

Saltillo, Coahuila a 12 de abril de 2018

**Coordinación de Posgrado**

**Presente**

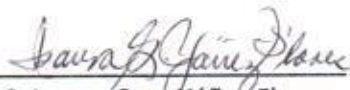
Por este conducto nos permitimos informar a esta coordinación que, el documento tesis preparado por FERNANDO DE JESUS RAMIREZ AREVALO titulado **Efecto de la incorporación de nanopartículas, del agente entrecruzante TMPTMA y del entrecruzamiento por radiación en el desempeño físico mecánico y la estabilidad térmica a temperaturas elevadas de compuestos de PVC rígido** el cual fue presentado el día 18 de Enero de 2013, ha sido modificado de acuerdo a las observaciones, comentarios y sugerencias, realizadas por el Comité Evaluador asignado. Por tal motivo, avalamos que el documento adjunto corresponde a la versión final del documento de tesis.

Atentamente,



Dr. Florentino Soriano Corral  
Presidente

**Sinodales**



M.C. Isaura Gpe. Yáñez Flores  
Secretario



Dr. Mario Humberto Gutiérrez Villarreal  
Vocal

**Vo. Bo. de los Asesores**



Dr. Juan Guillermo Martínez Colunga



Dr. Saúl Sánchez Valdés

## TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

---

AUTOR: FERNANDO DE JESUS RAMIREZ AREVALO FIRMA 

TITULO: Efecto de la incorporación de nanopartículas, del agente entrecruzante TMPTMA y del entrecruzamiento por radiación en el desempeño físico mecánico y la estabilidad térmica a temperaturas elevadas de compuestos de PVC rígido.

ASESORES: Dr. Guillermo Martínez Colunga FIRMA 

Dr. Saúl Sánchez Valdés FIRMA 

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

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

Saltillo, Coahuila, a 18 de enero de 2013



---

Dr. Oliverio S. Rodríguez Fernández  
Director General del CIQA

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA**  
**Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros**

*TESIS*

**Efecto de la incorporación de nanopartículas, del agente entrecruzante TMPTMA y del entrecruzamiento por radiación en el desempeño físico mecánico y la estabilidad térmica a temperaturas elevadas de compuestos de PVC rígido**

*Presentada por:*

**FERNANDO DE JESUS RAMIREZ AREVALO**

*Para obtener el grado de:*

**Maestro en Tecnología de Polímeros**

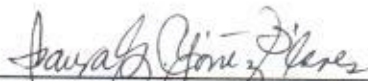
*Asesorado por:*

**Dr. Guillermo Martínez Colunga**  
**Dr. Saúl Sánchez Valdés**

**SINODALES**



**Dr. Florentino Soriano Corral**  
**Presidente**



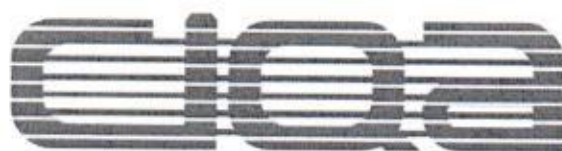
**M.C. Isaura Gpe. Yáñez Flores**  
**Secretario**



**Dr. Mario Humberto Gutiérrez Villarreal**  
**Vocal**

**Saltillo, Coahuila**

**Enero, 2013**



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN  
EN QUÍMICA APLICADA**

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA**  
**Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros**

**TESIS**

**Efecto de la incorporación de nanopartículas, del agente  
entrecruzante TMPTMA y del entrecruzamiento por radiación  
en el desempeño físico mecánico y la estabilidad térmica a temperaturas  
elevadas de compuestos de PVC rígido**

**Presentada por:**

**FERNANDO DE JESUS RAMIREZ AREVALO**

**Para obtener el grado de:**

**Maestro en Tecnología de Polímeros**

**Asesorado por:**

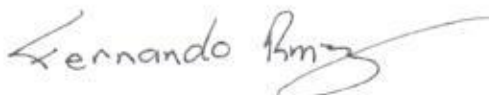
**Dr. Guillermo Martínez Colunga  
Dr. Saúl Sánchez Valdés**

**Enero, 2013**

## DECLARACIÓN

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

Saltillo, Coahuila a 18 de enero de 2013



FERNANDO DE JESUS RAMIREZ AREVALO

Nombre y Firma

|   |           |
|---|-----------|
| <b>INDICE</b>   | <b>1</b>  |
| <b>Resumen</b>  | <b>3</b>  |
| <b>1. Introducción</b>  | <b>4</b>  |
| <b>2. Antecedentes</b>  | <b>6</b>  |
| 2.1 Generalidade del PVC  | 6         |
| 2.2. Nanotecnología   | 7         |
| 2.3. Nanocompuestos   | 8         |
| 2.4. Arcillas   | 11        |
| 2.5. PVC/Montmorillonita  | 12        |
| 2.6. Radiactividad  | 13        |
| 2.7. Interacción de la Radiación con la Materia   | 14        |
| 2.8 Efecto de la Radiación en Polímeros   | 14        |
| 2.8.1. Fuentes de Radiación   | 18        |
| 2.8.2. Acelerador de Electrones   | 18        |
| 2.8.2.1. Dosimetria   | 18        |
| 2.9 Aplicación de radiación en Polímeros  | 19        |
| <b>3. HIPOTESIS</b>   | <b>22</b> |
| <b>4. OBJETIVO</b>  | <b>23</b> |
| 4.1. Objetivos Particulares   | 23        |
| <b>5. PARTE EXPERIMENTAL</b>  | <b>24</b> |
| 5.1. MATERIALES Y PROCEDIMIENTOS  | 24        |
| 5.1.1. Materiales   | 24        |
| 5.1.2. Preparación de las formulaciones   | 26        |
| 5.1.3. Mezclado   | 27        |
| 5.1.4. Procesamiento y Moldeo por Compresión  | 27        |
| 5.1.5. Radiacion de Nanocompuestos de PVC en un<br>Acelerador de Electrones Dynamitron. | 27        |
| 5.2 CARACTERIZACION DE NANOCOMPUESTOS   | 28        |
| 5.2.1 Difraccion de Rayos X   | 28        |
| 5.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido con Modo (STEM)                                | 29        |

|   |           |
|---|-----------|
| 5.2.3. Propiedades Mecánicas                  | 31        |
| 5.2.3.1 Resistencia a la Tensión y Elongación | 31        |
| 5.2.3.2 Modulo de Flexión                     | 33        |
| 5.2.3.3. Resistencia al Impacto               | 33        |
| 5.2.4. Análisis Termogravimetrico             | 34        |
| 5.2.5. Análisis dinámico Mecánico             | 35        |
| <b>6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>              | <b>36</b> |
| 6.1 Selección de Nanoarcillas                 | 36        |
| 6.2 Compuestos sin Radiación                  | <b>39</b> |
| 6.2.1. Difracción de Rayos X                  | 39        |
| 6.2.2. Análisis Morfológico por STEM          | 43        |
| 6.2.3 Propiedades Mecánicas                   | 45        |
| 6.2.4. Propiedades Mecánico Dinámicas         | 53        |
| 6.2.5. Propiedades Térmicas                   | 60        |
| <b>6.3. Compuestos con Radiación</b>          | <b>62</b> |
| 6.3.1. Propiedades Mecánicas                  | 62        |
| 6.3.2. Propiedades Mecánico Dinámicas         | 66        |
| 6.3.3. Propiedades Térmicas                   | 71        |
| <b>7. CONCLUSIONES</b>                        | <b>73</b> |
| <b>8. REFERENCIAS</b>                         | <b>74</b> |

## RESUMEN

En este trabajo se estudio la incorporación de nanoarcillas de distinto tipo como la Cloisite A20 y Nanomer i28E en PVC rígido en presencia de un agente de entrecruzamiento trifuncional como el Trimetilolpropano Trimetacrilato (TMPTMA) con el fin de estudiar su efecto en las propiedades mecánicas y en su estabilidad térmica antes y después de irradiación en un acelerador de electrones. Los resultados obtenidos mediante las técnicas de rayos X y STEM antes de la irradiación, mostraron una buena dispersión- exfoliación de la arcilla en el nanocompuesto de PVC con el contenido de TMPTMA, obteniéndose mejores grados de dispersión-exfoliación con la arcilla i28E, así como un reforzamiento con el contenido de las arcillas y TMPTMA al incrementar la resistencia a la tensión, observándose que los nanocompuestos con arcilla 20A mostraron valores menores; también la rigidez fue determinada por el modulo de flexión del nanocompuesto de PVC donde se aumentó su valor debido a la presencia de la arcilla sin mostrar efecto alguno por la presencia del TMPTMA. Por otro lado, se observo una disminución en la propiedad tan delta y un desplazamiento de la temperatura vítrea ( $T_g$ ) hacia temperaturas mayores principalmente en función del contenido de TMPTMA. Por lo tanto, la  $T_g$  de estos nanocompuestos con mayor contenido de arcilla y TMPTMA mostro un incremento de aproximadamente  $5^\circ\text{C}$ . Lo nanocompuestos irradiados a 65KGy y 90KGy mostraron un aumento en la resistencia a la tensión y una disminución del modulo en función del contenido de TMPTMA, este último contrario a lo esperado. La propiedad tan delta mostro un incremento al igual que la  $T_g$  que presentó un desplazamiento hacia temperaturas mayores de hasta  $10^\circ\text{C}$ , lo cual corrobora la mayor estabilidad dimensional del PVC a mayores temperaturas.



## 1. INTRODUCCIÓN

El PVC es un termoplástico muy importante ampliamente utilizado en aplicaciones de construcción tales como tubería [1]. Debido a su versatilidad con el uso de aditivos el PVC tiene diversas aplicaciones y una de ellas es en su forma rígida [2,3], se emplea principalmente en tuberías de uso hidráulico, sin embargo, no es posible usarlo en aplicaciones a temperatura mayores de 100°C ya que se reblandece y a tiempos largos se degrada térmicamente por efecto de la temperatura [4], liberando cloruro de hidrógeno (HCl), formando secuelas de dobles enlaces y una progresiva pérdida de sus propiedades mecánicas [5].

Esto ha provocado que se exploren nuevas líneas o áreas de investigación que van desde el entrecruzamiento hasta el uso de nanopartículas para superar estos inconvenientes, consiguiendo así un polímero con mejores propiedades mecánicas a mayores temperaturas y una mejor resistencia al calor y a los disolventes.

Los compuestos poliméricos representan una clase importante de materiales de ingeniería, ya que la incorporación de cargas inorgánicas a termoplásticos se ha practicado en la industria ampliamente para mejorar ciertas propiedades. Uno de los principales propósitos es reducir el costo. [6] sin embargo el uso de cargas también se ha utilizado para mejorar las propiedades mecánicas de los termoplásticos tales como la temperatura de distorsión, dureza, tenacidad, estabilidad dimensional y dureza. [7]

En la actualidad los compuestos orgánicos- inorgánicos, especialmente los nanocompuestos han recibido gran atención debido a sus propiedades superiores. Se ha reportado una mejora en las propiedades térmicas y mecánicas de los polímeros con la incorporación de algunas nanopartículas como la montmorillonita, la silica, el carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ), el óxido de aluminio, tubos de carbono y últimamente grafeno.

La relación de aspecto se define como la proporción entre dos de las dimensiones de una partícula, en el caso de las nano arcillas (con forma de laminillas) se determina por la relación entre su espesor y su área superficial, siendo el espesor de magnitud nanométrica tienen una relación de aspecto muy alta.

Las propiedades mecánicas de los nanocompuestos dependen en gran manera de la relación de aspecto de la nanopartícula, el área superficial, y de las interacciones entre la nanopartícula y la matriz polimérica. Por ejemplo, los silicatos laminados y la fibra muestran buenos efectos de refuerzo en muchas matrices poliméricas debido a su relación de aspecto relativamente alta [8].

Una de las nanopartículas más conocidas es la montmorillonita, la cual posee un área superficial muy grande (cerca de  $800 \text{ m}^2/\text{g}$ ), en contraste con partículas comunes tales como el carbonato de calcio que tiene una relación de aspecto de 3:1, la montmorillonita gracias a sus laminillas de aproximadamente 1nm de espesor y su enorme dimensión lateral ofrece una relación de aspecto alta. Estas características provocan una gran mejora en las propiedades térmicas mecánicas y de barrera en comparación con los polímeros sin carga [9].

El entrecruzamiento del polímero ha sido otra alternativa para el incremento de las propiedades mecánicas, térmicas y de resistencia a los disolventes. En la actualidad el uso de radiación ionizante (de alta energía) es empleado para muchos procesos químicos industriales, tales como reacciones de polimerización y de injerto, sin embargo, desde un punto de vista práctico la reacción más importante que ocurre al irradiar polímeros es el entrecruzamiento de las cadenas del mismo [10]

Se ha encontrado que el PVC se entrecruza en un grado considerable bajo radiación [11], sin embargo, los intentos de entrecruzar PVC usando radiación de alta energía en presencia de aire, resultó en una severa deshidrocloración, incluso en rompimiento de cadena, debido a las altas energías de radiación requeridas para alcanzar el entrecruzamiento [12]. Todos estos caminos están enfocados a la mejora de propiedades mecánicas, químicas y térmicas para lograr un mejor desempeño.

## 2. ANTECEDENTES

### 2.1 Generalidades del PVC

El policloruro de vinilo (PVC) es un polímero termoplástico con un modulo tensil relativamente alto a temperatura ambiente. Es un material que comienza a reblandecer alrededor de los 80 °C y se descompone sobre 140 °C. Es un polímero por adición que resulta de la polimerización del cloruro de vinilo o cloro etileno materia prima que es producida en México por Petróleos Mexicanos (PEMEX). Tiene una muy excelente resistencia eléctrica y a la flama.

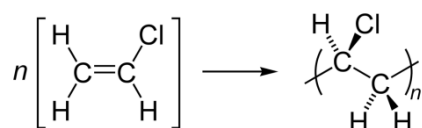
El átomo de cloro enlazado a cada átomo de carbono le confiere ciertas características amorfas ya que solamente cristaliza 10-15%, la alta cohesión entre moléculas y cadenas poliméricas del PVC se deben principalmente a los momentos dipolares fuertes originados por los átomos de cloro, los cuales a su vez dan cierto impedimento estérico, es decir que repelen moléculas con igual carga, creando repulsiones electrostáticas que reducen la flexibilidad de las cadenas poliméricas, esta dificultad en la conformación estructural hace del PVC un material capaz de interactuar con una gran cantidad de aditivos en grandes cantidades para obtener un producto final deseado. Sobre todo, este polímero requiere para su procesamiento la incorporación de aditivos que inhiban la degradación térmica debido a la gran susceptibilidad del PVC a la degradación termooxidativa.

Industrialmente existen dos tipos:

PVC Rígido: empleado principalmente para envases, ventanas, tuberías, las cuales han reemplazado en gran medida al hierro (que se oxida más fácilmente) y al vidrio que se fractura muy facilmente.

PVC Flexible: empleado principalmente para cables, juguetes, calzados, pavimentos, recubrimientos, etc. [13], los cuales han desplazado en gran medida al papel y cuero.

El PVC se obtiene polimerizando cloruro de vinilo (ver esquema 1) en presencia de peróxidos que actúan como iniciadores [3].



Esquema 1.- Estructura del PVC.

Puede polimerizarse como un homopolímero, cuando únicamente participa con el monómero de cloruro de vinilo en la polimerización. También se puede obtener un copolímero cuando interviene otro monómero, generalmente acetato de vinilo; y finalmente existe un tercer polímero que es el PVC posclorado que se obtiene después de realizar una cloración adicional para impartir resistencia mecánica y térmica al material [14].

Siempre ha existido un creciente interés de mejorar las propiedades de los polímeros y más aun de los polímeros de mayor consumo a nivel mundial como es el PVC, el cual presenta algunos inconvenientes, como son su bajo punto de reblandecimiento y una pobre estabilidad dimensional a altas temperaturas, es decir, el PVC tiene una temperatura límite superior de servicio relativamente baja. La demanda actual de PVC en aplicaciones para tubería ha crecido significativamente y cada vez ha substituido un mayor rubro de tuberías tradicionalmente fabricada de metal, esto debido al incremento en el costo de algunos metales tales como el cobre en la última década. Sin embargo, para aplicaciones en tuberías hidráulica para el manejo de fluidos calientes el PVC por sí solo no ha tendió un buen desempeño principalmente por su baja Tg. Esto ha provocado que se exploren nuevas líneas o áreas de investigación que van desde el entrecruzamiento hasta el uso de nanopartículas para superar algunos de estos inconvenientes, consiguiendo así un polímero con mejores propiedades mecánicas a mayores temperaturas y una mejor resistencia al calor y a los disolventes.

## 2.2. NANOTECNOLOGÍA

La palabra "nanotecnología" es usada extensivamente para definir las ciencias y técnicas que se aplican al nivel de nanoescala, (nanometro equivale a la millonésima parte de un metro) que permiten trabajar y manipular las estructuras moleculares y sus átomos [15]. En síntesis, lo anterior nos llevaría a la posibilidad de fabricar materiales y máquinas a partir del reordenamiento de átomos y moléculas. El desarrollo de esta disciplina se produce a partir de las propuestas de Richard Feynman el 29 de diciembre de 1959 en el Instituto Tecnológico de California, Pasadena CA más tarde Premio Nóbel de Física en 1965 [16]

La nanotecnología se caracteriza por ser un campo esencialmente multidisciplinario, y cohesionado exclusivamente por la escala de la materia con la que trabaja. [2] La nanotecnología es un área de las ciencias aplicadas dedicados al control y manipulación de

la materia a una escala menor que un micrómetro, es decir, a nivel de átomos y moléculas (nanomateriales). Lo más habitual es que tal manipulación se produzca en un rango de entre uno y cien nanómetros. Para comprender el potencial de esta tecnología, es clave saber que las propiedades físicas y químicas de la materia cambian a escala nanométrica, lo cual se debe a efectos cuánticos. La conductividad eléctrica, el calor, la resistencia, la elasticidad, la reactividad entre otras propiedades, se comportan de manera diferente que en los mismos elementos a mayor escala [1].

Las vías de investigación principales en el desarrollo de la nanotecnología con polímeros se centran en las superficies nanoestructuradas, los materiales de nanofase y en especial en los “nanocompuestos” poliméricos basados en nanopartículas modificadas con elementos organófilos.

### 2.3. NANOCOMPUESTOS

En la actualidad, es común agregar fases orgánicas o inorgánicas a matrices poliméricas con el objetivo de reforzarlas y mejorar algunas de sus propiedades mecánicas, y en este sentido los nanocompuestos representan uno de los materiales que han tenido mayor auge en los últimos años, en el área de materiales compuestos. Muchos productos, con características particulares, han sido empleados como refuerzos en materiales compuestos y entre ellos, los refuerzos con fibras inorgánicas son los más populares, sobre todo la fibra de vidrio [17].

Los nanocompuestos son materiales formados por dos o más fases donde al menos una de estas dos fases tiene una de sus tres dimensiones en escala nanométrica. La morfología o estructura de los nanocompuestos depende no solo de la compatibilidad entre la fase orgánica e inorgánica sino del método de mezclado y su dispersión. Generalmente se ha encontrado que los nanocompuestos poliméricos dan orígenes a materiales cuyas propiedades físicas han demostrado ser muy superiores al compuesto convencional.

Los nanocompuestos poliméricos surgieron hace 30 años, cuando los laboratorios Toyota buscaban nuevos materiales para sus automóviles al sintetizar híbridos de nylon 6/nanoarcilla (montmorillonita) que con un contenido de carga del 2 al 6% en peso lograron mejorar el modulo elástico, resistencia a la tensión, resistencia al calor, retardancia a la flama [18,19,20]. Al principio utilizaban únicamente Nylon, pero debido a las altas

temperaturas a las cuales estaba sometido el material intentaron polimerizarlo junto con arcilla, grande fue su sorpresa cuando al hacer sus piezas inyectadas y medir la temperatura de deflexión “HDT” observaron que la pieza que antes soportaba 70°C ahora con arcilla soportaba 120°C antes de flexionarse [21].

Otro ejemplo de las características tan especiales que presentan los nanocompuestos es que absorben más energía antes de fracturarse que los micro compuestos, por ejemplo, un tubo de drenaje fabricado con materiales nanocompuestos soportaría el paso de camiones sobre él, antes de fracturarse, muchas veces más que uno fabricado con materiales normales. En sí, las propiedades mecánicas mejoran tanto en tensión como flexión, tienen mejor tenacidad, mayor resistencia a la abrasión y en materiales como el PET la permeabilidad a los gases se mejora alrededor de 10 veces.

Los nanocompuestos copoliméricos pueden fabricarse por diferentes formas y/o procesos como es en solución, [22,23] polimerización in situ [24,25,26, 27] y en fundido [29]. El proceso de mezclado en fundido ha sido el más investigado ya que por lo general se considera el más económico, con mayor flexibilidad para formular, y utiliza equipo convencional que se usa comúnmente en la transformación y producción a nivel industrial. En los últimos años, los nanocompuestos polímero/arcilla han llamado la atención de la industrial y académica, debido a la notable mejora de las propiedades en las propiedades del material comparadas con el polímero virgen o los micro y macro compuestos convencionales [30,31].

Dependiendo de la naturaleza de los componentes que se usen (silicatos o nanofibras, y matrices poliméricas) y el método de preparación, se pueden obtener diferencias significativas en las propiedades de los nanocompuestos [32]. Existen dos tipos de nanocompuestos formados por laminillas como es el caso de la nanoarcilla: intercalados y exfoliados, que dependen en gran medida de la organización de las laminillas. Los compuestos intercalados se obtienen cuando el polímero se encuentra entre las laminillas incrementando el espacio entre ellas, ahí existen fuerzas de atracción entre éstas, ocasionando la formación de aglomerados o tactoides. Los compuestos exfoliados se obtienen cuando el espacio de las laminillas se incrementa hasta el punto en el que las fuerzas de atracción no son suficientemente fuertes, lográndose una buena dispersión en la matriz polimérica. La separación de las laminillas se determina por las interacciones

termodinámicas de la lámina de arcilla, y la matriz polimérica [33]. En la Figura 1 se muestran los diferentes estados de dispersión de las laminillas en la matriz polimérica.

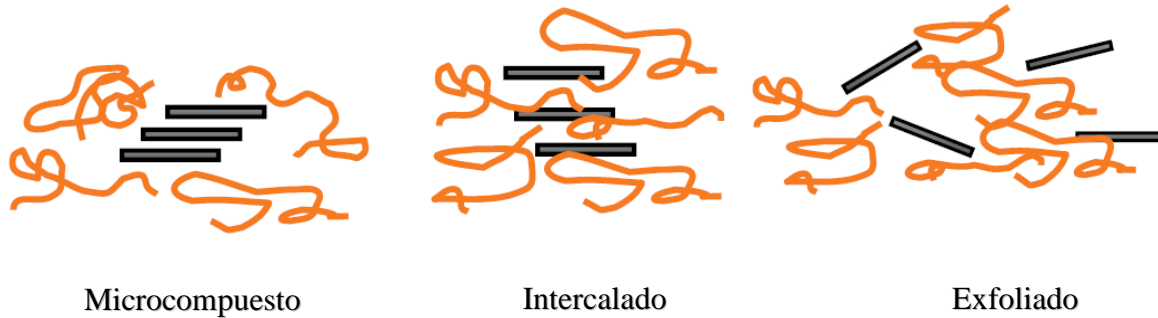


Figura 1. Estados de dispersión de nanoarcillas en polímeros.

Mediante la técnica de difracción de rayos-x es posible identificar los diferentes estados de dispersión de las laminillas de arcilla en el polímero, debido a que la intercalación de las cadenas poliméricas en las galerías de la arcilla incrementa el espaciado interplaca, el cual está dentro del rango de la difracción de los 10 grados de  $2\theta$ . Entonces, el espectro de difracción de Rayos-X se espera que sea esencialmente el mismo que el obtenido con la arcilla en polvo, sin embargo, desplazado hacia ángulos menores por la mayor distancia entre las nanoplacas. El hecho de que exista un pico indica que las láminas no están exfoliadas. La ausencia de señal de un pico indica la exfoliación de las laminillas en la matriz polimérica ya que el espacio formado entre las láminas de arcilla es tan grande que no puede ser detectado con el escaneo de difracción de rayos-X de ángulo ancho (ver Figura 2) [33].

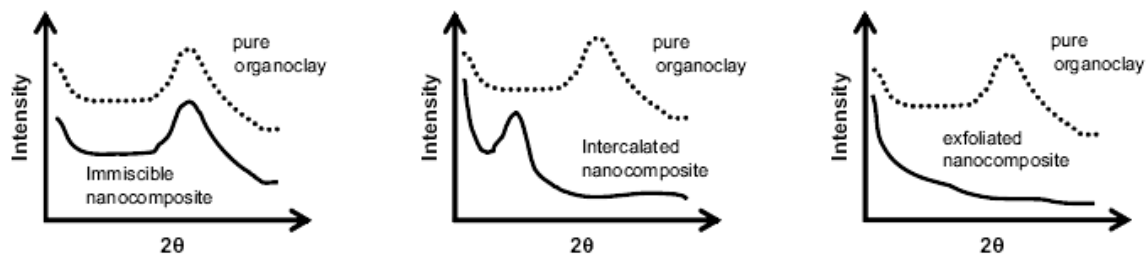


Figura 2 Patrones de difracción de rayos-X esperados para diferentes estados de dispersión de la arcilla en el polímero.

## 2.4. ARCILLAS

Las arcillas son agregados de filosilicatos, los cuales usualmente tienen forma de capas y una fracción de silicatos de magnesio o aluminio. La unidad estructural básica de los filosilicatos son tetraedros de silicio y oxígeno ( $(\text{SiO})_4^{4-}$ ) (Figura 3). Dichos tetraedros se unen compartiendo tres de sus cuatro oxígenos con otros vecinos formando capas, de extensión infinita y fórmula  $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$  (capa tetraédrica, Figura 4), que constituyen la unidad fundamental de los filosilicatos. Los oxígenos del cuarto vértice del tetraedro (oxígenos sin compartir u oxígenos apicales), se dirigen perpendicularmente a la capa y forman parte de una capa octaédrica adyacente, formada por octaedros de grupos  $\text{OH}^-$  que se unen compartiendo las aristas [34]. Las capas de tetraedros y octaedros se acoplan dando láminas que al repetirse forma la estructura cristalina (Figura 6 y 7). La motmorllinita (MMT) es la nanoarcilla más aceptada para el uso en polímeros debido a su alta área superficial, y reactividad superficial [35]

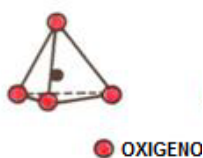


Figura 3. Tetraedro. Unidad estructural básica de un silicato.

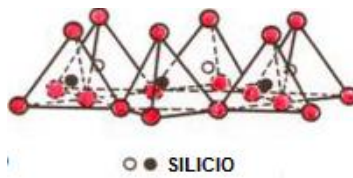


Figura 4. Capa tetraédrica de un silicato.



Figura 5. Octaedro de grupos OH

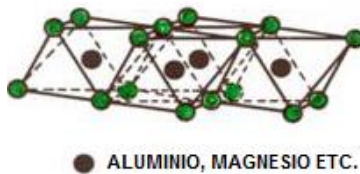


Figura 6. Capa octaédrica de un silicato.



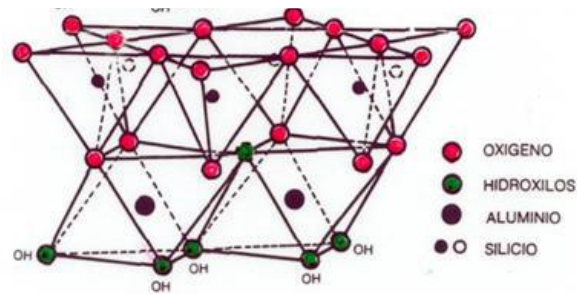


Figura 7. Estructura ideal de la monmorillonita.

La utilización de las nanoarcillas en el campo industrial data de los 1950 donde Carter LW. desarrolló nanoarcillas con varias bases de aniones orgánicos para reforzar elastómeros basados en látex. En 1963 Nahim y Backlund de Union Oil Co. también incorporaron nanoarcillas, pero en matrices de poliolefinas termoplásticas sin focalizar propiedades potenciales de los compuestos. En 1976 Fujiwara y Sakamoto de Unichika Co. describieron el primer nanocompuesto poliamida/nanoarcilla, para que una década más tarde el equipo investigador de Toyota descubriera el mejoramiento de métodos para producir el nanocompuesto nylon 6/nanoarcilla utilizando una similar polimerización del proceso de Unichika. Posteriormente se reportaron varios tipos de nanocompuestos poliméricos con nanoarcillas basados en resinas epóxicas, poliestireno, polímero acrílico, caucho y poliamidas.

## 2.5. PVC/MONTMORILLONITA

El PVC es uno de los termoplásticos más ampliamente utilizados a nivel mundial por lo que a principios de los 2000's se presentó un interés creciente sobre los nanocompuestos de PVC/montmorillonite observando que las arcilla organomodificadas afectan y facilitan la degradación térmica del PVC [36-43]. Recientemente los esfuerzos para disminuir la degradación del PVC en la presencia de arcilla organomodificada han estado enfocados en la evaluación de diferentes tipos de surfactantes, así como en la introducción de un segundo polímero para minimizar la degradación del PVC [39-43]. Chaoying Wan y colaboradores [39] reportan la comparación de nanocompuestos de PVC con una arcilla organomodificada (OMMT) (PVC/OMMT) con una sal cuaternaria de amonio (surfactante) y con una nanoarcilla de sodio (PVC/MMT) obtenidos estos nanocompuestos bajo condiciones de

procesamiento de fusión idénticos, observando en los nanocompuestos de PVC/OMMT un cambio de color desde amarillo claro a rosa con mayor contenido de OMMT mientras los compuestos de PVC/MMT mantuvieron una buena estabilidad y buen procesamiento. Por lo que se sugiere que la descomposición de alquil amonio cuaternario (surfactante) presente en la OMMT y los siguientes efectos catalíticos en la dehidroclorinación de PVC fueron las principales razones del cambio de color de los compuestos de PVC/OMMT. Otros estudios han comprobado la degradación del surfactante a temperaturas por debajo de la temperatura de procesamiento de los polímeros termoplásticos, así como el efecto del exceso de surfactante en la degradación del PVC y otros polímeros [44-46]. En este sentido se han reportado estudios sobre la purificación de las arcillas donde se realizar un procedimiento de extracción del excedente del surfactante y su efecto en la degradación de polímeros [47].

## 2.6. RADIATIVIDAD

La primera evidencia de radiactividad se reporto en 1896 por becquerel; se define como una propiedad atómica y se refiere al proceso por el cual los núcleos de un elemento decaen o se desintegran espontáneamente. A pesar de que la radiactividad es espontanea, la actividad es un proceso que puede prolongarse durante unas cuantas fracciones de segundos, hasta millones de años. Después del descubrimiento de la radiactividad se hicieron numerosos ensayos para estudiar las propiedades de esta radiación, especialmente para medir el poder de penetración en diferentes materiales.

Durante los últimos 30 años los avances en la tecnología nuclear han impulsado el estudio de la radiación ionizante, así como su uso a nivel industrial, ya que es una poderosa fuente de energía para muchas aplicaciones en los procesos químicos. El hecho de que la radiación pueda iniciar reacciones químicas o destruir microorganismos ha conducido al uso en gran escala de la radiación en varios procesos industriales. Algunas de las aplicaciones que se han establecido y aceptado en la industria durante los últimos años son las siguientes [10, 33,35]

- Tratamiento de agua potable
- Curado por radiación de material para recubrimientos
- Aplicaciones médicas (Esterilización de material desechable y de tejidos biológicos).

- Reacciones de entrecruzamiento e injerto en polímeros para mejorar las propiedades de los materiales,
- Irradiación de alimentos para controlar la infestación por insectos y la contaminación por microorganismos patógenos.

## 2.7. INTERACCION DE LA RADIACION CON LA MATERIA

Las radiaciones nucleares, corpusculares y electromagnéticas se detectan solo a través de su interacción con la materia. Las radiaciones emitidas por los núcleos atómicos pueden atravesar cierto espesor de materia antes de perder totalmente la energía que tenían inicialmente. El carácter de tales interacciones depende del tipo de radiación, de su energía y las propiedades físicas y químicas de la materia que atraviesa. Cuando la radiación nuclear atraviesa la materia puede producir varios fenómenos, mediante los cuales la radiación pierde total o parcialmente su energía.

Después de la interacción con la materia, en principio los fenómenos físicos que intervienen son la excitación y la ionización de los átomos y las moléculas. Cada uno de estos fenómenos resulta de un cambio de energía entre la radiación y la materia. Durante la excitación, uno o varios electrones periféricos de un átomo libre pasan a orbitales más externos, el átomo en estado excitado es inestable por lo que el electrón regresa a ocupar una vacante de menor energía creada durante ese proceso liberando energía en forma de fotón o radiación electromagnética. Por otra parte, la ionización es cualquier proceso que resulta de la expulsión de un electrón de un átomo o molécula, el cual queda cargado positivamente, más un electrón libre. A su vez este electrón puede provocar otras ionizaciones o excitaciones.

## 2.8. EFECTO DE LA RADIACION EN POLIMEROS

Los primeros experimentos en irradiación de polímeros datan de 1929, cuando E.B. Newton “vulcanizo” hojas delgadas de hule en atmósferas de nitrógeno, exponiéndolas a un haz de electrones provenientes de un tubo de rayos catódicos operado a 250 KV. Posteriormente Davidson y Geib estudiaron el efecto de la radiación en el hule y poli(isobutileno), encontraron que el peso molecular del hule se incrementaba mientras que el poli(isobutileno) se degradaba. Farmer y Armistead, observaron cambios en las propiedades dieléctricas de los polímeros durante y después de la irradiación. En 1948 Dole

reporto el trabajo realizado por Rose acerca del efecto de la reticulación del polietileno al ser irradiado tanto en aire como en vacío. Sin embargo, el interés mundial en la química de radiaciones se incrementó cuando en 1952, Charlesby demostró que el polietileno podía convertirse en un material reticulado, irradiándolo con rayos gamma y electrones acelerados. El polietileno así reticulado soporta temperaturas mayores que el punto de fusión del polietileno sin irradiar, presentando además propiedades de insolubilidad con solventes convencionales y mayor resistencia a la tensión y a la abrasión [48].

Se ha reportado que cuando un polímero se expone a una radiación sufre principalmente dos cambios estructurales: (i) ocurre un mecanismo de rompimiento de cadena como resultado de la ruptura al azar de los enlaces llevando a una pérdida en el peso molecular, y (ii) un fenómeno de entrecruzamiento simultáneo llevando a la formación de redes tridimensionales. Ambos procesos ocurren simultáneamente durante la radiación, pero frecuentemente hay uno que predomina sobre el otro dependiendo de la naturaleza del polímero [49]. Cuando ocurre un rompimiento de la cadena principal la molécula se divide en dos moléculas más pequeñas, de tal manera que le cambia la distribución de tamaño molecular del polímero. Existen muchos polímeros en los cuales se produce el entrecruzamiento por radiación. Se asume que el entrecruzamiento se produce al azar, y que el porcentaje de entrecruzamiento aumenta con la dosis de radiación.

Flory dio una teoría estadística del entrecruzamiento (1941-1942). Él demostró de manera teórica que los polímeros de moléculas uniformes cambian la forma de la distribución de tamaño molecular debido a la formación de un entrecruzamiento y una fracción insoluble [50]. En un sentido práctico el cambio de peso molecular es una consecuencia crítica de la irradiación de polímeros, ya que la reducción en el peso molecular a consecuencia del rompimiento de cadenas se reflejará en la pérdida de propiedades mecánicas, mientras que el entrecruzamiento incrementará el tamaño de la molécula y mejorará dichas propiedades. El entrecruzamiento crea nuevos enlaces entre las cadenas principales de las moléculas adyacentes del polímero, esto es posible únicamente si las cadenas están libres de impedimento estérico. En general, los polímeros con átomos de carbono secundarios o terciarios en la cadena principal son quienes principian en el entrecruzamiento, mientras que la degradación tiende a ocurrir cuando la cadena polimérica contiene algún átomo de

carbono cuaternario, incluso la irradiación de polímeros en presencia de oxígeno puede propiciar la formación de peróxidos, los cuales a su vez pueden degradar el material [51,52]. Un polímero termoplástico que interactúa directamente con cierto tipo de radiación ionizante puede desarrollar estructuras entrecruzadas o tridimensionales con alta temperatura de fusión, mayor resistencia tensil y mayor resistencia química que el polímero termoplástico original, convirtiéndose en un polímero termofijo.

Uno de los métodos para obtener un PVC entrecruzado es por radiación el cual utiliza una radiación de alta energía que induce la aparición de radicales a lo largo de las cadenas del polímero, que se recombinan entre sí para dar lugar a la formación de una red.

Existen tres mecanismos por los cuales la radiación pierde su energía cuando interactúa con la materia:

**Efecto fotoeléctrico:** Un rayo gamma o fotón imparte toda su energía a algún electrón; como dicho fotón consta únicamente de energía, simplemente desaparece. La energía impartida al electrón es cinética y vence a las fuerzas de atracción entre el núcleo y el electrón, causando que este sea expulsado de su órbita a considerable velocidad, dando lugar a que se formen un par de iones (figura 8). Este electrón de alta velocidad tiene energía suficiente para expulsar otros electrones de sus orbitas, produciendo así pares de iones secundarios, hasta que toda su energía se ha consumido. Este efecto es más probable cuando el electrón está más fuertemente unido, es decir que la probabilidad de que se lleve a cabo con electrones de la capa K es mayor que con electrones de capas más externas.

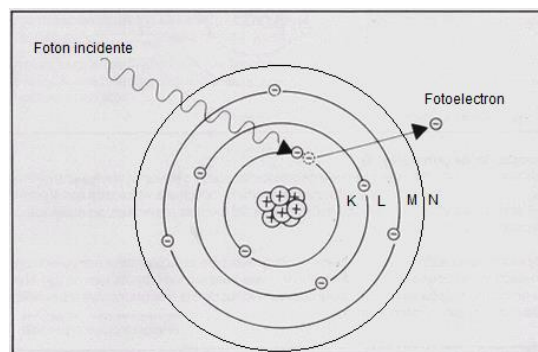


Figura 8.- Efecto fotoeléctrico de un fotón.

**Efecto Compton:** Se refiere solo a la pérdida parcial de energía de un fotón incidente, el rayo interactúa con un electrón de un átomo, pero en este caso solamente una parte de

energía se transfiere al electrón y la radiación se suaviza (figura 9). El electrón de alta velocidad así formado (denominado electrón Compton), produce ionización secundaria de la misma manera que lo hace el fotoelectrón y la radiación suavizada continúa perdiendo energía en otras interacciones Compton, o bien desaparece completamente, vía efecto fotoeléctrico.

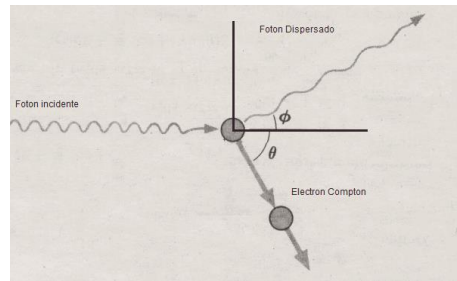


Figura 9. Efecto Compton de un fotón.

Producción de pares: un fotón se aniquila en la vecindad de un núcleo, dando lugar a un par de electrones que se crean de la energía del fotón. Si el fotón tiene energía en exceso de 1.02 MeV, que es la requerida para crear las masas de dos electrones, dicha energía en exceso se transforma en energía cinética de movimiento y los electrones abandonan el átomo a gran velocidad. El electrón negativo se comporta en la forma ordinaria, produciendo pares de iones secundarios, hasta que se pierde toda su energía de movimiento; el electrón positivo también produce ionización secundaria mientras esta en movimiento, pero cuando pierde su energía se frena casi hasta detenerse, encuentra por ahí un electrón libre (figura 10), y por tener cargas opuestas se atraen y aniquilan entre sí, convirtiéndose la masa de cada uno en energía pura; de esta manera se obtienen dos rayos gamma de aniquilación de 0.51 MeV cada uno [34,53].

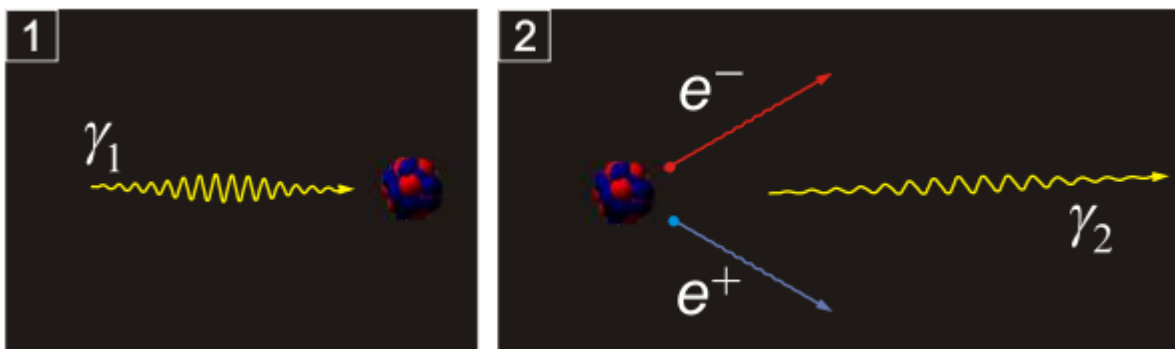


Figura 10.- Producción de pares por un fotón.

### 2.8.1. FUENTES DE RADIACION

Las radiaciones ionizantes de alta energía usadas en reacciones radioquímicas comprenden la radiación proveniente de radioisótopos radiactivos naturales o artificiales, para el caso existen la radiación alfa, beta, y gamma, rayos X, entre otros.

Las fuentes de radiación ionizante pueden ser divididas en tres grupos: aquellas que emplean isótopos radiactivos naturales o artificiales, los que emplean algún tipo de acelerador de partículas y los reactores nucleares. En este caso nos enfocaremos al acelerador de electrones.

### 2.7.2. ACELERADOR DE ELECTRONES.

Un acelerador de electrones consiste básicamente de una fuente de electrones (filamento de tungsteno), un generador de alto voltaje y un tubo acelerador. Los aceleradores de electrones pueden ser clasificados como: electrostático (Van der Graaff, Pelletron), de radiofrecuencia (Dynamitron), de acoplamiento magnético y lineal.

Los aceleradores existen en tres rangos de energía: de baja energía ( $E=300$  keV), apropiado para el curado de recubrimientos e irradiación de película delgada; media energía ( $E=0.4$  -  $4$  MeV), principalmente para el entrecruzamiento de plásticos, utilizado en el recubrimiento de alambre y cable, y alta energía ( $E \sim 15$  MeV) para esterilización y terapia médica [54].

#### 2.8.2.1 Dosimetría.

La detección y medida de radiación debe hacerse con instrumentos, ya que el hombre no está provisto de sentidos capaces de responder a su presencia, por esto son necesarios aparatos y métodos que permitan detectar las radiaciones nucleares y en seguida, medir su intensidad y energía.

Dosis (D). -El término dosis se usa para describir en forma cuantitativa la radiación recibida por un material colocado dentro de un campo de radiación. Las radiaciones ionizantes imparten energía al medio al ser atenuadas por este. La cantidad de energía absorbida por unidad de masa del medio irradiado, se denomina dosis absorbida y se expresa en Grays, de acuerdo al sistema internacional de unidades:

$$1 \text{ Gray} = 1\text{Gy} = 1 \text{ J/kg} = 10^4 \text{ ergs/g}$$

Anteriormente se utilizaba como unidad de dosis absorbida el rad (Radiation Absorbed Dose), definido como:

$$1 \text{ rad} = 100 \text{ erg/g, entonces } 1 \text{ Gy} = 100 \text{ rads}$$

La dosis empleada en los procesos de entrecruzamiento por irradiación de polímeros comerciales varía entre 20 y 300 kGy, dependiendo de la composición del material.

## 2.9 APLICACIÓN DE RADIACION EN POLÍMEROS.

La aplicación de radiación a polímeros tuvo un gran interés en las primeras décadas del siglo XX y no fue sino hasta mediados de este mismo siglo que el entrecruzamiento de PVC plastificado por radiación tuvo sus inicios con los trabajos de varios autores [55,56]. Las radiaciones más comúnmente utilizadas y reportadas para el entrecruzamiento de PVC rígido (UPVC) son

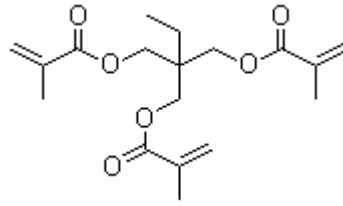
- Radiación gamma ( $\gamma$  radiation)
- Electrones acelerados

Los monómeros polifuncionales que más se han utilizado para el entrecruzamiento de UPVC por radiación de acuerdo a lo reportado en la literatura son:

- Metacrilato de n-butilo (BMA)
- Dimetacrilato de tetraetilén glicol (TEGDM)
- Diacrilato de tetraetilén glicol (TEGDA)
- Dimetacrilato de bisfenol A etoxilado (EBPADMA)
- Trimetacrilato de Trimetilolpropano (TMPTMA) (TMPTM)
- Triacrilato de Trimetilolpropano (TMPTA)

El entrecruzamiento de materiales termoplásticos en general proporciona un incremento en las propiedades de resistencia mecánica y su retención a temperaturas más altas y de acuerdo a la información encontrada hasta ahora; el PVC rígido al ser mezclado con monómeros polifuncionales se promueve su entrecruzamiento por radiación. Se ha encontrado que los monómeros trifuncionales como el TMPTMA, TMPTA y EBPADMA son los que proporcionan los mayores grados de entrecruzamiento [57]. En el Esquema 2 se muestra la estructura del Trimetacrilato de Trimetilolpropano (TMPTMA) el cual es el coagente de entrecruzamiento se será utilizado en este trabajo.





Esquema 2. Trimetacrilato de Trimetilolpropano

Las propiedades del PVC que se ven modificadas por el entrecruzamiento por radiación son las siguientes:

- Incremento en las propiedades mecánicas en función del grado de entrecruzamiento de PVC por radiación. [58,59]
- Retención de propiedades mecánicas después de someterlo a procesos térmicos de envejecimiento a temperaturas elevadas [58]
- Mejora en propiedades térmicas de los materiales entrecruzados por radiación, indicando que el entrecruzamiento con contenido gel por encima del 90% puede provocar el incremento en la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y en la temperatura de penetración Vicat [58,60]
- La resistencia química puede ser incrementada mediante el entrecruzamiento de PVC por radiación indicando que, entre mayor sea el grado de entrecruzamiento, menor es el grado de hinchamiento del PVC al estar en contacto con solventes [57].

El entrecruzamiento del PVC por radiación puede producir dos tipos de reacciones: una donde la reacción se lleva a cabo de una cadena con otra y la otra donde existe ruptura de cadena, siendo generalmente la reacción de entrecruzamiento la de mayor grado que la reacción ruptura, aunque se ha reportado que esta última a mayores dosis de radiación incrementa su presencia. Para minimizar este efecto Chantara y colaboradores [58] estudiaron el efecto de la incorporación de un antioxidante (irganox 1010) en una formulación PVC rígido que contenía monómero de TMPTMA a bajas concentraciones, las cuales fueron irradiadas con un acelerador de electrones de 0 -200 kGy. Encontrando que la formulación sin el antioxidante presentó una mayor cantidad de gel hasta los 40 KGy. A partir de esta dosis el contenido de gel de las formulaciones con y sin antioxidante tendieron a presentar contenidos de gel muy semejantes hasta los 200KGy. Castañeda y

colaboradores [61] estudiaron el entrecruzamiento de PVC rígido en presencia de TMPTMA mediante un acelerador de electrones y radiaciones gamma a diferentes dosis de irradiación (50, 75, y 100 KGy) con el fin de incrementar sus propiedades térmicas y mecánicas, obteniendo primeramente un cambio de color en el PVC irradiado adjudicado a la formación de polienos principalmente en las muestras expuestas a la radiación gamma, el cual fue monitoreado mediante el índice de amarillamiento el cual estaba en función de la radiación, así como un incremento en la temperatura de reblandecimiento vicat y el modulo de almacenamiento obtenido por DMA, esto gracias al incremento de entrecruzamiento en función de la dosis de radiación.

En base a lo anteriormente expuesto se plantea la siguiente hipótesis:

### **3. HIPÓTESIS**

Considerando el efecto de la incorporación de nanopartículas, la presencia del agente entrecruzante TMPTMA y del entrecruzamiento por radiación sobre la Tg de un polímero, se espera mediante la combinación de ambas estrategias, incrementar la Tg del PVC y con esto su estabilidad dimensional a elevadas temperaturas, así como su desempeño físico mecánico lo que repercutiría en su mejor desempeño en aplicaciones para sustitución de tubería tradicional así como potenciales usos en distintos campos en los cuales sea requerido mayor estabilidad a altas temperaturas.

## **4. OBJETIVOS**

Determinar el efecto de la incorporación de nanopartículas y el entrecruzamiento por radiación sobre la Tg del PVC rígido propiedades físico mecánico y estabilidad dimensional a alta temperatura

### **4.1 OBJETIVOS PARTICULARES**

- Estudiar el efecto de la incorporación de las nanopartículas de montmorillonita y TMPTMA en una formulación de PVC rígido mediante el mezclado en fundido sobre la Tg, propiedades mecánicas y estabilidad dimensional a alta temperatura
- Estudiar el efecto de la radiación sobre un nanocompuesto de PVC/montmorillonite/TMPTMA en la Tg, propiedades mecánicas y estabilidad dimensional

## 5. PARTE EXPERIMENTAL

### 5.1. MATERIALES Y PROCEDIMIENTOS

#### 5.1.1 Materiales

Se utilizó PVC en suspensión de la empresa POLICID con valor K=68, estearato de calcio de Chemical Aditives de México SA de CV, estabilizador térmico de estaño (Sn) Thermolite 140 de Arkema, Cera de polietileno 629A y cera parafinica Rheolub 165 de Honeywell, carbonato de calcio (CaCO<sub>3</sub>) tratado de Omya, Oxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) de Nanostructured and Amorphous Materiales Inc., Trimetilolpropano Trimetacrilato TMPTMA SR350 de Sartomer.

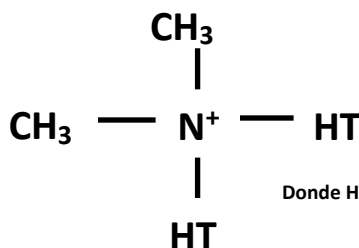
Para la preparación de los nanocompuestos se utilizaron dos tipos de nanoarcillas, la Cloisite® 20A de Southern Clay Products Co. y la N-i28E de Nanomer.

Cloisite® 20A es una montmorillonita o arcilla natural modificada con una sal de amonio cuaternario (2M2HT dimethyl, dihydrogenated tallow, quaternary ammonium). La nanoarcilla fue suministrada por Southern Clay Products Co (tabla 1).

Tabla 1 Propiedades de Cloisite 20A\*

| Propiedad                         | Valor                    |
|-----------------------------------|--------------------------|
| Modificación Orgánica             | 2M2HT                    |
| Capacidad de Intercambio Iónico   | 95 meq/100g de arcilla   |
| %Humedad                          | <2%                      |
| Gravedad Específica               | 1.77 g/cc                |
| % En peso de Perdida por Ignición | 38%                      |
| Resultados de Rayos X             | d <sub>001</sub> =24.2 Å |

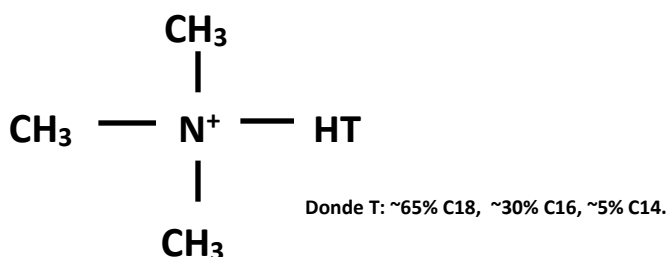
\*Datos reportados por el proveedor



Donde HT es Hidrogenated Tallow ( ~65% C18, ~30% C16, ~5% C14)

Esquema 3 Surfactante: Aceite Dimetil, Dihidrogenado, Amonio Cuaternario 2M2HT:

Nanomer® i28E es una montmorillonita natural funcionalizada con cloruro de Octadecil Trimetil Amina (OD3MA). Mejora algunas propiedades incluyendo el módulo, temperatura de transición vítrea (aumenta la Tg) y la resistencia química. Esta arcilla se presenta como un polvo blanco que se dispersa en partículas tan finas que son casi transparentes en un sistema polimérico.



Esquema 4 Surfactante: con cloruro de Octadecil Trimetil Amina (OD3MA).

Tabla 4 Propiedades de Nanocor i28E\*

| Propiedad             | Valor                        |
|-----------------------|------------------------------|
| Modificación Orgánica | Octadecil-trimetil-amina     |
| Desnsidad             | 0.42 g/cm <sup>3</sup>       |
| %Humedad              | <3                           |
| Resultados de Rayos X | d <sub>001</sub> =25.23637 A |

\*Datos reportados por el proveedor

### 5.1.2. Preparación de las formulaciones

Se prepararon dieciocho formulaciones de PVC rígido para la elaboración de probetas.

Utilizando la siguiente formulación base:

|                        |               |
|------------------------|---------------|
| PVC                    | 100 phr       |
| Ca estearato           | 0.8 phr       |
| Sn                     | 1.0 phr       |
| Cera de polietileno    | 0.3phr        |
| Cera parafinica        | 0.8 phr       |
| CaCO <sub>3</sub>      | 7.0 phr       |
| TiO <sub>2</sub>       | 2.0 phr       |
| TMPTMA                 | 5, 10, 15 phr |
| Nanoarcilla 20A y I28E | 2, 3, 5 pcr   |

A la formulación base anterior se le agregaron 2 diferentes tipos de arcilla y coagente de entrecruzamiento TMPTMA como se muestra en la siguiente tabla 5 y 6.

Tabla 5. Formulaciones de PVC con la arcilla 20A y TMPTMA.

| MATERIALES | 1<br>(pcr) | 2<br>(pcr) | 3<br>(pcr) | 4<br>(pcr) | 5<br>(phr) | 6<br>(phr) | 7<br>(phr) | 8<br>(phr) | 9<br>(phr) |
|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| 20A        | 2          | 2          | 2          | 3          | 3          | 3          | 5          | 5          | 5          |
| TMPTMA     | 5          | 10         | 15         | 5          | 10         | 15         | 5          | 10         | 15         |

Tabla 6. Formulaciones de PVC con la arcilla i 28E y TMPTMA

| MATERIALES | 10<br>(phr) | 11<br>(phr) | 12<br>(phr) | 13<br>(phr) | 14<br>(phr) | 15<br>(phr) | 16<br>(phr) | 17<br>(phr) | 18<br>(phr) |
|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| I28E       | 2           | 2           | 2           | 3           | 3           | 3           | 5           | 5           | 5           |
| TMPTMA     | 5           | 10          | 15          | 5           | 10          | 15          | 5           | 10          | 15          |

### 5.1.3. Mezclado

El mezclado se llevo a cabo en un mezclador intensivo henschel modelo ZS 332- 11Y a 1800 rpm, la secuencia de mezclado utilizada fue la siguiente: primero se agrego el PVC y se mezclo durante 2 minutos, segundo se agrego el estabilizador térmico y se mezclo por dos minutos, tercero se agrego el coagente de entrecruzamiento TMPTMA y se mezclo por 2 minutos, cuarto se agrego el sistema de lubricación (ceras) y se mezclo por dos minutos, quinto se agregaron las cargas y pigmentos (CaCo<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> y Arcilla) y se mezclo por dos minutos, obteniendo una mezcla seca con todos sus componente homogéneamente mezclados.

### 5.1.4 Procesamiento y Moldeo por compresión.

Una vez que se tuvo la mezcla seca, se plastifico (fundido) en un molino de rodillos a una temperatura de 190 °C por 7 minutos hasta obtener una pasta plástica homogénea. Posteriormente con dicha pasta se moldearon placas de dimensiones 150x150x3 mm en una prensa de marca PHI. El moldeo por compresión se realizo a 190°C, inicialmente se mantuvo la prensa sin presión al contacto por 4 minutos, posteriormente se incremento la presión gradualmente hasta una presión de 30 Toneladas y se sostuvo a dicha presión por 4 minutos más, enseguida la placa se solidifico enfriándola en una prensa hidráulica a temperatura ambiente con una presión de 30 toneladas por un periodo de aproximadamente 8 minutos.

Una vez obtenidas las placas de las diferentes formulaciones se cortaron mediante un maquinado de probetas Marca Ceast para darle el tamaño y forma final para las pruebas de resistencia a la tensión, resistencia al impacto y de resistencia a la flexión.

### 5.1.5. Radiacion de Nanocompuestos de PVC en un Acelerador de Electrones Dynamitron.

Los nanocompuestos de PVC moldeados fueron enviados a las instalaciones de NeoBeam de la Universidad de Kent State University (Ohio, USA) donde fueron irradiados a las dosis de 65KGy y 90 KGy.



## 5.2 CARACTERIZACION DE NANOCOMPUESTOS

### 5.2.1 Difracción de Rayos-X (WAXD)

Los nanocompuestos se caracterizaron por WAX, (la arcilla C20A, la i28E y los nanocompuestos obtenidos) para calcular la distancia del espaciamiento interplaca. Esta distancia se calcula por medio de la ley de Bragg  $d = n\lambda / 2\sin\theta$ , en donde,  $d$  es el espacio entre los planos cristalinos difraccionales,  $n$  es un numero entero,  $\lambda$  corresponde a la longitud de onda de la radiación de rayos-X utilizada y  $\theta$  es el ángulo difraccional medido.

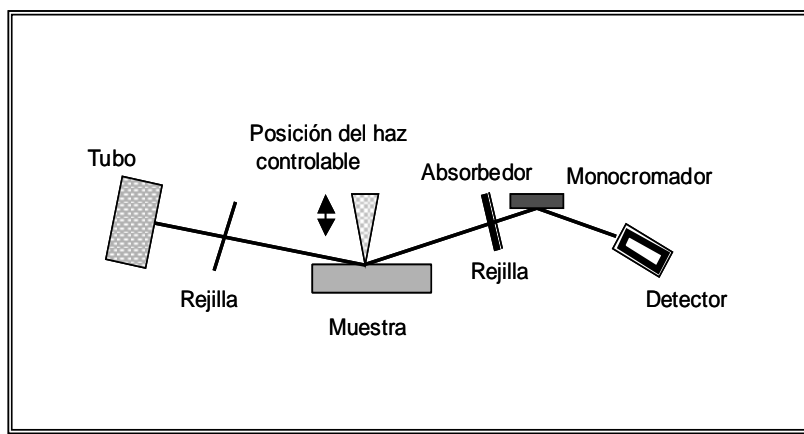


Figura 11 Concepto de Difractómetro de Rayos-X (WAXD)



Figura 12 Difractómetro de Rayos X SIEMENS.

Para la obtención de los patrones de difracción se utilizó un difractómetro de Rayos X SIMENS modelo D-5000 con un generador de radiación de CuK con filtro de Ni. Compuesto básicamente de una fuente de rayos X, un cristal monocromador, colimadores de rejilla, conotador de radiación (goneómetro) y un detector. Los difractogramas se corrieron en  $2\theta$  de 0.5 a 12 con una intensidad de 25 Ma y un voltaje de 35kV. Las muestras de evaluación fueron obtenidas directamente de las placas moldeadas de los nanocompuestos en forma circular de 25 mm de diametro

### 5.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido con Modo (STEM)

La microscopia Electrónica de Barrido con Modo (STEM) permite la observación y caracterización de materiales heterogéneos ya sea orgánicos e inorgánicos en una escala nanométrica. La muestra es irradiada por un haz de electrones que se dispersa sobre la superficie de la misma, lo cual provoca la aparición de electrones secundarios. Los electrones perdidos y los secundarios son capturados y contados por un dispositivo electrónico (detector STEM) situado a los lados del espécimen. Cada punto leído de la muestra corresponde a un píxel en un monitor de televisión. Cuando mayor sea el número de electrones contados por un dispositivo, mayor será el brillo del píxel en la pantalla. A medida que el haz de electrones barre la muestra, se presenta toda la imagen en la pantalla. Los componentes de este microscopio con modo (STEM) son: un cañón de electrones que emite los electrones que chocan contra la muestra creando una imagen. Se utilizan cristales lentes magnéticos para crear campos que dirigen y enfocan el haz de electrones, el sistema de vacío es una parte relevante del microscopio electrónico, ya que los electrones pueden ser desviados por las moléculas del aire, de tal forma que se tiene que hacer un vacío casi total en el interior de un microscopio de estas características. Por último, cuenta con un sistema que registra o muestra la imagen que producen los electrones. Para la preparación de las muestras, previamente se cortaron piezas del material en forma de pirámide, en la cual en un extremo se deja una superficie lisa para realizar los cortes delgados entre 50 y 70 nm de espesor, los cuales fueron preparados en un equipo ultramicrotomo criogénico marca Leica, montando en éste una cuchilla de diamante.

Los cortes se realizaron a una temperatura de  $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ya que los materiales son relativamente suaves, el hecho de bajar la temperatura es con la finalidad de lograr cortes más delgados y extendidos, colocándose en una rejilla de cobre y posteriormente en un porta-rejillas. Es de vital importancia que dichos cortes se realicen lo más delgado posible, tratando de que los mismos tengan los espesores mencionados, finalmente fueron llevados al microscopio electrónico para observar la intercalación y exfoliación de la nanoarcilla en la matriz polimérica de todos los sistemas estudiados.

El equipo utilizado para los análisis de este trabajo, fue un microscopio electrónico de barrido con emisión de campo, JEOL-JSM 740-1F (Figura 13), utilizando una rejilla de STEM (Scanning Transmisión Electrón Microscopy) a 27 kV a 10,000 y 20,000 amplificaciones. Esta técnica se utilizó para llevar a cabo un mapeo elemental, así como observar la dispersión de las nanoarcillas.



Figura 13. Microscopio Electrónico de Barrido JOEL con Modo STEM.

Después de la extracción de los cartuchos que contenían el gel, fueron colocados en una campana por 12 horas para eliminar la humedad restante y posteriormente fueron colocados

en una estufa a vacío, a 60 °C para evaporar el exceso de solvente. Considerando los componentes insolubles en la formulación se hicieron los cálculos correspondientes para el porcentaje de gel, mediante la siguiente ecuación:

$$\% \text{Gel} = [(\text{peso del cartucho con gel} - \text{peso del cartucho}) / \text{peso de la muestra}] * 100$$

### 5.2.3 Propiedades Mecánicas

Las propiedades mecánicas que se realizaron para la caracterización de estos materiales nanoestructurados son:

- Resistencia a la Tensión y Elongación
- Resistencia a la flexión.
- Resistencia al impacto

#### 5.2.3.1 Resistencia a la Tensión y Elongación

Representan algunas de las propiedades más importantes y simples para determinar la resistencia de un material plástico, proporcionando un diagrama de esfuerzo-deformación en el cual se puede obtener la información acerca de la fuerza necesaria para romper el material y la capacidad de estiramiento (deformación) antes de romperse.

Cuando un material es sometido a fuerzas de tensión o estirado, su respuesta inmediata es deformarse y dicho comportamiento puede observarse por medio de un diagrama de esfuerzo-deformación.

Este tipo de prueba se lleva a cabo bajo condiciones específicas determinadas en la norma estándar ASTM D 638.

El equipo utilizado para la determinación de las propiedades de tensión y % de elongación fue una máquina universal de ensayos mecánicos Instron Mod 2244, con celda de 5 KN y mordazas especiales para probetas moldeadas. Se utilizó un extensómetro manual para determinar el % elongación. El equipo está formado por un par de torres con tornillo sinfín que imprimen la velocidad de prueba, un par de mordazas, una móvil y otra fija que sujetan la muestra, una celda que detecta la fuerza aplicada y un panel de control (Figura 14).



Figura 14 Máquina Universal de Ensayos Mecánicos

La determinación de las propiedades de tensión y elongación se llevaron a cabo utilizando las probetas elaboradas con un suaje para probetas tipo IV de acuerdo la norma ASTM-D638 cuyas dimensiones se especifican en la tabla 7 y en la figura 15

La velocidad de desplazamiento de las mordazas fue 5 pies por segundo (ft/s), con una separación de mordazas de 2.56 pulgadas (in). La evaluación se realizó a temperatura ambiente con un 50% de humedad.

Tabla 7. Dimensiones de Probetas Tipo IV para Tensión y % Elongación

| Dimensiones                        | mm (in)    | Tolerancia (mm, in)       |
|------------------------------------|------------|---------------------------|
| W- Ancho de la Sección Estrecha    | 6 (0.25)   | $\pm 0.5$ ( $\pm 0.02$ )  |
| L- Longitud de la Sección Estrecha | 33 (1.30)  | $\pm 0.5$ ( $\pm 0.02$ )  |
| WO- Ancho Total                    | 19 (0.75)  | $\pm 6.4$ ( $\pm 0.25$ )  |
| LO- Longitud Total                 | 115 (4.5)  | no máximo                 |
| G- Longitud de la Parte Recta      | 25 (1.00)  | $\pm 0.25$ ( $\pm 0.01$ ) |
| T- Espesor                         | 3.2 (0.13) | $\pm 0.4$ ( $\pm 0.02$ )  |

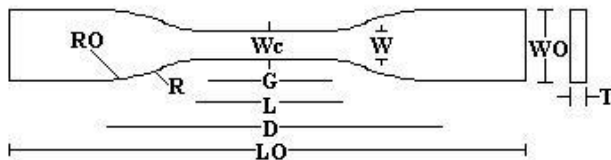


Figura 15 Probeta Tipo IV de acuerdo a la Norma ASTM D 638

### 5.2.3.2 Modulo de Flexión

El modulo de flexión es la determinación del modulo de elasticidad obtenido mediante flexión en tres puntos el cual es una forma más simple de obtener el comportamiento elástico de un material ya que se requieren probetas de cortes rectos mas fácil de fabricar que las probetas de tensión. El equipo donde se determinaron las propiedades de flexión de los materiales fue una máquina universal de ensayos mecánicos (Figura 14) la cual se le adaptaron unas mordazas especiales para este tipo de probeta.

La determinación del modulo de flexión se realizó bajo la norma ASTM D 790. La velocidad de desplazamiento fue de 5 ft/s y la separación entre las mordazas 1.920 in. Las pruebas se realizaron a temperatura ambiente con un 50% de humedad. Las dimensiones de la probeta utilizada se muestran en la siguiente figura.

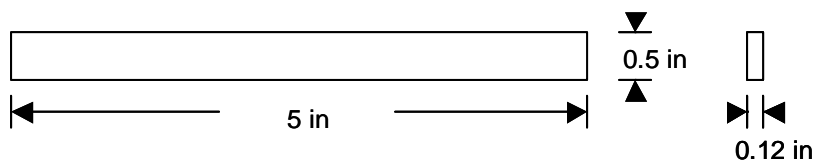


Figura 16. Probeta para Modulo de Flexión

### 5.2.3.3. Resistencia al impacto

Para esta prueba se realizo una muesca a todas las muestras haciendo uso de un maquinador de muescas marca Custom Scientific Instrument (CSI). Se utilizo un equipo para medir resistencia al impacto Izod, de acuerdo a la norma ASTM D256, se evaluaron las diferentes formulaciones, tanto las irradiadas como las no irradiadas, utilizando un péndulo con una capacidad de 2.7 joules.

#### 5.2.4. Análisis Termogravimétrico (TGA)

La Termogravimetría (TGA) es una técnica que permite evaluar el cambio en la masa de la muestra en función de la temperatura a través de la eliminación de volátiles. Estos volátiles pueden ser moléculas de bajo peso molecular presentes en el polímero (ej. agua) o bien pueden provenir de un proceso de degradación. Las mediciones se pueden hacer de dos maneras: isotérmica o dinámica. En el primer caso la muestra se mantiene a una temperatura constante y las mediciones se hacen a diferentes tiempos y/o diferentes presiones. En el segundo la temperatura se va aumentando progresivamente (a diferentes velocidades). En ambos casos se determina la estabilidad térmica, así como la detección de volátiles. También es posible realizar cinéticas de descomposición. Para hacer estas determinaciones se empleó un equipo de análisis termogravimétrico Q500.

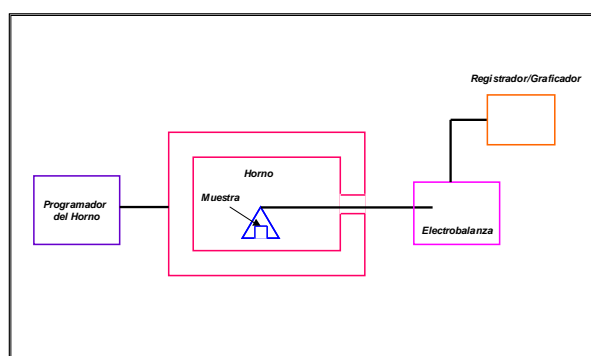


Figura 17 Representación esquemática de un equipo de Termogravimetría

Tabla 8 Condiciones del TGA

| Condiciones Instrumentales |   |
|----------------------------|---|
| Velocidad de Calentamiento | 10° C/min   |
| Masa de la Muestra         | 15 mg (aprox.)  |
| Calibración con Estándares | Oxalato de calcio.  |
| Intervalo de Temperatura   | 0 – 800 °C  |
| Atmósfera                  | N <sub>2</sub> AP (50 ml/min) hasta 600 °C<br>O <sub>2</sub> (50 ml/min) hasta 800 °C |

### 5.2.5. Analisis Dinamico Mecanico (DMA)

Esta técnica fue usada para medir los modulos de perdida ( $E''$ ) y almacenamiento ( $E'$ ) de las muestras y determinar la Tan delta que es la relación  $E''/E'$ , y donde el pico máximo de esta ultima puede tomarse como la Tg. Para la determinación de estos parámetros se utilizó un equipo Dynamic Mechanical Analyzer (DMA 983) marca TA Instruments (Figura 18). El método empleado fue el de alta temperatura, haciendo un barrido térmico de 40 a 120 °C, con una frecuencia de oscilación fija de 0.1 Hz y una amplitud de 0.3mm.



Figura 18. Equipo de Propiedades mecánico dinámicas.



## 6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 6.1 Selección de Nanoarcillas

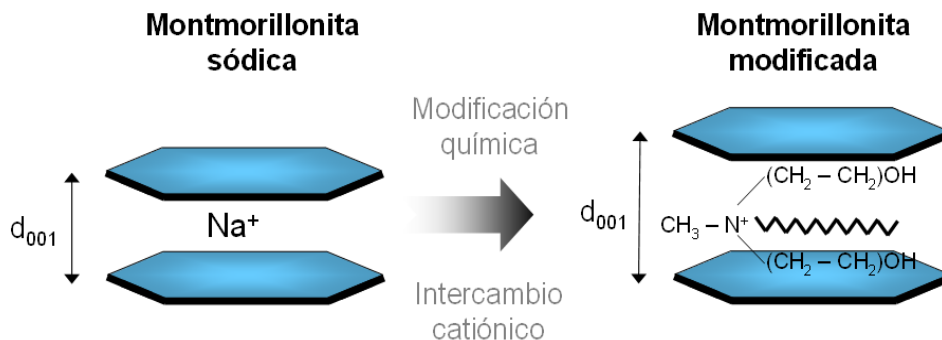
En esta actividad se procedió a la seleccionar las nanopartículas más adecuadas para el objetivo propuesto. Se seleccionaron dos tipos de nanoarcilla buscando aquellas que hayan presentado el mejor desempeño según reportes de la literatura y de experiencias de investigación previas. Para esto se seleccionaron dos arcillas de la tabla 9. En esta tabla se presentan algunas características de las nanoarcillas más utilizadas en la literatura donde se aprecia su espaciamiento entre galerías inicial, así como el tipo de surfactante y el grado de saturación de cada una de ellas.

Tabla 9.- Principales características de las arcillas comerciales

| <b>Código</b> | <b>Modificador Orgánico</b>                         | <b>Conc. de modif. (%wt)</b> | <b>d<sub>001</sub> (nm)</b> |
|---------------|---|------------------------------|-----------------------------|
| CNa+          | Nanoarcilla MMT natural                             | Ninguna                      | 1.17                        |
| MMT-C20A      | N-di-methyl dihydro-di-tallow amonia chloride       | 38.7                         | 2.43                        |
| MMT-I28E      | N-octadecyl trimetyl amine chloride                 | 32.9                         | 2.42                        |
| MMT-C15A      | N-di-methyl dihydro-di-talow ammonia chloride.      | 43.2                         | 3.18                        |
| MMT-C30B      | N-methyl, talow.bis-2-hydroxietyl, ammonia chloride | 30.1                         | 1.82                        |
| MMT-NFS       | Distearyl dimethyl ammonium chloride                | 28.3                         | 3.25                        |

Se aprecia en esta tabla que la arcilla natural de montmorillonita de sodio sin usar ningún agente modificante, presenta un espaciamiento muy cerrado entre sus laminillas, cercano a 1,17 nm, lo cual puede impedir la penetración de las cadenas del polímero, en este caso del PVC para poder interactuar con su superficie y generar ciertas interacciones polares que pudieran mejorar sus propiedades mecánicas. La nanoarcilla Cloisite 20A al estar modificada con un surfactante del tipo sal de amonio con dos cadena alifáticas derivadas de ácidos grasos (tallows) que le imparten la posibilidad de separar la galerías de la arcilla de

MMT de acuerdo al diagrama de la Figura 23. Es por esto que esta arcilla presenta un mayor espaciamiento cercano a 2.43 nm y un grado de saturación es decir una concentración de modificante cerca 38.7 %, lo cual indica que esta arcilla si bien presenta un mayor gado de separación entre laminillas, no presenta un valor muy alto de saturación indicando que existen todavía grupos polares disponibles en su superficie para poder interactuar junto con los grupos del surfactante, con los grupos polares de la resina base o PVC. La arcilla i28E al igual que la C20A presenta valores muy parecidos en espaciamiento entre capas, así como grado de saturación sin embargo presenta un tipo diferente de modificante el cual solo presenta una cadena alifática. La arcilla C15A esta modificada con un surfactante igual al de la C20A pero con un mayor grado de modificación cercano al 43.2% obteniéndose un mayor espaciamiento entre capas cercano a 3.18 nm. La arcilla C30B presenta un grado de modificación parecido al de la C20A y I28E, además de las cadenas alifáticas presenta dos grupos hidroxilos polares, lo cual se asume podrían interactuar con los grupos clorados del PVC sin embargo la separación inicial de las galerías es muy cerrada, cercano al 1.82 nm. y muy parecido al de la arcilla natural sin modificar. Por último, la arcilla NFS que presenta una amplia separación entre galerías, así como un bajo porcentaje de saturación.



Esquema 5.- Diagrama del incremento en la separación de las galerías de la arcilla usando agentes modificantes

La figura 19 presenta las curvas de rayos-X de estas diferentes tipos de nanoarcilla donde se grafica el ángulo de difracción ( $2\theta$ ) contra la intensidad de difracción. Se aprecia que las

arcillas C20A y I28E presentan el pico de difracción muy similar y un ángulo de difracción  $2\theta$  de  $3.7^\circ$  correspondiente a un espaciamiento entre capas cercano a 2.4 nm.

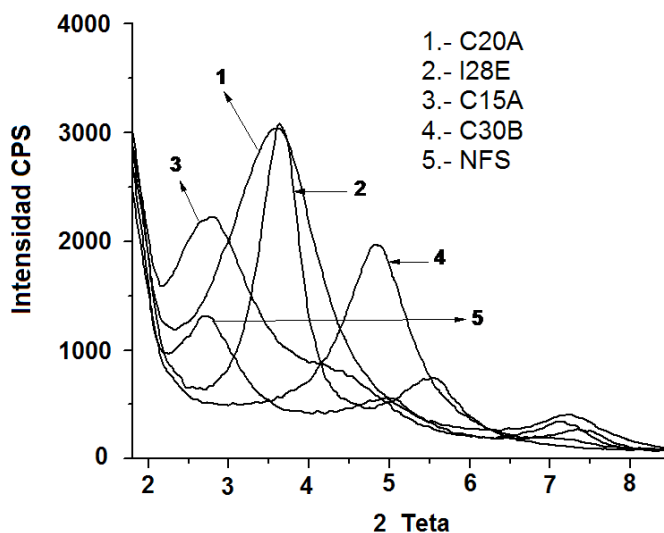


Figura 19.- Patrones de difracción de rayos-X de las diferentes arcillas

En base a resultados reportados en la literatura y a resultados previos obtenidos en el grupo de investigación del Depto de Procesos de Transformación del CIQA se sabe que la arcilla 15A si bien presenta un mayor grado de separación entre capas (3.18nm) esta no presenta buenos resultados, lo cual se ha atribuido a su mayor nivel de saturación superficial limitando las interacciones con la cadena polimérica. En cuanto a la arcilla C30B a pesar de tener grupos polares en la estructura de su surfactante se ha encontrado que esta no obtiene un buen grado de exfoliación e intercalación del polímero en sus galerías principalmente por su muy pequeña separación inicial entre capas. La arcilla NFS presenta resultados aceptables, pero no al grado de los obtenidos al usar las arcillas C20A e I28E. En resumen, se seleccionaron dos tipos de arcilla: 20A e I28E.

## 6.2 COMPUESTOS SIN RADIACION

### 6.2.1. DIFRACCION DE RAYOS X

La técnica de Difracción de Rayos X es muy útil para caracterizar nanocompuestos para determinar el grado de exfoliación de la organo-arcilla en la matriz polimérica [62,63]. De este modo, si la señal de difracción  $d_{001}$  de la arcilla en un nanocompuesto, desaparece, se podría decir que hay una exfoliación total. Por otro lado, si el pico de difracción  $d_{001}$  solamente disminuye y se desplaza hacia ángulos  $2\theta$  menores, es un indicativo de una intercalación y/o exfoliación parcial en el nanocompuesto [64] Esto se ha encontrado para la mayoría de los nanocompuestos ya sea entre una matriz polimérica polar y una nanoarcilla, así como en una matriz no polar donde se utiliza un agente compatibilizante entre la nanoarcilla y el polímero.

Mediante la técnica de Difracción de Rayos X se caracterizaron los materiales nanocompuestos elaborados a base de PVC /TMPTMA/Organo-arcilla (Cloisite 20A e i28E). Tomando como referencia el patrón de difracción de cada arcilla, se pudo determinar el grado de exfoliación de éstas en las diferentes concentraciones de arcilla y coagente de entrecruzamiento (TMPTMA) en los sistemas preparados [62].

Ambos tipos de nanoarcilla utilizados presentan casi el mismo ángulo  $2\theta$  de difracción,  $3.7^\circ$  con casi la misma separación inicial entre galerías de 2.4 nm. La principal diferencia entre ambas es la estructura química del surfactante con el que están modificadas ya que la arcilla 20A presenta una sal cuaternaria de amonio con dos cadenas largas alifáticas (tallows) mientras que la i28E solo presenta una cadena larga. Estos surfactantes con que se modificaron las arcillas les permiten incrementar la separación inicial de las placas de arcilla, ayudando con esto a disminuir las interacciones que existen entre ellas; y permitir una posible mayor interacción con el sistema polimérico. Cabe mencionar que la intercalación de las cadenas del polímero dentro de las galerías de la arcilla depende de la concentración de éste en la arcilla, así como también de la polaridad de los grupos orgánicos que están unidos al nitrógeno del surfactante.

La figura 20 presenta los patrones de difracción obtenidos para la arcilla 20A y los nanocompuestos con 5, 10 y 15% de TMPTMA para un contenido de esta arcilla de 2, 3 y 5 % en peso (Figuras 20-a, 20-b y 20-c). Se observa en esta figura que el pico de difracción  $d_{001}$ , correspondiente a la arcilla 20A, que aparece cerca de  $3.7^\circ$  y que corresponde a un espaciamiento de 2.4 nm, se mueve hacia ángulos menores y presenta una notable menor intensidad para todos los nanocompuestos y en todas las proporciones de arcilla utilizadas. Se observa que a los contenidos de arcilla más bajos del 2% y 3% (figura 20-a y 20-b) no están bien definidos los picos sobre todo a altos contenidos de TMPTMA, lo cual se puede atribuir a que, a bajos contenidos de éste, la intensidad de difracción de la arcilla no sea detectada por el equipo. Sin embargo, a contenidos mayores de arcilla del 5% (Figura 20-c) ya se aprecian los picos con mejor definición, en la tabla 10 se muestran los ángulos de desplazamiento de los picos que se pudieron determinar y su correspondiente espaciamiento interlamilar. Como puede observarse en la tabla entre mayor contenido de arcilla el pico está mejor definido y su desplazamiento es menor. En cuanto al contenido de TMPTMA se observa que al incrementar el contenido de éste la intensidad del pico se ve notablemente disminuida indicando una disminución del orden cristalino de la arcilla.

Tabla 10.- Angulo de desplazamiento por RX y espaciamiento interlamilar

| Muestra                                 | Angulo de desplazamiento | $d_{001}$<br>(nm) |
|---|--------------------------|-------------------|
| 2pcr de arcilla 20A con 5pcr de TMPTMA  | 2.02                     | 4.368             |
| 3pcr de arcilla 20A con 5pcr de TMPTMA  | 2.06                     | 4.283             |
| 5pcr de arcilla 20A con 5pcr de TMPTMA  | 2.08                     | 4.242             |
| 5pcr de arcilla 20A con 10pcr de TMPTMA | 2.04                     | 4.325             |

Estos resultados indican que el PVC por su estructura polar permite la intercalación de sus moléculas entre las galerías de la arcilla, permitiendo incrementar el espaciado interlaminar desde un 2.4 nm hasta un 4.368 nm con un 2% de arcilla, además se puede indicar que la presencia del TMPTMA induce una mayor intercalación o exfoliación de la arcilla, ya que la intensidad de los picos de difracción disminuye al incrementar su contenido en la formulación. Esta reportado que para que un polímero pueda intercalar y exfoliar adecuadamente las galerías de una arcilla órgano modificada depende principalmente de dos factores, uno es el grado de polaridad del polímero y la arcilla y otro son los niveles de esfuerzo de corte que se generan para separar los agregados o tactoides de arcilla y facilitar así la penetración del polímero. Por lo que tal vez el TMPTMA pudiera estar actuando como lubricante y debido a la estructura polar que aportan sus grupos carbonilos que pudieran interactuar con la superficie polar de la arcilla o de su surfactante facilitando la intercalación en la matriz polimérica hacia las galerías de la arcilla.

En la figura 21 se presentan los patrones de difracción obtenidos para la arcilla i28E y los nanocompuestos con 5, 10 y 15% de TMPTMA para un contenido de esta arcilla de 2, 3 y 5 % en peso (Figuras 21-a, 21-b y 21-c). En esta figura se observa que casi ninguna muestra con arcilla i28E presenta un pico de difracción definido solo en las muestras con 5 pcr de arcilla i28E se aprecia un pequeño hombro en la señal de difracción cercano a  $2.04^\circ$  y  $2.08^\circ$ . La ausencia de un pico de difracción es indicativa de la pérdida del orden cristalino o apilamiento de las galerías de la arcilla, lo que sugiere un mayor grado de exfoliación o intercalación. Al igual que en la arcilla 20A los nanocompuestos con i28E presentan una menor intensidad de difracción al utilizar mayores contenidos de TMPTMA, lo cual se atribuyo al efecto plastificante y polar de este aditivo que facilita la intercalación y exfoliación de la arcilla. La única muestra que presento un pico definido fue la muestra con 5 pcr de arcilla i28E y 5 pcr de TMPTMA a  $2.08^\circ$  correspondiente a un espaciado interlaminar de 4.242 nm., similar al espaciado que presento la arcilla 20A, pero con un pico de mayor intensidad. La principal diferencia que se observó en difracción de rayos X al utilizar ambos tipos de arcilla fue que al utilizar la 20A se aprecian más picos de difracción bien definidos (cuatro picos), los cuales se corrieron hacia ángulos menores mientras que con la arcilla I28E no se pudieron apreciar menos picos de difracción definidos (solamente un pico), y algunos hombros, lo cual indica que las cadenas del

polímero pudieron penetrar e intercalar las galerías de la arcilla separándolas en mayor magnitud con casi una total exfoliación de la arcilla, lo cual ya no le permite difractar ninguna señal en el espectro de rayos-x. Esto sugiere un mayor grado de exfoliación o intercalación al utilizar la arcilla i28E con respecto a la arcilla 20A. Como ya se menciona la principal diferencia entre ambos tipos de arcilla, es la estructura química del surfactante con el que están modificados, por lo que la diferencia en el desempeño de ambas arcillas se puede atribuir a que la arcilla i28E presenta solo una cadena alifática en la estructura del surfactante, que le imparte un menor impedimento estérico para facilitar su intercalación dentro de las galerías de la arcilla, promoviendo un mayor grado de exfoliación con respecto a la arcilla 20A.

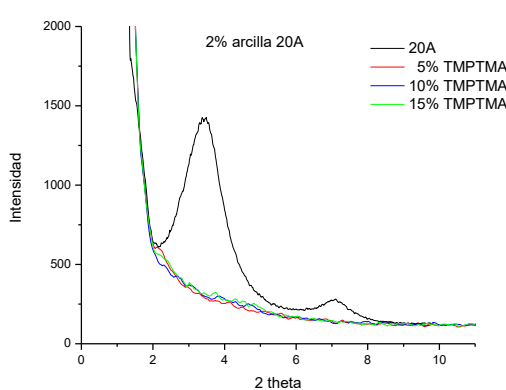


Figura 20-a

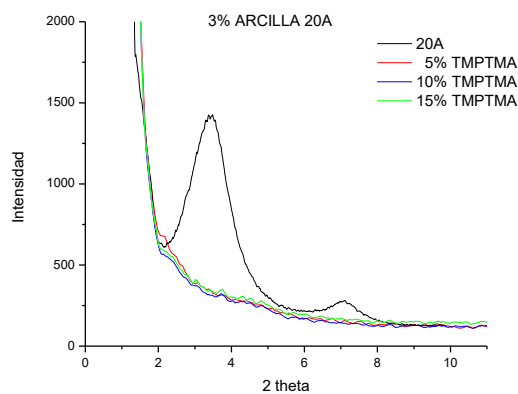


Figura 20-b

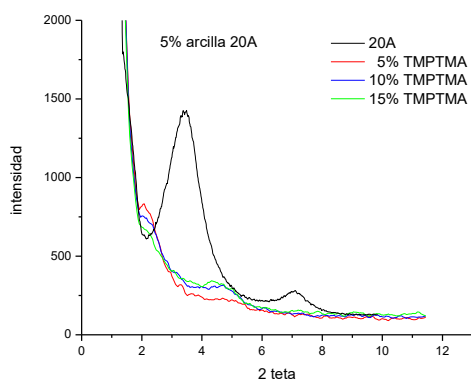


Figura 20-c

Figura 20.- Patrón de difracción de rayos-X obtenido para las muestras de arcilla 20A y los nanocompuestos con 2, 3 y 5 % en peso de esta arcilla y 5, 10 y 15% de TMPTMA.

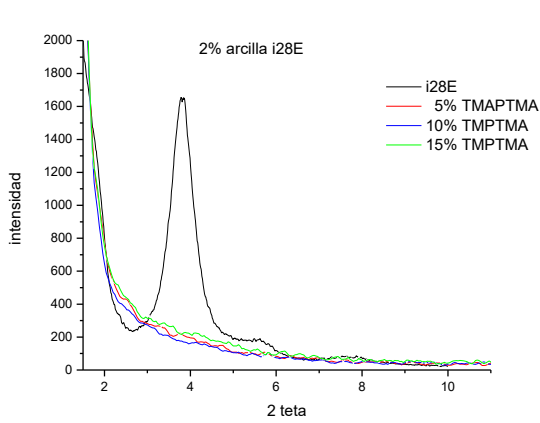


Figura 21-a

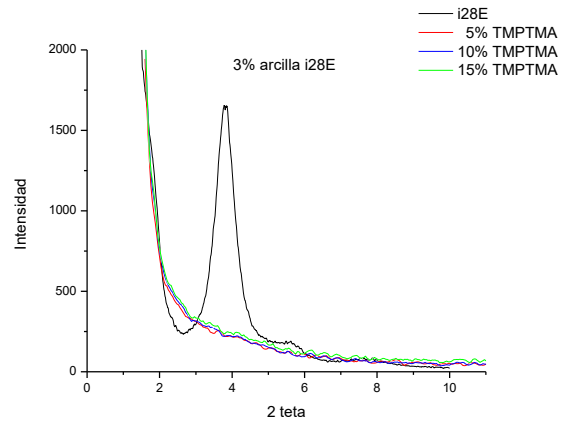


Figura 21-b

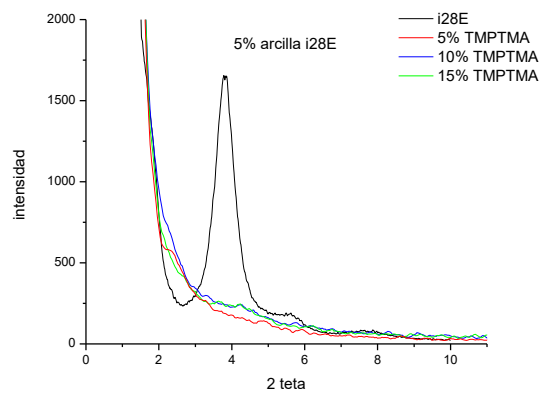


Figura 21-c

Figura 21.- Patrón de difracción de rayos-X obtenido para las muestras de arcilla I28E y los nanocompuestos con 2, 3 y 5 % en peso de esta arcilla y 5, 10 y 15% de TMPTMA.



### 6.2.2. ANÁLISIS MORFOLÓGICO MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO CON MODO STEM

Las imágenes que serán presentadas en esta sección fueron obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido con modo STEM, (detector LEI), con voltaje de 30 kV. a una magnificación de 100,000 X y una distancia de trabajo de 6 mm. Se considero pertinente seleccionar las micrografías de 100 000 magnificaciones para los sistemas con 3 y 5% de nanoarcilla y 10% de TMPTMA, en las cuales se puede observar muy claramente la distribución de la organo-arcilla con los diferentes contenidos de arcilla.

Se hizo un análisis comparativo morfológico entre los sistemas de materiales nanoestructurados el cual nos permitió apreciar de igual manera en todos los materiales distintas zonas de los cortes evaluados por esta técnica STEM, esto es con la finalidad de relacionar las concentraciones utilizadas y hacer la comparación entre los diferentes sistemas evaluados previamente en Rayos-X.

En la figura 22 se muestran las micrografías para los nanocompuestos preparados con 3 y 5% de nanoarcilla 20A y con 10% de TMPTMA. Se observa que para esta arcilla aparece un ligero grado de exfoliación predominando las estructuras intercaladas y apreciándose la formación de numerosos tactoides (agregados de laminillas de nanoarcilla) para ambos contenidos de nanoarcilla. Esto indica que para esta arcilla se alcanza un menor grado de exfoliación-intercalación, lo cual coincide con los resultados de rayos-x donde se observó un pico de difracción bien definido el cual se desplazó hacia ángulos menores.

En la figura 23 se muestran las micrografías de STEM para los nanocompuestos preparados con 3 y 5% de organo-arcilla i28E con un 10% de TMPTMA. Se observa que para ambos contenidos de arcilla se presentan micrografías muy similares entre sí, donde se aprecia un mejor grado de exfoliación, no apreciándose la formación de tactoides y observándose una distribución más homogénea de la arcilla en la matriz polimérica. Esto coincide con los resultados obtenidos en rayos-X en, donde se observó que con este tipo de arcilla se obtiene un mejor grado de exfoliación-intercalación, así como mayores espaciamientos, ya que en su mayoría no se pudo observar un pico bien definido de difracción al utilizar esta arcilla en todas sus concentraciones, únicamente se observó un pico muy pequeño en la muestra con

mayor contenido de arcilla y menor contenido de TMPTMA. Este comportamiento coincide con lo expresado en rayos-X, la principal diferencia entre ambos tipos de nanoarcilla es la estructura química del surfactante, donde la arcilla i28E presenta un menor impedimento estérico y por tanto mayor facilidad para intercalar o exfoliar la arcilla en la matriz polimérica. Estos resultados también tendrán que relacionarse con el desempeño físico-mecánico de los nanocompuestos.

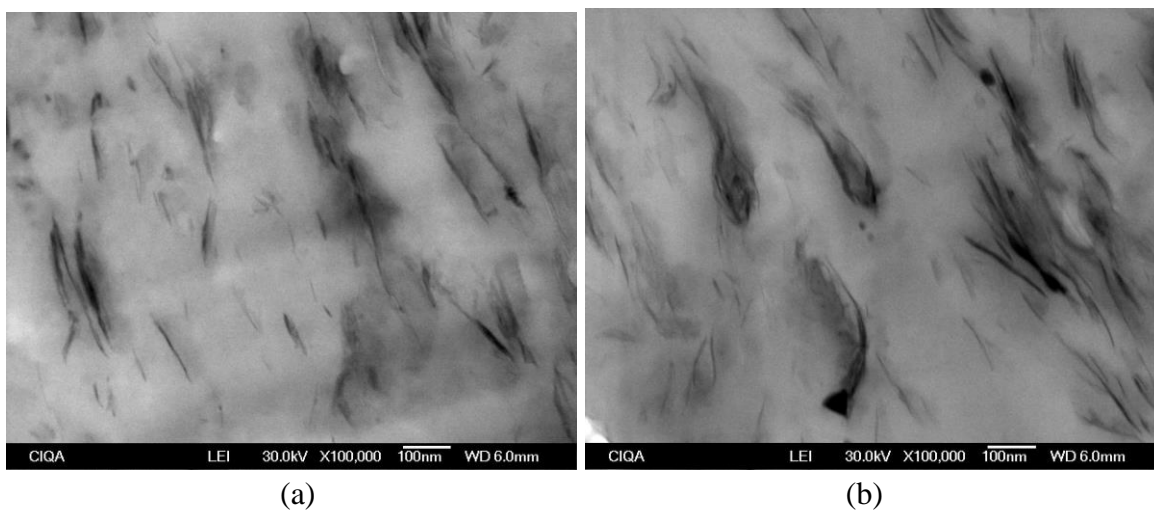


Figura 22 Micrografías por STEM de los Nanocompuestos con 10% de TMPTMA y: (a) 3 y (b) 5% de nanoarcilla 20A.

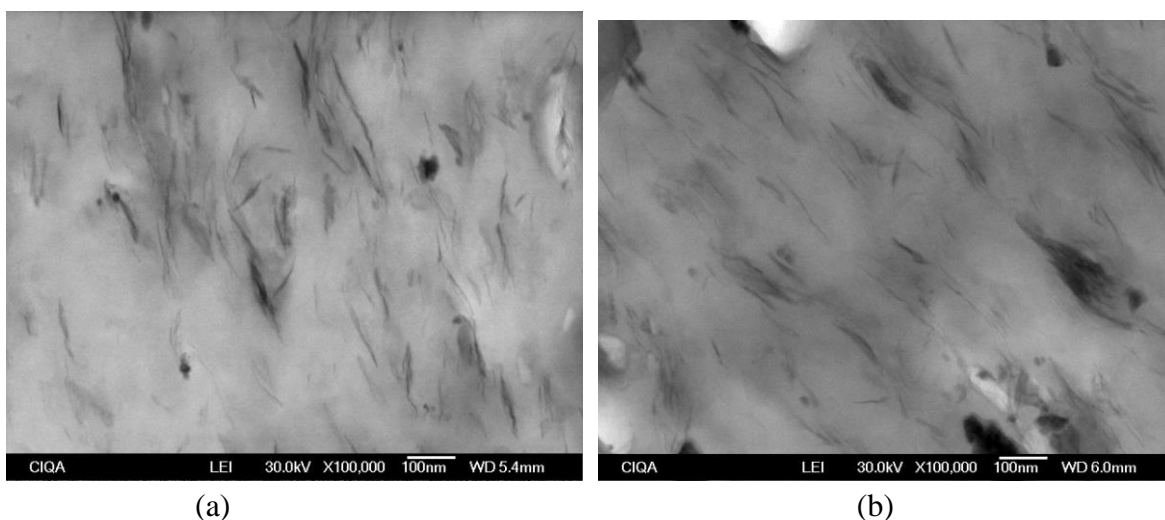


Figura 23 Micrografías por STEM de los Nanocompuestos con 10% de TMPTMA y: (a) 3 y (b) 5% de nanoarcilla I28E.

### 6.2.3. PROPIEDADES MECÁNICAS

Los nanocompuestos de PVC con ambos tipos de arcilla mostraron una ligera tendencia al incremento de la resistencia a la tensión en función del contenido de arcilla como puede ser observado en las figuras 24 y 25 donde los materiales con 5 phr de arcilla presentaron los valores más altos para ambos tipos de arcilla. También puede observarse como el contenido de TMPTMA en los nanocompuestos muestra un incremento en la resistencia a la tensión muy semejante al provocado por la arcilla donde los materiales con 15phr presentaron los valores más altos para ambos tipos de arcilla. La arcilla i28E (figura 25) presentó valores mayores de tensión que la arcilla 20A (figura 24). El incremento en la tensión de materiales nanoestructurados de PVC/nanoarcilla ya ha sido reportado [65,66], donde se indica que para lograr una mayor resistencia a la tensión en nanocompuestos de PVC/Na-MMT el contenido de MMT debe mantenerse bajo, entre 2-5 por ciento en peso y para obtener una mayor estabilidad en la procesabilidad, el contenido de MMT debe mantenerse por debajo de 5 por ciento en peso, en nuestro caso la concentración de arcilla estuvo entre 2-5 phr (1.5-4.3 por ciento en peso). Este incremento en la resistencia en la tensión en nanocompuestos de poliolefinas y arcilla (montmorillonita (MMT)) es difícil de lograr ya que estos polímeros carecen de polaridad, así como de grupos funcionales, pero en el caso de PVC este es un polímero polar por lo que puede tener interacciones polares con la estructura de la arcilla. Además, el aumento de la resistencia a la tensión es una propiedad mecánica que proporciona información sobre la existencia de interacciones entre los componentes de un material compuesto aumentando la adhesión entre la interfase de la fase dispersa y la fase continua. Para explicar el incremento de la resistencia a la tensión por el efecto del TMPTMA, se ha reportado el incremento de la resistencia a la tensión del PVC rígido con la presencia de un coagente de entrecruzamiento como el triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA) antes del entrecruzamiento [67]. por otro lado también se ha reportado la existencia de interacciones entre los carbonilo (C=O) del grupo ester, los cuales posee el TMPTMA y el hidrogeno del cloruro de vinilo (CHCl) del PVC [68,69,70] y también se ha reportado la interacción de los carbonilo (C=O) del grupo ester, los cuales posee el TMPTMA y los grupos hidroxilo (OH) de la arcilla [71,72] de acuerdo con estos reportes se puede decir que el TMPTMA está actuando como un agente de compatibilización entre el PVC y la arcilla al observar un incremento significativo en la

resistencia a la tensión. También se ha reportado que el incremento en la resistencia confirma lo observado en rayos X y STEM donde estos nanocompuestos mostraron una buena dispersión y exfoliación destacando la arcilla i28E. Este pequeño incremento por la arcilla y más aún por el TMPTMA indica la existencia de un reforzamiento del PVC. El efecto del TMPTMA en un nanocompuesto de PVC/arcilla no ha sido reportado en la literatura.

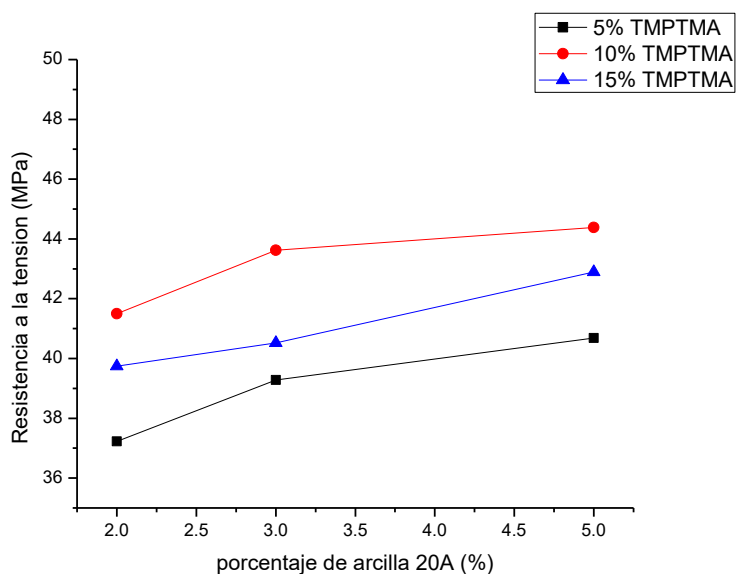


Figura 24. Resistencia a la tensión de compuestos de PVC con diferentes contenidos de arcilla 20A y TMPTMA.

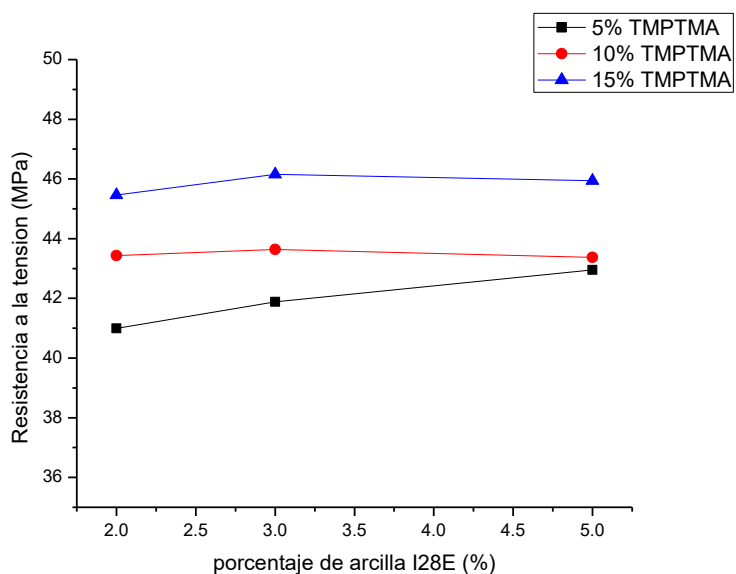


Figura 25. Resistencia a la tensión de compuestos de PVC con diferentes contenidos de arcilla i28E y TMPTMA.

El comportamiento de la elongación de los nanocompuestos de PVC con las dos arcillas y TMPTMA se muestran en las figuras 26 y 27, donde se observa un ligero aumento a bajas concentraciones de arcilla y una disminución de esta propiedad a mayores contenidos de arcilla, siendo por lo general 3phr de arcilla la que presenta los valores de elongación más altos. Estos resultados indican que existe una posible saturación de las arcillas a mayores contenidos de arcilla de 3phr [73] ocasionando la formación de mayor número de agregados y/o tactoides de acuerdo a lo observado en rayos X y STEM. Los valores de elongación presentados por los nanocompuestos de la arcilla 20A (figura 26) son semejantes a los valores presentados por los nanocompuestos de la arcilla i28E (figura 27). El comportamiento respecto a la elongación que presentan estos nanocompuestos está más relacionado con el contenido de arcilla que con el de TMPTMA por lo que se presume que además de los agregados y tactoides formados a mayor contenido de arcilla la saturación de la misma podría jugar el principal papel en el comportamiento de esta propiedad ya que el incremento de laminillas de arcilla en el PVC ocasionan que la movilidad de las cadenas disminuya y por lo tanto, su deformabilidad, en tal caso para poder deformar el nanocompuesto se requiere la aplicación de mayor fuerza y/o energía como se observó en tensión, alcanzando la energía suficiente para la fractura del material.

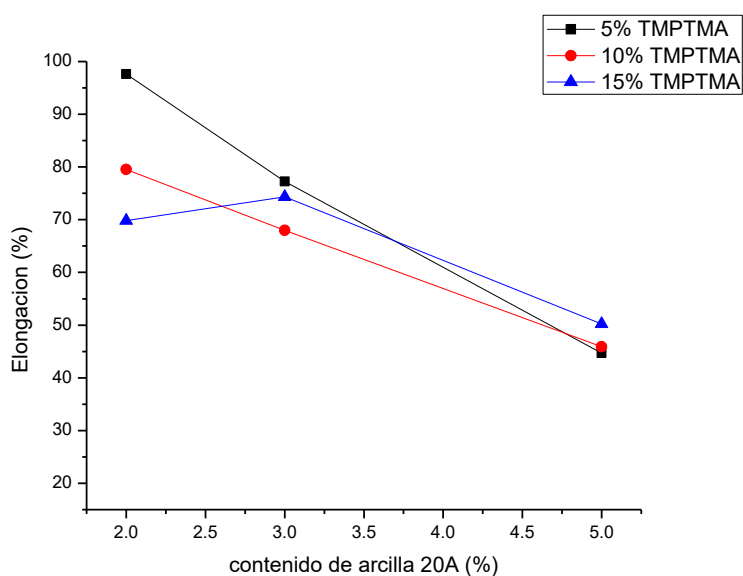


Figura 26. Elongación de compuestos de PVC con diferentes contenidos de arcilla 20A y TMPTMA.

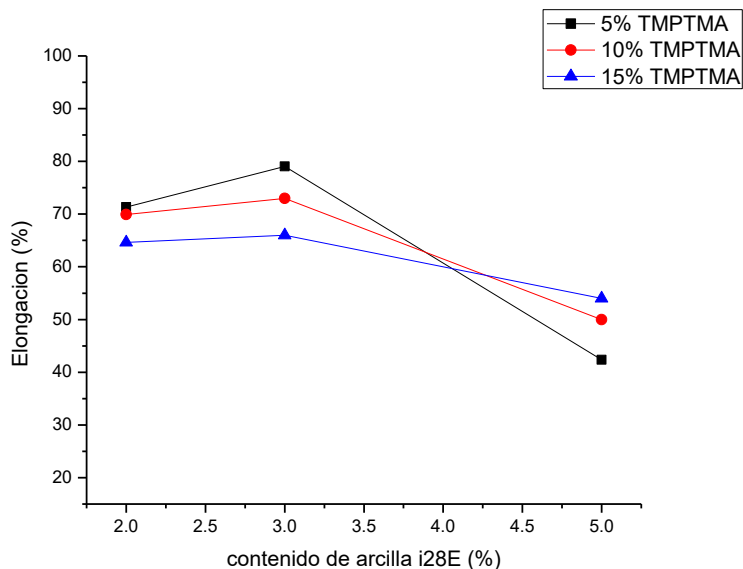


Figura 27. Elongación de compuestos de PVC con diferentes contenidos de arcilla i28E y TMPTMA.

En las figuras 28 y 29 se muestra el comportamiento del modulo del modulo de flexión en función del contenido de arcilla para los compuestos de PVC con arcilla 20A e i28E respectivamente, con diferentes porcentajes de TMPTMA. En estas figuras se puede observar una tendencia hacia el incremento del modulo de flexión en todos los compuestos de PVC en función del contenido de arcilla. Los compuestos de PVC con arcilla 20A (figura 28) presentaron valores de modulo de flexión desde 2700 MPa alcanzando el máximo incremento del modulo elástico hasta los 2900 MPa con un contenido del 5% de arcilla 20A y 5% de TMPTMA. Los compuestos de PVC con la arcilla i28E (figura 29) presentaron valores de modulo de flexión desde 2725 MPa alcanzando el máximo incremento hasta los 3020 MPa con 5% de arcilla i28E y 5% de TMPTMA. Estos resultados muestran que el contenido de arcilla afecta significativamente a la rigidez del compuesto de PVC, debido a la introducción de una estructura de mayor rigidez al PVC, así como por el grado de dispersión y exfoliación alcanzadas por las laminillas de arcilla. Estos resultados están de acuerdo a lo reportado en la literatura [74]. Por otro lado, la presencia del TMPTMA también tiene un cierto efecto en el modulo de flexión, pero este es negativo ya que entre mayor es la concentración de TMPTMA el modulo de flexión disminuye ligeramente para ambos tipos de arcilla (figuras 28 y 29). Muy probablemente la presencia

del TMPTMA disminuya las interacciones de atracción entre las cadenas del PVC actuando en esta propiedad como un plastificante disminuyendo la rigidez del material. Las propiedades mecánicas de los nanocompuestos están determinadas por distintos factores: micro estructura, morfología y propiedades de la matriz polimérica (geometría, forma y tamaño); concentración, distribución, dispersión y orientación de las nanopartículas; así como de la naturaleza de las interacciones entre los componentes. En base a esto último, el comportamiento diferente en el modulo de flexión entre los compuestos de PVC con las arcilla 20A e i28E, se puede atribuir a las interacciones entre el polímero y la arcilla principalmente debido al tipo de surfactante (tratamiento superficial hidrofílico) que contiene las arcilla i28E ya que este presenta un menor impedimento estérico y homogeneidad de la misma, lo que podría facilitar la entrada del polímero a las galerías y de esta forma lograr una mayor exfoliación del contenido de arcilla presente sin alcanzar la saturación a la concentración mayor utilizada. En cuanto al contenido de TMPTMA se conoce que este agente de entrecruzamiento actúa como un lubricante entre las cadenas, donde posiblemente ayuao a facilitar la entrada de éstas a las galerías de la arcilla i28E en mayor grado, también pudiese existir una mayor interacción entre el TMPTMA y el tipo de surfactante de esta arcilla facilitando la exfoliación y dispersión de la misma, como fue observado en los difractogramas de rayos X, donde los compuestos con arcilla i28E presentaron un mayor desplazamiento del pico  $d_{11}$  que los compuestos que contenían la arcilla 20A.

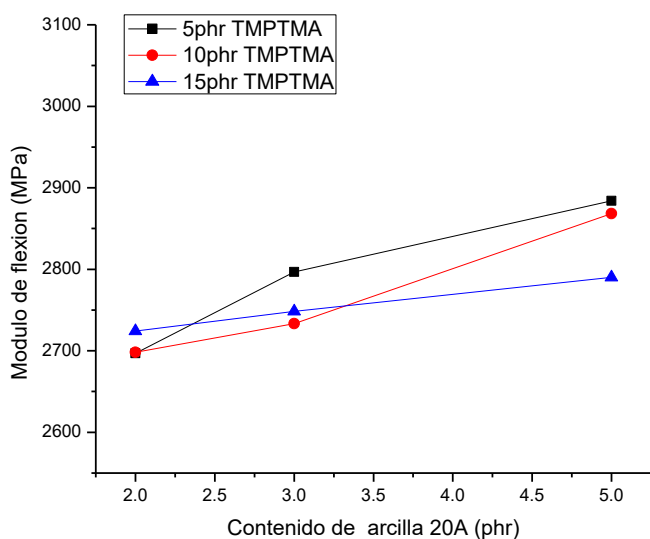


Figura 28. Modulo elástico con diferentes contenidos de arcilla 20A y TMPTMA.

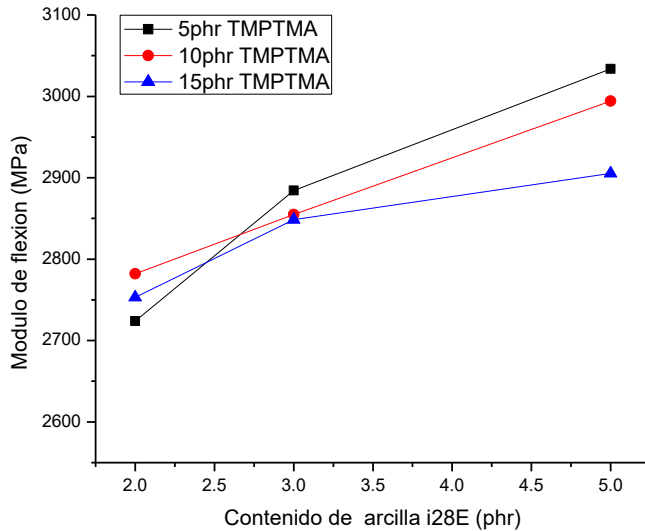


Figura 29. Modulo elástico con diferentes contenidos de arcilla i28E y TMPTMA.

El comportamiento de la resistencia al impacto se muestra en la figura 30 y 31, donde se puede observar como los compuestos de PVC que contienen la arcilla 20A presentaron un incremento progresivo con el contenido de arcilla (figura 30). El compuesto de PVC que contiene la arcilla i28E presenta un comportamiento diferente a aquellos que contienen la arcilla 20A ya que presento un máximo al 3% de arcilla después del cual presento una disminución significativa de la resistencia al impacto a mayores concentraciones de arcilla (5%) (figura 31). Este comportamiento de la resistencia al impacto del compuesto de PVC con la arcilla i28E puede ser debido al incremento de la arcilla donde los agregados se forman más fácilmente y donde la intercalación y exfoliación de la arcilla en el polímero fundido y/o reblandecido se torna difícil, lo que se puede considerar como una saturación del sistema, este efecto esta relacionado con la capacidad de deformabilidad del material por lo que se puede relacionar con los resultados obtenidos de elongación, se espera que entre mayor sea la capacidad de deformación/elongación mayor sea la tenacidad del material, por lo tanto este pueda tener una mayor resistencia al impacto. Este mismo comportamiento también fue observado por Zhang y colaboradores en un compuesto de polipropileno-arcilla con contenidos de arcilla de 0.1- 7.0 wt% [71].



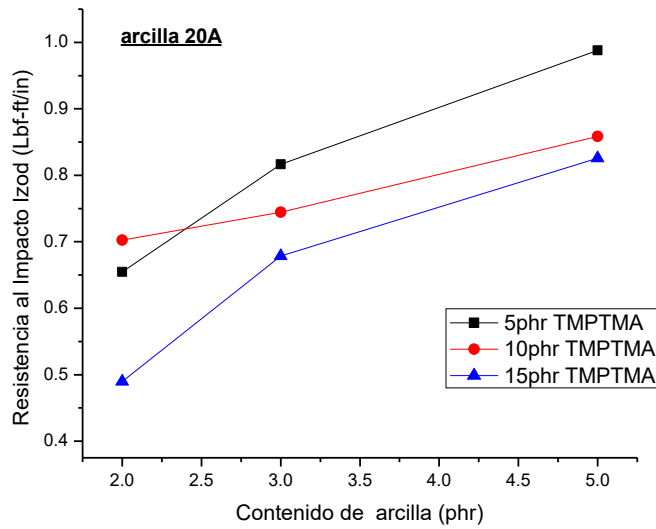


Figura 30. Resistencia al impacto de compuestos de PVC con diferentes contenidos de arcilla 20A y TMPTMA.

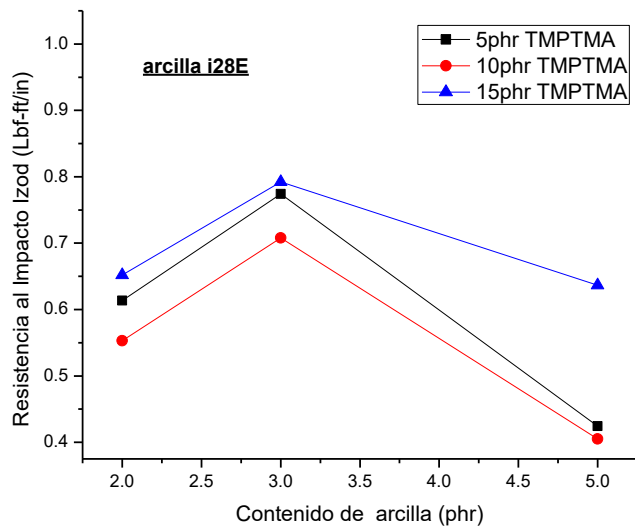


Figura 31. Resistencia al impacto de compuestos de PVC con diferentes contenidos de arcilla i28E y TMPTMA.

#### 6.2.4. PROPIEDADES MECANICO DINAMICAS

El comportamiento de las curvas del modulo de almacenamiento (modulo elástico) de los nanocompuestos de PVC con la arcilla i28E (2, 3 phr) se muestran en las figuras 32 y 33, donde se puede observar claramente la magnitud del modulo de almacenamiento y la temperatura a la que se lleva a cabo la transición. En estas figuras se puede observar cómo el contenido de TMPTMA en general disminuye la magnitud de la transición, comportamiento semejante a lo reportado para un material entrecruzado, lo cual puede deberse a las interacciones del TMPTMA con el polímero y con la arcilla creando puntos de entrecruzamiento físico debido a su trifuncionalidad. También se puede observar un pequeño desplazamiento de la transición hacia temperaturas más altas. Esto debido por la presencia de la arcilla y las interacciones del TMPTMA con el PVC y la arcilla que ocasionan que la estructura obtenida requiera de mayor energía calorífica para alcanzar una mayor movilidad molecular. Este comportamiento de la disminución de la magnitud y desplazamiento a temperaturas más altas de la transición también fue observado en los nanocompuestos de PVC con arcilla 20A.

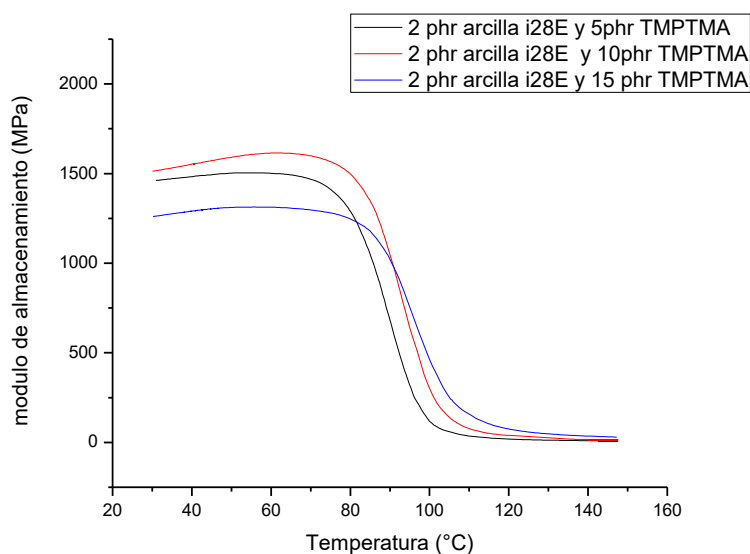


Figura 32. Modulo de almacenamiento de nanocompuestos de PVC con 2 phr de arcilla i28E y diferentes contenidos de TMPTMA.

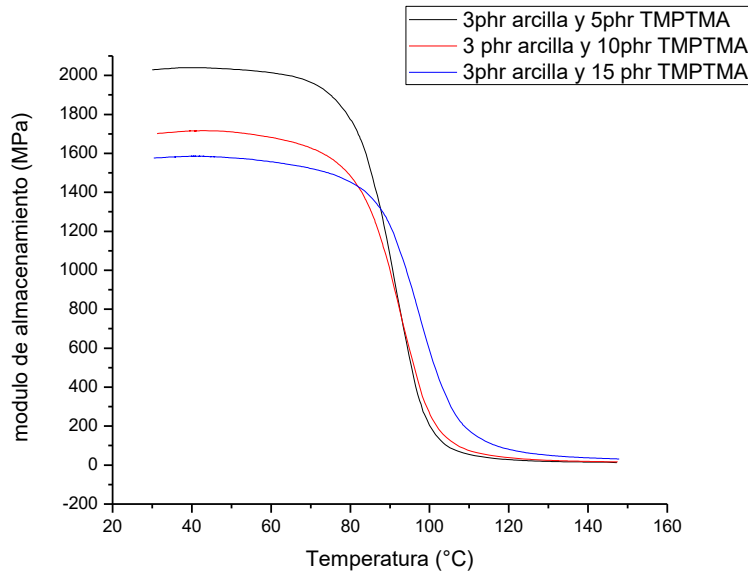


Figura 33. Módulo de almacenamiento de nanocompuestos de PVC con 3 phr de arcilla i28E y diferentes contenidos de TMPTMA.

La Tan delta es otro parámetro importante obtenido en las propiedades mecánico dinámicas. La Tan delta ( $E''/E'$ ) nos indica la relación que existe entre el módulo de pérdida ( $E''$ ) y el módulo de almacenamiento ( $E'$ ) también conocida esta relación como el factor de pérdida (damping), el cual es un indicador de cómo un material pierde y/o disipa energía por reordenamientos y fricciones internas moleculares. En las figuras 34 y 35 se muestran las curvas de la Tan delta de los nanocompuestos de PVC mostrados en las figuras anteriores (figura 32 y 33). En estas curvas de Tan delta se puede observar como el pico disminuye su intensidad, y a su vez se desplaza hacia temperaturas más altas con el contenido de TMPTMA como fue observado en las curvas del módulo de almacenamiento. Este comportamiento de la disminución del pico de la Tan delta de acuerdo a lo reportado, es debido a la presencia de estructuras microheterogéneas debido a los ambientes segmentados por la presencia de aditivos como el TMPTMA [75] y el desplazamiento del pico hacia temperatura más altas proporciona información sobre el grado de dispersión de las laminillas de arcilla, las cuales presentan una mayor dispersión/exfoliación debido a la presencia del TMPTMA, ocasionando que la estructura y/o morfología resultante requiera mayor energía calorífica para que la estructura del material pase del estado rígido al estado huleso.

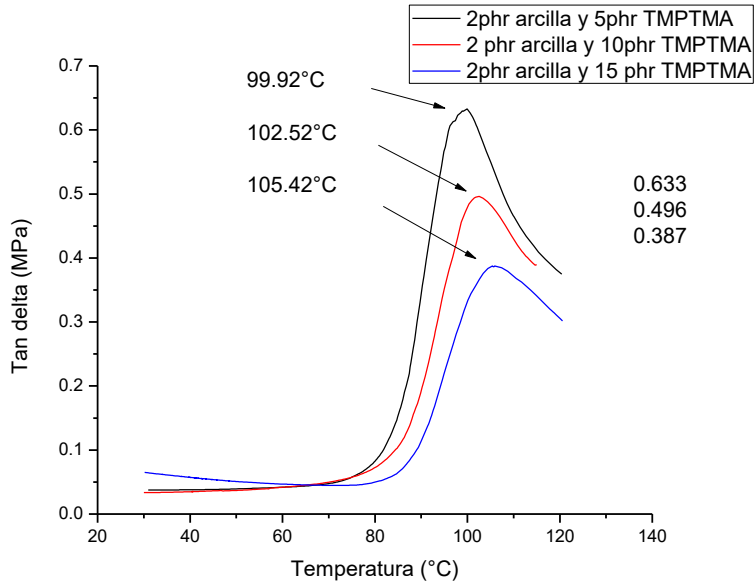


Figura 34. Tan delta de nanocompuestos de PVC con 2 phr de arcilla i28E y diferentes contenidos de TMPTMA.

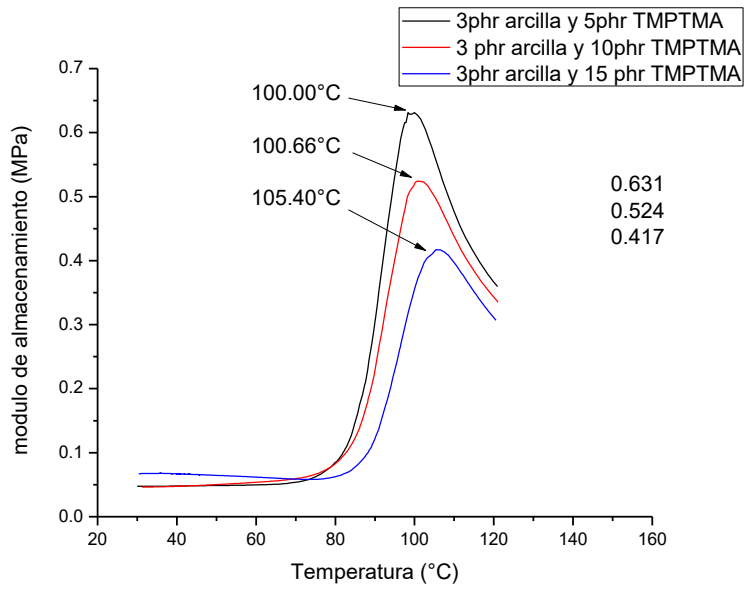


Figura 35. Tan delta de nanocompuestos de PVC con 3 phr de arcilla i28E y diferentes contenidos de TMPTMA.

El comportamiento de los nanocompuestos de PVC en la intensidad del pico de la Tan delta en función del contenido de arcilla se muestra en la figura 36 y 37. En dichas figuras se muestra como el pico de la Tan delta presenta poca variación en función del contenido de arcilla, pero un significativo efecto respecto al contenido de TMPTMA para ambos tipos de arcilla. Ambos tipos de arcilla presentan un comportamiento semejante como a continuación se describe; a bajos contenidos de TMPTMA (5phr) se presentan picos altos con una ligera tendencia a su disminución en función del contenido de arcilla, a contenidos medios de TMPTMA (10phr) se presentan picos de altura intermedios de Tan delta sin ninguna tendencia apreciable en función de la arcilla y a altos contenidos de TMPTMA se presentan picos bajos de la Tan delta con una ligera tendencia al incremento en función del contenido de arcilla. Aparentemente en este comportamiento de la altura del pico de la Tan delta respecto al contenido de arcilla no tiene un efecto tan significativo como el TMPTMA, pero en las micrografías del STEM y en los difractogramas de rayos x se muestra que existe una mayor dispersión de laminas de arcilla a mayores contenidos de TMPTMA. Por tal razón no es posible indicar que este cambio en la altura del pico sea debido a un efecto individual sino a la combinación varios efectos de los componentes del nanocompuesto que proporcionan estructuras microheterogeneas en el nanocompuesto.

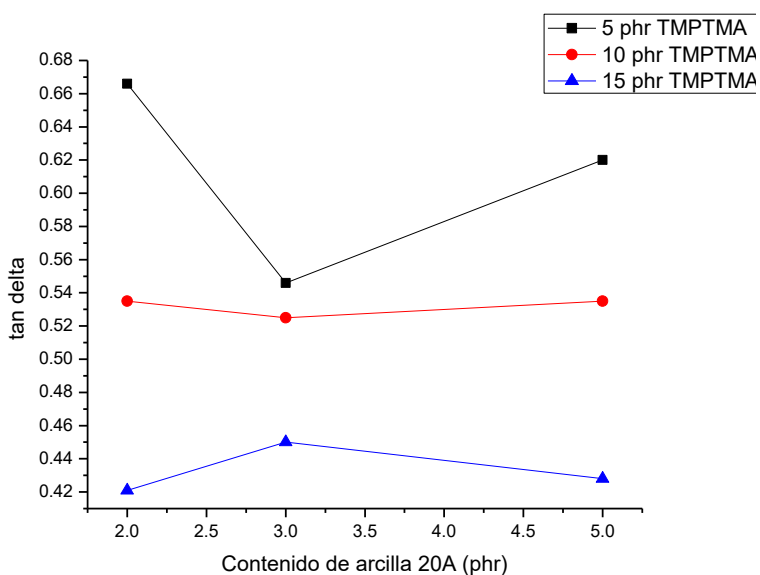


Figura 36. Tan delta de nanocompuestos de PVC con diferentes contenidos de arcilla 20A y TMPTMA.

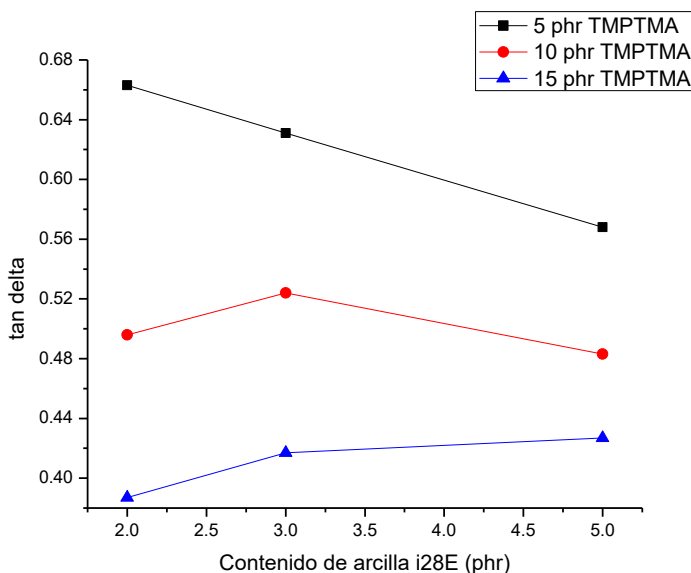


Figura 37. Tan delta de nanocompuestos de PVC con diferentes contenidos de arcilla i28E y TMPTMA.

La temperatura donde se encuentra el pico de la Tan delta es conocida como la temperatura de transición vítrea  $T_g$ , la cual indica la transición del estado vítreo al estado huloso de un polímero. Las figuras 38 y 39 muestran como la  $T_g$  de los compuestos de PVC con arcilla 20A e i28E en presencia de TMPTMA respectivamente. En estas figuras se muestra que la  $T_g$  presentó un desplazamiento hacia mayores temperaturas en función del contenido de arcilla y de TMPTMA. El efecto del contenido de arcilla 20A incrementa la  $T_g$  de  $1^\circ\text{C}$  a  $2^\circ\text{C}$  en la mayoría de los casos con una excepción de hasta  $4^\circ\text{C}$  para 5 phr de arcilla 20A y 15 phr de TMPTMA (figura 38). El efecto del contenido de arcilla i28E sobre el incremento de la  $T_g$  en la figura 39 no es tan significativo siendo el máximo alrededor de  $1^\circ\text{C}$  al compararlo con el efecto del TMPTMA el cual presenta incrementos de hasta casi  $6^\circ\text{C}$ . Los resultados de rayos X y de STEM indican que el TMPTMA favorece la dispersión y exfoliación de las arcillas con mayor grado para la arcilla i28E. En este caso de la  $T_g$  con la cantidad más baja de arcilla i28E y la menor cantidad de TMPTMA es posible de alcanzar incrementos de mas de  $5^\circ\text{C}$  en la  $T_g$ . este comportamiento se puede atribuir a la buena compatibilidad del surfactante de esta arcilla y el TMPTMA.

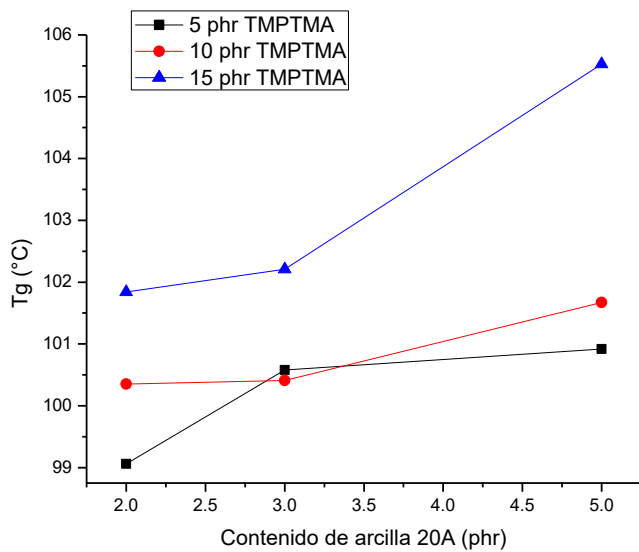


Figura 38. Tg de nanocompuestos de PVC con diferentes contenido de arcilla 20A y TMPTMA.

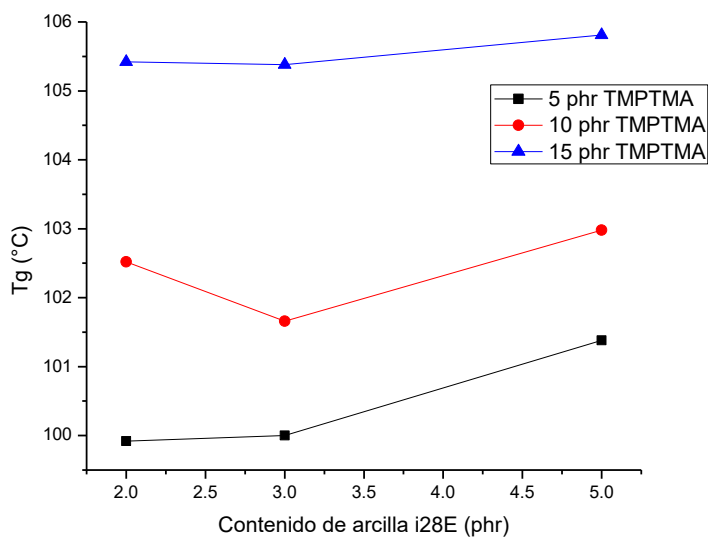


Figura 39. Tg de nanocompuestos de PVC con diferentes contenidos de arcilla i28E y TMPTMA.

### 6.2.5. PROPIEDADES TÉRMICAS.

En las figuras 40 y 41 que se presentan a continuación se muestran los termogramas que corresponden al PVC, así como a los nanocompuestos con los diferentes tipos y contenidos tanto de nanoarcilla como de TMPTMA, los cuales se obtuvieron por TGA a una velocidad de calentamiento de 10°C /min.

Una de las características de adicionar nanoarcilla modificada a los polímeros, es que contribuyen a retardar la degradación térmica del polímero, lo cual es atribuido al ordenamiento de las laminillas de la arcilla que conforman las galerías y a su adecuada dispersión en la matriz polimérica que repercute directamente en el buen desempeño en su estabilidad térmica [34, 90, 91] La completa exfoliación y/o intercalación de la organo-arcilla en la matriz polimérica disminuye la difusión del calor ya que al pasar el oxígeno a través de un material nanocompuesto, las nanoplacas se acomodan de tal forma que actúan como si hubiese un laberinto, por lo tanto retarda el paso ó salida de algunos gases, ya sea el oxígeno que fomenta la combustión o los mismos gases que se generan durante esta combustión. Este comportamiento se ha demostrado en la mayoría de los nanocompuestos utilizando nanoarcillas, sin embargo para el caso particular del PVC con nanoarcillas órgano-modificadas se ha reportado un comportamiento distinto ya que los surfactantes que se utilizan para modificar la nanoarcilla normalmente son sales de alquil amonio los cuales se ha comprobado que catalizan la degradación térmica del PVC [76].

La estabilidad térmica del PVC y de los nanocompuestos con diferente tipo y contenido de nanoarcilla, así como de TMPTMA tanto sometidos o no a radiación ionizante, se muestran en las figuras 40 y 41 en donde se grafica la pérdida en peso (%) con respecto a la temperatura de descomposición.

En la figura 40 se muestran los termogramas de los nanocompuestos obtenidos para los dos tipos y contenidos de nanoarcilla con diferentes contenidos de TMPTMA para los sistemas sin ser sometidos a radiación iónica. Se puede observar que el PVC virgen presenta una temperatura máxima de degradación cerca a los 270°C mientras que en los nanocompuestos preparados con ambos tipos de nanoarcilla la temperatura de descomposición se ve reducida a cerca de 260°C la cual es una temperatura por debajo de la temperatura de descomposición del PVC de referencia. Esta menor estabilidad térmica que le imparten las



nanoarcillas a los compuestos de PVC coincide con lo reportado ya que las sales de amonio que se usan como surfactantes en las arcillas promueven y catalizan el proceso de degradación del PVC cambiando su color hacia un rosado o rojizo oscuro como ya se discutió anteriormente. No se aprecia diferencia significativa en cuanto al tipo y contenido de nanoarcilla y tampoco se ve un claro efecto en cuanto al contenido de TMPTMA solo se aprecia que la estabilidad térmica a temperaturas mayores a 300°C de los compuestos con mayor contenido de TMPTMA es ligeramente mejor que aquellos compuestos con menores contenidos de TMPTMA. Este efecto pudiera estar relacionado con el efecto polar del TMPTMA que como ya se mencionó permite una mayor exfoliación o intercalación del polímero en las galerías de la arcilla lo que a su vez promueve que las nanoplacas actúen como una barrera a la difusión de los gases y así retardar la degradación del polímero. Esto se atribuye a que las laminillas o capas de la arcilla, impiden la difusión de volátiles y ayudan a la formación de una capa carbonosa (char) después de la descomposición térmica [77].

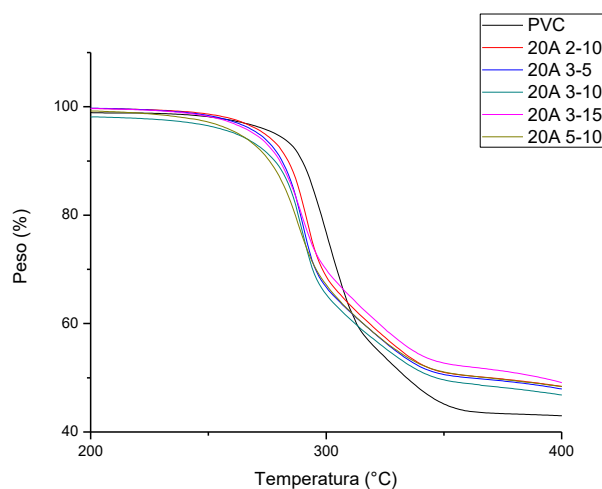


Figura 40. Termogramas de a) PVC virgen, Nanocompuestos no sometidos a radiación con: b) 20A 2-10 c) 20A 3-5, d) 20A 3-10, e) 20A 3-15 y f) 20A 5-10.

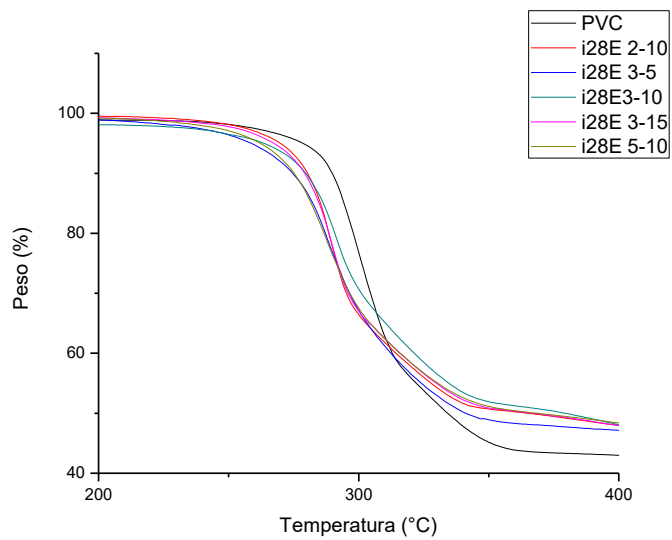


Figura 41. Termogramas de a) PVC virgen, Nanocompuestos no sometidos a radiación con: b) I28E 2-10 c) I28E 3-5, d) I28E 3-10, e) I28E 3-15 y f) I28E 5-10.

### 6.3 COMPUESTOS CON RADIACIÓN

Los nanocompuestos de PVC con la arcilla 20A e i28E en presencia de TMPTMA fueron irradiados a dosis de 65 KGy y 90KGy en un acelerador de electrones Dynamitron a una energía de 5 MeV, corriente de 5 mA barrido de ventana del 100% con una velocidad de 5.4 ft/in. A continuación, los resultados de la caracterización de los materiales irradiados:

#### 6.3.1 PROPIEDADES MECANICAS

En las figuras 42 y 43 se muestran los resultados de resistencia a la tensión en función del contenido de arcilla de los materiales irradiados a 65 y 90 KGy en comparación con aquellos sin irradiación (0 KGy), donde se puede observar como los materiales irradiados presentan un incremento significativo en la resistencia a la tensión en función del contenido de TMPTMA y de la cantidad de radiación a que fueron expuestos los materiales. El contenido de arcilla en los materiales irradiados no es significativo debido a que en todas las concentraciones presentan valores muy semejantes. Estos proporciona información sobre el reforzamiento del material gracias al incremento de nuevos enlaces creados entre cadenas durante la irradiación, los cuales están en función del contenido de TMPTMA. Comparando los materiales de la arcilla 20A (figura 42) con los de la arcilla i28E (figura 43) es difícil encontrar diferencia en resultados de resistencia a la tensión.

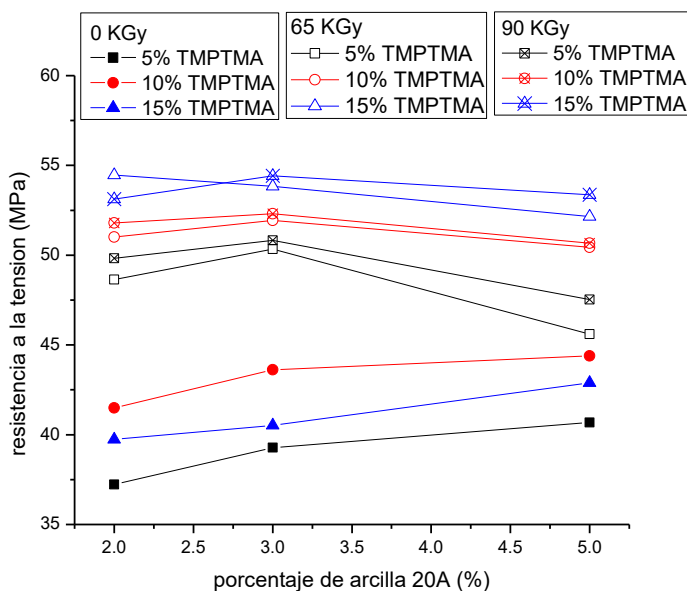


Figura 42. Resistencia a la tensión de nanocompuestos de PVC con arcilla 20A con y sin radiación.

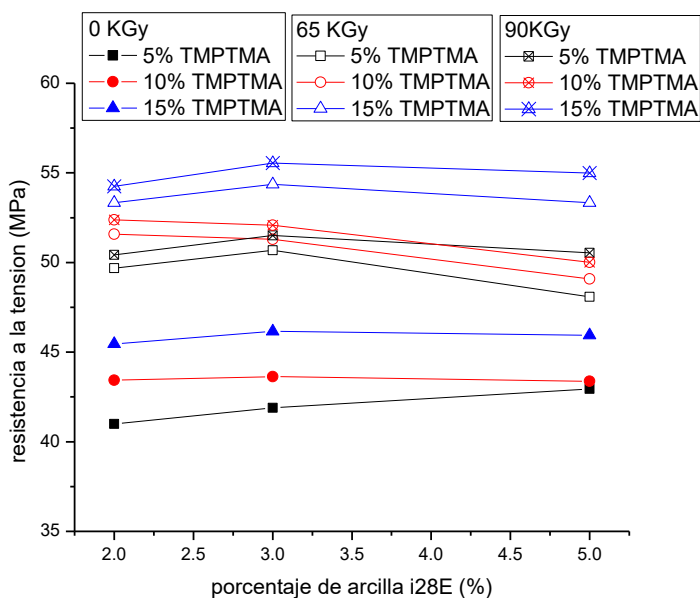


Figura 43. Resistencia a la tensión de nanocompuestos de PVC con arcilla i28E con y sin radiación.

El modulo de flexión indica la rigidez del material y el comportamiento de esta propiedad para los nanocompuestos de PVC con ambos tipos de arcillas se muestran en las figuras 44 y 45, donde se observa una disminución del modulo de flexión en función de la radiación acumulada de los materiales. También se puede observar una ligera tendencia al incremento en el modulo en función del contenido de arcilla, pero no es posible elucidar el efecto del TMPTMA en los materiales irradiados como fue observado en los materiales sin irradiación, solamente se puede visualizar que los valores del módulo de flexión en los materiales irradiados de la arcilla i28E son ligeramente mayores que los materiales irradiados de la arcilla 20A. Este comportamiento de disminución del modulo es contrario a los resultados esperados ya que generalmente se ha reportado que el PVC con un agente de entrecruzamiento como el TMPTMA se hace más resistente y rígido con el entrecruzamiento [75]. En nuestro caso particular, además del PVC y TMPTMA se tiene la presencia de la arcilla, la cual de acuerdo con Bharadwaj y colaboradores [78] puede disminuir el número de enlaces de entrecruzamiento ocasionando que el modulo de tensión disminuya en concentraciones de arcilla de 1 – 10 wt% de un nanocompuesto de polyester,

aunque en el rango de concentraciones de nuestro trabajo ellos también reportan un pequeño incremento.

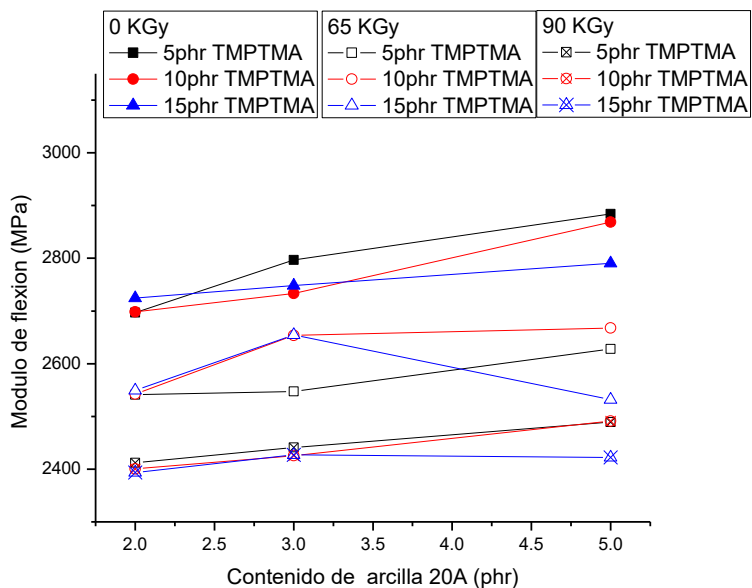


Figura 44. Modulo de flexión de nanocompuestos de PVC con arcilla 20A con y sin radiación.

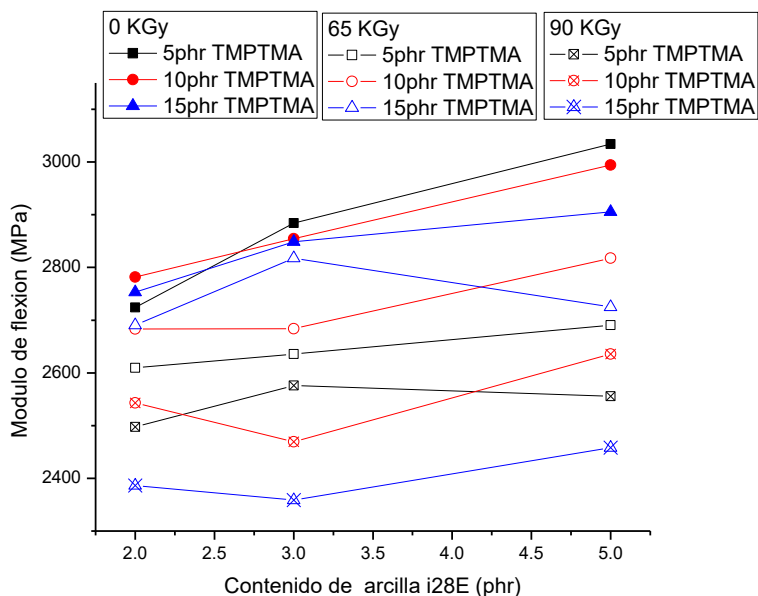


Figura 45. Modulo de flexión de nanocompuestos de PVC con arcilla i28E con y sin radiación.

### 6.3.2. PROPIEDADES MECANICO DINAMICAS

En la figura 46 y 47 se muestran los resultados de la Tan delta de nanocompuestos de PVC con 5 phr de TMPTMA y diferentes contenidos de arcilla 20A e i28E antes y después de irradiación a 65 KGy, se puede observar como los materiales irradiados presentan un desplazamiento del pico de Tan delta hacia temperaturas mayores en las diferentes concentraciones de arcilla 20A e i28E esto debido al entrecruzamiento de las cadenas de PVC. Este comportamiento indica que los materiales irradiados requieren de una mayor energía térmica para pasar del estado rígido al estado huloso y en ambos casos independiente del contenido de arcilla. También puede observarse como el pico aumenta su altura indicando que la Tan delta se incrementa, este comportamiento puede estar relacionado con el aumento de la homogeneidad de la estructura del nanocompuesto debido al entrecruzamiento del mismo, ocasionando una mayor capacidad de disipación de energía. Por otro lado, las alturas de los picos de los materiales irradiados alcanzan una altura semejante para ambas arcillas, esto se puede adjudicar a que dichos nanocompuestos de PVC tienen el mismo contenido de TMPTMA (5phr) que al parecer tiene un mayor efecto en la homogeneidad de la estructura, pues es quien que determina el grado de entrecruzamiento.

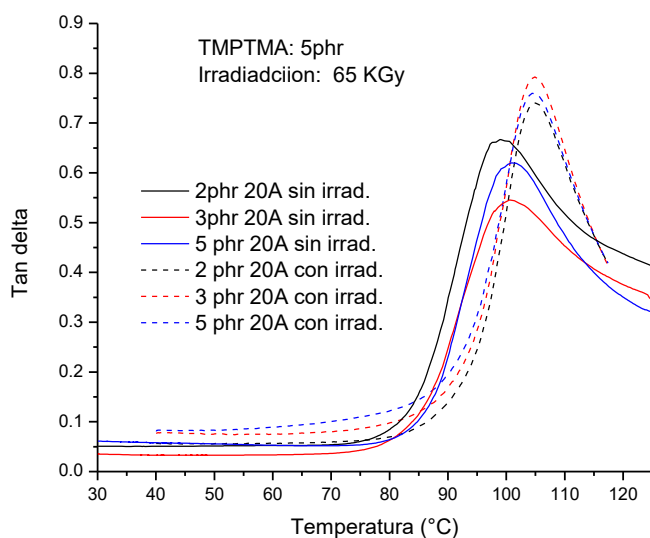


Figura 46 Tan delta de nanocompuestos de PVC con 5 phr de TMPTMA y diferentes contenidos de arcilla 20A sin y con irradiación (65KGy).

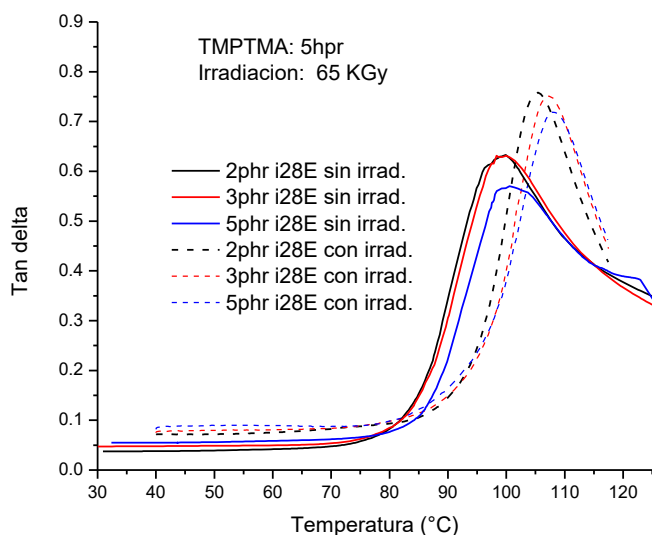


Figura 47 Tan delta de nanocompuestos de PVC con 5 phr de TMPTMA y diferentes contenidos de arcilla i28E sin y con irradiación (65KGy).

El comportamiento de Tan delta de los nanocompuestos de PVC irradiados a 65KGy con arcilla 20A e i28E con diferentes contenidos de TMPTMA se muestran en la figura 48 y 49, donde se puede observar como el pico de la Tan delta se desplaza hacia mayores temperaturas y donde la altura del pico es inversamente proporcional al contenido de TMPTMA. Este desplazamiento del pico es debido al entrecruzamiento de las cadenas de PVC y a la estructura y/o red tridimensional que se forma durante el entrecruzamiento y el tamaño del pico está más bien relacionado con la cantidad y/o grado de entrecruzamiento ya que entre mayor contenido de TMPTMA el entrecruzamiento es mayor así como la homogeneidad estructural. Asimismo, el incremento del pico de la tan delta indica que el material está adquiriendo mayor capacidad de disipación de energía. También puede observarse que las alturas alcanzadas por la Tan delta de los materiales irradiados para ambos casos son diferentes, las cuales están en función del contenido de TMPTMA siendo la de menor altura la del más bajo contenido de TMPTMA lo cual nos indica que existen diferentes grados de homogeneidad estructural.

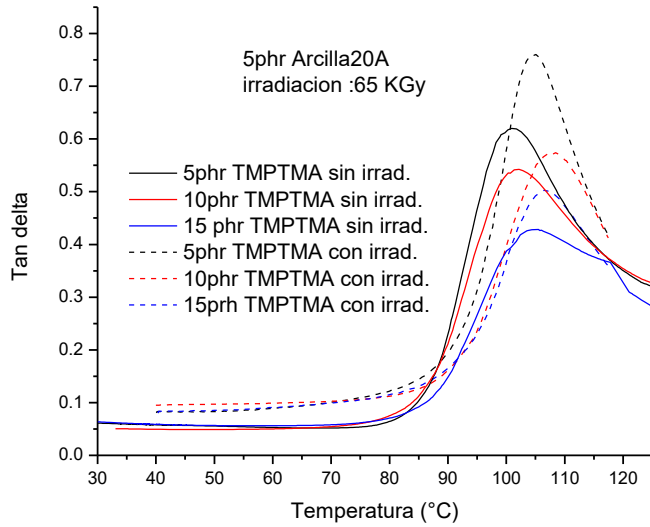


Figura 48 Tan delta de nancompuestos de PVC con 5 phr de arcilla 20A y diferentes contenidos de TMPTMA sin y con irradiación (65KGy).

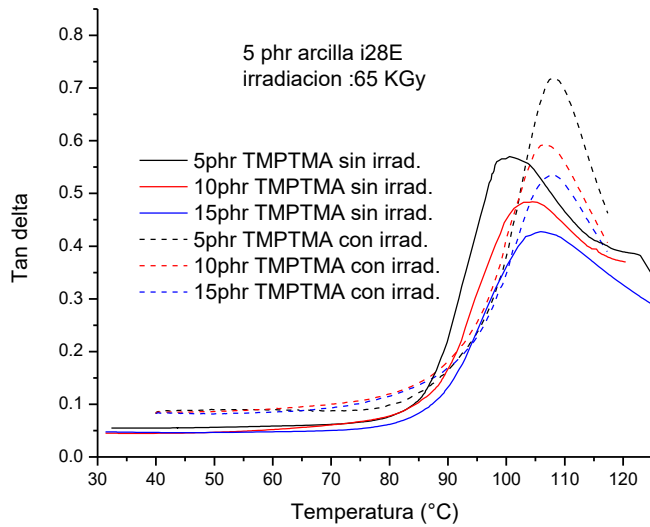


Figura 49 Tan delta de nancompuestos de PVC con 5 phr de arcilla i28E y diferentes contenidos de TMPTMA sin y con irradiación (65KGy).

El efecto de la cantidad de irradiación a la cual fueron expuestos los materiales para los nanocompuestos con 5phr de arcilla 20A e i28E y 15 phr de TMPTMA se muestran en las figuras 50 y 51. La radiación como ya fue mencionado incrementa la Tan delta y la



desplaza hacia temperatura mayores y para el caso de los nanocompuestos de PVC con arcilla 20A irradiados a 65KGy y 90 KGy no presentan diferencias significativas en la Tan delta tanto en la magnitud como en el desplazamiento, esto posiblemente debido al grado de dispersión de la arcilla y contenido de TMPTMA que conjuntamente no muestran efecto con la intensidad de radiación. En cambio, los nanocompuestos de PVC con arcilla i28E además de presentar desplazamiento a temperaturas mayores presentan diferentes incrementos en la Tan delta en función de la radiación donde a 65KGy se obtiene la Tan delta mayor y a 90KGy la Tan delta disminuye, pero con un mayor desplazamiento a temperaturas mayores. Estos cambios en la altura y en los desplazamientos de la Tan delta para estos nanocompuestos con la arcilla i28E indican que la estabilidad térmica está cambiando de acuerdo a la radiación.

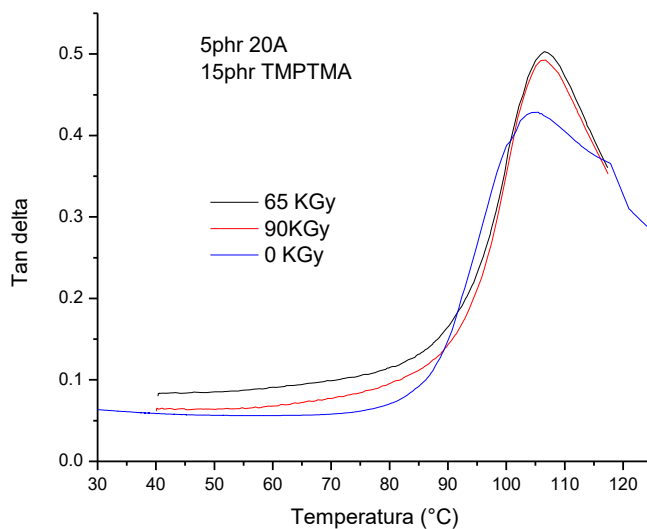


Figura 50 Tan delta de nanocompuestos de PVC con 5 phr de arcilla 20A y 15 phr de TMPTMA sin y con diferentes niveles de irradiación.

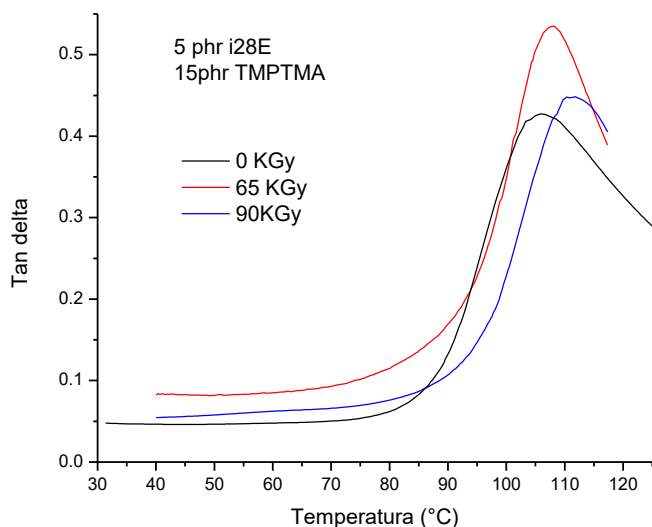


Figura 51 Tan delta de nanocompuestos de PVC con 5 phr de arcilla 20A y 15 phr de TMPTMA sin y con diferentes niveles de irradiación.

En la tabla 11 y 12 se muestran las temperaturas de transición vítrea ( $T_g$ ) de los nanocompuestos de PVC con y sin radiación. En la tabla 11 se observa el efecto del contenido de arcilla en la  $T_g$  de nanocompuestos sin y con radiación, el cual es poco significativo ya que tanto en materiales con y sin radiación no se observan cambios, únicamente los materiales con radiación presentan un desplazamiento de la  $T_g$  a temperaturas mayores. La tabla 12 muestra el efecto del TMPTMA en la  $T_g$  de nanocompuestos con y sin radiación, el cual tiene una significancia mayor en los nanocompuestos sin radiación como ya fue observado. El incremento en la  $T_g$  en los materiales con radiación para el caso de las arcillas 20A está en función del contenido de TMPTMA, pero para los materiales irradiados con arcilla i28E es independientemente del contenido de TMPTMA observando valores de  $T_g$  de hasta  $108^\circ\text{C}$  muy similar en todos los casos. Los materiales irradiados a 90KGy alcanzaron una  $T_g$  de  $106.52^\circ\text{C}$  y  $108.16^\circ\text{C}$  para los nanocompuestos con arcilla 20A e i28E respectivamente, siendo esta última el mayor valor alcanzado en la  $T_g$ .

Tabla 11. Tg de nanocompuestos de PVC con 5 phr TMPTMA y diferentes contenidos de arcilla con y sin radiación.

| Contenido de arcilla (phr) | 5 phr TMPTMA y Arcilla 20A |                       | 5 phr TMPTMA y Arcilla i28E |                       |
|----------------------------|----------------------------|-----------------------|-----------------------------|-----------------------|
|                            | Tg sin radiación (°C)      | Tg con radiación (°C) | Tg sin radiación (°C)       | Tg con radiación (°C) |
| 2                          | 99.07                      | 105.10                | 99.92                       | 105.45                |
| 3                          | 100.58                     | 104.95                | 100.00                      | 107.37                |
| 5                          | 100.92                     | 104.46                | 100.56                      | 107.92                |

Tabla 12. Tg de nanocompuestos de PVC con 5 phr de arcilla y diferentes contenidos de TMPTMA con y sin radiación.

| Contenido de TMPTMA | 5 phr arcilla 20A     |                       | 5 phr arcilla i28E    |                       |
|---------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
|                     | Tg sin radiación (°C) | Tg con radiación (°C) | Tg sin radiación (°C) | Tg con radiación (°C) |
| 5                   | 100.92                | 104.46                | 100.56                | 107.92                |
| 10                  | 102.17                | 107.33                | 104.47                | 106.91                |
| 15                  | 105.53                | 106.52                | 105.98                | 108.16                |

### 6.3.3. PROPIEDADES TERMICAS

En las figuras 52 y 53 se muestran los termogramas de los nanocompuestos obtenidos para los dos tipos y contenidos de nanoarcilla con diferentes contenidos de TMPTMA para los sistemas sometidos a radiación iónica. En estas figuras se puede apreciar el mismo comportamiento que el observado con las muestras sin radiación lo cual indica que la radiación no afecta el comportamiento térmico de los nanocompuestos y que tiene más efecto el surfactante de la arcilla sobre la degradación y estabilidad térmica del PVC.

El grado de exfoliación permite que las nano placas actúen como una barrera a la difusión de los gases y retardando así la degradación del polímero. Esto se atribuye a que las laminillas o capas de la arcilla, impiden la difusión de volátiles y ayudan a la formación de una capa carbonosa (char) después de la descomposición térmica. [37] Esto como ya se mencionó fue debido a que con este compatibilizante el nanocompuesto presentó el mayor espaciamiento ( $d_{001}$ ) obtenido mediante rayos x, así como también una distribución de la organo-arcilla más homogénea. Esto concuerda con los resultados reportados por otros autores quienes relacionan la estabilidad térmica con el grado de exfoliación. [92]

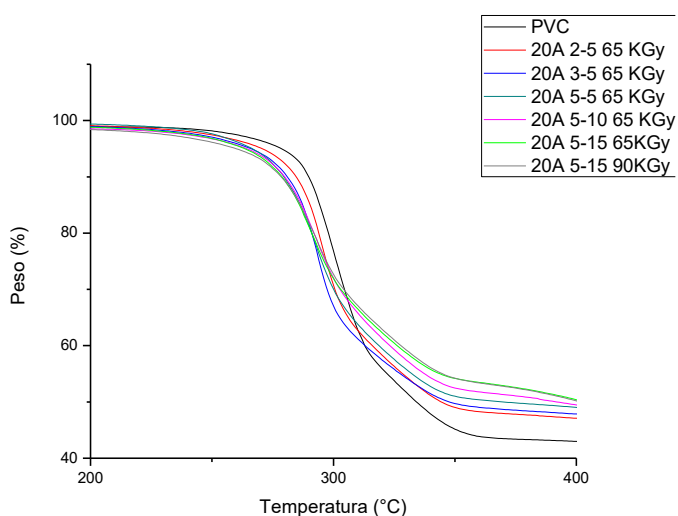


Figura 52. Termogramas de a) PVC virgen, Nanocompuestos sometidos a radiación con: b) 20A 2-5 65KGy c) 20A-3-5-65KGy, d) 20A-5-5-65KGy, e) 20A-5-10-65KGy, f) 20A-2-15-65KGy y g) 20A-5-15-90KGy.

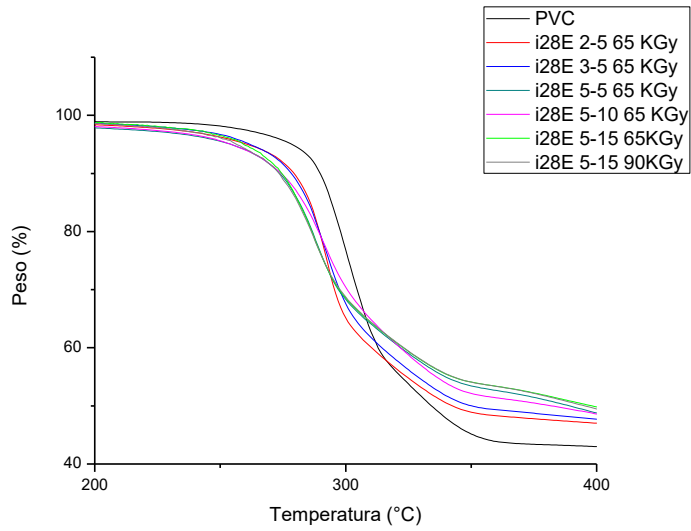


Figura 53. Termogramas de a) PVC virgen, Nanocompuestos sometidos a radiación con: b) I28E-2-5-65KGy c) I28E -3-5-65KGy, d) I28E -5-5-65KGy, e) I28E -5-10-65KGy, f) I28E -2-15-65KGy y g) I28E -5-15-90KGy.

## 7. CONCLUSIONES

- Se pudieron obtener nanocompuestos a base de PVC con nanoarcilla y agente de entrecruzamiento TMPTMA con aceptable desempeño físico mecánico.
- Fue posible dispersar, intercalar y exfoliar nanoarcillas en un PVC en presencia de TMPTMA mediante el procesamiento en un molino de rodillos.
- Se encontró que el TMPTMA ayuda a la dispersión, intercalación y exfoliación de las nanoarcillas basado en los difractogramas de rayos X y micrografías de STEM presentados. A mayor contenido de este agente de entrecruzamiento se observó una mejora en el grado de exfoliación de la arcilla en el PVC.
- En los nanocompuestos sin irradiación la arcilla i28E presentó un mejor desempeño físico mecánico ya que se incrementaron tanto el modulo de flexión y la resistencia a la tensión.
- Mediante la incorporación de la arcilla i28E se obtuvieron los mejores resultados de estabilidad dimensional a altas temperaturas ya que la Tg se incrementó para todas las muestras. Atribuyéndose este efecto sinérgico a que el TMPTMA actuó como un agente compatibilizante entre el polímero y la arcilla.
- La estabilidad térmica del PVC se ve disminuida por el efecto de los surfactantes de las arcillas que aceleran la degradación del polímero.
- En los materiales irradiados se presentaron mejoras en la resistencia a la tensión, pero disminución en la rigidez atribuido a que la arcilla disminuye el número de enlaces de entrecruzamiento.
- Los materiales irradiados mostraron incrementos significativos en la Tg de hasta cerca de 10°C indicando que la estructura después de la radiación requiere de mayor energía térmica para pasar de un estado vítreo a un estado huloso debido al entrecruzamiento alcanzado.

## 8. REFERENCIAS

1. N. Cunningham , N. Chang, G. Garran, J. Kim; mechanical and heat deflection properties of PVC/PMMA/Montmorillonite Composites. *J. of Vinyl and Additive Tech.* 2007, 13(2), 91–97.
2. Davis A. and D. Sims; weathering of polymers, applied science publishers, London, 1983, 187-197.
3. Ureta B.E.; estabilizadores térmicos y otros aditivos para PVC, ed. Limusa, México, 1989.
4. N. Gonzalez, A. Mugica, M.J. Fernandez-Berridi, Application of high resolution thermogravimetry to the study of thermal stability of poly(vinyl chloride) resins *Polym Deg & Stab.* 2006, 91, 629-633.
5. Owen E.D. degradation & stabilization of PVC, Elsevier Applied Science Publishers, 1984.
6. Knight, G. W. Polymer Toughening; Arends, C.B., Ed Marcel Decker: New York, 1996
7. Baker, R. A.; Koller, L. L.; Kummer, P.E. Handbook of filler for Plastics; Katz, H.S.; Milevski, J. V. Eds.; Van Nostrand Reinhold: New York, 1987 , 2nd edition.
8. Chen Ho Chen, Chih-Chun Teng, Shun Fua Su, Weng Chang Wu, Chien-Hsin Yang; “Effects of microscale calcium carbonate and nanoscale calcium carbonate on the fusion, thermal, and mechanical characterizations of rigid poly(vinyl chloride)/calcium carbonate composites”, *J. of Polym Sci Part B: Polym Phys*, 2006, 44(2), 451–460,
9. T. Peprnicek, A. Kalendova, E. Pavplova, J. Simonik, J. Dutchet, J: F. Gerard; “Poly(vinyl chloride)-paste/clay nanocomposites: Investigation of thermal and morphological characteristics”, *Polym Deg. Stab.*, 2006, 91(12), 3322–3329.
10. Bhattacharya A. ; Radiation and industrial polymers, *Prog Polym Sci.*, (2000), 25(3), 371-401
11. Ajit Singh; Irradiation of polymer blends containing a polyolefin, *Radiation Physics and chemistry*, (2001), 60(4-5), 453-459.
12. P. Alexander, A. Charlesby, M. Ross, The Degradation of Solid polymethyl methacrylate by Ionizing Radiation, *Proc. R. Soc. London* 223 A (1954) 392-404.
13. Charles E. Wilkes, Charles A. Daniels, James, W. Summers, “PVC Handbook” ed Hanser 2005.

14. Enciclopedia del plástico 2000, Ed. IMPI (2000)
- 15 Koo, J.H., *Polymer Nanocomposites*. 2006.
16. Uddin, F., *Clays, Nanoclays, and Montmorillonite Minerals*. Metallurgical and Materials Transactions A, 2008. 39(12): p. 2804-2814.
17. Chazeau L, Gauthier C, Vigier G, Cavail  JY, "Relationships between Microstructural Aspects and Mechanical Properties of Polymer-Based Nanocomposites". En: Naiwa HS (ed.), *Handbook of Organic-Inorganic Hybrid Materials and Nanocomposites*. California (EE.UU.): American Scientific Publisher, 2003, p. 63-111.
18. Fukushima Y., Okada A., Kawasumi M., *Clay Mineral* 23, p. 27 1988.
19. Usuki A., Kojima Y., Kawasumi M., Okada A., *J. Mater. Res.* 8, p. 1179, 1993.
20. Kojima Y., Usuki A., Kawasumi M., Kamigaito . *J. Mater. Res.* 8, p.1185, 1993.
21. Yang F, Y.R., Nelson GL, *Flammability of polymer-clay and polymer-silica nanocomposites*. Fire Science, 2005. 23: p. 209-226.
22. SS Ray. Okamoto M. *Prog. Polym Sci* 28, p. 1539, 2003.
23. Hussain F. Hojjati M. *J. Composites Mater.* 40(17), p. 1511, 2006.
24. Kojima V, Usuki A, Kawasumi M, *J. Polym Sci: Polym Chern* 31, p. 983, 1993.
25. Kawasumi M. *J. Polym Sci Part A Polym Chern* 42, p. 819, 2004.
27. Fukushima Y, Inagaki S, *J. Inclusion Phenom* 5, p. 473, 1987.
28. Kiersnowski A, Piglowski. *Eur. Polym. J.* 40, p. 1199, 2004.
29. Vaia RA, Ishii H, Giannelis EP. *Chem Mater.* 5, p.1694, 1993.
  
30. T.J. Pinnavaia, in: G.W. Beall (Ed.), *Polymer–Clay Nanocomposites*, Wiley, New York, 2000.
31. R. Krishnamoorti, R.A. Vaia (Eds.), *Polymer Nanocomposites*, American Chemical Society, Washington, DC, 2001.
32. Park, C., Park, O., Lim, J. and Kim, H. (2001). The Fabrication of Syndiotactic Polystyrene/Organophilic Clay Nanocomposites and Their Properties, *Polymer*, 42: 7465–7475.
33. Vaia R., Krishnamoorti R., *Polymer Nanocomposites*, p. 9, 87 2002.



33. Scott, M.A., Carrado, K.A. and Dutta, P.K. (eds). (2004). Hand Book of Layered Materials.(Reproduced in part with permission from Taylor & Francis \_ 2006.)
34. Ray, S.S. and Okamoto, M. (2003). Polymer/layered Silicate Nanocomposite: A Review from Preparation to Processing, Prog. Polymer Sci., 28: 1539–1641. (Reproduced in part with permission from Elsevier \_ 2006.)
34. Iturbide Garcia J.L.“Fundamentos de Radioquímica”UADEM (2001), México ISBN 968 835 566 6.
35. Clough R.L.; Nuclear Instruments and Methods in physics Research B, (2001), 185, 8-33.
36. Chaoying Wan, Yong Zhang, Yinxi Zhang, “Effect of alkyl quaternary ammonium on processing discoloration of melt-intercalated PVC-montmorillonite composites” Polymer Testing 2004, 23(3); 299–306.
37. Chaoying Wan, Guohua Tian, Ning Cui, Yinxi Zhang\*,Yong Zhang, Processing thermal stability and degradation kinetics of poly(vinyl chloride)/montmorillonite composites”, J. Appl. Polym. Sci. 2004, 92(3); 1521-1526.
38. Chaoying Wan, Xiuying Qiao,Yong Zhang ,Yinxi Zhang “Effect of different clay treatment on morphology and mechanical properties of PVC-clay nanocomposites” Polymer Testing 2003, 22(4); 453-461.
39. Chaoying Wan, Yong Zhang, Yinxi Zhang, “Effect of alkyl quaternary ammonium on processing discoloration of melt-intercalated PVC-montmorillonite composites” Polymer Testing 2004, 23(3), , Pages 299–306.
40. Chaoying Wan, Guohua Tian, Ning Cui, Yinxi Zhang\*,Yong Zhang, “Processing thermal stability and degradation kinetics of poly(vinyl chloride)/montmorillonite composites” J. Appl. Polym. Sci.2004, 92(3), 1521–1526.
41. Zhu-Mei Liang,, Chao-Ying Wan, Yong Zhang, Ping Wei, Jie Yin\*  
“PVC/montmorillonite nanocomposites based on a thermally stable, rigid-rod aromatic amine modifier”2004 Journal of Applied Polymer Science 92(1), 567–575.
42. Karin Sterkya, Thomas Hjertberga, Harald Jacobsenb, “Effect of montmorillonite treatment on the thermal stability of poly(vinyl chloride) nanocomposites” 2009, 94(9), 1564–1570.

43. Mojtaba Saeedi, Ismaeil Ghasemi, and Mohammad Karrabi, "Thermal Degradation of Poly(vinyl chloride): Effect of Nanoclay and Low Density Polyethylene Content" Iranian Polymer Journal 2011, 20 (5); 423-432.
44. X. Zheng\*, M. Gilbert "An investigation into the thermal stability of PVC/montmorillonite composites" 2011, J.Vinyl Additive Tech., 17(2); 77-84.
45. Lili Cui, D.L. Hunter, P.J. Yoon, D.R. Paul "Effect of organoclay purity and degradation on nanocomposite performance, Part 2: Morphology and properties of nanocomposites" Polymer 2008, 49; 3762-3769.
46. Lili Cui, Dimitri M. Khramovb, Christopher W. Bielawski, D.L. Hunter, P.J. Yoon c, D.R. Paul, "Effect of organoclay purity and degradation on nanocomposite performance, Part 1: Surfactant degradation" Polymer, 49; 3751-3761.
47. Alexander B Morgana, Joseph D Harrisb, "Effects of organoclay Soxhlet extraction on mechanical properties, flammability properties and organoclay dispersion of polypropylene nanocomposites" Polymer 2003, 44(8); 2313-2320.
48. Chapiro A.; Radiation Chemistry of Polymeric Systems, (1962), vol XV, Interscience Publishers
49. Anita Saxena, V. kalliyanakrishnan, and S.N. PAL; Studies on the effects of gamma irradiation on nontoxic PVC formulations
50. Dole Malcolm; The radiation Chemistry of Macromolecules, Academic Press New York and London (1972)
51. Spinks J.W.T. and Woods R.J.; -introduction to radiation Chemistry, third edition, Ed. Wiley interscience Canada, 1990.
52. Zhen S.J.; Radiation Physics and Chemistry, (2001), 60, 445-451
53. España Valenzuela R., Maldonado rico I.; Principios básicos sobre protección radiológica a trabajadores profesionalmente expuestos, editorial U.S. Department of health, education & Welfare Division of Radiological Health, Training Branch.
54. Woods R.J. and A.K. pikaev; Applied Radiation Chemistry-Radiation Processing, Wiley Interscience, Canada, 1994
55. Chapiro A.J., J. Chem. Phys. 53 (1956) 895
56. Salmon W.A. Loan L.D., J. Appl. Polym. Sci., 16, (1972) 671.

57. Bowmer T.N. Davis D.D. Kwei T.K. Vroom W.I., *J. Appl. Polym. Sci.*, 26 (1981) 3669
58. Chantara T. R. Nasir M. Baharin A., *Polymer testing*, Vol. 20, (2001) 485
59. Garcia Castañeda c., Benavides R., Martínez Pardo M.E., Carrasco Abrego H. Martinez Colunga G., “Uso de radiación Gamma para entrecruzar PVC Rigido” XX Congreso Nacional de la SPM 2007
60. W.E. Van Zyl, et al, *Macromol. Mater. Eng.* 287 (2), pp 106-111, (2002).
- 61.- Garcila catañoda C., Benavides R., Martinez Prado M.E., Uribe R.M., Carasco Abrego H., Martinez Colunga G,”Crosslinking of PVC by inizing radiation to improve its termal properties”, *TRadiation Physics and Chemistry*, 2010, 79; 335-338.
62. Shah R. K., Hunter D. L., Paul D. R. *Polymer* 46, p. 2646, 2005.
63. Vaia RA. Giannelis EP, *Macromolecules*, 30, p. 8000,1997.
64. S. Sinha Ray, M. Okamoto *Prog. Polym. Sci.* 2003.
65. C.Y. Wan, X.Y. Qiao, Y. Zhang, and Y.X. Zhang, “Effect of different clay treatment on morphology and mechanicalproperties of PVC-clay nanocomposites”, *Polymer Testing*.2003, Vol. 22(14); 453-461.
66. Liliana Madalenoa, Jan Schjødt-Thomsena, José Cruz Pintob “Morphology, thermal and mechanical properties of PVC/MMT nanocomposites prepared by solution blending and solution blending melt compounding” *Composites Science and Technology* Volume 70, Issue 5, May 2010, Pages 804–814
67. R.K. Bharadwaj, A.R. Mehrabi, C.Hamilton, C. Trijillo, M. Murga, R. Fan, A. Chavira, A.K. Thompson “ Structure-property relationships in crosslinked polyeter-clay nanocomposites, *Polymer* 2002, 44; 3699-3705.
68. K. Aouachria,N. Belhaneche-Bensemra, *Polymer Testing* 25(8), pp 1101–1108, 2006.
69. R. Chakrabarti, M. Das, D. Chakraborty, *J. Appl. Polym. Sci.* 93(6), pp 2721–2730, 2004.
70. S. Mohanty, S. K. Nayak, *J. of Thermoplastic Composite Materials* 23(5), pp 623-645, 2010.
71. A. K. Dhibar,S. Mallick,T. Rath,B. B. Khatua, *J. Appl.Polym. Sci.* 113(5), pp 3012–3018, 2009.
72. D. Debnath, A. K. Dhibar & B. B. Khatua, *Polymer-Plastics Tech. and Eng.*, 49, pp 1087–1094, 2010.

73. D. Wang, D. Parlow, Q. Yao, and C. Wilkie, J. Vinyl Addit. Technol., "PVC-clay nanocomposites: Preparation, thermal and mechanical properties", 2001, 7(4), 203-213
74. Jungang Gao Yonggang Du, Cuifang Dong, Rheological behavior and mechanical properties of PVC/MAP-POSS nanocomposites, Polym. Comp. 2010, 31(10); 1822-1827.
75. Chantara T. R. Nasir M. Baharin A., Polymer testing, Vol. 20, (2001) 485.
76. Peprnicek T. Kalendova A., Pavlova E., Simonik J., Duchet J., Gerard J.F. " poly(vinyl chloride)-paste/clay nanocomposites: Investigation of thermal and morphological characteristics" Polym.Degradation Stab., 2006, 91 3322-3329.
77. Dumont M, Valencia1A., Emond J, *Journal of Applied Polym. Sci.* p.1671, 2005
78. R.K. Bharadwaj, A.R. Mehrabi, C.Hamilton, C. Trijillo, M. Murga, R. Fan, A. Chavira, A.K. Thompson " Structure-property relationships in crosslinked polyeter-clay nanocomposites, Polymer 2002, 44; 3699-3705