapor, se desea una baja permeabilidad, mientras que en otras, la permeabilidad debe ser alta.

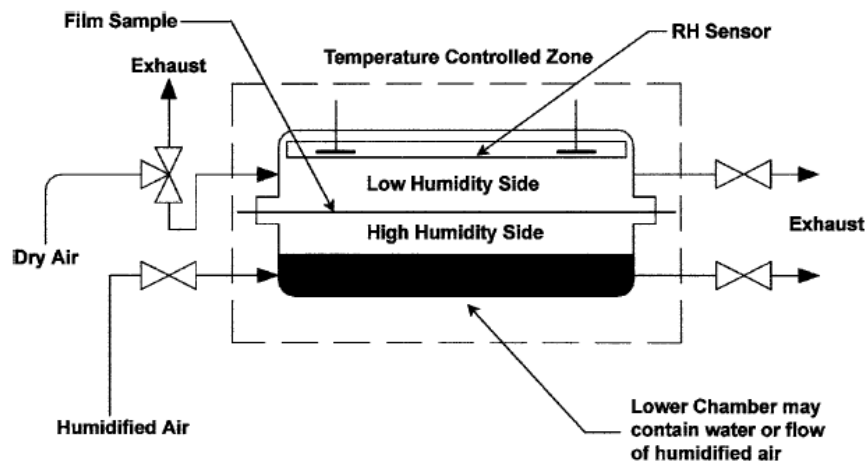


Figura 23. Diagrama de una cámara de permeabilidad al vapor de agua OX-TRAN.

2.9.8 Intemperismo Acelerado

Los ensayos de envejecimiento acelerado, sirven de gran ayuda para conocer el potencial de duración y/o comportamiento de una pieza o producto acabado, cuando están sometidos a un ambiente o condición climática determinada, llamada intemperismo^[69].

Básicamente, los equipos de intemperismo acelerado (Figura 24), son simuladores de las condiciones ambientales a las que estará en contacto el polímero como temperatura, humedad, intensidad luminosa, etc., que nos permiten comprobar si el material se degrada, cambia de color, presenta tensiones en su estructura, etc.^[69, 70] La ventaja de este método, es acelerar el envejecimiento mediante el adecuado control de las condiciones o factores de envejecimiento.

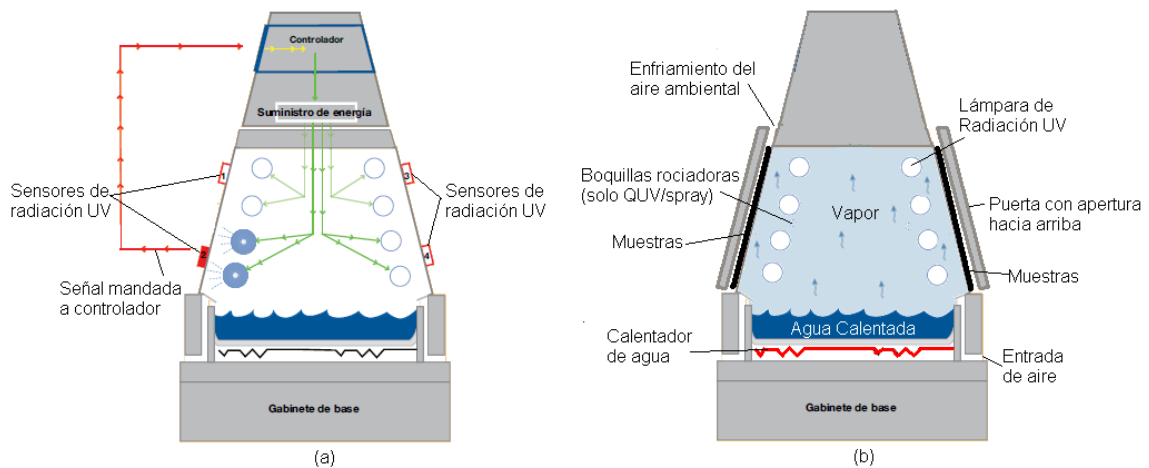


Figura 24. Cámara QUV/Spray. (a) Radiación, (b) Condensación.

Uno de los criterios más ampliamente usados para la determinación de la vida útil de una película sometida a envejecimiento es la medición de la elongación a la ruptura con respecto a su elongación original, si el porcentaje de elongación de la película a evaluar es igual o inferior al 50% de la elongación de la película, se considera que la película evaluada ha perdido sus propiedades mecánicas óptimas de vida útil^[71].

Varios son los equipos usados para envejecimiento ambiental acelerado, principalmente los que emplean^[72]:

- ⊗ Diferentes fuentes de luces que simulan los efectos de la luz natural, por ejemplo, Xenón, Halogenuro metálico, tubos fluorescentes, o arcos de Carbono.

- ⊗ Diferentes geometrías, por ejemplo con estantes que contienen las muestras rotando alrededor de la fuente de luz o usando una superficie plana que contiene la muestra.
- ⊗ Diferentes tamaños y capacidades.

► *Tipos de pruebas de intemperismo acelerado*

Las pruebas de intemperismo acelerado más frecuentemente usadas son las de intemperismo acelerado de luz UV fluorescente (ASTM G 154) y las llevada a cabo en una cámara de arco de xenón (ASTM G 155), las cuales son usadas en áreas de investigación y desarrollo, en control de calidad y en certificaciones de material^[73].

Las dos cámaras de envejecimiento acelerado operan con diferentes aproximaciones a la simulación del espectro solar, la cámara de Xenón, reproduce el espectro entero de la luz del sol (UV, luz visible y la región infrarroja)^[74], es decir cubre el espectro delimitado por las longitudes de onda de 295 nm a 800 nm, en cambio la Q-UV panel, reproduce el espectro comprendido en las longitudes de onda de 300 – 400 nm. Es decir las longitudes de onda más agresivas.

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

- ∅ Luz: Dependiendo del tipo de lámparas seleccionadas (UVA o UVB) será el tipo de degradación del polímero.
- ∅ Temperatura: Es un factor acelerante a la degradación ocasionada por la luz, ya que aunque no afecta las reacciones fotoquímicas primarias, si afecta las reacciones secundarias que involucran los productos de las colisiones de los fotones/electrones primarios^[73].
- ∅ Humedad: La humedad es aún más dañina que la lluvia, ya que permanece mayor tiempo sobre la superficie del material^[73], además de poner el oxígeno en contacto con el polímero^[74], elemento clave en la oxidación.

► *Fuentes de luz artificiales*

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

Comparando los efectos ocasionados por estas fuentes de luz, Gulmine y otros^[75] dicen que el WOM ocasiona el inicio de grietas en la superficie en una dirección, mientras que la Q-UV ocasiona daños más severos: grietas en todas las direcciones.

Las lámparas fluorescentes de Q-UV panel son dos: UV-A y UV-B, que representan el espectro de radiación que emiten.

- ⊗ Lámparas UV-A: De acuerdo al Q-UV panel, este tipo de lámparas son útiles para la comparación de diferentes tipos de polímeros y no tienen ninguna emisión UV por debajo del límite solar normal de 295 nm. y se manejan de dos tipos: UV-A – 340 nm y UV-A – 351. En la Figura 25, se muestra el espectro emitido por la lámpara UV-A, comparado con el espectro de la luz solar.

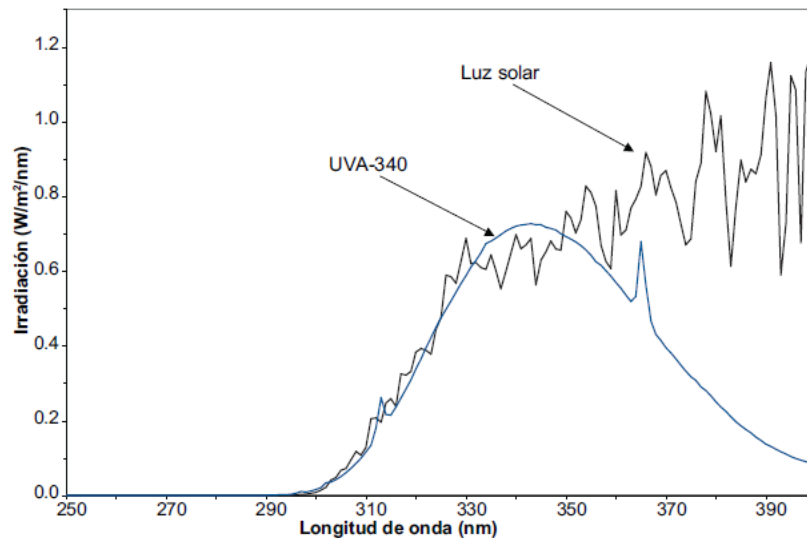


Figura 25. Espectro emitido por lámparas UV-A comparado con la luz solar

- ⊗ Lámparas UV-B: Emiten longitudes de onda UV, por debajo del límite solar de 295 nm, la diferencia se encuentra en la cantidad total de energía producida: UV-B-313EL, CFS- 40, UV-B -313. En la Figura 26 se muestra la comparación del espectro de la luz del sol, comparado con el proporcionado por las lámparas UV-B

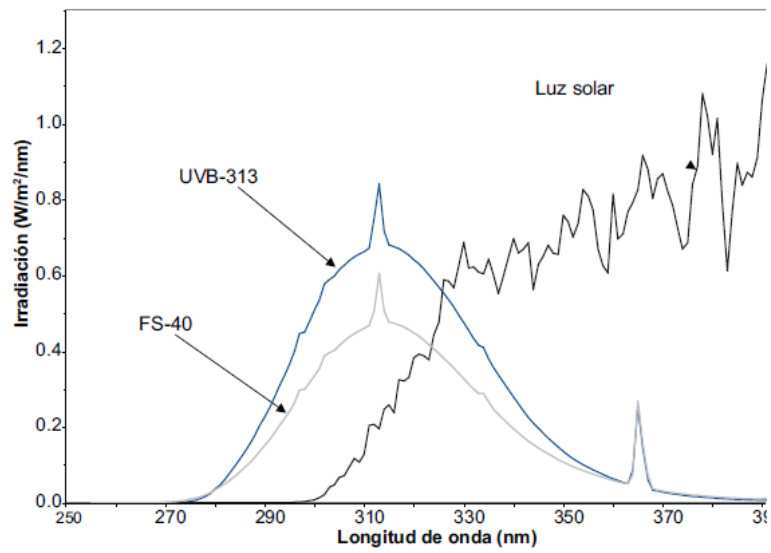


Figura 26. Espectro emitido por lámparas UV-B comparado con la luz solar.

OBJETIVOS e HIPÓTESIS

III. OBJETIVO GENERAL

El objetivo principal de esta tesis, es determinar el efecto del uso de aditivos pro-degradantes y nanoarcillas órgano-modificadas con y sin compatibilizante sobre el grado de dispersión (Intercalamiento-Exfoliación), desempeño físico-mecánico y degradación oxidativa por radiación UV en películas a base de mezclas de LLDPE/COC.

IV. OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

- ∅ Estudiar el efecto del tipo y contenido de nanoarcilla órgano-modificada con y sin el uso de compatibilizante, junto con el aditivo pro-degradante sobre el grado de dispersión en la matriz a base de mezclas LLDPE/COC.
- ∅ Determinar el efecto del uso de nanoarcillas con y sin compatibilizante, combinados con aditivos pro-degradantes, en las propiedades mecánicas y de barrera, de los materiales nanoestructurados a base de mezclas de LLDPE/COC.
- ∅ Estudiar el efecto del uso de nanoarcillas con y sin compatibilizante, combinando aditivos pro-degradantes sobre la velocidad de degradación oxidativa de mezclas LLDPE/COC.

V. HIPÓTESIS

En la literatura, se encuentran reportados estudios contradictorios del efecto de nanopartículas sobre la vida útil de algunos polímeros. En ellos se ha estudiado tanto el efecto de la combinación de nanoarcillas y estabilizadores a la radiación UV como del tipo de surfactante en la arcilla sobre la catalización de la degradación de la matriz polimérica, de igual manera existen estudios que dicen que los aditivos pro-degradantes aceleran la degradación oxidativa de los polímeros dependiendo de la concentración presente en la matriz polimérica, sin embargo no se han encontrado estudios que relacionen el efecto de la combinación de nanoarcillas con y sin compatibilizante y aditivos pro-degradantes sobre la degradación foto-oxidativa en películas de LLDPE/COC.

Teniendo como base la información reportada en la literatura, se plantea como hipótesis de esta tesis, desarrollar nanocompuestos basados en mezclas de LLDPE/COC combinando nanoarcillas con y sin compatibilizante y aditivos pro-degradantes con la finalidad de obtener un balance positivo en las propiedades finales (mecánicas y de barrera) así como una buena dispersión de la arcilla en la matriz polimérica, además de una degradación foto-oxidativa de las películas en corto tiempo.

**DESARROLLO
EXPERIMENTAL**

VI. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Esta sección presenta los materiales, equipos y metodologías utilizadas, en la elaboración de los nanocompuestos, así como de las películas sopladas y la caracterización de éstas.

6.1 Materiales

6.1.1 Copolímeros

Los copolímeros comerciales utilizados fueron: Copolímero de etileno/1-buteno (LLDPE) de PEMEX, Fusabond® EMB226DE (LLDPE-g-MA) de la compañía DuPont, y dos copolímeros de olefinas cíclicas (COC), del proveedor APEL (Mitsui Chemical Co.) con identificación 6509T y 8008T. Las características más importantes de éstos materiales se muestran en la Tabla 3 y 4, respectivamente.

Tabla 3. Características más importantes del LLDPE y Fusabond®

Resina	MFI (g/ 10 min)	Tm (°C)	Densidad (g/cm ³)	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	IPD
LDPE 92020C	3.818	125.46	0.9214	39,983	128,696	3.22
Fusabond®	3.936	124.33	0.93	18,239	78,201	4.28

Tabla 4. Características más importantes de las COC's.

COC	MFI (g/ 10 min)	Tg (°C)	T _{HD} (°C)	Índice de refracción (n _D)	Transmisión de luz (%)	Densidad (g/cm ³)
APEL 6509T	10.916	80	70	1.54	91	1.02
APEL 8008T	5.626	63.7	60	1.54	91	1.02

6.1.2 Nanoarcillas

Las nanoarcillas comerciales empleadas, fueron montmorillonitas (MMT) órganomodificadas con sales de amonio cuaternarias: la Cloisite® 20A de Southern Clay y la Nanomer® I28E de Nanocor®. En la Tabla 5, se presentan las características más importantes de éstas arcillas.

Tabla 5. Características más importantes de las arcillas Cloisite® 20A y Nanomer® I28E.

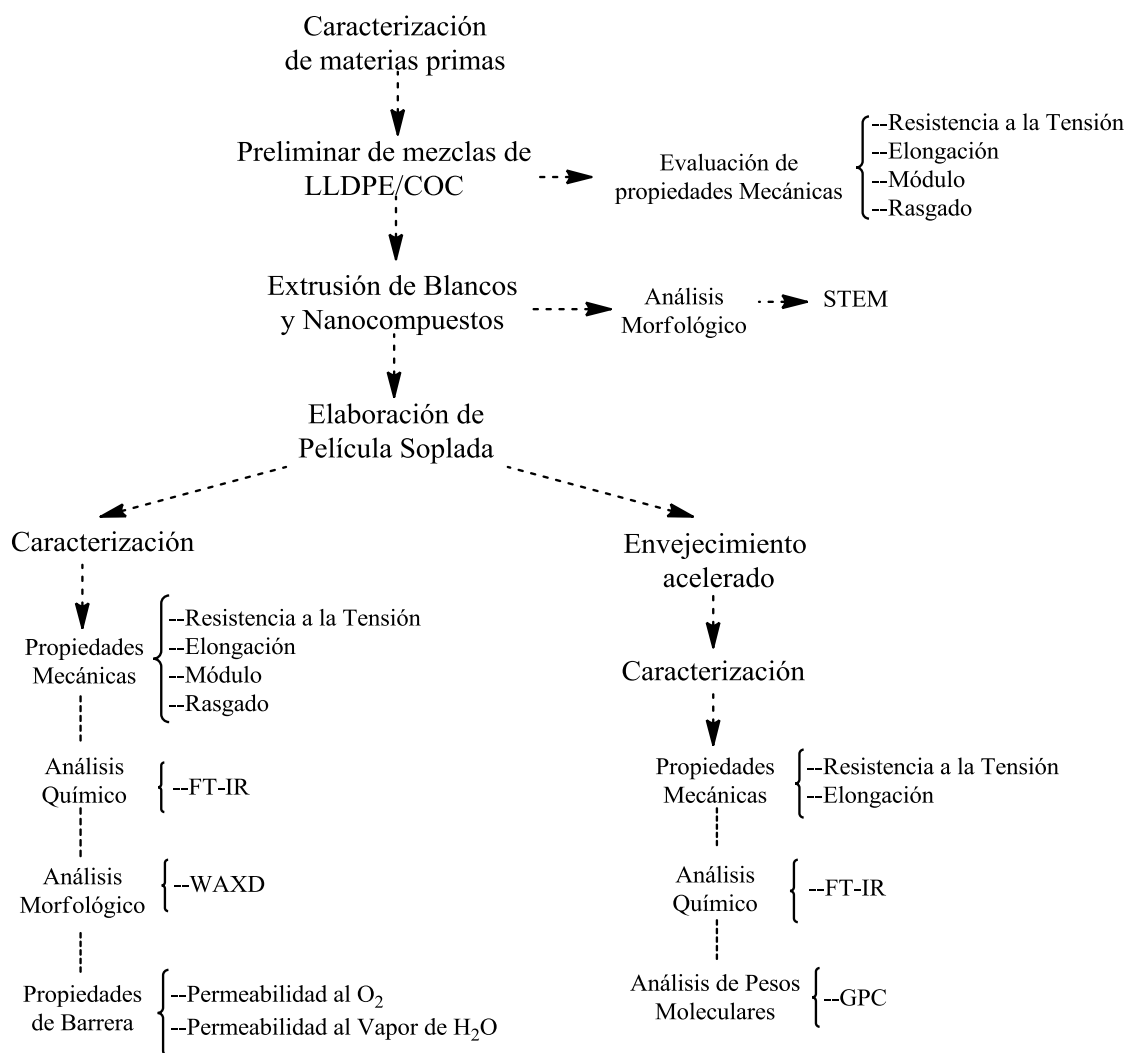
Características	Cloisite® 20A	Nanomer® I28E
Modificante Orgánico	N-di-metil dihidro-di-tallow de cloruro de amonio	Octadecyl trimetil amina
Concentración del modificante orgánico (% w/w)	38.70	28-30
Espaciamiento interplaca (d ₀₀₁) (Å)*	24.2	24-26
Densidad relativa	1.77 g/cm ³	1.8 g/cm ³
Estructura Química	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{N}^{\oplus}-\text{TH} \\ \\ \text{TH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{N}^{\oplus}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{TH} \end{array}$

* Proporcionado por el proveedor, **Tallow: Cadena hidrocarbonada (~65% C18; ~30% C16; ~5% C14)

6.1.3 Aditivos pro-degradantes

Los aditivos pro-degradantes comerciales utilizados fueron: el MBO-E11 de OX-BD y el E₂S de Prommex, cuya sal metálica a base de estearato se encuentra como concentrado en PE.

6.2 Metodología de trabajo



6.3 Obtención de nanocompuestos

Con la finalidad de determinar la relación óptima de LLDPE/COC que posteriormente se utilizaría en la preparación de los nanocompuestos, se realizó un estudio preliminar donde se formularon mezclas utilizando las relaciones: 90/10, 80/20, 70/30^[1, 2, 9, 10] de LLDPE y COC respectivamente, para cada una de las ciclo-olefinas, siendo la relación 80/20 de la COC 8008T, la que presentó las mejores propiedades mecánicas.

Previo a la elaboración de los nanocompuestos, las arcillas fueron secadas en una estufa a 70 °C por 12 horas, y colocadas en un desecador hasta su uso. El resto de los materiales, se usaron, como se recibieron por parte del proveedor.

6.3.1 Composiciones de mezclado/formulaciones

Una vez obtenida la relación óptima de LLDPE/COC y seleccionada la ciclo-olefina, se procedió a elaborar los blancos y nanocompuestos de acuerdo a las formulaciones presentadas en las Tabla 6-10.

Tabla 6. Blancos de polímeros.

Material Blanco	LLDPE (% w/w)	COC (% w/w)	Fusabond (% w/w)	Nanoarcilla (% w/w)	Aditivo Pro-degradante (% w/w)	Irganox (% w/w)
LLDPE (P)	99.7	---	---	---	---	0.3
COC (C)	---	99.7	---	---	---	0.3
LLDPE/COC (P/C)	79.76	19.94	---	---	---	0.3

Tabla 7. Formulaciones que contienen aditivos pro-degradantes.

Material Blanco	LLDPE (% w/w)	COC (% w/w)	Fusabond (% w/w)	Nanoarcilla (% w/w)	Aditivo (% w/w)	Irganox (% w/w)
P/C/MBO1	78.96	19.74	---	---	1	0.3
P/C/MBO1.5	78.56	19.64	---	---	1.5	0.3
P/C/E ₂ S1	78.96	19.74	---	---	1	0.3
P/C/E ₂ S1.5	78.56	19.64	---	---	1.5	0.3

Tabla 8. Formulaciones que contienen nanoarcillas con y sin compatibilizante.

Material Blanco	LLDPE (% w/w)	COC (% w/w)	Fusabond (% w/w)	Nanoarcilla (% w/w)	Aditivo (% w/w)	Irganox (% w/w)
P/C/20A3	77.36	19.34	---	3	---	0.3
P/C/Fu6/20A3	72.56	18.14	6	3	---	0.3
P/C/20A5	75.76	18.94	---	5	---	0.3
P/C/Fu10/20A5	67.76	16.94	10	5	---	0.3
P/C/I28E3	77.36	19.34	---	3	---	0.3
P/C/Fu6/I28E3	72.56	18.14	6	3	---	0.3
P/C/I28E5	75.76	18.94	---	5	---	0.3
P/C/Fu10/I28E5	67.76	16.94	10	5	---	0.3

Tabla 9. Formulaciones de nanocompuestos con aditivo MBO-E11.

Formulación \ Material	LLDPE (% w/w)	COC (% w/w)	Fusabond (% w/w)	Cloisite 20A (% w/w)	Nanomer I28E (% w/w)	MBO- E11 (% w/w)	Irganox 1300 (% w/w)
P/C/Fu6/20A3/MBO1	71.8	17.9	6	3	---	1	0.3
P/C/Fu6/20A3/MBO1.5	71.4	17.8	6	3	--	1.5	0.3
P/C/Fu6/I28E3/MBO1	71.8	17.9	6	---	3	1	0.3
P/C/Fu6/I28E3/MBO1.5	71.4	17.8	6	---	3	1.5	0.3
P/C/Fu10/20A5/MBO1	67	16.7	10	5	---	1	0.3
P/C/Fu10/20A5/MBO1.5	66.6	16.6	10	5	--	1.5	0.3
P/C/Fu10/I28E5/MBO1	67	16.7	10	---	5	1	0.3
P/C/Fu10/I28E5/MBO1.5	66.6	16.6	10	---	5	1.5	0.3

Tabla 10. Formulaciones de nanocompuestos con aditivo E₂S.

Formulación \ Material	LLDPE (% w/w)	COC (% w/w)	Fusabond (% w/w)	Cloisite 20A (% w/w)	Nanomer I28E (% w/w)	E ₂ S (% w/w)	Irganox 1300 (% w/w)
P/C/Fu6/20A3/E ₂ S1	71.8	17.9	6	3	---	1	0.3
P/C/Fu6/20A3/E ₂ S1.5	71.4	17.8	6	3	--	1.5	0.3
P/C/Fu6/I28E3/E ₂ S1	71.8	17.9	6	---	3	1	0.3
P/C/Fu6/I28E3/E ₂ S1.5	71.4	17.8	6	---	3	1.5	0.3
P/C/Fu10/20A5/E ₂ S1	67	16.7	10	5	---	1	0.3
P/C/Fu10/20A5/E ₂ S1.5	66.6	16.6	10	5	--	1.5	0.3
P/C/Fu10/I28E5/E ₂ S1	67	16.7	10	---	5	1	0.3
P/C/Fu10/I28E5/E ₂ S1.5	66.6	16.6	10	---	5	1.5	0.3

6.3.2 Extrusor doble husillo

La preparación de los blancos y nanocompuestos LLDPE/COC/Nanoarcillas/Aditivos pro-degradantes se llevó a cabo en estado fundido en un extrusor doble husillo *co*-rotatorio Werner & Pfleiderer ZSK 30, con un alimentador marca Accurate, equipado con un cabezal estándar y un dado de dos filamentos, usando la configuración de husillos esquematizada en la Figura 27. Como sistema de pos-extrusión se utilizó un baño de

enfriamiento mediano a la salida del dado, y un pelletizador marca Accrapak modelo 750-3L.

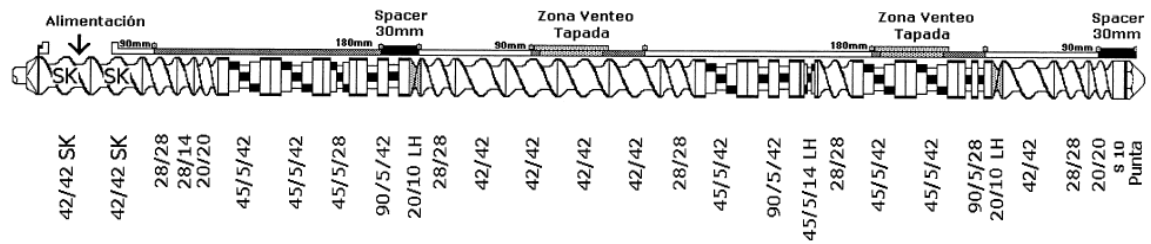


Figura 27. Configuración de los elementos de mezclado del extrusor doble husillo para el sistema LLDPE/COC/Nanoarcilla/Aditivo pro-degradante.

Para los blancos y formulaciones que contienen aditivo, así como para las mezclas de los nanocompuestos, los pellets del LLDPE, COC, Fusabond y la Nanoarcilla se mezclaron manualmente, antes de ser introducidos a la tolva de alimentación del extrusor. Basados en trabajos previos^[38, 40], se determinó mezclar en una primera extrusión estos materiales y en una segunda extrusión adicionar los pellets del aditivo pro-degradante, usando las variables de procesamiento presentados en la Tabla 11. En cuanto a los blancos que no contienen aditivo, se pasaron dos veces por el extrusor, para que tuvieran el mismo tratamiento térmico.

Tabla 11. Variables usadas en el extrusor doble husillo W&P ZSK 30.

Perfil de temperaturas (°C)					Velocidad del husillo
Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Zona 5	(rpm)
225	225	225	225	225	100

6.4 Elaboración de película soplada

Una vez obtenidos los pellets de las mezclas de los blancos y los nanocompuestos, se llevó a cabo la elaboración de película soplada, utilizando un equipo de extrusión-soplo marca Betol modelo 250 serie A3449, con las características y variables de proceso presentadas en las Tablas 12 y 13.

Tabla 12. Características del equipo de extrusión-soplo.

Relación L/D	Diámetro del husillo (in)	Diámetro del dado (in)
24	1.25	2.31

Tabla 13. Variables usadas en el extrusor de película soplada.

Dado	Perfil de temperaturas (°C)					Velocidad del Husillo (rpm)	Velocidad de estirado (m/min)	Relación de soplado
	Dado	Zona	Zona	Zona	Zona			
2	1	4	3	2	1			
230	230	225	200	180	170	25	4.7	2.5

6.5 Evaluación de materias primas, y película soplada de blancos y nanocompuestos usando diversas Técnicas, Equipos y Metodologías.

6.5.1 Determinación de Propiedades Reológicas.

6.5.1.1 Medición del Índice de Fluidéz (MFI)

Para la determinación del índice de fluidez de los materiales usados en esta etapa experimental se utilizó un Plastómetro marca Dynisco modelo 4002, con las siguientes características y condiciones de prueba:

- Ø Diámetro del barril: 9.5504 mm
- Ø Diámetro del dado de orificio circular: 2.0955 mm
- Ø Longitud del dado: 8 mm
- Ø Diámetro del pistón: 9.4742 ± 0.0076 mm
- Ø Longitud del pie de pistón: 6.35 ± 0.013 mm
- Ø Temperatura de prueba: 230 °C
- Ø Peso de carga: 2.160 Kg distribuidos entre pistón (0.100 Kg) y sobrepeso (2.060 Kg).
- Ø Tiempo de residencia (precalentamiento) y de corte de muestra: 240 y 30 seg.
- Ø Número de muestras: 6

6.5.2 Determinación de parámetros morfológicos mediante las técnicas de WAXD y STEM.

6.5.2.1 Análisis del espaciamiento interplaca (d_{001}) de las nanoarcillas mediante Difracción de Rayos X a Ángulos Altos (WAXD)

El equipo utilizado para la obtención de los patrones de difracción fue un Difractómetro de Rayos X marca SIEMENS modelo D-5000, con un generador de radiación de CuK^α con filtro de Ni, compuesto básicamente de una fuente de Rayos X, un cristal monocromador, colimadores de rejilla, un conotador de radiación (goniómetro) y un detector.

► Metodología

Se corrieron las muestras en un intervalo de 2 a 12 ° para la determinación del grado de dispersión de la arcilla (exfoliación-intercalación). Los difractogramas se corrieron en 2θ con una intensidad de 25 $\text{m}\text{\AA}$ y un voltaje de 35 kV, sobre muestras cuadradas de aproximadamente 2 cm de lado, cortadas de las películas obtenidas de los diferentes nanocompuestos

6.5.2.2 Análisis de la morfología de los nanocompuestos usando Microscopía Electrónica de Transmisión con modalidad de Barrido (STEM)

El equipo utilizado fue un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo JEOL JSM 7401F. Las muestras se evaluaron usando las siguientes condiciones en el equipo: Imagen de electrones bajos (LEI), un voltaje de 30kV, a diferentes magnificaciones (10x, 30x, 50x y 100x) y una distancia de trabajo de 5.6 mm.

► Preparación de las muestras

Las muestras se obtuvieron mediante cortes ultradelgados en un ultramicrotomo criogénico. Para ello, primero se elaboraron placas de los nanocompuestos mediante moldeo por compresión, en dos prensas marca PHI modelo 0230H-X4A, de la serie 90-0-13. Los pellets de los nanocompuestos obtenidos por extrusión, se colocaron entre dos placas de acero y éstas se pusieron en la prensa de calentamiento a una temperatura de 230 °C, sin presión, durante 3 minutos, pasado ese tiempo se aplicó una presión de 10 Ton/m^2

durante 2 minutos y luego se aumentó a 20 Ton/m² por 2 minutos más, para finalmente pasar a la prensa de enfriamiento a la misma presión (20 Ton/m²) durante 5 minutos.

Una vez obtenidas las placas de los nanocompuestos por moldeo por compresión, se cortaron probetas con las siguientes dimensiones: 1 X 1.5 X 0.3 cm, las cuales se llevaron en un portamuestras, al ultramicrotomo. Una vez asegurado el portamuestras, se devastó una de las superficies superiores de la probeta con una cuchilla metálica hasta obtener la forma de una pirámide, tal como se muestra en la Figura 28.

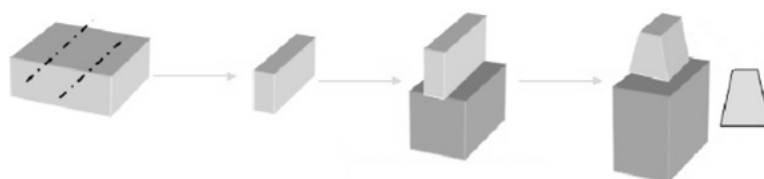


Figura 28. Esquematación de la probeta antes y después del devastado.

Posteriormente se llevaron a cabo los cortes ultradelgados en forma criogénica, usando el ultramicrotomo marca LEICA modelo EMFCS, con cámara de Nitrógeno líquido a una temperatura de -90 °C, una cuchilla con punta de diamante y un controlador antiestático Diatomic Static Line II. Una vez hechos los cortes, se colocaron en rejillas de cobre con malla 300 y fueron llevados al microscopio para hacer el STEM.

6.5.3 Determinación de parámetros térmicos mediante las técnicas de DSC y TGA

6.5.3.1 Análisis de las transiciones térmicas mediante DSC

El equipo para realizar este estudio fue un DSC marca MDSC 2920 de TA Instrument, utilizando una rampa de calentamiento-enfriamiento-calentamiento de 10 °C/min, con una alimentación de 50 ml/min de N₂.

► Metodología

Se colocaron entre 8-10 mg de muestra, en una cápsula de aluminio, que posteriormente fue sellada bajo presión, ésta cápsula se colocó en una de las platinas del equipo de DSC y en la otra se colocó una muestra de Indio, usado como estándar de temperatura y del flujo

de calor. Esto con el fin de analizar la muestra de material en un intervalo de temperaturas de 0 a 200 °C, con las condiciones mencionadas.

6.5.3.2 Determinación de la pérdida de masa y la temperatura máxima de descomposición realizando un Análisis Termo-gravimétrico (TGA).

Para este estudio se utilizó un equipo para TGA modelo Q500 de TA Instrument, a un calentamiento de 10 °C/min, bajo flujo de 50 ml/min de N₂ desde temperatura ambiente hasta 600 °C en atmosfera inerte, seguido de un calentamiento de 600 a 800 °C bajo atmosfera de oxígeno para completar la combustión de residuos.

► Metodología

Se usó entre 9-15 mg de muestra, los cuales fueron colocados en el equipo de TGA, siguiendo las condiciones descritas previamente

6.5.4 Análisis de Pesos Moleculares y su Distribución usando Cromatografía de Permeación en Gel (GPC)

Las soluciones de las muestras de LLDPE y los nanocompuestos, fueron inyectadas a un equipo de Cromatografía de Permeación en Gel Marca Agilent Modelo PL-GPC220 bajo las siguientes condiciones:

- Ø Temperatura: 140 °C
- Ø Fase móvil: 1,2,4-Triclorobenceno
- Ø Volumen de inyección: 200 µL
- Ø Columnas: 3 columnas lineales
- Ø Detector: un detector de Índice de refracción (I.R.)

Y para las ciclo-olefinas se usó un cromatógrafo de permeación en gel (HPLC) marca Waters Alliance 2695 con un detector de índice de refracción Waters 2414. Como fase móvil se utilizó cloroformo grado HPLC con un flujo de inyección de 1 mL/min.

► *Metodología*

Para el GPC de los LLDPE y los nanocompuestos, se pesaron 15 mg de las muestras y se disolvieron en 10 ml de 1,2,4-Triclorobenceno por 1 hora a 170 °C. Después la solución se filtró en filtros de acero inoxidable (0.5 μ) para eliminar el material insoluble. Estas soluciones se inyectaron en el equipo a las condiciones ya mencionadas. La determinación de los diferentes promedios de peso molecular fue en base a la curva de calibración universal, utilizando las constantes de calibración para Poliestireno (PS) y Polietileno (PE) en 1,2,4-Triclorobenceno a 140°C.

La curva de calibración fue construida con base en 10 estándares de Poliestireno (PS), cuyos pesos moleculares varían desde 1950 hasta 3,250,000 los cuales fueron preparados bajo las mismas condiciones que las muestras.

6.5.5 Determinación de composiciones, grupos funcionales y estructura mediante Análisis Químicos.

6.5.5.1 Determinación de la composición de los aditivos pro-degradantes mediante un Análisis Elemental cualitativo y semi-cuantitativo.

El equipo utilizado fue un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo marca JEOL, modelo JSM-7401F con detector de rayos X. La distancia de trabajo para el microanálisis fue de 8mm y el voltaje utilizado fue de 15 kV.

► *Metodología*

Los pellets de los aditivos pro-degradantes se pusieron en un crisol sobre un mechero bunsen hasta que se convirtieron en cenizas. Posteriormente se llevaron a una mufla a 800 °C durante una hora aproximadamente para después ser puestos en un desecador y llevados al equipo para su estudio.

6.5.5.2 Determinación de la estructura de las ciclo-olefinas usando Resonancia Magnética Nuclear (RMN-¹³C)

Los espectros de RMN de ¹³C, fueron obtenidos en un espectrómetro Bruker de 11.7 Tesla de intensidad de campo magnético a 500 MHz.

► Metodología

Se disolvieron 20 mg de polímero en aproximadamente 1.5 mL de Cloroformo deuterado (CDCl₃), en tubos para RMN de 5mm de diámetro, los cuales fueron llevados al equipo de resonancia magnética nuclear.

6.5.5.3 Determinación de grupos funcionales usando Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR)

El equipo utilizado para realizar los FTIR de los compuestos es un espectrofotómetro de infrarrojo marca Nicolet Magna 500 con una resolución de 4cm⁻¹ en un intervalo de longitud de onda de 4000 a 400 cm⁻¹.

► Metodología

La determinación de grupos funcionales en las resinas, así como en los nanocompuestos se realizó utilizando película de los materiales de referencia.

6.5.6 Determinación de Propiedades Mecánicas

Las pruebas de resistencia a la tensión, % de elongación y rasgado, se llevaron a cabo en una máquina universal marca Instron modelo 4301.

► Metodología

La resistencia que la película presenta a la elongación se evaluó según la norma ASTM D882^[76], con una velocidad de prueba de 508 mm/min y una separación de mordazas de 50.8 mm. También se evaluó el módulo de tensión, usando la misma norma, pero con una velocidad de prueba de 25 mm/min y una separación de mordazas de 250 mm. En tanto que la resistencia al rasgado se evaluó según la norma ASTM D1004^[77], usando una

velocidad de prueba de 51 mm/min y una separación de mordazas de 25.4 mm. Las probetas utilizadas en las pruebas de resistencia a la tensión, elongación y rasgado, son cortadas con suaje. Sin embargo las utilizadas para evaluación de módulo se cortaron manualmente con dimensiones de 12 x 1 pulgada.

6.5.7 Determinación de las Propiedades de Transporte al O₂ y al vapor de agua de los nanocompuestos

6.5.7.1 Evaluación de Permeabilidad al oxígeno (OTR).

El equipo utilizado para evaluar la permeabilidad al oxígeno fue un OX-TRAN® 2/21 Oxigen Permeability con Módulo ST de la marca MOCON®. El estudio se realizó a una temperatura de 23 °C, con 0% de Humedad, en un área de muestra de 100 cm², con un flujo de N₂-H₂ de 20 cm³/min, y un flujo de O₂ de 40 cm³/min. El tiempo de acondicionamiento del equipo fue de 0.5 horas, usando el método de prueba ASTM D3985-05^[67].

6.5.7.2 Evaluación de Permeabilidad al vapor de agua (WVTR).

El equipo utilizado para evaluar la permeabilidad al vapor de agua fue un Permatran-W Modelo 1/50G Water vapor Permeability de MOCON. El estudio se realizó a una temperatura de 37.8 °C, con 100% de Humedad en la cámara de humedad, y 10% en la cámara seca, en un área de muestra de 50 cm², con un flujo de N₂ de alta pureza de 100 cm³/min. El tiempo de acondicionamiento del equipo fue de 0.5 horas. El método de prueba que se utilizó para este estudio fue el ASTM E398-09^[68].

6.5.8 Exposición de las películas a la radiación UV usando Intemperismo Acelerado

Las pruebas de envejecimiento acelerado, se llevaron a cabo siguiendo la norma ASTM D-5208-01, y utilizando una cámara QUV spray con control de irradiación Solar Eye de Q-Lab, con cuatro lámparas UVA 340, bajo las siguientes condiciones:

- ⊗ Radiación UV: 20 horas a 50 °C de temperatura, la radiación que se usó fue de: 0.78 W/m².
- ⊗ Condensación: 4 horas a 40 °C de temperatura.

► **Metodología:**

Las probetas usadas en esta prueba, son iguales que las usadas para resistencia a la tensión y elongación, tiras de plástico cortadas con suaje, con medidas de 15.4 x 1.3 cm. Estas probetas fueron colocadas en los bastidores y puestas en la cámara Q-UV, con la vista frontal hacia las lámparas. Posteriormente se ingresó al equipo las condiciones mencionadas previamente. La extracción de muestras se realizó cada 24 horas, y se evaluó mediante resistencia a la Tensión, % de Elongación, FTIR y GPC hasta que se obtuvo 0% de elongación.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

VII.RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se presentan los resultados de los diversos métodos utilizados para el desarrollo experimental de la tesis, incluyendo en cada uno de ellos, el análisis y la discusión correspondiente.

7.1 Caracterización de materias primas.

7.1.1 Análisis elemental de aditivos pro-degradantes

Con el fin de determinar el metal de transición que contienen como sal metálica los aditivos pro-degradantes y saber si existen diferencias significativas entre ellos, se realizó un análisis elemental cualitativo y semi-cuantitativo de ambos aditivos. Las Figura 29 y Figura 30, muestran los análisis cualitativos de los aditivos MBO-E11 y E2S respectivamente incluyendo la micrografía correspondiente.

En la Figura 29, se observa que el aditivo MBO-E11 contiene Carbón (C), Oxígeno (O), Magnesio (Mg), Aluminio (Al), Silicio (Si), Fosforo (P), Calcio (Ca) y entre los metales de transición presentes están el Hierro (Fe) y Manganeso (Mn). Por otro lado, en la Figura 30, se observa que el aditivo E2S, contiene Carbón (C), Oxígeno (O), Magnesio (Mg), Aluminio (Al), Silicio (Si), Cloro (Cl), Calcio (Ca) y entre los metales de transición presentes están el Manganeso (Mn), Hierro (Fe) y Cobre (Cu).

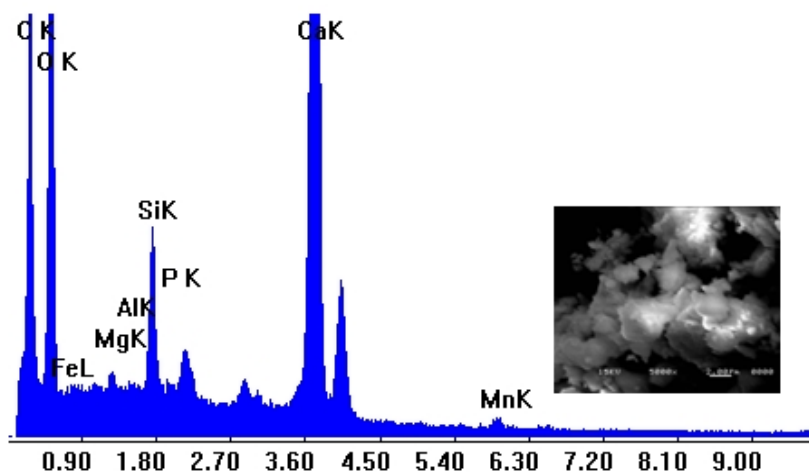


Figura 29. Análisis elemental cualitativo del aditivo pro-degradante MBO-E11 de OXBD.

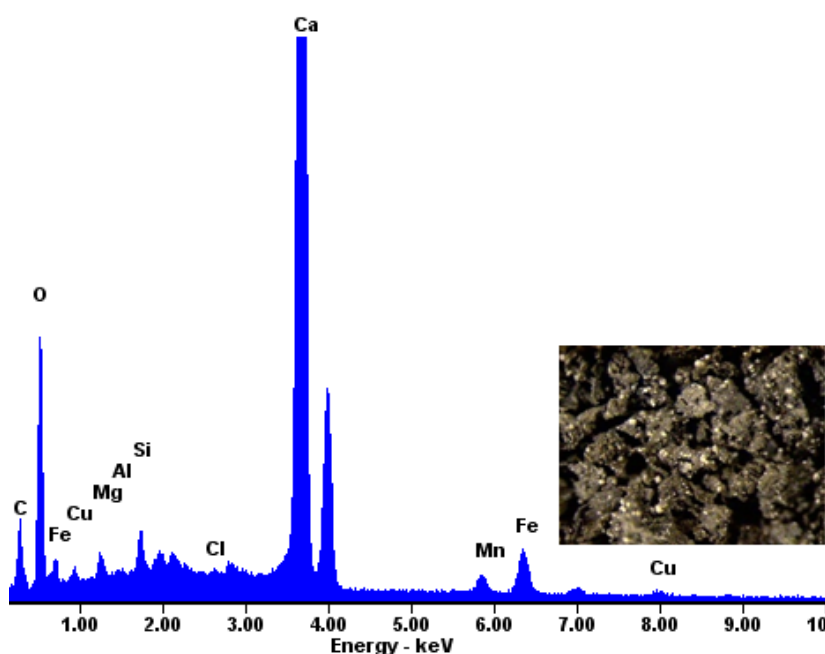


Figura 30. Análisis elemental cualitativo del aditivo pro-degradante E₂S de Prommex.

En base al análisis semi-cuantitativo presentado en la Tabla 14, se determina que de los componentes que conforman los aditivos pro-degradantes, el metal de transición en base al cual están formulados ambos aditivos, es el Hierro (Fe). Sin embargo el porcentaje de este metal es diferente de un aditivo a otro, mientras que para el MBO-E11 es de 2.46%, para el E₂S es de 7.31%. Esta diferencia de porcentajes, resulta significativa y corrobora los resultados obtenidos en las pruebas mecánicas, que serán discutidas más adelante.

Tabla 14. Análisis elemental semi-cuantitativo de los aditivos MBO-E11 y E₂S.

Elemento	MBO-E11	E ₂ S
	% wt	% wt
C	33.19	04.23
O	44.62	17.83
Mg	0.28	00.57
Cl	---	00.16
Al	0.12	00.07
Si	1.84	00.74
P	0.19	---
Ca	16.94	64.34
Mn	0.34	02.57
Cu	---	02.17
Fe	2.46	07.31
Total	100	100

7.1.2 Determinación de Pesos moleculares e Índice de Fluidez.

En la Tabla 15, se muestran los valores de Peso Molecular, Polidispersidad, y MFI de los materiales utilizados para la matriz de las formulaciones de nanocompuestos. Los pesos moleculares del LLDPE y los COC se determinaron a 140 °C y los MFI a 230 °C con un peso de 2.16 Kg.

Tabla 15. Resumen de propiedades de resinas utilizadas.

Material	LLDPE92020	APEL8008T	APEL6509T
	39,983	37,803	31,872
	128,696	118,603	93,352
Polidispersidad	3.22	3.14	2.93
MFI (g/10 min)	3.818	5.626	10.916

7.1.3 Determinación de los parámetros térmicos de las materias primas por DSC.

El análisis de DSC, se realizó con la finalidad de determinar el comportamiento térmico de los polímeros en cuanto a sus temperaturas de fusión. Los termogramas obtenidos en los análisis por DSC para los materiales utilizados en la parte experimental se muestran a continuación.

Después de haber seleccionado la ciclo-olefina APEL 8008T mediante el análisis de MFI para la elaboración de los nanocompuestos, se realizó un análisis térmico, para saber los cambios de fase o transiciones que presenta. La Figura 31, muestra el termograma de DSC del COC, en el que se puede observar que no tiene una temperatura de fusión, sin embargo, si presenta una temperatura de transición vítrea (T_g) alrededor de los 63 °C, lo cual nos corrobora que el COC es un polímero amorfo^[22], dado que no presenta ninguna transición de primer orden.

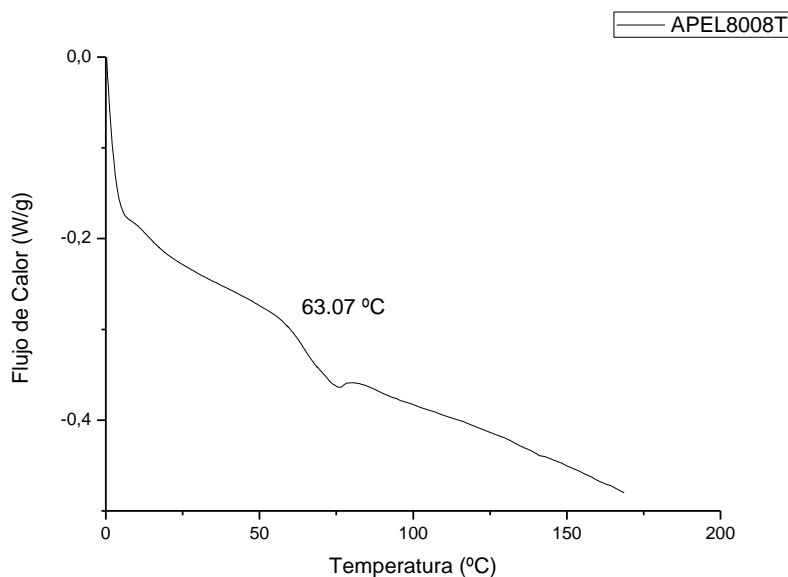


Figura 31. Termograma de DSC del COC APEL 8008T.

En la Figura 32, correspondiente a los termogramas de los aditivos pro-degradantes, se puede observar que hay una endoterma de fusión, para cada uno de los aditivos. Estas fusiones son prácticamente a la misma temperatura 124 °C \pm 1°C, lo que indica que la poliolefina que tienen por base es el Polietileno lineal de baja densidad ya que esta es la temperatura de fusión característica del mismo. El aditivo MBO-E11 presenta una

temperatura de fusión (T_m) de 123.54 °C y una entalpía de fusión (ΔH) de 57.73 J/g, mientras que el aditivo E₂S presenta una T_m de 124.87 °C y un ΔH de 73.50 J/g.

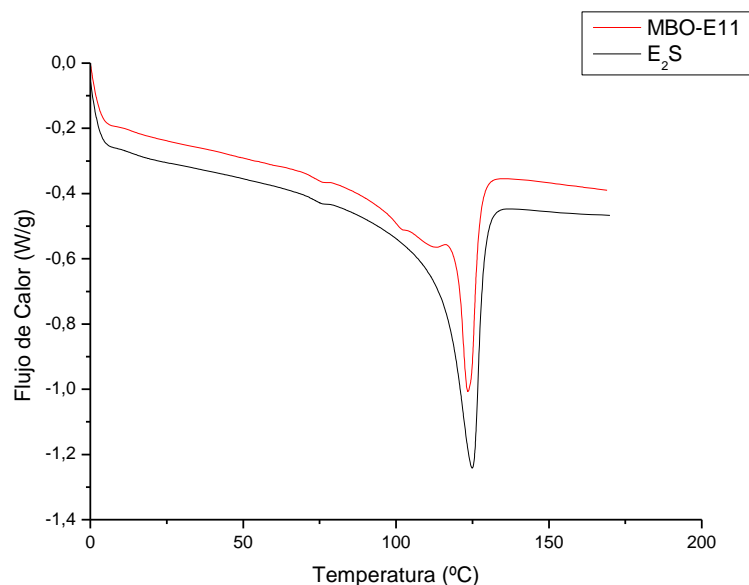


Figura 32. Termogramas de DSC de los aditivos pro-degradantes.

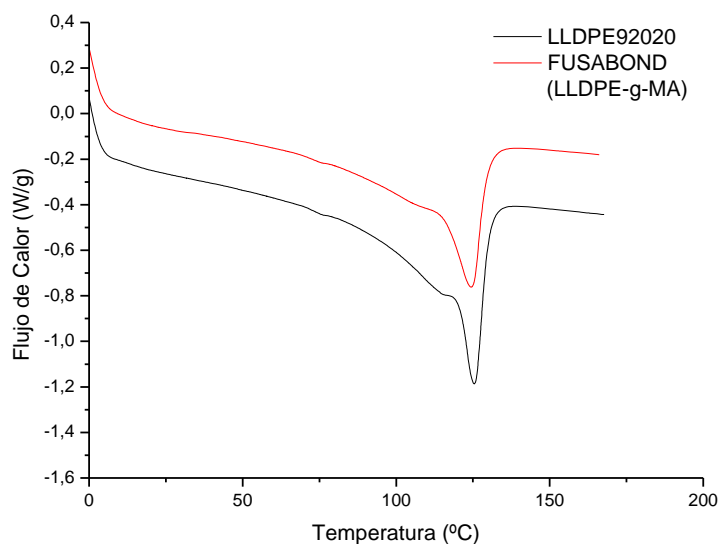


Figura 33. Termogramas de DSC de los LLDPE y el compatibilizante.

En cuanto al termograma del LLDPE, éste se presenta en la Figura 33, en la cual también se incluye el termograma del compatibilizante Fusabond[®], puesto que es un LLDPE modificado con anhídrido maléico. En esta Figura se observa, desde el inicio de la corrida,

que el termograma se separa de la línea base alrededor de los 60 °C, además se produce un pequeño pico, antes de la temperatura de fusión, que se puede atribuir a la presencia de pequeñas lamelas segregadas de la zona cristalina más perfecta^[78].

Por otra parte, a pesar de que su índice de fluidez es diferente, la temperatura de fusión es cercana para los dos polímeros, debido a que ambos polímeros son polietilenos lineales de baja densidad. El LLDPE presenta una temperatura y entalpia de fusión (T_m y ΔH) de 123.94 °C y 90.82 J/g, en tanto que el Fusabond[®] presenta una T_m de 124.33 °C y un ΔH de 78.79 J/g. También es posible observar que con un mayor índice de fluidez de los polímeros, disminuye la intensidad de la endoterma.

7.1.4 Determinación de pérdida de masa y temperatura máxima de descomposición mediante un Análisis Termo-gravimétrico (TGA)

El análisis de TGA, se realizó con la finalidad de determinar el comportamiento térmico de los polímeros en cuanto a su temperatura de degradación y el % de pérdida de peso.

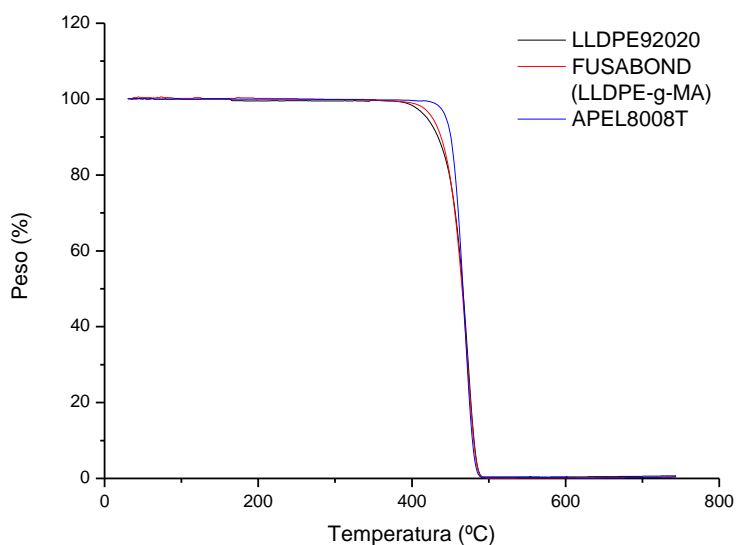


Figura 34. Termograma de TGA de las resinas utilizadas en la parte experimental.

En la Figura 34 se esquematizan los termogramas del LLDPE, el Fusabond[®] y la ciclo-olefina. En ésta Figura, los tres polímeros presentan una degradación muy similar, ya que se degradan en una sola etapa, manteniendo una estabilidad térmica hasta casi los 400 °C, para posteriormente perder prácticamente el 100% de peso en un intervalo de 468 a 472 °C. Este comportamiento es normal, debido a que los tres polímeros son compuestos orgánicos que tienen la misma base de

poliolefina. Los datos de las temperaturas de degradación se obtuvieron de las derivadas de TGA y se muestran en la Tabla 16, junto con los porcentajes de pérdida de peso de cada uno de los polímeros.

Tabla 16. Temperaturas de degradación y pérdidas de peso de los polímeros.

Polímero	Pérdida de Peso	Temperatura máxima de degradación
	(%)	(°C)
LLDPE92020	99.60	472.86
APEL8008T	99.76	468.64
Fusabond®	99.84	471.79

7.1.5 Determinación de grupos funcionales usando FTIR.

En la literatura^[79] se tienen reportadas para la ciclo-olefina las bandas características de vibración de los estiramientos para los enlaces C=O y C-H en 1728 y 2950 cm^{-1} respectivamente.

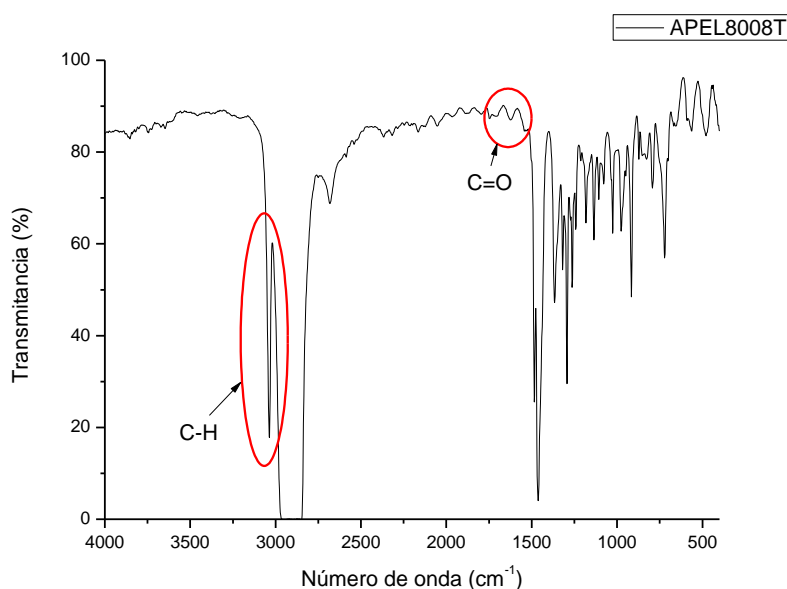


Figura 35. FTIR del COC APEL8008T.

En la Figura 35 se presenta el espectro de infrarrojo de la ciclo-olefina APEL8008T, en la cual es posible observar la banda del enlace C-H en 2950 cm^{-1} que es la banda

característica del PE, sin embargo la banda del C=O (1728 cm^{-1}) no se aprecia, debido a que la estructura de la ciclo-olefina utilizada en la presente tesis no es la misma que la reportada por Ou y Hsu^[79] ya que pertenecen a series distintas.

Por otra parte el espectro de infrarrojo mostrado en la Figura 36, presenta las bandas características del Polietileno, las cuales se identifican como 2924 y 2833 cm^{-1} correspondientes al enlace carbono-hidrogeno simple (C-H), en 1467 cm^{-1} al CH_2 , a 1375 cm^{-1} al CH_3 y en 723 cm^{-1} al CH_2 de cadena larga.

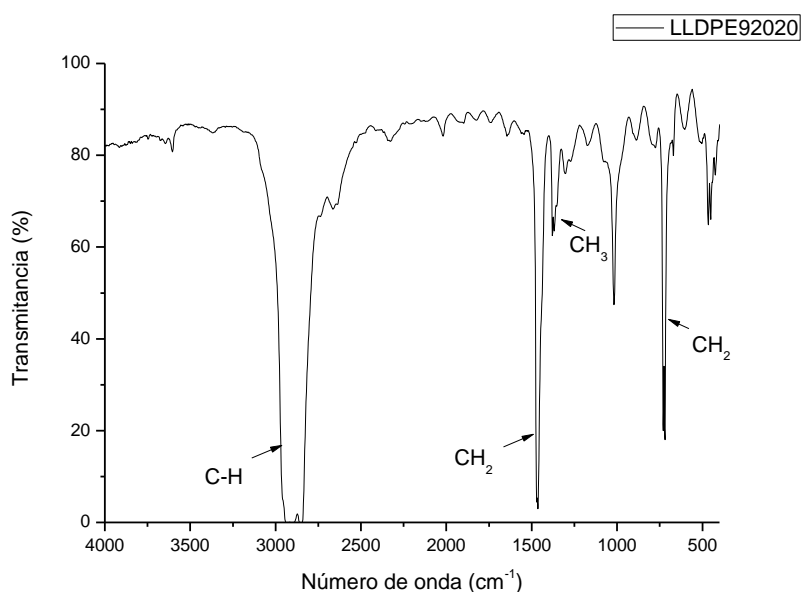


Figura 36. FTIR del LLDPE 92020.

7.1.6 Determinación de las estructuras químicas de las ciclo-olefinas mediante RMN ^{13}C .

De acuerdo con el reporte técnico de la IUPAC^[80], las estructuras de las ciclo-olefinas pertenecientes al proveedor APEL, corresponden a la serie A (copolímeros de etileno-tetraciclododeceno). Con el fin de corroborar las estructuras químicas de las ciclo-olefinas usadas en la etapa experimental, se realizó un análisis de RMN ^{13}C .

Las Figura 37 y Figura 38, presentan los espectros de RMN ^{13}C de las ciclo-olefinas APEL 8008T y APEL6509T respectivamente.

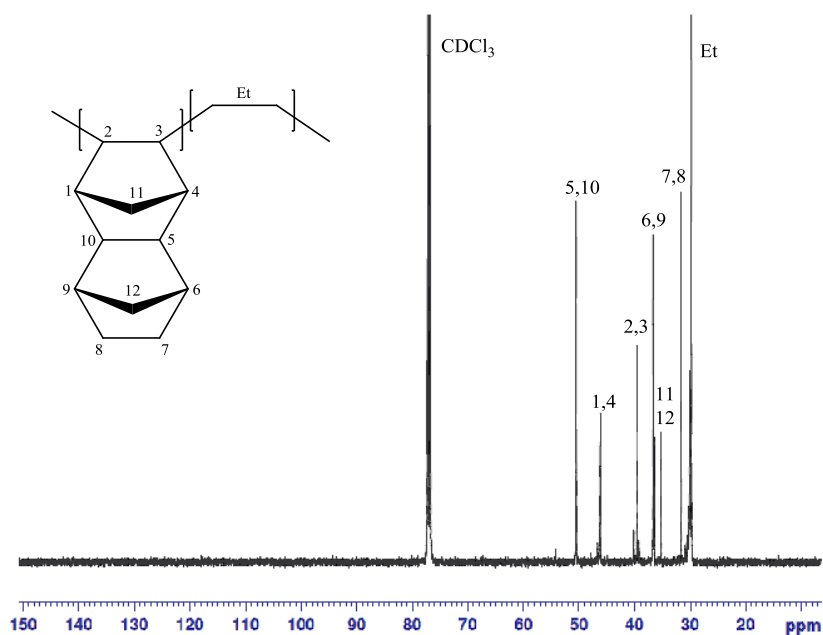


Figura 37. Espectro de RMN ^{13}C de la ciclo-olefina APEL8008T

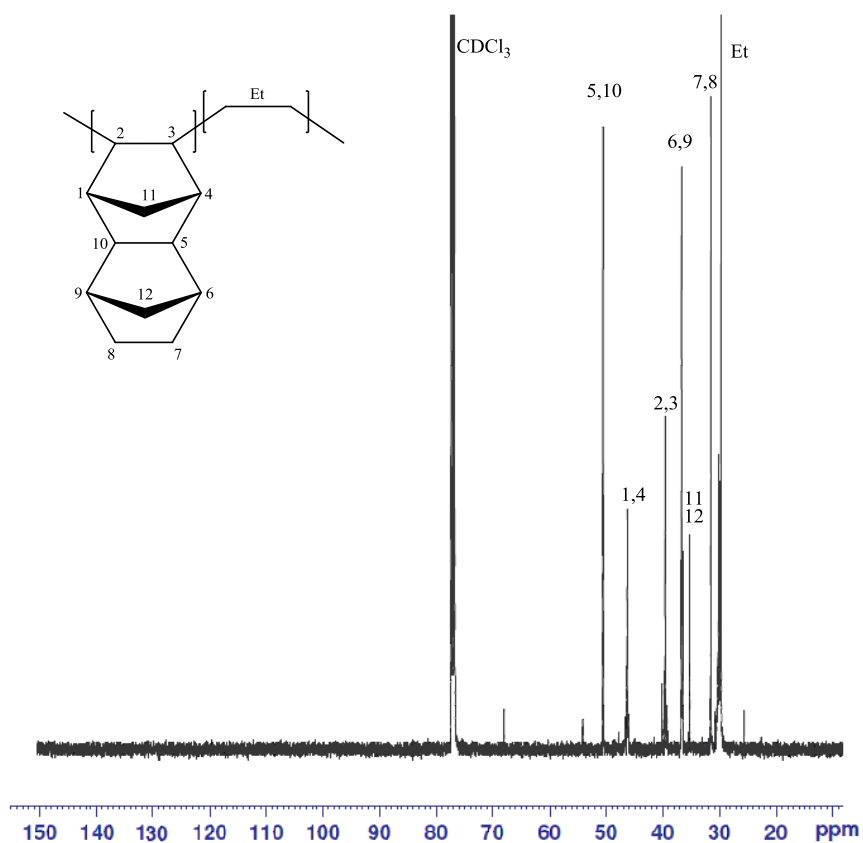


Figura 38. Espectro de RMN ^{13}C de la ciclo-olefina APEL6509T

La asignación de la resonancia en 29.5-31 ppm corresponde al etileno, las siguientes asignaciones corresponden a los carbonos del tetracyclododeceno: la señal entre 31.5-32

ppm corresponde a los carbonos C7 y C8, las señales en 35.5 y 36.2 ppm corresponden a los carbonos C12 y C11 respectivamente, la señal entre 36.5-37 ppm corresponde a los carbonos C6 y C9, la señal entre 39-39.8 ppm corresponde a los carbonos C2 y C3, la señal entre 45.8-46.5 ppm corresponde al C1 y C4, y la señal entre 50.1-50.9 ppm corresponden a los carbonos C5 y C10^[80]. La señal correspondiente al CDCl₃ se encuentra entre 76.7-77.8 ppm. Lo cual coincide con lo reportado por Shin y col., en el reporte técnico de la IUPAC^[80].

7.1.7 Determinación del espaciamiento interplaca (d_{001}) de las nanoarcillas mediante WAXD.

Con el fin de determinar el grado de intercalación-exfoliación de las arcillas, se realizaron análisis por rayos X de las dos arcillas cuya diferencia principal estriba en el modificante orgánico.

En la Figura 39, se muestran los difractogramas de las dos nanoarcillas utilizadas, la Cloisite[®] 20A y la Nanomer[®] I28E, estudiadas en la región de $2\theta=2^\circ$ a $2\theta=10^\circ$, ya que es donde aparece la señal d_{001} correspondiente al espaciamiento interplanar, que está relacionada con la distancia intercapa de las laminillas de la nanoarcilla. Los espaciamientos interplaca de las arcillas se calcularon de la posición del pico de difracción característico de cada arcilla utilizando la ley de Bragg.

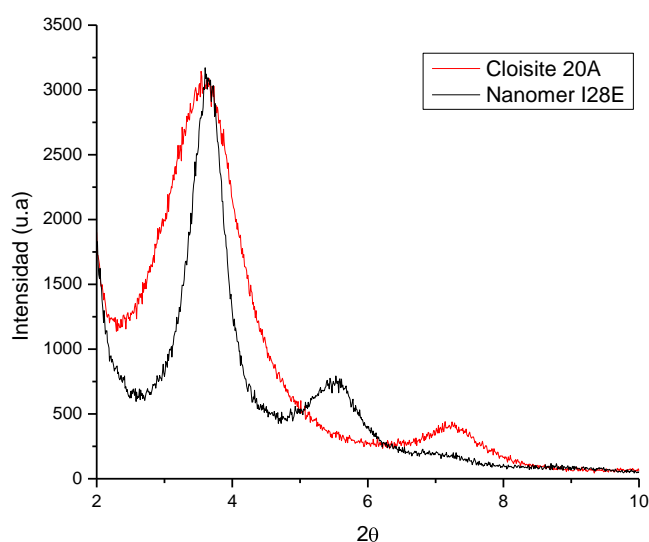


Figura 39. Difractograma de las nanoarcillas Cloisite[®] 20A y Nanomer[®] I28E.

El difractograma de la arcilla Cloisite[®] 20A, muestra en la zona basal (entre 2-10°), la posición de los picos correspondientes a las reflexiones (001) y (002), de la montmorillonita, picos de primer y segundo orden, los cuales se encuentran en las posiciones de 3.73° (2θ) correspondiente a un $d_{001} = 2.36$ nm y 7.16° (2θ) correspondiente a un $d_{002} = 1.23$ nm. En tanto que las de la Nanomer[®] I28E, se encuentran en las posiciones de 2θ = 3.6° ($d_{001} = 2.45$ nm) y 2θ = 5.53° ($d_{002} = 1.59$ nm). Esto puede ser debido a que fueron modificadas con sales de amonio cuaternarias diferentes y que el número de sustituyentes alquílicos de cadena en la Cloisite[®] 20A, sean mayores que los que se encuentran en la Nanomer[®] I28E.

7.2 Caracterización de Mezclas preliminares de LLDPE/COC

7.2.1 Determinación de propiedades mecánicas

Con el fin de determinar la relación óptima de la mezcla LLDPE/COC, se elaboraron películas a diferentes relaciones, utilizando los dos tipos de ciclo-olefinas y se evaluaron las siguientes propiedades mecánicas: Resistencia a la Tensión, % Elongación a la ruptura, Módulo y Rasgado. La Tabla 17, presenta los resultados de esta evaluación.

Como se puede observar, los resultados en resistencia a la tensión de las mezclas preliminares son similares, sin embargo para seleccionar la relación óptima y la ciclo-olefina adecuada, se tomaron en cuenta los valores de elongación principalmente en dirección transversal, considerando que ésta dirección presenta mayor elongación que la dirección máquina. En base a esto, se seleccionó la relación 80/20 de la ciclo-olefina APEL8008T, para la elaboración de los nanocompuestos, ya que presentó propiedades mecánicas ligeramente mejores que el resto de las mezclas evaluadas.

Tabla 17. Propiedades mecánicas de mezclas LLDPE/COC.

Relación LLDPE/COC	Resistencia a la tensión (MPa)		Elongación a la ruptura (%)		Módulo de tensión (MPa)		Fuerza de rasgado (N)		Resistencia al rasgado (N/mm)	
	DM	DT	DM	DT	DM	DT	DM	DT	DM	DT
	90/10 *	25.2	26.6	475	700	352	321	2.78	2.10	111
80/20 *	30.5	30.2	225	700	386	304	3.10	2.86	101	102
70/30 *	30.6	26.1	200	500	384	315	2.43	2.70	83.1	97
90/10 **	26.4	28.1	225	675	285	223	2.83	2.34	103	91.5
80/20 **	30.6	30.1	200	675	318	279	2.50	1.88	92.1	73.1
70/30 **	29.2	29.7	125	500	256	203	2.21	2.27	71.9	77.4

* APEL8008T, ** APEL6509T

7.3 Caracterización de nanocompuestos.

En este apartado se presentan los resultados de los análisis realizados a los nanocompuestos de LLDPE/COC/Fusabond®/Nanoarcilla/Aditivo pro-degradante.

7.3.1 Determinación del espaciamiento interplaca (d_{001}) de las nanoarcillas en los nanocompuestos mediante WAXD.

Para el estudio morfológico de los nanocompuestos, es necesaria la caracterización por Rayos X, debido a que nos proporciona información acerca del grado de intercalación-exfoliación que presentan las arcillas. De este modo, si la señal de la arcilla en un nanocompuesto desaparece, se podría decir que hay un grado de exfoliación mayor. Por otro lado, si el pico de difracción d_{001} solamente disminuye y se desplaza hacia ángulos 2θ menores, es un indicativo de una intercalación y/o exfoliación parcial del nanocompuesto^[81]. Esta técnica permite calcular la distancia entre capas de las arcillas, con el fin de determinar la formación de nanocompuestos intercalados o exfoliados. Los difractogramas fueron obtenidos de las películas extruidas y corroborados con muestras moldeadas por compresión.

En la Figura 40, se presentan los difractogramas de las formulaciones de nanocompuestos que contienen la nanoarcilla Cloisite[®] 20A en concentración de 3% en peso, estudiadas en la región de $2\theta = 2^\circ$ a 10° , que es la región de interés para las arcillas. En esta Figura puede observarse como al adicionar la nanoarcilla Cloisite[®] 20A a la matriz de LLDPE/COC con y sin el uso del compatibilizante, el pico característico de la arcilla desaparece, por lo que se podría considerar que hay una muy buena exfoliación de la arcilla en la matriz polimérica. Lo mismo ocurre con las formulaciones P/C/Fu6/20A3/MBO1 y P/C/Fu6/20A3/MBO1.5 que contienen el aditivo MBO-E11, lo cual implica que este aditivo no influye en la separación de las galerías de la arcilla, sin embargo los difractogramas correspondientes a las formulaciones que contienen el aditivo E₂S, muestran una pequeña señal a ángulos altos, el P/C/Fu6/20A3/E₂S1 presenta una señal en $2\theta = 2.8^\circ$ ($d_{001} = 3.15$ nm) y el P/C/Fu6/20A3/E₂S1.5 alrededor de los $2\theta = 2.76^\circ$ ($d_{001} = 3.19$ nm), lo cual pudiera indicar que las nanocapas de arcilla presentan estructuras intercaladas lo que hace que los picos de difracción se corran a ángulos bajos y disminuyan su intensidad.

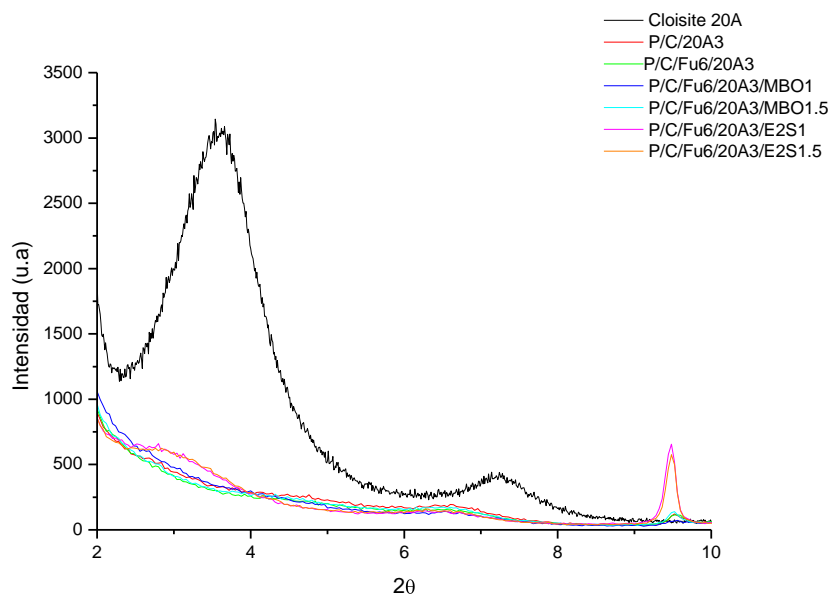


Figura 40. Difractograma de la nanoarcilla Cloisite[®] 20A y las formulaciones que contienen la nanoarcilla en concentración de 3% en peso.

En la Figura 41, se muestran los difractogramas de las formulaciones de nanocompuestos que contienen la nanoarcilla Cloisite[®] 20A en concentración de 5% en peso, al igual que en la Figura anterior, usando los dos aditivos pro-degradantes. En esta Figura puede observarse que al mezclar la nanoarcilla Cloisite[®] 20A en un mayor porcentaje en peso, a

la matriz de LLDPE/COC con y sin el uso del compatibilizante, el pico característico de la arcilla desaparece completamente, lo cual indica un mayor grado de exfoliación. Este comportamiento también se observa con las formulaciones que contienen el aditivo MBO-E11 (P/C/Fu10/20A5/MBO1, P/C/Fu10/20A5/MBO1.5), sin embargo, al igual que con la arcilla Cloisite® 20A al 3% en peso, los difractogramas correspondientes a las formulaciones que contienen el aditivo E₂S, muestran un pequeño pico de difracción d₀₀₁, alrededor de los 2θ= 2.96°, para el P/C/Fu10/20A5/E₂S1, el cual corresponde a un espaciamiento entre galerías de 2.98 nm, en tanto que para el P/C/Fu10/20A5/E₂S1.5 el pico de difracción se encuentra alrededor de los 2θ= 2.84° el cual corresponde a un espaciamiento entre galerías de 3.10 nm, solo que la intensidad que presenta el P/C/Fu10/20A5/E₂S1.5 es mayor que el P/C/Fu10/20A5/E₂S1. Esto puede atribuirse a que hay menores interacciones entre las cadenas del polímero, con la superficie de la órganocilla y el aditivo debido a que las interacciones se pueden estar dando entre el aditivo pro-degradante y la arcilla lo que no permite la exfoliación de la arcilla en la matriz polimérica, y favorece ciertas interacciones entre capa y capa de arcilla y una menor intercalación o exfoliación de la arcilla al usar este tipo de aditivo pro-degradante.

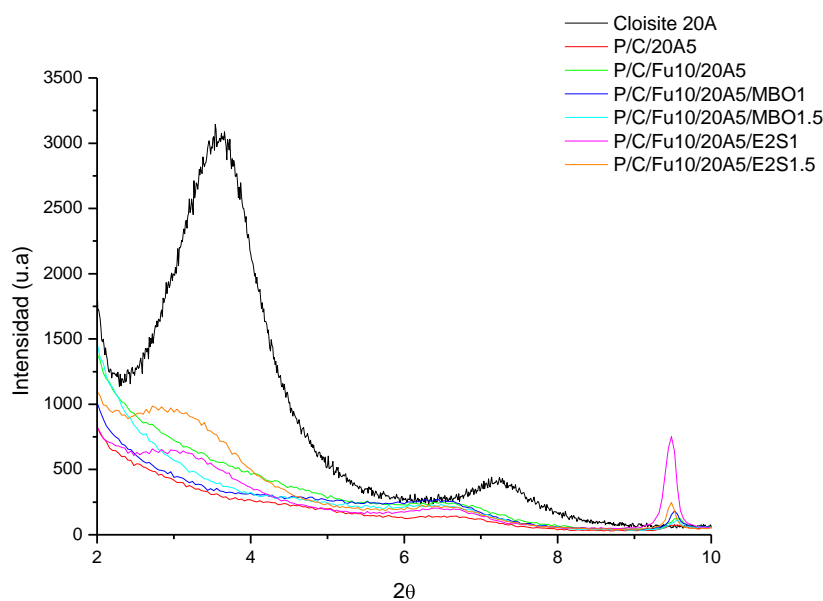


Figura 41. Difractograma de la nanoarcilla Cloisite® 20A y las formulaciones que contienen la nanoarcilla en concentración de 5% en peso.

Para el caso de las formulaciones que contienen la nanoarcilla Nanomer® I28E, los difractogramas se presentan en las Figura 42 y Figura 43, para las concentraciones de 3% y 5% en peso respectivamente. La Figura 42, presenta los resultados obtenidos de la

difracción de rayos X, de la nanoarcilla Nanomer[®] I28E cuando se encuentra en concentración de 3% en peso en los nanocompuestos. En ella se puede observar como el comportamiento que presentan los difractogramas es muy parecido al de la nanoarcilla Cloisite[®] 20A para los nanocompuestos P/C/Fu6/I28E3/MBO1 y P/C/Fu6/I28E3/MBO1.5, con la diferencia que las formulaciones que contienen el aditivo E₂S, P/C/Fu6/I28E3/E₂S1 y P/C/Fu6/I28E3/E₂S1.5, presentan los picos de difracción en $2\theta = 2.24^\circ$ (3.94 nm), y de $2\theta = 2.64^\circ$ (3.34 nm), respectivamente, y su intensidad es similar.

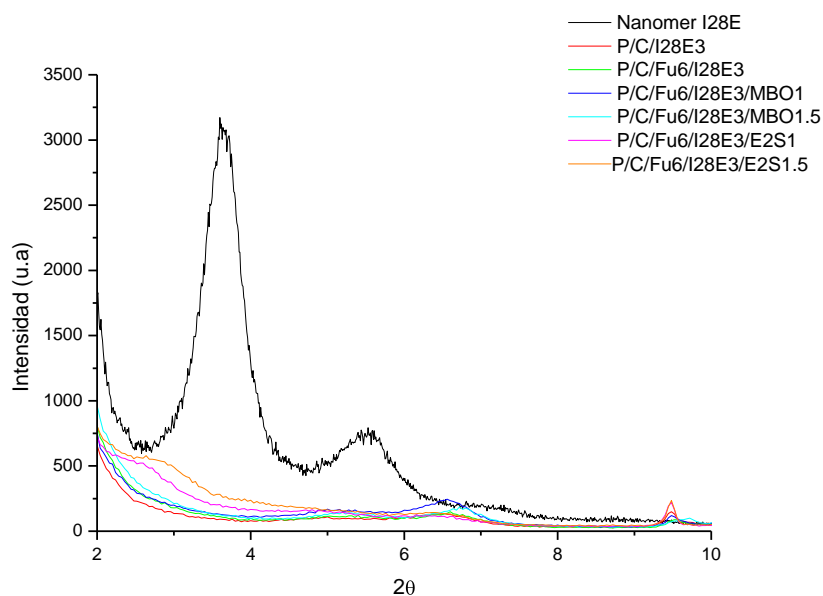


Figura 42. Difractograma de la nanoarcilla Nanomer[®] I28E y sus nanocompuestos en concentración de 3% en peso.

Finalmente, los difractogramas que contienen la nanoarcilla Nanomer[®] I28E al 5% en peso, se muestran en la Figura 43. Aquí es posible observar como en todos los nanocompuestos, con y sin el uso del compatibilizante, así como al usar el aditivo MBO-E11 en sus dos concentraciones, el pico característico de la nanoarcilla desaparece y sus intensidades disminuyen, lo que indica un buen grado de exfoliación en los nanocompuestos. Sin embargo al igual que en los difractogramas anteriores, al tener presente el aditivo E₂S en ambas concentraciones, P/C/Fu6/I28E5/E₂S1 y P/C/Fu6/I28E5/E₂S1.5, el pico característico de la arcilla, no desaparece, sino que disminuye su intensidad casi por completo, y se corre a ángulos más bajos alrededor de $2\theta = 3.08^\circ$. Esto podría ser atribuido a que posiblemente las interacciones se estén dando entre el aditivo pro-degradante y la arcilla lo que no permite la exfoliación completa de la

arcilla en la matriz polimérica, lo cual generaría una menor intercalación o exfoliación de la arcilla al usar este tipo de aditivo pro-degradante.

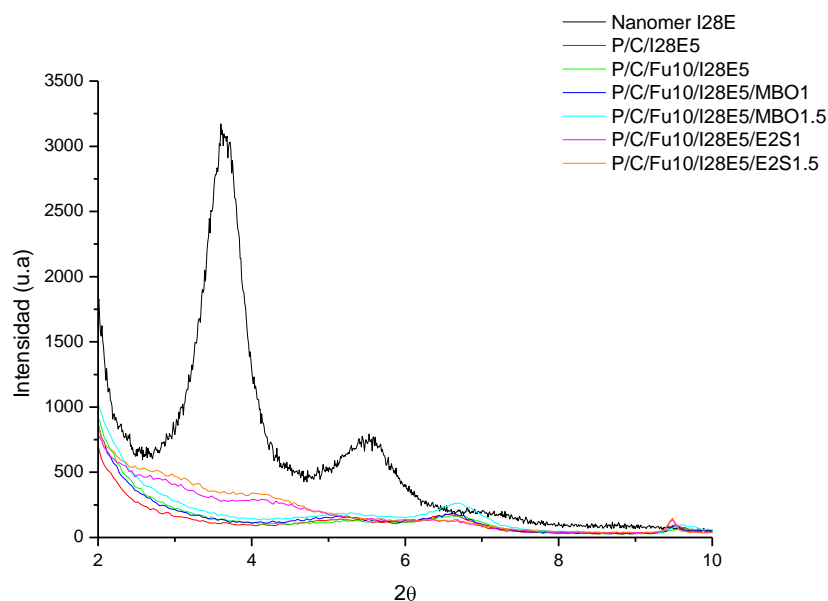


Figura 43. Diffractograma de la nanoarcilla Nanomer[®] I28E y las formulaciones que contienen la nanoarcilla en concentración de 5% en peso.

En resumen se considera que una desviación del pico de difracción d_{001} hacia ángulos más bajos, está asociado a que las laminillas se han separado y generalmente se asume que las cadenas del polímero han entrado o han sido intercaladas en las galerías. La presencia del pico de difracción en el plano d_{001} indica que no se ha logrado una exfoliación total de las laminillas que conforman la órganoarcilla y que existen presencia de tactoides^[35].

Las estructuras o arreglos de las nanoarcillas sugeridas por rayos X, en los nanocompuestos formulados con un mayor contenido de arcilla se corroboraron mediante STEM y sus respectivas micrografías se presentan a continuación.

7.3.2 Evaluación de la morfología de los nanocompuestos obtenidos por STEM

En cuanto a las micrografías obtenidas de los diferentes nanocompuestos es posible observar que en todos los casos existe un buen grado de intercalación-exfoliación. Cabe mencionar que para este análisis, solo fueron utilizadas las muestras de nanocompuestos que contienen el mayor porcentaje de nanoarcilla (Cloisite[®] 20A al 5% y Nanomer[®] I28E

al 5% en peso), así como el mayor porcentaje de aditivo pro-degradante (MBO-E11 al 1.5% y E₂S al 1.5%).

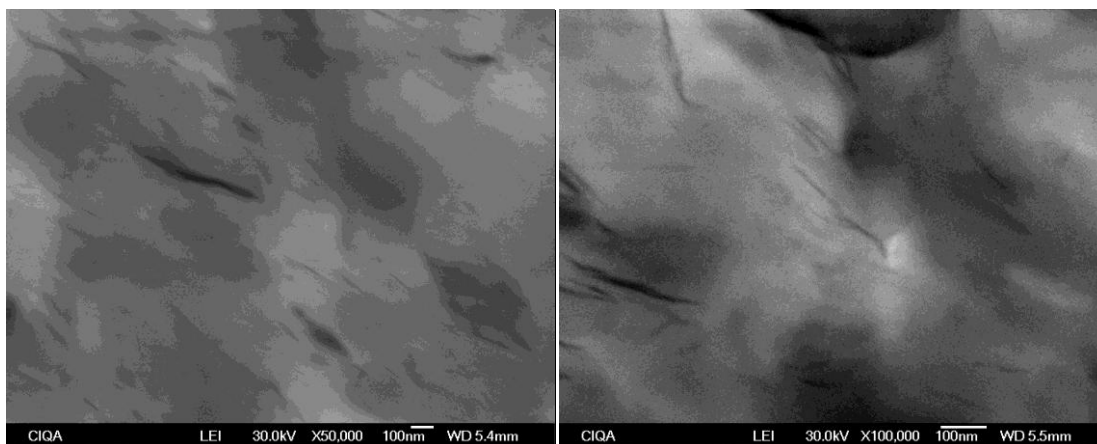


Figura 44. Micrografías del nanocompuesto P/C/Fu10/20A5/MBO1.5.

En la Figura 44 se tienen las micrografías del nanocompuesto P/C/Fu10/20A5/MBO1.5 a 50x y 100x, en las cuales se puede apreciar una buena dispersión de la nanoarcillas en la matriz polimérica y una presencia mínima de tactoides o aglomerados, lo que coincide con las señales de los rayos X, donde se tiene un sistema intercalado-exfoliado.

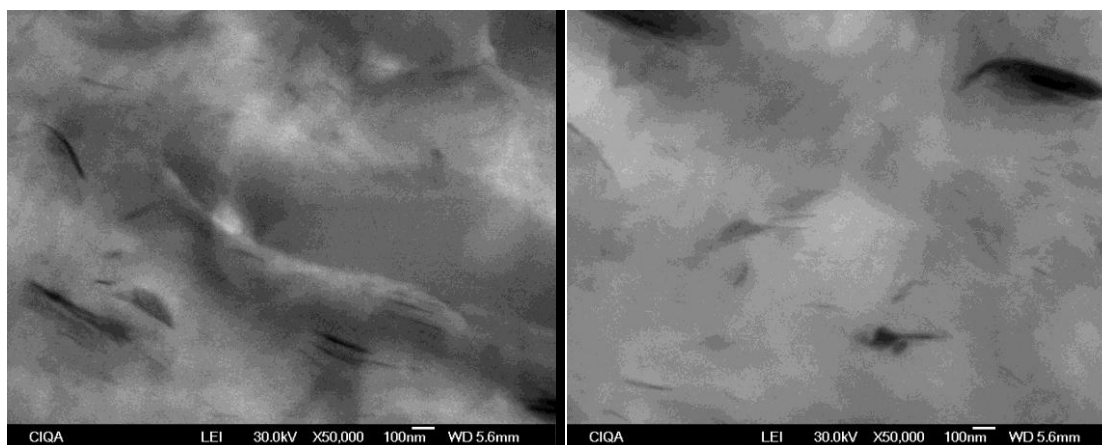


Figura 45. Micrografías del nanocompuesto P/C/Fu10/I28E5/MBO1.5.

Como se observa en las dos micrografías de la Figura 45, las cuales corresponden al sistema nanoestructurado P/C/Fu10/I28E5/MBO1.5, se ha encontrado que hay una buena intercalación-exfoliación, aun cuando en algunas secciones existen tactoides (aglomerados de nanoplacas), lo cual indica que a esas concentraciones de órgano-arcilla y agente compatibilizante se logra obtener un material parcialmente exfoliado.

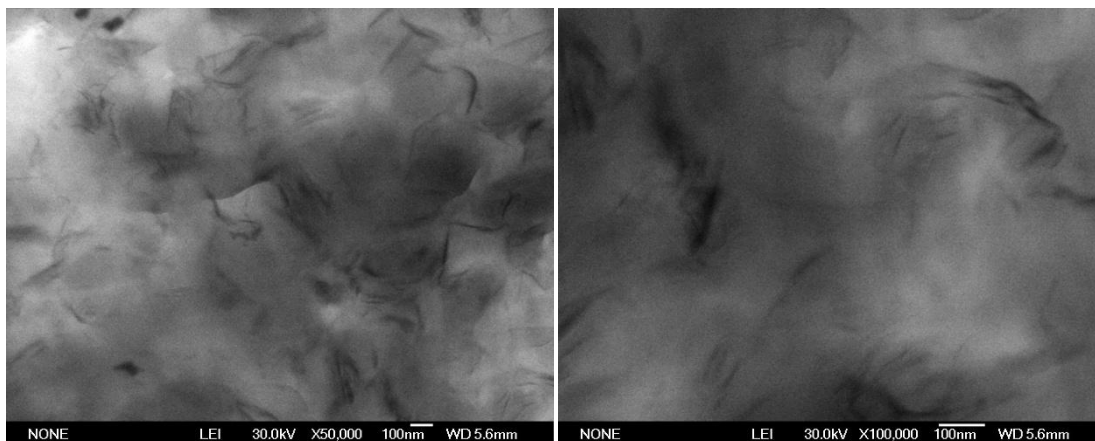


Figura 46. Micrografías del nanocompuesto P/C/Fu10/20A5/E₂S1.5.

En la Figura 46, se presenta las micrografías de STEM del nanocompuesto P/C/Fu10/20A5/E₂S1.5 a dos magnificaciones (50 y 100x), en ellas puede apreciarse que existe buena dispersión de la arcilla en la matriz polimérica, sin embargo, se observa cierta saturación del sistema, al presentarse algunos pequeños aglomerados (tactoides). Por ello, se puede decir que con esta arcilla y aditivo a esta concentración, se tiene un sistema intercalado-exfoliado, pero en menor grado que con el aditivo MBO-E11.

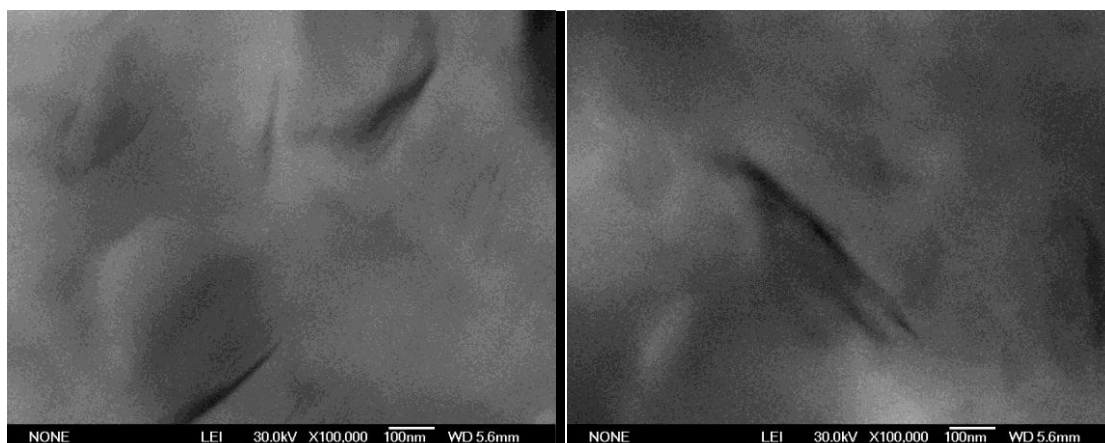


Figura 47. Micrografías del nanocompuesto P/C/Fu10/I28E5/E₂S1.5.

Finalmente en la Figura 47, se muestran las micrografías del nanocompuesto P/C/Fu10/I28E5/E₂S1.5, en las cuales es posible observar que existe una mejor dispersión de la nanoarcilla Nanomer[®] I28E en la matriz polimérica, sin embargo aun existe la presencia de algunos tactoides, lo que indica un sistema intercalado-exfoliado, esto coincide con lo obtenido por rayos X donde se observó que con este tipo de aditivo se presenta un pico de difracción indicativo de que no se obtuvo una exfoliación o

intercalación total. Por otro lado el grado de exfoliación, así como la distribución de la arcilla dentro de la matriz polimérica juega un papel importante, debido a que a mayor grado de exfoliación se espera obtener mejores propiedades mecánicas.

7.3.3 Determinación de grupos funcionales presentes en los nanocompuestos mediante FTIR.

El análisis de espectroscopía de infrarrojo por Transformada de Fourier se realizó a los nanocompuestos que contienen la mayor concentración de nanoarcilla, con las dos concentraciones de aditivo.

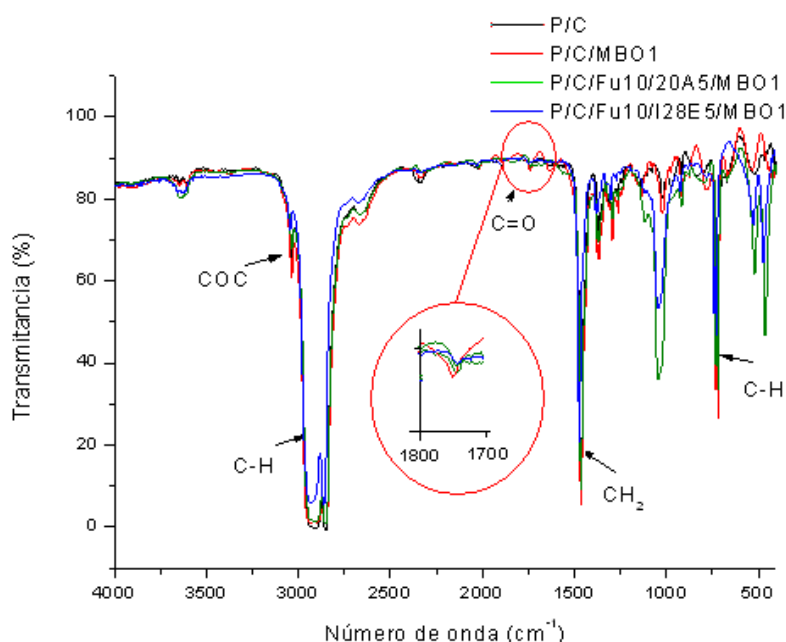


Figura 48. Espectros FTIR de nanocompuestos con concentración de aditivo MBO-E11 al 1 %

En las Figura 48 y Figura 49, se presentan los espectros de infrarrojo de los nanocompuestos con el aditivo MBO-E11 al 1y 1.5 % respectivamente, se pueden observar claramente las bandas características del PE, el estiramiento alifático C-H (2940cm^{-1}), deformación de flexión CH_2 ($1,460\text{ cm}^{-1}$) y CH oscilación de flexión (717 cm^{-1}), además de las bandas características del Fusabond®, que presenta las mismas bandas de absorción del PE, más la banda relacionada con la modificación con anhídrido maléico en 1780 cm^{-1} estiramiento simétrico del grupo carbonilo y la banda del COC en 3100 cm^{-1} .

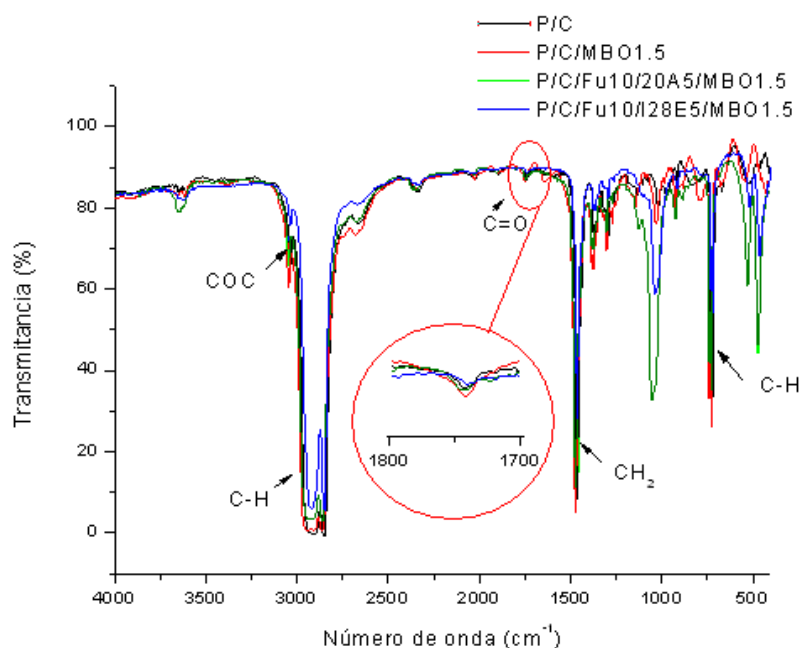


Figura 49. Espectros FTIR de nanocompuestos con concentración de aditivo MBO-E11 al 1.5 %

En cuanto a las arcillas, sus bandas características también están presentes, en 3630 cm^{-1} flexión AlAlOH o AlMgOH , en 3400 cm^{-1} flexión de OH , 2920 cm^{-1} vibración CH_3 , 2850 cm^{-1} vibración CH_2 , vibración H-O-H en 1636 cm^{-1} , en 1470 cm^{-1} oscilación CH_2 , en 1045 cm^{-1} flexión Si-O , vibración Si-O-Al en $520\text{-}460\text{ cm}^{-1}$, en la región de número de onda de 1000 a 650 cm^{-1} se presentan también algunas bandas de vibración Fe(III)-Al-OH , Mg-Al-OH , Fe(II)-Fe(III)-OH o Mg-Mg-OH .

Para los nanocompuestos que contienen el aditivo E_2S en 1 y 1.5 % de peso, los espectros de FTIR se muestran en las Figura 50 y Figura 51 respectivamente. Cabe mencionar que la aparición de las bandas características de cada componente del nanocompuesto es similar a las que presentan las Figura 48 y Figura 49. Sin embargo la intensidad de las señales es menos intensa que las del aditivo MBO-E11, principalmente para los nanocompuestos que contienen la Nanomer® I28E.

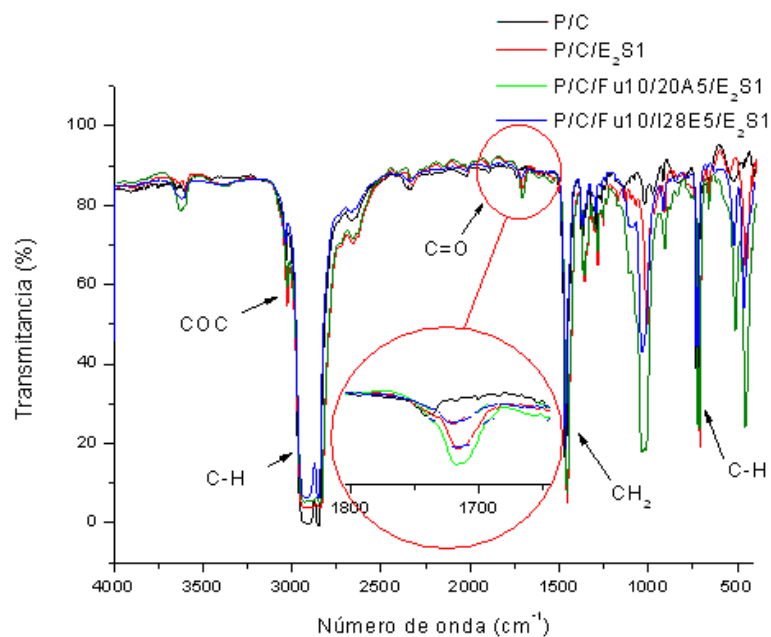


Figura 50. Espectros FTIR de nanocompuestos con concentración de aditivo E₂S al 1 %

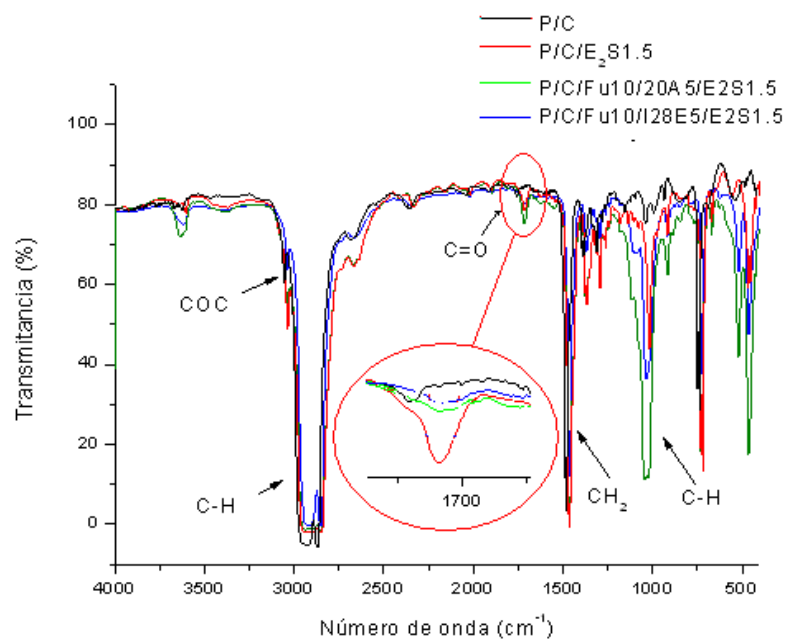


Figura 51. Espectros FTIR de nanocompuestos con concentración de aditivo E₂S al 1.5 %

7.3.4 Determinación de Propiedades Barrera al O₂ y Vapor de agua en las películas nanocompuestas.

7.3.4.1 Determinación de la permeabilidad al O₂ de las películas sopladas.

Como ya ha sido reportado por varios autores^[2, 82-84], las propiedades de barrera al O₂ y CO₂ mejoran conforme aumenta el contenido de COC en la matriz de PE, así como el hecho de que la permeabilidad al O₂ en nanocompuestos formulados con LLDPE, decrece en función de la cantidad de arcilla presente en el nanocompuesto, debido al grado de tortuosidad proporcionado por las laminillas de arcilla.

En la Tabla 18 se presentan los valores de permeabilidad de los materiales usados en este trabajo experimental y en la Figura 52, se muestran los valores de permeabilidad al oxígeno de los nanocompuestos con las arcillas y los aditivos pro-degradantes comparados con las muestras puras de polietileno lineal de baja densidad, ciclo-olefina y mezcla de ambos, LLDPE/COC

Tabla 18. Valores de la velocidad de transmisión del Vapor de Agua y del Oxígeno.

Material	Permeabilidad	
	WVP g-m/m ² -día	O ₂ cm ³ -mm/m ² -día
P	12.91	133.82
C	4.82	5.50
P/C	11.81	61.64
P/C/Fu6/20A3	9.55	51.29
P/C/Fu10/20A5/MBO1	11.29	111.47
P/C/Fu10/20A5/MBO1.5	11.30	102.76
P/C/Fu10/I28E5/MBO1	15.41	123.21
P/C/Fu10/I28E5/MBO1.5	14.03	125.08
P/C/Fu10/20A5/E ₂ S1	9.38	69.73
P/C/Fu10/20A5/E ₂ S1.5	7.49	66.38
P/C/Fu10/I28E5/E ₂ S1	13.69	87.48
P/C/Fu10/I28E5/E ₂ S1.5	13.16	88.75

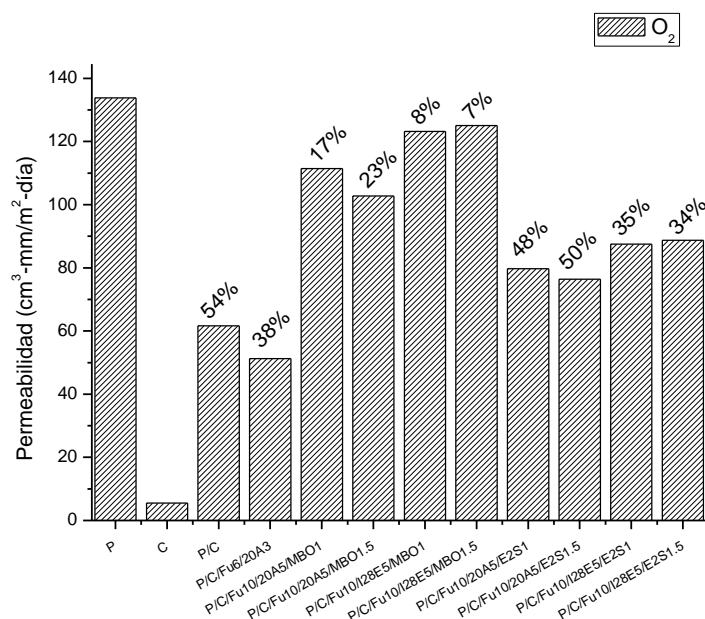


Figura 52. Gráfica de permeabilidad al O₂ de los nanocompuestos.

En esta Figura es posible notar que la ciclo-olefina mejora considerablemente la propiedad de barrera al oxígeno al LLDPE al ser mezclados en la relación 80/20 respectivamente, esto concuerda con lo reportado por Tagliatalata y algunos otros autores^[2, 6, 7] quienes determinaron que la incorporación de COC a una poliolefina para empaque mejora la propiedad de barrera al oxígeno ya que la COC es un material de alta barrera. Por otra parte, se observa que al agregar nanoarcilla a la mezcla LLDPE/COC, se incrementan las propiedades de barrera al O₂ y vapor de agua en un 19 y 17% respectivamente de acuerdo a lo reportado por Sánchez y col.^[42]. Sin embargo, en el caso de los nanocompuestos que combinan nanoarcillas y aditivos, el comportamiento de barrera en este sistema es contrario a lo esperado con respecto a que las arcillas generan un cierto grado de tortuosidad para el paso del O₂ a través de la película, ya que la permeabilidad de los nanocompuestos aumenta en comparación con la mezcla LLDPE/COC (Figura 52), una razón de este comportamiento puede ser el hecho de que los aditivos pro-degradantes promueven la fragmentación de las cadenas del polímero al estar expuesto al oxígeno y por ende permitir el paso del oxígeno a través de la película.

Al comparar la permeabilidad al O₂ de los nanocompuestos, es posible observar que ésta es diferente para cada aditivo, ya que los nanocompuestos que contienen el aditivo MBO-E11 presentan mayor permeabilidad al O₂ que los que contienen el E₂S, independientemente del tipo y concentración de nanoarcilla; esto puede ser debido a la composición de cada

aditivo, ya que aunque el E₂S contiene mayor porcentaje de Fe, el MBO-E11, presenta mayores cantidades de C y O en su composición. En cuanto a la comparación por arcillas para cada aditivo, es posible notar que las Cloisite[®] 20A, con 1.5 % de aditivo, presentan una permeabilidad al O₂ ligeramente menor, en comparación con las Nanomer[®] I28E, para ambas concentraciones de nanoarcilla, esto puede ser debido a las interacciones entre el aditivo pro-degradante con la nanoarcilla.

7.3.4.2 Determinación de la permeabilidad al vapor de agua de las películas sopladas.

Por otra parte, en cuanto a la permeabilidad al vapor de agua, es posible observar que al mezclar la COC con el LLDPE, ésta propiedad no se ve mejorada significativamente (Figura 53), Sin embargo al comparar la mezcla con los nanocompuestos, es posible notar que los nanocompuestos que contienen la arcilla Cloisite[®] 20A mejoran la permeabilidad al vapor de agua, contrario a lo que ocurre con la Nanomer[®] I28E, que permite relativamente el paso del vapor de agua. Esto puede ser debido a la modificación química de ambas nanoarcillas, ya que la Nanomer[®] I28E demostró ser mas higroscópica que la Cloisite[®] 20A al momento de ser extruida en el ZSK 30.

Por otro lado, los aditivos también mostraron influir en esta permeabilidad, ya que el aditivo E₂S mejoró visiblemente la permeabilidad al vapor de agua en comparación con la mezcla, aunque solo al usar la nanoarcilla Cloisite[®] 20A, mientras que con el uso del aditivo MBO-E11, las propiedades de barrera al vapor de agua tuvieron una disminución entre 4-5%. Esto puede deberse, al igual que para el caso anterior, a que al tener el aditivo E₂S un menor porcentaje de C y O presente en su composición, esto es, siendo más inorgánico, restringe un poco el paso del agua a través de la película. Además esto pudiera atribuirse a que estos nanocompuestos elaborados con la nanoarcilla Nanomer[®] I28E, presentaron mayor absorción de humedad durante su elaboración, lo cual está relacionado con el contenido de impurezas higroscópicas, las cuales favorecen la absorción y el paso de humedad. Esto fue determinado en trabajos previos^[85], los cuales comprobaron que la nanoarcilla Nanomer[®] I28E contiene una mayor cantidad de impurezas metálicas, principalmente iones de fierro, en comparación con la nanoarcilla Cloisite[®] 20A.

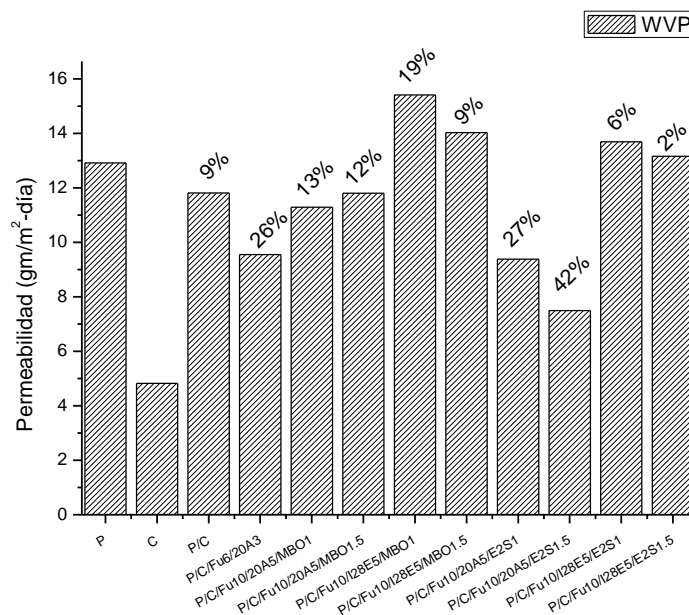


Figura 53. Gráfica de permeabilidad al vapor de agua de los nanocompuestos.

7.3.5 Determinación de Propiedades Mecánicas

Las propiedades mecánicas Resistencia a la Tensión, % Elongación a la ruptura, Módulo y Rasgado, fueron determinadas fundamentalmente, para establecer el efecto de las diferentes arcillas y aditivos pro-degradantes sobre estas propiedades. Se sabe que las propiedades físico-mecánicas de un nanocompuesto están directamente relacionadas con la intercalación/exfoliación homogénea de la nanoarcilla en la matriz polimérica, así que una vez elaboradas las películas de los diferentes nanocompuestos se evaluaron dichas propiedades. En las Tablas 19-21, se presentan los resultados de los blancos y los nanocompuestos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 19. Propiedades mecánicas de los Blancos.

Nanocompuesto	Resistencia a la tensión (MPa)		Elongación a la ruptura (%)		Módulo de tensión (MPa)		Fuerza de rasgado (N)		Resistencia al rasgado (N/mm)	
	DM	DT	DM	DT	DM	DT	DM	DT	DM	DT
	P/C	30.4	25.98	179	646	376	309	1.71	2.47	100.3
P/C/MBO1	30.2	25.14	175	600	446	287	1.96	2.39	89	116.4
P/C/MBO1.5	32.5	25.36	186	584	443	339	1.87	2.28	94.8	115.1
P/C/E2S1	29	21.62	270	648	508	363	3.28	4.35	89.4	138.3
P/C/E2S1.5	28.9	22.74	253	580	478	370	3.27	3.94	88.4	111.5
P/C/20A3	30.2	17.80	179	508	409	396	2	2.51	104.6	121.9
P/C/Fu/20A3	31.1	22.04	200	542	446	310	1.88	2.57	110.3	125.8
P/C/20A5	25.7	16.59	164	560	418	392	1.91	2.77	107.7	141.5
P/C/Fu/20A5	29	20.05	154	520	473	306	2.71	2.74	113.3	124.6
P/C/I28E3	28.9	24.10	209	630	411	370	2.07	2.84	89.2	126.8
P/C/Fu/I28E3	29.6	21.71	167	552	450	388	1.95	2.84	93.5	114.6
P/C/I28E5	27.4	17.70	157	538	380	370	1.84	2.38	83.1	95.2
P/C/Fu/I28E5	29.8	16.46	150	516	396	327	1.85	2.43	82.5	106.5

Tabla 20. Propiedades mecánicas de los nanocompuestos que contienen MBO-E11.

Nanocompuesto	Resistencia a la tensión (MPa)		Elongación a la ruptura (%)		Módulo de tensión (MPa)		Fuerza de rasgado (N)		Resistencia al rasgado (N/mm)	
	DM	DT	DM	DT	DM	DT	DM	DT	DM	DT
	P/C/Fu6/20A3/MBO1	26.6	20.64	171	544	316	315	2.74	2.51	120.2
P/C/Fu6/20A3/MBO1.5	32.8	19.50	193	540	299	319	3.15	2.66	160.9	120.2
P/C/Fu6/I28E3/MBO1	26.8	15.25	183	530	165	149.5	1.91	2.54	87.2	110.8
P/C/Fu6/I28E3/MBO1.5	27.1	16.29	173	548	156.2	145.3	2.17	2.24	106.8	99.3
P/C/Fu10/20A5/MBO1	30.1	24.29	209	574	168.7	157.1	2.42	2.76	113.2	126.2
P/C/Fu10/20A5/MBO1.5	29.8	17.98	200	472	163.3	138.1	2.77	2.79	124.8	123.1
P/C/Fu10/I28E5/MBO1	24.6	18.71	117	522	138.6	143.3	1.51	1.72	89	107.9
P/C/Fu10/I28E5/MBO1.5	25.5	15.53	186	500	170.7	163.7	2.42	2.95	89	107.9

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 21. Propiedades mecánicas de los nanocompuestos que contienen E₂S.

Nanocompuesto	Resistencia a la tensión (MPa)		Elongación a la ruptura (%)		Módulo de tensión (MPa)		Fuerza de rasgado (N)		Resistencia al rasgado (N/mm)	
	DM	DT	DM	DT	DM	DT	DM	DT	DM	DT
P/C/Fu6/20A3/E ₂ S1	30.2	22.16	253	560	437	390	3.39	4.26	115.1	134.0
P/C/Fu6/20A3/E ₂ S1.5	26.8	25.81	230	558	361	345	3.31	3.48	115.9	112.4
P/C/Fu6/I28E3/E ₂ S1	26.5	20.48	216	524	354	328	2.87	3.48	87.7	125.0
P/C/Fu6/I28E3/E ₂ S1.5	22.8	17.29	250	454	328	306	3.06	3.45	81.1	100.2
P/C/Fu10/20A5/E ₂ S1	22.4	21.38	324	564	357	332	4.60	4.66	118.7	127.0
P/C/Fu10/20A5/E ₂ S1.5	22.2	23.84	249	550	276	237	2.80	3.23	97.4	89.2
P/C/Fu10/I28E5/E ₂ S1	19.6	12.05	203	416	258	206	2.00	2.46	89.2	122.5
P/C/Fu10/I28E5/E ₂ S1.5	16.7	13.48	197	490	171	148	1.80	1.97	69.4	94.1

Como se mencionó anteriormente, este estudio se realizó, para establecer el efecto que tienen las diferentes arcillas y aditivos pro-degradantes sobre estas propiedades en la matriz LLDPE/COC. Las siguientes Figuras muestran los valores del módulo de tensión de los nanocompuestos a diferentes contenidos de arcilla y aditivo en relación a la mezcla base de LLDPE/COC.

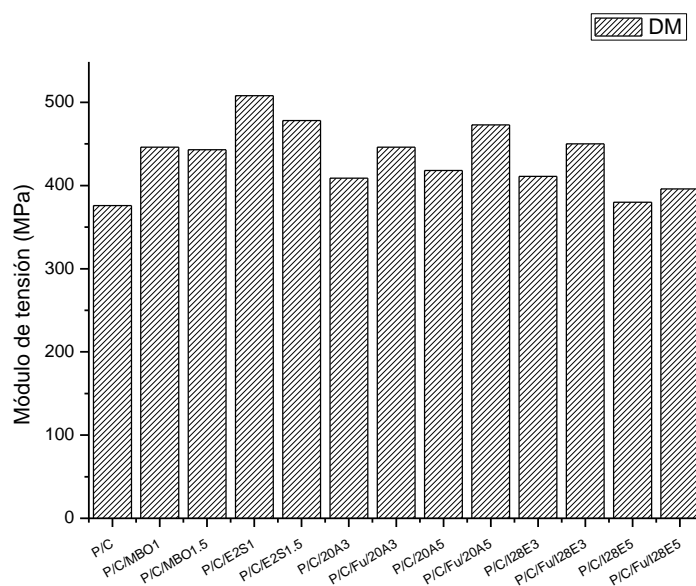


Figura 54. Módulo de Tensión en dirección máquina (DM) de los blancos.

La Figura 54 muestra el módulo de tensión de los blancos en dirección maquina. En ésta Figura es posible observar que la incorporación de las arcillas a la mezcla de LLDPE/COC, mejora ligeramente ésta propiedad, especialmente con el uso del Fusabond[®] que coincide con lo reportado en la literatura^[12, 31, 38, 42], sin embargo también es posible observar que el módulo mejora al adicionar a la mezcla LLDPE/COC, los aditivos pro-degradantes, en especial el aditivo E₂S, que aumenta dicha propiedad en un 35% aproximadamente.

Por otra parte, la Figura 55 muestra el módulo de tensión de los nanocompuestos formulados con el aditivo MBO-E11 en sus dos concentraciones, aquí es posible notar cómo al tener en la mezcla LLDPE/COC/Fusabond/Arcilla y además el aditivo MBO-E11, éste último reduce el módulo en todos los nanocompuestos, especialmente a los que contienen la arcilla Nanomer[®] I28E.

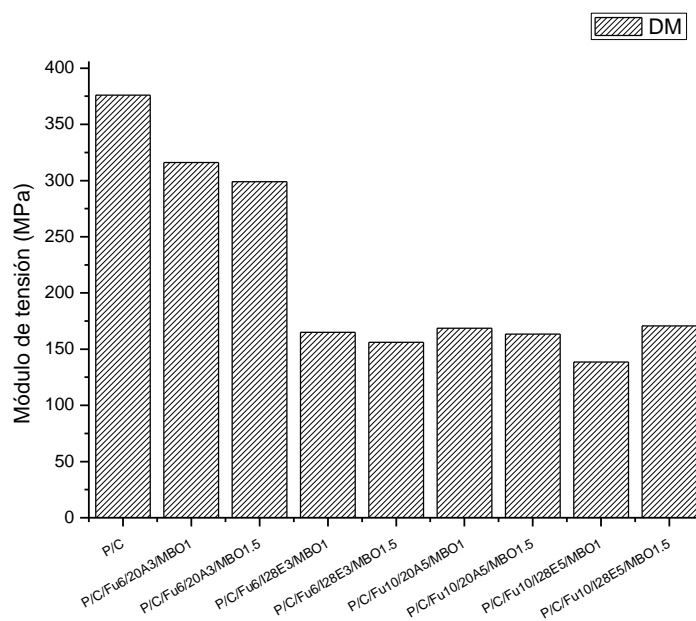


Figura 55. Módulo de Tensión en dirección máquina (DM) de los nanocompuestos que contienen el aditivo pro-degradante MBO-E11 en sus dos concentraciones.

Del mismo modo en la Figura 56, se tienen los nanocompuestos formulados con nanoarcilla y aditivo, sólo que en este caso el aditivo pro-degradante utilizado es el E₂S, y el comportamiento que presentan es parecido al de los nanocompuestos que contienen el aditivo MBO-E11, con la diferencia de que la disminución del módulo es menos marcada. Esta disminución en la propiedad mecánica de módulo, al usar la combinación de

nanoarcillas y aditivos pro-degradantes, pudiera atribuirse a que existen ciertas interacciones entre ambos compuestos inorgánicos que disminuyen la propiedad mecánica.

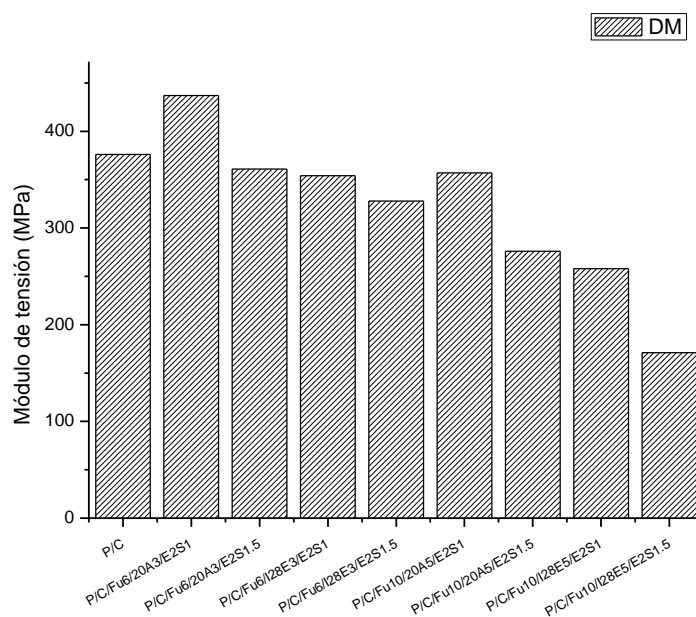


Figura 56. Módulo de Tensión en dirección máquina (DM) de los nanocompuestos que contienen el aditivo pro-degradante E_2S en sus dos concentraciones.

Por otra parte, la tendencia de la elongación de los nanocompuestos a diferentes contenidos de arcilla y aditivo en relación a la mezcla base de LLDPE/COC se muestran en las siguientes Figuras. Enfocándonos en la elongación a la ruptura en dirección transversal, que será la propiedad mecánica estudiada durante el envejecimiento, es posible notar en la Figura 57 que al adicionarle los aditivos a la mezcla LLDPE/COC, la elongación, disminuye entre un 7 a 10 %. Esto puede ser debido al contenido de Fe presente en cada aditivo, ya que es posible observar que el aditivo que presenta mayor disminución en la elongación es el E_2S en su mayor concentración. En base al funcionamiento del aditivo pro-degradante, éste reduce las propiedades mecánicas debido a que basta con la exposición al calor, estrés mecánico o radiación, para que empiece la fragmentación de cadenas.

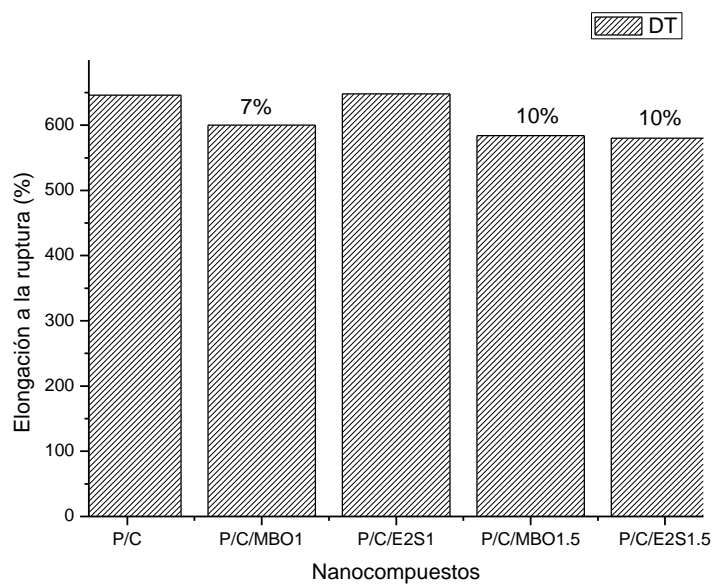


Figura 57. Elongación a la ruptura del LLDPE/COC solo y con los aditivos en las dos concentraciones.

Sin embargo, al adicionarle arcilla a la mezcla, es posible notar que dicha propiedad disminuye entre un 13 a 21%, especialmente para la que contiene la nanoarcilla Cloisite[®] 20A en concentración 3% sin compatibilizante (Figura 58), mientras que al usar la arcilla Nanomer[®] I28E, en mayores concentraciones junto con el compatibilizante, es posible reducir la elongación inicial.

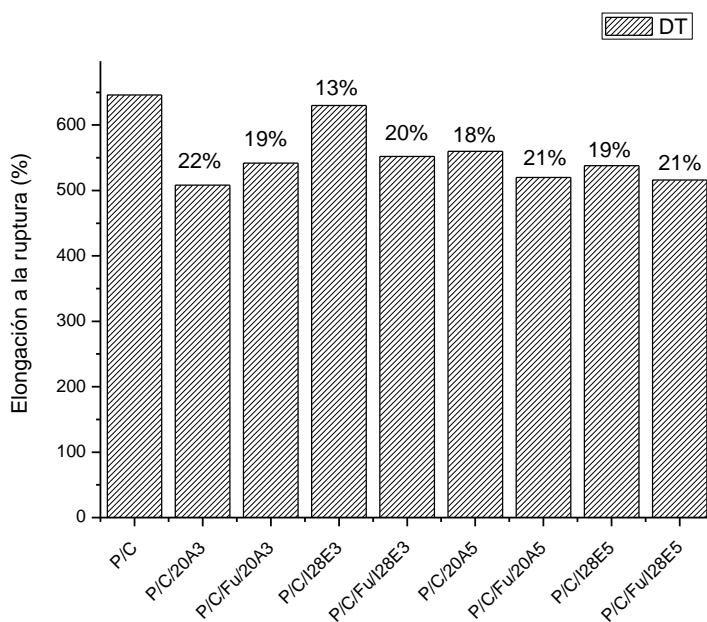


Figura 58. Elongación a la ruptura del LLDPE/COC solo vs nanocompuestos con ambas nanoarcillas, en concentración 3 y 5 % peso, con y sin compatibilizante.

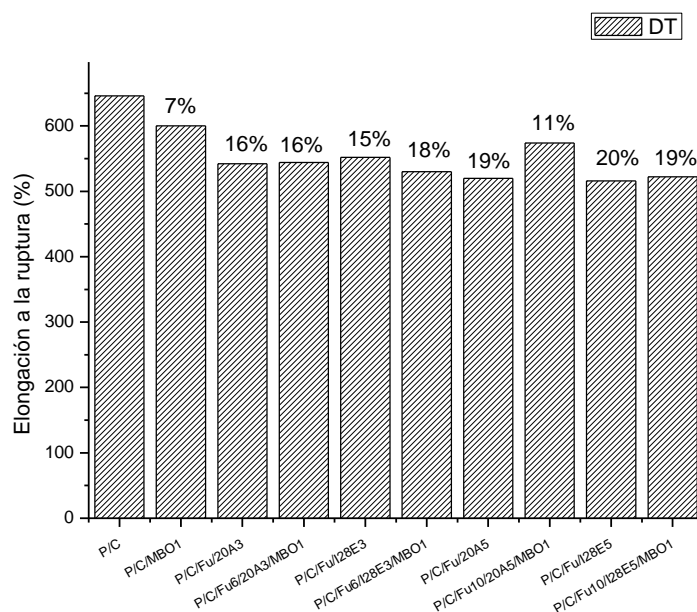


Figura 59. Elongación a la ruptura de blancos y nanocompuestos con el aditivo MBO-E11 al 1%.

Por otra parte, al comparar los nanocompuestos que contienen Fusabond[®], Nanoarcilla y Aditivo con la mezcla LLDPE/COC, es evidente que a mayor contenido de arcilla y mayor contenido de aditivo, las propiedades mecánicas se encuentran por debajo de las propiedades de la mezcla. En la Figura 59, se observa que el aditivo MBO-E11 no afecta significativamente la propiedad de elongación ya que todos los nanocompuestos preparados con este aditivo al 1% presentan prácticamente el mismo porcentaje de elongación inicial comparado con el blanco que solo contiene arcilla.

En la Figura 60, se puede notar que el comportamiento de elongación de los nanocompuestos no se ve afectado por el aditivo E₂S, puesto que la elongación de todos ellos, exceptuando el P/C/Fu10/I28E5/E₂S1, presentan prácticamente la misma elongación que el blanco que solo contiene arcilla, sin embargo el P/C/Fu10/I28E5/E₂S1 presenta una significativa disminución en dicha propiedad. Éste comportamiento puede deberse a la naturaleza higroscópica de la nanoarcilla, la cual al estar en mayor proporción (5% peso) en el nanocompuesto, aunado al hecho de que el contenido de aditivo pro-degradante es el mayor (1.5% peso), podría generar mayores puntos de falla al momento del análisis de dicha propiedad.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para el caso de los nanocompuestos elaborados con los aditivos pro-degradantes al 1.5%, su comportamiento es parecido al de los nanocompuestos elaborados con 1 % de aditivo, sin embargo, en la Figura 61, correspondiente al aditivo MBO-E11, es el nanocompuesto P/C/Fu10/20A5/MBO1.5, el que presenta una mayor disminución en la elongación inicial, comparada con la de la mezcla LLDPE/COC. Por otra parte, en la Figura 62, correspondiente al aditivo E₂S, el nanocompuesto P/C/Fu6/I28E3/E₂S1.5 es el que presenta una disminución mayor comparada con el resto de los nanocompuestos.

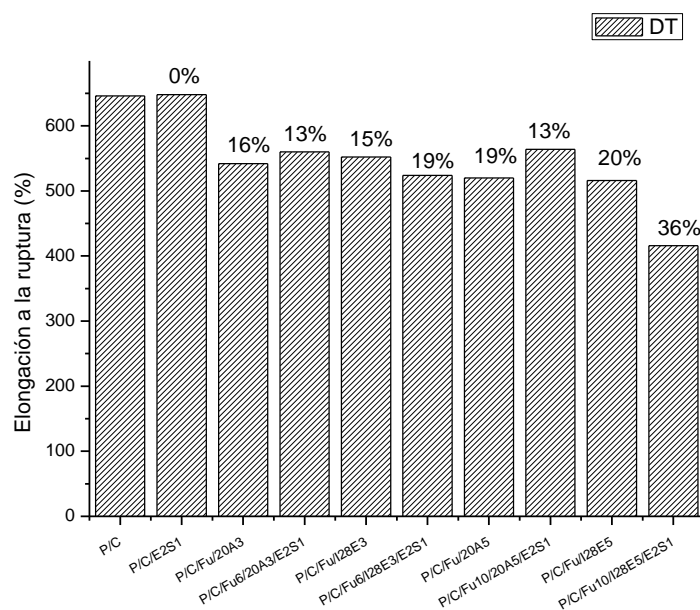


Figura 60. Elongación a la ruptura de blancos y nanocompuestos con el aditivo E₂S al 1%.

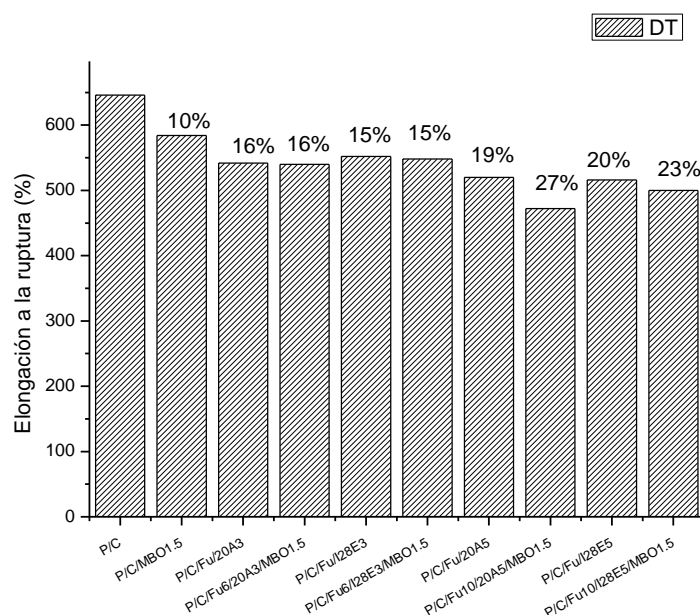


Figura 61. Elongación a la ruptura de blancos y nanocompuestos con el aditivo MBO-E11 al 1.5%.

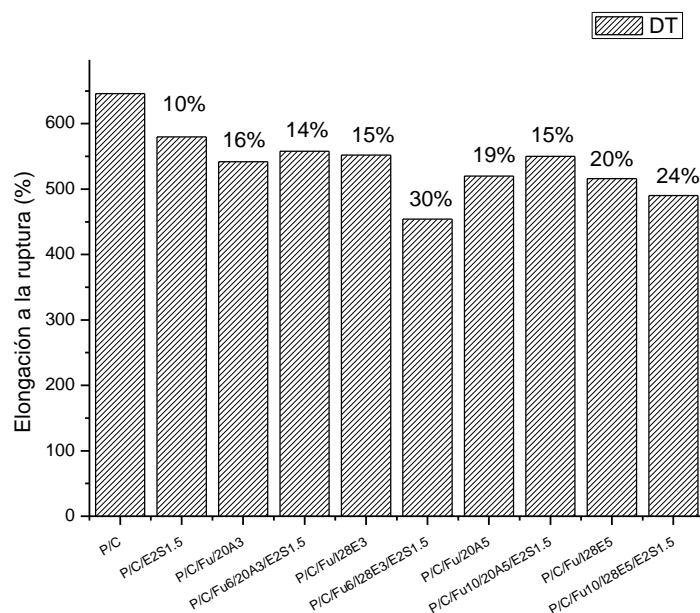


Figura 62. Elongación a la ruptura de blancos y nanocompuestos con el aditivo E₂S al 1.5%.

7.4 Caracterización de nanocompuestos sometidos a envejecimiento acelerado

Algunos autores^[81-84] han reportado que la degradación de los polímeros se atribuye a las nanoarcillas, debido a factores tales como el efecto catalítico de los iones metálicos contenidos en las nanoarcillas, o la descomposición de los iones de amonio. El estudio del comportamiento de los nanocompuestos expuestos a la foto-oxidación se llevó a cabo mediante pruebas mecánicas y por análisis de espectroscopía infrarroja.

7.4.1 Determinación de Propiedades Mecánicas en películas envejecidas (% de Elongación a la ruptura)

Con la ayuda de la elongación a la ruptura es posible determinar la resistencia de los nanocompuestos, debido a que este parámetro es más sensible a cambios estructurales que sufren los materiales al ser expuestos a la foto-oxidación. Las curvas de elongación a la ruptura (Figuras 63-66), muestran claramente que la presencia de aditivos pro-degradantes, aunado al contenido de nanoarcillas provoca fuertes cambios en el tiempo de inicio de la foto-oxidación. A continuación se discuten los resultados de las propiedades de elongación a la ruptura para cada sistema.

En las Figuras 63 y 64, correspondientes a los nanocompuestos elaborados con la nanoarcilla Cloisite[®] 20A, es notorio el hecho de que al adicionarle nanoarcilla y compatibilizante a la mezcla de LLDPE/COC, el tiempo de pérdida de la propiedad de elongación (pérdida del 50 %) va de 159 a 74 horas en el caso de la concentración de nanoarcilla del 3% en peso, lo equivalente al 53.4% menos de tiempo, y de 159 a 53 horas, en el caso de la nanoarcilla Cloisite[®] 20A al 5% en peso, lo equivalente a 66.6% menos de tiempo que la mezcla sola. En el caso de adicionarle al LLDPE/COC, el aditivo MBO-E11 en ambas concentraciones, en lugar de la nanoarcilla, se observa que el comportamiento de estos nanocompuestos de referencia no difieren mucho del comportamiento del LLDPE/COC solo, aunque la reducción en el tiempo de degradación es de alrededor de un 16.04%. Caso contrario que cuando se usa el aditivo E₂S, ya que al compararlo con el LLDPE/COC solo, es posible observar que el decremento en tiempo de degradación es mayor al usar cualquiera de los porcentajes propuestos, puesto que muestra una tendencia a perder completamente su propiedad de elongación en un máximo de 72 horas casi de forma lineal lo que significa que reduce el tiempo de degradación en aproximadamente un 78%, esta tendencia es igual para los nanocompuestos formulados con arcilla y las dos concentraciones del E₂S. Además con este aditivo, se llega a una pérdida del 50 % del % de elongación en menor tiempo que en el resto de las formulaciones analizadas en esta serie. Esto es debido a que el aditivo E₂S presenta un mayor contenido de Fe en su estructura además de otros metales de transición como el Manganeso, lo que ayuda a escisionar las cadenas del polímero al estar sometido a temperatura, humedad y radiación, factores que fomentan la activación de dichos aditivos pro-degradantes. En las Tablas 22 y 23 se presentan los tiempos promedio en los cuales, los nanocompuestos elaborados con la nanoarcilla Cloisite 20A al 3 y 5 % pierden el 50 % de sus propiedades, lo que es considerado como término de la vida útil de la película.

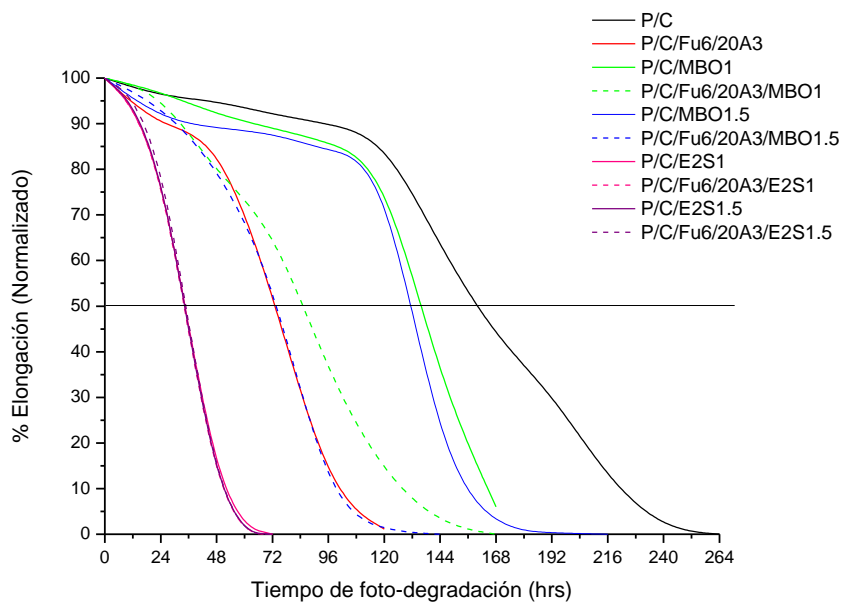


Figura 63. Elongación de nanocompuestos de Cloisite[®] 20A al 3% en peso.

Tabla 22. Pérdida de propiedades de elongación al 50% de los nanocompuestos de Cloisite[®] 20A al 3% en peso.

Nanocompuesto	Elongación a la ruptura-100%	Elongación a la ruptura-50%	Tiempo de pérdida del 50 % de elongación (Horas)
P/C	646	323	159
P/C/Fu6/20A3	542	271	74
P/C/MBO1	600	300	135
P/C/Fu6/20A3/MBO1	544	272	85
P/C/MBO1.5	584	292	132
P/C/Fu6/20A3/MBO1.5	540	270	75
P/C/E ₂ S1	648	324	35
P/C/Fu6/20A3/E ₂ S1	560	280	34
P/C/E ₂ S1.5	580	290	35
P/C/Fu6/20A3/E ₂ S1.5	558	279	35

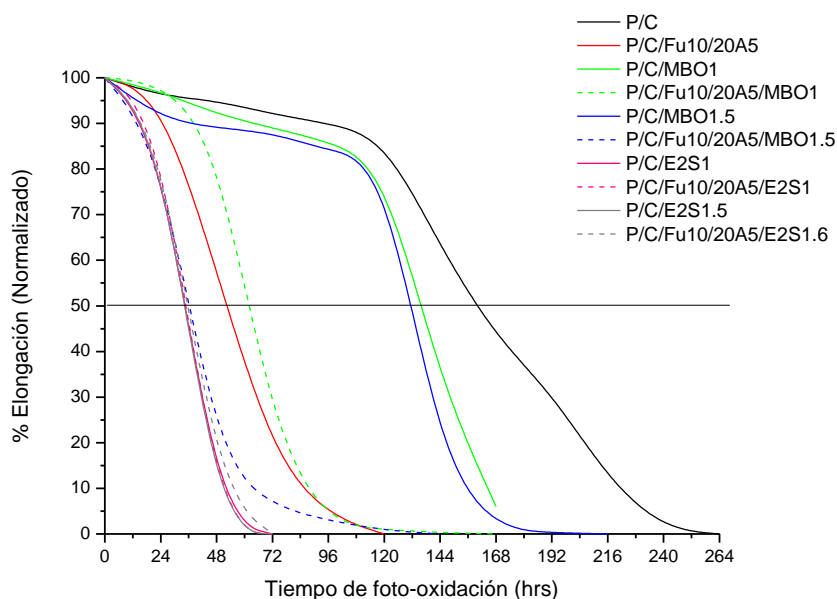


Figura 64. Elongación de nanocompuestos de Cloisite[®] 20A al 5% en peso.

Tabla 23. Pérdida de propiedades de elongación al 50% de los nanocompuestos de Cloisite[®] 20A al 5% en peso.

Nanocompuesto	Elongación a la ruptura-100%	Elongación a la ruptura-50%	Tiempo de pérdida de elongación (Horas)
P/C	646	323	159
P/C/Fu10/20A5	520	260	53
P/C/MBO1	600	300	135
P/C/Fu10/20A5/MBO1	574	287	62
P/C/MBO1.5	584	292	132
P/C/Fu10/20A5/MBO1.5	472	236	36
P/C/E ₂ S1	648	324	35
P/C/Fu10/20A5/E ₂ S1	564	282	35
P/C/E ₂ S1.5	580	290	35
P/C/Fu10/20A5/E ₂ S1.5	550	275	36

En las Figuras 65 y 66, correspondientes a los nanocompuestos elaborados con la nanoarcilla Nanomer[®] I28E, es notorio el hecho de que el comportamiento que tienen de degradación, es muy similar al de los nanocompuestos elaborados con la Cloisite[®] 20A, especialmente en el caso del aditivo E2S, debido a que estos nanocompuestos presentan una pérdida del 50% de sus propiedades de elongación en un promedio de 35 horas y una

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

perdida completa de la elongación (0% elongación) en tan solo 72 horas. Al igual que para la arcilla anterior, los valores de los tiempo promedio de pérdida del 50% de elongación, se encuentran en las Tablas 24 y 25.

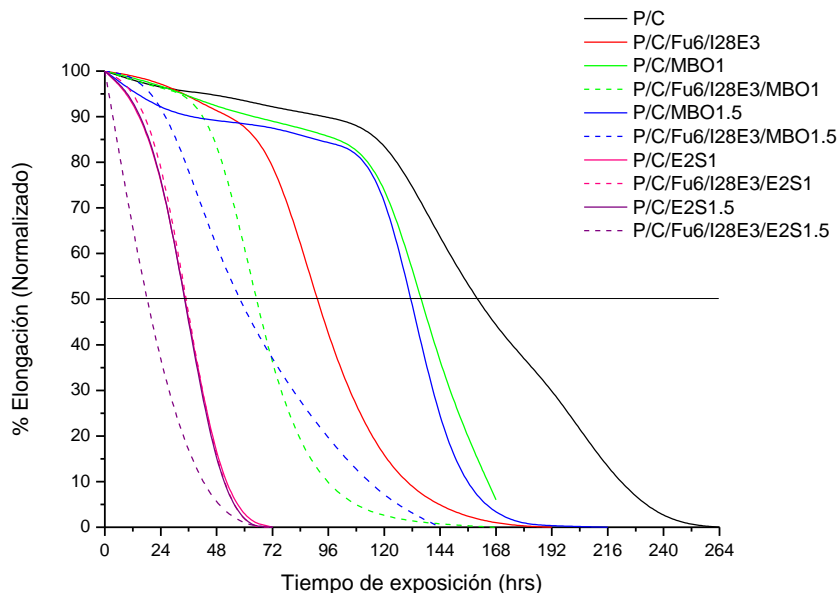


Figura 65. Elongación de nanocompuestos de Nanomer® I28E al 3% en peso.

Tabla 24. Pérdida de propiedades de elongación al 50% de los nanocompuestos de Nanomer® I28E al 3% en peso.

Nanocompuesto	Elongación a la ruptura-100%	Elongación a la ruptura-50%	Tiempo de pérdida de elongación (Horas)
P/C	646	323	159
P/C/Fu6/I28E3	552	276	91
P/C/MBO1	600	300	135
P/C/ Fu6/I28E3/MBO1	530	265	64
P/C/MBO1.5	584	292	132
P/C/Fu6/I28E3/MBO1.5	548	274	58
P/C/E ₂ S1	648	324	35
P/C/ Fu6/I28E3/E ₂ S1	524	262	35
P/C/E ₂ S1.5	580	290	35
P/C/ Fu6/I28E3/E ₂ S1.5	454	227	17

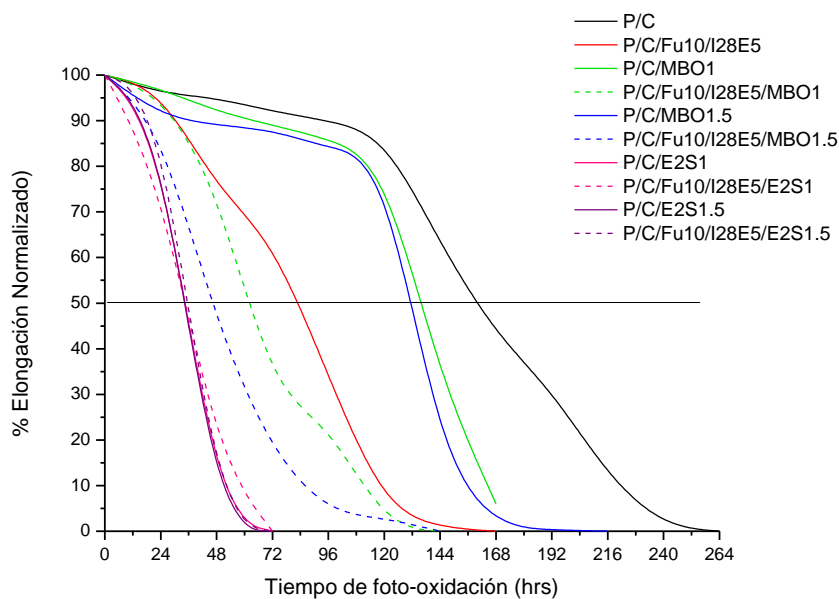


Figura 66. Elongación de nanocompuestos de Nanomer® I28E al 5% en peso.

Tabla 25. Pérdida de propiedades de elongación al 50% de los nanocompuestos de Nanomer® I28E al 5% en peso.

Nanocompuesto	Elongación a la ruptura-100%	Elongación a la ruptura-50%	Tiempo de pérdida de elongación (Horas)
P/C	646	323	159
P/C/Fu10/I28E5	516	258	83
P/C/MBO1	600	300	135
P/C/Fu10/I28E5/MBO1	522	261	62
P/C/MBO1.5	584	292	132
P/C/Fu10/I28E5/MBO1.5	500	250	45
P/C/E ₂ S1	648	324	35
P/C/Fu10/I28E5/E ₂ S1	416	208	35
P/C/E ₂ S1.5	580	290	35
P/C/Fu10/I28E5/E ₂ S1.5	490	245	36

Este comportamiento en la propiedad de elongación se puede atribuir a que con la incorporación de los aditivos pro-degradantes a base de sales de metal, los nanocompuestos se sensibilizan de tal manera que al estar expuesto a la radiación UV y a la temperatura y humedad de la cámara QUV, aceleran la degradación por oxidación. Estos aditivos actúan como catalizadores que rompen los enlaces C-C dentro de la cadena

molecular, reduciendo tamaño de las cadenas y permitiendo que el oxígeno se una al carbono, y por ende disminuyendo el peso molecular del nanocompuesto, quedando un remanente con suficientemente bajo peso molecular que se traduce en una pérdida de las propiedades mecánicas de la película.

Siendo que los aditivos pro-degradantes más activos están basados en metales capaces de generar iones metálicos de estados de oxidación diferentes, como es el caso del Fe (Fe^{2+}/Fe^{3+})^[86], el aditivo E₂S provoca una degradación más rápida, debido a que contiene un mayor porcentaje de Fe en su composición.

7.4.2 Determinación mediante GPC de Pesos Moleculares en películas envejecidas

Los resultados obtenidos en las propiedades mecánicas de las películas expuestas a intemperismo acelerado se corroboraron mediante GPC. Cabe señalar que solo se realizó este análisis a las películas que contenían las nanoarcillas en concentración del 5 % en peso, y con 1 y 1.5 % en peso del aditivo pro-degradante E₂S. Los resultados obtenidos se presentan en las Tabla 26 y Tabla 27.

Tabla 26. Pesos moleculares de nanocompuestos formulados con el aditivo pro-degradante E₂S al 1 % en peso, expuestos a 0, 48 y 72 horas de Radiación UV.

Nanocompuestos	P/C/Fu10/20A5/E ₂ S1			P/C/Fu10/I28E5/E ₂ S1		
	0	48	72	0	48	72
Tiempo de radiación UV (Horas)	27,539	18,936	15,271	23,636	2,399	2,167
	76,776	47,690	38,021	62,245	21,135	17,706
Polidispersidad	2.7879	2.5185	2.4898	2.6335	8.8099	8.1707

Tabla 27. Pesos moleculares de nanocompuestos formulados con el aditivo pro-degradante E₂S al 1.5 % en peso, expuestos a 0, 48 y 72 horas de Radiación UV.

Nanocompuestos	P/C/Fu10/20A5/E ₂ S1.5			P/C/Fu10/I28E5/E ₂ S1.5		
	0	48	72	0	48	72
Tiempo de radiación UV (Horas)	37,938	18,374	17,000	34,637	17,853	13,853
	128,340	48,944	43,569	86,930	43,999	31,915
Polidispersidad	3.3829	2.6638	2.5629	2.5097	2.4645	2.3038

Los valores de M_w de estos nanocompuestos envejecidos se encuentran esquematizados en la Figura 67. En esta Figura es posible observar cómo va disminuyendo el peso molecular, conforme la película está expuesta a la radiación UV. Siendo la película correspondiente al nanocompuesto P/C/Fu10/I28E5/E₂S1.5 el que muestra una mayor pérdida de peso, lo que corrobora lo mostrado en las propiedades mecánicas. Esta disminución del peso molecular está íntimamente ligada a los aditivos pro-degradantes, debido a que son los que en su mayoría promueven la escisión de cadenas, generando especies de menor peso molecular.

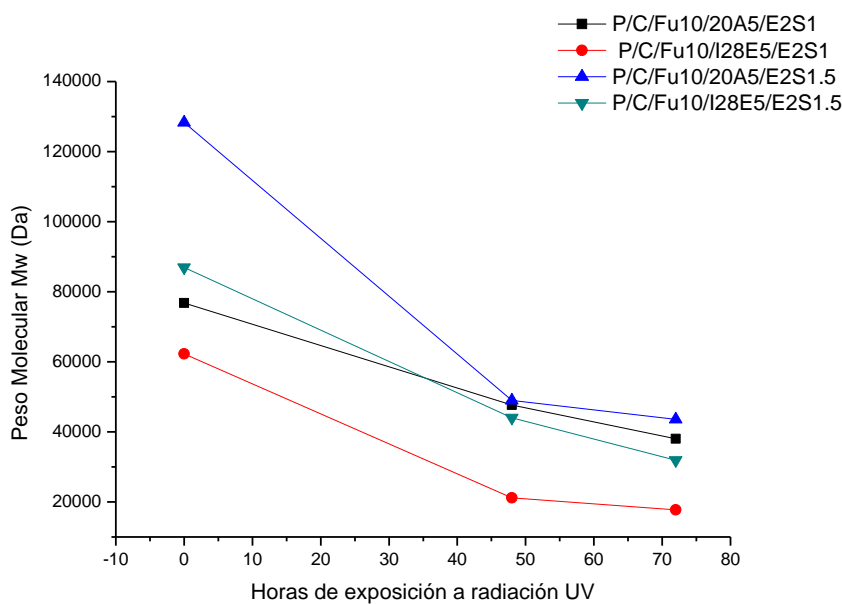


Figura 67. Determinación de la variación del Peso molecular promedio en número de los nanocompuestos envejecidos.

7.4.3 Análisis de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

Los siguientes FTIR corresponden a los nanocompuestos con mayor contenido de arcilla y aditivo. En la Figura 68 se presentan los resultados del análisis por FTIR de la película del nanocompuesto P/C/Fu10/20A5/MBO1.5 sometido a diferente tiempo de envejecimiento por radiación UV.

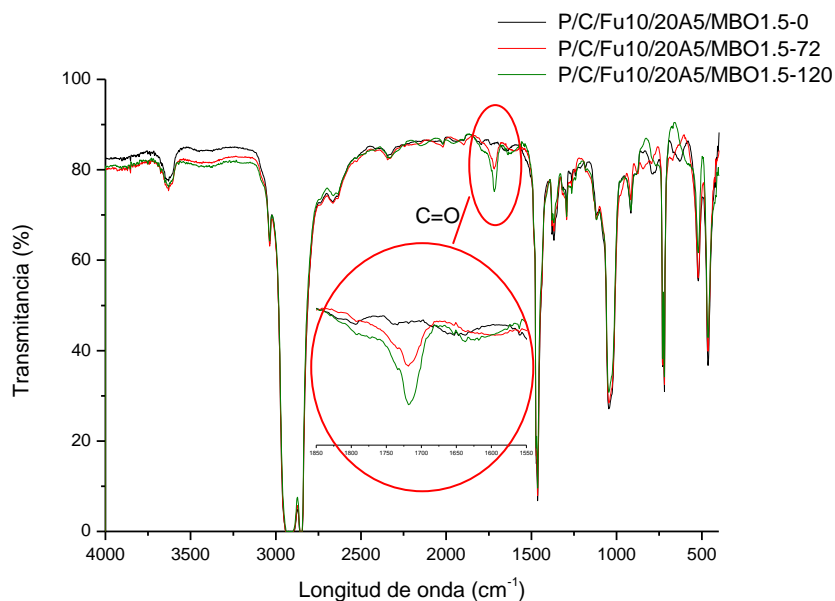


Figura 68. FT-IR del nanocompuesto P/C/Fu10/20A5/MBO1.5 a 0, 72 y 120 hrs.

En la Figura 68 es posible notar que no hay un cambio significativo en ninguna de las bandas características salvo en la banda en 1750 cm^{-1} estiramiento del grupo carbonilo, ya que ésta banda aumenta su intensidad, conforme aumentan las horas de exposición a la radiación UV.

Este aumento en la formación de carbonilos se atribuye a la foto degradación del sistema polimérico. En dicha degradación influye la degradación oxidativa abiótica del PE así como la acción de los aditivos pro-degradantes, ya que como se mencionó anteriormente la oxo-degradación catalizada por sales metálicas ocurre por mecanismos de radicales libres, mediante el efecto de la luz o el calor, dando lugar a la formación de hidroperóxidos y estos actúan como poderosos iniciadores de la degradación (escisión de cadenas). Los hidroperóxidos pueden descomponerse para formar radicales libres alcoxi y producir grupos hidroxilo y carbonilo^[14, 58, 59]. Lo mismo ocurre para las Figuras 71 - 73, con la diferencia que en la Figura 69 hay un ligero desfase en el % de transmitancia del nanocompuesto P/C/Fu10/I28E5/MBO1.5 a las 96 horas de exposición a radiación UV.

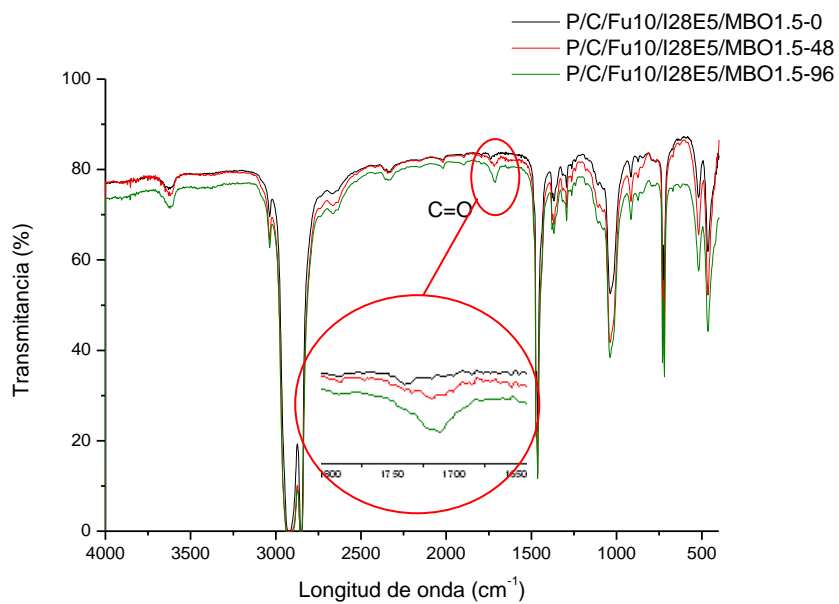


Figura 69. FT-IR de nanocompuesto P/C/Fu10/I28E5/MBO1.5 a 0, 48 y 96 hrs.

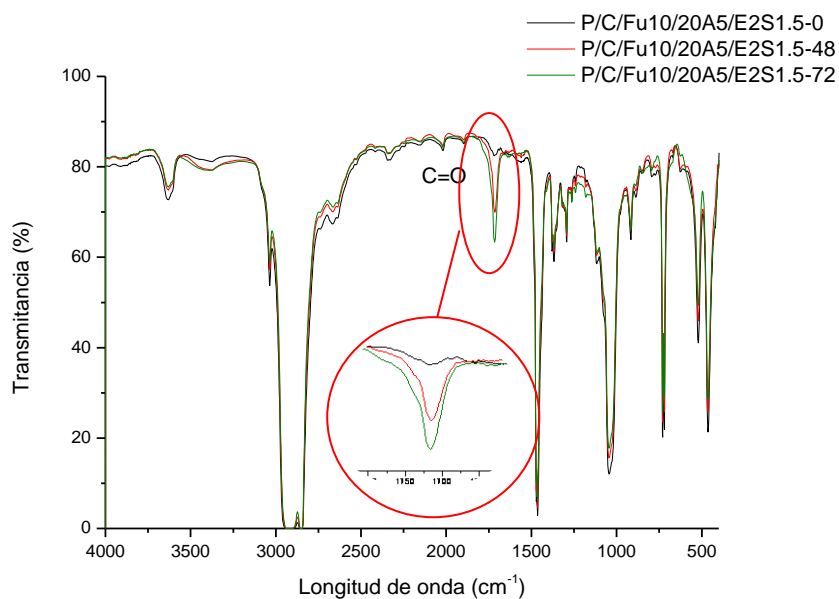


Figura 70. FT-IR de nanocompuesto P/C/Fu10/20A5/E₂S1.5 a 0, 48 y 72 hrs.

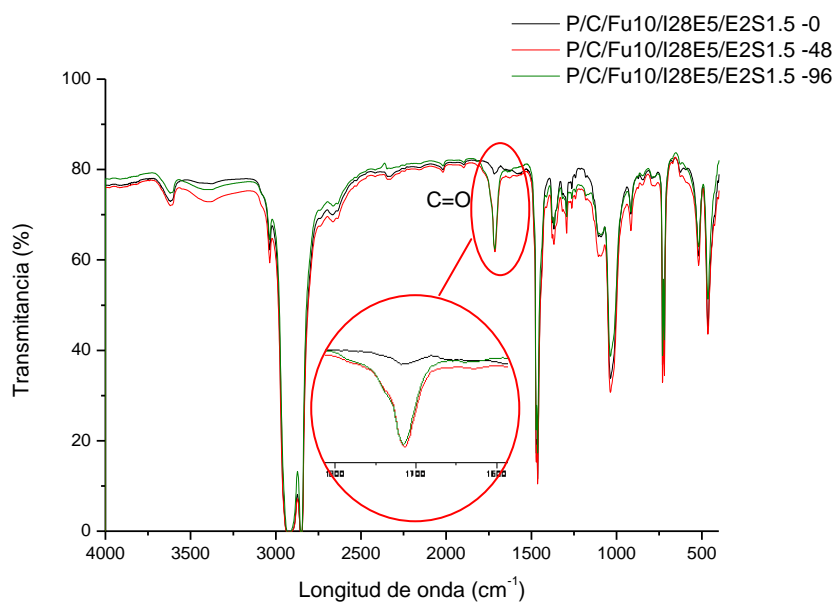


Figura 71. FT-IR de nanocompuesto P/C/Fu10/I28E5/E₂S1.5 a 0, 48 y 72 hrs.

CONCLUSIONES

VIII. CONCLUSIONES

El trabajo de investigación llevado a cabo en la presente tesis, se centró en el desarrollo de compuestos nanoestructurados a base de mezclas de LLDPE/COC utilizando nanoarcillas y aditivos pro-degradantes. De acuerdo con los objetivos planteados y a la vista de los resultados obtenidos en el presente trabajo, se pueden extraer las siguientes conclusiones.

- ∅ Desde el punto de vista general este trabajo ha permitido determinar el efecto del uso de nanoarcillas con y sin compatibilizante y aditivos pro-degradantes sobre el grado de dispersión, desempeño físico-mecánico y de barrera, además de la degradación oxidativa por radiación UV de películas a base de mezclas de LLDPE/COC.
- ∅ Con base en el análisis elemental realizado a los aditivos pro-degradantes, se determinó que la sal metálica presente en los aditivo pro-degradantes es el Fe, encontrándose en mayor concentración en el E₂S.
- ∅ Mediante un análisis de RMN ¹³C se logró determinar la estructura química de las ciclo-olefinas, las cuales corresponden a la serie A de las ciclo-olefinas producidas a nivel mundial.
- ∅ De las mezclas preliminares, se determinó que la relación 80/20 para la mezcla LLDPE/COC fue la que presentó mejor balance en propiedades mecánicas, utilizando la ciclo-olefina APEL8008T.
- ∅ En cuanto a los nanocompuestos, se encontró que los dos tipos de arcillas órganomodificadas utilizadas en este estudio, presentan una buena dispersión en la matriz polimérica y que tanto la nanoarcilla Cloisite[®] 20A como la Nanomer[®] I28E

CONCLUSIONES

- promovieron la formación de una estructura intercalada-exfoliada en el nanocompuesto, lo cual fue atribuido al uso del compatibilizante LLDPE-g-MA (Fusabond[®]) que mejoró el grado de interacción polímero-nanoarcilla.
- ∅ Por otra parte, se determinó que la presencia de los aditivos pro-degradantes influyó en el grado de dispersión de la arcilla en la matriz polimérica, disminuyendo, en algunos casos, la interacción polímero-arcilla, esto pudiera ser atribuido a las posibles interacciones entre el aditivo y la arcilla, ya que ambos son inorgánicos, lo que afectaría la intercalación del polímero en las galerías de la arcilla.
 - ∅ De las micrografías de STEM, se corroboró que las nanoarcillas presentaban una estructura parcialmente intercalada con cierto grado de exfoliación ya que se detectó la presencia de pequeños tactoides en la matriz polimérica.
 - ∅ La adición de nanoarcillas a la mezcla LLDPE/COC, mejora las propiedades de barrera al oxígeno y vapor de agua en un 19 % y 17 % respectivamente.
 - ∅ La adición de las nanoarcillas y aditivos juntos en la matriz polimérica, no mejoraron las propiedades de barrera con respecto a la mezcla, aunque cabe señalar que la mezcla sí mejoró las propiedades de barrera al O₂ con respecto al LLDPE puro.
 - ∅ Se encontró que la incorporación de las arcillas a la mezcla LLDPE/COC incrementan el módulo de tensión con respecto a la mezcla sola, lo que coincide con estudios previos similares. Del mismo modo, al incorporar aditivos pro-degradantes a la mezcla, también se incrementa el módulo, sin embargo los nanocompuestos que combinaron nanoarcillas y aditivos pro-degradantes hicieron el efecto contrario sobre esta propiedad.
 - ∅ En cuanto al % de elongación, el uso de arcillas con y sin compatibilizante y aditivos, solos y combinados, disminuyeron ligeramente la elongación inicial (7-10%) en comparación con la mezcla sola.
 - ∅ Se encontró que el aditivo pro-degradante E₂S acelera la degradación en mayor medida que el MBO-E11, debido a que contiene mayor porcentaje de Fe en su composición. Esto provocó que las escisiones de cadena fueran más rápidas y que se generaran compuestos de menor peso molecular en menor tiempo. Esto fue corroborado mediante GPC, donde se determinó la disminución del peso molecular

CONCLUSIONES

conforme aumentaba el tiempo de exposición, así como el incremento del grupo carbonilo en los nanocompuestos degradados mediante FTIR.

- ∅ Finalmente se puede concluir que se logró el objetivo de degradar en corto tiempo las películas de LLDPE/COC con nanoarcillas al adicionarles los aditivos pro-degradantes. También se concluye que a mayor contenido de Fe en el aditivo pro-degradante, éste acelera la degradación inducida por radiación UV.

TRABAJO A FUTURO

IX. TRABAJO A FUTURO

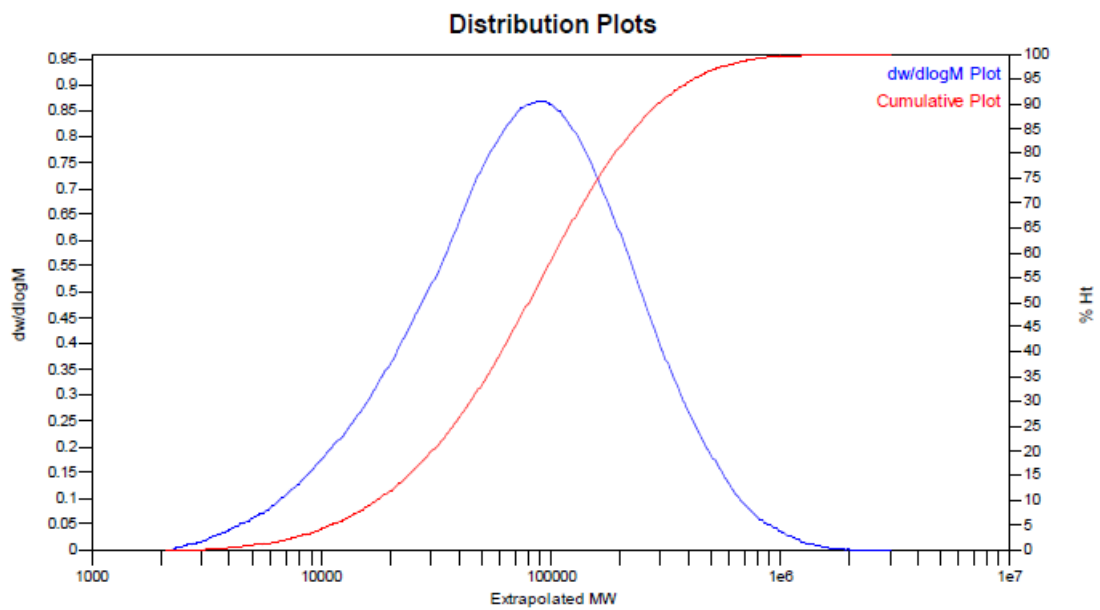
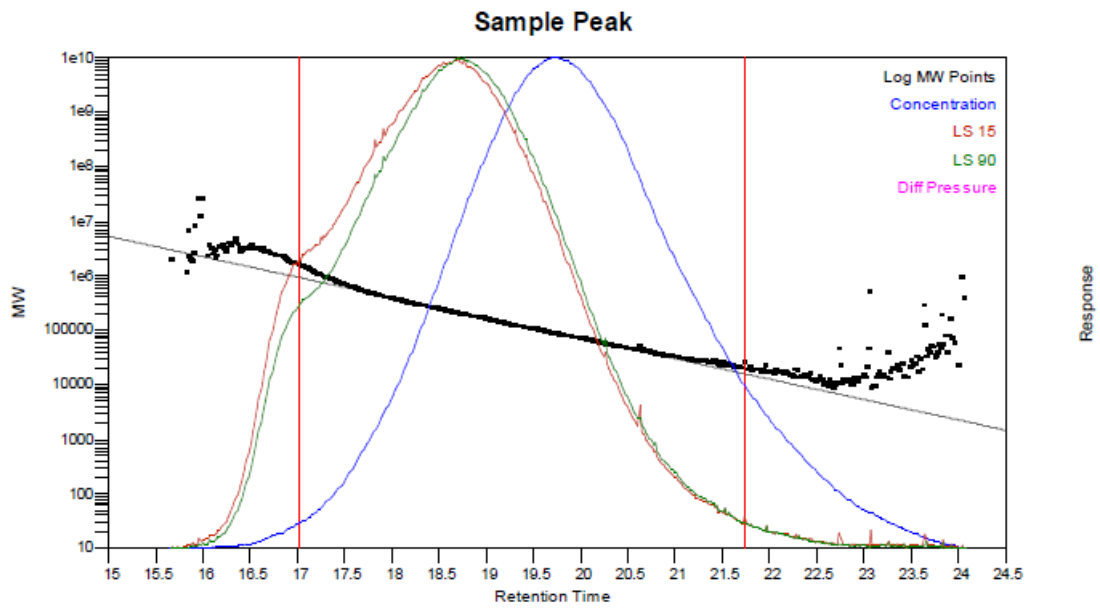
El trabajo a futuro siguiendo la misma línea de investigación realizada en esta tesis sería:

- ∅ Analizar las posibles reacciones que suceden dentro del extrusor doble husillo, cuando la mezcla LLDPE/COC interacciona con la arcilla.
- ∅ Realizar un análisis de la morfología de la mezcla LLDPE/COC, para determinar la miscibilidad o compatibilidad del sistema en específico y elucidar en cual fase predominan la dispersión de la arcilla y los aditivos.
- ∅ Analizar el comportamiento mecánico al envejecimiento térmico de los nanocompuestos y determinar el índice de carbonilos.
- ∅ Evaluar las interacciones de las arcillas con las ciclo-olefinas solamente.
- ∅ Determinar las estructuras químicas de los aditivos pro-degradantes mediante análisis de RMN.
- ∅ Utilizar otro tipo de ciclo-olefina que tenga grupos polares en su estructura química, para promover mayor interacción con la arcilla.

ANEXOS

GRÁFICAS DE CROMATOGRAFÍA DE PERMEACIÓN EN GEL (GPC)

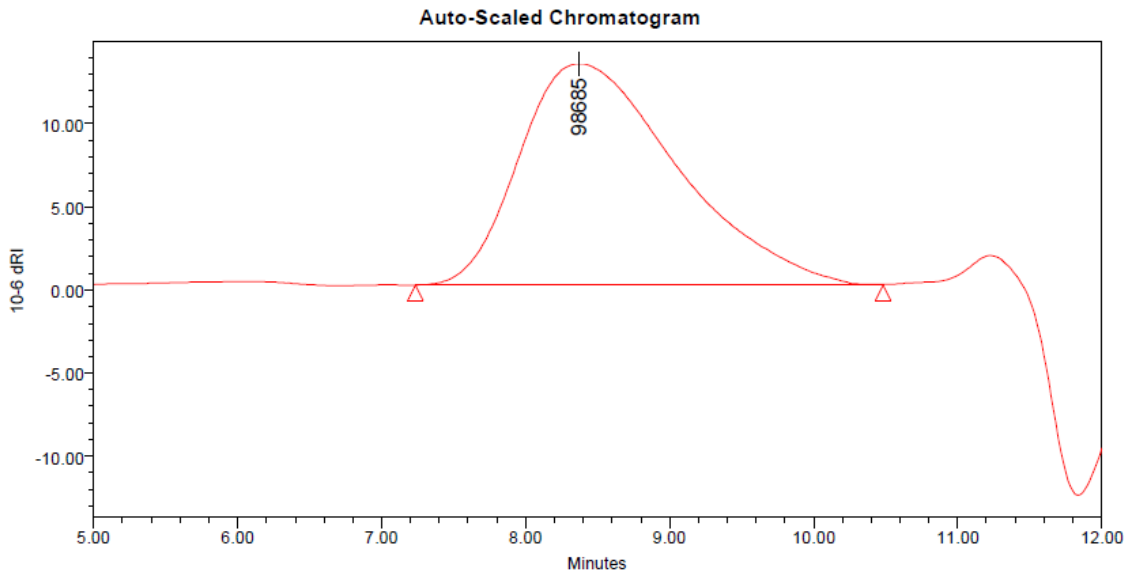
1. LLDPE 92020



MW Averages

Peak No	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	89812	39983	128696	312368	587514	98931	3.21877

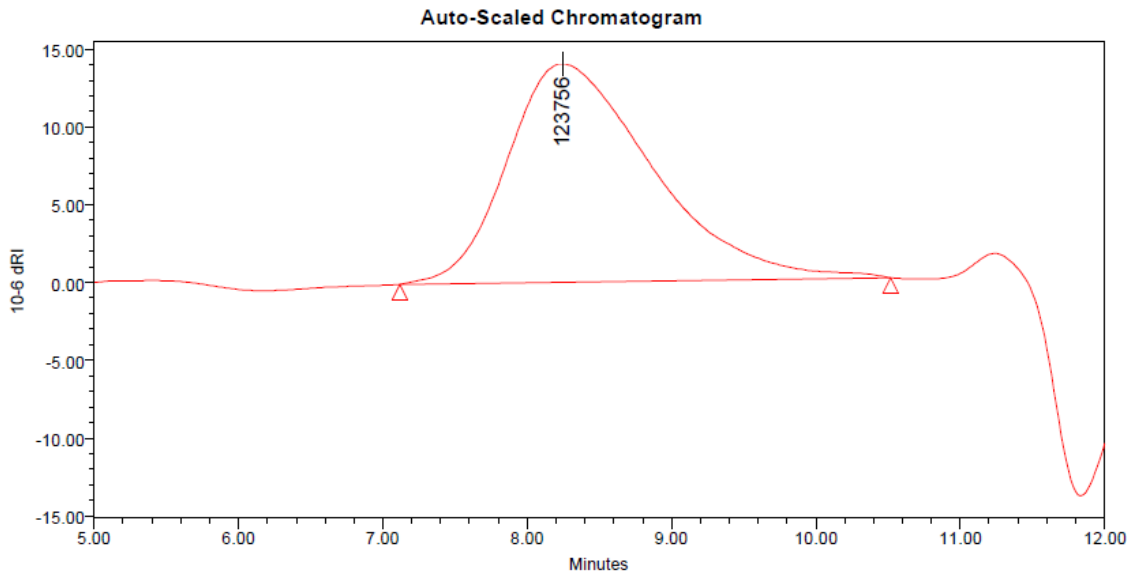
2. COC 6509T



GPC Results

Dist Name	Mn	Mw	Mv	MP	Mz	Mz+1	Polydispersity	K	alpha
1	31872	93352		98685	160202	222516	2.928932		

3. COC 8008T



GPC Results

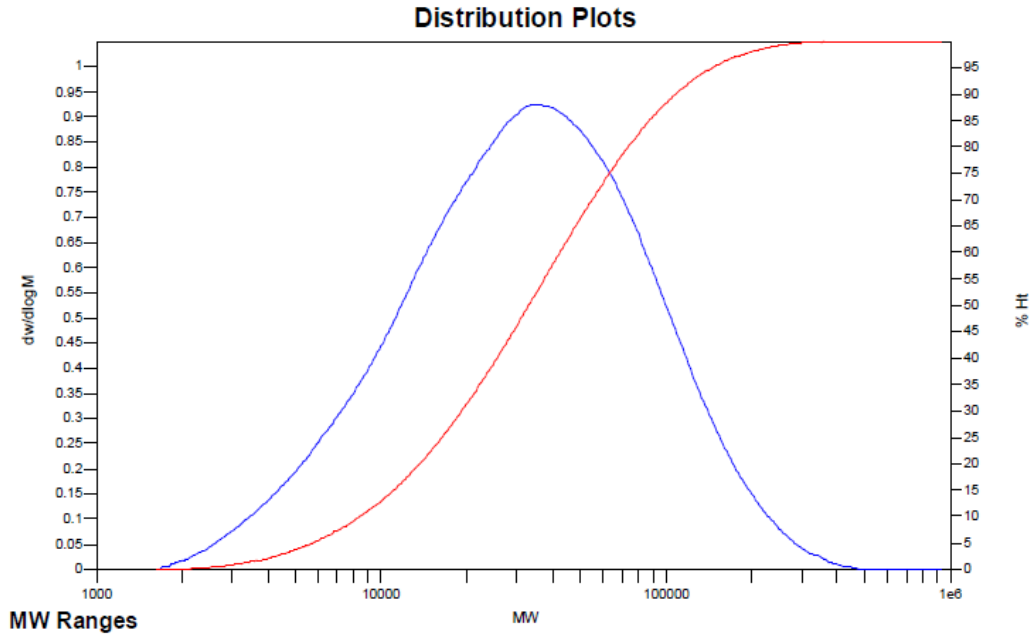
Dist Name	Mn	Mw	Mv	MP	Mz	Mz+1	Polydispersity	K	alpha
1	37803	118603		123756	199882	287257	3.137390		

4. NANOCOMPUESTOS

A) P/C/Fu10/20A5/E2S1- 0 HORAS DE EXPOSICIÓN

MW Averages

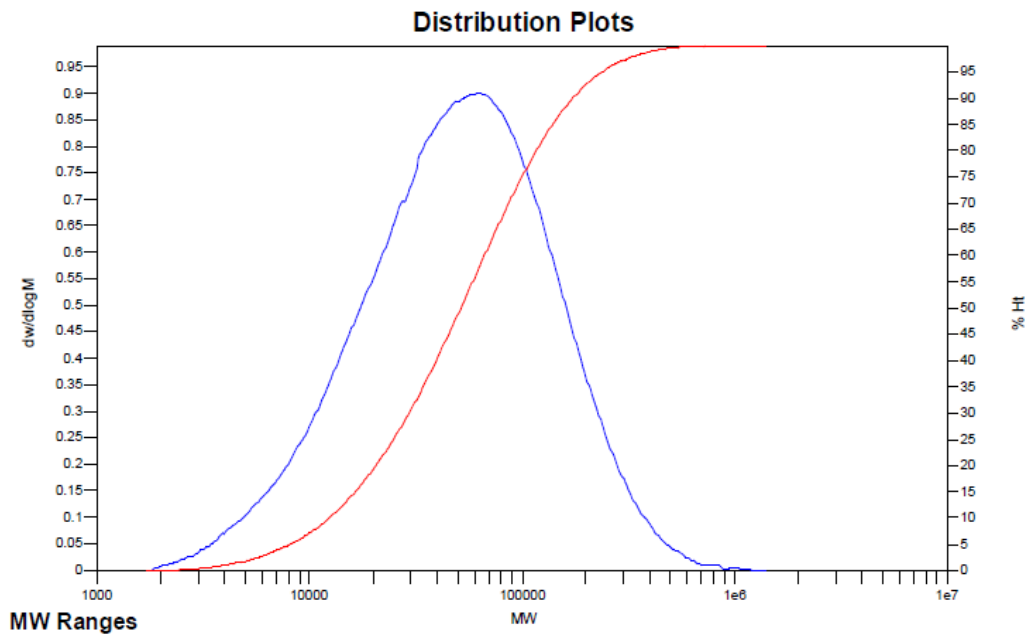
Mp: 34454	Mn: 18936	Mv: 42206	Mw: 47690
Mz: 96153	Mz+1: 153995	PD: 2.5185	



P/C/Fu10/20A5/E2S1- 48 HORAS DE EXPOSICIÓN

MW Averages

Mp: 63627	Mn: 27539	Mv: 67147	Mw: 76776
Mz: 169793	Mz+1: 310070	PD: 2.7879	

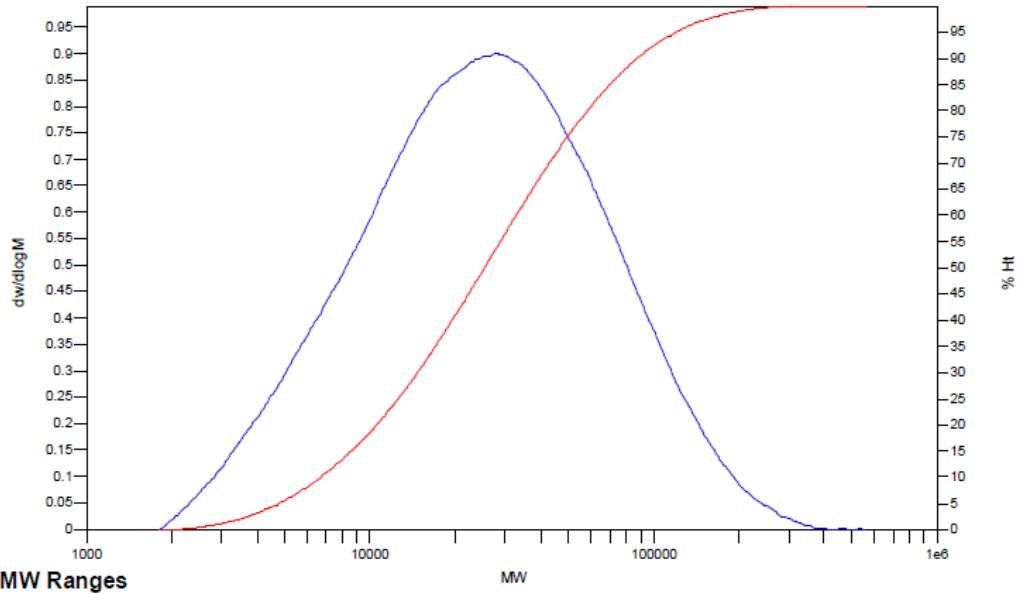


P/C/Fu10/20A5/E2S1- 72HORAS DE EXPOSICIÓN

MW Averages

Mp: 27832	Mn: 15271	Mv: 33434	Mw: 38021
Mz: 80478	Mz+1: 134186	PD: 2.4898	

Distribution Plots

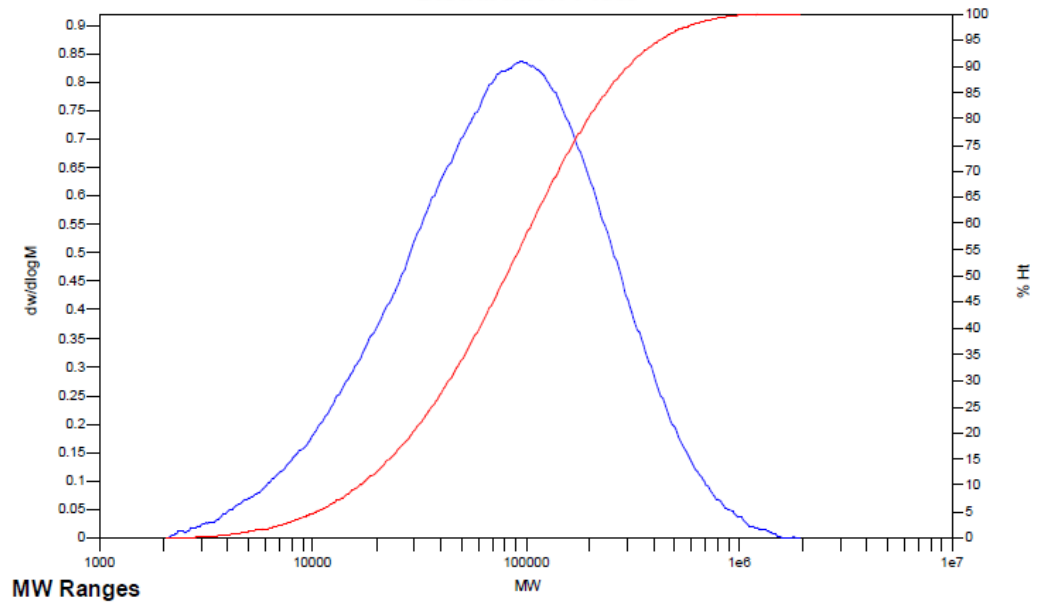


B) P/C/Fu10/I28E5/E2S1- 0 HORAS DE EXPOSICIÓN

MW Averages

Mp: 96529	Mn: 37938	Mv: 110155	Mw: 128340
Mz: 304060	Mz+1: 532190	PD: 3.3829	

Distribution Plots

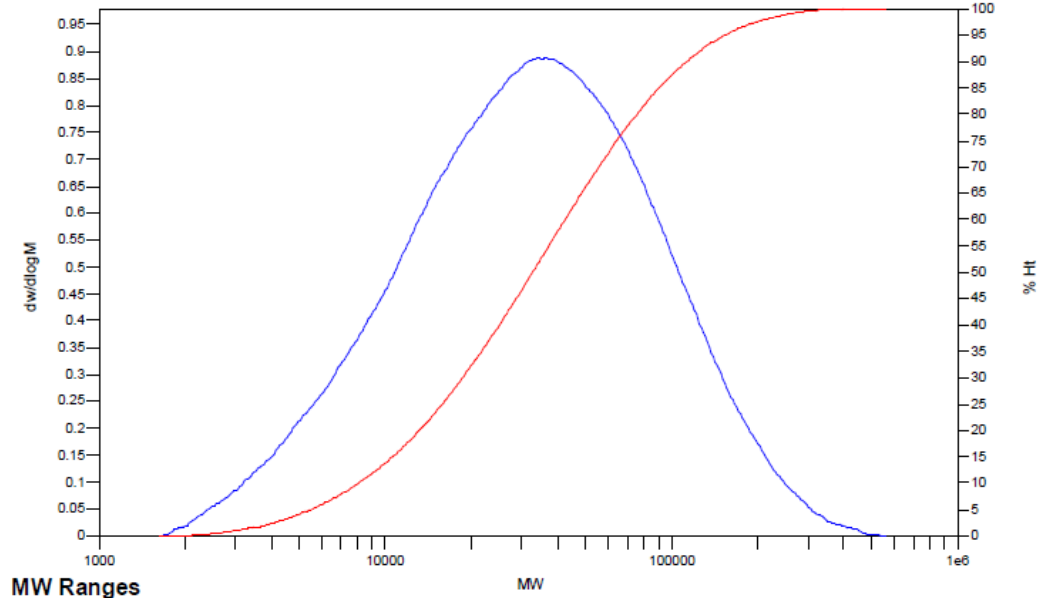


P/C/Fu10/I28E5/E2S1- 48 HORAS DE EXPOSICIÓN

MW Averages

Mp: 36625	Mn: 18374	Mv: 42926	Mw: 48944
Mz: 103736	Mz+1: 170737	PD: 2.6638	

Distribution Plots

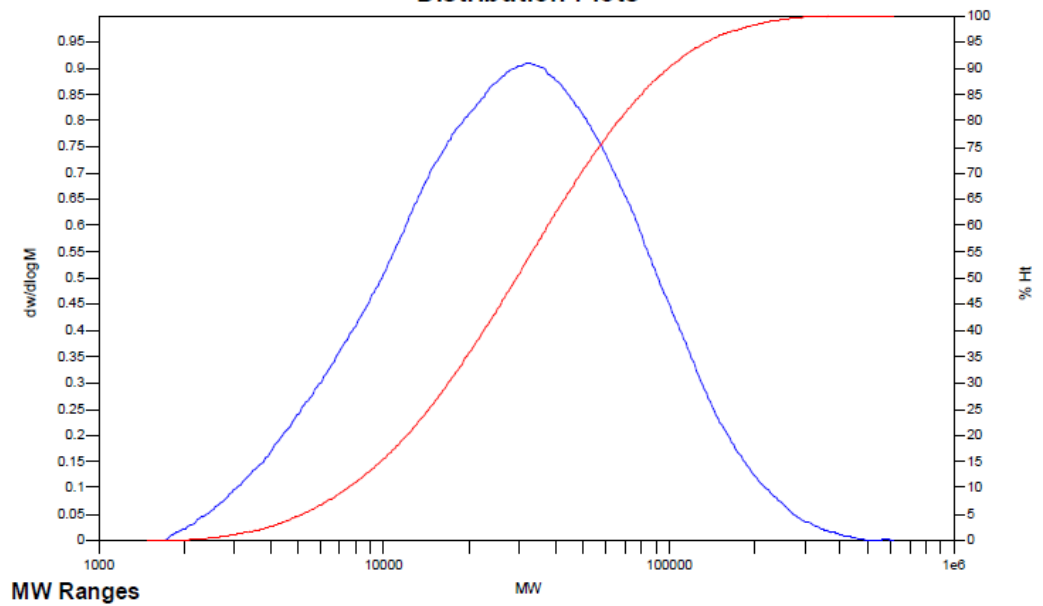


P/C/Fu10/I28E5/E2S1- 72HORAS DE EXPOSICIÓN

MW Averages

Mp: 32414	Mn: 17000	Mv: 38277	Mw: 43569
Mz: 92855	Mz+1: 157144	PD: 2.5629	

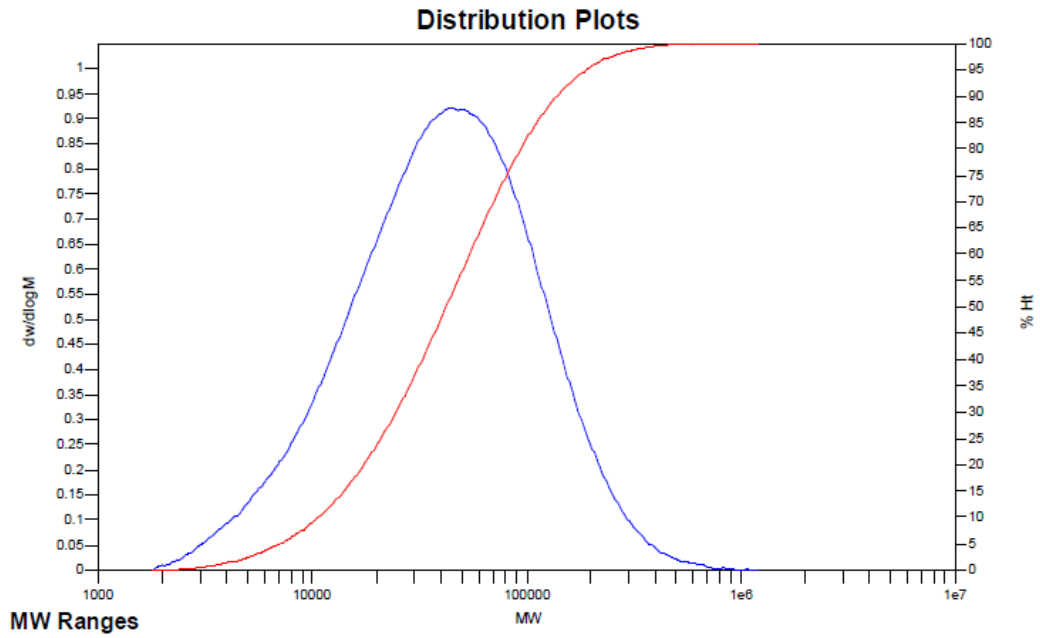
Distribution Plots



C) P/C/Fu10/20A5/E2S1.5- 0 HORAS DE EXPOSICIÓN

MW Averages

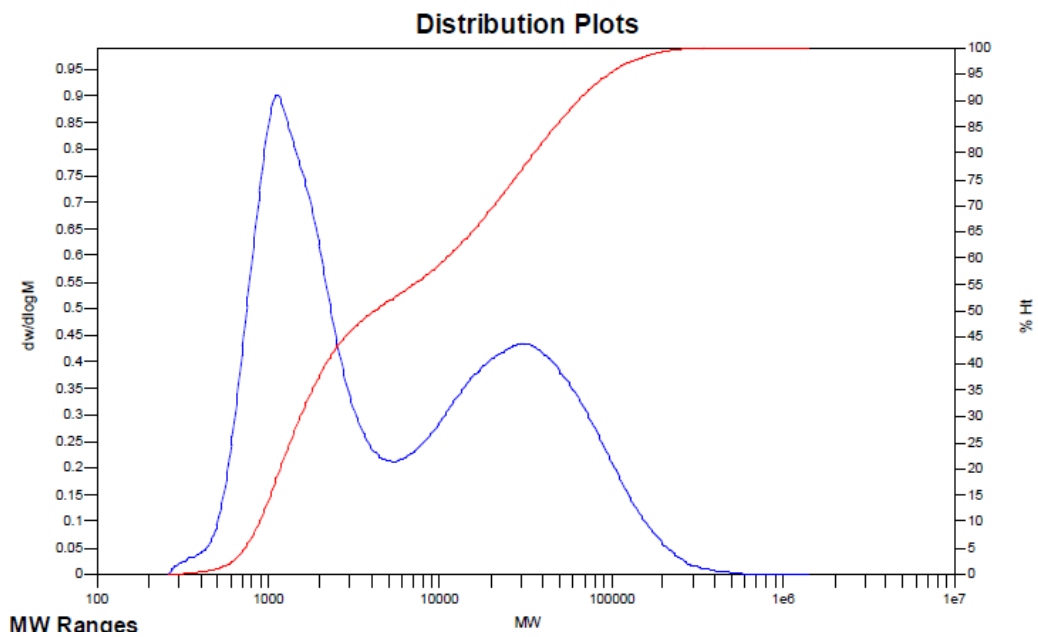
Mp: 45378	Mn: 23636	Mv: 54668	Mw: 62245
Mz: 136240	Mz+1: 252930	PD: 2.6335	



P/C/Fu10/20A5/E2S1.5- 48 HORAS DE EXPOSICIÓN

MW Averages

Mp: 1130	Mn: 2167	Mv: 15157	Mw: 21135
Mz: 91869	Mz+1: 179260	PD: 9.7531	

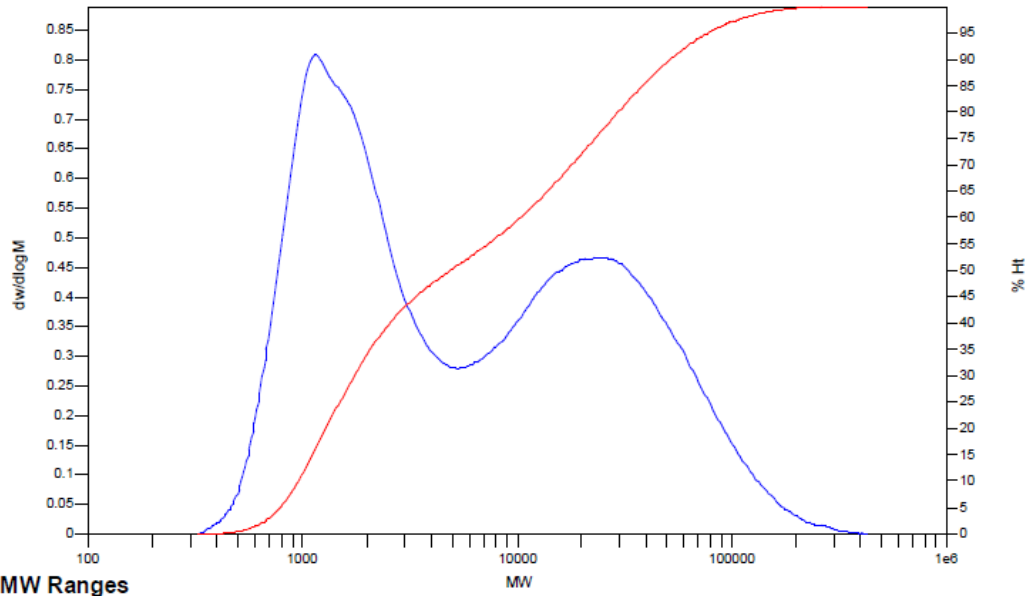


P/C/Fu10/20A5/E2S1.5- 72HORAS DE EXPOSICIÓN

MW Averages

Mp: 1146	Mn: 2399	Mv: 13190	Mw: 17706
Mz: 68473	Mz+1: 124111	PD: 7.3806	

Distribution Plots



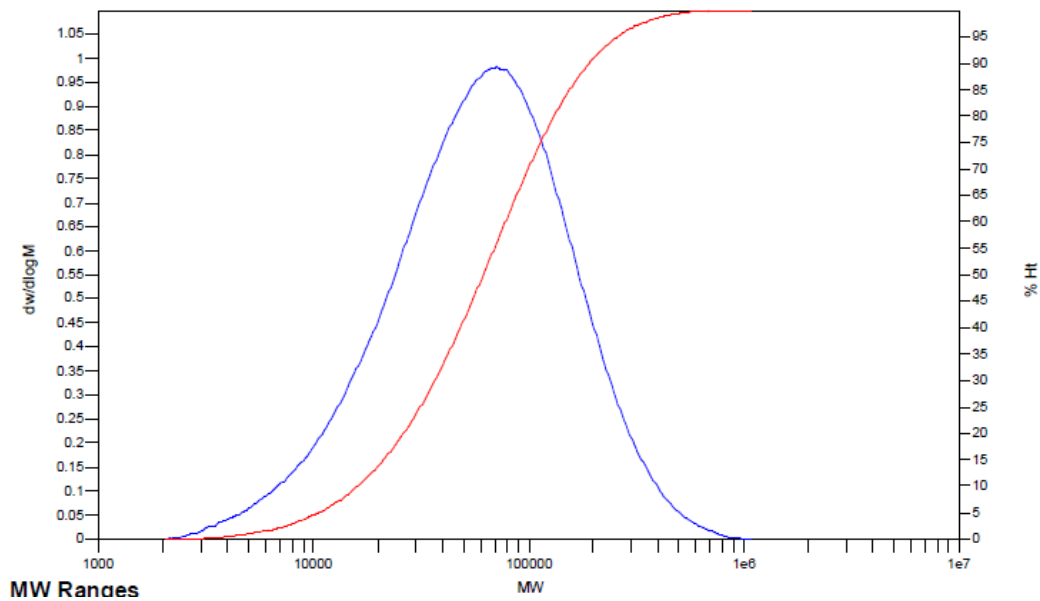
MW Ranges

D) P/C/Fu10/I28E5/E2S1.5- 0 HORAS DE EXPOSICIÓN

MW Averages

Mp: 70873	Mn: 34637	Mv: 77242	Mw: 86930
Mz: 174557	Mz+1: 291135	PD: 2.5097	

Distribution Plots



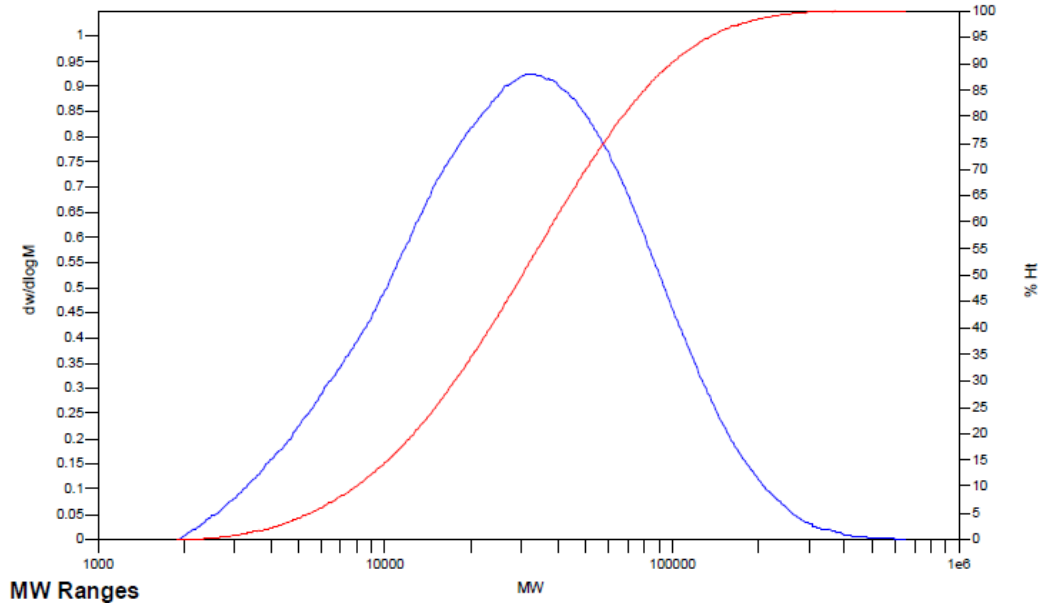
MW Ranges

P/C/Fu10/I28E5/E2S1.5- 48 HORAS DE EXPOSICIÓN

MW Averages

Mp: 32414	Mn: 17853	Mv: 38852	Mw: 43999
Mz: 91803	Mz+1: 157269	PD: 2.4645	

Distribution Plots

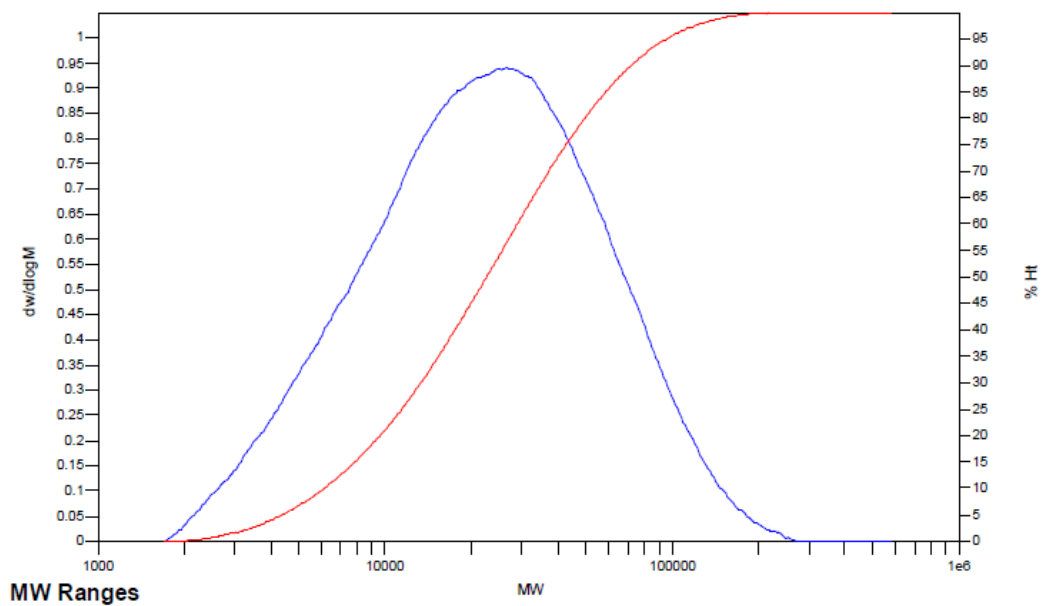


P/C/Fu10/I28E5/E2S1.5- 72HORAS DE EXPOSICIÓN

MW Averages

Mp: 26590	Mn: 13853	Mv: 28480	Mw: 31915
Mz: 61418	Mz+1: 95143	PD: 2.3038	

Distribution Plots



REFERENCIAS

X. REFERENCIAS

1. Dorigato, A., et al., *Linear low density polyethylene/cycloolefin copolymer* eXPRESS Polymer Letters, 2011. **Vol. 5**(1): p. 23-37.
2. Tagliatalata Scafati, S., et al., *Modulation of Barrier Properties of Monolayer Films from Blends of Polyethylene with Ethylene-co-Norbornene*. Journal of Applied Polymer Science, 2011. **Vol. 121**: p. 3020–3027.
3. Benítez, A., et al., *Abiotic degradation of LDPE and LLDPE formulated with a pro-oxidant additive*. Polymer Degradation and Stability, 2013. **Vol. 98**: p. 490-501.
4. Thorshaug, K., et al., *Poly(ethene-co-norbornene) Obtained with a Constrained Geometry Catalyst. A Study of Reaction Kinetics and Copolymer Properties*. . Macromolecules, 2002. **35**: p. 2903-2911.
5. Tritto, I., et al., *Ethylene-Norbornene Copolymers from Metallocene-Based Catalysts: Microstructure at Tetrad Level and Reactivity Ratios*. . Macromolecules, 2002. **35**: p. 616-623.
6. Lamonte, R.R. and D. McNally, *Cyclic Olefin Copolymers*. Advanced Materials & Processes, 2001. **Vol.159**(Issue 3): p. 33-36.
7. Goerlitz, W., *Cicloolefin Copolymers-New options to meet demanding requirements in films, laminations and extrusion coating*., T. GmbH, Editor: Frankfurt, Germany.
8. Nunes, P.S., et al., *Cyclic olefin polymers: emerging materiales for lab-on-a-chip applications*. Microfluid Nanofluid, 2010. **9**: p. 145-161.

9. Kolarík, J., et al., *High Density Polyethylene/Cycloolefin Copolymer Blends. Part I: Phase Structure, Dynamic Mechanical, Tensile, and Impact Properties*. Polymer Engineering and Science, 2005. **Vol. 45**: p. 817-826.
10. Lamnawar, K., F. Vion-Loisel, and A. Maazouz, *Rheological, morphological, and heat seal properties of linear low density polyethylene and cyclo olefine copolymer (LLDPE/COC) blends*. Journal of Applied Polymer Science, 2010. **116**(4): p. 2015-2022.
11. Gajanan Bhat and R. R., *Nanoclay Reinforced Fibers and Nonwovens*. Journal of Engineered Fibers and Fabrics, 2008. **Vol.3**.
12. Sánchez-Valdes, S., et al., *Effect of different amine modified clays on the compatibility and clay dispersion of polypropylene nanocomposites*. e-Polymers, 2009. **no. 126**.
13. Scott, G., *'Green' polymers*. . Polymer Degradation and Stability, 2000. **Vol. 68**(Issue 1): p. 1-7.
14. Chiellini, E., et al., *Oxo-biodegradable carbon backbone polymers – Oxidative degradation of polyethylene under accelerated test conditions*. Polymer Degradation and Stability, 2006. **Vol.91**(Issue 11): p. 2739–2747.
15. *Enciclopedia del Plástico 2000, Capítulo 3*.
16. Villanueva Rendón, M.P., *Materiales nanocompuestos basados en Polietileno y Filosilicatos laminares obtenidos por mezclado en fundido. Estructura y Propiedades.*, in *Departamento de Ingeniería de Sistemas Industriales y Diseño*. 2009, Tesis. Universitat Jaume-I: Castelló de la Plana, Castellón, España. p. 378 pág.
17. *Enciclopedia del Plástico 2000, Capítulo 4*
18. Varela del Arco, M., *Crecimiento y caracterización de superredes basadas en superconductores de alta temperatura crítica: relación entre microestructura y propiedades*, in *Departamento de Física Aplicada III*. 2001, Tesis. Universidad Complutense de Madrid: Madrid, España. p. 150 pág.

19. Siliceo Bernardi, L., *Propuesta de empresa de reciclaje de plástico en el sector de envase y embalaje en Puebla*. 2004, Tesis. Universidad de las Américas Puebla.
20. Reséndiz Muñoz, J., *Efecto del tamaño de partícula en la fabricación de pellet y película de baja densidad (PEBD) reciclado, así como sus propiedades reológicas y mecánicas*. 2007, Instituto Politécnico Nacional.
21. Makrocka-Rydzik, M., et al., *Molecular Dynamics in cyclic olefin copolymer*. Acta Physica Polica A 2005. **Vol. 108**: p. 24-28.
22. Mlejnek, P., *Cycloolefin copolymers: Processing, Properties Application*, in *Fakulta technologická*. 2007, Tesis. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíne.
23. Rische, T., et al., *Microstructure and morphology of cicloolefin copolymers*. . Macromolecules, 1998. **31**: p. 1871-1874.
24. Menéndez Velázquez, A., *Una revolución en miniature. Nanotecnología al servicio de la humanidad*. 2010, Catedras de divulgación de la ciencia. p. 48-50.
25. García Martínez, J., et al., *Nanomateriales para aplicaciones avanzadas*, Dpto. Química Inorgánica, Universidad de Alicante. p. Actas 2006-2007.
26. Palacio Parada, F., *Nanomateriales. Nanociencia y Nanotecnología en España*. 1944, Phantoms Foundation. p. pp.97-109.
27. Ashby, M.F., P.J. Ferreira, and D.L. Schodek, *Cap.6. Nanomaterials, Nanotechnologies and Design. An Introduction for Engineers and Architects*, ELSEVIER, Editor. 2009.
28. Figueras, A. and J. Pascual, *5. Nanomateriales. Nuevos materiales en la sociedad del siglo XXI*. 2007, Consejo Superior de Investigaciones Científicas. p. pp. 53-62.
29. Almanza-Núñez, M.G., et al., *Síntesis, caracterización y aplicaciones de nanomateriales en catálisis y polímeros*. , in *Ide@s CONCYTEG*. 2011. p. pp. 693-713.

30. Factor, M.J. and S. Lee, *Dispersion of Nanoclay in Linear Low-Density Polyethylene (LLDPE) and Maleated Linear Low-Density Polyethylene (LLDPE-g-MA) in Supercritical Carbon Dioxide*. Scholars' Mine: Missouri University of Science and Technology, 2008.
31. Sánchez-Valdés, S., et al., *Preparation and UV weathering of polyethylene nanocomposites*. Polymer Bulletin, 2008. **60**: p. 829–836.
32. Sánchez-Valdes, S., et al., *Evaluation of different amine-functionalized polyethylenes as compatibilizers for polyethylene film nanocomposites*. . Polymer International, 2010. **59**: p. 704–711.
33. Alexandre, M. and P. Dubois, *Polymer-layered Silicate Nanocomposites: Preparation, Properties and Uses of a New Class of Materials A Review Journal*, 2000.
34. Koo, J.H., *Polymer Nanocomposites. Processing, Characterization and Applications*. . Nanoscience and Technology Series.
35. Paul, D.R. and L.M. Robeson, *Polymer nanotechnology: Nanocomposites*. Polymer, 2008. **49**(15): p. 3187-3204.
36. Vaia, R.A., H. Ishii, and E.P. Giannelis, *Synthesis and Properties of Two-dimensional Nanostructures by Direct Intercalation of Polymer Melts in Layered Silicates*. Chemistry of Materials, 1993. **5**: p. p.1694-1696.
37. Zweifel, H., R.D. Maier, and M. Schiller, *Plastics Additives Handbook*.
38. López León, A., *Estudio del efecto de nanopartículas órgano-modificadas sobre el comportamiento a la degradación térmica y por radiación UV de películas plásticas a base de mezclas de poliolefinas*, in *Procesos de transformación de plásticos*. 2009, Tesis. Centro de investigación en Química aplicada: Saltillo, Coahuila, México.
39. Valera-Zaragoza, M., E. Ramirez-Vargas, and F.J. Medellín-Rodríguez, *Preparation and Morphological Evolution of Heterophasic PP-EP/EVA/Organoclay*

- Nanocomposites: Effect of the Nanoclay Organic Modifier*. Journal of Applied Polymer Science, 2008. **Vol. 108**: p. p.1986–1994.
40. Valera-Zaragoza, M., et al., *Thermal stability and flammability properties of heterophasic PPEP/EVA/Organoclay nanocomposites*. 2006, . Polymer Degradation and Stability, 2006. **Vol.91**(6): p. p. 1319-1325.
41. Medellin-Rodriguez, et al., *The Effect of Nanoclay on the Nucleation, Crystallization, and Melting Mechanisms of Isotactic Polypropylene*. J. InterScience, 2007. **Vol. 47**(11): p. p.1889-1897.
42. Sánchez-Valdes, S., et al., *Effect of Ionomeric Compatibilizer on Clay Dispersion in Polyethylene/Clay Nanocomposites*. Macromolecular Materials and Engineering, 2006. **Vol. 291**(Issue 2): p. p. 128–136.
43. López-Quintanilla, M.L., et al., *Effect of Some Compatibilizing Agents on Clay Dispersion of Polypropylene-Clay Nanocomposites*. . Journal of Applied Polymer Science, 2006. **Vol. 100**: p. 4748–4756.
44. Mothé, C.G., et al., *Estudio de las propiedades mecánicas y de envejecimiento a la intemperie de polietilenos cargados con polisacáridos*. . Rev. Iberoam. Polim., 2008. **9**(2): p. 136-143.
45. Pielichowski, K. and J. Njuguna, *Thermal Degradation of Polymeric Materials*. Rapra Technology, 2005: p. pag 247.
46. Wallace Billmeyer, F., *Ciencia de los Polímeros*. 2004. Editorial REVERTÉ
47. *Informe sobre biodegradabilidad teorica de envases plásticos. Análisis de bioplásticos*. 2008.Cátedra Ecoembes de Medio ambiente.
48. Botelho, G., et al., *Enhancement of the thermooxidative degradability of polystyrene by chemical modification*. Polymer Degradation and Stability, 2004. **Vol. 86**(Issue 3): p. 493–497.
49. Gross, R.A. and B. Kalra, *Biodegradable Polymers for the Environment*. . Science, 2002. **Vol. 297**(5582).

50. Hernández Belmares, P.J., *Estudio comparativo de diferentes sales metálicas comerciales en su capacidad degradante sobre el Polietileno.*, Caso de Estudio.in *Procesos de Transformación de Plásticos*. 2011, Centro de Investigación en Química Aplicada: Saltillo, Coahuila.
51. Roy P.K., Surekha P., and Rajagopal C., *Efect of benzil and cobalt stearate on the aging of low-density polyethylene films*. *Polymer Degradation and Stability*, 2005. **Vol. 90**(3): p. 577–585.
52. Khabbaz F. and Albertsson A.C., *Rapid test methods for analyzing degradable polyolefins with a pro-oxidant system*. . *Journal of Applied Polymer Science*, 2001. **Vol. 79**(12): p. 2309–2316
53. Guillet, J., *Polymers and ecological problems*. New York. Plenum Press, 1973.
54. Scott, G. and D.M. Wiles, *Programmed-life plastics from polyolefins: a new look at sustainability*. *Biomacromolecules*, 2001. **Vol. 2**: p. p. 615-22.
55. Roy, P.K., P. Surekha, and C. Rajagopal, *Comparative effects of cobalt carboxylates on the thermo-oxidative degradation of LDPE films*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007. **Vol. 103**(6): p. p.3758–3765.
56. Roy, P.K., P. Surekha, and R. R., *Investigating the role of metal oxidation state on the degradation behaviour of LDPE*. *Polymer Degradation and Stability*, 2009. **Vol. 94**(7): p. p. 1033-1039
57. Fontanella, S. and S. Bonhomme, *Comparison of the biodegradability of various polyethylene films containing pro-oxidant additives*. . *Polymer Degradation and Stability*, 2010. **Vol. 95**(6): p. p.1011–1021.
58. Jakubowicz, I., N. Yarahmadi, and H. Petersen, *Evaluation of the rate of abiotic degradation of biodegradable polyethylene in various environments*. *Polymer Degradation and Stability*, 2006. **Vol. 91**(7): p. 1556-1562.
59. Roy, P.K., C. Surekha, and C. Rajagopala, *Accelerated aging of LDPE films containing cobalt complexes as prooxidants*. *Polymer Degradation and Stability*, 2006. **Vol. 91**(8): p. p. 791-1799

60. Hsu, Y.-C., et al., *A fundamental study on photo-oxidative degradation of linear low density polyethylene films at embrittlement*. Polymer 2012. **53**: p. 2385-2393.
61. Roy, P.K., et al., *Degradation Behavior of Linear Low-Density Polyethylene Films Containing Prooxidants Under Accelerated Test Conditions*. Journal of Applied Polymer Science, 2008. **Vol. 108**: p. 2726–2733.
62. Suresh, B., et al., *Influence of thermal oxidation on surface and thermo-mechanical properties of polyethylene*. Journal of Polymer Research, 2011. **18**(6): p. 2175–2184.
63. ASTM-D1238, *Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer*¹.
64. Angulo Sánchez, J.L., *Caracterización Físicoquímica de Polímeros*, ed. S.A.d.C.V.G.N.E. Editorial Limusa. 1994. 107 pág.
65. Martínez Palau, M., *Síntesis, estructura y aplicaciones de Poliésteres secuenciales derivados de Ácidos glicólico y w-hidroxiácidos*, in *Departamento de Ingeniería Química*. 2008, Universitat Politècnica de Catalunya: Barcelona.
66. Martínez Hernández, N.B. and M. Vázquez Escobar, *Obtención y caracterización de un material polimérico a partir de la mezcla de polietileno de baja densidad (PEBD) y almidón de maíz modificado*, 2009, Tesis. Universidad Veracruzana: Coatzacoalcos, Veracruz, Mexico. p. 103 pag.
67. ASTM-D3985-05, *Standard Test Method for Oxygen Gas Transmission Rate Through Plastic Film and Sheeting Using a Coulometric Sensor*. 2010.
68. ASTM-E398-03, *Standard Test Method for Water Vapor Transmission Rate of Sheet Materials Using Dynamic Relative Humidity Measurement*. 2009.
69. Corporation, Q.-L., *Cámaras de ensayo de interperismo acelerado*. 2008. Reporte. p. 12 pag.
70. Orozco Espinoza, D., *Diseño y construcción de una cámara de envejecimiento acelerado por temperatura para polímeros*. 2007, Tesis. Escuela Superior de

- Ingeniería Química e Industrias Extractivas. Instituto Politécnico Nacional.p. 120 pag.
71. Biotech, A.-X., *Influence of Addiflex(R) HE 01010 FF NO on the photo-oxidation and thermo-oxidation of LDPE films*. 2004, Reporte.
 72. Cabot Corporation, M.A.-U.S.A., *Degradación UV y Métodos de test relacionados*, C.c.w. matters, Editor. 2002. p. 12 pag.
 73. Grossman, D.M., *Q-UV panel, A Comparison of Two Effective Approaches to Accelerated Weathering Testing*. 2006. Reporte
 74. Ampacet, *Stabilizing Polyolefins Against the Influences of Weathering*. Technical Service Report.2010
 75. Gulmine, J.V., et al., *Degradation profile of polyethylene after artificial accelerated weathering*. Polymer Degradation and Stability 2003. **vol. 79**(3): p. 385-397.
 76. ASTM-D882, *Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting¹*. 2009.
 77. ASTM-D1004, *Standard Test Method for Tear Resistance (Graves Tear) of Plastic Film and Sheeting*.
 78. Prasad, A., *A quantitative analysis of low density polyethylene and linear low density polyethylene blends by differential scanning calorimetry and fourier transform infrared spectroscopy methods*. Polymer Engineering & Science, 1998. **38**(10): p. 1716-1728.
 79. Ou, C.-F. and M.-C. Hsu, *Preparation and characterization of cyclo olefin copolymer (COC)/silica nanoparticle composites by solution blending*. J Polym Res, 2007. **14**: p. 373–378.
 80. Shin, J.Y., et al., *Chemical Structure And Physical Properties Of Cyclic Olefin Copolymers (IUPAC Technical Report)*. Pure And Applied Chemistry, © 2005 IUPAC. **Vol. 77**(No. 5): p. pp. 801–814.

81. Sinha Ray, S. and M. Okamoto, *Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing*. Progress in Polymer Science, 2003. **28**(11): p. 1539-1641.
82. Khalili, S., M. Masoomi, and R. Bagheri, *The effect of organo-modified montmorillonite on mechanical and barrier properties of linear low-density polyethylene/low-density polyethylene blend films*. Journal of Plastic Film and Sheeting 2013. **Vol. 29**(1): p. 39-55.
83. Hotta, S. and D.R. Paul, *Nanocomposites formed from linear low density polyethylene and organoclays*. Polymer, 2004. **45**(22): p. 7639-7654.
84. Stoeffler, K., P.G. Lafleur, and J. Denault, *The Effect of Clay Dispersion on the Properties of LLDPE/LLDPE-g-MAH/Montmorillonite Nanocomposites*. Polymer Engineering And Science, 2008. **48**: p. 2459–2473.
85. Lara Álvarez, L., *Estudio del efecto del EVA modificado con Anhídrido Itacónico sobre el grado de dispersión de nanoarcillas purificadas, y su influencia en la degradación UV de películas a base de PE/EVA-g-IA/EVA*. 2011, Tesis Maestria. Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA): Saltillo, Coahuila.
86. Pablos, J.L., et al., *Biodegradación de filmes agrícolas basados en polietileno y aditivos pro-oxidantes*. Revista de Plásticos Modernos, 2009. **Vol. 98**(Número 639): p. 198-203.