

Paty S.

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA



**MÉTODOS Y TÉCNICAS DE ANÁLISIS PARA LA
CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES ELASTOMÉRICOS
TERMOPLÁSTICOS NANOESTRUCTURADOS A BASE DE
POLIOLEFINAS/NANOARCILLAS**

CASO DE ESTUDIO

PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE:

ESPECIALIZACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

OPCIÓN: ANÁLISIS Y EVALUACIÓN DE POLÍMEROS

PRESENTA:

JESÚS ARNOLDO LIMÓN ELIZALDE



SALTILLO, COAHUILA

26 OCT 2007

AGOSTO 2007

RECIBIDO

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA



**“MÉTODOS Y TÉCNICAS DE ANÁLISIS PARA LA
CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES ELASTOMÉRICOS
TERMOPLÁSTICOS NANOESTRUCTURADOS A BASE DE
POLIOLEFINAS/NANOARCILLAS”**

CASO DE ESTUDIO

PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE:

ESPECIALIZACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

OPCIÓN: ANÁLISIS Y EVALUACIÓN DE POLÍMEROS

PRESENTA:

JESÚS ARNOLDO LIMÓN ELIZALDE



ASESOR:

DR. EDUARDO RAMÍREZ VARGAS

SALTILLO, COAHUILA

AGOSTO 2007

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA



**“MÉTODOS Y TÉCNICAS DE ANÁLISIS PARA LA
CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES ELASTOMÉRICOS
TERMOPLÁSTICOS NANOESTRUCTURADOS A BASE DE
POLIOLEFINAS/NANOARCILLAS”**

CASO DE ESTUDIO

PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE:

ESPECIALIZACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

OPCIÓN: ANÁLISIS Y EVALUACIÓN DE POLÍMEROS

PRESENTA:

JESÚS ARNOLDO LIMÓN ELIZALDE

EVALUADORES:


**M.C. MARÍA. LUISA LÓPEZ
QUINTANILLA**


**DR. GUILLERMO MARTÍNEZ
COLUNGA**

SALTILLO, COAHUILA

AGOSTO 2007

ÍNDICE

Sección	Página
Capítulo 1. INTRODUCCIÓN.....	1
Capítulo 2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 Nanotecnología.....	3
2.2 Nanocompuestos.....	3
2.3 Modificación de las Arcillas.....	4
2.4 Estructura de los nanocompuestos.....	5
2.5 Antecedentes.....	7
2.5.1 Polipropileno.....	7
2.5.2 Copolímeros de PP.....	7
2.5.3 Polietileno.....	8
2.5.4 EVA.....	9
2.6 Técnicas de Caracterización.....	10
2.6.1 Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR).....	10
2.6.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	10
2.6.3 Análisis Termogravimétrico (TGA).....	12
2.6.4 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).....	13
2.6.5 Microscopia Electrónica de Trasmisión (TEM).....	15
2.6.6 Difracción de Rayos X (WAXD).....	16
2.6.7 Dispersión de Rayos X (SAXS).....	17
2.7 Caracterización en Sistemas de Poliolefinas-Órganoarcillas.....	17
2.7.1 Caracterización de Nanocompuestos EVA/Nanoarcillas.....	17
2.7.2 Análisis Térmico.....	17
2.7.3 Análisis Morfológico.....	22
2.7.4 Propiedades Mecánicas.....	30
2.7.5 Propiedades Reológicas.....	34
2.7.6 Propiedades Dinámico-Mecánicas.....	39
2.7.7 Propiedad de Permeabilidad.....	40
2.8 Caracterización de Nanocompuestos PE-Nanoarcillas.....	41

2.8.1 Propiedades Morfológicas.....	41
2.8.2 Propiedades Térmicas.....	42
2.8.3 Caracterización Química.....	44
2.8.4 Propiedades Reológicas.....	52
2.8.5 Análisis SEM.....	54
2.8.6 Análisis TEM.....	55
2.8.7 Microscopia Óptica de Luz Polarizada.....	59
2.8.8 Dispersión de Rayos X (SAXS).....	61
2.8.9 Propiedades de Barrera.....	62
2.9 Caracterización de Nanocompuestos PP-Nanoarcillas.....	64
2.9.1 Caracterización Estructural.....	64
2.9.2 Caracterización Morfológica.....	65
2.9.3 Comportamiento Térmico.....	66
Capítulo 3. ESTADO ACTUAL DEL CONOCIMIENTO.....	70
Capítulo 4. AREAS DE OPORTUNIDAD.....	72
Capítulo 5. CONCLUSIONES.....	73
Capítulo 6. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	75

**MÉTODOS Y TÉCNICAS DE ANÁLISIS PARA LA CARACTERIZACIÓN DE
MATERIALES ELASTOMÉRICOS TERMOPLÁSTICOS NANOESTRUCTURADOS
A BASE DE POLIOLEFINAS/NANOARCILLAS**

I.-INTRODUCCIÓN

Los nanocompuestos tipo polímero-silicatos laminares son de considerable interés debido al elevado reforzamiento que ofrecen a muy bajas concentraciones de arcilla, en comparación con rellenos convencionales como por ejemplo la fibra de vidrio, talco, etc.

Estos aditivos mejoran también las propiedades térmicas, fisicoquímicas, de flama y de barrera a gases. El incremento de estas propiedades resulta de la exfoliación y dispersión de las nanoplacas de la arcilla en la matriz polimérica, originada por la apertura de las nanoplacas como consecuencia de la intercalación del polímero. Sin embargo, el confinamiento de las cadenas macromoleculares en las galerías de la arcilla depende de una combinación de factores involucrados durante el proceso en fundido como son: las características físicas y químicas del modificante orgánico ligado a la arcilla, la polaridad del polímero y las condiciones de procesamiento.

Debido a las características de polaridad y ausencia de grupos funcionales en las poliolefinas, para obtener nanocompuestos a base de polietilenos (PE) y polipropilenos (PP) se ha requerido el uso de agentes compatibilizantes¹⁻¹² o la modificación química del polímero¹³⁻¹⁴, ya que su carácter no polar impide las interacciones del polímero con la arcilla. No obstante, con el poli(etileno-co-acetato de vinilo) (EVA) es posible obtener estructuras intercaladas¹⁵⁻¹⁹ o exfoliadas²⁰⁻²³ sin el requerimiento de agente compatibilizante debido a la polaridad de los grupos acetato presentes.

De lo anterior, se puede ver la importancia que toman los métodos y técnicas de estudio de estos sistemas compuestos con dimensiones nanométricas, sobre todo si consideramos el hecho de que la mejora en la propiedades del compuesto puede ser de diversa índole (estabilidad térmica, permeabilidad a gases, características antinflama, propiedades reológicas, físicas, fisico-mecánicas, etc.) dependiendo del tipo de polímero o mezcla de polímeros, tipo de compatibilizante, tipo y concentración del modificante orgánico presente en la nanoarcilla,

además del efecto que tienen sobre las propiedades finales, las condiciones de procesamiento de estos nanomateriales.

Por este motivo se llevó a cabo un estudio de técnicas fisicoquímicas, morfológicas y de evaluación mecánica y reológica que han sido reportadas para la caracterización de compuestos nanoestructurados, específicamente para sistemas basados en Polipropilenos, Poliétilenos, Copolímeros de Etileno Acetato de Vinilo (EVA) y Arcillas órgano modificadas. Esto con el propósito de familiarizarse con las mismas y determinar la relevancia de cada una de las técnicas, de acuerdo a los diversos estudios en la literatura, y como parte adicional del estudio, buscar posibles correlaciones entre las características de estructura, morfología y las propiedades fisicomecánicas y reológicas de estos sistemas nanoestructurados.

Como alcance del trabajo se planteó la realización de una revisión bibliográfica actualizada de los métodos y técnicas de caracterización fisicoquímica y evaluación físico-mecánica de sistemas nanoestructurados, específicamente a base de poliolefinas-nanoarcillas. Así también, un análisis comparativo de los mismos con el propósito de encontrar posibles correlaciones entre los estudios fisicoquímicos y morfológicos con las propiedades de desempeño de estos materiales.

II.-REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1 Nanotecnología

La nanotecnología se ocupa de la caracterización, fabricación y manipulación de estructuras biológicas y no biológicas menores a los 100 nm. Se ha demostrado que las estructuras en esta escala tienen propiedades funcionales únicas. En consecuencia, el interés y las actividades en esta área de investigación se han incrementado notablemente en los últimos años. De acuerdo a la Iniciativa Nacional sobre Nanotecnología (2006), *"la nanotecnología implica la comprensión y el control de las propiedades de la materia en dimensiones que oscilan entre 1 y 100 nanómetros, en estas condiciones suceden fenómenos originales que hacen posibles nuevas aplicaciones. La nanotecnología engloba la ciencia, la ingeniería y la tecnología en nanoescala, e incluye la representación gráfica, medición, modelación y manipulación de la materia en estas dimensiones"*.

Los beneficios potenciales de la nanotecnología han sido reconocidos por muchas industrias, tales como la microelectrónica, la aeroespacial y la farmacéutica, de hecho ya están siendo fabricados productos comerciales. Los desarrollos de estas industrias son guiados por principios básicos y por investigaciones aplicadas de física, química, biología, ingeniería y ciencia de materiales. La nanotecnología permite a los científicos medir, controlar y manipular la materia a nivel de nanoescala para cambiar aquellas propiedades y funciones de una manera beneficiosa²⁴.

2.2 Nanocompuestos

A fines de la década de los 80', investigadores de la industria automotriz encontraron que el agregado de 5% en peso de arcillas nanodimensionadas incrementaba significativamente las propiedades mecánicas y térmicas del nylon²⁵. En años recientes, el estudio de los nanocompuestos de polímero-arcilla ha atraído mucho interés, porque exhiben a menudo excelentes propiedades mecánicas, térmicas y de barrera a gases. La dispersión de la organoarcilla en las poliolefinas fue encontrada para ser un paso dominante en la preparación de nanocompuestos, debido a la naturaleza no polar del polímero²⁶. La adición de una cantidad pequeña de la arcilla, típicamente menos de 8 % en peso, a la matriz del polímero promueve

inusualmente las características materiales, tales como las características mecánicas, térmicas y de hinchamiento, así como también aumenta la retardancia a la flama de estos híbridos²⁷.

El tipo de nanocompuesto polímero-arcilla más ampliamente estudiado la montmorillonita (MMT) es una clase de material híbrido constituido de una matriz polimérica orgánica y relleno de arcilla organofílica²⁸. Esta MMT es una arcilla hidratada en capas de aluminio y silicato consistentes en dos vainas de sílica tetraédrica fusionadas a una vaina octaédrica de hidróxido de aluminio, y tiene varias ventajas.

Su elevada área superficial, su gran relación altura/longitud (50/1000), y su espesor de plaqueta de 10°A la hacen útil para propósitos de fortificación²⁹. Sin embargo, no es fácilmente dispersable en forma homogénea en una fase polimérica orgánica debido a la naturaleza hidrofílica de la superficie de la MMT²⁸. Para ser compatible con el polímero orgánico, la MMT se tiene que recubrir de partículas de un agente que pueda unir la arcilla con el polímero. (Figura 1)

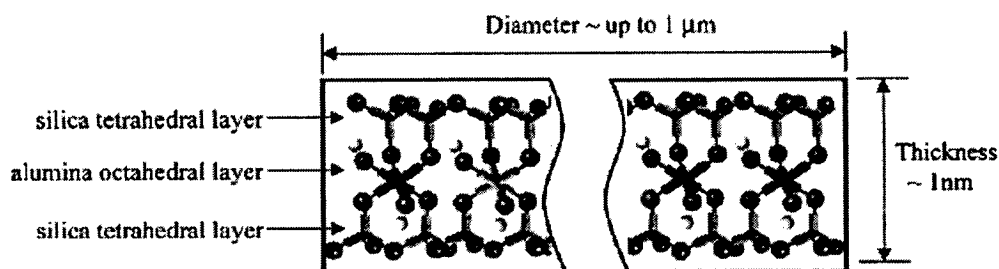


Figura 1.- Vista de un corte lateral de una arcilla de Montmorillonita. Modificada a partir de una original.

2.3 Modificación de las nanoarcillas

Para incrementar las propiedades térmicas y mecánicas, estabilidad ante la humedad, y resistencia al fuego y al clima, puede ser incluido un pequeño porcentaje (en peso) de arcilla en la matriz polimérica. Los nanocompuestos de polímero con capas de silicato, conocidos desde los años 90, son materiales bifásicos con las características mejoradas inesperadas normalmente no disponibles con los compuestos convencionales o polímeros puros debido a

esto, el desarrollo de estos nanocompuestos realmente ha dado vuelta a la investigación de materiales avanzados a una nueva dirección con un interés especial ²⁷.

Recientemente, para obtener una dispersión homogénea del silicato en la matriz del polímero, investigadores han preparado compuestos usando los PP injertados con anhídrido maléico y organoarcillas.

Sin embargo, las condiciones térmicas y mecánicas usadas en la preparación de los compuestos influenciaron fuertemente sus características finales²⁶. Estas investigaciones han conducido a un punto interesante, las capas de ese silicato se pueden dispersar en una amplia gama de polímeros en un nivel nanométrico para alcanzar compuestos poliméricos altamente reforzados. El grado de la mejora se relaciona directamente con la dispersión de las capas de la arcilla en la matriz polimérica²⁷

Las arcillas naturales y los silicatos sintéticos acodados se están utilizando en el desarrollo de los nanocompuestos de polímero/silicato y de los materiales híbridos³⁰. Los minerales de la arcilla usados para la síntesis de los nanocompuestos son órgano-modificados.

Un número muy limitado de arcillas sin modificar se ha utilizado para desarrollar los nanocompuestos³¹ porque los polímeros son hidrofílicos y no polares³² La órgano modificación de la arcilla podría cambiar suficientemente la naturaleza hidrofílica a hidrofóbica para crear un ambiente apropiado para la interacción con el polímero y ampliar además la galería de uso³³

2.4 Estructura de los Nanocompuestos

Dependiendo de la naturaleza de los componentes usados (capas de silicatos, catión orgánico y matriz del polímero) y del método de preparación, tres tipos principales de compuestos pueden ser obtenidos cuando una arcilla acodada se asocia a un polímero.

Cuando el polímero no se puede intercalar entre las capas de silicatos, se obtiene un compuesto de fase separada, cuyas características permanecen en la misma gama que los microcompuestos tradicionales. Más allá de esta familia clásica de compuestos, dos tipos de nanocompuestos pueden ser recuperados.

Los híbridos por *intercalación* y *exfoliación* son ideales para compuestos en nanoescala (figura 2).

La *intercalación* es el estado en el cual las cadenas poliméricas extendidas están presentes entre las capas de arcilla, resultando en una estructura multicapa con alternancia polímero/capa inorgánica a una distancia de unos pocos nanómetros.

La *exfoliación* es un estado en el cual las capas de silicato están completamente separadas y dispersadas en una matriz polimérica continua. La estructura y propiedades de los nanocompuestos resultantes pueden ser alteradas a través del control de las sutiles interacciones polímero-arcilla³⁴.

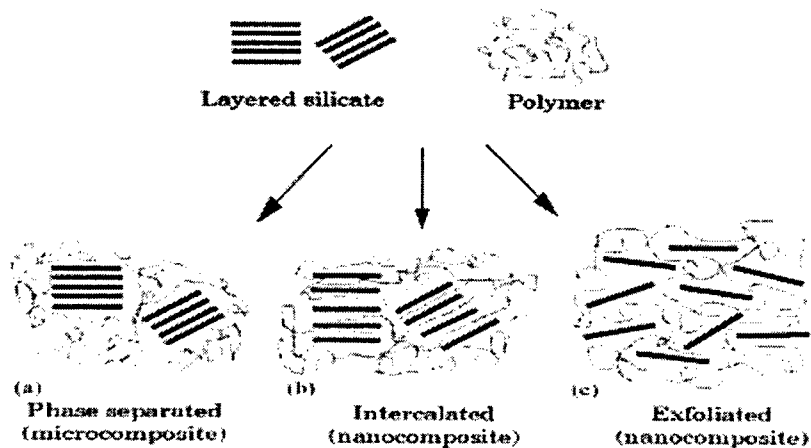


Figura 2.- Esquema de diversos tipos de compuestos presentando la interacción de capas de silicatos y de polímeros: (a) fases separadas; (b) nanocompuesto intercalado y (c) nanocompuesto exfoliado³².

2.5 ANTECEDENTES

2.5.1 Polipropileno

El polipropileno (PP) es posiblemente una de las poliolefinas más utilizadas, no solamente debido a su equilibrio en propiedades físicas y mecánicas, sino también debido a su capacidad de reciclaje y bajo costo. Sin embargo, los PP son frágiles y tienen pobres propiedades a bajas temperaturas.

En años recientes, la adición de nanopartículas de relleno tales como arcillas órgano-modificadas ha demostrado ser una estrategia eficaz para mejorar la rigidez en los polipropilenos. Las capas modificadas de la arcilla tienen grupos polares en sus superficies y son incompatibles con los polímeros no polares tales como PP. Por esta razón, la mayoría de los estudios en nanocompuestos de poliolefina-arcilla utilizan un oligómero compatibilizante como es el anhídrido maléico para modificar la poliolefina.³⁵ Los PP tienen un gran potencial en muchas industrias incluyendo la automotriz, su impacto en el mercado está mejorando³⁶.

2.5.2 Copolímeros de PP

Las mezclas PP/PA-6 fueron investigadas intensamente en el área académica y en la investigación industrial, especialmente a principios de los años 90s. La combinación de las características mecánicas y de la resistencia química de PA-6 y los PP por mezclado mecánico se ha intentado antes en mezclas reactivas y no reactivas de estos dos polímeros. Uno de los problemas dominantes en el equilibrio de las propiedades de tales sistemas es la necesidad de usar un compatibilizante para alcanzar una resistencia al impacto razonable con un aumento en la fase de adhesión entre las fases de la mezcla.

Generalmente se aplican compatibilizantes, sin embargo, el nivel del módulo es limitado. La combinación de tales sistemas sobre todo con rellenos minerales ha tenido éxito limitado hasta ahora; solamente las fibras de vidrio parecen ser interesantes³⁷.

Tjong utilizó un nanocompuesto de PP-vermiculita como reforzamiento la fase para PA-6 (aunque la morfología actual y el estado de la exfoliación en la composición final no estaban completamente claros en este caso)³⁸.

Chow preparó compuestos de PP, PA-6, PP-g-MAH y una nanoarcilla órganofilica por mezclado en fundido, el estudio demostró dos hechos importantes, la concentración de nanoarcilla era mucho mas alta en la fase de PA-6 y un aumento de modulo por la combinación de estos sistemas³⁹.

Tang experimentó con varias secuencias que mezclaban PP, PA-6, PP-g-MAH, y una nanoarcilla órganofilica a composiciones constantes, encontrando el orden de adición para afectar la estructura final⁴⁰.

2.5.3 Polietileno

Al igual que el Polipropileno, el Polietileno es uno de las poliolefinas mas usadas debido a su bajo costo, bajo peso, resistencia a bajas temperaturas, baja absorción de la humedad, buenas propiedades ópticas, y facilidad de procesamiento y al reciclaje. Sin embargo, al no incluir grupos polares en su cadena principal, es difícil obtener dispersión y exfoliación homogénea de la arcilla a nivel nanométrico en una matriz polimérica del PE. Esto es principalmente porque las capas modificadas de la arcilla tienen grupos polares y es compatible solamente con los polímeros que contienen los grupos funcionales polares. El interés en nanocompuestos de poliolefinas ha emergido debido a su prometedor funcionamiento en el empaquetado y aplicaciones de ingeniería. La mayoría del PE se utiliza para película. Estos usos incluyen el acondicionamiento de los alimentos, películas encogibles, películas desplegadas, bolsas para desperdicios, y el empaquetado de mercancía. Estas películas requieren poseer alta claridad, buenas propiedades de barrera, y alta resistencia¹²

Existen varios reportes sobre nanocompuestos de poliolefina-arcilla, pero solamente algunos con PE-arcilla. Debido a su cadena principal no polar, es un desafío para hacer nanocompuestos de PE. Gaylord ha combinado cantidades grandes de la arcilla con el PE en la

presencia del anhídrido maléico (AM) y no tiene ninguna duda que se obtiene un material inmiscible.

Kuchta ha combinado el PE con una arcilla orgánico-modificada en un extrusor de doble husillo y demandan la formación de un nanocompuesto. Wang ha demostrado que un nanocompuesto se puede formar usando PE-g-MA cuando la arcilla órgano modificada contiene por lo menos una cadena C-18 pero el material es por lo menos parcialmente inmiscible cuando la cadena de carbonos es más corta⁴⁰.

2.5.4 EVA

Los polímeros del Poli (etileno-co-acetato de vinilo) acetato tienen un impacto comercial grande debido a su amplio espectro de usos prácticos en diversos campos: aislamiento eléctrico, enchaquetamiento y reparación de cables, componente de encapsulamiento e impermeabilización, protección de corrosión, empaquetado de componentes y zapatos.

Debido al alto grado de importancia comercial, recientemente los investigadores se han enfocado en estudiar los compuestos de EVA rellenos de silicatos a nivel nanométrico²⁷.

Varios estudios se han centrado en el efecto del contenido de acetato del vinilo en la dispersión de nanoplaquetas de arcilla, variantes del proceso, la adición de compatibilizadores externos o de la modificación de una arcilla natural⁴¹.

Nanocompuestos de poli [etileno-co-vinil acetato)] (EVA) se ha probado en forma intercalada y/o exfoliada sin compatibilizantes adicionales. La formación de morfologías de intercalación o exfoliadas depende del tipo de silicato, de la cantidad de acetato del vinilo y de las condiciones de proceso⁴².

Mientras que el contenido del VA aumenta, el copolímero presenta menor cristalinidad y diverso comportamiento. Con el costo de producción en mente, los nanocompuestos proveen un panorama extremadamente atractivo porque alcanzan mejoras comparativamente más altas

con solamente un peso fraccionario del relleno con respecto a microcompuestos convencionales⁴³.

2.6 Técnicas de Caracterización

2.6.1 Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR)

Una de las técnicas más ampliamente usadas para la identificación o caracterización de polímeros es FTIR (espectroscopia de infrarrojo).

Por FTIR se obtiene el espectro de absorción de radiación electromagnética en la región infrarroja ($4000-400\text{ cm}^{-1}$) ejercida por un compuesto. Cada señal o banda de absorción que aparece en el espectro corresponde a un número de onda determinado, o en un intervalo para el caso de señales anchas, esta relacionado con el mecanismo a través del cual cada grupo químico del compuesto absorbe la radiación. Con diferente intensidad, se espera que cada material presente un espectro característico de FTIR.

2.6.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Registra la diferencia en el flujo de calor entre la muestra y la referencia en función de la temperatura. Esta técnica mide la cantidad de energía que necesita una muestra para estar equilibrada térmicamente con la referencia, mientras están sujetas a un programa de temperatura controlada. Esta técnica se fundamenta en que se debe mantener el sistema en equilibrio, por lo que, cualquier absorción o eliminación de calor por parte de la muestra deberá ser suministrado en la referencia, y esto es lo que se registra gráficamente. Así, cualquier absorción o eliminación de calor originado por la muestra para llevar a cabo en sus cambios físicos o químicos (T_g , T_m , T_c , T_{ox} , T_{xlnq}), quedará registrado de esta manera.

La característica de la técnica DSC se basa en que, prácticamente todos los materiales sólidos o líquidos, presentan procesos térmicos que involucran cambios en su entalpía o calor específico.

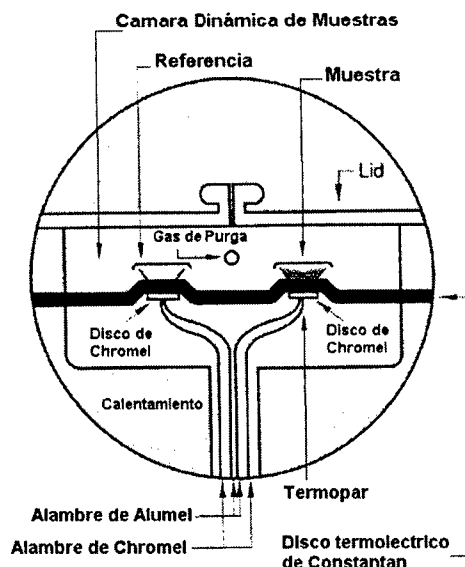
El número, forma y posición de las señales, con respecto a la temperatura, se utilizan para el análisis cualitativo.

El área bajo la curva se utiliza para el análisis cuantitativo o semicuantitativo.

Aplicaciones Importantes del DSC en Polímeros

- a) Diferenciación entre mezclas de polímeros y copolímero (Ej. Copolímeros miscibles y de bloque)
- b) Determinación del Grado de Cristalinidad (área bajo la curva proporcional a la cristalinidad)
- c) Identificación de Polímeros por su Temperatura de Fusión y/o Temperatura de Transición Vítrea (T_f para Polímeros cristalinos, T_g para Polímeros amorfos)
- d) Evaluación de antioxidantes (tiempos de inducción a la oxidación)
- e) Determinación de la capacidad calorífica (C_p)
- f) Obtención de Energías de Activación (E_a)

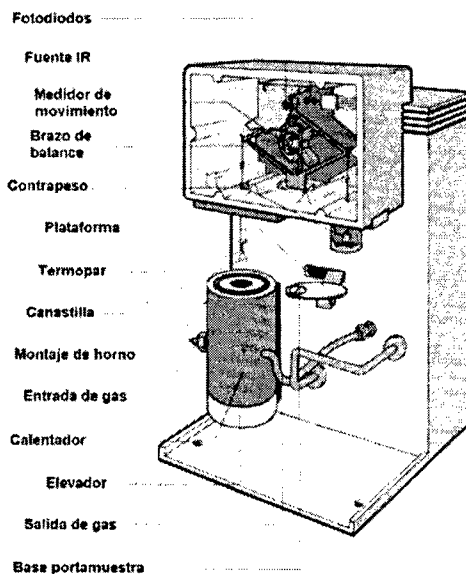
La técnica de análisis térmico DSC es muy útil para identificación de poliolefinas tanto en mezclas como en copolímeros, ya que es posible obtener señales y entalpías de fusión características.



2.6.3 Análisis Termogravimétrico (TGA)

Mide la velocidad de cambio de la masa en función de la temperatura (requiere que la muestra desprenda un producto volátil). Determina temperaturas de volatilización, estabilidad térmica y porcentajes de pérdida en peso, Tmax (Temperatura de la primera derivada, a la cual la velocidad de pérdida en peso es mayor).

Esquema TGA



Es posible también hacer determinaciones a temperatura constante (isotérmica) en función del tiempo.

Utiliza una balanza de alta sensibilidad para detectar pequeñas pérdidas en peso (mg.) con atmósfera de N₂, O₂ ó Aire.

Algunos polímeros presentan temperaturas de pérdida de peso característico y pueden ser utilizados para su identificación (1 ó 2 etapas).

En polímeros formulados las caídas de pérdida de peso puedan relacionarse con los diferentes componentes como: plastificantes o aceites, polímeros, refuerzos (negro de humo), cargas (CaCO₃) y con residuo o material inorgánico (CaO, TiO₂, SiO₂, Al₂O₃, etc).

Temperatura de la derivada (T_{max}) es la temperatura a la cual la velocidad de pérdida en peso es mayor.

Aplicaciones Importantes del TGA en Polímeros

- a) Identificación de Polímeros (estándares)
- b) Determinación de Humedad
- c) Evaluación de Aditivos Antiflama
- d) Cinéticas de Degradación, Energías de Activación
- e) Estabilidad Térmica de Polímeros (Temperatura de Volatilización)
- f) Determinación de Tiempos de Inducción
- g) Cuantificación de Componentes Principales en Materiales Formulados

2.6.4 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).

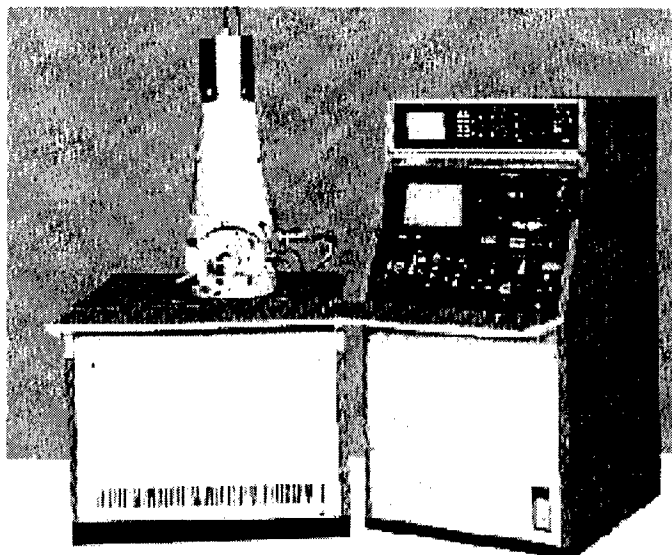
El microscopio electrónico de barrido (SEM) es similar al microscopio electrónico de transmisión. Ambos tienen ciertas características comunes tales como un cañón de electrones donde se genera el haz de electrones, lentes condensadoras y objetivo, sistema de vacío. La diferencia principal entre ellos es la manera en que forman y magnifican la imagen. Esto hace

que la información que se obtenga de cada uno sea distinta. Mientras el TEM permite el estudio de la ultraestructura de muestras delgadas, el SEM posibilita conocer la morfología superficial.

En el microscopio electrónico de barrido, el haz electrónico, atraviesa la columna y llega a la muestra. Un generador de barrido es el responsable de producir el movimiento del haz, de manera que barra la muestra punto a punto. De la interacción entre los electrones incidentes con los átomos que componen la muestra se generan señales, las cuales pueden ser captadas con detectores adecuados para cada una de ellas. El detector capta una señal y las convierte en una señal electrónica que es proyectada en un tubo de rayos catódicos (CRT).

El barrido del haz está sincronizado con el barrido del CRT y produce una relación uno a uno entre puntos de la muestra y puntos en el CRT. Las principales utilidades del SEM son la alta resolución ($\sim 100 \text{ \AA}$), la gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de las muestras.

Un esquema del SEM se muestra en la siguiente imagen.



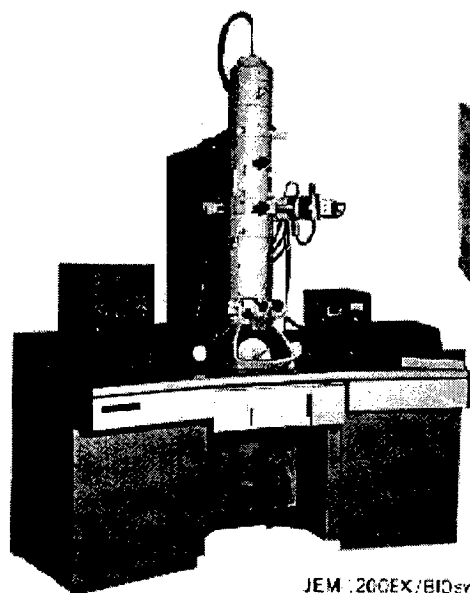
Mediante el SEM se estudian:

1. .Morfología superficial de minerales, catalizadores, etc.
2. .Electrodepósitos
3. .Adherencia fibra-matriz en polímeros.
4. .Cambios morfológicos de materiales sometidos a tratamientos químicos.
5. .Formas de cristalización de minerales.
6. .Control de calidad de catalizadores industriales.
7. .Morfología superficial interna de partículas poliméricas.
8. .Morfología de tejidos u órganos animales y vegetales.

2.6.5 Microscopia Electrónica de Transmisión

Mediante el microscopio electrónico de transmisión podemos estudiar la ultraestructura de un material orgánico o inorgánico. Para esto, existen diferentes formas de operación que posibilitan el estudio de una característica en particular. Entre las aplicaciones del TEM podemos nombrar:

1. Determinación de estructura cristalina en minerales, metales, etc.
2. Estudio de catalizadores.
3. Determinación de impurezas, precipitados, etc.
4. Identificación de bordes de grano e interfaces en metales.
5. Estudio de fases y zonas cristalinas en polímeros.
6. Determinación de tamaño de partícula en catalizadores, minerales, etc.
7. Identificación de planos cristalinos
8. Cambios estructurales de materiales sometidos a diferentes tratamientos térmicos
9. Realización de estudios de histoquímica para identificar compuestos específicos.
10. Estudios de ultraestructura de tejidos vegetales y animales.
11. Reconocimiento de virus.
12. Estudios de citoquímica.



2.6.6 Difracción de Rayos X (WAXD)

La difracción de rayos X (WAXD) es una técnica que permite estudiar la disposición de los átomos o moléculas en el espacio, que en el caso de cristales corresponde a arreglos tridimensionales periódicos. Lo anterior se hace posible gracias a la interacción que se produce entre el material y la radiación electromagnética y a los efectos de interferencias que resultan cuando las estructuras son comparables en tamaño a la longitud de onda de la radiación. Si las estructuras se disponen en un conjunto ordenado, las interferencias son nítidas y la radiación es difractada bajo condiciones experimentales específicas, proporcionando información referente a las estructuras dispersantes.

Los materiales cristalinos producen señales o picos de difracción bien definidos a determinados ángulos, mientras que los materiales amorfos producen señales anchas y de baja intensidad. Entonces los materiales semicristalinos como algunos termoplásticos darán lugar a patrones con señales bien definidas y señales difusas. Esta técnica se utiliza para la caracterización estructural y determinación de la orientación y el arreglo de las cadenas alquílicas.

2.6.7 Dispersión de Rayos X (SAXS)

Esta técnica nos permite estudiar la morfología a nivel laminar de los polímeros semicristalinos. Se basa fundamentalmente en la diferencia de densidad electrónica presente entre las diferentes fases (amorfa y cristalina) lo que permitirá observar la dispersión de los Rayos X siempre y cuando existan en la muestra heterogeneidad de densidad electrónica del tamaño coloidal.

Cualquier proceso de dispersión se caracteriza por una ley de la reciprocidad la cual implica una relación inversa entre el tamaño de partícula y el ángulo de dispersión. Una estructura laminar está formada por fases cristalinas y amorfas, donde la distancia de una región cristalina a la más próxima del mismo tipo, presentando el tamaño de una sola estructura amorfo-cristalino. También otra característica importante es el espesor de la interfase amorfo-cristalino⁴⁴.

2.7 CARACTERIZACIÓN EN SISTEMAS DE POLIOLEFINAS-ORGANOARCILLAS

2.7.1 Caracterización de Nanocompuestos EVA/Nanoarcillas

De acuerdo a lo que se propone en este trabajo se hará una descripción de las diferentes técnicas de caracterización que se utilizan para las diferentes poliolefinas que se desean estudiar. Los resultados de las técnicas de caracterización se presentaran mas adelante para después hacer una relación de las propiedades de los nanocompuestos con los resultados obtenidos en la caracterización. A continuación se desglosarán los resultados de acuerdo a cada técnica para cada una de las poliolefinas.

2.7.2 Análisis Térmico

Esta caracterización implica técnicas como análisis por TGA, DSC y Retardancia a la Flama, las cuales determinan la estabilidad térmica de compuestos puros así como de nanocompuestos, con lo cual se puede observar y comparar las propiedades tanto de uno como de otro.

Análisis TGA para nanocompuestos de EVA/Organoarcillas

La dispersión de las capas de arcilla en la matriz polimérica juega un rol importante en el comportamiento térmico de estos compuestos. La pérdida en peso del EVA se lleva a cabo en dos etapas como se muestra en los termogramas de la figura 3. La estabilidad térmica del EVA-12 incrementa con la introducción de 12Me-MMT. La estabilidad térmica del híbrido EVA-12/arcilla con 2% en peso del 12Me-MMT es mayor. Al incrementar la carga de 12Me-MMT, los híbridos muestran una tendencia a disminuir su temperatura de descomposición inicial. El análisis TGA del EVA-12 y sus híbridos muestran que la pérdida en peso en la primera etapa de descomposición es mínima cuando la carga del relleno es solo del 2% en peso. En la segunda etapa de descomposición la pérdida en pesos disminuye con el aumento de contenido de relleno, debido a la resistencia al calor que ejerce por la arcilla que se encuentra exfoliada y dispersada aleatoria y homogéneamente en la matriz polimérica²⁷.

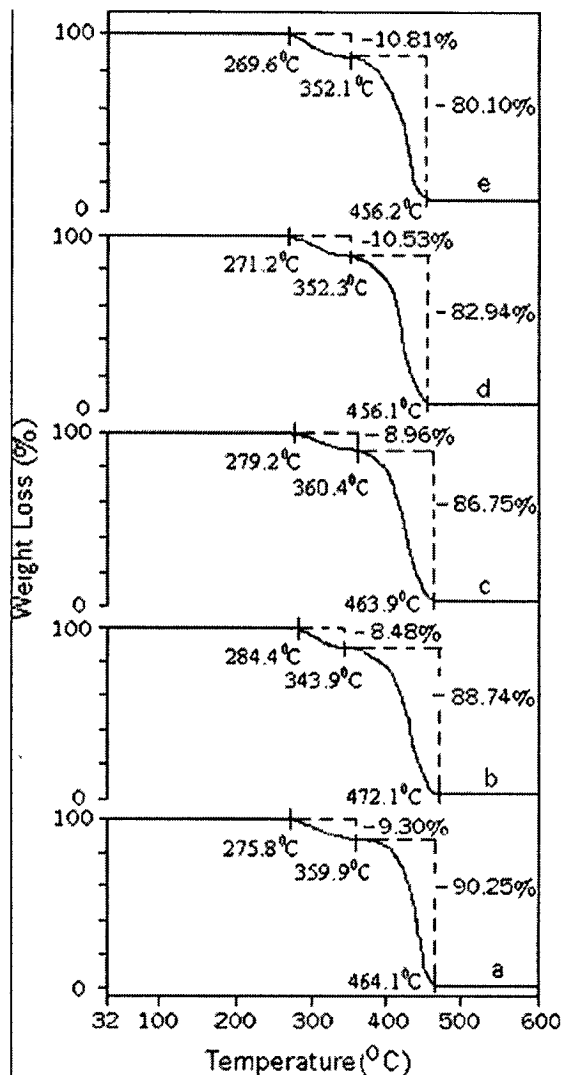
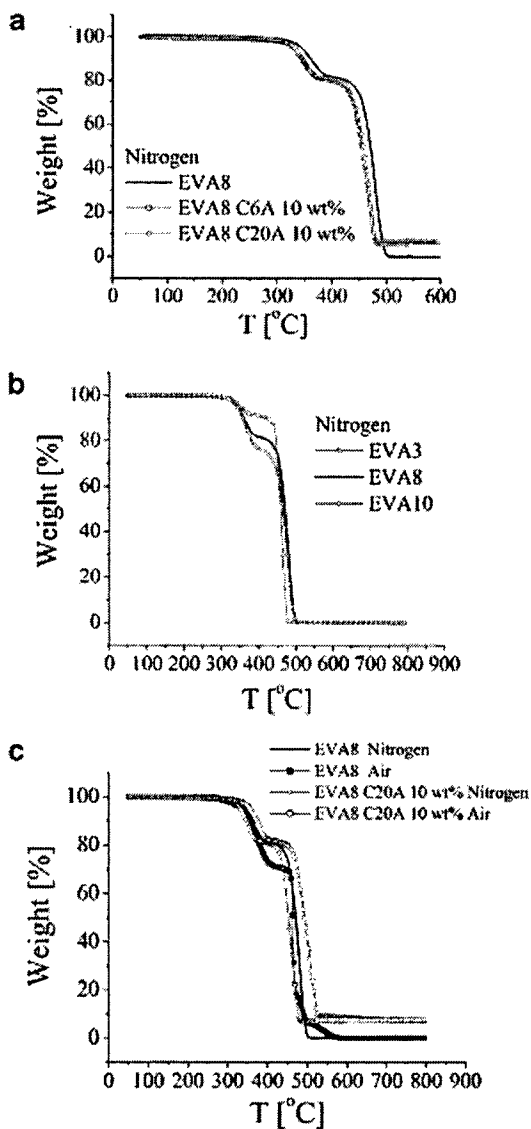


Figura 3. TGA de (a) EVA-12, (b) EVA-12 y 2 % peso 12Me-MMT, (c) EVA-12 y 4% peso 12Me-MMT, (d) EVA-12 y 6% peso 12Me-MMT, y (e) EVA-12 y 8 % peso 12Me-MMT.

La degradación térmica del EVA se lleva a cabo en dos pasos: el primero es una desacetilación con eliminación del ácido acético (T_{max} : 360°C), en el segundo paso la degradación resultante

es de la cadena de polieno tomando lugar una completa volatilización del polímero (T_{\max} : 472°C)⁴².

Para los sistemas EVA-18-B34 y EVA-28-B34 las temperaturas de degradación son de 355 a 389°C y 345 a 396°C. El residuo de masa carbonosa es de cero a aproximadamente 2-3% para todos los sistemas bajo atmósfera de nitrógeno. Cuando el análisis se realiza bajo condiciones oxidativas los resultados muestran claramente una reducción en temperaturas de degradación para todos los materiales⁴⁵.



En nanocompuestos preparados por mezclado en fundido de nanoarcillas Cloisite y EVA, estos materiales exhiben un comportamiento reológico pseudos sólido, y se vuelve mas pronunciado cuando hay un sobre calentamiento, especialmente a temperaturas entre 180-200°C. Para Gelfer⁴⁶ las curvas de TGA de los compuestos de EVA se pueden dividir en dos regiones para su discusión: 1) por debajo de 280°C y 2) por encima de 280°C.

Figura 4. Termogramas TGA de nanocompuestos EVA: (a) el efecto de contenido de surfactante en órgano arcillas en la estabilidad térmica de nanocompuestos de EVA-órgano arcilla en nitrógeno, (b) el efecto de contenido de vinil acetato (VA) en la estabilidad térmica del EVA, (c) el efecto de la atmósfera en la estabilidad del nanocompuesto EVA organoarcilla.

En el EVA8 puro la pérdida de peso debajo de los 250°C es insignificante mientras que la pérdida del peso en compuestos de EVA8-organoarcilla es perceptible pero algo pequeña.

El inicio anterior a la pérdida del peso en nanocompuestos se puede relacionar con la desorción y/o la degradación térmica de las moléculas del surfactante en organoarcillas, que ocurre en 180°C. Esto no es sorprendente ya que la pérdida en peso por debajo de los 280°C es más pronunciada en sistemas conteniendo organoarcillas con alto contenido de surfactante.

La rápida pérdida en peso inicia debajo de los 280°C. Esto se puede ver en la velocidad de pérdida en peso para ambos, EVA (figura 4b) y nanocompuestos que muestran dos máximos distintos. La intensidad del primer máximo se encuentra que incrementa al aumentar el contenido de monómero polar de acetato de vinilo (figura 4b). Esto se concede al primer máximo y puede corresponder a la degradación de las unidades polares de VA y a los segmentos vecinos de CH₂, para el segundo máximo puede ser a la degradación térmica de segmentos largos de polietileno.

Por otro lado, bajo atmósfera de aire el inicio de la degradación en nanocompuestos es desplazada mas de 50°C hacia altas temperaturas, comparado con el EVA puro (figuras 4a, c). La alta estabilidad térmica de nanocompuestos en aire puede ser parcialmente atribuida a la baja permeabilidad al gas por la presencia de partículas de arcilla.

Otro factor que contribuye a la baja flamabilidad de los nanocompuestos es la formación de silicatos ricos en carbón estables térmicamente, inducidos por la presencia de nanopartículas minerales.

Análisis DSC para nanocompuestos de EVA/Organoarcillas

El efecto en las propiedades cristalinas de las matrices polares por la presencia de las capas de silicatos es medido por DSC. Se observa en todos los casos que la T_c de los polímeros se incrementó entre 1 y 3 °K, provocado por el efecto de nucleación en los polímeros de B34 (bentonita 34). Adicionalmente, el grado de cristalinidad decreció indicando que las partículas de arcilla pueden activar diferentes sitios de nucleación en el polímero. Al aplicarle relleno al EVA se observan dos señales de cristalización separadas en los compuestos mostrando una señal de cristalización cerca de 70°C.

Esta nueva señal se puede atribuir a la cristalización de la mezcla de arcilla y copolímero altamente polar extraída desde el copolímero. La localización de estas regiones altamente polares cerca de la superficie de la arcilla puede restringir el crecimiento de polímeros cristalinos, destacando la reducción en la cristalinidad observada.

Análisis DSC para muestras templadas

A partir de la medición de los calores de fusión por DSC (figura 5) la cristalinidad por peso es encontrada a $31 \pm 4\%$ y $33 \pm 4\%$ para la muestra original y templada respectivamente⁴⁷.

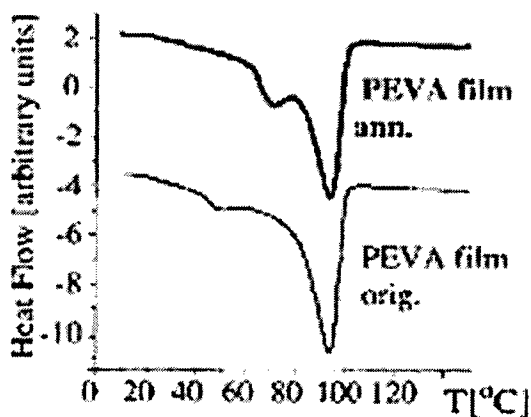


Figura 5. Curvas de DSC de películas de PEVA original y de películas templadas a 60 °C.

Retardante a la flama

La reducción de la señal de velocidad de liberación de calor (PHRR) indica el efecto protector de las capas de silicatos en la combustión de polímeros. Los tiempos de ignición son retardados substancialmente por la presencia de arcilla en compuestos con arcilla, comparados con la matriz polimérica⁴⁵.

Los nanocompuestos de EVA/arcilla también son buenos retardantes a la flama. Los cuales según Duquesne pueden disminuir hasta en un 50% la velocidad de la señal de desprendimiento de calor, en comparación con el EVA puro.

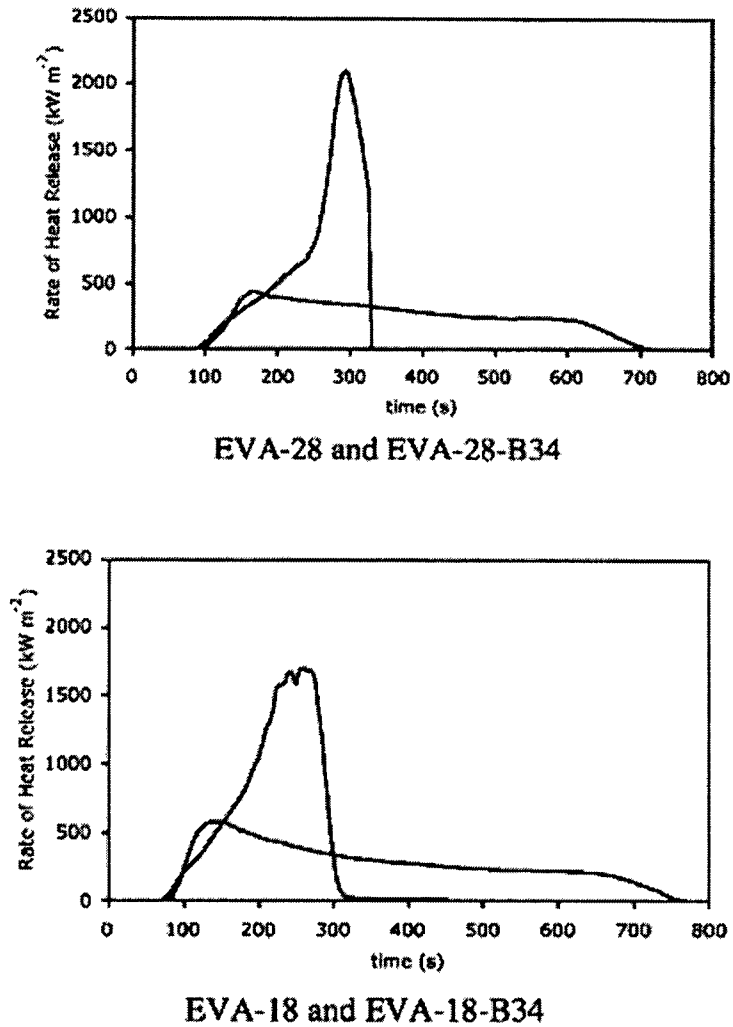


Figura 6. Comparación de las curvas de velocidad de liberación de calor de las matrices y compuestos.

2.7.3 Análisis Morfológico

Por medio de técnicas de caracterización como SEM, TEM, SAXS y WAXD se determina la morfología, fractografía y distribución de las nanoarcillas en sistemas de matriz polimérica/organoarcillas.

Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

Por medio del SEM se observa la formación de fracturas del copolímero EVA con 0 y 2% en peso de organoarcilla. Por que la fuerte interacción de estos compuestos desarrolla zonas de fractura como se observa en las imágenes²⁷

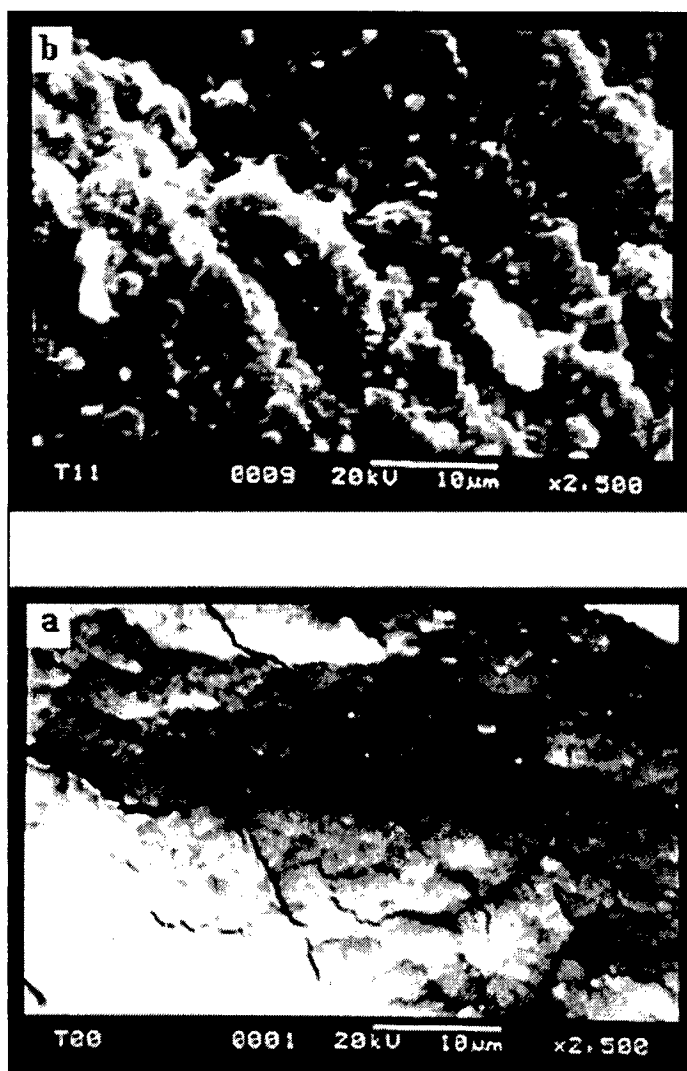


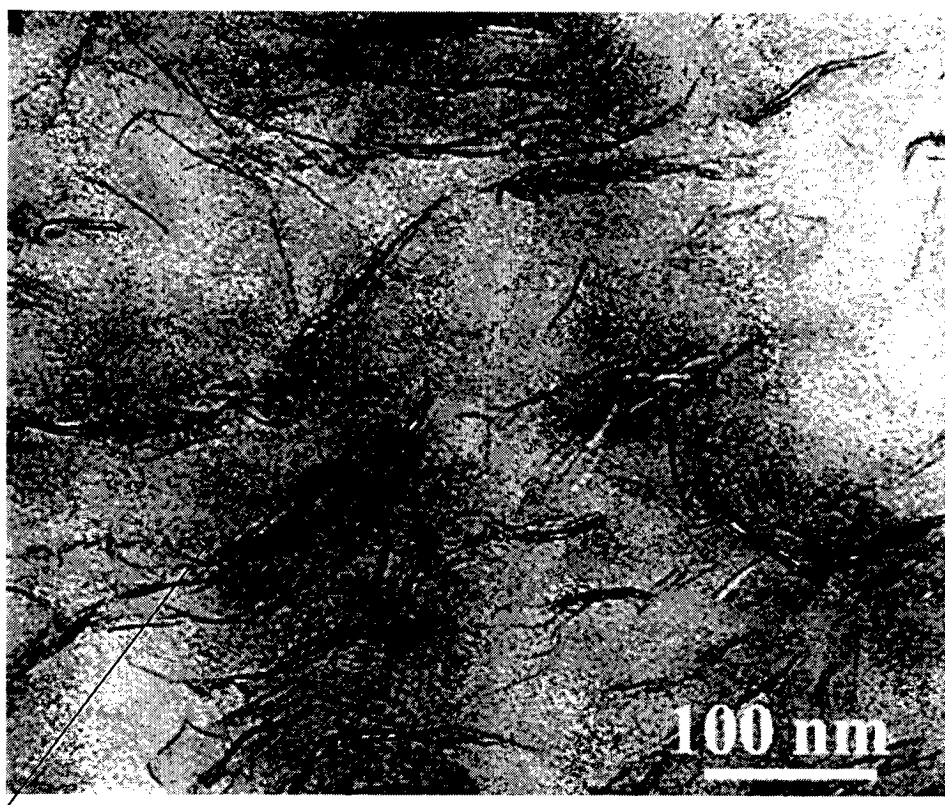
Figura 7. Imágenes de SEM de fractura superficial de (a) EVA-12 y (b) nanocompuesto EVA-12/arcilla conteniendo 2 % en peso de 12Me- MMT.

Análisis TEM

La observación por TEM confirma la morfología de la mezcla intercalada-exfoliada en los sistemas de nanocompuestos seleccionados.

En la figura 8 muestra una imagen típica de TEM en una muestra de nanocompuesto EVA3-C20A, donde la estructura de la arcilla tanto exfoliada como intercalada es observada.

Además también se observan tactoides que no fueron disgregados durante el procesado, sin embargo, en general se aprecia una dispersión homogénea.



Tactoides

Figure 8. Micrografía TEM de una muestra de nanocompuesto EVA3-C20A (10% en peso)

La morfología de las capas de arcilla es observada por TEM en el sistema de EVA-12/12Me-MMT. Las fotografías del TEM de estos compuestos muestran las capas de aluminosilicatos de la MMT son dispersadas aleatoria y homogéneamente a una escala nanométrica en la matriz de EVA-12, respaldando directamente la formación de nanocompuestos²⁷.

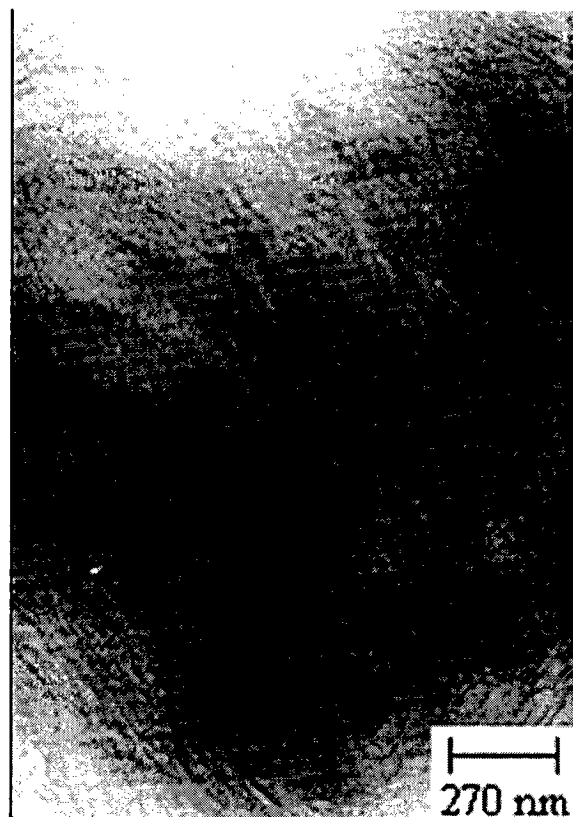


Figure 9. Micrografía TEM de nanocompuestos conteniendo 2 % en peso de 12Me-MMT en una matriz de EVA-12.

Las imágenes TEM del EVA9 muestran la presencia de tactoides de aproximadamente 200 nm de grosor. Estos pueden aumentar su grosor por un aumento en la concentración de arcilla como en el sistema de EVA9-C15A, las plaquetas no pueden ser dispersadas por la baja polaridad en la matriz.

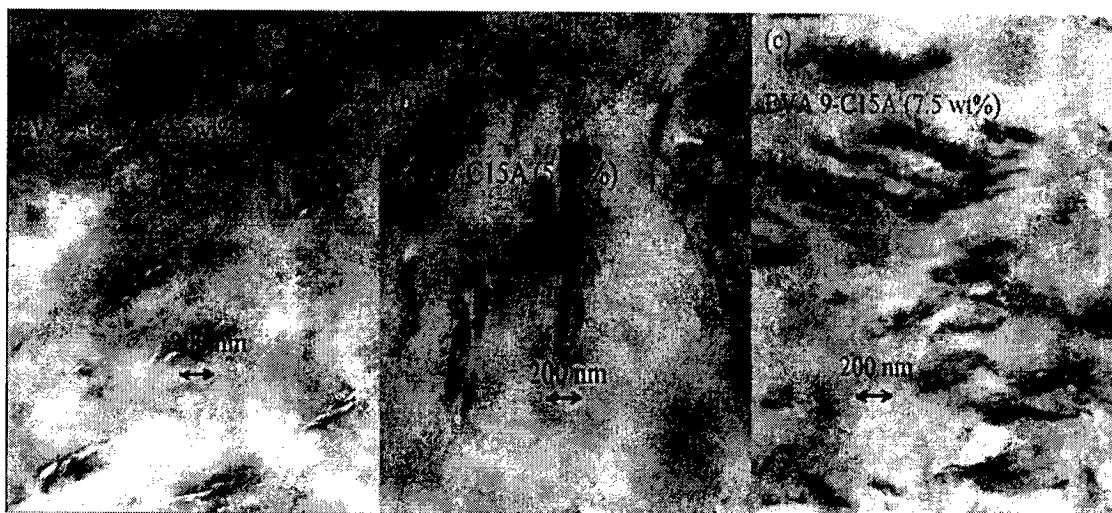


Figura 10. Micrografías TEM de (a) 2.5, (b) 5, y (c) 7.5 % en peso del nanocompuesto EVA9-C15A.

Los nanocompuestos de EVA18 (18% peso EVA) muestran una mezcla de morfologías intercaladas/exfoliadas. La presencia de aglomerados de capas de silicatos a altas concentraciones muestra la presencia de intercalación, donde pocas plaquetas son agrupadas pero poseen orientación al azar cuando están a bajas concentraciones (2.5 y 5%), las plaquetas de arcillas son difractadas individualmente, mientras algunos grados de orden estructural tactoide también son detectados.(fig 11)

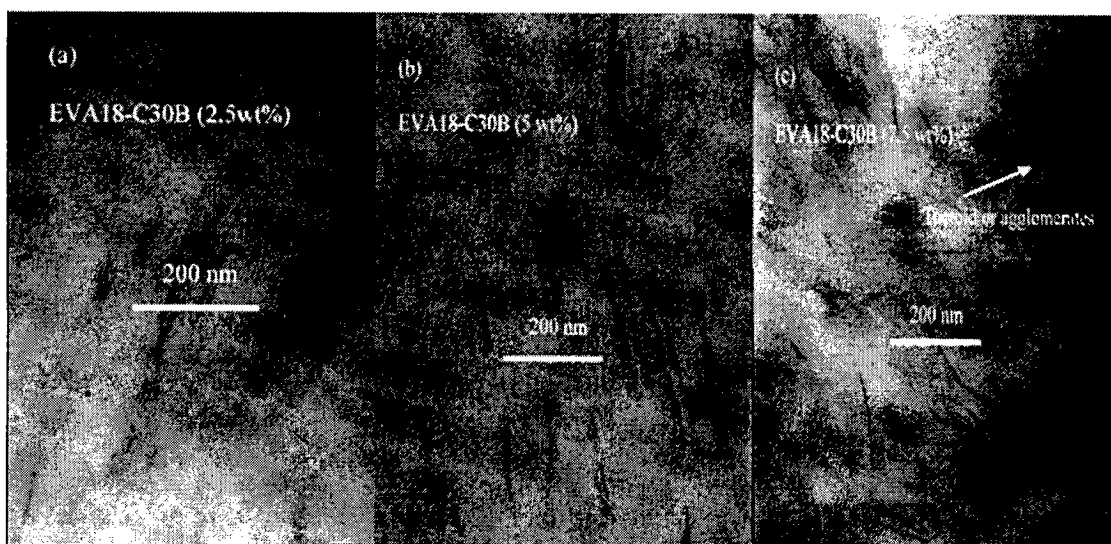


Figura 11. Micrografías TEM de (a) 2.5, (b) 5, y (c) 7.5 % en peso de nanocompuestos EVA18-C30B.

Las imágenes de TEM de los nanocompuestos de EVA28 (figura 12) revelan resultados similares a los obtenidos en el EVA18 esto es por que también exhiben una mezcla morfológica intercalada/exfoliada. El análisis TEM indica que en el proceso de mezclado en fundido existe una muy buena distribución de las capas de silicato para la matriz EVA28⁴³.

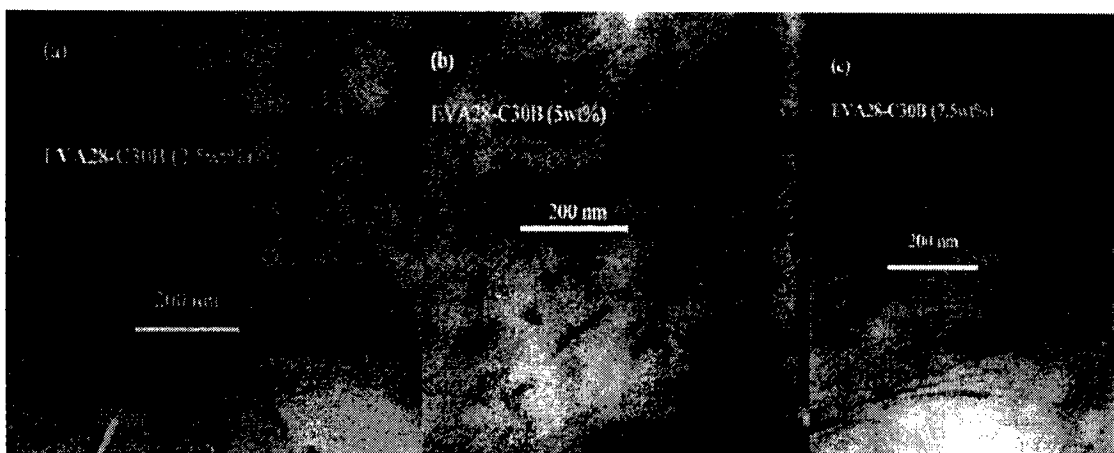


Figura 12. Micrografías TEM de (a) 2.5, (b) 5, y (c) 7.5 % peso de nanocompuesto EVA28-C30B.

Difracción de Rayos –X

La dispersión de las capas de arcilla es observada por difracción de rayos-X en el sistema de EVA-12/12Me-MMT. La Na-MMT y 12Me-MMT muestran una reflexión basal de señales a valores de 2θ (7.4 y 5.6°) respectivamente correspondientes a los espacios que existen entre capas. El incremento de este espacio es debido a la intercalación de los iones de dodecil amonio.

La desaparición de picos en el rango de 2θ (3 - 10°) indican la exfoliación o delaminación de las capas de aluminosilcatos de la MMT para el EVA-12. Por encima del 8% en peso de relleno, el compuesto EVA-12/12Me-MMT muestra señales en el rango de ángulos de $2\theta=5$ - 6° , probablemente por la agregación de las capas de silicato de la arcilla. Estos compuestos EVA-arcilla son preparados por mezclado en solución²⁷.

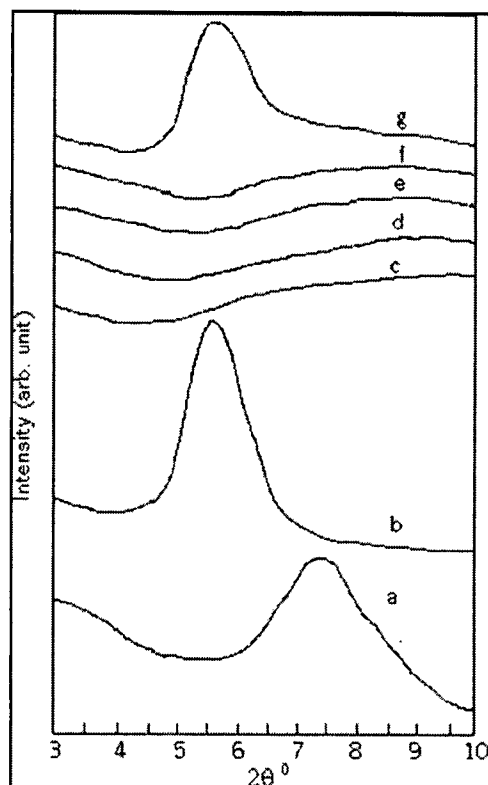


Figura 13. Difractogramas de rayos-X de (a) Na-MMT, (b) 12Me- MMT, (c) EVA-12, (d) EVA-12 y 2% peso de 12Me-MMT, (e) EVA-12 y 4 % peso de 12Me-MMT, (f) EVA-12 y 6 % peso de 12Me-MMT, y (g) EVA-12 y 8% en peso de 12Me-MMT.

Deeptangshu en su artículo menciona que a mayor concentración de arcilla no puede ser exfoliada y las capas de silicatos pueden estar más desordenadas, manteniendo periódicamente una distancia promedio. Cuando la concentración de arcilla es la mas alta (7.5% en peso), muestra un incremento del espacio basal de $\sim 12\%$ comparado con un incremento de $\sim 25\%$ a una concentración de 2.5% en peso, indicando incremento en movimiento polimérico a menor concentración de arcilla.

La ausencia de señales intensas y hombros para el nanocompuesto EVA28 en el WAXD indica un alto grado de incoherencia en las capas o una morfología desordenada intercalada. Esto se atribuye al alto contenido en % en peso de VA en la matriz polimérica, lo cual facilita la estabilización de la cadena polimérica con las galerías de arcilla. Los nanocompuestos de EVA28 tienen grandes espacios basales probablemente por la poca acción cortante, lo cual

puede limitar el grado de aleatorización de las plaquetas de arcilla. Una posible razón es por los grupos colgantes debido al alto contenido de VA.

Por otro lado los nanocompuestos de EVA18 no exhiben alguna señal inapreciable en la dispersión de ángulos. Esto puede ser atribuido por el alto grado de dispersión de las capas de arcilla en la matriz de EVA18. La morfología de las plaquetas de arcilla tanto del EVA18 y EVA28 están aleatoriamente orientadas y presentan una morfología completamente exfoliada y solo puede ser observada por TEM y STEM.

El incremento comparativo en el espacio basal por el alto contenido de VA en los nanocompuestos pueden ser atribuidos por la alta polaridad de la matriz que permite una gran dispersión de arcilla⁴³.

Cambios en la estructura cristalina y comportamiento de fundido por WAXD.

Los perfiles de temperaturas-resolución de WAXD confirman alguna estructura cristalina y un comportamiento de fundido similar, en las temperaturas de transición en nanocompuestos EVA3 puro y EVA3-C20A (figura 14a, b).

Los efectos de la nanoarcilla en la fase cristalina en el EVA son insignificantes. Se sabe que copolímeros base-etileno de cadena lateral larga de grupos metilos son excluidos a partir de dominios cristalinos y agregados dentro de la fase amorfa. Consecuentemente, los dominios amorfos en el EVA son ricos por la unidades polares del VA.

Las partículas de nanoarcilla dispersadas en la matriz de EVA son altamente afines a las unidades polares de VA, entonces los que son predominantemente confinados a la fase amorfa son los que tienen alto contenido de VA. De este modo, la influencia de las nanoarcillas en los dominios cristalinos formados por los segmentos de etileno no polar es mínima⁴⁶.

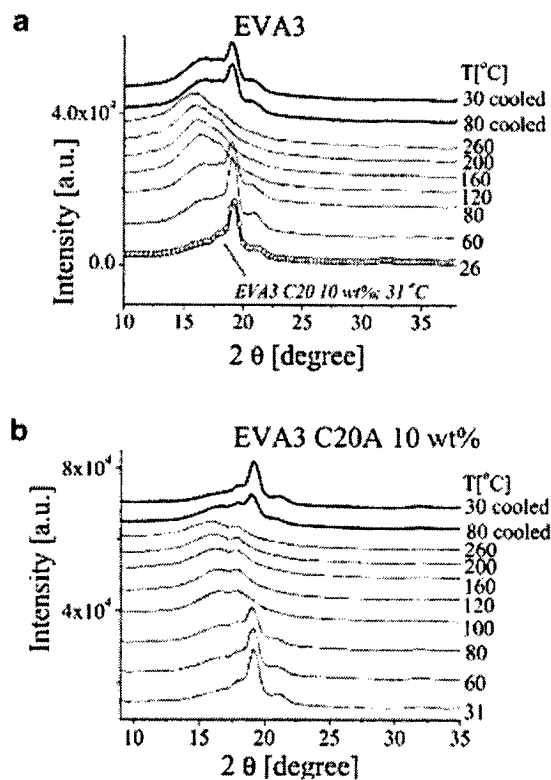


Figura 14. Efecto de la órgano arcilla en la estructura cristalina en (a) EVA3 a varias temperaturas (el perfil WAXD de EVA3C-20A (10 % peso) a 31 °C es también incluido para la comparación y (b) nanocompuesto de EVA3-C20A (el contenido de C20A fue 10 % en peso) a varias temperaturas.

2.7.4 Propiedades Mecánicas

Las propiedades mecánicas en términos de resistencia tensil (TS), ruptura a la elongación (EB), modulo de elongación y modulo de Young están en función del contenido de arcilla, estos nanocompuestos exhiben propiedades mecánicas mejoradas. Un ejemplo que presenta esta propiedad tensil es el nanocompuesto EVA-12/MMT. Las propiedades de TS y EB de los compuestos se incrementan significativamente con la introducción de la arcilla en la matriz del copolímero EVA-12. El máximo valor se presenta a una concentración de arcilla del 2% en peso ya que por encima del 4% en peso la TS es casi constante. Los incrementos de TS y EB indican que la matriz de EVA-12 es reforzada por la incorporación de 12Me-MMT dispersada aleatoria y homogéneamente en la matriz de EVA-12.

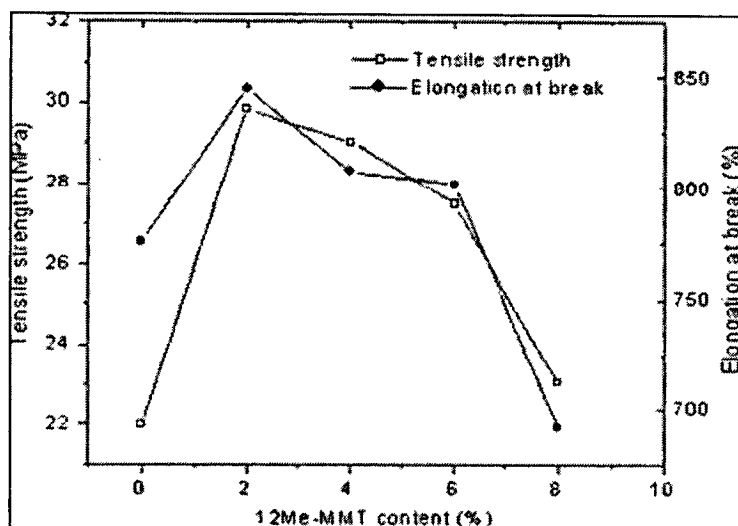


Figura 15. TS y EB versus el contenido de arcilla del nanocompuesto de EVA-12/12Me-MMT

La disminución de TS y EB con un incremento de 4-8% en peso de arcilla en la matriz de EVA-12 se debe probablemente a la agregación de las capas de aluminosilicatos de la arcilla. Los diferentes módulos de elongación se presentan en la siguiente figura, los cuales se incrementan linealmente con el contenido de organoarcilla en la matriz del polímero por una fuerte interacción de las capas de aluminosilicatos con la cadena polimérica²⁷.

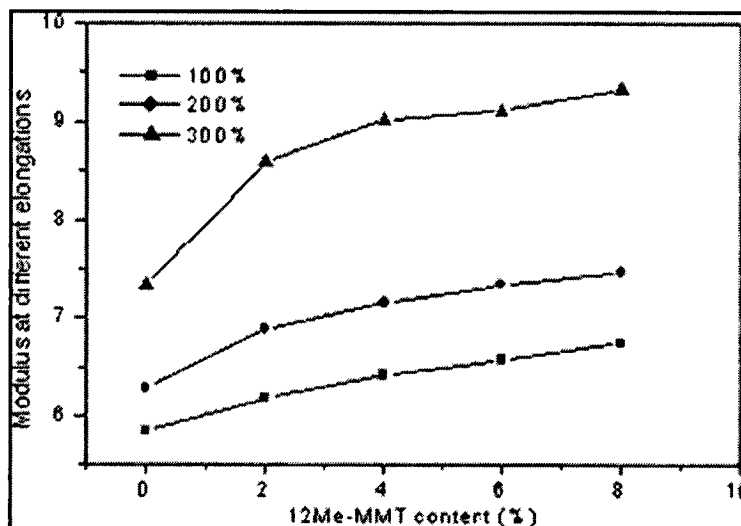


Figura 16. Variación de los módulos a diferentes elongaciones versus el contenido de 12Me-MMT en el nanocompuesto de EVA-12/12Me-MMT.

Los nanocompuestos preparados por intercalación en fundido EVA-28 y EVA-45 muestran un incremento en el modulo de Young, al mismo tiempo que TS y EB caen ligeramnete²⁷.

El modulo elástico de los nanocompuestos se eleva hasta dos veces mas que el del polímero puro. La morfología de la exfoliación tiene un alto impacto en los módulos, esto quiere decir que la morfología de la mezcla tiene un alto grado de exfoliación. La elongación y el esfuerzo tensil aumentan y disminuyen respectivamente para el EVA puro dependiendo de las condiciones de proceso⁴².

La medición del modulo se realiza con el cambio inicial de la pendiente entre el esfuerzo y la elongación o deformación, donde el esfuerzo es proporcional a la elongación o deformación.. Se sabe que independientemente del tamaño de partícula, un sistema bien dispersado causa la reducción en la movilidad y el grado de alineación de cadenas de corto alcance, así como de ofrecer resistencia al movimiento de cadenas poliméricas bajo tensión, y de aumentar el módulo.

El esfuerzo tensil o la tensión máxima en la rotura, expresa la carga que el material puede llevar antes de romperse. Este puede variar fuertemente dependiendo de la naturaleza de las interacciones entre la matriz y el relleno.

Generalmente, la propiedad del esfuerzo tiene sensibilidad más alta hacia 1) la adhesión interfacial entre polímero-arcilla, y 2) por ultimo la capacidad de alinear en respuesta a la tensión aplicada, y por lo tanto, esta medición puede proporcionar información cualitativa significativa en la morfología.

En la figura 17 se puede observar que con el incremento en la concentración de la nanoarcilla, se incrementa el modulo tensil en el compuesto.

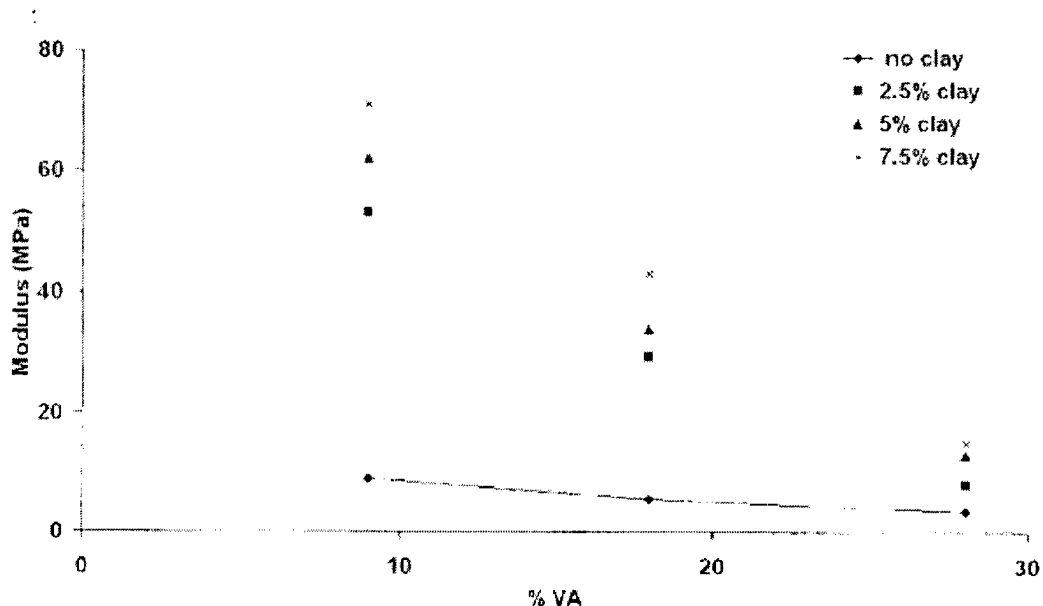


Figura 17 Comparación de los módulos tensiles de nanocompuestos de EVA con el incremento de la matriz amorfa.

Esto es una observación común sin importar la naturaleza del relleno, la razón simple que esa inclusión de partículas con un módulo más alto que el de la matriz, aumenta siempre la resistencia inicial del compuesto contra una tensión aplicada. Para 7.5% en peso de arcilla, el modulo incrementa aproximadamente de siete veces y nueve veces para el EVA9 y EVA 18 respectivamente. Incluso para el EVA-28, que es más elastomérico, la adición del 7.5% en peso de nanoarcilla incrementa el modulo aproximadamente cinco veces.

De los datos de esfuerzo tensil (figura 18), se encuentra que el nanocompuesto EVA9 se comporta diferente con respecto a los miembros de la familia con más alto contenido de EVA, en que la fuerza aumenta ligeramente con el aumento de la concentración de la arcilla. Sin embargo, hay una indicación clara que la adición de nanoarcilla reduce el esfuerzo de la matriz EVA9 por el 50%.

Esta reducción en esfuerzo es posiblemente debido a la carencia de la formación de una estructura flexible de la red de la arcilla y la rigidez que se impartió por el agrupamiento aleatoriamente orientado de los tactoides que fueron dispersados en la matriz.

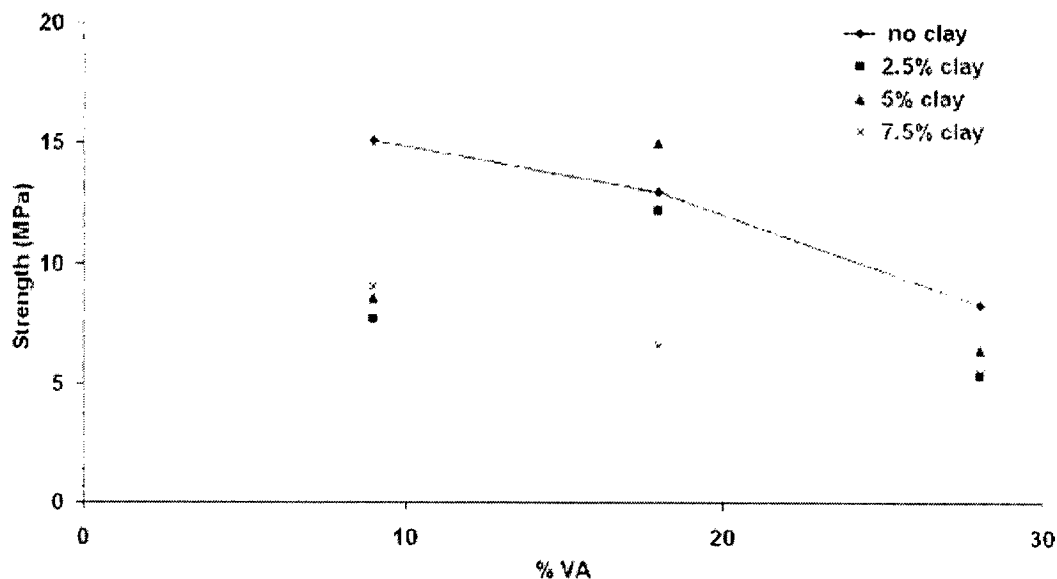


Figura. 18. Comparación del esfuerzo tensil de nanocompuestos de EVA con el incremento de la matriz amorfa.

El EVA18 y EVA28 también muestran una tendencia similar pero el porcentaje de reducción es menor que el EVA9; en hecho incluso el EVA18-5% en peso C30B mostraba mejoras en el esfuerzo tensil comparada con el polímero puro. Esto se atribuye a la presencia de una estructura flexible de la red de arcilla y de la habilidad de los compuestos de ser intercalados o exfoliados para absorber mayor energía bajo deformación. Finalmente los datos de esfuerzo también muestran la superioridad del EVA18 en la formación de sistemas nanocompuestos⁴³.

2.7.5 Propiedades Reológicas

El incremento de la viscosidad de estos sistemas es en general muy poco y no puede ser explicado solo por la pequeña cantidad de relleno. Las pequeñas dimensiones de estas nanopartículas y la gran área superficial dan lugar a un alto incremento de la viscosidad y es comparado con mismas cargas de partículas gruesas de arcilla. Una hipótesis razonable es que estas plaquetas son como hojas flexibles y deformables y no se oponen al flujo⁴².

El comportamiento dinámico-reológico de los nanocompuestos depende fuertemente de la concentración de organoarcilla, y los resultados se demuestran en las figuras 19 y 20. Se ve que, en los polímeros fundidos (figuras 19, b) o en nanocompuestos, cuando el contenido de la

arcilla es bajo y la temperatura no excede los 180°C (la figura 19c, d), la pendiente en $\tan \delta$ depende de los restos negativos sobre la gama entera de frecuencias probadas, que indica un comportamiento reológico de fundido según criterio de Winters (tabla 1).

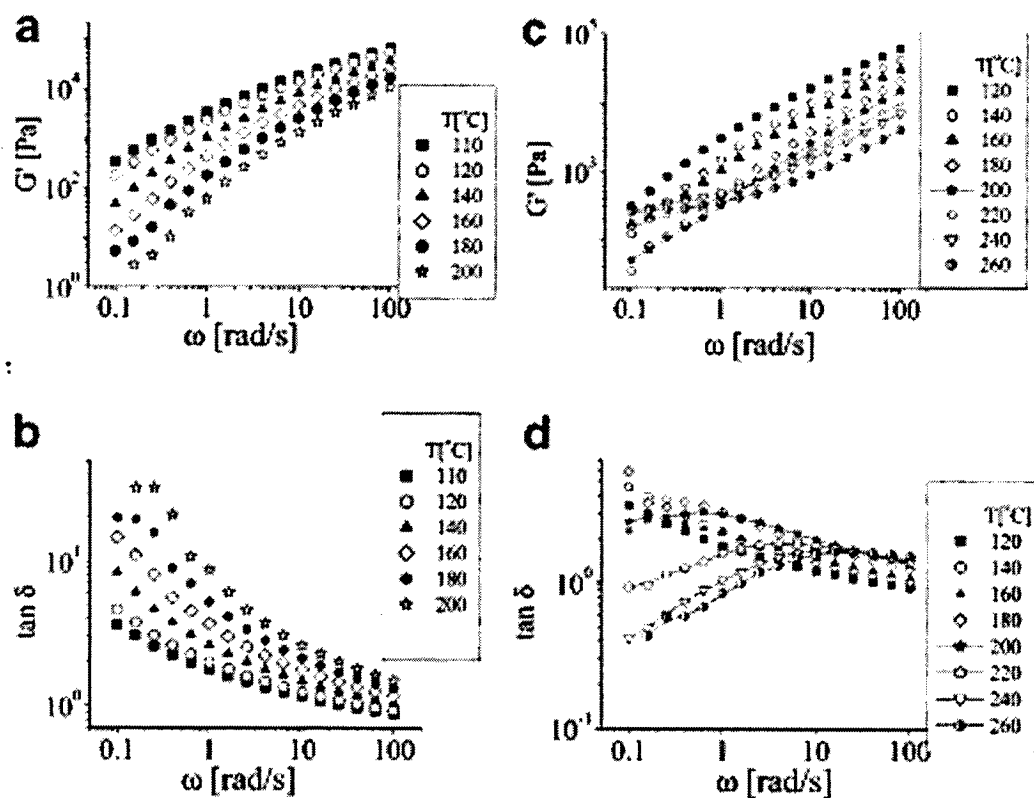


Figura 19. Comportamiento termoreológico del EVA puro: (a) G' y (b) $\tan \delta$, donde la reología de fundido en el EVA8 puro (de acuerdo al criterio de Winters) es observado en todos los análisis de temperaturas. Comportamiento termoreológico del nanocompuesto EVA8-C6A (2 %en peso) (c) G' y (d) $\tan \delta$, donde la reología pseudo-sólida en EVA8-C6A (2 % en peso) sobre 160°C es observada.

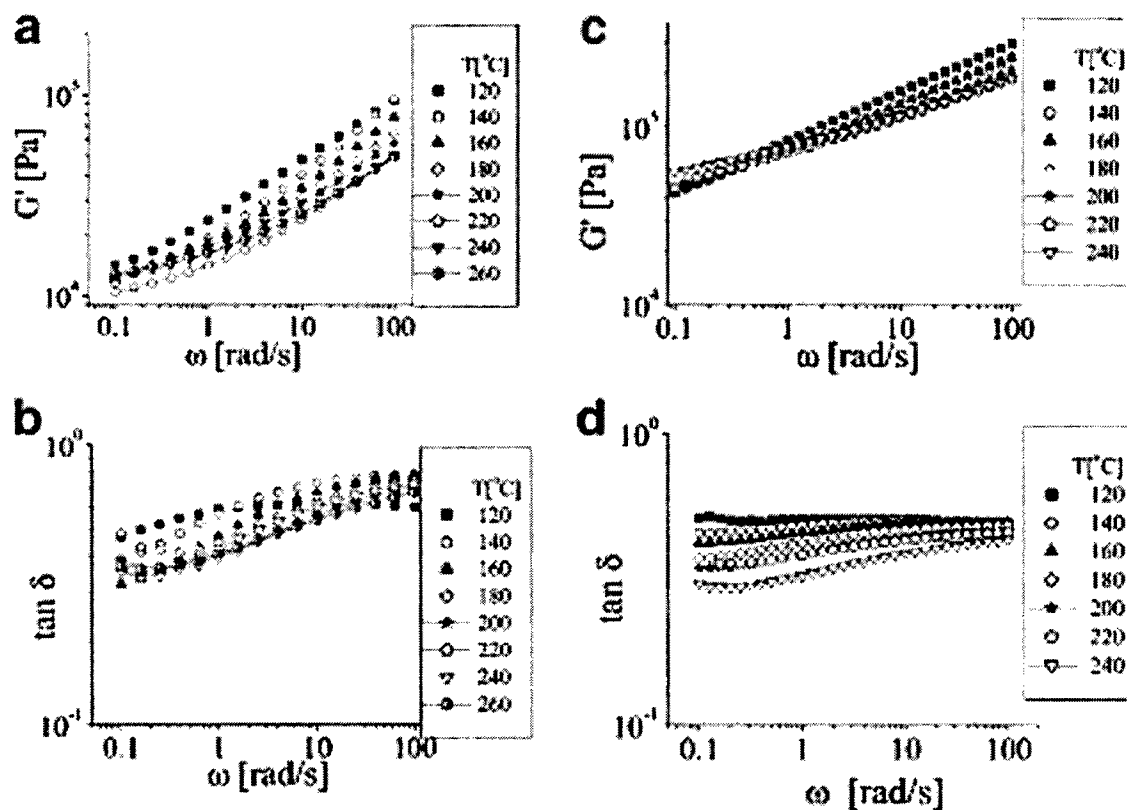


Figura 20. Comportamiento termorológico del nanocompuesto EVA8-C6A (10 % en peso) (a) G' y (b) $\tan \delta$, comportamiento termorológico del nanocompuesto EMA3-C20A (10 % en peso): (c) G' y (d) $\tan \delta$. Comportamiento pseudo-sólido (de acuerdo al criterio de Winter's) es visto en ambas muestras en la gama entera de temperaturas probadas

Tabla 1. Comportamiento termorológico del nanocompuesto EVA8-C6A

organoclay concn (wt %)	temperature (°C)							
	120	140	160	180	200	220	240	260
2	m	m	m	g	g	g	g	g
5	m	m	g	g	g	g	g	g
10	g	g	g	g	g	g	g	g

^o m = meltlike behavior; g = gellike behavior (based on Winter's criteria²⁸).

Sin embargo, como la temperatura aumenta a 200°C, la forma de las curvas de $\tan \delta$ cambia (figura 19d). Es decir, la pendiente en la $\tan \delta$ en el punto bajo se convierte en positivo, indicando la transición de un comportamiento de fundido a sólido. En un contenido

organoarcilla alto (5,10% en peso), los nanocompuestos de EVA (figura 20) exhiben una reología pseudo-sólida sobre la gama entera de las temperaturas probadas (110-260°C).

Por ejemplo, sobre 200°C en una gama de baja frecuencia, las magnitudes de G' y de G'' aumentan con temperatura, mientras que las pendientes de G' y las dependencias de G'' disminuyen (figura 20), que es constante con reología pseudo-sólida. Además, las observaciones experimentales indican que en todos los sistemas probados de EVA-organoarcilla, el comportamiento reológico pseudo-sólido llega a ser más pronunciado a un calentamiento sobre 180-200°C.

En la figura 19, se observa que en el dominio del fundido de EVA puro o de los nanocompuestos con carga de organoarcilla baja (menor a 2 % en peso) el sistema probado sigue el principio de la superposición de tiempo-temperatura (TTS). Sin embargo, los materiales que demuestran comportamiento reológico pseudo-sólido se desvían en gran medida del principio de TTS. Puede ser visto claramente en nanocompuestos de EVA-organoarcilla que los módulos del almacenamiento y de pérdida aumentan con el aumento en la temperatura (figura 20), indicando la formación de un gel más fuerte.

Desviaciones de TTS son más pronunciadas a temperaturas más altas y un contenido de organoarcilla más alto. En este estudio, se encontró que la desviación del principio de TTS fue más fuerte para los sistemas basados de C20A que sus análogos de C6A.

La transición térmicamente inducida fundido-pseudo-sólida (es decir, gelación) observada en sistemas de EVA-organoarcilla es por lo menos parcialmente reversible. Sin embargo, los nanocompuestos después del ciclo calentamiento/enfriamiento exhibieron valores altos de G' y de G'' y valores más bajos de $\tan \delta$ (figura 21a, b).

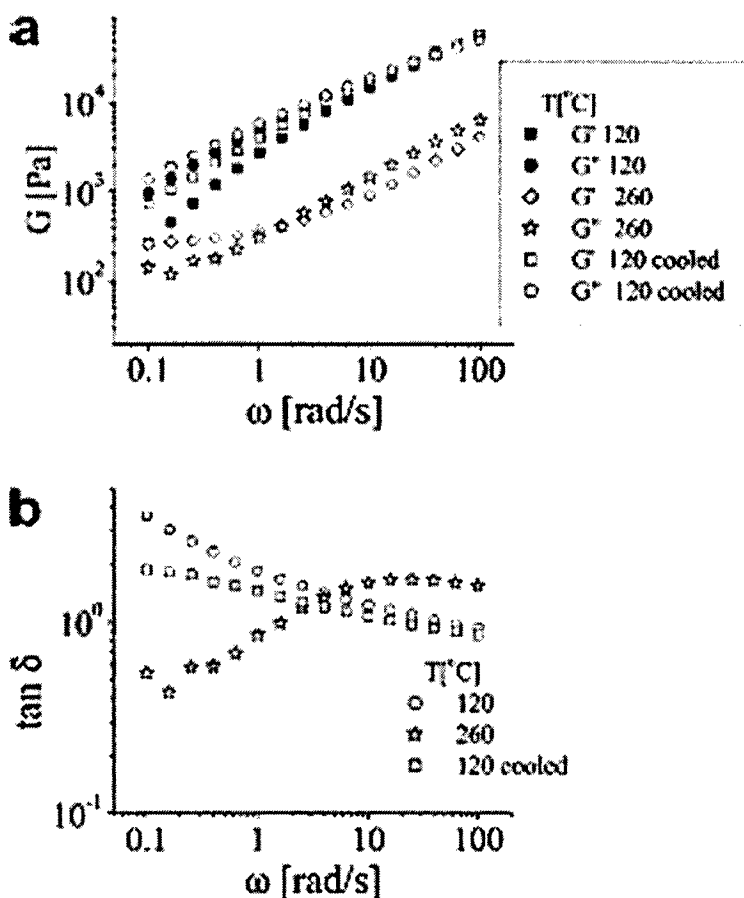


Figura 21. Carácter reversible de la gelación física térmicamente inducida en el nanocompuesto EVA8-C6A (2 % en peso): (a) G' y (b) $\tan \delta$.

Se presume que la dureza más alta en muestras después del ciclo de calentamiento/enfriamiento se puede atribuir a la compatibilidad reducida entre la matriz polimérica y la organoarcilla, causada por la pérdida de surfactante en organoarcilla durante el ciclo calentamiento/enfriamiento. Las tendencias observadas de endurecimiento reversible en temperaturas más altas son encontradas similares en las atmósferas de aire y de nitrógeno, indicando que el comportamiento de la transición fundido-gel se puede atribuir a la agregación térmicamente inducida por las organoarcillas más bien al entrecruzamiento químico de una matriz polimérica causada por la oxidación y los procesos de degradación⁴⁶.

Por ejemplo, en nanocompuestos de EVA-organoarcilla, la baja compatibilidad a altas temperaturas ($T > 200^{\circ}\text{C}$) da lugar a un incremento en la viscosidad y en los valores de los

módulos (G' y G''). Combinado con la dependencia débil de la temperatura de las propiedades reológicas y de la baja permeabilidad al oxígeno, estos materiales exhibieron buena propiedad de retardancia a la flama.

2.7.6 Propiedades Dinámico-Mecánicas

El modulo de almacenamiento (E') del nanocompuesto EVA-28/MMT incrementa con el contenido de relleno en la matriz de EVA-28. Los valores de E' del nanocompuesto EVA-28/MMT conteniendo 6% en peso es de 2.0×10^9 Pa a 60°C cerca de su T_g , 4.8×10^8 Pa en la T_g , y 3.5×10^7 a 25°C por encima de la T_g . Este incremento en los módulos resulta por la interacción de las capas de silicato con las cadenas de EVA-28 reforzando los módulos dinámicos.

La altura de la señal de $\tan \delta$ decrece con el contenido de arcilla en la matriz polimérica debido al incremento de las interacciones entre las capas de silicato y la cadena polimérica. En el caso se los nanocompuestos de EVA/arcilla preparados por mezclado en fundido estos también mejoran significativamente el E' para nanocompuestos de EVA con MMT modificada pero no para microcompuestos EVA/Na-MMT²⁷ (fig 22 y 23).

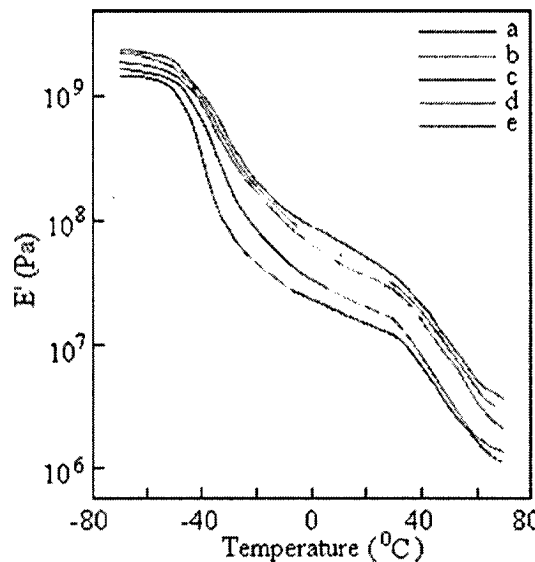


Figura 22. E' versus temperatura para (a) EVA-28, (b) EVA-28 y 2 % en peso de 12Me-MMT, (c) EVA-28 y 4 % en peso de 12Me-MMT, (d) EVA-28 y 6 % en peso de 12Me-MMT, y (e) EVA-28 y 8% en peso 12Me-MMT.

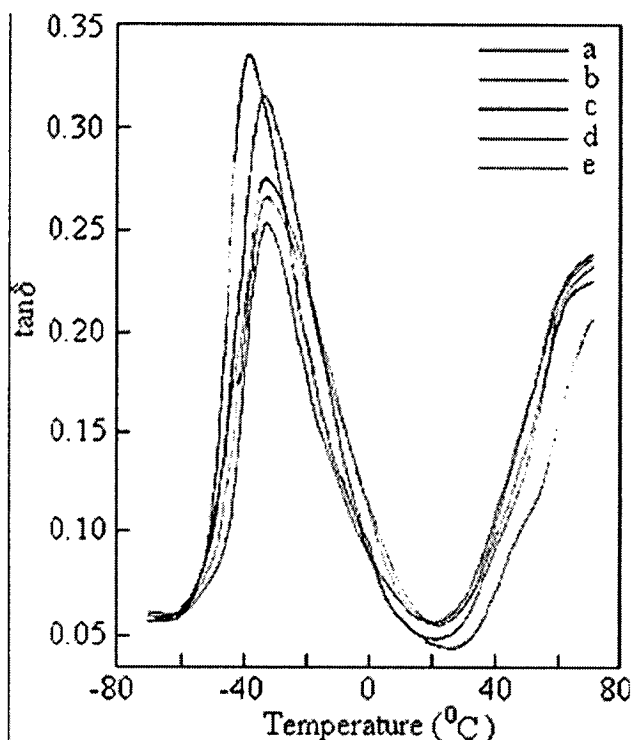


Figure 23. $\tan \delta$ versus temperatura para (a) EVA-28, (b) EVA-28 y 2 % en peso de 12Me-MMT, (c) EVA-28 y 4 % en peso 12Me-MMT, (d) EVA-28 y 6 % en peso 12Me-MMT, y (e) EVA-28 y 8 % en peso de 12Me-MMT.

2.7.7 Propiedad de Permeabilidad

La permeabilidad de moléculas en membrana polimérica es de importancia comercial significativa en una variedad industrial incluyendo separación y entrega de drogas. Porque esta película soplada en fundido es producida típicamente por un enfriamiento rápido o quenching proceso a partir del fundido, su microestructura no alcanza un equilibrio termodinámico.

Se investigaron varios parámetros morfológicos y de dinámica en cadena del PEVA templado y sin tratar. Muchos parámetros fueron encontrados para no ser afectados perceptiblemente por el templado. Sin embargo, los cambios claros, que pueden explicar la permeabilidad creciente, fueron encontrados en la movilidad de la fase amorfa.

La figura 24 muestra la dependencia de la velocidad de permeación del fentanil, medida a temperatura ambiente, a través de membranas de PEVA, esta en función de la temperatura a la

cual la membrana ha sido templada. La permeabilidad incrementa claramente con la temperatura arriba de 70°C⁴⁷.

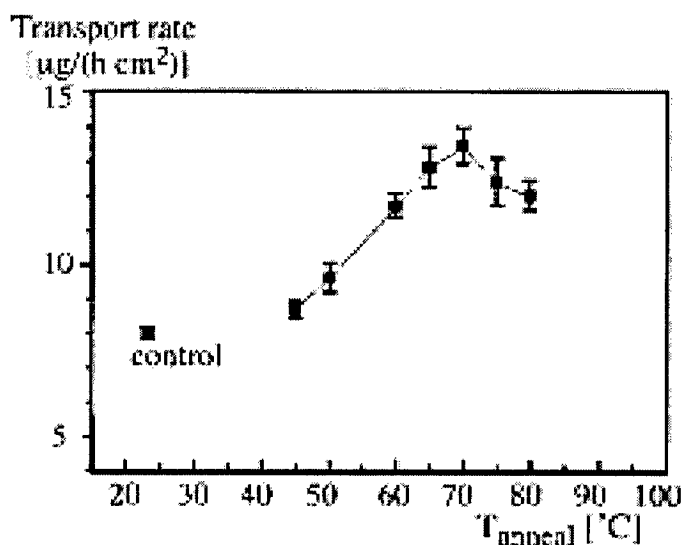


Figura 24. Permeabilidad de fentanil en películas de PEVA medidas a 32 °C, graficadas en función de la temperatura de templado (°C).

2.8 Caracterización de Nanocompuestos PE-Nanoarcillas

2.8.1 Propiedades Morfológicas

Difracción de Rayos-X

La difracción de rayos-X (XRD) es usada para evaluar el grado de interacción entre la organoarcilla y la matriz polimérica. Los difractogramas obtenidos se muestran en la figura 25; las curvas XRD de PE/MTC18 y MTC18 son similares, presentando una señal en el mismo valor de 2θ . Esto significa que la organoarcilla dispersada en la matriz de PE no pierde el orden estructural de lamela la cual guarda el mismo espaciamiento de 1.8 nm, dando por resultado un compuesto convencional. La polaridad del PE es demasiado baja para ganar alguna interacción con la organoarcilla.

Agregando el 10% de EVA como compatibilizador la reflexión basal de XRD de MTC18 desaparece, mientras que aparece un hombro que corresponde a una distancia de 3.7 nm. El aumento en la distancia entre la lamela organoarcilla es debido a la intercalación del polímero.

La reflexión en 3.7 nm es acompañada por una reflexión del hkl en 1.8 nm que indican un espaciamiento regular de muchas capas de organoarcilla.

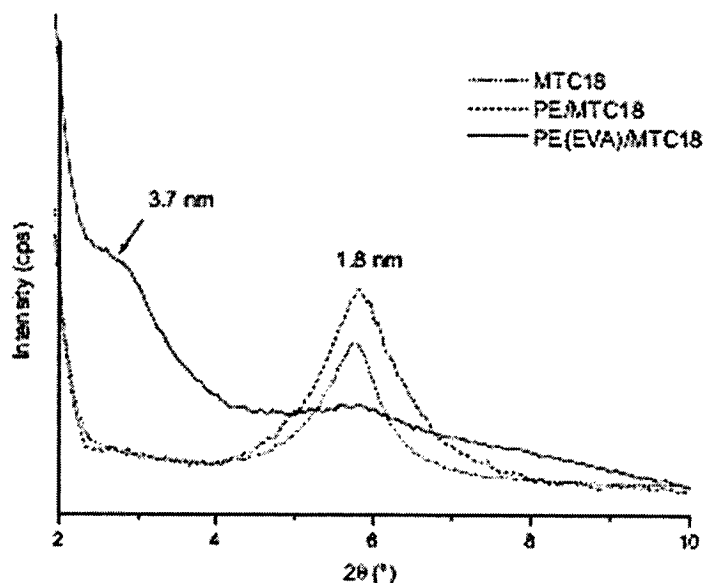


Figura. 25. Patrones de XRD de la organoarcilla (MTC18), el microcompuesto (PE/MTC18) y el nanocompuesto (PE/EVA/MTC18).

2.8.2 Propiedades Térmicas

Degradación Térmica en Nitrógeno

La alimentación del combustible de la flama es proporcionada por la degradación térmica del polímero⁴⁸. Por consiguiente, los efectos de la organoarcilla nanodispersada en la degradación térmica del polímero afectarán el proceso de la combustión.

Las alteraciones del comportamiento térmico y termo-oxidativo de nanocompuestos basados de EVA fueron encontradas por Zanetti²⁰, donde una aceleración de la reacción de desacilación y una mejora en la reacción de formación de carbono debido a un efecto catalítico de los sitios ácidos que originan la degradación de Hoffman del surfactante orgánico de la organoarcilla.

Las curvas de TGA en atmósfera de nitrógeno del nanocompuesto PE/EVA/MTC18, el microcompuesto PE/MTC18 y la matriz polimérica PE/EVA son mostradas en la fig 26. Bajo

el nitrógeno las muestras no muestran gran diferencia de estabilidad. La matriz de PE/EVA tiene su primera pérdida de peso entre 300 y 350°C debido a la pirolisis de grupos esteres acéticos del EVA, con la eliminación de ácido acético⁴⁹.

A temperaturas arriba de 380°C, ocurre la degradación térmica del PE y del copolímero al azar de etileno-co-acetileno resultado de la desacilación del EVA. En nanocompuestos la desacilación del EVA ocurre a temperaturas mas bajas con un máximo en el índice de pérdida a 280°C en vez de 350°C y es acelerado por el efecto catalítico de la organoarcilla nanodispersada²⁰.

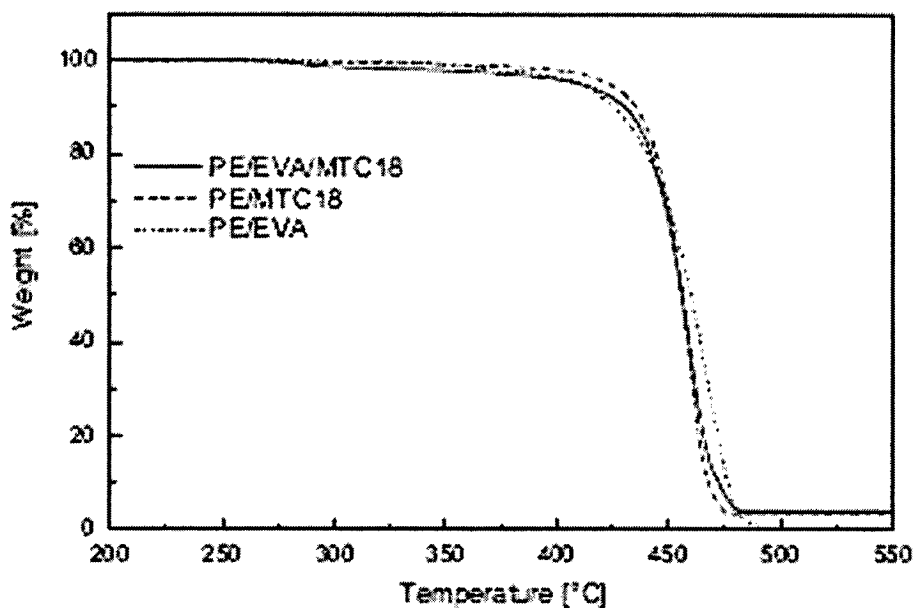


Figura. 26. Curvas TGA en nitrógeno a un calentamiento de 10 °C/min de la matriz polimérica (...), el nanocompuesto (-----) y el microcompuesto (- - -).

La segunda etapa de la pérdida del peso es similar al polímero puro. La curva de TGA de PE/MTC18 demuestra una etapa de pérdida del peso debido a la degradación térmica del PE. PE/EVA no deja residuo en la temperatura más alta de 500°C, mientras que PE/EVA/MTC18 y PE/MTC18 dejan la misma cantidad de residuo que corresponde a la parte inorgánica del organoarcilla agregada.

Degradación Térmica en Aire

El efecto de desestabilización del oxígeno es evidente comparando las curvas del TGA de PE/EVA en nitrógeno (fig. 26) y aire (fig. 27). Sobre 350°C la mezcla de PE/EVA es dejada en aire, hay una pérdida grande de peso para formar un residuo de 5 % en peso en 450°C, que se convierte totalmente en producto volátil entre 470 y 550°C.

En fig. 27, PE/EVA/MTC18 exhibe un patrón diferente. La presencia de 5 % en peso de MTC18 es suficiente para cambiar el comportamiento termo-oxidativo del polímero. Entre 350 y 480°C la cantidad de residuo es más alta a la observada bajo flujo de nitrógeno. La organoarcilla protege al polímero de la acción del oxígeno que aumenta dramáticamente la estabilidad térmica en condiciones oxidativas²¹.

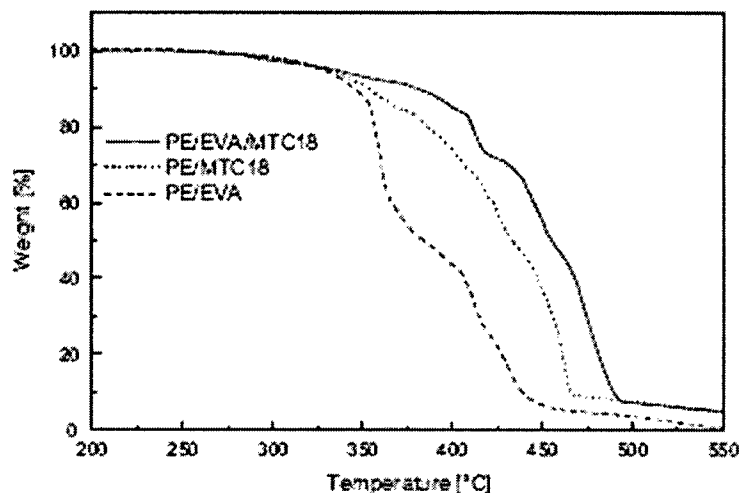


Figura 27. Curvas TGA en aire a una rampa de calentamiento de 10 °C/min de la matriz polimérica (...), el nanocompuesto (-----) y el microcompuesto (- - -).

2.8.3 Caracterización Química

Espectroscopia Infrarrojo

Los espectros IR de PE/EVA original y de PE/EVA degradado bajo nitrógeno a partir de 200°C a 500°C con un incremento de 50°C se reportan en la figura 28. Aumentando la temperatura a 200°C el primer cambio que se observa es la disminución de absorciones

características del éster acético (1740, 1241 y 1021 cm^{-1}) debido a la reacción de desacilación con la eliminación del ácido acético y la formación de dobles enlaces del vinilo trans (965 cm^{-1}). La aparición de una banda en 1718 cm^{-1} entre 250°C y 300°C se debe a la formación de cetonas. En ausencia del oxígeno esta cetona se puede formar por una reacción secundaria del éster acético que implica la eliminación del acetaldehído⁵⁰. En 300°C la fragmentación de cadena del PE y de EVA comienza según lo indicado por la aparición de la absorción del vinilo terminal (1410 y 908 cm^{-1}).

Entre 400 y 500°C ocurre un cambio fuerte en la composición química del residuo; las absorciones de C-H alifático (2800-2900 cm^{-1}) desaparecen casi totalmente mientras que la destrucción de la cadena alifática lineal es marcada por la desaparición de oscilaciones CH₂ en 729 y 719 cm^{-1} .

Una absorción infrarroja fuerte y persistente alrededor 1600 cm^{-1} es la dominante y la más característica en todos los carbonos etc. La asignación más común para esta banda es el estiramiento de C=C de un sistema aromático⁵¹. La presencia de anillos aromáticos es confirmada también por un estiramiento C-H en la banda de 3062 cm^{-1} y una deformación fuera del plano C-H entre 870 y 750 cm^{-1} . Incluso las bandas en 1705 cm^{-1} , 1433 cm^{-1} y 1267 cm^{-1} se consideran típicas de los carbonos⁵⁰.

El espectro IR de PE/EVA/MTC18 se observa en la figura 29 y corresponde al espectro de PE/EVA a excepción de dos diferencias. La primera es la presencia de las absorciones características de la organoarcilla que se reportan en la tabla 2. La segunda es la presencia de un hombro alrededor 1708 cm^{-1} , que es una banda de absorción típica del carbonilo de los ácidos.

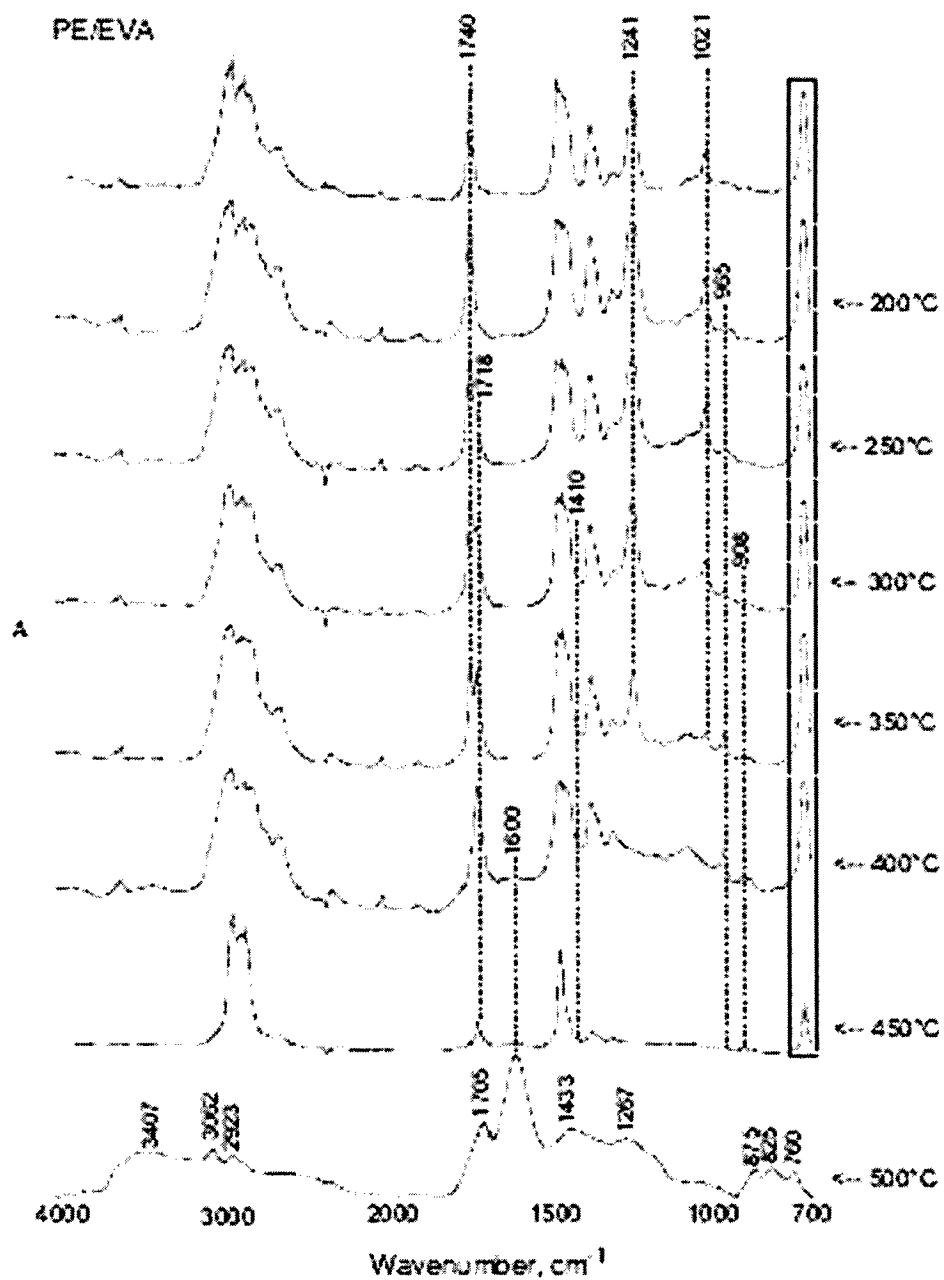


Figura. 28. Espectro IR de PE/EVA original y PE/EVA degradado en nitrógeno de 200 °C a 500 °C con un incremento de 50 °C.

Tabla 2.-Absorciones de bandas de FT-IR de las organoarcilla

FT-IR absorption bands of the organoclay		
Wave number (cm ⁻¹)	Group	Remarks
3637	Hydroxyl	Si-OH stretch
3256	Ammonium	N-H stretch
1048	Silica	Si-O-Si stretch

Puesto que no hay otras absorciones que pertenecen a las reacciones de oxidación, este ácido no se origina de reacciones con oxígeno durante la composición. La misma absorción fue encontrada en una muestra de MTC18 expuesta a vapores de ácido acético y después secado en un horno en 100°C de noche. Es razonable suponer que la presencia del ácido acético intercalado en la MTC18 dispersada en la matriz polimérica surge de la desacilación de EVA durante la descomposición. Esta reacción ocurre normalmente a temperaturas sobre 300°C, pero según lo indicado previamente, la organoarcilla cataliza la eliminación del ácido acético a una temperatura más baja (150°C).

El espectro de la figura 29 corresponde al PE/EVA/MTC18 degradado bajo atmósfera de nitrógeno de 200 a 500°C con un incremento de 50°C. Como puede ser visto en la evolución química de la parte orgánica del nanocompuesto durante el calentamiento no hay diferencia significativa con respecto a la matriz polimérica solamente (fig. 28). El residuo en 500°C se compone principalmente de montmorillonita, pero las mismas bandas de absorción también están presentes según lo observado en el residuo de PE/EVA a la misma temperatura.

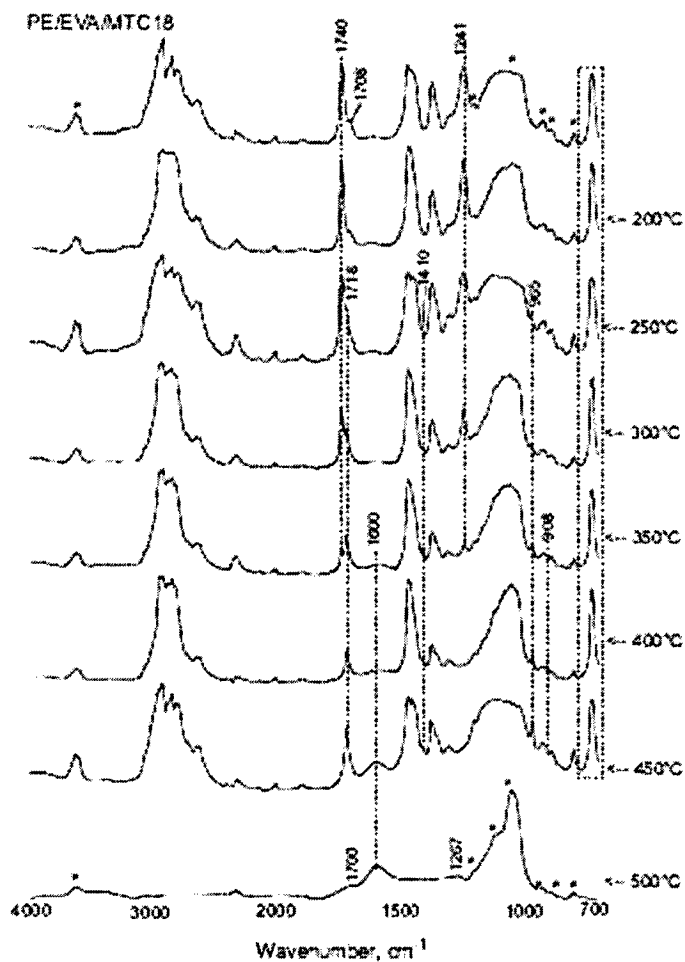


Figura. 29 Espectro IR de PE/EVA/MTC18 original y PE/EVA/ MTC18 degradado en nitrógeno de 200 °C a 500°C con un incremento de 50 °C. Las absorciones de la organoarcilla son marcadas con (*).

Los espectros IR de PE/EVA original y PE/EVA degradado bajo atmósfera de aire a partir de 200°C hasta 500°C con incremento de 50°C se observan en la figura 30. El microanálisis de espectroscopia FT-IR de las muestras oxidadas demuestran evidencia de la desacilación le sigue una formación concurrente de especies hidroxilo. (3460 cm^{-1}), lactonas (1778 cm^{-1}), ésteres ($1770\text{-}1740\text{ cm}^{-1}$ y 1166 cm^{-1}), grupos cetona (1718 cm^{-1}), grupos ácido (1710 cm^{-1}) y cetonas α - β insaturadas (1698 cm^{-1}).

La aparición de la banda de absorción de los vinilos terminales (1410 cm^{-1} y 908 cm^{-1}) en 250°C destaca el rompimiento de la cadena principal mientras que una absorción en 992 cm^{-1} indica la formación de una estructura del tipo polieno, que experimenta la ciclización vía la

adición Diels-Alder entre los dienos conjugados. Esto conduce a una estructura reticulada debido a la formación del anillo tetra-sustituido que contiene un doble enlace. La aromatización adicional (1610 cm^{-1}) de estos anillos procede de la eliminación de H y la condensación de anillos aromáticos.

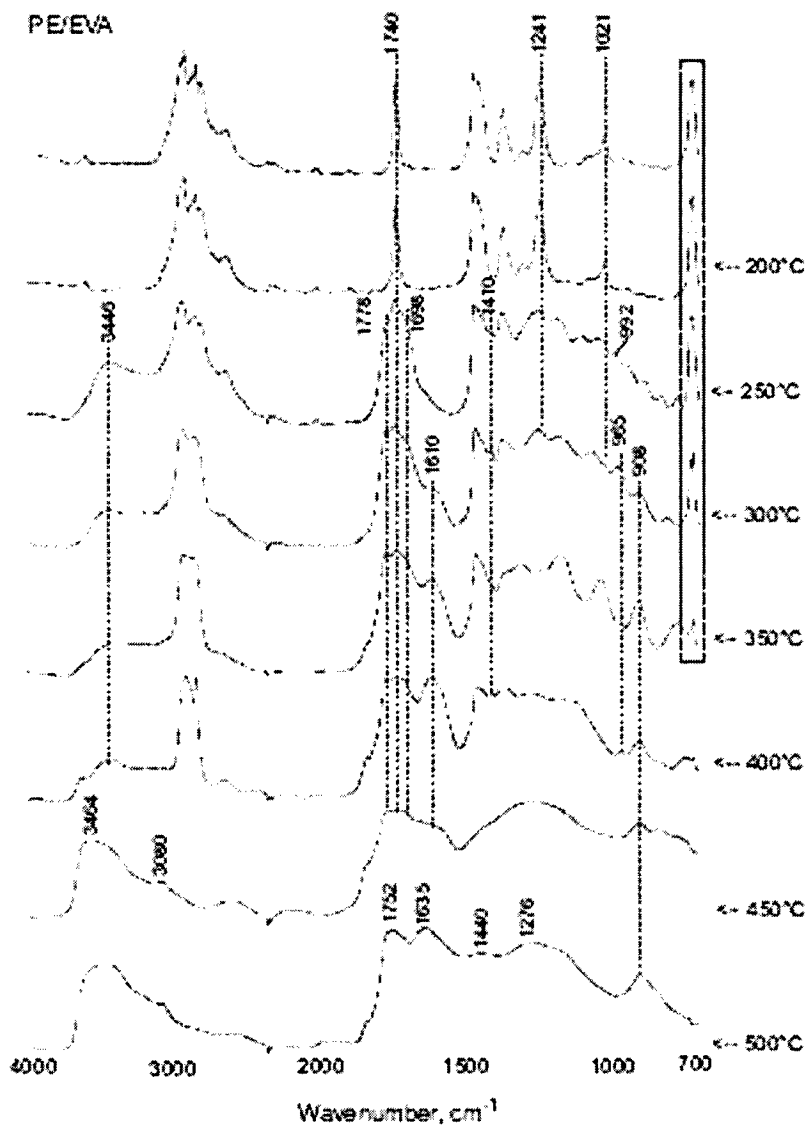


Figura. 30. Espectro IR de PE/EVA original y de PE/EVA degradado en aire de 200 °C a 500 °C con incremento de 50 °C.

Aumentando la temperatura la evolución química del residuo es absolutamente similar a las observadas en ausencia de organoarcilla. Sin embargo, es posible observar algunas diferencias poco significativas; en 200°C los nanocompuestos exhiben un marcado hombro entre 1700 y 1720 cm^{-1} (fig 31)

Las absorciones debido a las reacciones de termoxidación ocurren entre 200°C y 250°C (estiramientos O-H en 3430 cm^{-1} y estiramientos C=O de lactona en 1778 cm^{-1}), son menos pronunciadas en el nanocompuesto, indicando un efecto de protección contra el oxígeno. Este efecto es confirmado por la preservación de la estructura de cadena larga; en el polímero puro las absorciones de oscilación de CH_2 (729 y 719 cm^{-1}) desaparecen en 350°C mientras que en los nanocompuestos todavía están presentes en 450°C.

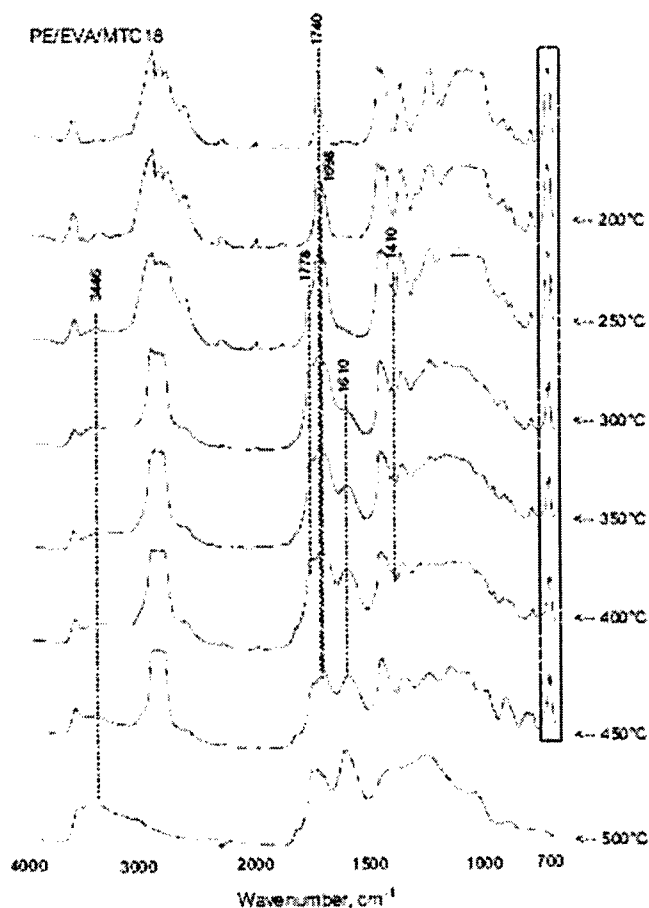


Figura. 31. Espectro IR de PE/EVA/MTC18 original y de PE/EVA/ MTC18 degradado en aire de 200 °C a 500 °C con incremento de 50°C.

En la figura 32 se reporta el espectro FT-IR del polímero puro, analizado entre 250 y 310°C con un incremento de 10°C. Está claro que en esta gama de temperatura la formación de dobles enlaces, con la aromatización subsecuente (banda en 1600 cm^{-1}), es mucho más eficaz en los nanocompuestos. Indicando que la organoarcilla del nanocompuesto aumentó la producción de carbón.

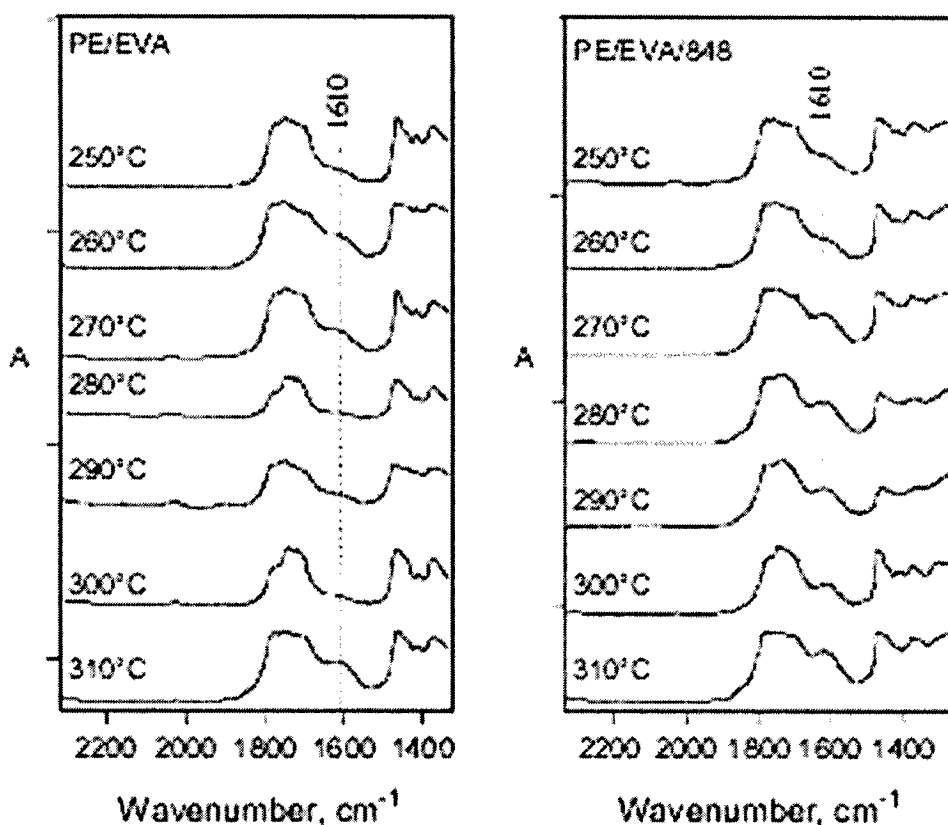


Figura. 32. Espectro IR de PE/EVA y de PE/EVA/MTC18 degradado en aire de 250 °C a 310 °C con incremento de 10 °C.

El comportamiento del nanocompuesto durante la combustión se explica con un mecanismo general según la fig. 33. La transferencia de calor de una fuente externa o de la flama promueve la descomposición térmica de la organoarcilla y del polímero. Esto da lugar a una acumulación y a un nuevo ensamblado de las plaquetas de la arcilla en la superficie del material ardiente. El polieno obtenido experimenta la competición entre la ruptura de la

cadena a fragmentos volátiles parcialmente oxidados y deshidrogenación catalizada y deshidrogenación oxidativa.

El polieno conjugado que resulta experimenta entrecruzamiento y deshidrogenación catalizada para formar una capa carbonosa superficial, que se combina e intercala con las capas reensambladas del silicato para proporcionar una clase de nanocompuestos apilados. Esta estructura carbonosa de silicato actúa como excelente aislador y barrera de transporte de masa que retarda el escape del producto volátil generado durante la descomposición²¹

Esto es más relevante en polímeros como el PE y el EVA los cuales son polímeros que no forman residuos carbonosos. En la ausencia de una mejor reacción de carbonización no se forma una capa protectora continua dependiendo de la pobre cantidad de carbón incapaz de ligar las plaquetas de arcilla que se colapsan para formar un polvo inconstante.

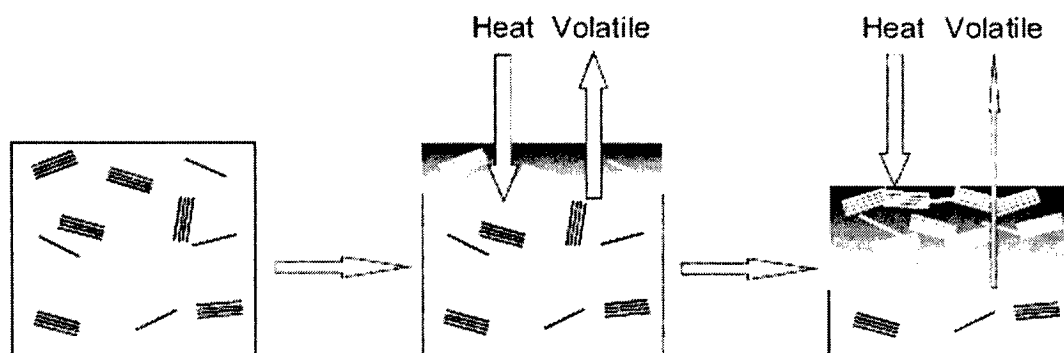


Figura. 33 Representación esquemática del mecanismo de reensamblado ablativo de un nanocompuesto durante combustión.

2.8.4 Propiedades Reológicas

En la figura 34 se muestra una comparación de la viscosidad compleja η^* y módulos dinámicos G' , y G'' de la resina de LLDPE con o sin arcilla. De hecho, la adición de las partículas de la arcilla causa una pequeña disminución de las propiedades viscoelásticas lineales de este polímero. Esto puede ser debido a una pequeña disminución de la densidad de

entrecruzamiento del polímero, pues la proporción de orientación de nanoarcilla es alta, lo cual causa una pequeña interrupción en la red de las cadenas del polímero.

Un efecto pequeño de la caída de las propiedades viscoelásticas se puede excluir como las medidas viscoelásticas lineales y por lo tanto las tensiones implicadas están del orden de menos de 10%. Esta observación concuerda con otros estudios que han divulgado que la adición de una cantidad pequeña de partículas sólidas tales como Nitruro de Boro (BN) no tiene ningún efecto de corte en las características reológicas de polímeros.

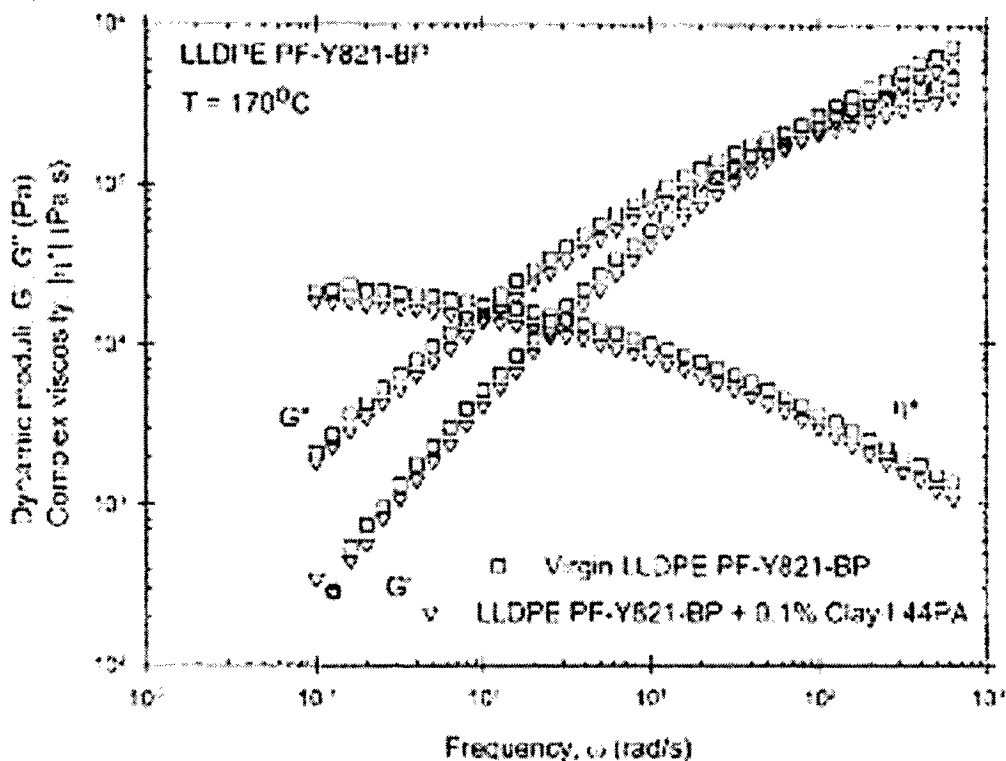


Figura. 34. Modulo viscoelástico lineal y viscosidad compleja de la resina LLDPE PF-Y821-BP con y sin arcilla I.44PA a 170°C .

Las curvas de crecimiento de resistencia tensil están en función del tiempo para los valores de esfuerzo tensil de Hencky para la resina LLDPE PF-Y821-BP se muestran en la figura. 35.

Puede ser visto que el comportamiento extensional para este polímero es típico para los polímeros lineales. Una característica común en el comportamiento extensional de todos los

polímeros (no demostrados aquí) usado en este estudio es que no hay efecto el aumentar la tensión, típico para los polímeros lineales.

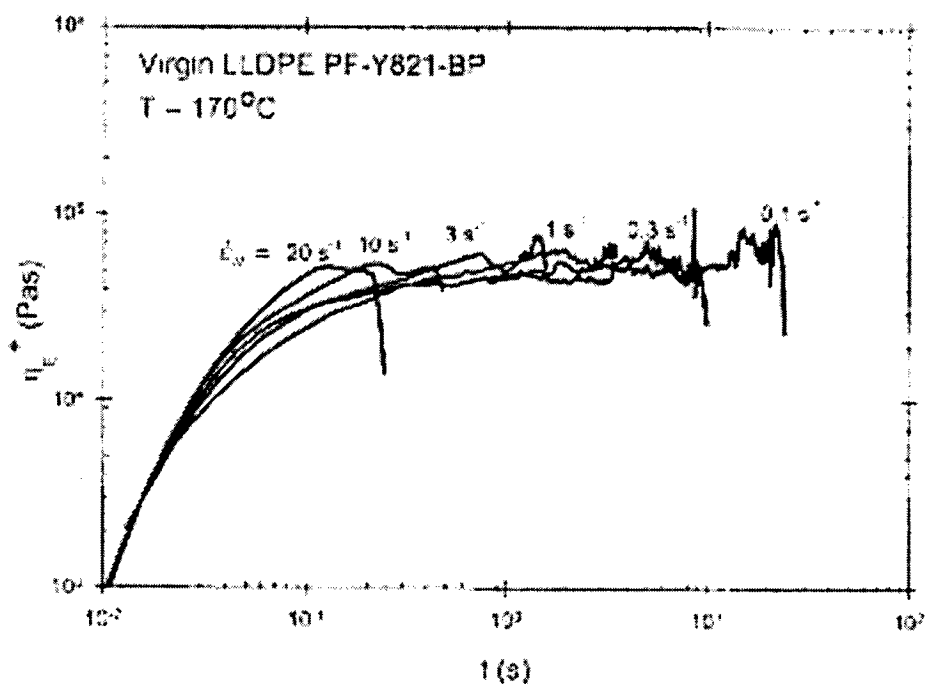


Figura. 35. Curvas de crecimiento de esfuerzo tensil sobre una gama de valores de 0.1 s^{-1} a 20 s^{-1} a 170°C para resina virgen LLDPE PF-Y821-BP.

En cada uno de estos casos el esfuerzo tensil tiende a estancarse antes de decrecer bruscamente, lo cual se traduce a la ruptura del polímero. El endurecimiento de la muestra es asociado usualmente con componentes de alto peso molecular y/o una longitud de cadena con un alto grado de ramificaciones. La adición de pequeñas cantidades de arcilla no tiene prácticamente efecto en el comportamiento extensional de todos los polímeros usados excepto a temperaturas relativamente bajas y altas velocidades extensionales⁵².

2.8.5 Análisis SEM

La mejora en la dispersión de arcillas organomodificadas se observan en fotografías de SEM (figura 36). Las fotografías de SEM son de m-LLDPE puro y con organoarcillas I.44 PA, Cloisite 10A, PGV y Cloisite Na. Se puede ver claramente mayor dispersión que es activada en el caso de las arcillas organomodificadas. En recientes publicaciones Eckel⁵³ sugiere

análisis por TEM ya que con esta técnica es posible observar la dispersión de partículas de nanoarcillas, el cual permite apreciar más claramente la intercalación y/o exfoliación de las nanopartículas en la matriz polimérica.

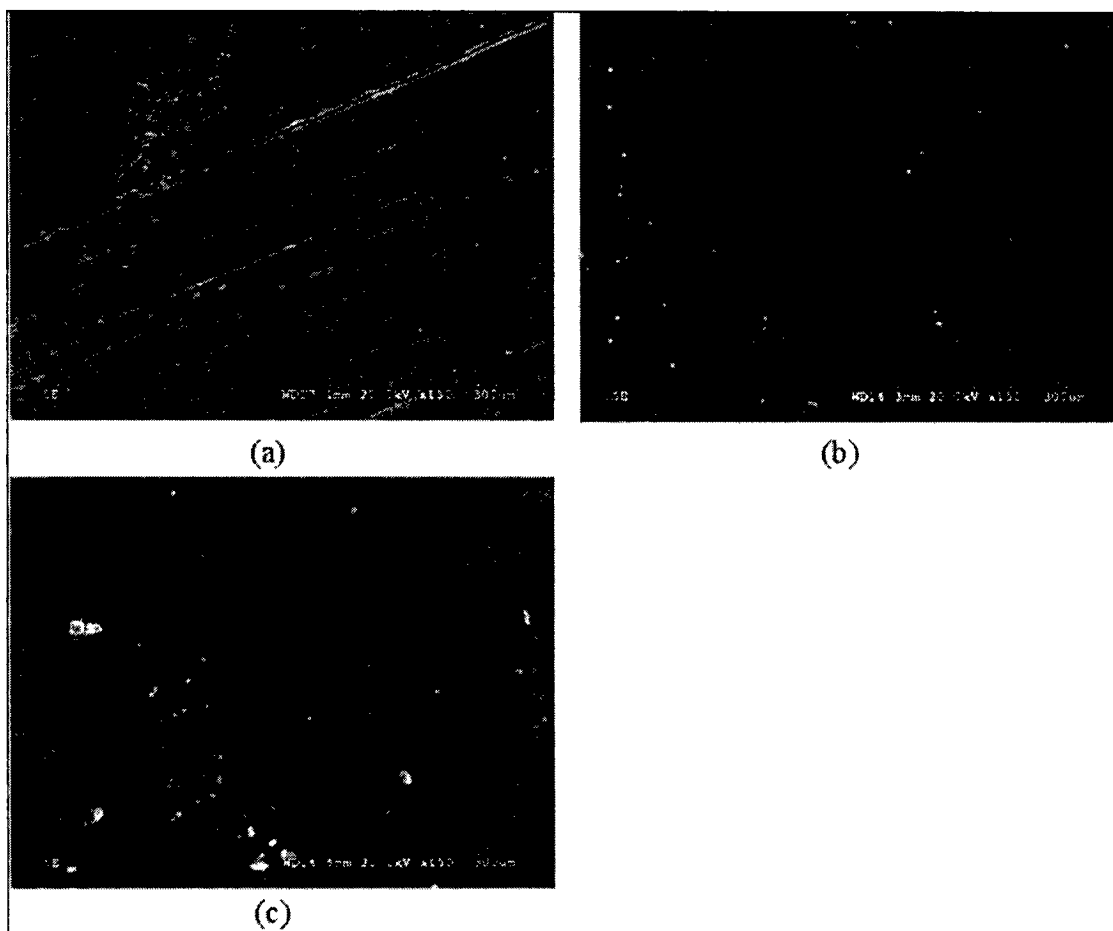


Figura.36. Fotografías SEM de m-LLDPE puro (a), con nanoarcilla I.44PA (b), y con nanoarcilla PGV (c).

2.8.6 Análisis TEM

Una micrografía típica de TEM del nanocompuesto MAPE/20A para cada etapa estructural se demuestra en la figura 37. De los compuestos obtenidos se procedió a preparar los cortes o segmentos para observarlos mediante la técnica TEM. Cabe hacer mención que se deben realizar pruebas preliminares con la finalidad de obtener los cortes lo mas delgado posibles,

que lo plateado o dorado de los cortes indica el espesor. Dichos cortes se preparan en un ultramicrotomo criogénico a bajas temperaturas (-120°C) utilizando nitrógeno líquido. En las figuras (37 a, b, c, d) se presentan las micrografías de los materiales nanoestructurados MAPE/20A en donde se aprecian líneas oscuras en sentido del flujo en el proceso de extrusión⁵⁴.

Además se observa una amplia distribución del diámetro entre 30 y 300 nm con un espesor de 1 nm, que viene siendo una característica típica de una esmectita natural.

Además, todos los recuadros en la figura 37 demuestran una distribución fuertemente anisotrópica de la intensidad en el ecuador, indicando que las capas del silicato están altamente orientadas en el sentido del flujo. La figura 37a demuestra una micrografía TEM del nanocompuesto con 6 % vol. de silicato (etapa I). Se puede observar que la capa individual del silicato está dispersada bien en la matriz del polímero, y concuerda con el resultado de los experimentos de SAXS. Se alinean absolutamente bien en la dirección aplicada del corte en el proceso de extrusión.

La figura 37b demuestra una micrografía TEM de la nanoarcilla del nanocompuesto con 18% volumen del silicato (etapa II). Las capas del silicato se dispersan bien en la matriz del polímero otra vez. La distancia es bastante cercana entre las capas adyacentes del silicato y su arreglo paralelo apoya que el nanocompuesto con 18% vol. de silicato tiene una morfología ordenada y exfoliada.

La figura 37c demuestra la fotografía de la nanoarcilla del nanocompuesto con 24% vol. del silicato (etapa III). Se puede observar una estructura apilada de las capas también como una estructura absolutamente libre alineada de la capa. La estructura apilada de la capa es una estructura típica del intercalación, donde guarda el espaciamiento más estrecho de la capa de 3.5 nm, mientras que las placas del silicato exfoliado se encuentran a un espaciamiento más amplio de la capa de 9 nm, que coincide bien con los resultados de los experimentos de SAXS.

La figura 37d demuestra la fotografía de la nanoarcilla del nanocompuestos con 36 %vol. del silicato presenta (etapa IV) la estructura apilada de la capa correspondiente a una morfología intercalada y esto ocurre en general. El espaciamiento heterogéneo de la capa es constante con un valor de 3.1 nm en SAXS. En el recuadro, se puede ver un par de reflexiones en el ecuador cerca del tapón del haz de luz. Sin embargo, no hay máximo de la intensidad en la reflexión interna. El máximo de la intensidad de la reflexión externa produce (001) la reflexión plana de los silicatos⁵⁴.

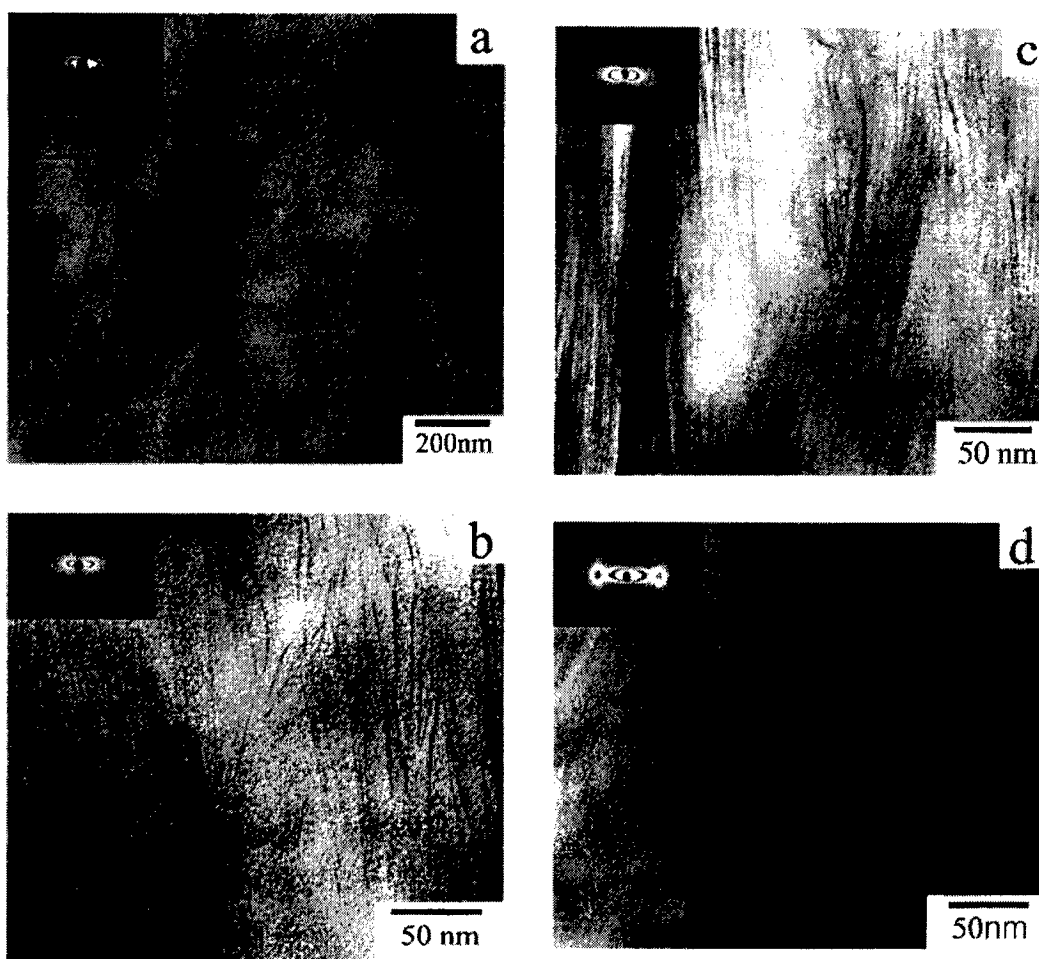


Figura 37. Micrografías TEM del nanocompuesto MAPE/20A con concentración de arcilla de (a) 6, (b) 18, (c) 24, y (d) 36 % vol de silicatos. El recuadro muestra patrones 2-D SAXS de estos compuestos.

En la figura 38 la evolución de la microestructura se resume esquemáticamente con los patrones de SAXS en función de contenido del silicato. El estado orientado se considera bueno en los patrones 2D-SAXS.

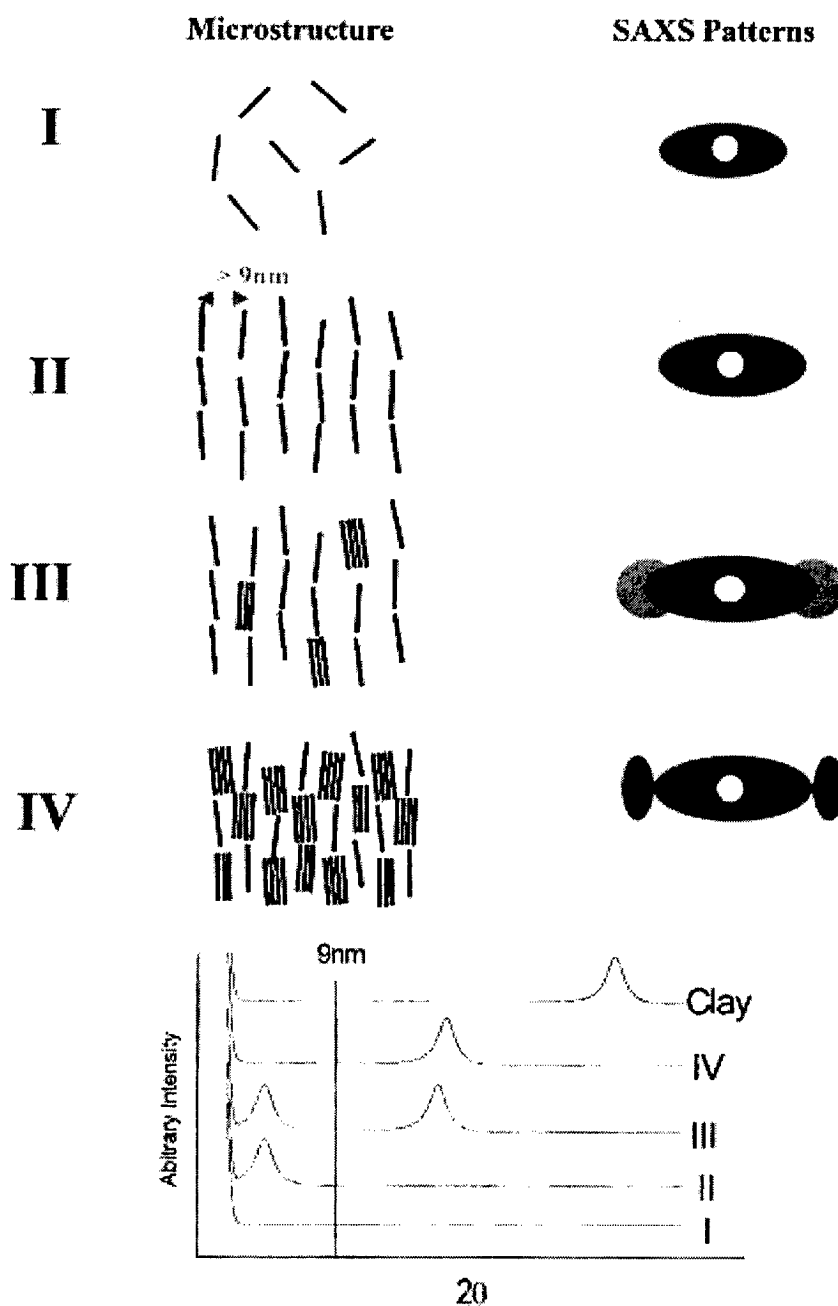


Figura 38. Representación esquemática de la evolución de la microestructura y los patrones de SAXS en función de la concentración de silicato.

2.8.7 Microscopia Óptica de Luz Polarizada

Formación de la Fase Anisotrópica de los Nanocompuestos

En la figura 39 se aprecian las micrografías que se obtienen en MOP (microscopia óptica de luz polarizada) de los materiales nanoestructurados obtenidos por extrusión con un diámetro promedio de 1 milímetro a 160 °C, que está sobre la temperatura de fusión del MAPE. Los materiales extruidos demuestran la oscuridad en el microscopio óptico de luz polarizada hasta 6 % vol del silicato. En 9 %vol. del silicato, la birrefringencia comienza a aparecer. La anisotropía óptica llega a ser más alta con el contenido del relleno del silicato. Está claro que la anisotropía óptica se origina a partir del ordenamiento de las placas del silicato en el polímero flexible.

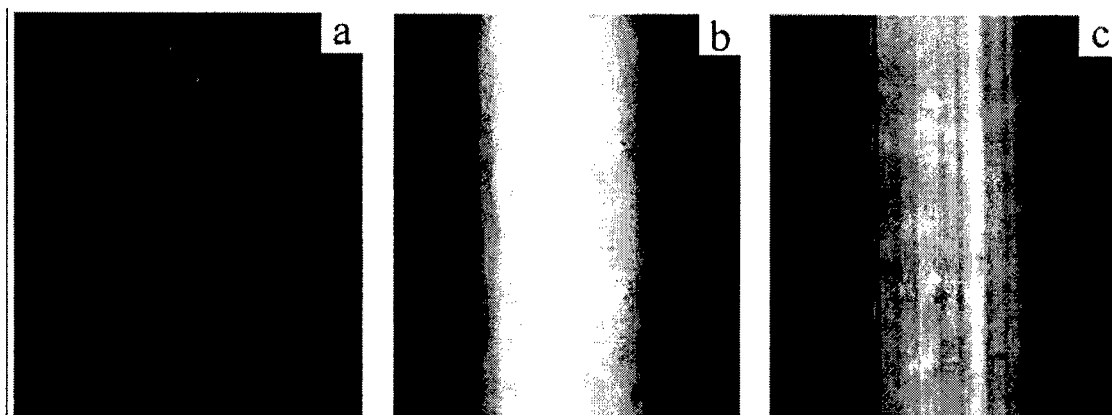


Figura 39. Micrografías de fibras de nanocompuesto con concentración de (a) 6, (b) 9, y (c) 15 % vol de silicato.

Las figuras 40a-c demuestran las micrografías de luz polarizada de los nanocompuestos mezclados. La figura 40d muestra la micrografía mediante la técnica MOP del nanocompuesto extruido con 18 % vol del silicato. Los nanocompuestos sin extruir no muestran anisotropía óptica a partir de 9 % vol. pero a partir de 12 % vol.

El nanocompuesto con 9% vol de silicato demuestra clara birrefringencia en el estado extruido, y no en el estado sin extruir. Esto indica que los nanocompuestos demuestran una

anisotropía óptica para corte-inducido. También, el nanocompuesto extruido con 18 % vol de silicato demuestra una textura clara y más colorida que uno sin extruir.

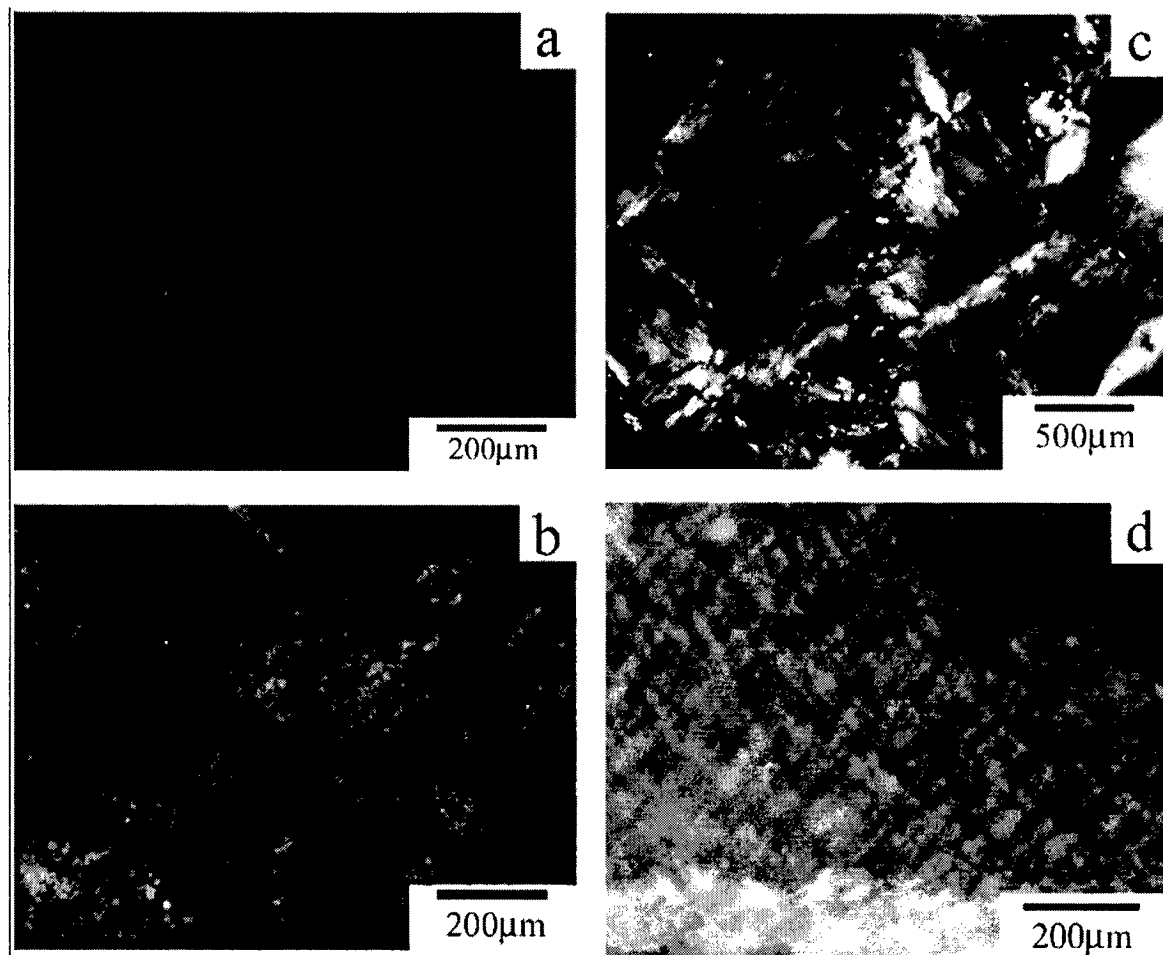


Figure 40. Micrografías de la mezcla del nanocompuesto MAPE/20A con concentración de (a) 9, (b) 12, y (c) 18 %vol de silicato y de fibras de nanocompuesto extruido con concentración de (d) 18 % vol silicato.

2.8.8 Dispersión de Rayos X (SAXS)

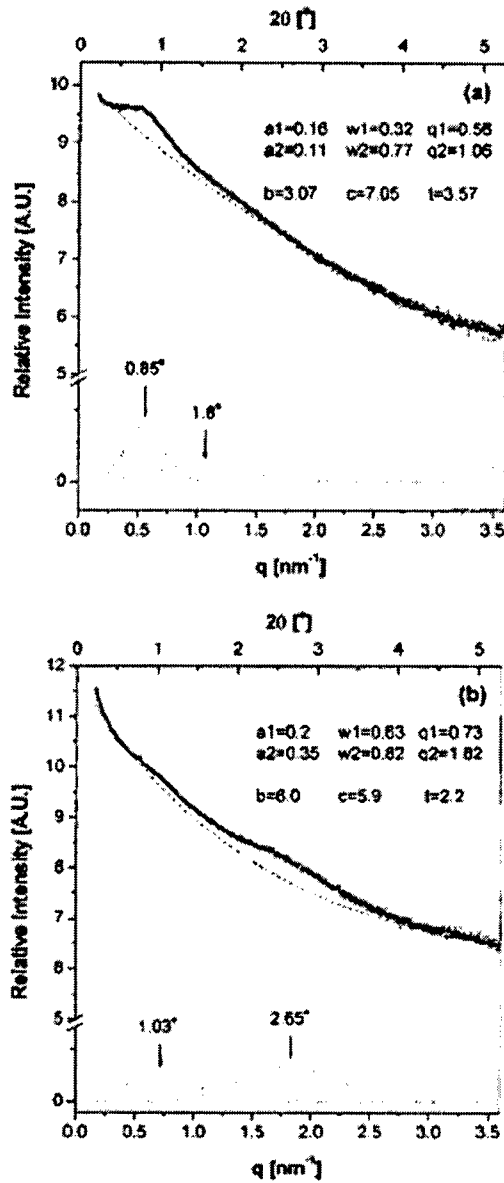


Figura 41. Patrones SAXS para los nanocompuestos con 15 y 24 %vol de silicato.

Por medio de esta técnica se cuantifica la estructura periódica de las capas de silicatos en los nanocompuestos. En la figura 41 se muestran dos ejemplos de patrones de dispersión de los nanocompuestos con 15 y 24% en volumen de contenido de silicato. El compuesto con 15% de volumen de silicato muestra dos señales de reflexión donde la proporción es 2:1.

En las figura 41b se muestran patrones de SAXS del nanocompuesto con 24% en volumen de silicato. Las dos señales de reflexión son separadas, y la intensidad de la segunda señal es mas intensa que la primera. Esto indica que las dos señales son originadas a partir de las diferentes estructuras periódicas de las capas de silicatos⁵⁴.

2.8.9 Propiedades de Barrera

El aumento de la cantidad de MMT en una matriz de PE/HDPE-g-MA 20 conduce a un aumento significativo de las propiedades de barrera. También se demuestra que reemplazando el PE metalocénico en los sistemas referencia/compatibilizador/montmorillonita por una matriz de referencia más polar (por ejemplo LDPE-g-MA) conduce solamente a un realce pequeño de las propiedades de dispersión y de barrera de la arcilla.

De hecho, la naturaleza polar en estos sistemas es similar. Para estas series de dos nanocompuestos, la morfología es absolutamente compleja: las plaquetas individuales, las estructuras intercaladas, e incluso los micro-dominios se observan en todas las películas preparadas.

Por consiguiente, el significado de la proporción longitud-espesor permite describir con una buena exactitud la evolución de la permeabilidad de gas en función del contenido de la arcilla, y se debe comparar con el valor determinado por un análisis morfológico cuantitativo y detallado de los dominios dispersados presentes en los nanocompuestos.

Referente a la influencia de la naturaleza del compatibilizador, el uso de las ceras oxidadas demuestra ser más eficaz que el polietileno injertado con anhídrido maléico para reducir la permeabilidad a gases, a pesar de una dispersión de la arcilla que consiste sobre todo en micro-dominios y estructuras intercaladas. Esto se atribuye a la influencia del tipo y cantidad de modificación del compatibilizador y cabe mencionar que es importante considerar el estado de la dispersión de la arcilla así como las interacciones de la “arcilla/compatibilizador” y considerar también las interacciones de “compatibilizador/matriz” para entender la evolución de las propiedades de barrera a gases.

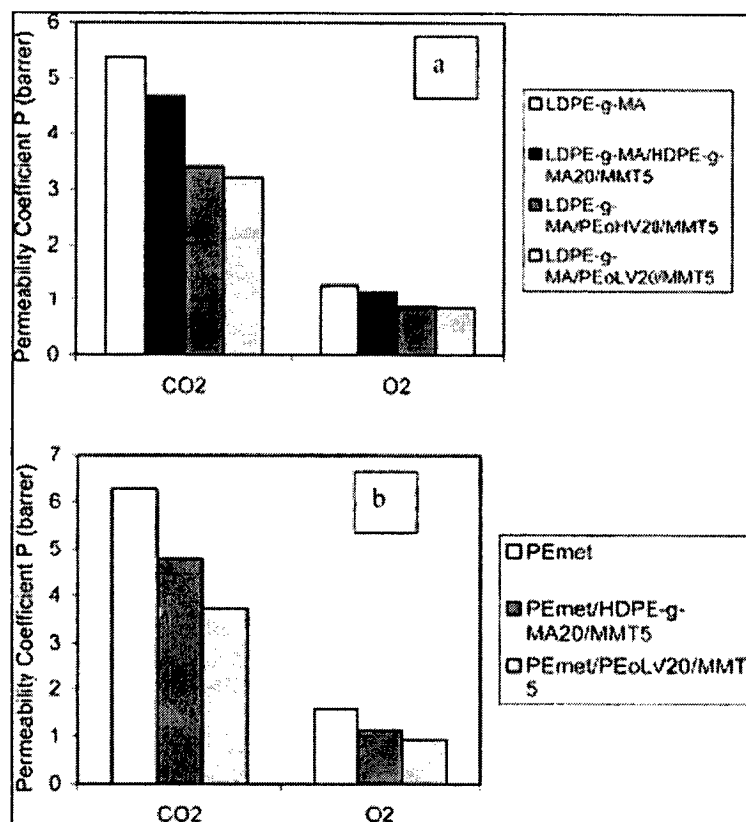


Figura 42. Evolución de las propiedades de transporte de CO₂ y O₂ en función del compatibilizante natural para (a) matriz e referencia de LDPE-g-MA y (b) matriz de referencia de m-PE.

Referente a las propiedades de transporte de gases, podemos ver en la figura 42 que la eficacia de la propiedad de barrera es mayor en los sistemas basados en LDPE-g-MA substituyendo el compatibilizador de HDPE-g-MA por las ceras oxidadas y esto es a pesar de un cambio de la morfología y es independiente de la masa molar promedio de la poliolefina.

Este resultado no concuerda precisamente con el pensamiento común de que a mayor exfoliación la estructura conduce a las propiedades crecientes de barrera. Las mismas tendencias se observan en nanocompuestos basados en PE.

Estos parámetros (masa molar promedio de la cera y el índice de injerto del compatibilizador) pueden controlar no solamente la polaridad, la miscibilidad, y la afinidad con la superficie del silicato, sino también la afinidad con la matriz del polietileno de referencia⁵⁵.

2.9.- CARACTERIZACIÓN DE NANOCOMPUESTOS PP-NANOARCILLAS

Los sistemas utilizados son diferentes polipropilenos: PP isotáctico (Q), PP isotáctico utilizado para preparación de fibras (R), y PP injertado con anhídrido maléico (G), la organoarcilla utilizada para la preparación de los nanocompuestos fue Nanofil 848. Los nanocompuestos preparados son indicados como QN, RN y GN.

2.9.1 Caracterización Estructural

El perfil de difracción de la montmorillonita modificada dado en la figura. 43 demuestra una señal característica ($2\theta=4.7$) que corresponde al espaciamiento de 1.9 nm. Los perfiles WAXD de los nanocompuestos no muestran la presencia de señales a partir de 3.5 a 6.8 de 2θ , en consecuencia de la ausencia de aglomerados de la arcilla original. Evidencia directa de la intercalación es suministrada por los patrones de los nanocompuestos QN y RN, donde la presencia de MMT se evidencia por el desplazamiento de unos hombros a ángulos bajos de difracción (2-3 2θ). Para el compuesto preparado con PP injertado (GN) un pequeño hombro es observado, indicando que las capas de arcilla están más exfoliadas.

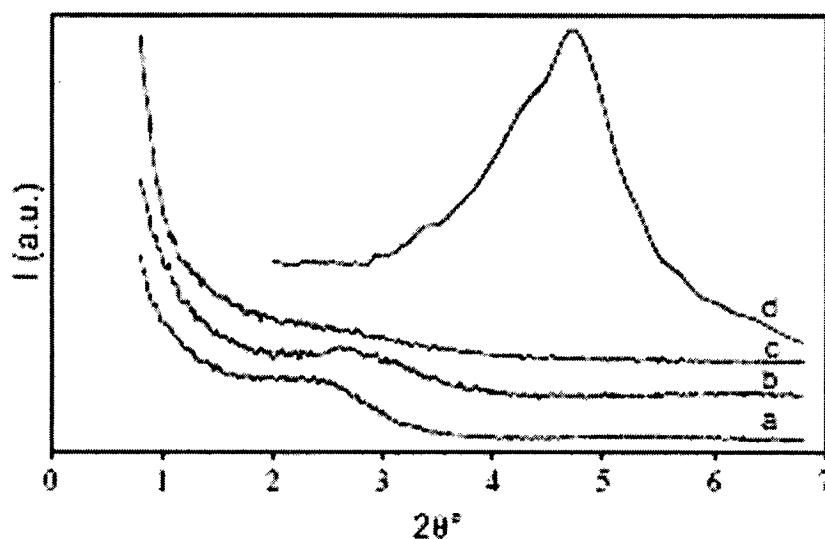


Figura. 43. Perfiles WAXD de RN (a); QN (b); GN (c); y Nanofil 848 (d).

2.9.2 Caracterización Morfológica

Imágenes de TEM a bajas magnificaciones de todos los nanocompuestos se observa que la nanoarcilla no muestra dispersión uniforme en toda la matriz, de hecho, aunque algunos tactoides son encontrados. Un ejemplo de micrográficas de TEM de una muestra GN se muestra en la figura 44a donde las flechas indican los tactoides de las nanopartículas.

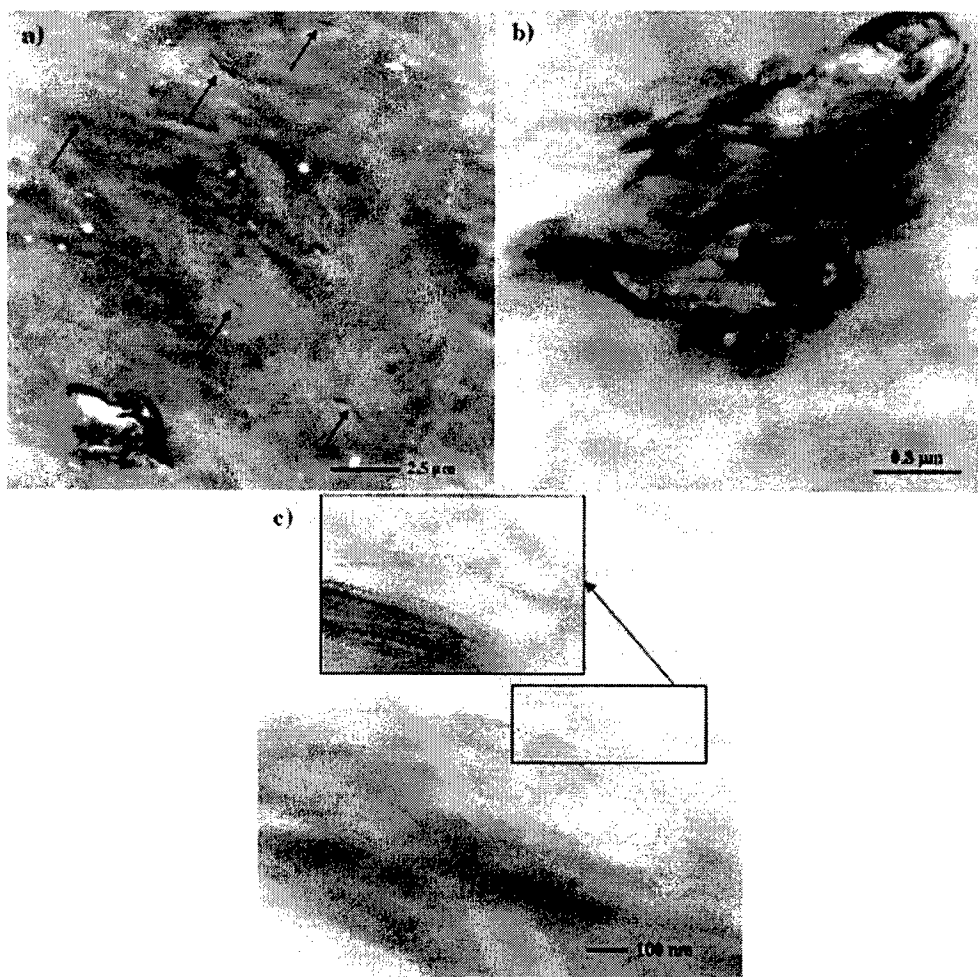


Fig. 44. Micrografías TEM de la muestra GN a diferentes magnificaciones.

Sin embargo, una investigación más profunda, realizada específicamente en los agregados de la arcilla para todos los nanocompuestos, sugiere una estructura laminar hinchada dentro de sí mismo (fig. 44b), una morfología peculiar que se puede atribuir a la intercalación del polímero y que se evidencia claramente en una ampliación más alta, según lo demostrado en fig. 44c.

Algunas lamelas aisladas también son visibles, confirmando la mezcla de nanocompuestos en términos de estructuras intercaladas y exfoliadas.

2.9.3 Comportamiento Térmico

En la tabla 3, el tiempo medio de cristalización, $t_{0.5}$, definido como el tiempo requerido para alcanzar el 50% de la cristalización completa, se reportan para diversas temperaturas de la cristalización (T_c). En la T_c dada, los valores $t_{0.5}$ calculados para los nanocompuestos RN y de GN resultan similar a los que esta observados para los polímeros puros R y G, respectivamente. Por otra parte, el compuesto de QN demuestra una disminución marcada del valor $t_{0.5}$, en comparación con la muestra de Q, en todo el T_c investigado.

Tabla 3

Datos de comportamiento de fusión y cristalización para muestras de PP y nanocompuestos.

T_c (°C)	Sample	$t_{0.5}$ (min)	T_m (°C)	Sample	$t_{0.5}$ (min)	T_m (°C)
127	Q	16.9	163.8	QN	5.9	160.5
128		24.3	166.5		7.9	161.2
129		29.2	167.2		9.8	161.5
128	R	7.5	165.5	RN	8.9	157.1
129		9.3	165.6		10.8	157.3
130		11.5	166.2		12.8	158.5
129	G	4.6	165.0	GN	5.2	156.8
131		7.5	166.6		7.7	158.1
133		13.0	167.6		14.9	158.5

Degradación Térmica

El efecto de la presencia de nanopartículas en la estabilidad térmica de los compuestos fue estudiado por medio de análisis TGA realizados en condiciones inertes y oxidativas. La temperatura inicial que corresponde al 10% de la pérdida en peso (T_{10}), la temperatura del

índice máximo de pérdida de peso (T_{max}) y el residuo final obtenido en 600°C obtenidos por las curvas experimentales de TGA y de DTGA.

Durante la degradación térmica en atmósfera inerte todas las muestras presentan un solo paso de degradación. Las muestras de R y Q comienzan a volatilizar cerca de 270°C; la presencia de anhídrido maléico causa un ligero cambio de la pérdida inicial en peso hacia una temperatura más baja (cerca de 250°C) para la muestra de G.

Un residuo pequeño (<1 % en peso) fue obtenido para la muestra de G, mientras que, los polipropilenos puros de R y de Q degradan totalmente. TGA de organoarcilla puro demostró un residuo del 75% en 600 °C. Los valores del residuo dados en la tabla 4 para los compuestos son constantes con la cantidad de arcilla que se ha agregado a los PP. En general, los compuestos demuestran una disminución significativa de la estabilidad térmica en nitrógeno, en términos de las temperaturas de T_{10} y de T_{max} comparadas a los polipropilenos puros correspondientes. Sin embargo, la diferencia entre los valores de T_{max} es menos sensible para G y las muestras de GN.

Tabla 4

Datos de TGA en atmósfera de nitrógeno y aire para muestras de PP y nanocompuestos.

Sample	Atmosphere	T_{10} (°C)	T_{max} (°C)	Residue (wt%)
G	N ₂	442	480	0.5
GN	N ₂	420	470	2.7
R	N ₂	443	478	0
RN	N ₂	417	459	1.7
Q	N ₂	439	475	0
QN	N ₂	424	450	1.6
G	Air	297	385	0
GN	Air	315	416	2.0
R	Air	297	362	0
RN	Air	298	375	1.7
Q	Air	315	378	0
QN	Air	315	402	1.8

Las figuras 45-47 muestran las curvas de TGA y de DTGA obtenidas bajo atmósfera de aire de las muestras de PP y de los compuestos. Los termogramas de TGA y de DTGA

simplemente se desplazan hacia temperaturas más bajas comparadas con las que son obtenidas en atmósfera inerte.

La degradación termoxidativa de polipropilenos puros ocurre a partir de una temperatura de 200 a 420°C. Para estos compuestos se observa que la pérdida inicial de peso comienza en temperaturas más bajas que corresponden a muestras de PP puros. La adición de montmorillonita orgánica puede desempeñar un papel catalítico al principio de la descomposición del polímero. El aumento en la temperatura origina pérdida en peso para todos los compuestos.

En la tabla 4 se presentan los valores de T_{mr} obtenidas para los compuestos con arcilla son siempre considerablemente más altos que los de las muestras puras correspondientes a los PP. El aumento más alto en el valor de T_{mr}, 31°C, fue observado para la serie de G/GN. Por lo tanto, la pérdida en peso es a temperaturas mayores en todos los compuestos con arcilla con respecto a los polímeros puros, con un efecto más grande en muestra de GN. La morfología y la estructura del nanocompuestos parecen desempeñar un papel importante en el aumento en estabilidad térmica. De hecho, cuanto más alto es el grado de exfoliación observado por las mediciones de rayos-X, más alta es la estabilidad térmica.

Comparando los experimentos realizados en aire y uno en atmósfera de nitrógeno, los residuos calculados en 600°C para los compuestos de RN y QN son similares, la muestra de G es volatilizada totalmente, y finalmente un residuo pequeño fue obtenido para la muestra de GN. La incorporación de montmorillonita mejora la estabilidad térmica en atmósfera oxidativa de todas las muestras de PP investigadas, probablemente esto es debido a un efecto físico de barrera de las capas de silicatos. El efecto barrera permite tratar la difusión de la oxidación térmica de productos volátiles de la fase gaseosa y, al mismo tiempo, del oxígeno a partir de la fase gaseosa de la matriz del polímero⁵⁶.

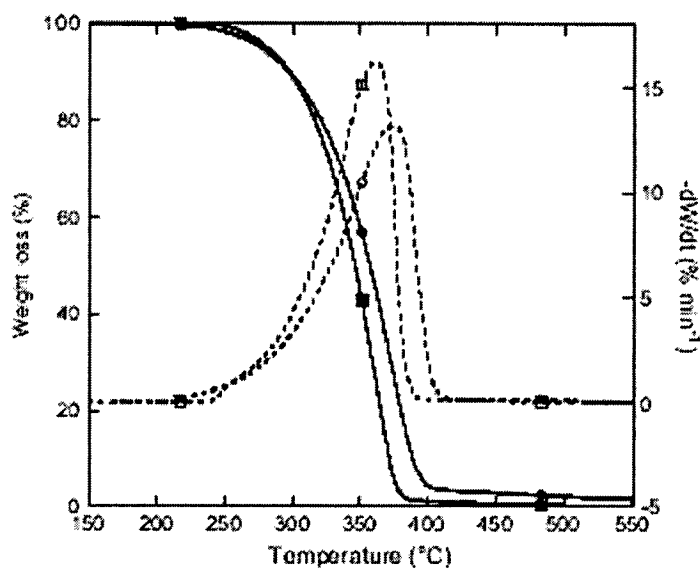


Figura. 45. Termogramas TGA y DTGA en atmósfera de nitrógeno y aire de R y RN.

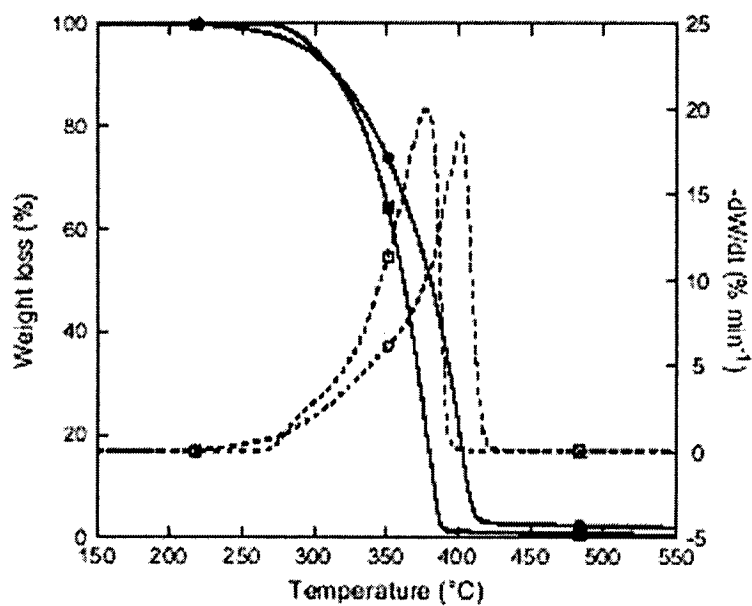


Figura. 46. Termogramas de TGA y DTGA en atmósfera de nitrógeno y aire de Q y QN.

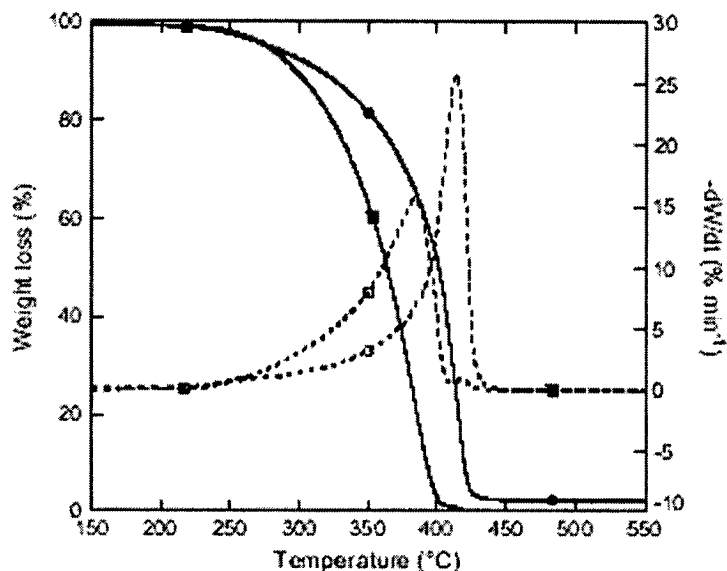


Figura. 47. Termogramas TGA y DTGA en atmósfera de nitrógeno y aire de G y GN.

3. - ESTADO ACTUAL DEL CONOCIMIENTO

El polietileno y el polipropileno son posiblemente unas de las poliolefinas más utilizadas debido a su bajo costo, resistencia a bajas temperaturas, baja absorción de humedad, facilidad de procesamiento y al reciclaje. Sin embargo, al no incluir grupos polares, es difícil obtener una dispersión y exfoliación homogénea de la arcilla a nivel nanométrico, por lo que se requieren de agentes compatibilizantes como por ejemplo el anhídrido maléico para que esto se lleve a cabo.

Debido a la gran importancia comercial, los investigadores se han enfocado recientemente en los compuestos de EVA rellenos de capas de silicatos dispersas a nivel nanométrico, ya que se ha comprobado que existe una intercalación y exfoliación de estas sin la necesidad de adicionar algún compatibilizante. La formación de dichas morfologías (intercalación y exfoliación) dependen del tipo de silicato, la cantidad de acetato de vinilo, y de las condiciones del proceso.

La nanotecnología permite a los científicos medir, controlar y manipular la materia a nivel de nanoescala para cambiar aquellas propiedades y funciones de una manera benéfica. Para incrementar las propiedades térmicas y mecánicas, estabilidad ante la humedad, y resistencia a la flama y al clima.

La adición de una cantidad pequeña de la arcilla, (generalmente menor a 8 % en peso), a la matriz del polímero promueve la mejora en ciertas propiedades del material, como por ejemplo: propiedades mecánicas, térmicas y de hinchamiento, así como también aumenta la retardancia a la flama.

El grado de la mejora se relaciona directamente con la dispersión de las capas de la arcilla en la matriz polimérica

El grado de cristalinidad decrece indicando que las partículas de arcilla pueden activar diferentes sitios de nucleación en el polímero

Para la caracterización de estos sistemas nanoestructurados se utilizan técnicas como FTIR, la cual nos proporciona información importante de grupos funcionales presentes en nuestro compuesto, y de los grupos funcionales de la nanoarcilla que se incorpora a la matriz polimérica, una ventaja de este estudio es que se puede hacer un estudio cinético de la composición de nuestro material conforme se degrada.

La incorporación de nanoarcillas a la matriz polimérica de las poliolefinas proporciona un incremento en la estabilidad térmica de la misma observada por las técnicas DSC y TGA en las cuales se comprueba que se incrementa hasta en un 50% la estabilidad térmica de compuestos nanoestructurados en comparación con polímeros puros.

Para el estudio morfológico se utilizan técnicas como TEM, SEM SAX y WADX en las cuales podemos observar las diferentes estructuras morfológicas que pueden surgir debido a la incorporación de las nanoarcillas en la matriz polimérica, lo cual es de gran importancia para determinar las propiedades de los sistemas nanoestructurados.

Actualmente Gelfer y su grupo de trabajo realiza un estudio de estos sistemas por medio de ^1H - ^{13}C NMR para determinar la movilidad de las regiones amorfas los cuales resultan de las interacciones dipolo-dipolo, este investigador para determinar la diferencia de cristalinidad utiliza el espectroscopia de polarización cruzada de ^1H - ^{13}C para determinar las regiones amorfas de alta movilidad de muestras templadas y muestras son templar.

Es muy importante mencionar que cada una de las técnicas de caracterización observadas nos proporciona información valiosa de estos sistemas, pero de acuerdo al estudio realizado podemos decir que TEM y WAXD son las técnicas que proporcionan información mas relevante para el caso de sistemas nanoestructurados a base de poliolefina-nanoarcilla.

4.-ÁREAS DE OPORTUNIDAD

De acuerdo con la aplicación que se desea dar a los materiales nanoestructurados, se seleccionan las técnicas de caracterización adecuadas para realizar estudios morfológicos, estructurales y comportamiento mecánico de estos compuestos.

Las técnicas de caracterización FTIR, DSC, TGA, WAXD, SAX, TEM, SEM y DMA, son una herramienta muy importante en la determinación de las propiedades de los nanomateriales.

Cada una de estas técnicas nos revela información muy valiosa para entender mejor el comportamiento de estos compuestos y de esta manera determinar una relación estructura-propiedades y dando así una aplicación correcta a estos materiales.

También nos permiten hacer una comparación entre polímeros puros y modificados, para determinar que características y/o propiedades son mejores para la aplicación que requerimos.

Nos permiten evaluar parámetros para determinar cuales son los óptimos para un mejor desempeño del producto final.

La caracterización por medio de la microscopia electrónica nos permite conocer el grado de exfoliación e intercalación que presentan los compuestos analizados.

La difracción de rayos-X nos revela la exfoliación o delaminación de las capas de la arcilla.

La técnica TEM es quizá la más precisa para determinar las propiedades de estos compuestos y la de mayor relevancia.

El análisis térmico nos permite conocer la mejora en la estabilidad térmica de los nanocompuestos.

De acuerdo a lo anterior un área de oportunidad sería el buscar posibles correlaciones entre las características de estructura y morfología determinadas por técnicas fisicoquímicas y las propiedades de desempeño determinadas por técnicas de evaluación fisicomecánica y reológica, de estos sistemas nanoestructurados.

Así también, sería interesante realizar un estudio de técnicas de caracterización en sistemas nanoestructurados, en los cuales se involucren diferentes polímeros y tipos de nanopartículas.

5.-CONCLUSIONES

El PE y PP son poliolefinas de carácter no polar las cuales requieren de agentes compatibilizantes para poder formar sistemas polímero-arcilla, no así el EVA el cual por su carácter polar no requiere de estos agentes.

- Los nanocompuestos son requeridos y estudiados debido a que mejoran las propiedades mecánicas, térmicas, morfológicas, de barrera a gases de los polímeros.
- Los compuestos con bajo contenido de arcilla presentan mayor estabilidad térmica.

- Cuando la degradación se realiza en condiciones oxidativas los resultados muestran una reducción en las temperaturas de degradación para todos los materiales.
- En el análisis térmico (TGA, DSC) de los nanocompuestos los tiempos de ignición son retardados hasta en un 50% por la presencia de arcilla comparado con una matriz polimérica.
- En la difracción de Rayos-X la desaparición de picos en el rango de 2θ ($3-10^\circ$) indican la exfoliación o delaminación de las capas de aluminosilcatos de la MMT.
- La resistencia tensil (TS) y la ruptura a la elongación (EB) incrementan significativamente con la introducción de la arcilla.
- El TEM y la difracción de Rayos-X son quizá las técnicas mas elementales para el estudio de estos sistemas debido a la gran información que proporcionan.

Debido a la mejora en las propiedades estos compuestos tienen un gran abanico de aplicaciones como por ejemplo: partes automotrices, contenedores de alimentos, materiales antiflamma, materiales eléctricos, etc.

6.- REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. Usuki A.; Kato M.; Okada A.; Kurauchi T. *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, *63*, 137-139.
2. Kato M.; Usuki A.; Okada A. *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, *66*, 1781-1785.
3. Kawasumi M.; Hasegawa N.; Kato M.; Usuki A.; Okada A. *Macromolecules* **1997**, *30*, 6333-6338.
4. Hasegawa N.; Kawasumi M.; Kato M.; Usuki A.; Okada A. *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, *67*, 87-92.
5. Hasegawa N.; Okamoto H.; Kato M.; Usuki A. *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, *78*, 1918-1922.
6. Nam P. H.; Maiti P.; Okamoto M.; Kotaka T.; Hasegawa N.; Usuki A. *Polymer* **2001**, *42*, 9633-9640.
7. Okamoto M.; Nam P. H.; Maiti P.; Kotaka T.; Hasegawa N.; Usuki A. *Nano Lett.* **2001**, *1*, 295-298.
8. Hambir S.; Bulakh N.; Kodgire P.; Kalgaonkar R.; Jog J. P. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **2001**, *39*, 446-450.
9. García-López D.; Picazo O.; Merino J. C.; Pastor J. M. *Eur. Polym. J.* **2003**, *39*, 945-950.
10. Xu W.; Liang G.; Wang W.; Tang S.; He P.; Pan W. P. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *88*, 3225-3231.
11. Xu W.; Liang G.; Wang W.; Tang S.; He P.; Pan W. P. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *88*, 3093-3099.
12. S. Sánchez-Valdés, M. L. López-Quintanilla, E. Ramirez-Vargas and F. J. Medellín-Rodríguez *Macromolecular Materials & Engineering*, **2006**, *291*, 128-136
13. Liu X.; Wu Q. *Polymer* **2001**, *42*, 10013-10019.
14. Manias E.; Touny A.; Wu L.; Strawhecker K.; Lu B.; Chung T. C. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3516-3523.
15. Alexandre M.; Beyer G.; Henrist C.; Cloots R.; Rulmont A.; Jerome R.; Dubois P. *Macromol. Rapid. Commun.* **2001**, *22*, 643-646.
16. Riva A.; Zanetti M.; Braglia M.; Camino G.; Falqui L. *Polym. Deg. Stab.* **2002**, *77*, 299-304.
17. Tang Y.; Hu Y.; Wang S. F.; Gui Z.; Chen Z.; Fan W. C. *Polym. Deg. Stab.* **2002**, *78*, 555-559.
18. Zhang W.; Chen D.; Zhao Q.; Fang Y. *Polymer* **2003**, *44*, 7953-7961.

19. Tang Y.; Hu Y.; Wang J.; Zong R.; Gui Z.; Chen Z.; Zhuang Y.; Fan W. *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *91*, 2416-2421.
20. Zanetti M.; Camino G.; Thomann R.; Mulhaupt R. *Polymer* **2001**, *42*, 4501-4507.
21. Zanetti M.; Camino G.; Mulhaupt R. *Polym. Deg. Stab.* **2001**, *74*, 413-417.
22. Peeterbroeck S.; Alexandre M.; Jerome R.; Dubois Ph. *Polym. Deg. Stab.* **2005**, *90*, 288-294.
23. Mario Valera-Zaragoza, **E. Ramírez-Vargas**, F.J. Medellín-Rodríguez, B.M. Huerta-Martínez, *Polym. Deg. Stab.*, **2006**, *91*, 1319-1325
24. Jochenweiss, Paul Takhistov, y. Julian McClements, Materiales funcionales en nanotecnología de alimentos
25. McGlashan SA, Halley PJ. **2003**. Preparation and characterisation of biodegradable starch-based nanocomposite materials. *Polym Int* 52(11):1767-73.
26. Fabio Bertini, Maurizio Canetti, Guido Audisio, Giovanna Costa b, Luciano Falqui *Polymer Degradation and Stability* **91** **2006**, 600-605.
27. S. K. Srivastava, M. Pramanik, H. Acharya, *J. Polym. Sci. Part b: Polym. Phys.* Vol. 44 **(2006)**
28. Kim KY, Lim HJ, Park SM, Lee SJ. 2003. Synthesis and characterization of high impact polystyrene / organically modified layered silicate nanocomposites. *Polymer (Korea)* **27(4)** **2003**,:377-84.
29. Uyama H, Kuwabara M, Tsujimoto T, Nakano M, Usuki A, Kobayashi S. **2003**. Green nanocomposite from renewable resources: plant oil-clay hybrid materials. *Chem Mater* **15**:2492-4.
30. Wang, Z. M.; Nakajima, H.; Manias, E.; Chung, T. C. *Macromolecules* **2003**, *36*, 8919
31. Noh, M. H.; Jang, L. W.; Lee, D. C. *J Appl Polym Sci* **1999**, *74*, 179.
32. Alexandre, M.; Beyer, G.; Henrist, C.; Cloots, R.; Rulmont, A.; Jerome, R.; Dubois, P. *Chem Mater* **2001**, *13*, 3830.
33. Bala, P.; Samantaray, B. K.; Srivastava, S. K. *Mater Res Bull* **2000**, *35*, 1717.
34. Oya A, Kurokawa Y, Yasuda H. 2000. Factors controlling mechanical properties of clay mineral / polypropylene nanocomposites. *J Mater Sci* **35(5)**:1045-50.
35. Sameer Mehta., *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 92, 928-936 **2004**
36. Do Hoon Kim, *Macromol. Rapid Commun.* **2003**, *24*, 388-391

37. Markus Gahleitner, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 100, 283–291 **2006**
38. Tjong, S. C.; Meng, Y. Z.; Xu, Y. *J Appl Polym Sci* **2002**, 86, 2330.
39. Chow, W. S.; Mohd Ishak, Z. A.; Karger-Kocsis, J.; Apostolov, A. A.; Ishiaku, U. S. *Polymer* 2003, 44, 7427.
40. Jinguo Zhang, Charles A. Wilkie* *Polymer Degradation and Stability* 80 (**2003**) 163–169
41. S. Peeterbroeck *Polymer Degradation and Stability* 90 (**2005**) 288-294
42. Gianelli Walter, *Macromol. Mater. Eng.* **2004**, 289, 238–244
43. Deeptangshu S. Chaudhary, *Polymer Engineering and Science* **2005**
44. Manual de Técnicas Analíticas y Propiedades Físicas y Mecánicas
45. Preston C.M.L., *Polymer Degradation and Stability* 84 (**2004**) 533-544
46. Gelfer. Mikhail Y., *Macromolecules* **2005**, 38, 3765-3775
47. Gelfer. Mikhail Y., *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, Vol. 39, 2774–2780 (**2001**)
48. Camino G, Costa L. *Polym Degrad Stab* **1988**;20:271.
49. Gardner DL, McNeill IC. *J Therm Anal* **1969**;1:389.
50. Allen SA, Edge M, Rodriguez M, Liauw CM, Fontan E. *PolymDegrad Stab* **2000**;68:363
51. Smith DM, Chunnhtai AR. *Colloids Surf A* **1995**;105:47
52. Savvas G. *Polymer Engineering and Science* **2005**
53. Eckel D.F., M.P. Balogh, P.D. Fasulo, and W.R. Rodgers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **93**, 1110 (**2004**)
54. Koo Chong Min, *Macromolecules* **2002**, 35, 5116-5122
55. Jacquelot. E., *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, Vol. 44, 431–440 (2006)
56. Bertini. F., *Polymer Degradation and Stability* 91 (2006) 600-605

Lista de Figuras

Figura	Página
1 Vista de un corte lateral de una arcilla de Montmorillonita. Modificada a partir de una original.....	4
2 Esquema de diversos tipos de compuestos presentando la interacción de capas de silicatos y de polímeros.....	6
3 TGA de (a) EVA-12, (b) EVA-12 y 2 %peso 12Me-MMT, (c) EVA-12 y 4% peso 12Me-MMT, (d) EVA-12 y 6% peso 12Me-MMT, y (e) EVA-12 y 8 % peso 12Me-MMT	18
4 Termogramas TGA de nanocompuestos.....	19
5 Curvas de DSC de películas de PEVA original y de películas templadas a 60 °C.....	21
6 Comparación de las curvas de velocidad de liberación de calor de las matrices y compuestos.....	22
7 Imágenes de SEM de fractura superficial de (a) EVA-12 y (b) nanocompuesto EVA-12/arcilla conteniendo 2 % en peso de 12Me- MMT	23
8 Micrografía TEM de una muestra de nanocompuesto EVA3-C20A (10% en peso).....	24
9 Micrografía TEM de nanocompuestos conteniendo 2 % en peso de 12Me-MMT en una matriz de EVA-12.....	25
10 Micrografías TEM de (a) 2.5, (b) 5, y (c) 7.5 % en peso del nanocompuesto EVA9-C15A	26
11 Micrografías TEM de (a) 2.5, (b) 5, y (c) 7.5 %en peso de nanocompuestos EVA18-C30B	26
12 Micrografías TEM de (a) 2.5, (b) 5, y (c) 7.5 % peso de nanocompuesto EVA28-C30B	27
13 Difractogramas de rayos-X de (a) Na-MMT, (b) 12Me- MMT, (c) EVA-12, (d) EVA-12 y 2% peso de 12Me-MMT, (e) EVA-12 y 4 % peso de 12Me-MMT, (f) EVA-12 y 6 % peso de 12Me-MMT, y (g) EVA-12 y 8% en peso de 12Me-MMT.....	28

14	Efecto de la órgano arcilla en la estructura cristalina en (a) EVA3 a varias temperaturas (el perfil WAXD de EVA3C-20A (10 % peso) a 31 °C es también incluido para la comparación y (b) nanocompuesto de EVA3-C20A (el contenido de C20A fue 10 % en peso) a varias temperaturas.....	30
15	TS y EB versus el contenido de arcilla del nanocompuesto de EVA-12/12Me-MMT.....	31
16	Variación de los módulos a diferentes elongaciones versus el contenido de 12Me-MMT en el nanocompuesto de EVA-12/12Me-MMT.....	31
17	Comparación de los módulos tensiles de nanocompuestos de EVA con el incremento de la matriz amorfa.....	33
18	Comparación del esfuerzo tensil de nanocompuestos de EVA con el incremento de la matriz amorfa.....	34
19	Comportamiento termoreológico del EVA.....	35
20	Comportamiento termoreológico del nanocompuesto EVA8-C6A y EMA3-C20A.....	36
21	Carácter reversible de la gelación física térmicamente inducida en el nanocompuesto EVA8-C6A (2 % en peso).....	38
22	E' versus temperatura para (a) EVA-28, (b) EVA-28 y 2 % en peso de 12Me-MMT, (c) EVA-28 y 4 % en peso de 12Me-MMT, (d) EVA-28 y 6 % en peso de 12Me-MMT, y (e) EVA-28 y 8% en peso 12Me-MMT.....	39
23	Tan δ versus temperatura para (a) EVA-28, (b) EVA-28 y 2 % en peso de 12Me-MMT, (c) EVA-28 y 4 % en peso 12Me-MMT, (d) EVA-28 y 6 % en peso 12Me-MMT, y (e) EVA-28 y 8 % en peso de 12Me-MMT.....	40
24	Permeabilidad de fentanil en películas de PEVA medidas a 32 °C, graficadas en función de la temperatura de templado.....	41
25	Patrones de XRD de la organoarcilla (MTC18), el microcompuesto (PE/MTC18) y el nanocompuesto (PE/EVA/MTC18).....	42
26	Curvas TGA en nitrógeno a un calentamiento de 10 °C/min.....	43
27	Curvas TGA en aire a una rampa de calentamiento de 10 °C/min.....	44
28	Espectro IR de PE/EVA original y PE/EVA degradado en nitrógeno de 200 °C	

	a 500 °C con un incremento de 50 °C.....	46
29	Espectro IR de PE/EVA/MTC18 original y PE/EVA/ MTC18 degradado en nitrógeno de 200 °C a 500°C con un incremento de 50 °C. Las absorciones de la organoarcilla son marcadas con (*).....	48
30	Espectro IR de PE/EVA original y de PE/EVA degradado en aire de 200 °C a 500 °C con incremento de 50 °C.....	49
31	Espectro IR de PE/EVA/MTC18 original y de PE/EVA/ MTC18 degradado en aire de 200 °C a 500 °C con incremento de 50°C	50
32	Espectro IR de PE/EVA y de PE/EVA/MTC18 degradado en aire de 250 °C a 310 °C con incremento de 10 °C.....	51
33	Representación esquemática del mecanismo de reensamblado ablativo de un nanocompuesto durante combustión.....	52
34	Modulo viscoelástico lineal y viscosidad compleja.....	53
35	Curvas de crecimiento de esfuerzo tensil sobre una gama de valores de 0.1 s ⁻¹ a 20 s ⁻¹ a 170°C.....	54
36	Fotografías SEM de m-LLDPE puro (a), con nanoarcilla I.44PA (b), y con nanoarcilla PGV (c).....	55
37	Micrografías TEM del nanocompuesto MAPE/20A.....	57
38	Representación esquemática de la evolución de la microestructura y los patrones de SAXS en función de la concentración de silicato.....	58
39	Micrografías de fibras de nanocompuesto.....	59
40	Micrografías de la mezcla del nanocompuesto MAPE/20A con concentración de (a) 9, (b) 12, y (c) 18 %vol de silicato y de fibras de nanocompuesto extruido con concentración de (d) 18 % vol silicato.....	60
41	Patrones SAXS para los nanocompuestos con 15 y 24 %vol de silicato.....	61
42	Evolución de las propiedades de transporte de CO ₂ y O ₂ en función del compatibilizante natural.....	63
43	Perfiles WAXD de RN (a); QN (b); GN (c); y Nanofil 848 (d).....	64
44	Micrografías TEM de la muestra GN a diferentes magnificaciones.....	68
45	Termogramas TGA y DTGA en atmósfera de nitrógeno y aire de R y RN.....	69
46	Termogramas de TGA y DTGA en atmósfera de nitrógeno y aire de Q y QN....	69

47 Termogramas TGA y DTGA en atmósfera de nitrógeno y aire de G y GN..... 70

Lista de Tablas

Tabla		Página
1	Comportamiento termoreológico del nanocompuesto EVA8-C6A.....	36
2	Absorciones de bandas de FT-IR de las organoarcilla.....	47
3	Datos de comportamiento de fusión y cristalización para muestras de PP y nanocompuestos.....	66
4	Datos de TGA en atmósfera de nitrógeno y aire para muestras de PP y nanocompuestos.....	67