



Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.

Posgrado en Materiales Poliméricos

Efectos de la compatibilización de aditivos del tipo glicidil metacrilato en propiedades finales de sistemas híbridos polipropileno/órgano-montmorillonita mezcladas en fundido

Tesis que presenta

Iván Méndez García

En opción al título de

MAESTRO EN CIENCIAS

MATERIALES POLIMÉRICOS

Mérida, Yucatán, México.

Mayo 2015.

DECLARACION DE PROPIEDAD

Declaro que la información contenida en la sección de materiales y métodos experimentales, los resultados y discusión de este documento proviene de las actividades de experimentación realizadas durante el periodo que se me asigno para desarrollar mi trabajo de tesis, en las unidades y laboratorios del centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y que razón de lo anterior y en contraprestación de los servicios educativos o de apoyo que me fueron brindados, dicha información, en términos de la ley federal del derecho de autor y la ley de la propiedad industrial, le pertenece patrimonialmente a dicho centro de investigación. Por otra parte, en virtud de lo ya manifestado, reconozco que de igual manera los productos intelectuales o desarrollos tecnológicos que deriven o pudieran derivar de los correspondiente a dicha información, le pertenecen patrimonialmente al centro de Investigación Científica, A.C., y en el mismo tenor, reconozco que si derivaren de este trabajo productos intelectuales o desarrollos tecnológicos, en lo especial, estos se registrarán en todo caso por lo dispuesto por la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, en el tenor de lo expuesto en la presente Declaración.

Mérida Yucatán, México; a 15 de Mayo de 2015



Iván Méndez García



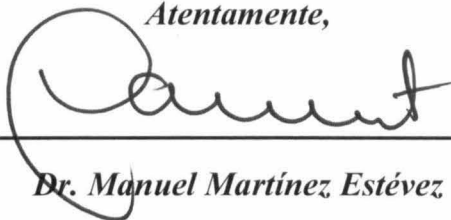
RECONOCIMIENTO

Por medio de la presente, hago constar que el trabajo de tesis titulado

Efectos de la compatibilización de aditivos del tipo glicidil metacrilato en propiedades finales de sistemas híbridos polipropileno/órgano-montmorillonita mezcladas en fundido

Perteneciente al programa de Maestría en Ciencias (Materiales Poliméricos) del centro de investigación científica de Yucatán, A.C. fue realizado en los laboratorios de la Unidad de Materiales bajo la dirección del Dr. Jorge Alonso Uribe Calderón.

Atentamente,



Dr. Manuel Martínez Estévez

Director de Docencia

Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.

Agradecimientos.

Primeramente al CONACyT, por otorgarme la beca No. 510917 la cual fue fundamental para la realización de mis estudios de maestría.

A mi asesor y tutores; Dr. Jorge Alonso Uribe Calderón, Dr. Pedro Iván González Chi y M.C. José Martín Hernández Valdez por orientar de manera correcta en el desarrollo del proyecto.

A los integrantes del comité revisor: Dr. Alejandro Ávila Escalante, y Dr. Carlos Rolando Ríos Soberanis.

Al personal de la empresa Resirene S.A. de C.V. por las facilidades otorgadas y gestionadas por el M.C. José Martín Hernández Valdez, para la realización de las formulaciones planteadas en el proyecto.

“Los análisis de difracción de rayos X se realizaron en el Laboratorio Nacional de Nano y Biomateriales, Cinvestav-IPN. Unidad Mérida. Agradecemos a la Dra. Patricia Quintana por el acceso al LANNBIO y al M.C. Daniel Aguilar Treviño por su apoyo técnico en la obtención de los difractogramas”.

Agradezco al M.C. Carlos Vidal Cupul Manzano por la capacitación brindada para el uso de los equipos del laboratorio de procesamiento del CICY.

Al M.C. Javier Iván Cauich Cupul por la capacitación para el uso de la máquina de pruebas universales SHIMATZU, así como su disposición para resolver dudas en el transcurso del trabajo.

Al Q.I. Santiago Duarte Aranda por su valiosa y amable disposición para realizar fractura criogénica y microscopía electrónica de barrido.

A mis amigos que aportaron ideas y trabajo de manera valiosa en diversas etapas del desarrollo del proyecto, en especial al M.C. David Cisneros, Ing. Carlos Bellaner, Ing. Luis Solís, Ing. Carlos Naal y al Ing. Milton Jiménez.

A mis compañeros de generación por los momentos de diversión que tuvimos a lo largo de la maestría.

Agradezco también a mis padres por todo el esfuerzo, apoyo y confianza que me brindaron para poder realizar los estudios de maestría.

A mis hermanos que me acompañaron en los momentos difíciles y de soledad, en especial a Jorgito que estuvo acompañándome siempre.

A mi novia que ha estado en todo momento a mi lado y ha sabido aguantar en la distancia que nos ha separado durante toda mi formación, además por siempre apoyarme moralmente y regañarme cuando ha sido necesario para poder darme cuenta cuando estoy haciendo mal las cosas. A mi Marly que la amo.

TABLA DE CONTENIDO

ÍNDICE DE FIGURAS.....	VIII
ÍNDICE DE TABLAS.....	XII
RESUMEN	XIII
ABSTRACT	XIV
INTRODUCCIÓN	1
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	5
HIPÓTESIS.....	5
OBJETIVO GENERAL	6
Objetivos específicos	6
ENFOQUE	6
CAPÍTULO 1 MARCO TEÓRICO	7
1.1 Materiales compuestos poliméricos nanoreforzados (PNCs)	1
1.1.1 Nanopartículas.....	1
1.1.2 Métodos de preparación para PNCs	2
1.1.2.1 Mezclado en fundido	2
1.2 Evolución de los PNCs	3
1.3 Materiales compuestos PP/organoarcilla	6
1.4 Tipos de distribución de arcillas en PNCs.....	7
1.5 Técnicas analíticas para la caracterización de la morfología de materiales compuestos con contenido nanoarcilloso	7
1.5.1 Difracción de rayos X de ángulo amplio	8
1.5.2 Microscopia electrónica de transmisión	9
1.5.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	10
1.5.4 Microscopia de fuerza atómica (AFM).....	11
1.6 Estructura y propiedades de las arcillas	12
1.6.1 Montmorillonita.....	13
1.6.2 Usos de la montmorillonita	16
1.6.3 Capacidad de intercambio catiónico (CEC).....	16
1.6.4 Modificación de montmorillonita con surfactantes catiónicos	17
1.6.5 Modificación organofílica con sales de fosfonio	19
1.6.6 Organoarcillas de montmorillonita-fosfonio termoestables.....	20
1.7 Compatibilizantes	21

1.7.1 Efecto de compatibilizantes en materiales compuestos polímero/arcilla obtenidos vía mezclado en fundido	22
1.8 Polipropileno	25
CAPÍTULO 2 PARTE EXPERIMENTAL	27
2.1 Materiales.....	28
2.1.1 Polipropileno (PP)	28
2.1.2 Montmorillonita.....	28
2.1.3 Surfactante de fosfonio	29
2.1.4 Compatibilizantes	29
2.2 Procedimientos.....	29
2.2.1 Modificación de la Montmorillonita.....	29
2.2.1.1 Modificación con sal de fosfonio	30
2.2.1.2 Cambio de carácter iónico y modificación de la arcilla con sal de fosfonio	31
2.2.2 Método de preparación de materiales compuestos poliméricos con contenido arcilloso en cámara de mezclado.....	31
2.2.3 Laminado de muestras por moldeo a compresión	32
2.3 Caracterización de las arcillas y los materiales compuestos poliméricos con contenido arcilloso	33
2.3.1 Análisis por difracción de rayos X (DRX)	33
2.3.2 Microscopía electrónica de barrido y análisis elemental (SEM-EDX)	34
2.3.3 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	35
2.3.4 Análisis termogravimétrico (TGA) de las arcillas	35
2.3.5 Propiedades mecánicas a tensión de los materiales compuestos.....	35
CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	37
3.1 Análisis termogravimétrico de las arcillas	38
3.2 Análisis SEM-EDX de las arcillas	41
3.3 Difracción de rayos X (DRX) de las arcillas	44
3.4 Difracción de rayos X de los materiales compuestos de PP/arcilla modificada.....	47
3.5 Efecto del compatibilizante PP-g-GMA en la dispersión de la montmorillonita en una matriz de PP	49

3.6	Efecto del compatibilizante SEBS-g-GMA en la dispersión de montmorillonita en una matriz de PP	54
3.7	Modo de fractura y distribución de la arcilla: Microscopia electrónica de barrido (SEM)	58
3.8	Dispersión de la arcilla: Microscopia electrónica de transmisión	64
3.9	Caracterización mecánica.....	68
	CONCLUSIONES	77
	BIBLIOGRAFÍA	79
	APÉNDICE	89

Índice de Figuras.

Figura 1.1 Tipos de morfología generada en materiales compuestos obtenidos por mezclado en fundido (Modificado de Ray <i>et al</i> , 2013).	7
Figura 1.2 Patrones de difracción de (a) montmorillonita intercalada con dodecilpirrolidona y (b) material compuesto con contenido arcilloso exfoliado (modificada de Beall, 2011).....	9
Figura 1.3 imagen TEM de un material compuesto de PP y MMT: A y B indican zonas intercaladas y exfoliadas respectivamente [26].....	10
Figura 1.4 Micrografía SEM de un material compuesto MMT/PA [24]...	11
Figura 1.5 Micrografía AFM de un material compuesto con arcilla [24].	12
Figura 1.6 Principales categorías y subcategorías de los silicatos (modificado de [3]).	13
Figura 1.7 Estructura unidad cristalina básica de la Montmorillonita [3].	14
Figura 1.8 Representación esquemática de la superficie de arcilla con contenido de iones intercambiados [29].....	19
Figura 1.9 Estructura y reacción del PP-g-GMA (Modificada de [38])....	24
Figura 1.10 Estructura química del polipropileno [34].	25
Figura 2.1 Dimensiones y forma de una probeta tipo IV según la norma ASTM-D638.	36
Figura 3.1 Curvas TGA para las arcillas empleadas.	38
Figura 3.2 Primera derivada del TGA de las arcillas.	41
Figura 3.3 Imagen SEM-EDX de montmorillonita prístina (MMT) Cloisite Ca ⁺⁺	42
Figura 3.4 Imagen SEM y composición de OMMT-Na.	43
Figura 3.5 Imagen SEM de OMMT-Ca.	44
Figura 3.6 Representación esquemática del tipo de arreglo de las moléculas de surfactante [1].	45
Figura 3.7 Patrón de difracción de las arcillas.	46

Figura 3.8 Espectro de difracción de rayos X para el sistema PP/OMMT-Na (sin compatibilizante) con diferente contenido de arcilla (O1=1%, O2=2% y O5=5%, p/p).....	48
Figura 3.9 Espectro de difracción de rayos X para sistemas PP/20A (sin compatibilizante) con diferente contenido de arcilla (A1=1%, A2=2% y A5=5%, p/p).....	49
Figura 3.10 Difractogramas para sistemas PP/PP-g-GMA/OMMT-Na con 5 % p/p de compatibilizante y diferente contenido de arcilla (OG51=1%, OG52=2% y OG55=5%, p/p).	51
Figura 3.11 Difractogramas para sistemas PP/PP-g-GMA/Cloisite20A con 5 % de compatibilizante y diferente contenido de arcilla (AG51=1%, AG52=2% y AG55=5 % p/p).	51
Figura 3.12 Difractogramas para sistemas PP/PP-g-GMA/OMMT-Na con 10 % de compatibilizante y diferentes de contenidos de arcilla (OG101=1%, OG102=2% y OG105=5%. p/p).	53
Figura 3.13 Difractogramas para los sistemas PP/PP-g-GMA/20A con 10 % de compatibilizante y diferentes de contenidos de arcilla (AG101=1%, AG2102=2% y AG105=5%, p/p).	53
Figura 3.14 Difractogramas para los sistemas PP/SEBS-g-GMA/OMMT-Na con 5 % de compatibilizante y diferente contenido de arcilla (OS51=1%, OS52=2 y OS55=5%, p/p).	55
Figura 3.15 Difractogramas para los sistemas PP/SEBS-g-GMA/Cloisite20A con 5 % de compatibilizante y diferente contenido de arcilla (AS51=1%, AS52=2% y AS55=5%, p/p).	56
Figura 3.16 Difractogramas para los sistemas PP/SEBS-g-GMA/OMMT-Na con 10 % de compatibilizante y diferente contenido de arcilla (OS101=1%, OS102=2% y OS105=5%, p/p).	57

Figura 3.17 Difractogramas los para sistemas PP/SEBS-g-GMA/20A, con 10 % de compatibilizante y diferente contenido de arcilla (AS101=1%, AS102=2% y AS105=5%, p/p).	57
Figura 3.18 Micrografías SEM de la fractura de mezclas de PP con 5 % p/p de (a) PP-g-GMA (95/5/0), y (b) SEBS-g-GMA (95/5/0).....	58
Figura 3.19 Morfología dúctil de la fractura de la mezcla de PP/SEBS-g-GMA (95/5/0).	59
Figura 3.20 Fotografías SEM de la fractura de mezclas de PP con 10 % p/p de (a) PP-g-GMA (90/10/0), y (b) SEBS-g-GMA (90/10/0).....	59
Figura 3.21 Micrografías SEM de la factura de materiales compuestos con 1 % de arcilla y sin compatibilizante: (a) PP/Cloisite 20A (99/0/1), y (b) PP/OMMT-Na (99/0/1).	60
Figura 3.22 Micrografías SEM de la factura de los materiales compuestos con 1% p/p de arcilla y 5% de compatibilizante, (a) PP/PP-g-GMA/Cloisite 20A (94/5/1) y (b) PP/ /PP-g-GMA/ OMMT-Na (94/5/1)	61
Figura 3.23 Micrografías SEM de la factura de materiales compuestos con 1% p/p de arcilla y 10% de compatibilizante (a) PP/PP-g-GMA/20A (89/10/1) y (b) PP/ PP-g-GMA/ OMMT-Na (89/10/1).	62
Figura 3.24 Micrografías SEM a diferente magnificación de la superficie de fractura del material compuesto con 2% p/p de arcilla y 10% de compatibilizante, PP/PP-g-GMA/20A (89/10/1).	62
Figura 3.25 Micrografías SEM de la factura de los materiales compuestos, (a) PP/SEBS-g-GMA/20A (94/5/1) y (b) PP / SEBS-g-GMA/OMMT-Na (94/5/1).	63
Figura 3.26 Micrografías SEM de la fractura de los materiales compuestos, (a) PP/SEBS-g-GMA/20A (89/10/1) y (b) PP / SEBS-g-GMA/OMMT-Na (89/10/1).	63
Figura 3.27 Imágenes TEM para sistemas sin compatibilizante, (a) PP/20A (98/0/2) y (b) PP/OMMT-Na (98/0/2).	65

Figura 3.28 Imágenes TEM para sistemas (a) PP/PP-g-GMA/20A (88/10/2) y (b) PP/PP-g-GMA /OMMT-Na (88/10/2).	66
Figura 3.29 Análisis TEM para sistemas a) PP/SEBS-g-GMA/20A (88/10/2) y b) PP/ SEBS-g-GMA /OMMT-Na (88/10/2).....	68
Figura 3.30 Propiedades mecánicas de las mezclas de PP con diferente contenido de compatibilizante PP-g-GMA y SEBS-G-GMA: (a) Módulo elástico, (b) esfuerzo máximo y (c) deformación máxima.	70
Figura 3.31 Propiedades mecánicas de los materiales compuestos de PP con diferentes contenidos de las arcillas 20A y OMMT-NA: (a) Módulo elástico, (b) Esfuerzo máximo, y (c) Deformación máxima.	71
Figura 3.33 Propiedades mecánicas de nanocompuestos de PP/SEBS-g-GMA con diferente tipo y contenido de arcilla: (a) Módulo elástico, (b) Esfuerzo Máximo, (c) Deformación Máxima.	76
Figura A1 Grafica esfuerzo-deformación para sistemas PP/20A y PP/OMMT, con diferente contenido de arcilla (1, 2 y 5%).	89
Figura A2 Grafica esfuerzo deformación para Sistemas PP/PP-g-GMA y PP/SEBS-g-GMA a 5% y 10% de compatibilizante.	89
Figura A3 Grafica esfuerzo deformación para Sistemas PP/PP-g-GMA/OMMT-Na a 5% y 10% de compatibilizante variando el contenido de arcilla (1, 2 y 5 %)	90
Figura A4 Grafica esfuerzo deformación para Sistemas PP/PP-g-GMA/20A a 5% y 10% de compatibilizante variando el contenido de arcilla (1, 2 y 5 %).	90
Figura A5 Grafica esfuerzo deformación para Sistemas PP/SEBS-g-GMA/OMMT-Na a 5% y 10% de compatibilizante variando el contenido de arcilla (1, 2 y 5 %)	90
Figura A6 Grafica esfuerzo deformación para Sistemas PP/SEBS-g-GMA/20A a 5% y 10% de compatibilizante variando el contenido de arcilla (1, 2 y 5 %).	90

Índice de tablas.

Tabla 1.1 Características generales de la montmorillonita.	15
Tabla 1.2 Principales surfactantes de amonio y fosfonio utilizados en la modificación superficial de MMT.	18
Tabla 2.1 Propiedades del Polipropileno homopolímero marca Valtec HP423M reportadas por el distribuidor.	28
Tabla 2.2 Formulaciones propuestas para la elaboración de materiales compuestos.....	32
Tabla 3.1 Porcentaje de elementos presentes en la arcilla.	42
Tabla 3.2 Composición de la órgano-montmorillonita OMMT-Na.....	43
Tabla 3.3 Composición de la OMMT-Ca.	44

Resumen

El presente trabajo estudia la preparación y caracterización de materiales compuestos poliméricos con contenido nanoarcilloso (PNCs por sus siglas en inglés) obtenidos mediante el mezclado en fundido. La preparación de materiales polímero/nanoarcilla incluyó la adición de compatibilizantes para mejorar las interacciones interfaciales de tal forma que conduzcan a una mejor dispersión de la arcilla en la matriz, y consecuentemente mejorar las propiedades finales del material compuesto. Las nanoarcillas utilizadas son montmorillonita comercial (Cloisite 20A) y montmorillonita prístina (Cloisite Ca^{++}) modificada con bromuro de hexadeciltributylfosfonio (HTBPBR). Se evaluaron las principales características de la arcilla modificada. La concentración de las arcillas en los materiales compuestos de polipropileno varió entre 1 y 5 % en peso; mientras que el contenido de los compatibilizantes (polipropileno injertado con glicidil metacrilato, PP-g-GMA, y el copolímero de estireno-etileno-butadieno-estireno injertado con glicidil metacrilato, SEBS-g-GMA) fue de 0, 5 y 10 % en peso. La morfología de la arcilla se evaluó mediante difracción de rayos X y microscopia electrónica de barrido y de transmisión. El análisis mecánico de los materiales compuestos se realizó mediante pruebas mecánicas a tensión. Los resultados indican que la inclusión de la arcilla a la matriz polimérica mejoró el módulo a tensión cuando el agente compatibilizante usado fue PP- g-GMA. Al utilizar SEBS-g-GMA como compatibilizante se mejoró deformación a la ruptura. Los mejores resultados se obtuvieron a bajos contenidos de arcilla (1-2 %), ya que se alcanzó una exfoliación parcial de la arcilla. Los mejores resultados los presentó la arcilla comercial (Cloisite 20A), ya que se observó mejor distribución y en algunos casos exfoliación de arcilla, además de propiedades mecánicas mejores.

Abstract

The present work reports the processing and characterization of nanoclay polymer composites (PNC) obtained by melt compounding. The preparation of PNC composites included the use of compatibilizers to enhance the interfacial interactions leading to a better dispersion of the clay in the matrix, and consequently to improve the final properties of the composite. The nanoclay used are commercial montmorillonite (Cloisite 20A) and pristine montmorillonite (Cloisite Ca^{++}) modified with hexadecyltributylphosphonium bromide (HTBPBR). The main characteristics of the modified clays were evaluated. The clay concentration in the polypropylene composites ranged from 1 to 5% wt.; while the content of the compatibilizer (polypropylene grafted with glycidyl methacrylate, GMA-g-PP, and styrene-ethylene-butadiene-styrene grafted with glycidyl methacrylate, GMA-g-SEBS) was 0, 5 and 10% wt. Clay morphology was evaluated by X-ray diffraction and scanning electron microscopy and transmission electron microscopy. The mechanical properties of the composites were evaluated through tensile tests. The results indicate that inclusion of clay to the polymer matrix improved the Modulus when PP-g-GMA was used as a compatibilizer. The use SEBS-g-GMA as compatibilizer produced improvements in the deformation at the break. The best results were obtained at low clay content (e.g. 1 or 2 % wt.), those systems exhibited partial clay exfoliation. The commercial Clay (Cloisite 20A) exhibited better clay distribution and in some cases clay exfoliation, besides better mechanical properties.

Introducción

Los polímeros son materiales versátiles que presentan ventajas interesantes si se les compara con otros materiales, entre éstas se encuentran: flexibilidad y estabilidad química, técnicas de transformación variadas, baja densidad, etc. Sin embargo, en diversas situaciones es necesaria la modificación de éstos materiales para otorgarles propiedades necesarias para satisfacer requerimientos específicos en aplicaciones de ingeniería. Un método común utilizado para la modificación de matrices poliméricas es la incorporación rellenos sólidos y/o refuerzos, lo que conlleva a la formación de materiales compuestos poliméricos [1].

Los sistemas híbridos que poseen una parte orgánica y una parte inorgánica, forman parte importante del estudio de los materiales compuestos. Se ha generado un gran interés por los sistemas en los cuales se dispersan nanorefuerzos (refuerzos de dimensiones nanométricas) en una matriz polimérica, para ello se han empleado distintos tipos de nanorefuerzos entre los cuales las nanoarcillas han atraído significativamente la atención de la comunidad científica [2]. Los materiales compuestos con contenido nanoarcilloso (PNCs, por sus siglas en inglés) exhiben en general propiedades finales mejoradas: Las arcillas más utilizadas para la preparación de estos materiales pertenecen a la familia de los filosilicatos de estructura laminar [3]; una aplicación comercial del uso de nanoarcillas como refuerzo fue reportado por un grupo de investigación de la Toyota, el cual produjo un material compuesto de Nylon-6 con un 4.2 % en peso de montmorillonita con el método de polimerización *in-situ* [3]. Entre las propiedades finales alcanzadas destacan el incremento en el módulo elástico y en la resistencia a la tensión, así como mejoras en la temperatura de distorsión bajo carga. Las

mejoras en los materiales obtenidos en el trabajo anterior condujo a que la investigación científica se enfocara a otras matrices poliméricas como polipropileno, polietileno, poliestireno, poli(óxido de etileno), policaprolactona, poliimidas, poliamidas, poli(etilentereftalato), policarbonato, poliuretano y resinas epoxi [3, 4]. Es de interés industrial el mejoramiento de propiedades de los polímeros llamados *comodities* (como el polipropileno) con la inclusión de nanoarcillas para convertirlos en materiales similares a los polímeros de ingeniería, pero a un precio más bajo.

Los PNCs tienen un gran potencial en diversas aplicaciones debido a sus propiedades químicas y físicas mejoradas. Una de las aplicaciones más comunes de este tipo de PNCs está en el sector de la industria automotriz, utilizados para partes exteriores e interiores de los autos [5].

El reto principal para el diseño de PNCs funcionales, es lograr una completa dispersión y homogénea distribución de las nanopartículas en la matriz polimérica. La dificultad de lograr lo anterior radica en la falta de afinidad entre la matriz polimérica (parte orgánica) y la superficie de la arcilla (parte inorgánica) y en la fuerte tendencia de las nanopartículas a aglomerarse. Un cierto grado de afinidad entre los componentes requiere un proceso denominado modificación organofílica de la arcilla. Esta modificación se lleva a cabo mediante la adición a la superficie de la arcilla de modificadores orgánicos de bajo peso molecular [6]. Entre estos modificadores están los surfactantes, los más comunes son los surfactantes de amonio que contienen largas cadenas alifáticas y/o diversos grupos químicos como hidroxilos. La larga cadena alifática causa la expansión de la distancia interlaminar de la arcilla provocando un debilitamiento de las fuerzas de cohesión del apilamiento entre ellas. Sin embargo, la baja estabilidad térmica en los surfactantes de amonio (primera generación de

surfactantes utilizados en el campo) genera problemas durante el procesamiento en fundido de los materiales compuestos ya que se emplean temperaturas superiores a 200 °C, que causan degradación de las moléculas del surfactante disminuyendo el espacio interlaminar; además, los productos de la descomposición del surfactante pudieran promover reacciones de descomposición de la matriz polimérica. Una alternativa para mejorar la estabilidad térmica de las arcillas modificadas es la utilización de surfactantes de fosfonio. Este tipo de surfactantes incorporan pequeñas y largas cadenas alquil, las cuales aumentan el espacio interlaminar, aumentan la estabilidad térmica y el retraso a la flamabilidad [7].

Aunado a la modificación organofílica, también se ha implementado el uso de agentes compatibilizantes para mejorar la dispersión y distribución de la arcilla. Los agentes compatibilizantes poseen en su estructura molecular una parte afín a la fase orgánica (polímero), y otra sección afín a la fase inorgánica (arcilla) [6]. Estos agentes pueden ser copolímeros en bloques o injertados, los cuales están conformados por monómeros de diferente polaridad. Los copolímeros afines con material arcilloso incluyen en su estructura diversos grupos como el ácido acrílico (AA), anhídrido maléico (MA) y glicidil metacrilato (GMA). Los compatibilizantes al agregarse a mezclas de materiales inmiscibles, modifican propiedades interfaciales y estabilizan la mezcla en fundido [8].

El mezclado en fundido es un método atractivo para preparar PNCs debido a que utiliza técnicas convencionales de moldeo como la extrusión o inyección, además, este método omite el uso de solventes, lo cual resulta benéfico para el medio ambiente. La fuerza de cizalla en el mezclado en fundido contribuye a la delaminación y distribución de los silicatos laminados. El uso de polímeros polares como la poliamida, generalmente resulta en materiales compuestos con nanorefuerzos exfoliados. Sin

embargo, para polímeros no polares como el PP es necesario el uso de compatibilizantes. Este es el motivo por el cual un agente del tipo GMA, podría mejorar las interacciones en la interface y por tanto, obtener materiales compuestos con nanopartículas de arcilla intercaladas e incluso alcanzar diversos grados de exfoliación [9, 10].

La motivación para la realización del presente estudio radica principalmente en la escases de información en el uso de compatibilizantes del tipo GMA para la preparación de materiales compuestos incorporando nanopartículas de arcilla en sistemas de poliolefinas como el PP. Este tipo de compatibilizantes posee en su estructura un grupo epoxi que es más reactivo en comparación con los grupos MA y AA. Se espera que el grupo epoxi reaccione con los grupos OH presentes en las orillas de las láminas de la arcilla generando un enlace covalente entre el compatibilizante y la nanopartícula y de esta manera provocar una compatibilización reactiva durante el mezclado en fundido de los materiales. El uso de GMA presenta ventajas respecto a otros compatibilizantes ya que es afín con grupos carboxilo, hidroxilo y amino, esto a su vez genera que haya mayor interacción entre los grupos funcionales de la arcilla y agente compatibilizante [9].

La preparación de materiales compuestos de poliolefinas con nanorefuerzos completamente exfoliados es difícil debido a la falta de interacciones entre la superficie polar de la arcilla y la poliolefina hidrofóbica [6].

El presente trabajo pretende la compatibilización de una mezcla de nanopartículas de montmorillonita con una matriz polimérica de PP preparada por el método de mezclado en fundido, utilizando dos tipos de compatibilizantes de polipropileno injertado con glicidil metacrilato (PP-g-GMA) y copolímero (estireno-etileno-butadieno-estireno) injertado con glicidil metacrilato (SEBS-g-GMA) y dos arcillas modificadas, con el fin

dispersar homogéneamente la arcilla e incrementar las propiedades mecánicas del PP.

Planteamiento del problema

Uno de los principales retos en la preparación de PNCs con contenido arcilloso es lograr la distribución homogénea y la dispersión efectiva de la nanoarcilla en la matriz, que mejoraría las propiedades físicas y morfológicas de material compuesto. La selección de un agente compatibilizante adecuado para la compatibilización de una arcilla modificada con la matriz polimérica es de gran importancia para lograr PNCs con propiedades finales mejoradas.

Hipótesis

La exfoliación y dispersión de montmorillonita en una matriz polimérica de polipropileno se alcanzará mediante el uso de agentes compatibilizantes del tipo GMA, y a la correcta modificación superficial de la arcilla. La combinación de estos factores mejorará la interacción polímero/arcilla y contribuirá a la mejora de la calidad interfacial entre los componentes de la mezcla, y en consecuencia, las propiedades finales de los PNCs. La inclusión de PP-g-GMA como agente compatibilizante generará materiales rígidos, y el uso de SEBS-g-GMA generará materiales con comportamiento dúctil.

Objetivo general

Estudiar el efecto de la inclusión de agentes compatibilizantes con grupos epoxi y la modificación superficial de montmorillonita con surfactantes, en la distribución y exfoliación de la arcilla en materiales compuestos de polipropileno obtenidos mediante el mezclado en fundido y evaluar sus propiedades finales.

Objetivos específicos

- Obtener PNCs de polipropileno (PP) y organo-montmorillonita (OMMT) variando el contenido de arcilla y agente compatibilizante mediante el mezclado en fundido.
- Evaluar el efecto de la modificación superficial con surfactantes de una montmorillonita (amonio vs fosfonio) en la interacción PP/compatibilizante/OMMT.
- Estudiar el efecto del tipo y contenido de compatibilizantes (PP-g-GMA y SEBS-g-GMA) sobre la dispersión de la arcilla y las propiedades finales de los PNCs.

Enfoque

El principal objetivo de presente trabajo es estudiar los factores que influyen directamente en las propiedades finales de PNCs, para sistemas PP/MMT, haciendo énfasis en la adición de dos tipos agentes compatibilizantes al proceso de fundido en la dispersión de dos arcillas modificadas con dos diferentes surfactantes, los cuales permitan obtener un material compuesto polimérico con contenido arcilloso con propiedades finales mejoradas.

Capítulo 1 Marco Teórico

1.1 Materiales compuestos poliméricos nanoreforzados (PNCs)

Un PNC es definido como un material compuesto cuya fase continua es una matriz polimérica y su fase discontinua está formada por sólidos donde al menos una de sus dimensiones está en el intervalo de 1-100 nm [11].

Durante los pasados 30 años, los PNCs han estado en intensa investigación industrial y académica. Estos esfuerzos han llevado alrededor del mundo al crecimiento exponencial de su conocimiento. Se cree que la extensa área interfacial polímero-nanopartícula conduce a la mejora de las propiedades del PNC; por ejemplo, al agregar pequeñas cantidades de nanopartículas inorgánicas (1-10 % en peso), exhiben una mejora en el módulo elástico, resistencia al impacto y resistencia al calor y son más ligeros y más fáciles de procesar que los materiales compuestos convencionales.

La incorporación directa de aglomerados de material inorgánico en escala nanométrica representa la forma común de prepararlos. Sin embargo, las nanopartículas son difíciles de dispersar uniformemente debido a la tendencia a la aglomeración que poseen. Por este motivo, el método más importante para producir PNCs incluye la modificación superficial de las nanopartículas. Estas modificaciones incrementan la hidrofobicidad de la arcilla, mejorando la adhesión interfacial mediante interacción física, o bien por la formación de enlaces químicos, lo que reduce la formación de aglomerados [12].

1.1.1 Nanopartículas

Dependiendo de su forma, las nanopartículas se dividen en tres grupos en relación a sus dimensiones características: (i) nanoesferas, éstas nanopartículas tienen tres de sus dimensiones características en la escala nanométrica, (ii) nanotubos o nanofibras, tienen al menos dos de sus dimensiones características en la escala nanométrica, y (iii) nanoláminas, donde solamente una de sus dimensiones características está en la escala

nanométrica. Las nanoláminas de silicato han sido las más utilizadas para la producción de PNCs [7].

1.1.2 Métodos de preparación para PNCs

Existen tres maneras comunes de preparar PNCs: la polimerización *in situ*, método en el que se polimeriza la matriz a partir de una mezcla homogénea del monómero y la nanopartícula; el proceso puede tener distintas variantes dependiendo del medio de polimerización (solución, masa o emulsión), y el medio de iniciación (por ejemplo radicales libres o irradiación). El mezclado en solución es otro método común en el cual el polímero y la nanopartícula son disueltos y dispersados separadamente en un solvente apropiado; subsecuentemente las dos soluciones se combinan y se mezclan (agitación mecánica o ultrasónica); finalmente, el PCN es obtenido al evaporar el solvente. El último proceso es el mezclado en fundido en el que las nanopartículas se dispersan dentro del polímero cuando este se encuentra en estado huloso o fundido [7].

1.1.2.1 Mezclado en fundido

Este método es atractivo por ser compatible con las técnicas industriales de procesamiento de polímeros. Tiene diversas ventajas sobre la preparación en solución, principalmente la ausencia de solventes, lo cual protege benéficamente al medio ambiente. Por otro lado, tiene ventajas sobre la polimerización *in-situ* debido a que no emplea medios de reacción, iniciadores, solventes o catalizadores [3].

El proceso involucra el reblandecimiento (fundido) del polímero y la mezcla con las nanopartículas (arcillas laminares), esta técnica puede o no incluir la aplicación de cizallamiento. Durante el proceso, las cadenas de polímero intercalan los espacios interlaminares de las arcillas. El resultado de interacciones moleculares y condiciones de procesamiento produce

estructuras intercaladas o exfoliadas, dependiendo del grado de penetración de las cadenas poliméricas, y de la modificación previa del silicato [3].

Las condiciones de procesamiento juegan un papel importante en la dispersión de las nanopartículas (tasa de corte, temperatura, presión, tiempo de residencia, etc.). En general, el polímero y la nanopartícula se combinan en forma de gránulos y polvos dentro un equipo convencional para el procesamiento de polímeros (cámara de mezclado, extrusor, molino de rodillos, etc.), la mezcla se calienta hasta alcanzar el estado huloso o fundido del polímero. La dispersión de la nanopartícula se consigue al aplicar la fuerza de cizalla [13, 7].

Cho *et al*, (2001) realizaron el primer estudio sobre efectos de condiciones de mezclado en fundido, encontraron que la aplicación de uno o dos procesos de mezclado para una muestra en extrusores de un husillo y doble husillo, produce diferencias en las características del producto final. Los resultados indican que el mezclado en fundido con extrusor mono husillo produce aglomerados y una pobre exfoliación. Sin embargo, al realizar un segundo proceso de extrusión usando un extrusor doble husillo el compuesto muestra mejoras considerables: se obtienen materiales con mejores propiedades y la exfoliación fue más extensa. La diferencia es notoria principalmente en niveles de exfoliación, lo cual es atribuido a la capacidad de transferencia de esfuerzo de corte al polímero fundido que promueve la delaminación de la arcilla [13].

1.2 Evolución de los PNCs

Los materiales compuestos poliméricos han estado reemplazando a los materiales tradicionales en una gran variedad de aplicaciones. La baja densidad y su versatilidad son las principales razones para su uso

generalizado. El desarrollo de las nanopartículas ha conducido a la sustitución de los refuerzos tradicionales. Las nanopartículas poseen gran área superficial lo que podría generar, bajo ciertas condiciones, un gran trabajo de adhesión en la interface entre la matriz y las nanopartículas; la adherencia controla en gran medida las propiedades finales del material compuesto. Se han desarrollado una gran variedad de nanopartículas con al menos una dimensión por debajo de los 100 nm y se han usado exitosamente como refuerzos [14].

Las nanopartículas de refuerzo, en ciertos casos, permiten una mejora significativa de propiedades, mientras en otras resultan solamente en mejoras marginales. El grado de mejora en las propiedades se atribuye a dos factores principales: el grado de dispersión y la distribución de las partículas. Lo deseable es obtener materiales compuestos poliméricos con una distribución eficiente de las nanopartículas en la matriz polimérica sin la existencia de aglomerados. Lo cual depende en gran medida de la geometría y contenido en volumen de las nanopartículas. Es evidente que la mejora potencial no es fácil de realizar, principalmente por los problemas en el proceso de dispersión, mencionados anteriormente [14].

Los PNCs muestran mejoras significativas en las propiedades finales: incremento en el módulo elástico, resistencia, flexibilidad, resistencia al calor, flamabilidad, porcentaje de cristalización, disminución a la permeabilidad de gases y mejora en propiedades reológicas [15].

Entre las nanoarcillas más utilizadas para preparar este tipo de materiales compuestos, tenemos a la familia de los filosilicatos que poseen una estructura laminar; dentro de este grupo el miembro más comúnmente utilizado es la montmorillonita (MMT) que es un silicato natural extraído de la bentonita, la cual se forma por la descomposición y alteración de cenizas volcánicas [16]. Los silicatos laminados están conformados de

muchos cientos de delgadas láminas, las cuales están apiladas de forma ordenada y tienen un tamaño de 8-10 μm por apilamiento. Cada apilamiento posee una amplia razón de aspecto de alrededor de 100-1000, y se aglomeran fácilmente debido a las fuerzas de Van der Waals que existen entre ellas. Para que los silicatos laminados puedan dar lugar a mejoras considerables en una matriz polimérica, debe existir una distribución homogénea y a su vez presentar la exfoliación individual de las láminas. Por esta razón, la adición de una pequeña cantidad de arcilla ($\leq 5\%$ p/p) es razonable, para obtener una buena dispersión y lograr una gran área de superficie de contacto entre el refuerzo y la matriz polimérica [14].

La época de los 40's trajo consigo el comienzo de la mezcla de nanoarcillas con matrices poliméricas, principalmente para la formación de materiales compuestos [17]. A principios de los 90's se llevaron a cabo dos estudios; uno realizado por un grupo de investigación de la Toyota el cual consistió en la incorporación de arcilla de MMT a Nylon 6 en pequeñas concentraciones, aproximadamente 5 % en volumen. Este trabajo dio como resultado mejoras significativas en propiedades mecánicas, térmicas y de barrera [18]. En el segundo estudio se reportó la posibilidad de obtener materiales compuestos de polímero y nanoarcilla, sin el uso de solventes [19].

El desarrollo posterior de investigaciones afirma que no cualquier mezcla física de polímeros con nanoarcillas permite la formación de materiales compuestos nanoreforzados. Es fundamental conocer las interacciones interfaciales entre la cadena polimérica y la superficie de la nanoarcilla ya que tiene implicaciones en las propiedades finales del material compuesto [20]. En el caso de matrices no polares, el reto principal es encontrar condiciones superficiales adecuadas para proveer un equilibrio termodinámico, y dispersar láminas de nanoarcilla a nivel nanométrico.

Existen dos tratamientos principales; el primero se enfoca en la incorporación de funcionalidades químicas dentro de la matriz polimérica. El segundo método consiste en la funcionalización de la superficie de la nanoarcilla para mejorar su adherencia con la matriz polimérica. En este último método se ha utilizado la reacción de intercambio catiónico con surfactantes para disminuir las fuerzas de Van der Waals, las cuales están presentes entre laminas, y así contribuir a la delaminación de la arcilla. Adicionalmente, se modifica la distancia entre las láminas de arcilla lo que facilita la intercalación de cadenas poliméricas [21, 22].

1.3 Materiales compuestos PP/organoarcilla

El polipropileno es la poliolefina que más atrae a los investigadores para la creación de materiales compuestos poliméricos nanoreforzados, debido a que es un polímero que tiene buena procesabilidad, bajo costo y muchas aplicaciones en la industria automotriz e industrias de empaquetamiento, es de los polímeros llamados “*comodity*”. Sin embargo, la incompatibilidad entre el PP hidrofóbico y las arcillas hidrofílicas, impiden una buena dispersión de la arcilla. Por esta razón, se han realizado estudios en los cuales, oligómeros que incluyen moléculas anhídrido maléico (MA) o grupos polares (-OH, -COOH) se usan como compatibilizantes. Estas moléculas se intercalan entre las capas del silicato a través de puentes de hidrogeno, o enlaces químicos con los grupos OH o cargas negativas de las capas de silicato. De esta forma, las arcillas tienen más posibilidades de dispersarse uniformemente en presencia de polipropileno modificado con especies polares. La adición de estos aditivos promueve la formación de dominios de estructuras intercaladas, y más aún la dispersión homogénea en láminas (exfoliación) y la buena distribución de las mismas [14, 61, 62].

1.4 Tipos de distribución de arcillas en PNCs

La mezcla entre una arcilla y un polímero puede generar tres diferentes morfologías, que dependen directamente del grado de compatibilidad entre ellos. La figura 1.1 presenta los distintos tipos de morfologías [3].

Fase separada: este tipo de morfología ocurre cuando el polímero y la arcilla son inmiscibles, lo cual resulta en materiales compuestos con propiedades finales pobres o mejoras marginales ya que las arcillas forman aglomerados [24].

Material compuesto intercalado: este material muestra la inserción de cadenas moleculares poliméricas dentro de los espacios interlaminares formando tactoides (apilamientos de láminas de arcilla sin intercalar) [24].

Material compuesto exfoliado: las nanoláminas de arcilla están dispersas individualmente en la matriz polimérica, lo cual mejora las propiedades finales de los materiales compuestos [24].

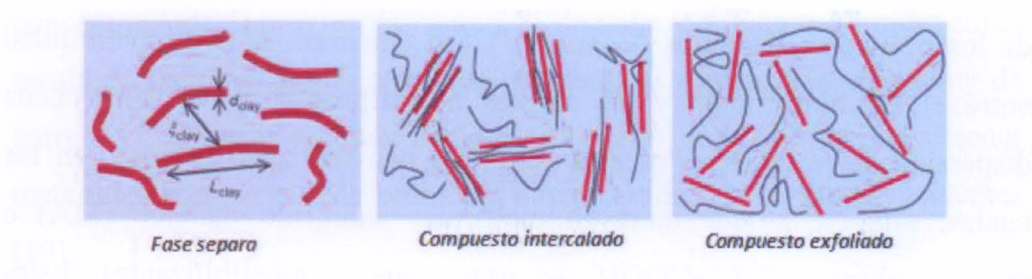


Figura 1.1 Tipos de morfología generada en materiales compuestos obtenidos por mezclado en fundido (Modificado de Ray *et al*, 2013).

1.5 Técnicas analíticas para la caracterización de la morfología de materiales compuestos con contenido nanoarcilloso

El método ideal para analizar materiales compuestos reforzados con nanoarcillas debe ser rápido, no destructivo, aplicable a distintas matrices, de bajo costo y de fácil preparación de muestras. El único método que

cumple con estos criterios, es la difracción de rayos X de ángulo amplio (WAXD). Otros métodos utilizados para confirmar el nivel de exfoliación, incluyen microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y la microscopía de fuerza atómica (AFM) [24].

1.5.1 Difracción de rayos X de ángulo amplio

La difracción de rayos X de ángulo amplio utiliza la interferencia constructiva entre las dimensiones atómicas para identificar unidades cristalinas. La formación de picos de difracción en ángulos discretos, puede dar información del espacio atómico entre unidades cristalinas fundamentadas en base a la ley de Bragg [24].

La difracción cristalina de la estructura de silicatos laminados es usada para dimensionar el espacio intercapa de la arcilla utilizando la ley de Bragg. Cuando existe una modificación organofílica mediante intercambio catiónico, ocurre una intercalación de los silicatos laminados que produce un aumento en el espacio interlaminar, el cual puede ser calculado mediante la ecuación 1.

$$\lambda = 2d_0 \sin \theta \quad \dots \dots \dots 1$$

Donde λ es la longitud de onda de los rayos X, d_0 es el espacio interlaminar de la cara cristalina (001) y θ es la mitad del ángulo de difracción [25]. Las reflexiones (001) corresponden al espacio basal entre las láminas de arcilla [24].

A primera instancia WAXD parece ser el método ideal para determinar niveles de exfoliación debido a que es un método no destructivo aplicable a gran variedad de muestras, relativamente barato en comparación con otros métodos y las muestras son fáciles de preparar. Sin embargo, no aporta

detalles de la morfología del material por lo que se necesita una técnica complementaria [24].

La figura 1.2 muestra patrones de difracción para una montmorillonita modificada con dodecilpirrolidona y para un material compuesto con nanoarcillas exfoliadas. Se puede observar (figura 1.2a) que la arcilla tiene una gran cantidad de aglomerados, ya que el espectro presenta picos de difracción altos que se repiten. La figura 1.2b corresponde a un material compuesto con una arcilla completamente exfoliada, debido a que el pico de difracción es indetectable, lo que sugiere que las láminas de arcilla se encuentran aisladas.

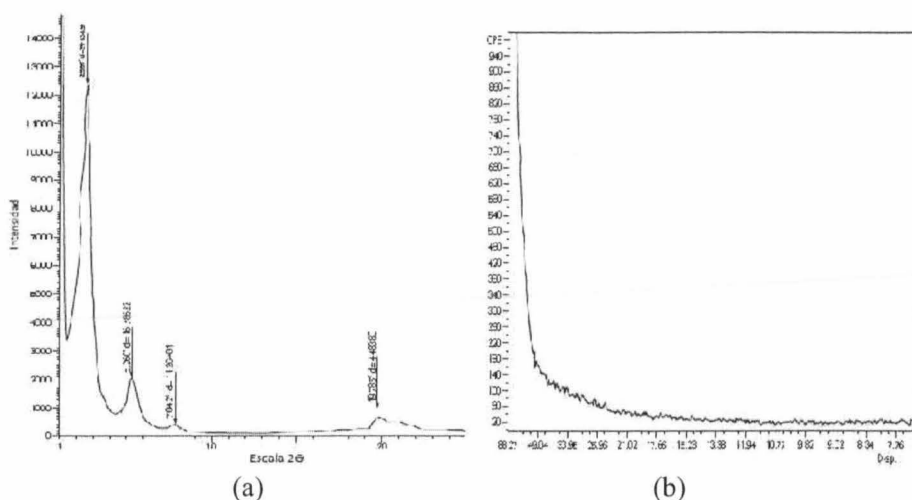


Figura 1.2 Patrones de difracción de (a) montmorillonita intercalada con dodecilpirrolidona y (b) material compuesto con contenido arcilloso exfoliado (modificada de Beall, 2011).

1.5.2 Microscopía electrónica de transmisión

Esta técnica ofrece información sobre el nivel de exfoliación, distancia entre partículas y distribución espacial de las mismas ya que el material es atravesado por un haz de electrones. La figura 1.3 corresponde a una imagen de un material compuesto de polipropileno y montmorillonita en donde se observan zonas intercaladas y exfoliadas.

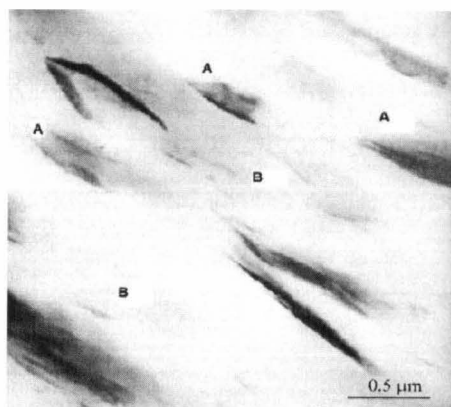


Figura 1.3 imagen TEM de un material compuesto de PP y MMT: A y B indican zonas intercaladas y exfoliadas respectivamente [26].

Las láminas de arcilla aparecen como líneas negras sobre la matriz; la técnica también puede generar fotos de estructuras desordenadas y aglomerados. Aunque TEM puede medir los niveles de exfoliación en un material compuesto, esta técnica tiene distintas dificultades y limitaciones. Una de las principales dificultades es la preparación de las probetas que puede ser tediosa, consumir mucho tiempo, y se requiere un operador experimentado ya que deben ser muy delgadas (alrededor de los 50 nm) para que el haz de electrones la pueda atravesar. Para incrementar la calidad de las imágenes es recomendable que el material compuesto haya sido extruido o bien moldeado por compresión, con la finalidad de poder orientar las láminas de arcilla. Las limitaciones de la técnica son principalmente dos: la primera es la habilidad del operador para producir imágenes representativas de las muestras. La segunda limitación está relacionada con la difícil medición de la distancia entre láminas, y la distribución de las nanopartículas [24].

1.5.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Esta técnica produce imágenes de alta calidad mediante la reflexión de un haz electrones que recorre la superficie de la muestra; puede utilizarse para

estimar el nivel de exfoliación de una nanoarcilla, la morfología de fases y la dispersión de nanopartículas (sólo es usada con muestras que exhiban topología es decir que sus propiedades permanezcan inalteradas). En algunas ocasiones, la superficie del material compuesto debe ser tratada para remover parcialmente la matriz polimérica y dejar las nanopartículas de arcilla expuestas; sin embargo, la acción del solvente puede causar que las arcillas sean removidas y se depositen en el fondo de la topografía [24].

La figura 1.4 muestra un material compuesto de poliamida (PA) con montmorillonita; se puede observar que la arcilla se encuentra exfoliada, y al mismo tiempo exhibe aglomerados. La preparación de las probetas para SEM es relativamente más simple que las de TEM; se recubre la superficie de la probeta con una capa delgada de algún metal para hacerla electroconductiva. El análisis de SEM es una técnica intermedia, la cual está situada entre la difracción de rayos X y TEM [24].

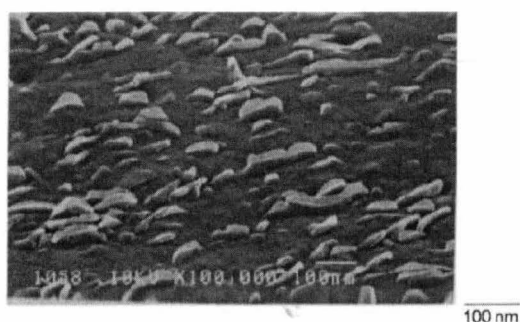


Figura 1.4 Micrografía SEM de un material compuesto MMT/PA [24].

1.5.4 Microscopia de fuerza atómica (AFM)

AFM es una técnica que forma una imagen de la superficie examinada con resolución a escala manométrica. El equipo utiliza una punta, la cual se mueve a través de la superficie de la muestra. Para el caso de PNCs, los especímenes deben de ser tratados similarmente a los de SEM, es decir, donde las nanopartículas deben ser expuestas mediante la eliminación

parcial de la matriz. La figura 1.5 muestra una imagen AFM de un material compuesto en cuya superficie se muestran placas de arcilla después de la extracción parcial de la matriz [24].

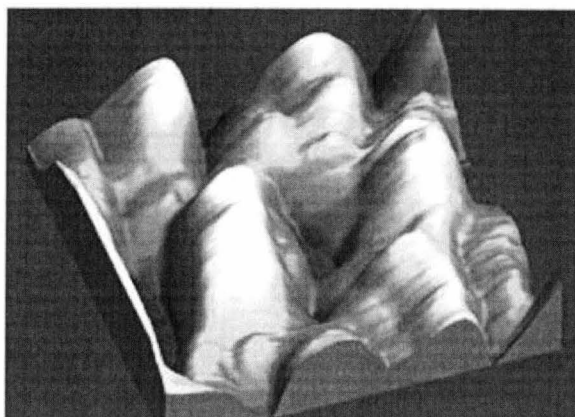


Figura 1.5 Micrografía AFM de un material compuesto con arcilla [24].

1.6 Estructura y propiedades de las arcillas

Los silicatos constituyen la más grande, más interesante y compleja clase de minerales disponibles en la tierra [3]. Su unidad química básica es SiO_4 , que corresponde a un grupo aniónico con forma tetraédrica [4]. Los silicatos se dividen principalmente en tres categorías, las cuales incluyen otras muchas subcategorías como se muestra con detalle en la figura 1.6.

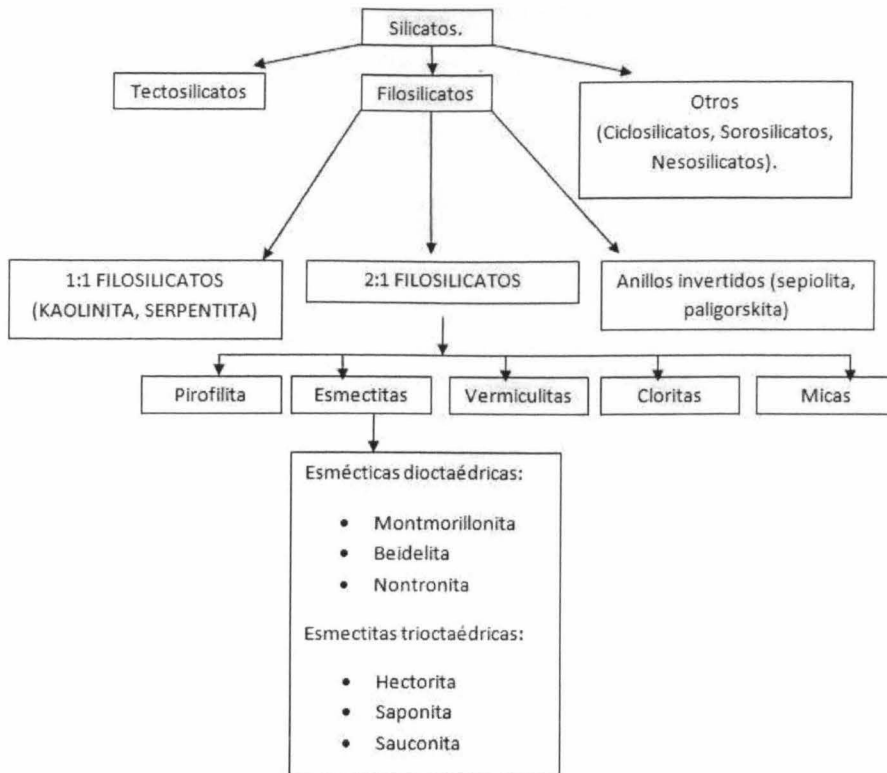


Figura 1.6 Principales categorías y subcategorías de los silicatos (modificado de [3]).

Las formas tetraédricas de silicato pueden formar: unidades únicas (nesosilicatos), unidades dobles (sorosilicatos), cadenas (inosilicatos), láminas (filosilicatos), anillos (ciclosilicatos) y marcos estructurales (tectosilicatos) [3].

1.6.1 Montmorillonita

La montmorillonita es un silicato laminado, fue identificado por primera vez en 1847 en Montmorillon, Francia. Es parte de las nanoarcillas más comunes en la preparación de materiales compuestos. Esto se debe principalmente a que es una arcilla muy abundante y de bajo costo. Su fórmula general es: $(N, C)_{0,3}(A, M)_2S_4O_{10}(O)_2nH_2O$, y es de

composición variable, es decir puede haber presencia mayor o menor de los elementos anteriormente mencionados .

La montmorillonita pertenece a la clasificación de filosilicatos 2:1. Este tipo de estructura corresponde a un cristal lamelar compuesto de dos láminas tetraédricas cristalinas, las cuales se combinan con una lámina octaédrica de alúmina. La lámina octaédrica está localizada entre las dos laminas tetraédricas [25]. La mayoría de silicatos laminados son química y estructuralmente análogos. Sin embargo, en su estructura poseen cantidades variables de agua [27].

La figura 1.7 presenta la estructura laminar de la montmorillonita, donde se muestran dos laminas tetraédricas que empaquetan la lámina octaédrica [3].

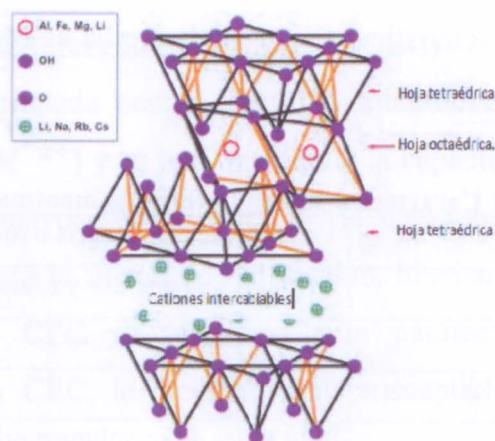


Figura 1.7 Estructura unidad cristalina básica de la Montmorillonita [3].

El espesor de cada hoja de esta arcilla es de alrededor de 1 nm. Las dimensiones laterales pueden variar desde unos 30 nm hasta cientos de micrómetros, esto depende directamente de la naturaleza del silicato laminado. El espaciamiento entre las láminas apiladas es causado por las fuerzas de van der Waals y es llamado galería. Este espacio contiene entre 0.25 - 0.9 cargas negativas y varios tipos de cationes intercambiables (Na^+ ,

Ca^{++} , Mg^{++}); el origen de estos cationes se debe al balance de cargas que se genera mediante sustituciones isomórficas dentro de las capas, por ejemplo, el remplazo de A^{+3} por M^{+2} , que genera cargas negativas dentro de las galerías.

Los silicatos laminados tienen la característica de poseer una carga elevada en la superficie, esta carga es conocida como capacidad de intercambio catiónico (CEC, por sus siglas en inglés), y se expresa generalmente como meq/100g. La CEC varía entre lámina y lámina por lo que normalmente se reporta un valor promedio. Entre otras características que posee la montmorillonita, podemos encontrar que tiene un área superficial específica de aproximadamente $750\text{-}800\text{ m}^2/\text{g}$. El módulo elástico aproximado de cada lámina de arcilla varía entre 178-220 GPa. La tabla 1.1 muestra algunas características físicas de la arcilla de MMT [3].

Tabla 1.1 Características generales de la montmorillonita.

Color	Usualmente blanca, gris o rosa
Transparencia	Cristales translúcidos y masas opacas
Sistema cristalino	Monocíclico; 2/m
Peso de unidad molecular	540.5 (g/ml)
Hinchamiento (agua)	~ 30 veces de su volumen original

Finalmente, aunque la montmorillonita es abundante y de bajo costo, es prácticamente imposible purificarla completamente, principalmente por ser un mineral de composición variable, es decir se puede encontrar diferentes minerales en su composición [28].

1.6.2 Usos de la montmorillonita

Una de las propiedades de la montmorillonita es su capacidad para hincharse al añadirle agua. Sin embargo, algunas montmorillonitas tienen a expandirse más que otras, esto se debe principalmente a que el agua penetra el espacio interlaminar donde es adsorbida. El grado de expansión está ligado principalmente al tipo de cationes intercambiables contenidos en la arcilla; la presencia de cationes de sodio, como cationes predominantes, resulta en arcillas con elevados niveles de hinchamiento. Esta característica de hinchamiento hace útil a la montmorillonita en muchas aplicaciones como: sellos para pozos y revestimientos de vertederos [29]. Otras aplicaciones incluyen su uso como aditivos para alimentos, aditivo para adhesivos, medio de transporte de agroquímicos, etc.

1.6.3 Capacidad de intercambio catiónico (CEC)

La CEC está relacionada con la cantidad total de cationes adsorbidos (K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+}) y es una medida de la capacidad de hincharse de la arcilla; cuanto mayor sea el valor de la carga negativa del silicato laminado, mayor será la fuerza de hidratación, hinchamiento y dispersión (y viceversa). La CEC es un importante parámetro para clasificar minerales, a mayor CEC, la arcilla es más susceptible a ser modificada [30].

Cuando la MMT ha de reaccionar en un medio acuoso con químicos orgánicos, pueden ocurrir dos tipos de adsorción: adsorción por intercambio catiónico o por enlace hidrofóbico. En el primer caso, cuando la cantidad del catión orgánico es menor o igual a la CEC, todos los cationes orgánicos son adsorbidos por la MMT por intercambio iónico, por tanto los iones no son forzados a salir. En el segundo caso, el enlace hidrofóbico se refiere a la tendencia de las moléculas apolares a agruparse cuando se encuentran en un medio acuoso; este fenómeno se presenta

cuando la cantidad de cationes orgánicos es mayor que la CEC de la MMT [30]. Entre los cationes orgánicos que se usan comúnmente, están los surfactantes catiónicos de sales de amonio cuaternarias y sales de fosfonio, ya que sus cargas positivas no varían con el pH de la solución [30].

1.6.4 Modificación de montmorillonita con surfactantes catiónicos

Los silicatos laminados prístinos contienen iones hidratados de N^+ o K^+ miscibles solamente con polímeros hidrofílicos como el poli(vinil alcohol). Para hacerlos miscibles con otras matrices poliméricas es necesario modificar el carácter hidrofílico de la arcilla a un carácter organofílico, esto puede llevarse a cabo por reacciones de intercambio catiónico con surfactantes orgánicos, los cuales incluyen sales de alquilamonio primario, secundario, terciario o cuaternario o cationes alquil fosfonio. Se llama organoarcilla al producto del intercambio catiónico de los cationes naturales de la arcilla por surfactantes catiónicos.

La modificación de la MMT se lleva a cabo mediante la dispersión de ésta en agua, posteriormente, al agregar un alquil amonio o sal de fosfonio a la dispersión acuosa, los iones del surfactante son intercambiados con los cationes presentes en los espacios interlaminares provocando un aumento de altura en la galería (espacio lamelar o distancia entre láminas de la arcilla) [3]. La tabla 1.2 muestra las principales sales de amonio y fosfonio utilizadas para la modificación del carácter hidrofílico de las arcillas.

Tabla 1.2 Principales surfactantes de amonio y fosfonio utilizados en la modificación superficial de MMT.

SURFACTANTE	FORMULA QUÍMICA
Metilo bis-2-hidroxetil, amonio cuaternario.	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{N}^+ - \text{T} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$
Dimetil dihidrogenado, amonio cuaternario.	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C} - \text{N}^+ - \text{HT} \\ \\ \text{HT} \end{array}$
Dimetil dihidrogenado 2-etil hexil, amonio cuaternario.	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C} - \text{N}^+ - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{HT} \end{array}$
Dimetil bencil hidrogenado, amonio cuaternario	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{N}^+ - \text{CH}_2\text{-Ph} \\ \\ \text{HT} \end{array}$
Hexadecil trimetil amonio	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_2 - \text{N}^+ - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Dodecil trifnیل fosfonio	$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \\ \text{Ph} - \text{P}^+ - \text{CH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3 \\ \\ \text{Ph} \end{array}$
Hexadecil tributil fosfonio	$\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_2 - \text{P}^+ - \text{C}_4\text{H}_9 \\ \\ \text{C}_4\text{H}_9 \end{array}$
Dodecil trimetil fosfonio	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2 - \text{P}^+ - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$

El intercambio catiónico de los surfactantes de alquilamonio o alquilfosfonio promueve el anclaje en la arcilla de grupos funcionales que pueden interaccionar y/o reaccionar con matrices poliméricas no polares facilitando la preparación de materiales compuestos reforzados con nanoarcillas [3].

La primera generación de organoarcillas a base de MMT empleaba

Este inconveniente ha motivado la preparación de organoarcillas

surfactantes incorporan pequeñas cadenas alquil, benceno, y usualmente cadenas largas alquil. Como ejemplo, se ha reportado la síntesis de una organoarcilla basada en trifenil vinilbensil fosfonio, la cual exhibió mayor estabilidad térmica que las modificadas con surfactantes de amonio. El espacio basal de las organoarcillas, depende de la estructura química del surfactante, del grado de intercambio catiónico y del espesor del silicato laminado [28, 29].

1.6.6 Organoarcillas de montmorillonita-fosfonio termoestables

Uribe *et al* [31] realizaron un estudio en el que modificaron montmorillonita de sodio con distintas sales orgánicas de fosfonio. Adicionalmente, prepararon organoarcillas con surfactantes solubles en agua por intercambio catiónico y organoarcillas tratadas con sales insolubles en agua; estudiaron el efecto de la composición química y pesos moleculares de sales sobre estabilidad térmica y el cambio en el espacio basal de la arcilla.

El espacio basal generalmente es más amplio para arcillas modificadas con fosfonio que para arcillas modificadas con amonio. Estas propiedades hacen atractivas a este tipo de arcillas principalmente para la preparación en materiales compuestos polímero/arcilla por mezclado en fundido.

Los termogramas TGA mostraron que la descomposición del surfactante ocurre en un solo paso, y que la máxima velocidad de descomposición es similar para todas las arcillas. En contraste, la primera derivada de los termogramas TGA muestra tres picos de descomposición que son atribuidos a la descomposición de impurezas y surfactantes. Generalmente, para arcillas modificadas con fosfonio (<1 de la CEC), presentan tres picos de pérdida de peso atribuidos a diferentes especies, estas son: (i) Descomposición térmica de moléculas libres no adsorbidas (ii) surfactante (cationes y moléculas) físicamente adsorbido en la superficie externa de las

partículas (iii) moléculas de surfactante localizadas dentro de los espacios interlaminares. Además, las organoarcillas preparadas con bajas concentraciones de surfactantes exhiben mejor estabilidad térmica. Por esta razón, concluyen que la estabilidad térmica puede ser afectada por el surfactante adsorbido en superficies externas. Sin embargo, Xi *et al.* reportaron que las moléculas de los surfactantes que exceden la CEC, están adheridos a la superficie de la arcilla por fuerzas de Van der Waals, y tienen propiedades similares a surfactantes puros, es decir no interaccionan con la arcilla; el surfactante adsorbido, puede ser eliminado por lavados, lo cual resulta en un incremento en la estabilidad térmica y disminuye la energía superficial de las organoarcillas [32].

El estudio de difracción de rayos X de la arcilla modificada, mostró un aumento en el espacio basal de más de 100 % (1.17 nm - 2.27 nm), para una concentración de surfactante equivalente a 1.5 veces de la CEC. Por tanto, los arreglos entre capas corresponderían a pseudotricapas de cadenas alquil. El estudio demostró que se requiere al menos una concentración de surfactantes equivalente al 100 % de la CEC para optimizar la distancia interlaminar. Los autores concluyeron que en las arcillas de fosfonio mostraron una mayor estabilidad térmica, en comparación con las arcillas de amonio y el grado de mejora depende de la estructura del surfactante de fosfonio utilizado [31].

1.7 Compatibilizantes

La diferencia en naturaleza entre un polímero y un substrato inorgánico (reactividad química, propiedades de superficie y el coeficiente de expansión térmica, etc.) hace complicada la adherencia entre ellos. Un agente compatibilizante es un químico que actúa en la interface

promoviendo interacciones moleculares entre la fase orgánica (polímero) y la inorgánica (arcilla) [1, 8].

Los compatibilizantes incluyen copolímeros en bloques, los cuales por tener segmentos poliméricos con parámetros de solubilidad diferentes mejoran la adherencia mediante interacciones atómicas (interacciones Van der Waals, interacciones dipolo, y otras fuerzas atómicas), o la formación de enlaces covalentes entre los componentes [1, 8, 11]. Los requerimientos fundamentales para que un compatibilizante induzca adhesión son [33]:

- El polímero del compatibilizante debe contener grupos funcionales químicos que puedan reaccionar con los grupos funcionales de la matriz para formar enlaces primarios o formar interacciones moleculares fuertes durante el proceso de mezclado.
- Las reacciones deben de ocurrir suficientemente rápido antes de completar el proceso de mezclado.
- Los enlaces formados como resultado de la mezcla deben ser lo suficientemente estables a posible procesamiento subsecuente.

1.7.1 Efecto de compatibilizantes en materiales compuestos polímero/arcilla obtenidos vía mezclado en fundido

Diversos compatibilizantes son empleados en la producción de materiales compuestos de PP y arcilla, principalmente MMT. Tjong *et al* [35] realizaron un estudio sobre el efecto de un compatibilizante del tipo copolímero de estireno injertado con anhídrido maléico (SEBS-g-MA) sobre las propiedades de materiales compuestos PP/MMT preparados vía mezclado en fundido; determinaron la estructura, propiedades mecánicas, y propiedades dinámicas mecánicas de estos materiales. Utilizaron una MMT sódica (CEC = 100 meq/100 g) modificada con $CH_3(CH_2)_1 N(CH_3)_3B$; fue mezclada con PP y diferentes porcentajes del agente acoplante por

extrusión. El material extruido fue granulado, y sometido a un segundo proceso en un mezclador Brabender para homogenizar la mezcla.

La difracción de rayos X demostró la presencia de intercalación de cadenas de PP en la arcilla, y la microscopía óptica de luz polarizada reveló que las partículas de nanoarcilla sirvieron como sitios de nucleación; se observó también que la incorporación de 4 % de nanoarcilla facilitó la formación de la fase cristalina. Las propiedades a tensión demostraron que el SEBS-g-MA mejoró la resistencia a la fractura del material. Se concluyó que las propiedades mecánicas dependen de la morfología y adhesión interfacial entre la matriz y el elastómero. Las interacciones físicas ocurrieron entre las fases de PP/SEBS debido a la estructura química del PP, la cual es compatible a la parte de etileno del agente acoplante del copolímero de estireno (SEBS). Microfotografías SEM revelaron que la inclusión del elastómero actuó como principal mecanismo de disipación de energía, lo cual mejora la resistencia a la fractura.

Lee *et al* [36] realizaron un estudio sobre el efecto de dos agentes acoplantes del tipo polipropileno o polietileno injertados con anhídrido maléico (PP-g-MA y PE-g-MA) sobre las propiedades finales de un material compuesto de PE/MMT modificada con octadecilamina. El proceso de mezclado se basó en un material compuesto pre-intercalado de la nanoarcilla modificada con el agente compatibilizante que posteriormente fue mezclado con la matriz para obtener el material compuesto. La caracterización del producto final incluyó técnicas analíticas como XDR, TEM, SEM, y TGA, se determinaron las propiedades mecánicas y las de permeabilidad. Los resultados obtenidos indicaron que las nanoarcillas se encontraban parcialmente intercaladas/exfoliadas con una buena dispersión en el material compuesto, en especial, las formulaciones en las que se utilizó PP-g-MA como compatibilizante. El

contenido de arcilla y la buena afinidad con el agente de acoplamiento mejoraron las propiedades mecánicas y las de barrera de los materiales compuestos.

López *et al* [37] evaluaron el efecto de agentes acoplantes (ácido acrílico, anhídrido maléico y glicidil metacrilato) sobre las propiedades de materiales compuestos PP/Compatibilizante/MMT. El trabajo se basó en tres diferentes arcillas: montmorillonita de sodio natural, y dos montmorillonita comerciales (Cloisite 20A y Cloisite 30B). La figura 1.9 muestra de manera esquemática la reacción de injerto del glicidil metacrilato sobre una cadena de PP (PP-g-GMA) y la estructura final del compatibilizante [37].

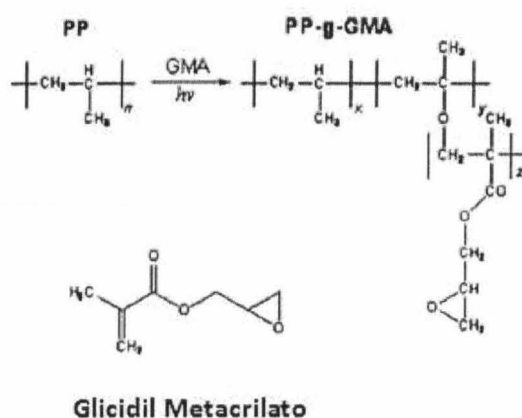


Figura 1.9 Estructura y reacción del PP-g-GMA (Modificada de [38]).

Los materiales compuestos fueron preparados en un extrusor de doble husillo, el proceso consistió de dos pasos, primero se preparó un *masterbatch* PP/arcilla y posteriormente se incorporó el compatibilizante, para promover la delaminación de la arcilla. Alternativamente, se utilizó otro proceso el cual se obtuvo el material compuesto en un sólo paso. La

influencia del tipo de mezclado fue estudiado por análisis estructural SAXS, y análisis de propiedades mecánicas.

Entre las conclusiones del trabajo se encontró que los agentes acoplantes PP-g-GMA y PP-g-MA, generaron mejores resultados que PP-g-AA. Los compatibilizantes ejercen una gran influencia en la dispersión de la arcilla y en la adhesión interfacial. La modificación de la arcilla y condiciones de procesamiento no fueron suficientes para promover una dispersión adecuada de las capas de arcilla y su distribución homogénea. El proceso de dos pasos de mezclado generó en una mejor exfoliación de las nanoláminas que cuando se utilizó el proceso de un solo paso.

1.8 Polipropileno

El polipropileno es un termoplástico de los conocidos como “comodity” perteneciente al grupo de las poliolefinas, es compatible con muchas técnicas de procesamiento y es usado en diversas aplicaciones comerciales. Entre sus propiedades sobresalen la resistencia química a la mayoría de solventes orgánicos, resistencia a la fatiga y a condiciones medioambientales. La figura 1.10 muestra la estructura básica del polipropileno.

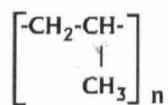


Figura 1.10 Estructura química del polipropileno [34].

El polipropileno se usa en diferentes aplicaciones como: partes exteriores e interiores de automóviles, electrodomésticos, aplicaciones textiles, aplicaciones de embalaje o en materiales para la construcción. El polipropileno presenta tres formas isoméricas [34]:

Polipropileno isotáctico: Se caracteriza por presentar una sola posición estereoquímica de los radicales metilos a lo largo de la cadena, esto le permite formar cristales que mejoran sus propiedades mecánicas y térmicas.

Polipropileno sindiotáctico: Esta estructura isomérica tiene los radicales metilos alternados de manera ordenada estereoquímicamente a lo largo de la cadena, debido a esta modificación es menos cristalino, lo cual lo hace más deformable que el PP isotático y menos resistente.

Polipropileno atáctico: Los radicales metilos están dispuestos al azar a lo largo de la cadena principal de la molécula, por lo que carece de ordenamiento espacial, es decir no cristaliza. Por consiguiente, su densidad y resistencia son menores al isotáctico, así como sus temperaturas de reblandecimiento y fusión [34].

Capítulo 2 Parte experimental

2.1 Materiales

2.1.1 Polipropileno (PP)

La matriz de los materiales compuestos preparados fue polipropileno marca Valtec HP423M grado de extrusión producido por Indelpro. Las principales características de este polímero se encuentran en la tabla 2.1.

Tabla 2.1 Propiedades del Polipropileno homopolímero marca Valtec HP423M reportadas por el distribuidor.

VALTEC HP423M		
Homopolímero Grado De Extrusión; Apropiado para Contacto con Alimentos.		
Propiedades típicas	VALOR TÍPICO	MÉTODO ASTM
Índice de fluidez (MFR), dg/min	3.8	D1238
Resistencia a la tensión en el punto de cedencia, N/m ²	35	D638
Resistencia al impacto Izod con muesca a 23°C, J/m	31	D256A
Alargamiento en el punto de cedencia, %	10,2	D638
Módulo de flexión N/m ²	1,390	D790B
DENSIDAD, g/cm ³	0.9	D729A
Temperatura de flexión, °C	108	D648

2.1.2 Montmorillonita

El nanorefuerzo arcilloso utilizado fue Montmorillonita (Southern Clay Products, USA):

- Montmorillonita comercial Cloisite 20A[®] (2A – CEC: 95 meq/100 g). Esta arcilla contiene una sal de amonio cuaternaria (cloruro de dimetil, di-(cadena hidrogenada de cebo) amonio)
- Montmorillonita prístina Cloisite Ca⁺⁺[®] (MMT – CEC: 95 meq/100 g).

2.1.3 Surfactante de fosfonio

El modificador de la arcilla fue una sal cuaternaria de fosfonio: bromuro de hexadeciltributylfosfonio (HTBPBR) de Alfa Aesar con peso molecular de 507.67 g/mol. Esta sal fue seleccionada por tener una gran estabilidad térmica [39].

2.1.4 Compatibilizantes

Los compatibilizantes utilizados fueron del tipo glicidil metacrilato (GMA). Este aditivo fue elegido debido a que posee grupos epoxi en su estructura que podrían presentar una alta reactividad con los grupos OH (de la arcilla). Los dos compatibilizantes empleados fueron gentilmente proporcionados por la empresa Resirene:

- Resalloy 155[®] = PP-g-GMA (polipropileno injertado con GMA). Dosis recomendada, 5-10 % basado en el peso total de la mezcla. Temperatura máxima de procesamiento recomendada, 235 °C. Densidad 1.05 g/cm³, MFR = 4 g/10 min.
- Resalloy 165[®] = SEBS-g-GMA (copolímero estireno-etileno-butileno-estireno injertado con GMA). Dosis recomendada, 5-10 % basado en el peso total de la mezcla. Temperatura máxima recomendada, 235 °C. Densidad 1.05 g/cm³, MFR = 18 g/10 min.

2.2 Procedimientos

2.2.1 Modificación de la Montmorillonita

El efecto de la naturaleza catiónica de la montmorillonita prístina Cloisite Ca⁺⁺ (MMT) sobre el grado de modificación organofílica fue evaluado (cantidad de surfactante absorbido). La MMT se modificó con dos métodos. El primero, corresponde a la adición de HTBPBR a la arcilla cálcica (OMMT-Ca) de tal manera que se intercambie la totalidad de los

iones intercambiables (CEC) de la arcilla [31, 40]. El segundo método consistió en cambiar el carácter cálcico de la arcilla prístina por sódico, mediante la adición de NaCl en exceso (100 %) en relación a la cantidad requerida para sustituir por completo los cationes presentes en la arcilla; la arcilla sódica presenta un mayor hinchamiento durante la reacción de intercambio catiónico, que mejora la intercalación de material orgánico [29]. Posteriormente, la arcilla fue tratada con HTBPBR, obteniendo una arcilla organomodificada de sodio (OMMT-Na).

2.2.1.1 Modificación con sal de fosfonio

La cantidad de sal de fosfonio utilizada para tratar 40g de arcilla prístina fue 21.21 g, que corresponde al 10 % en exceso con respecto a la CEC reportada de la arcilla (95 meq/100 g) para asegurar la intercalación de surfactante entre láminas de arcilla [7]. La modificación superficial de la arcilla se llevó a cabo con el siguiente procedimiento:

1. Dispersión mecánica (agitador magnético) de 40 g de Cloisite Ca^{++} en agua destilada (1:20 p/v) durante 24 h.
2. Adición lenta de la solución acuosa de la sal de fosfonio (21.21 g/100 ml de agua destilada) con una bureta (~2 ml/min) a temperatura ambiente con agitación mecánica. Se continúa agitando por 6 h adicionales.
3. Sedimentación de la arcilla modificada por 24h.
4. Filtrado de la mezcla con papel filtro AHLSTROM de 10 μm aplicando vacío, y tres lavados posteriores con 1L de agua destilada cada vez para eliminar los iones bromuro.
5. Secado de la arcilla a 100 °C en una estufa de convección durante 24h.
6. Trituración de la arcilla seca en un molino de bolas cerámico, marca US, *Stoneware, East Palestine*, OH 44413. El tiempo de la molienda

fue de 1h a 20rpm. Se obtuvo un polvo fino y se almacenó en un desecador para su posterior estudio.

2.2.1.2 Cambio de carácter iónico y modificación de la arcilla con sal de fosfonio

El cambio del carácter cálcico a sódico de la arcilla se realizó agregando un exceso de NaCl requerido por la CEC de la arcilla antes de agregar la solución de sal de fosfonio. El método seguido fue el siguiente:

1. Dispersión mecánica (agitador magnético) de 40 g de Cloisite Ca⁺⁺ en agua destilada (1:20 p/v) durante 24 h.
2. Adición lenta de una solución de 4.44 g de NaCl/100 ml de agua destilada. Se deja agitar la mezcla por 24 h a temperatura ambiente.
3. Posteriormente, se agrega la solución de fosfonio, y la arcilla modificada es lavada, secada y molida según el procedimiento descrito anteriormente.

2.2.2 Método de preparación de materiales compuestos poliméricos con contenido arcilloso en cámara de mezclado

Los materiales compuestos de PP con diferentes tipos de arcillas modificadas se prepararon utilizando diferentes proporciones de las dos arcillas modificadas y dos tipos de compatibilizantes. La Tabla 2.2 presenta las formulaciones de los materiales preparados para evaluar el efecto del tipo de arcilla, la cantidad de arcilla, el tipo y cantidad de compatibilizante sobre su morfología y propiedades mecánicas. Se realizaron dos tipos de mezclas testigo: la primera consistió una mezcla de PP con los compatibilizantes y el segundo testigo fue una mezcla de PP con arcilla sin compatibilizante.

Tabla 2.2 Formulaciones propuestas para la elaboración de materiales compuestos.

Mezcla	Formulación (p/p)		
PP/PP-g-GMA		95/5	90/10
PP/SEBS-g-GMA		95/5	90/10
PP/ PP-g-GMA / Cloisite 20A	99/0/1	94/5/1	89/10/1
PP/ PP-g-GMA / Cloisite 20A	98/0/2	93/5/2	88/10/2
PP/ PP-g-GMA / Cloisite 20A	95/0/5	90/5/5	85/10/5
PP/ SEBS-g-GMA / Cloisite 20A	99/0/1	94/5/1	89/10/1
PP/ SEBS-g-GMA / Cloisite 20A	98/0/2	93/5/2	88/10/2
PP/ SEBS-g-GMA / Cloisite 20A	95/0/5	90/5/5	85/10/5
PP/ PP-g-GMA / OMMT-Na	99/0/1	94/5/1	89/10/1
PP/ PP-g-GMA / OMMT-Na	98/0/2	93/5/2	88/10/2
PP/ PP-g-GMA / OMMT-Na	95/0/5	90/5/5	85/10/5
PP/ SEBS-g-GMA / OMMT-Na	99/0/1	94/5/1	89/10/1
PP/ SEBS-g-GMA / OMMT-Na	98/0/2	93/5/2	88/10/2
PP/ SEBS-g-GMA / OMMT-Na	95/0/5	90/5/5	85/10/5

Los materiales fueron elaborados mediante la técnica de mezclado en fundido utilizando un mezclador interno marca Brabender, (Resirene, Tlaxcala) con rotores tipo “roller”; los parámetros para el mezclado fueron 195 °C, 50 rpm y 5 min de mezclado efectivo. El procedimiento seguido se detalla como sigue:

1. Precalentar la cámara de mezclado a una temperatura de 195 °C, esto permitirá al polímero fluir de manera adecuada.
2. Fijar la velocidad de los rotores a 10 rpm para la etapa de alimentación de materiales en la cámara. El orden de alimentación fue: matriz polimérica, compatibilizante y nanorefuerto; cada elemento fue agregado en 1 min.
3. Cerrar la cámara, la velocidad de mezclado se incrementa a 50 rpm y se da un tiempo de mezclado de 5 min.
4. Después de este tiempo, la cámara se abre y se retira el material.

2.2.3 Laminado de muestras por moldeo a compresión

Los materiales preparados fueron termoformados en placas de 1 x 120 x 120 mm mediante la técnica de moldeo por compresión, utilizando una

prensa de laboratorio manual marca CARVER modelo C equipada con resistencias eléctricas acopladas a un controlador marca Brabender y enfriadas con un flujo de agua común. El molde empleado consta de dos tapas de acero inoxidable y un marco del mismo material. Se siguió el procedimiento descrito a continuación:

1. Precalentamiento de la prensa a 195 °C.
2. Preparación del molde. Las placas de acero inoxidable se cubren con papel aluminio y con desmoldante marca Polisil; el marco fue recubierto con el desmoldante.
3. Precalentamiento de la muestra. 16 g de material se coloca en el molde y se introducen en la prensa y se calientan por 2 min, la prensa se cierra poco a poco sin ejercer presión.
4. Expulsión del aire contenido. Una vez cerrada la prensa, se aplica una fuerza de 3 ton por 2 min, entonces se libera la presión e inmediatamente se incrementa la fuerza nuevamente a 3 ton. Este proceso se repite varias veces.
5. Compresión de la muestra. La fuerza de cierre de la prensa se incrementa a 5 ton y se sostiene durante 3 min.
6. Enfriamiento. La lámina es enfriada a temperatura ambiente con un flujo de agua corriente, manteniendo la presión.
7. Desmolde. Se abre el molde y se extrae la placa.

2.3 Caracterización de las arcillas y los materiales compuestos poliméricos con contenido arcilloso

2.3.1 Análisis por difracción de rayos X (DRX)

La distancia de la galería fue determinada mediante difracción de rayos X. Las arcillas fueron moldeadas en forma de pastillas en un pastillador marca Perkin Elmer utilizando 500 mg de las arcillas (Cloisite 20A, Cloisite Ca⁺⁺,

OMMT-Ca y OMMT-Na) en forma de polvo fino. Las pastillas fueron previamente secadas en una estufa de convección a 100 °C por 24 h. En el caso de los materiales compuestos, se cortaron piezas de 10x10 mm de los laminados obtenidos por compresión.

Los difractogramas se obtuvieron en un difractómetro Siemens, modelo D-5000 equipado con tubo de cobre ($\lambda = 1.7418 \text{ \AA}$) operado a 34 kV y 25 mA. Las muestras fueron analizadas en modo Bragg-Bentano, con un tiempo de paso de 3 s, tamaño de paso de 0.01 grados a temperatura ambiente (Cinvestav, Unidad Mérida).

2.3.2 Microscopía electrónica de barrido y análisis elemental (SEM-EDX)

La morfología de las arcillas y de los materiales compuestos fue determinada mediante SEM, adicionalmente, se determinó la presencia de los elementos de la composición de las arcillas. Este análisis se llevó a cabo en un Microscopio Electrónico de Barrido de presión variable marca Jeol, modelo JSM-6360 LV, a temperatura ambiente, utilizando un voltaje de 20 kV.

Las arcillas fueron depositas en forma de polvo sobre el porta-muestra de aluminio, para ello se empleó cinta doble cara. La superficie de las arcillas, previamente secadas a 100 °C por 24 h en una estufa de convección, fue recubierta con una capa fina de oro.

Las probetas de los materiales compuestos fueron obtenidas mediante la fractura criogénica de las placas moldeadas por compresión. Una sección de cada placa se sumergió en nitrógeno líquido por 30 s, para posteriormente fracturarla rápidamente con la ayuda de dos pinzas. Ambas superficies de fractura fueron recubiertas con una capa de oro.

2.3.3 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

El tipo de distribución espacial de las arcillas y de los materiales compuestos fue determinado mediante TEM, adicionalmente se determinó la presencia de elementos exfoliados e intercalados. Este análisis se llevó a cabo en un Microscopio electrónico de transmisión FEI modelo Titan 80-300.

2.3.4 Análisis termogravimétrico (TGA) de las arcillas

Las arcillas fueron previamente secadas en una estufa de convección durante 24 h a 100 °C y con ellas se determinó su pérdida de peso al ser calentadas. Las mediciones fueron realizadas en una balanza termogravimétrica TGA-7 de Perkin Elmer; las condiciones de operación fueron: rampa de calentamiento de 10 °C/min, intervalo de temperatura 50 a 700 °C bajo una atmosfera de Nitrógeno (10 cc/min). La cantidad de arcilla utilizada fue de aproximadamente 3 mg.

2.3.5 Propiedades mecánicas a tensión de los materiales compuestos

Las curvas esfuerzo-deformación y las propiedades mecánicas a tensión (módulo de Young, esfuerzo máximo y máxima deformación a la ruptura), fueron medidos siguiendo el procedimiento normalizado ASTM D-638, empleando probetas *dumbell* tipo IV. Los ensayos a tensión se realizaron empleando una máquina de pruebas universales SHIMADZU modelo AG-1, a una velocidad de prueba de 5 mm/min para los materiales rígidos y 50 mm/min para los materiales no rígidos. La forma y las dimensiones de las probetas tipo IV se presentan en la figura 2.1.

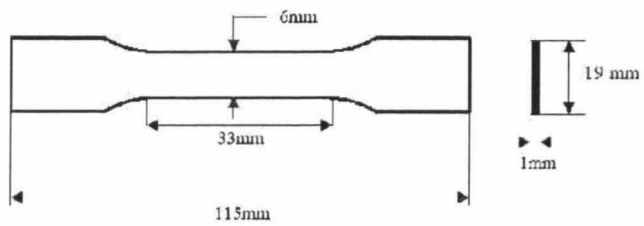


Figura 2.1 Dimensiones y forma de una probeta tipo IV según la norma ASTM-D638.

Capítulo 3 Resultados y discusión

3.1 Análisis termogravimétrico de las arcillas

El análisis termogravimétrico es una técnica analítica empleada para conocer la estabilidad térmica, la cinética de descomposición térmica y la composición de los materiales, en especial el contenido inorgánico. La figura 3.1 representa la curva de pérdida de masa de las nanoarcillas utilizadas en el presente estudio.

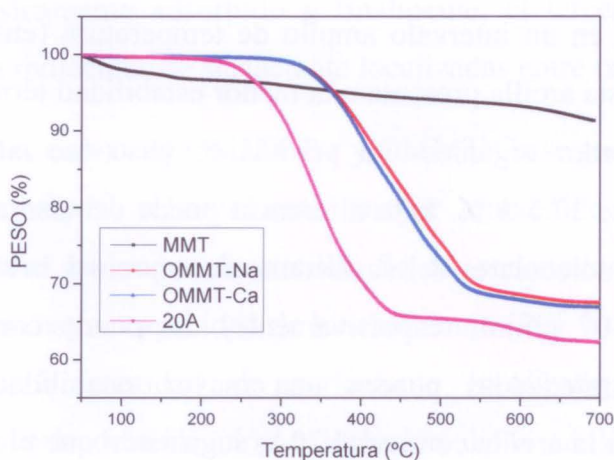


Figura 3.1 Curvas TGA para las arcillas empleadas.

La curva de descomposición de la MMT presenta una pérdida de masa de aproximadamente 9 % en todo el intervalo de temperatura empleado, este porcentaje es común para arcillas en estado natural y es principalmente atribuido a la pérdida de impurezas tales como: diferentes tipos de agua presentes en la arcilla y a la dehidroxilación de grupos funcionales [32]. La pérdida de masa de la arcilla prístina (MMT) ocurre gradualmente en el intervalo de 100-700 °C. Por otro lado, las arcillas organomodificadas OMMT-Na y OMMT-Ca tienen prácticamente el mismo contenido orgánico (sal de fosfonio); la OMMT-Na presenta un ligero contenido orgánico mayor, es posible que los iones de sodio hayan facilitado la

dispersión de la arcilla y el intercambio de cationes. Las curvas TGA sugieren que la descomposición de las arcillas modificadas ocurre en un solo paso, y es similar en ambos casos; la pérdida de masa fue de aproximadamente 32.41 % y 33.08 %, respectivamente. El intervalo de temperatura de la descomposición es similar para ambos casos también y ocurre aproximadamente entre 380 y 550 °C.

Finalmente, la arcilla comercial Cloisite 20 A presenta una pérdida de peso en un solo paso en un intervalo amplio de temperatura (entre 240 y 500 °C), por tanto, esta arcilla presenta una menor estabilidad térmica debido al tipo de modificador orgánico. La pérdida en peso fue también mayor, aproximadamente 37.5 3 %. Esta diferencia puede deberse a la diferencia entre los pesos moleculares del surfactante de amonio y la sal de fosfonio (754 g/mol y 507 g/mol, respectivamente). Se puede concluir que las organoarcillas sintetizadas poseen una mayor estabilidad térmica en comparación con la arcilla comercial 20A, sugiriendo que el surfactante de fosfonio fue intercalado a la estructura de la MMT [7, 39].

La figura 3.2 ilustra las curvas de la primera derivada de los TGA de las arcillas. MMT muestra una pérdida de masa en tres etapas; la primera ocurre entre 90 y 100 °C, atribuida a la evaporación de la humedad presente en la arcilla; la segunda pérdida ocurre entre 130 y 150 °C, está es atribuida a la deshidratación de los iones metálicos (Na y Ca), finalmente la tercer pérdida se observa aproximadamente a 550 °C, la cual se atribuye a la pérdida de los grupos OH de la estructura cristalina de la arcilla [32].

La descomposición térmica de la OMMT-Na presenta tres etapas también, las cuales son comunes en arcillas modificadas con surfactantes catiónicos a concentraciones mayores a su capacidad de intercambio catiónico ($CEC > 1$) [7]; el primer pico de descomposición a 400 °C es atribuido a la descomposición térmica de moléculas del surfactante libres no adsorbidas;

el segundo pico a 470 °C es atribuida a la descomposición del surfactante físicamente adsorbido; finalmente, el tercer pico en aproximadamente 520 °C es atribuido a la pérdida de moléculas de surfactante localizado entre láminas de arcilla [7]. El comportamiento de OMMT-Ca fue similar a OMMT-Na, presentando tres picos de descomposición; el primero aparece aproximadamente a 400 °C y se atribuye a la descomposición térmica de moléculas libres o adsorbidas, el segundo pico a 450 °C, atribuido al surfactante físicamente adsorbido y finalmente, el tercer pico a 510 °C atribuido a las moléculas de surfactante localizadas entre capas [31].

Comparando las curvas de OMMT-Na y OMMT-Ca se puede observar que la primera muestra relativamente mayor contenido de surfactante intercalado entre las capas de arcilla. Se ha reportado que las arcillas sódicas poseen mayor capacidad de hinchamiento [29], lo que explicaría la diferencia en la cantidad de surfactante localizado entre láminas, contribuyendo a la delaminación e inclusión de la arcilla en una matriz polimérica.

La primera derivada del TGA de la arcilla comercial 20A mostró que la descomposición del surfactante ocurre en un solo paso, lo cual se atribuye a la descomposición del surfactante intercalado [39].

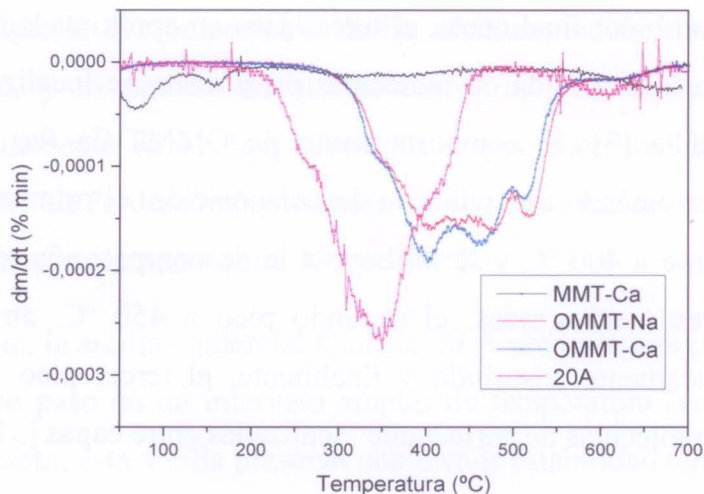


Figura 3.2 Primera derivada del TGA de las arcillas.

3.2 Análisis SEM-EDX de las arcillas

La morfología y principalmente la composición de la arcilla se determinó mediante la técnica SEM-EDX. La figura 3.3 presenta la micrografía SEM del área de la montmorillonita prístina (MMT) de donde se realizó el análisis elemental y la Tabla 3.1 muestra la respectiva composición elemental. El análisis elemental EDX mostró que la MMT posee principalmente oxígeno, silicio y aluminio, característicos de la estructura de un silicato. Se observa la presencia de átomos de carbono, posiblemente provenientes por contaminación de la arcilla. Además, se observa en menor cantidad K, Mg, Fe y Ca, elementos comunes en la estructura de las montmorillonitas [30]. La imagen SEM sugiere que la arcilla se encuentra aglomerada.

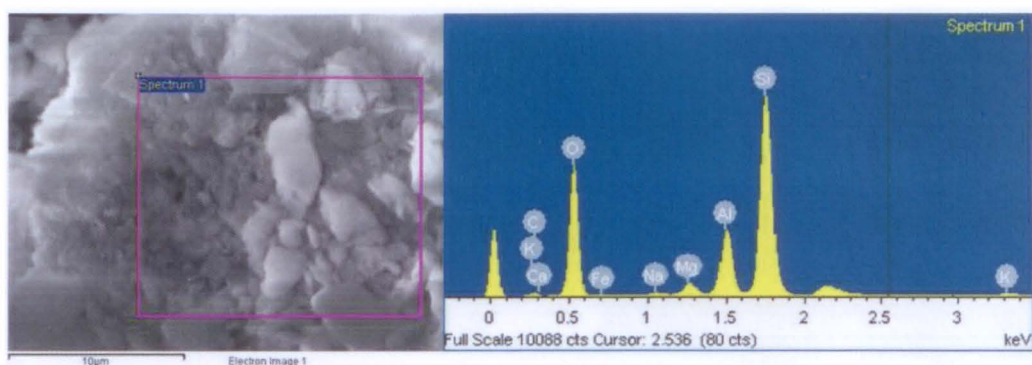


Figura 3.3 Imagen SEM-EDX de montmorillonita prístina (MMT) Cloisite Ca⁺⁺.

Tabla 3.1 Porcentaje de elementos presentes en la arcilla.

Elemento	% peso	% atómico
C	8.37	12.85
O	54.74	63.09
Na	0.36	0.29
Mg	1.51	1.14
Al	7.29	4.98
Si	25.54	16.77
K	0.37	0.18
Ca	0.81	0.37
Fe	1.01	0.33
Total	100.00	100.00

La figura 3.4 muestra la micrografía SEM que corresponde al área de análisis para la arcilla OMMT-Na. Se observa una superficie lisa y la presencia de estructuras con apariencia laminar. La composición química de la arcilla organomodificada OMMT-Na se presenta en la Tabla 3.2; se observa un aumento del contenido orgánico y la presencia de Fósforo, lo que prueba la presencia del surfactante.

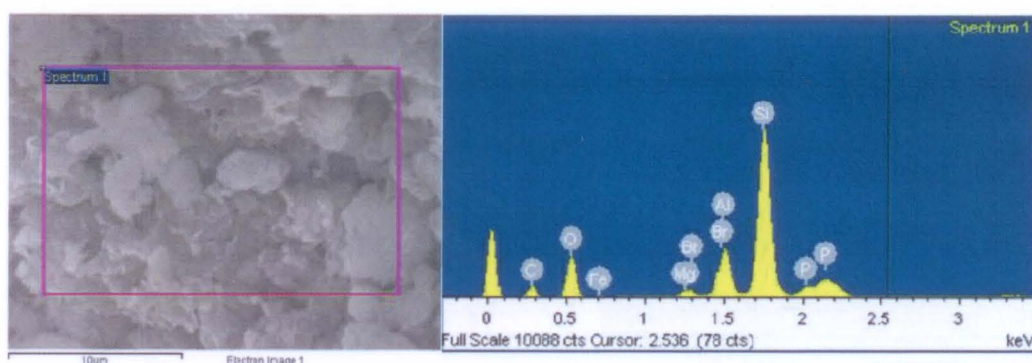


Figura 3.4 Imagen SEM y composición de OMMT-Na.

Tabla 3.2 Composición de la órgano-montmorillonita OMMT-Na.

Elemento	% peso	% atómico
C	24.96	35.40
O	41.87	44.57
MG	0.88	0.62
Al	5.97	3.77
Si	24.46	14.83
P	0.76	0.42
K	0.46	0.20
Fe	0.64	0.20
Total	100.00	100.00

Finalmente, la figura 3.5 presenta los resultados para OMMT-Ca que es una arcilla menos compacta. La tabla 3.3 de muestra que la OMMT-Ca es similar a la OMMT-Na con un alto contenido orgánico y la presencia de fósforo, lo que comprueba la inclusión del surfactante en la estructura de la arcilla.

Estos resultados demuestran que se llevó a cabo la intercalación del surfactante en la estructura de la arcilla.

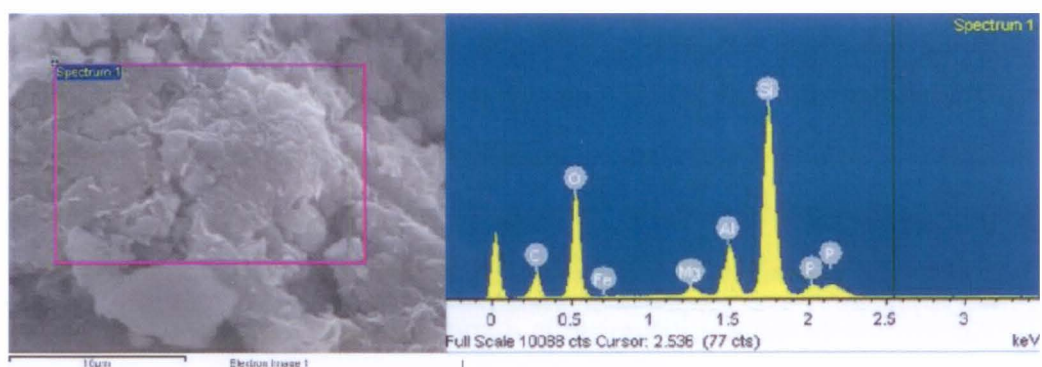


Figura 3.5 Imagen SEM de OMMT-Ca.

Tabla 3.3 Composición de la OMMT-Ca.

Elemento	% peso	% atómico
C	27.07	36.73
O	47.68	48.56
Mg	1.00	0.67
Al	5.13	3.10
Si	17.85	10.35
P	0.93	0.49
Fe	0.34	0.10
Total	100.00	100.00

3.3 Difracción de rayos X (DRX) de las arcillas

La mejora en las propiedades finales de materiales compuestos nanoreforzados está directamente relacionada con el grado de dispersión/exfoliación de la arcilla en la matriz polimérica y la generación de una buena interface. Por esta razón, el espacio basal inicial de la organoarcilla es un parámetro muy importante para determinar el potencial de una arcilla de intercalarse con un polímero, ya que entre mayor sea esta zona, habrá mayor posibilidad de la interacción de cadenas poliméricas con los cationes presentes entre laminas. Generalmente, se necesita una arcilla

que exhiba distancias interlaminares grandes. Las cadenas largas alquil de las moléculas de surfactante pueden llegar a formar mono o bicapas, incluso bicapas tipo parafinas con grandes distancias interlaminares, la formación de estas estructuras depende de la concentración de surfactante [31, 38]. Este acomodo de cadenas alquílicas produce espaciamentos entre las láminas de la montmorillonita: la distancia entre sus láminas puede ser calculada mediante la ley de Bragg, la cual relaciona el espacio entre los arreglos de los planos moleculares de la arcilla con el ángulo correspondiente al máximo de difracción de los rayos X. El ángulo de difracción 2θ para los picos de difracción de una arcilla laminar según la literatura es de 2° - 4° para arcillas organomodificadas y de 6° - 8° para arcillas en estado prístino [40]. La figura 3.6 muestra los tipos de arreglo de las moléculas de surfactante dentro de la galería de una arcilla laminar [1].

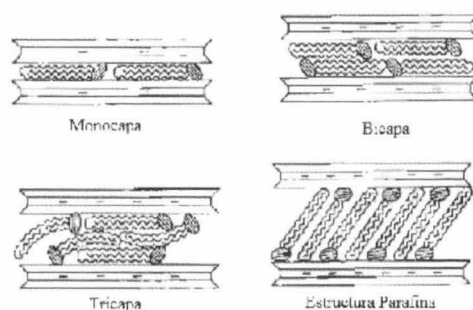


Figura 3.6 Representación esquemática del tipo de arreglo de las moléculas de surfactante [1].

La figura 3.7 muestra el difractograma DRX de las arcillas usadas en el presente estudio; se puede observar el aumento en el espacio basal de la arcilla en estado prístino debido al proceso de modificación orgánica ya que el pico principal se corre hacia ángulos más bajos. La montmorillonita prístina (MMT) presenta un pequeño pico en la región de $2\theta = 6^\circ$ que corresponde a un espacio basal de 1.52 nm. La modificación de la arcilla

mediante la adición del surfactante de fosfonio aumenta espacio basal aproximadamente un 39 % (2.49 nm) para OMMT-Ca y aproximadamente un 52 % (2.7 nm) para OMMT-Na. Lo que comprueba la intercalación de las moléculas de surfactante en los espacios interlaminares de la arcilla. Se comprueba también que una arcilla sódica es más susceptible de ser intercalada que una cálcica, dando como resultado, mayores distancias interplanares. Basado en la literatura las arcillas OMMT-Ca y OMMT-Na deben tener un arreglo del tipo parafina ya que poseen un espacio basal mayor a 2.09 nm [38].

La arcilla comercial Cloisite 20A tiene un espaciamiento basal de aproximadamente 2.45 nm, esta arcilla también debe tener un arreglo de moléculas del surfactante tipo parafínico.

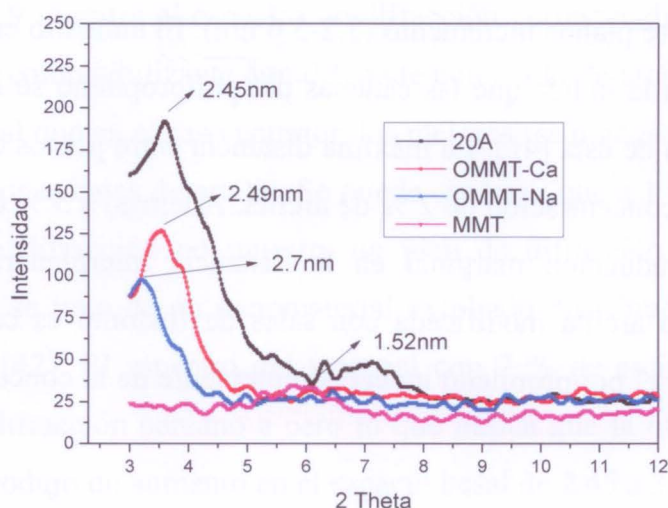


Figura 3.7 Patrón de difracción de las arcillas.

3.4 Difracción de rayos X de los materiales compuestos de PP/arcilla modificada

La presente sección se centra en el análisis de la distancia interlamina de las arcillas modificadas después de haber sido incorporadas en una matriz de polipropileno. Los resultados DRX permiten estimar la morfología del material compuesto (inmiscible, intercalado y exfoliado) [3, 31].

La figura 3.8 ilustra el cambio en el espacio basal de la arcilla OMMT-Na al ser agregada a la matriz polimérica de PP sin agente compatibilizante; el contenido de arcilla fue de 1, 2 y 5 %, p/p. La matriz polimérica no presenta pico de difracción en la región de análisis; los ángulos característicos para los cristales de la matriz se encuentran entre $2\theta = 10 - 25^\circ$ [41]. Se puede observar que el máximo del pico de difracción de la arcilla (2.49 nm) se movió hacia ángulos más pequeños, consecuentemente la distancia entre planos incrementó (3.2-3.6 nm). El aumento en el espacio basal de la arcilla indica que las cadenas del polipropileno se intercalaron en la estructura de ésta [41]. La máxima distancia entre planos de arcilla se alcanzó a una concentración de 2 % de arcilla. Además, a 5 % de arcilla se observó una reducción marginal en la distancia interplanar. Se puede concluir que la arcilla modificada con sales de fosfonio es capaz de ser intercalada por el polipropileno independientemente de la concentración de arcilla.

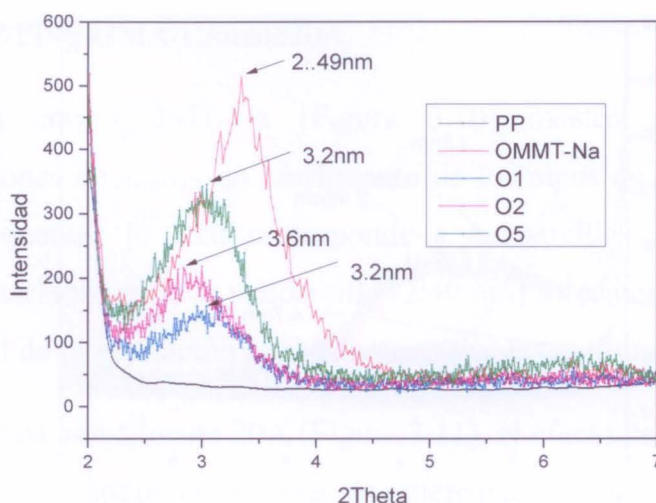


Figura 3.8 Espectro de difracción de rayos X para el sistema PP/OMMT-Na (sin compatibilizante) con diferente contenido de arcilla (O1=1%, O2=2% y O5=5%, p/p).

La figura 3.9 muestra el espectro de difracción correspondiente al sistema PP/20A sin compatibilizante con diferente contenido de arcilla (1, 2 y 5 %, p/p). Al igual que en el caso anterior, los mejores resultados se obtuvieron a concentraciones bajas de arcilla. Se puede observar que a 1 % de arcilla, el espectro de difracción no muestra un pico de difracción lo que podría sugerir que se trata de un nanomaterial exfoliado distribuido en la matriz polimérica [42]. El espectro del material con 2 % de arcilla presenta un ángulo de difracción cercano a cero lo que indica que la intercalación del polímero produjo un aumento en el espacio basal de 2.45 a 3.8 nm.

Finalmente, a contenidos relativamente altos de arcilla (5 %) no se observa cambio en la posición del pico de difracción, lo cual daría como resultado un material con aglomerados de arcilla y por tanto con propiedades pobres. En general, se puede concluir que la arcilla comercial puede exfoliarse a concentraciones bajas, y que existe una transición entre esta morfología y un sistema inmiscible con el incremento de la concentración de la arcilla.

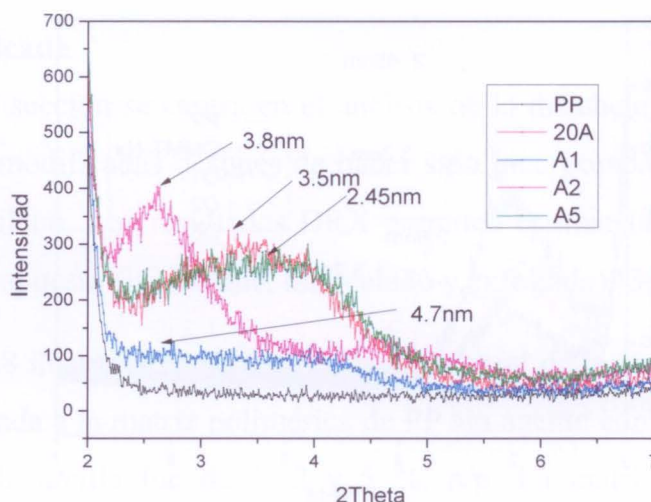


Figura 3.9 Espectro de difracción de rayos X para sistemas PP/20A (sin compatibilizante) con diferente contenido de arcilla (A1=1%, A2=2% y A5=5%, p/p).

3.5 Efecto del compatibilizante PP-g-GMA en la dispersión de la montmorillonita en una matriz de PP

El empleo de compatibilizantes produce una mejora en la distribución y dispersión de las nanoarcillas, además, la naturaleza y contenido del compatibilizante juegan un papel importante en la exfoliación/distribución de la arcilla, en conjunto con las condiciones de mezclado en fundido, debido a que estas moléculas mejoran las interacciones matriz/nanorefuerzo [43-45].

La presente sección se centra en el estudio del efecto de la concentración de PP-g-GMA sobre la dispersión y exfoliación de la montmorillonita (comercial, MMT y la modificada con sales de fosfonio, OMMT-Ca y OMMT-Na). Las figuras 3.10 y 3.11 muestran los difractogramas para los materiales compuestos con diferente tipo de arcilla (OMMT-Na y Cloisite 20A) con 5 % de PP-g-GMA, el contenido de cada arcilla fue 1, 2 y 5 %, p/p. Los materiales compuestos se identifican como OG51, OG52 y OG55

para el sistema PP/PP-g-GMA/OMMT-Na y AG51, AG52 y AG55 para sistemas PP/PP-g-GMA/Cloisite20A.

El sistema con OMMT-Na (Figura 3.10) mostró para todas las concentraciones de arcilla un corrimiento de los picos de difracción hacia ángulos pequeños, lo cual corresponde a nanoarcillas intercaladas. La distancia interlaminar de la nanoarcilla (2.49 nm) incrementó hasta 3.4-3.7 nm. El nivel de intercalación es similar en todas las muestras.

Para el sistema con Cloisite 20A (Figura 3.11), el efecto de la presencia del compatibilizante sobre el proceso de intercalación fue más notoria. Se observa una disminución considerable en la intensidad del pico de difracción y del ángulo donde ocurre el máximo de difracción de los rayos X. Los difractogramas de las muestras con 1 y 2 % de arcilla corresponden a sistemas parcialmente exfoliados e intercalados [42]; el nivel de intercalamiento depende de la concentración de montmorillonita, cuyo espacio interlaminar inicial 2.45 nm incremento hasta 4.58 nm y en el caso de la fracción exfoliada, ésta no muestra pico alguno. Sin embargo, el incremento del contenido de nanoarcilla (5 %) reduce la cantidad de arcillas exfoliadas, sin embargo el material compuesto corresponde a un sistema intercalado (altura interlaminar 3.87 nm).

La inclusión del compatibilizante redujo la intensidad de los picos, lo que sugiere que la concentración de estructuras intercaladas se redujo, sugiriendo que el material podría presentar mayor concentración de estructuras exfoliadas que intercaladas.

Basados en estos resultados, se puede concluir que la inclusión al 5 % del PP-g-GMA produce una intercalación homogénea de la arcilla OMMT-Na independientemente de la concentración de esta, por otro lado, este porcentaje de compatibilizante genera estructuras exfoliadas de la arcilla a

bajas concentraciones de esta y diversos niveles de intercalamiento para la arcilla Cloisite 20 A, bajo las condiciones de mezclado empleadas.

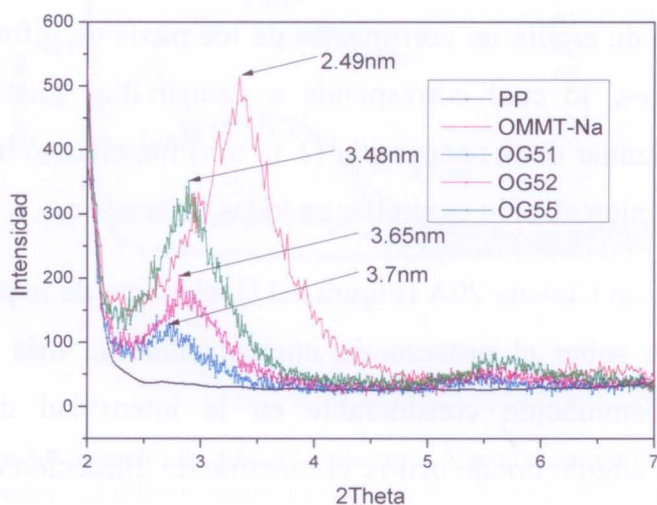


Figura 3.10 Difractogramas para sistemas PP/PP-g-GMA/OMMT-Na con 5 % p/p de compatibilizante y diferente contenido de arcilla (OG51=1%, OG52=2% y OG55=5%, p/p).

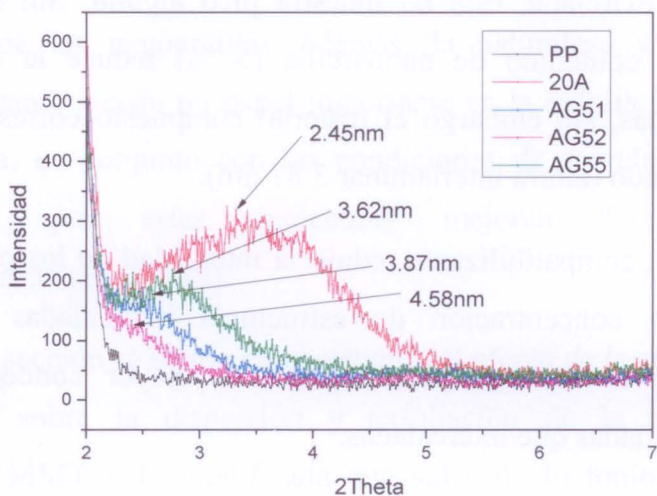


Figura 3.11 Diffractogramas para sistemas PP/PP-g-GMA/Cloisite20A con 5 % de compatibilizante y diferente contenido de arcilla (AG51=1%, AG52=2% y AG55=5 % p/p).

Según la literatura, no solo el tipo de compatibilizante es importante para la generación de estructuras exfoliadas, sino que también la concentración del mismo es crucial para la exfoliación de nanoarcillas [3]. En este sentido, se evaluará el efecto del incremento de la concentración de PP-g-GMA sobre la morfología de las arcillas distribuidas en la matriz de PP. Las figuras 3.12 y 3.13 muestran los espectros obtenidos al 10 % de PP-g-GMA con diferentes contenidos (1, 2 y 5 %) de las arcillas OMMT-Na y 20A, respectivamente. Los materiales compuestos se identifican como OG101, OG102 y OG105 para el sistema PP/PP-g-GMA/OMMT-Na y AG101, AG102 y AG105 para el sistema PP/PP-g-GMA/20A.

El hecho de incrementar a 10 % p/p de compatibilizante en las mezclas OMMT-Na no produjo grandes cambios en la morfología de los materiales compuestos, los difractogramas sugieren que se obtuvieron niveles de intercalación comparables a los sistemas con 5% p/p de PP-g-GMA.

Los sistemas con arcilla 20A y 10 % de compatibilizante PP-g-GMA mostraron mejoras marginales en el espacio basal de las arcillas respecto a las mezclas con 5 % p/p del compatibilizante. Para 1% de arcilla, el material compuesto presenta nanoarcillas parcialmente exfoliadas. Al aumentar el contenido de arcilla (2 y 5 %), el pico de difracción tuvo un corrimiento hacia valores 2θ ligeramente más altos, lo que da como resultado la formación de materiales compuestos con arcillas intercaladas.

En términos generales, el incrementar contenido de PP-g-GMA no representa ventajas en el grado exfoliación/intercalación, es posible que este último proceso este gobernado por las energías superficiales de las arcillas principalmente y no por las contribuciones de las interacciones polares del compatibilizante para este sistema en especial [3].

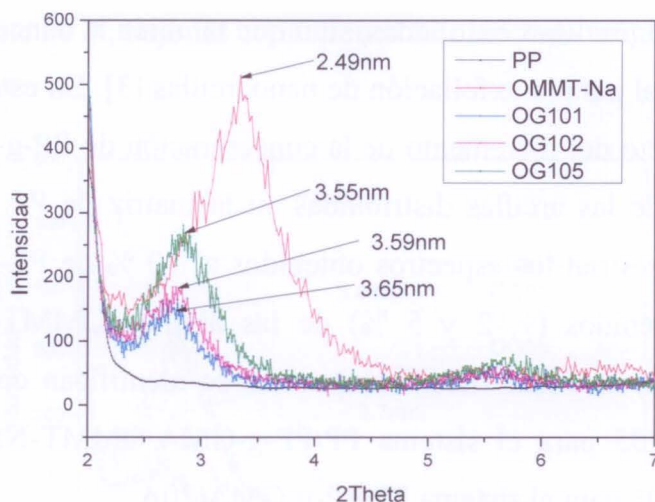


Figura 3.12 Difractogramas para sistemas PP/PP-g-GMA/OMMT-N a con 10 % de compatibilizante y diferentes de contenidos de arcilla (OG101=1%, OG102=2% y OG105=5%. p/p).

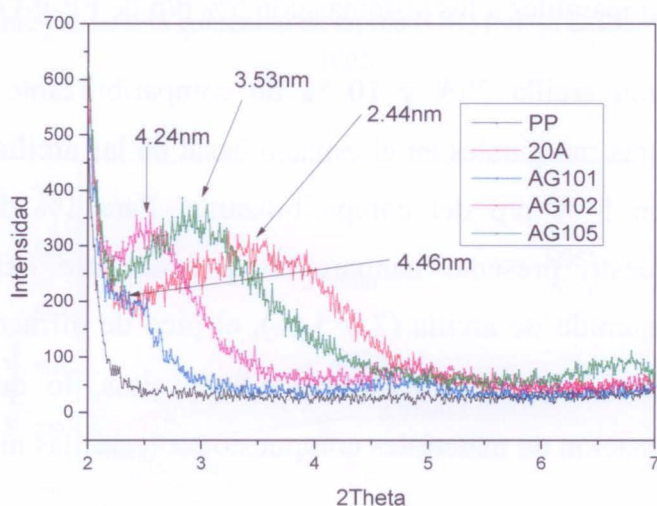


Figura 3.13 Difractogramas para los sistemas PP/PP-g-GMA/20A con 10 % de compatibilizante y diferentes de contenidos de arcilla (AG101=1%, AG2102=2% y AG105=5%, p/p).

3.6 Efecto del compatibilizante SEBS-g-GMA en la dispersión de montmorillonita en una matriz de PP

La presente sección se enfoca en el estudio del efecto de la concentración del compatibilizante SEBS-g-GMA sobre la dispersión de organoarcillas en una matriz de PP. La flexibilidad de las cadenas del compatibilizantes puede mejorar la difusión de las cadenas poliméricas del compatibilizante en los espacios interlaminares y la formación de materiales compuestos con nanoarcillas exfoliados.

Las Figuras 3.14 y 3.15 corresponden a los difractogramas de DRX para sistemas PP/SEBS-g-GMA/OMMT-Na y PP/SEBS-g-GMA/Cloisite20A con 5 % p/p del compatibilizante; el contenido de arcilla OMMT-Na y Cloisite 20A fue de 1, 2 y 5 % p/p (designados como OS51, OS52 y OS55 para PP/SEBS-g-GMA/OMMT-Na, y AS51, AS52 y AS55 para PP/SEBS-g-GMA/Cloisite20A, respectivamente).

La baja intensidad del pico de intercalación (Figura 3.14) sugiere que la inclusión de SEBS-g-GMA generó estructuras exfoliadas e intercaladas a bajas concentraciones de la arcilla. La expansión de la galería original de la nanoarcilla fue notoria alcanzando 3.8 nm.

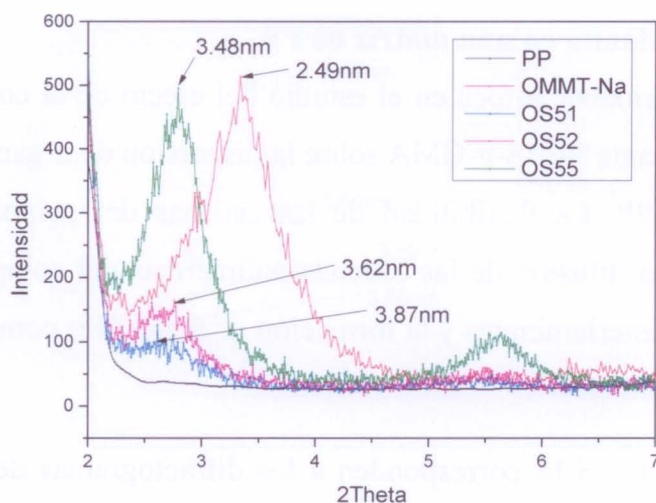


Figura 3.14 Difractogramas para los sistemas PP/SEBS-g-GMA/OMMT-Na con 5 % de compatibilizante y diferente contenido de arcilla (OS51=1%, OS52=2 y OS55=5%, p/p).

Los materiales compuestos con 1% de arcilla 20A generó un sistema exfoliado y uno intercalado con 2 y 5 % de arcilla. El comportamiento es similar a los resultados obtenidos anteriormente, generando aglomeraciones a altas concentraciones de la nanopartícula. El grado de intercalamiento fue similar al obtenido con el PP-g-GMA.

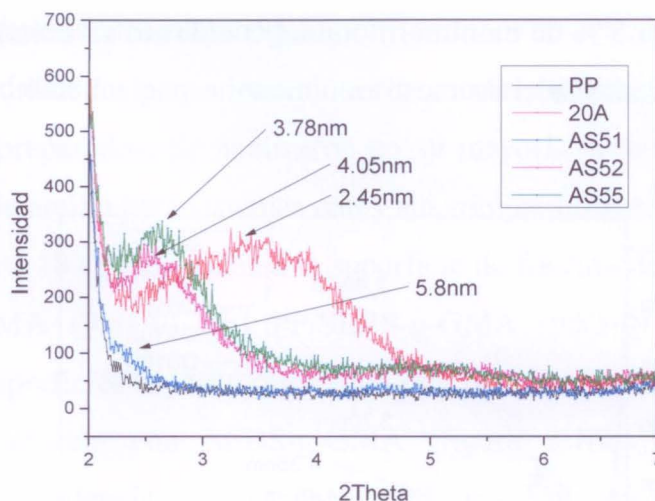


Figura 3.15 Difractogramas para los sistemas PP/SEBS-g-GMA/Cloisite20A con 5 % de compatibilizante y diferente contenido de arcilla (AS51=1%, AS52=2% y AS55=5%, p/p).

Los difractogramas mostrados en la figura 3.16 corresponden al sistema PP/SEBS-g-GMA/OMMT-Na y los de la figura 3.17 al sistema PP/SEBS-g-GMA/20A obtenidos con 10 % p/p de compatibilizante. Para el sistema con OMMT-Na, la intensidad de los picos de difracción para las concentraciones de 1 y 2 % de arcilla es baja y difíciles de ubicar, lo cual sugiere un sistema con arcillas exfoliadas. En caso del sistema con 20A, se observó una mejora en el proceso de intercalación similar al sistema anterior con 5 % de agente compatibilizante con una clara tendencia a la exfoliación de la arcilla especialmente a bajas concentraciones de montmorillonita.

En general, las mejores características de compatibilización se observaron al utilizar PP-g-GMA y SEBS-g-GMA al 10 % ya que los resultados sugieren que hubo un mayor número de sistemas exfoliados. Los sistemas obtenidos a bajas concentraciones de arcilla mostraron patrones de difracción correspondientes a sistemas exfoliados o exfoliado-intercalado

(1 % p/p de arcilla). Lo anterior es más evidente con la arcilla Cloisite 20A. Los sistemas con 5 % de montmorillonita, generalmente correspondieron a sistemas intercalados, además mostraron menor espaciamento basal [42].

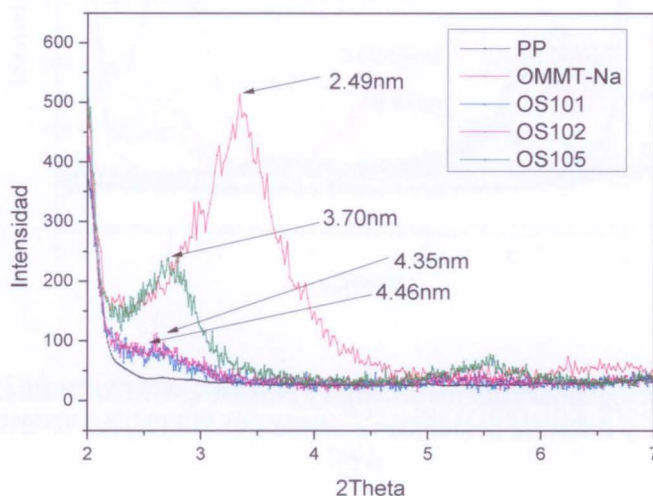


Figura 3.16 Difractogramas para los sistemas PP/SEBS-g-GMA/OMMT-Na con 10 % de compatibilizante y diferente contenido de arcilla (OS101=1%, OS102=2% y OS105=5%, p/p).

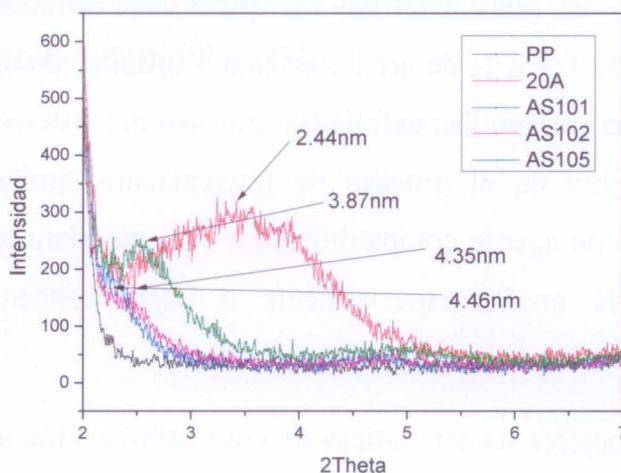
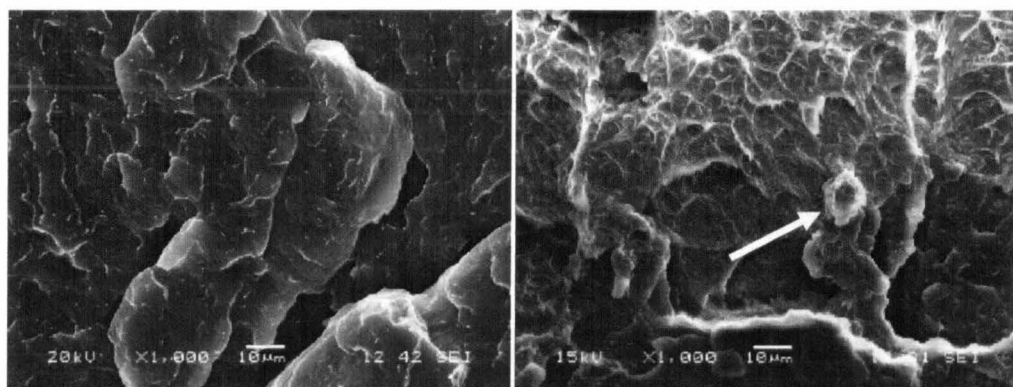


Figura 3.17 Difractogramas los para sistemas PP/SEBS-g-GMA/20A, con 10 % de compatibilizante y diferente contenido de arcilla (AS101=1%, AS102=2% y AS105=5%, p/p).

3.7 Modo de fractura y distribución de la arcilla: Microscopia electrónica de barrido (SEM)

SEM fue utilizado para determinar la morfología de la falla de los materiales preparados. Se analizaron en su mayoría sistemas con 1 % de contenido de arcilla para sistemas con y sin compatibilizante. Las imágenes de la figura 3.18 corresponden a la superficie de fractura de las mezclas (a) PP/PP-g-GMA (95/5/0), (b) PP/SEBS-g-GMA (95/5/0) sin arcilla; se observan superficies rugosas sugiriendo una falla dúctil del PP para ambos casos. La mezcla con SEBS-g-GMA (figura 3.18b) muestra en su morfología evidencia de desgarre del material provocado por la deformación de la parte hulosa del material; se observa el comportamiento típico de mezclas PP/SEBS: la formación de “microglobos” que confieren al material alta elongación provocada por una falla dúctil [46].



(a) (b)
Figura 3.18 Micrografías SEM de la fractura de mezclas de PP con 5 % p/p de (a) PP-g-GMA (95/5/0), y (b) SEBS-g-GMA (95/5/0).

La figura 3.19 presenta un acercamiento a la superficie de la mezcla PP/SEBS-g-GMA (95/5/0), se puede observar un dominio de SEBS que presenta estructuras fibrilares, lo que indica que en ciertas regiones ocurrió

una separación de fases y que la fase dispersa de SEBS falla de manera dúctil [1, 46-48].

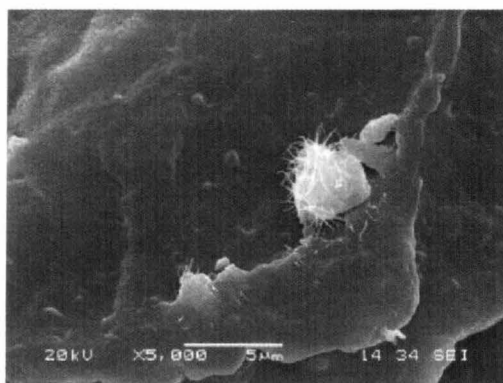
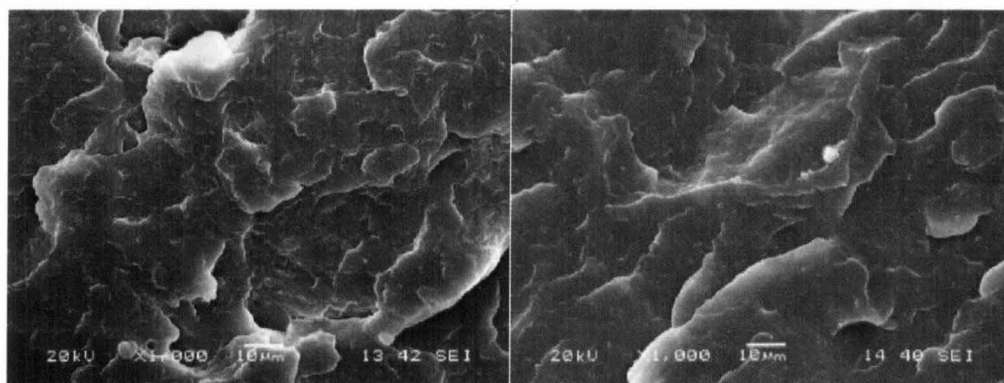


Figura 3.19 Morfología dúctil de la fractura de la mezcla de PP/SEBS-g-GMA (95/5/0).

El efecto del incremento en el contenido de compatibilizante sobre la morfología de fractura de los materiales preparados con 10 % de PP/PP-g-GMA y PP/SEBS-g-GMA se observa en la figura 3.20; la morfología de la fractura de los dos sistemas es diferente: el PP-g-GMA produce separación de fases evidenciada por la formación de oquedades esféricas ($\sim 0.5 \mu\text{m}$) distribuidas en el campo analizado, mientras que el SEBS-g-GMA genera un menor número de dominios del compatibilizante [1, 46-, 49].



(a)

(b)

Figura 3.20 Fotografías SEM de la fractura de mezclas de PP con 10 % p/p de (a) PP-g-GMA (90/10/0), y (b) SEBS-g-GMA (90/10/0).

La figura 3.21 muestra los materiales compuestos (a) PP/Cloisite 20A y (b) PP/OMMT-Na, ambos al 1 % p/p de arcilla y sin compatibilizante. Es importante notar que no se observan aglomerados de arcillas en los campos analizados, sugiriendo una buena dispersión de éstas en el PP. Por otro lado, la superficie de fractura es más rugosa para el material PP/OMMT-Na, lo que sugiere una mayor rigidez de la matriz.

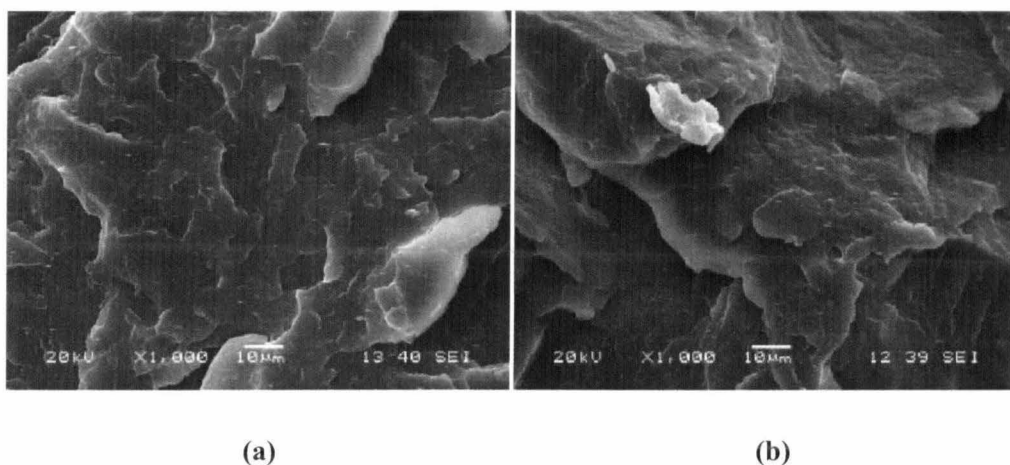
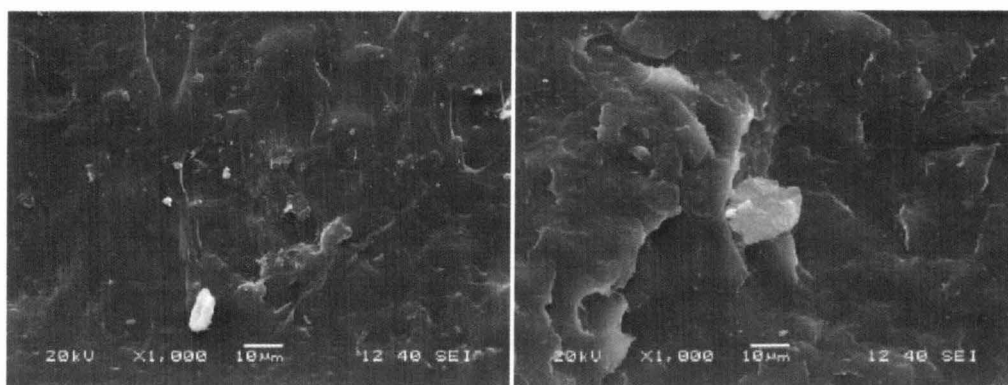


Figura 3.21 Micrografías SEM de la fractura de materiales compuestos con 1 % de arcilla y sin compatibilizante: (a) PP/Cloisite 20A (99/0/1), y (b) PP/OMMT-Na (99/0/1).

La superficie de fractura de las mezclas cambió al incorporar 5 % p/p de PP-g-GMA (Figura 3.22). Los patrones de fractura revelan gran estiramiento plástico de la matriz polimérica, lo cual es atribuido a la incorporación y buena dispersión de las arcillas [50]. Este tipo de fractura sugiere que se produjo un cierto grado de adherencia entre la matriz y la arcilla. Nuevamente, no se observan aglomeraciones de arcilla.



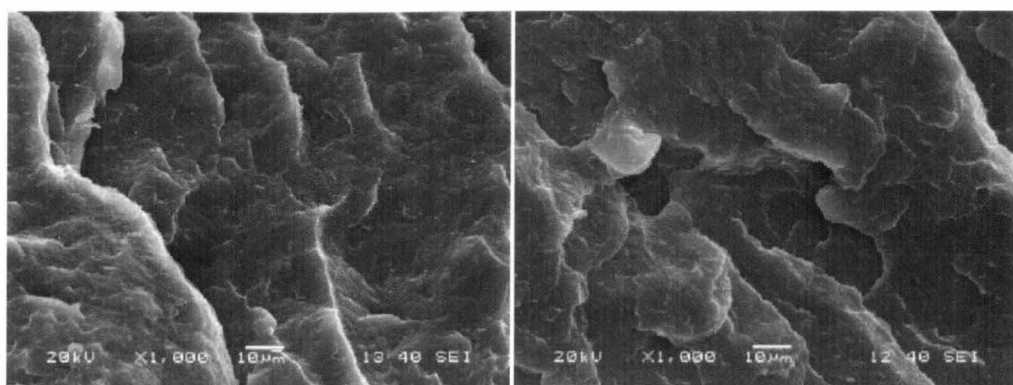
(a)

(b)

Figura 3.22 Micrografías SEM de la fractura de los materiales compuestos con 1% p/p de arcilla y 5% de compatibilizante, (a) PP/PP-g-GMA/Cloisite 20A (94/5/1) y (b) PP/PP-g-GMA/ OMMT-Na (94/5/1) .

Sin embargo, a contenidos más altos del compatibilizante PP-g-GMA (Figura 3.23, p.ej. 10 % p/p) se puede notar la separación de fases para el sistema Cloisite 20 A y que ambas arcillas inducen de la matriz. Sin embargo, es notorio que las zonas de estrés disminuyen y la fractura se hace más uniforme. A mayor cantidad de compatibilizante, se observa una mejor dispersión de la arcilla, lo que distribuye el esfuerzo en la matriz cuando una carga es aplicada al material compuesto.

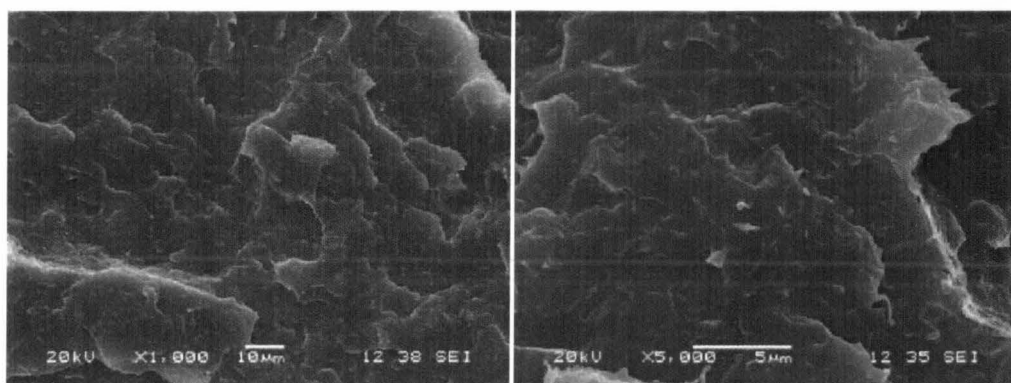
La figura 3.24 corresponde al material compuesto PP/PP-g-GMA/20A con 2 % p/p de arcilla y 10 % de compatibilizante. Según los resultados de difracción de rayos x, este material tiene uno de los grados de intercalación más elevados, y en concordancia, la microscopia SEM no detectó aglomerados de arcilla.



(a)

(b)

Figura 3.23 Micrografías SEM de la fractura de materiales compuestos con 1% p/p de arcilla y 10% de compatibilizante (a) PP/PP-g-GMA/20A (89/10/1) y (b) PP/ PP-g-GMA/ OMMT-Na (89/10/1).



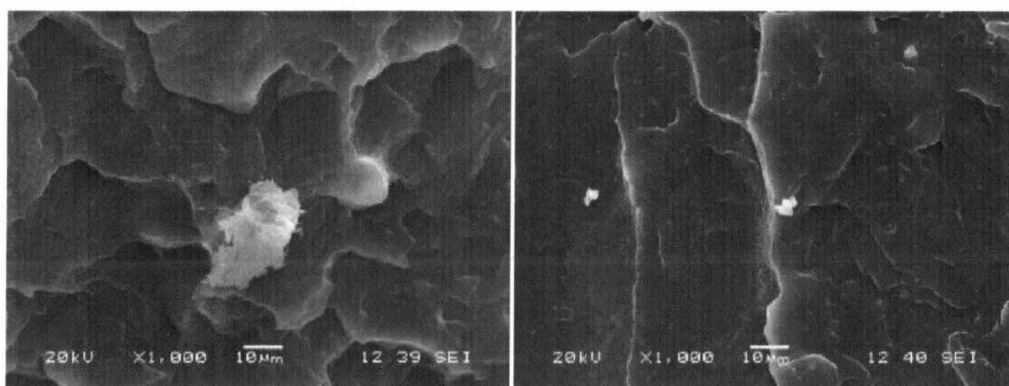
(a)

(b)

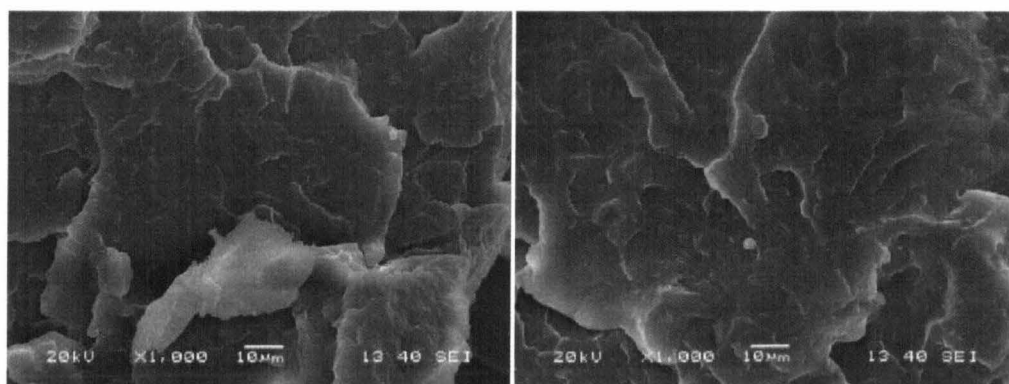
Figura 3.24 Micrografías SEM a diferente magnificación de la superficie de fractura del material compuesto con 2% p/p de arcilla y 10% de compatibilizante, PP/PP-g-GMA/20A (89/10/1).

La figura 3.25 muestra que al agregar las arcillas al material compuesto con 5 % de SEBS-g-GMA, el material reduce su plasticidad, especialmente con la arcilla OMMT-Na. En el caso de Cloisite 20A, el material compuesto incrementa su resistencia y máxima deformación, sugiriendo que existe un grado de interacción interfacial entre la matriz y el nanorefuerzo [50]. El modo de fractura para sistemas con 10 % de SEBS-g-GMA sugiere una fractura frágil (Figura 3.26). Lo anterior se debe principalmente a que al

aumentar el contenido de compatibilizante se genera una mayor inserción de cadenas poliméricas dentro de los espacios interlaminar, haciendo que material se comporte como frágil. El estudio SEM muestra que a cargas bajas de arcilla y alto contenido de compatibilizante, la morfología es generalmente homogénea, lo que indica una buena adhesión interfacial entre la nanoarcilla y polímero, y en consecuencia, los materiales compuestos deberán mostrar las mejores propiedades finales [42].



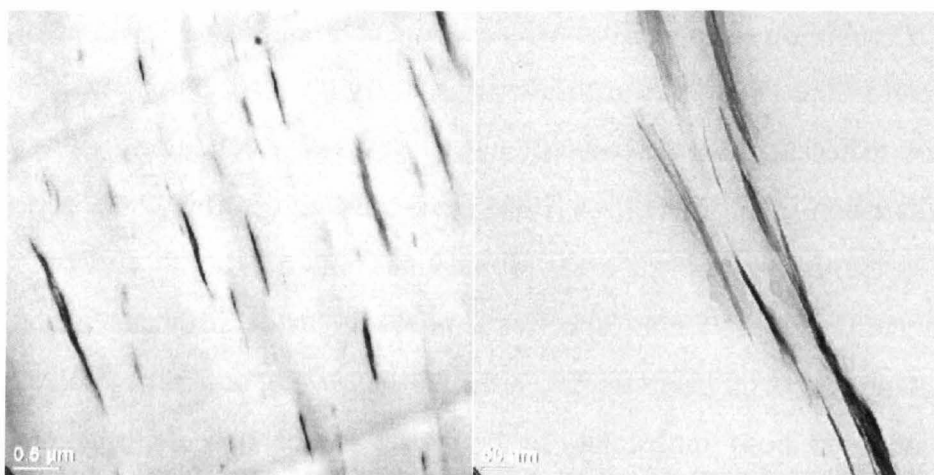
(a) (b)
Figura 3.25 Micrografías SEM de la fractura de los materiales compuestos, (a) PP/SEBS-g-GMA/20A (94/5/1) y (b) PP / SEBS-g-GMA/OMMT-Na (94/5/1).



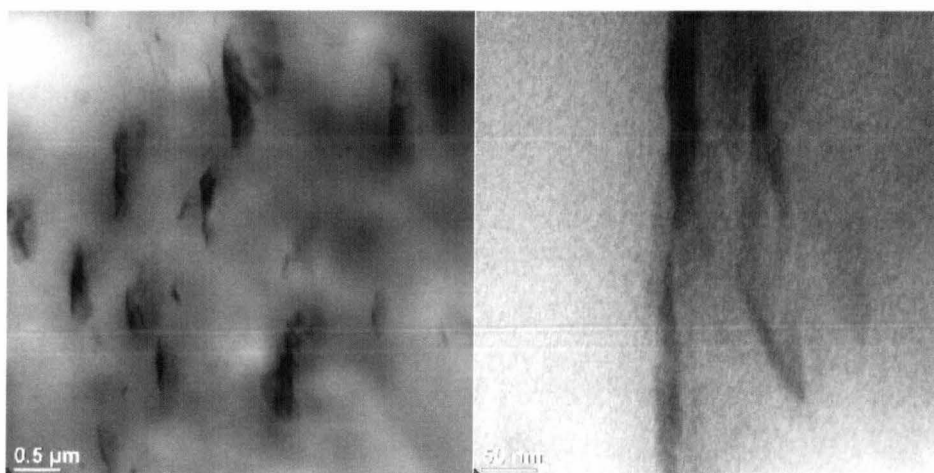
(a) (b)
Figura 3.26 Micrografías SEM de la fractura de los materiales compuestos, (a) PP/SEBS-g-GMA/20A (89/10/1) y (b) PP / SEBS-g-GMA/OMMT-Na (89/10/1).

3.8 Dispersión de la arcilla: Microscopia electrónica de transmisión

La microscopia TEM fue utilizada para observar los niveles de exfoliación de los materiales compuestos obtenidos. Se realizó el estudio TEM a los sistemas con 2 % de arcilla y 10 % de agente compatibilizante, debido a que presentaron las mejores propiedades mecánicas y espectros de difracción de rayos x con espectros similares a los de sistemas exfoliados. El grado de dispersión de las arcillas dentro de la matriz polimérica depende del peso molecular de la matriz y del tipo de organoarcilla utilizado; así también del tipo de compatibilizante [7]. La figura 3.27 muestra el análisis TEM para los materiales compuestos preparados con cada uno de los dos tipos de arcilla y sin la adición de agente compatibilizante: la figura 3.27a corresponde al material compuesto con la arcilla 20A y la figura 3.27b corresponde al material compuesto que utiliza la arcilla OMMT-Na como nanorefuerzo. En ambos casos, se puede observar la formación de diversos grados de dispersión, pero sin exfoliación completa; las líneas negras representan a la OMMT-Na que en la mayoría de las zonas permanece ordenada en apilamientos en la matriz de PP. Estos resultados son similares a los reportados por Ding *et al* [51, 52]. En el caso de la arcilla 20A (Figura 3.27a) se observa una mejor distribución espacial de las arcillas y el aislamiento de algunas de ellas lo cual se atribuye a láminas de arcilla exfoliadas [63, 38]. En el caso de la figura 3.27b (la cual utiliza OMMT-Na como refuerzo) se puede observar la dispersión de las arcillas en la matriz, así como la formación de aglomerados de mayor tamaño en comparación con los materiales compuestos con Cloisite 20A [51, 53]. Las imágenes TEM concuerdan con los resultados de XRD. La figura 3.28 muestra detalles de la intercalación de las arcillas en el polímero.



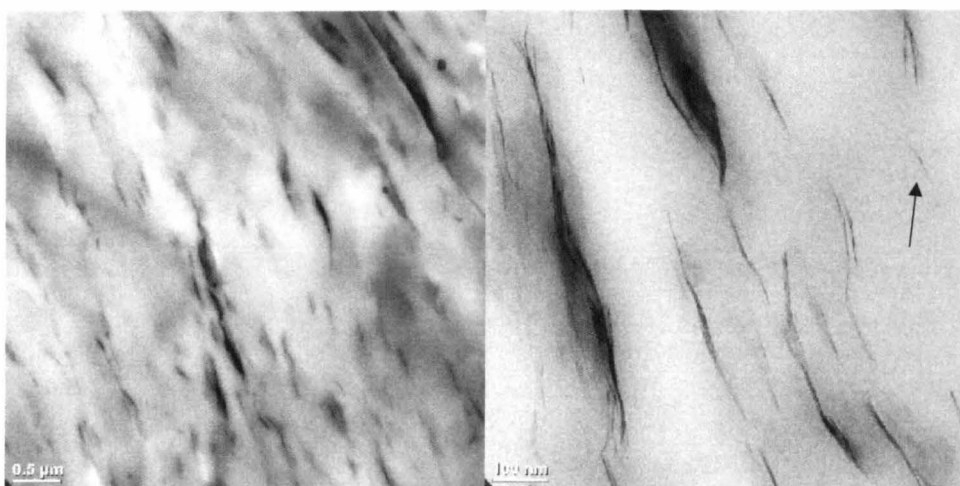
(a)



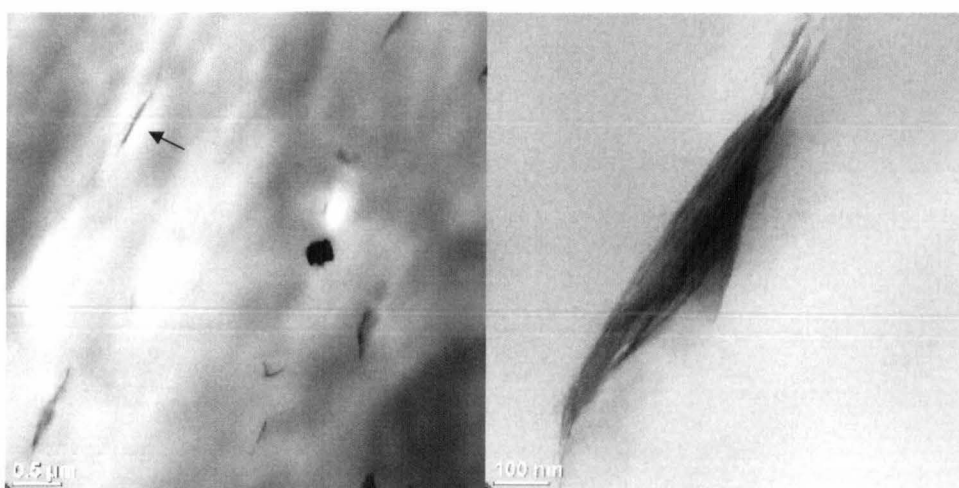
(b)

Figura 3.27 Imágenes TEM para sistemas sin compatibilizante, (a) PP/20A (98/0/2) y (b) PP/OMMT-Na (98/0/2).

La figura 3.28 muestra la morfología y distribución espacial adoptada por arcillas dentro de la matriz polimérica al agregar el agente compatibilizante del tipo PP-g-GMA al 10 %.



(a)



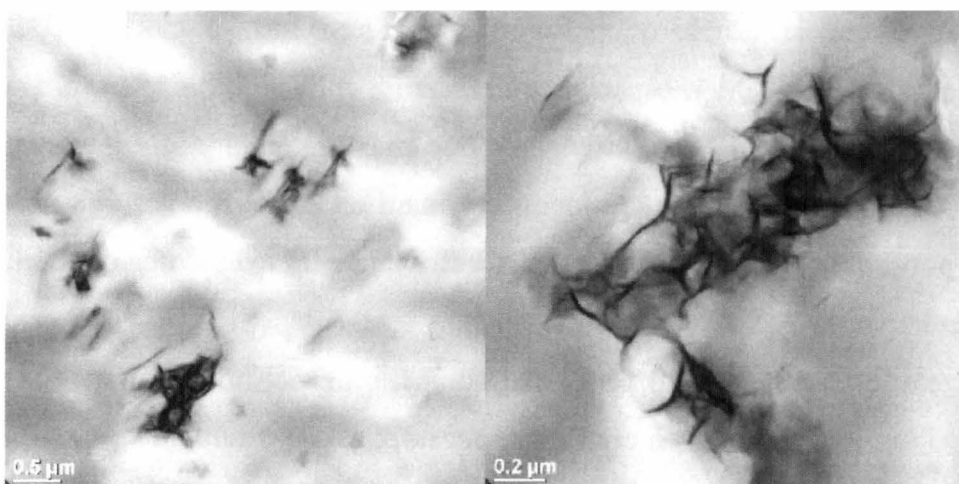
(b)

Figura 3.28 Imágenes TEM para sistemas (a) PP/PP-g-GMA/20A (88/10/2) y (b) PP/PP-g-GMA /OMMT-Na (88/10/2).

Es evidente el cambio morfológico en ambos sistemas al agregar el agente compatibilizante, la arcilla se distribuye en tactoides de algunas láminas de montmorillonita y no en aglomerados como en el caso anterior (Figura 3.27). Es posible que los grupos epoxi y los grupos OH de la arcilla hayan generado cierta clase de interacción contribuyendo a una mayor dispersión de arcillas y que haya disminución el espesor de los tactoides de arcilla [10,

53, 54]. En el caso de 3.28a, se observa una distribución homogénea de las arcillas, con pocos aglomerados y avistamiento de arcillas completamente exfoliadas [63]. La figura 3.28b muestra un material con una gran dispersión de arcillas ya que es difícil encontrar amontonamiento de ellas, además de la clara ubicación de arcillas exfoliadas; en este sistema los aglomerados son menos visibles, por tanto se considera que hubo mejor exfoliación y dispersión de arcilla [51, 53].

La figura 3.29 muestra la dispersión de la arcilla en los sistemas PP/20A y PP/OMMT-Na ambos con SEBS-g-GMA al 10% como agente compatibilizante. El comportamiento en ambos casos es similar al anteriormente mencionado (Figura 3.28); es evidente del análisis TEM que la incorporación de SEBS favorece la intercalación de las cadenas macromoleculares; además de la interacción entre grupos epoxi del compatibilizante y los OH de la arcilla, lo cual contribuye a la dispersión de esta. La ausencia de picos de difracción en los resultados del análisis de difracción de rayos X sugiere la delaminación y dispersión de la arcilla en la matriz polimérica; en este caso, Kusmono *et al*, [54] reportaron resultados similares y demostraron que al aumentar la cantidad de SEBS disminuye el pico de difracción. En la figura 3.29a se puede observar una morfología interesante: las láminas de montmorillonita se distribuyen en la matriz como láminas flexibles tendiendo a estar exfoliadas. De igual manera se observa esta morfología para la arcilla OMMT-Na pero en menor medida [53, 54].



(a)



(b)

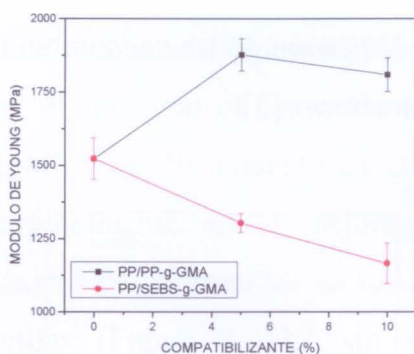
Figura 3.29 Análisis TEM para sistemas a) PP/SEBS-g-GMA/20A (88/10/2) y b) PP/SEBS-g-GMA /OMMT-Na (88/10/2).

3.9 Caracterización mecánica

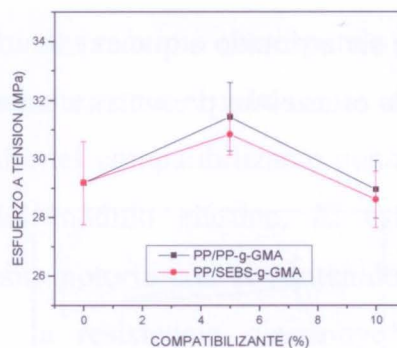
El efecto del tipo y contenido de dos arcillas y del tipo y contenido de dos compatibilizantes sobre las propiedades mecánicas de los materiales formulados fueron estudiados con pruebas a tensión. La Figura 3.30 presenta los resultados de las pruebas mecánicas de PP formulado con los compatibilizantes. La Figura 3.30a corresponde al módulo elástico, se

observó que la matriz de polipropileno incrementó su módulo con la adición de PP-g-GMA, especialmente para un contenido de 5 % p/p. Estos resultados son similares a los encontrados en la literatura [55-60], en donde se observa en general que la inclusión de un copolímero polar a la matriz de polipropileno rigidiza la matriz. Contrariamente, los valores de módulo disminuyeron considerablemente cuando se empleó SEBS-g-GMA en la mezcla; el carácter elastomérico del compatibilizante influye grandemente en la rigidez del material compuesto, estos resultados están en concordancia con los encontrados en la literatura [61-66]. No se observa un claro efecto de la concentración de los compatibilizantes sobre el esfuerzo máximo (Figura 3.30b). La deformación a la ruptura de los materiales compuestos con PP-g-GMA muestran un ligero aumento con la concentración del compatibilizante; sin embargo, la presencia de SEBS-g-GMA tiende a reducir la deformación máxima con la concentración del mismo (Figura 3.30c). Este último hecho se puede explicar debido a la formación de una morfología de fases separadas como se evidenció por SEM.

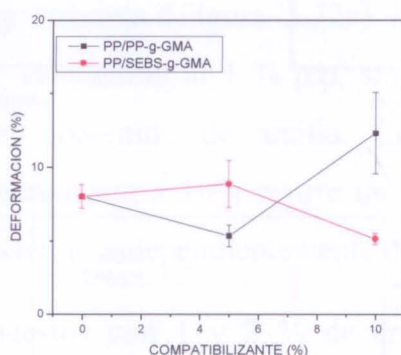
La Figura 3.31 corresponde a las propiedades mecánicas de los materiales compuestos de PP sin compatibilizante en función de la concentración de las dos arcillas estudiadas (Cloisite 20A y OMMT-Na). El módulo de Young incrementa notablemente con el contenido de las arcillas (Figura 3.31a), alcanzando su máximo valor a una concentración de 1 % p/p; un contenido mayor de arcilla no se registró mayores cambios. La arcilla OMMT-Na produjo valores ligeramente elevados.



(a)



(b)



(c)

Figura 3.30 Propiedades mecánicas de las mezclas de PP con diferente contenido de compatibilizante PP-g-GMA y SEBS-G-GMA: (a) Módulo elástico, (b) esfuerzo máximo y (c) deformación máxima.

La figura 3.31 presenta los resultados de la caracterización mecánica de los materiales compuestos preparados sin compatibilizante. Se observa que el esfuerzo máximo no varía significativamente (dentro del error experimental) con la concentración de arcilla, independientemente del tipo de ésta. La Figura 3.31c corresponde a la deformación máxima, en ellos se observa un incremento de este parámetro para los dos sistemas estudiados a 1 % p/p de arcilla, y a concentraciones más elevadas de arcilla, la deformación máxima es comparable a la de la matriz. Es posible que el grado de intercalación logrado compita con la formación de aglomerados de arcilla; la formación de aglomerados puede resultar en interacciones relleno-relleno con propiedades interfaciales pobres, promoviendo la

fractura interna [62, 65]. El aumento en la deformación a 1 % p/p de arcilla puede ser atribuido a que existe una buena dispersión de las nanopartículas cuando estas están presentes a bajas concentraciones [3].

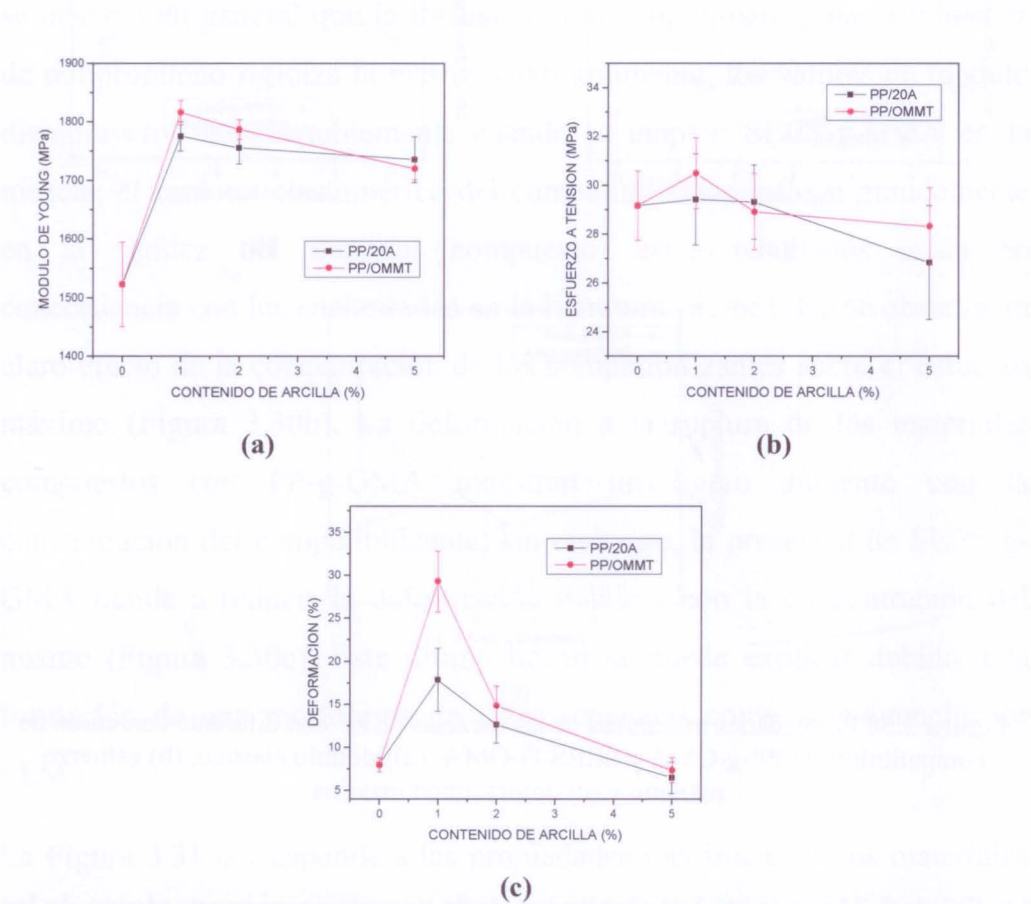
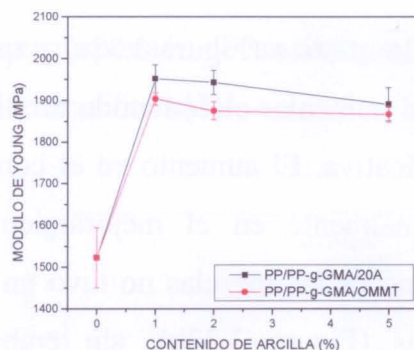
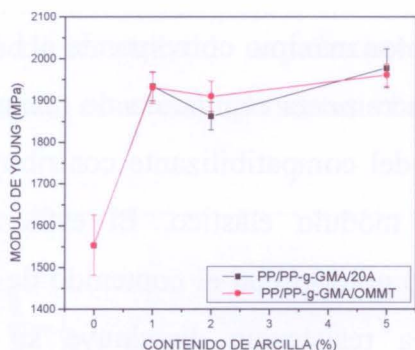


Figura 3.31 Propiedades mecánicas de los materiales compuestos de PP con diferentes contenidos de las arcillas 20A y OMMT-NA: (a) Módulo elástico, (b) Esfuerzo máximo, y (c) Deformación máxima.

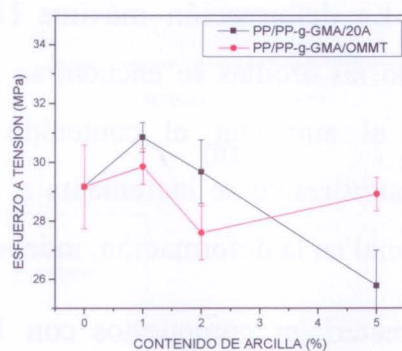
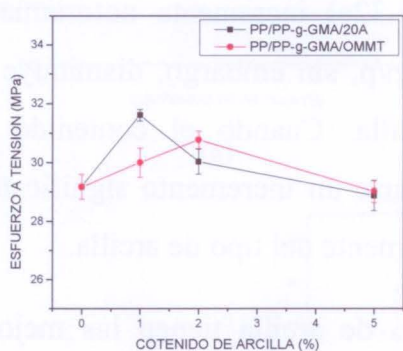
La figura 3.32 se comparan las propiedades mecánicas a tensión de los materiales compuestos preparados con el compatibilizante PP-g-GMA y diferentes tipos y contenido de arcilla; las gráficas en la columna izquierda representan las propiedades de los materiales compuestos que contienen 5% del compatibilizante, mientras que las de la derecha corresponden a los materiales compuestos que contienen un 10% p/p.

El aumento en el contenido de arcilla (para ambas arcillas) aumenta el módulo elástico (Figura 3.32a) y que el valor máximo corresponde a 1 % p/p; el aumentar el contenido arcilla no incrementa el módulo de manera significativa. El aumento en el contenido del compatibilizante contribuye marginalmente en el mejoramiento del módulo elástico. El esfuerzo máximo de las mezclas no tuvo un cambio notorio con el contenido de la arcillas (Figura 3.32b); sin embargo, la resistencia disminuye si el contenido del compatibilizante aumenta en especial para la arcilla Cloisite 20A. La deformación máxima (Figura 3.32c) incrementa notoriamente cuando las arcillas se encuentran al 1 % p/p, sin embargo, disminuye su valor al aumentar el contenido de arcilla. Cuando el contenido de compatibilizante se incrementa a 10% ocurre un incremento significativo adicional en la deformación, independientemente del tipo de arcilla.

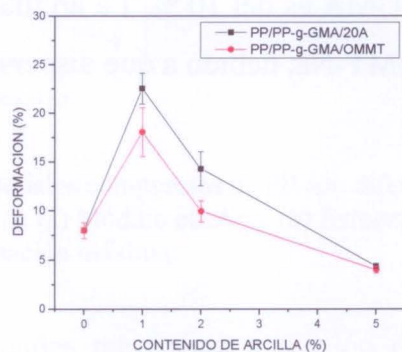
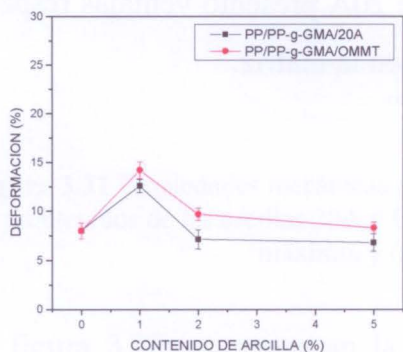
Los materiales compuestos con 1 y 2 % de arcilla tienen las mejores propiedades mecánicas, y éstas se mejoran aún más cuando el contenido de PP-g-GMA es del 10 %. La arcilla Cloisite 20A presentó ventajas respecto a la OMT-Na, debido a que dispersa mejor en la matriz.



(a)



(b)



(c)

Figura 3.32 Propiedades mecánicas a tensión de los materiales compuestos de PP/PP-g-GMA con diferente tipo y contenido de arcilla 20A y OMMT- Na: (a) Módulo elástico, (b) Esfuerzo Máximo, (c) Deformación Máxima. Columna de la izquierda - 5% p/p de PP/PP-g-GMA y columna de la derecha - 10% p/p de PP/PP-g-GMA.

La figura 3.33 corresponde a los resultados de la caracterización mecánica de los materiales compuestos obtenidos con diferentes contenidos del

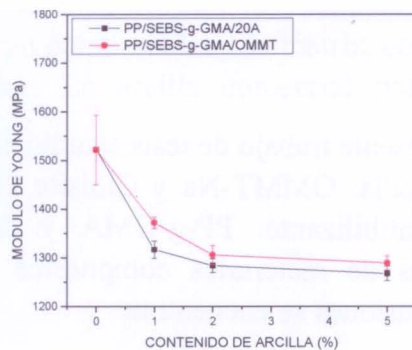
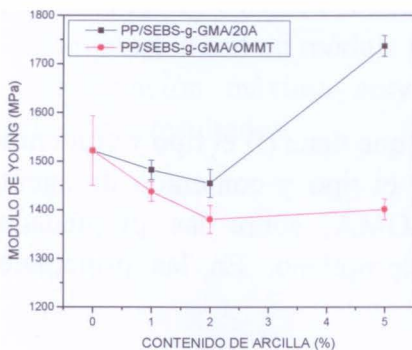
compatibilizante SEBS-g-GMA y diferentes tipos y contenidos de arcilla. Se determinó con anterioridad que la inclusión de SEBS-g-GMA en la matriz de PP reducía considerablemente el módulo elástico del material; en la figura 3.33a se observa esta misma tendencia aun cuando se añade la arcilla: el módulo tiende a disminuir en mezclas con 5 % del compatibilizante. Sin embargo, al incrementar al 5% p/p el contenido arcilla Cloisite 20A, el módulo se incrementa notoriamente. Se observó también que el incremento en la concentración del compatibilizante a 10% p/p causó un detrimento de las propiedades elásticas del material.

La figura 3.33b muestra el comportamiento del esfuerzo máximo de los materiales compuestos al incorporar dos tipos de arcilla a diferentes proporciones. Se observa una tendencia generalizada a disminuir la resistencia con el contenido de arcilla; esta tendencia se refuerza al incrementar el contenido de compatibilizante al 10 %, los peores resultados se encontraron con el uso de OMMT-Na.

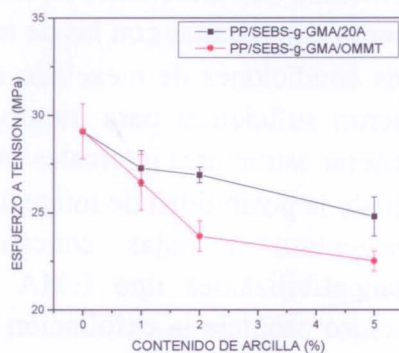
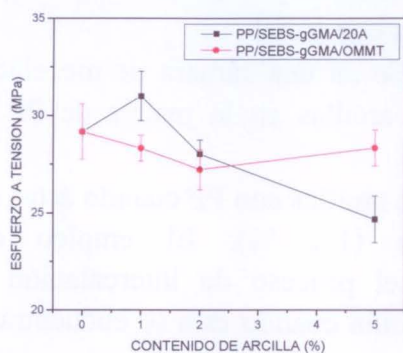
Finamente, la figura 3.33c muestra el efecto de la concentración de las arcillas sobre la deformación de los materiales compuestos compatibilizados con SEBS-g-GMA. Se observa que a bajas concentraciones del compatibilizante (5 %), la deformación máxima aumenta considerablemente a bajas concentraciones de arcilla (1 %). La arcilla comercial resultó ser la que produce los más altos valores de elongación. Sin embargo, al incrementar el contenido de arcilla, la deformación se reduce. Un incremento en la concentración del compatibilizante al 10 % produjo que la deformación máxima incrementara en menor medida que el caso anterior independientemente del tipo de arcilla, es importante mencionar que los valores de deformación se conservaron al incrementar el contenido de arcilla (2 %). A

concentraciones más elevadas de arcilla la deformación se reduce considerablemente.

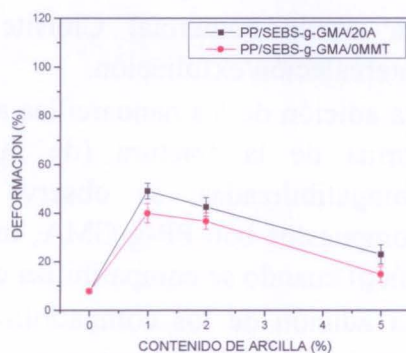
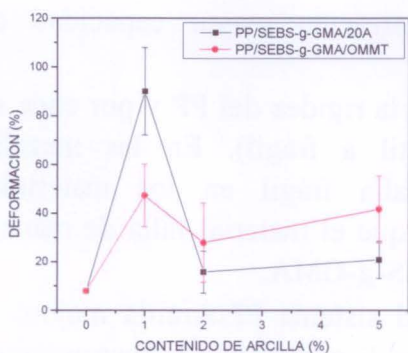
Estos resultados demuestran que es posible obtener un material tenaz (apéndice A) mediante el uso de SEBS-g-GMA y arcilla, el cual pudiera tener valores de módulo y resistencia comparables al del PP, con una alta capacidad de deformación [10]. Estos materiales pudieran ser empleados en piezas donde las propiedades de impacto sean importantes, ya que poseen módulos de Young mejorados y la deformación aumenta con cantidades bajas de relleno.



a



b



c

Figura 3.33 Propiedades mecánicas de nanocompuestos de PP/SEBS-g-GMA con diferente tipo y contenido de arcilla: (a) Módulo elástico, (b) Esfuerzo Máximo, (c) Deformación Máxima.

La columna de la izquierda corresponde las propiedades de los compuestos con una concentración del 5% p/p del compatibilizante, mientras la columna de la derecha corresponden a 10% p/p.

Conclusiones

El presente trabajo de tesis estudió el efecto que tiene (i) el tipo y contenido de arcilla: OMMT-Na y Cloisite 20A, (ii) el tipo y contenido de agente compatibilizante: PP-g-GMA y SEBS-g-GMA, sobre las propiedades finales de materiales compuestos de polipropileno. En las principales conclusiones se encuentran:

- Se logró la modificación superficial de la arcilla con surfactantes de fosfonio y se determinaron sus principales características como contenido de surfactante, espacio entre láminas, y estabilidad térmica; y fueron comparadas con las de una arcilla comercial.
- Las condiciones de mezclado en fundido en una cámara de mezclado fueron suficientes para incorporar las arcillas en la matriz de PP y generar estructuras intercalas/exfoliadas.
- Existe la posibilidad de intercalar ambas arcillas con PP cuando éstas se encuentran a bajas concentraciones (1-2 %). El empleo de compatibilizantes tipo GMA mejora el proceso de intercalación e incluso propicia la exfoliación de la arcilla cuando ésta se encuentra a bajas concentraciones y el compatibilizante a altas concentraciones (10 %). A concentraciones de 5 %, las arcillas presentan un grado de intercalación marginal.
- La arcilla comercial Cloisite 20A presenta mayor capacidad de intercalación/exfoliación.
- La adición de las nanoarcillas aumenta la rigidez del PP y por ende su forma de la fractura (de falla dúctil a frágil). En las mezclas compatibilizadas, se observa una falla frágil en los materiales compuestos con PP-g-GMA, mientras que el material falla de manera dúctil cuando se compatibiliza con SEBS-g-GMA.
- La adición de los compatibilizantes al sistema PP/Arcilla mejoró la distribución y la delaminación de las arcillas, evitando la formación de grandes aglomerados.
- El utilizar PP-g-GMA como compatibilizante generó compuestos de PP con un módulo elástico, esfuerzo y deformación superiores a la matriz, especialmente a bajos contenidos de arcilla (1 %) y altos contenidos del compatibilizante (10 %). La arcilla comercial reforzó mejor al PP.
- El uso de SEBS-g-GMA dio como resultado la obtención de materiales compuestos tenaces, lo cual los hace atractivos en aplicaciones donde el material pueda ser sometido a impacto. A bajas concentraciones de

arcilla (1 %) y bajos contenidos del compatibilizante (5 %), se obtienen compuestos con un módulo y esfuerzo comparables a la matriz, con una deformación máxima muy superior. La arcilla comercial presentó mejores resultados.

Bibliografía

- [1]Kamal, M.R.; Uribe-Calderón, J.A, Polymer-Clay Nanocomposites. *Polymer-Clay Nanocomposites*. 2150-2179, 2007.
- [2]Ray, S.S., (2013), “Clay-Containing Polymer Nanocomposites: from fundamentals to real applications”. Elsevier First Edition. Amsterdam, Alemania. 416p.
- [3]Ray, S.S. (2013). An overview of pure and organically modified clays. In: Ray, S.S. Clay-Containing Polymer Nanocomposites: from fundamentals to real applications. *Elsevier First Edition. Amsterdam, Alemania. 416p.*
- [4]Quang, T., Guyen, N., Baird, D.G. (2005).Preparation of Polymer–Clay Nanocomposites and Their Properties. *Advances in Polymer Technology. Vol. 25*.270-285p.
- [5]Ray, S.S., (2013). Thermodynamics, molecular modeling, and kinetics of nanocomposite formation. In: Ray, S.S. Clay-Containing Polymer Nanocomposites: from fundamentals to real applications. *Elsevier First Edition. Amsterdam, Alemania. 416p.*
- [6]Li, Q., Zeng, Q., Huang, Y., Yadong, Lv., Li, Q., Yang, Q. (2012). Dispersion and rheology of polypropylene/organoclay nanocomposites: effect of cation exchange capacity and number of alkyl tails. *Journal of Materials Science, Springer Science Business Media. Vol. 48*.948-959.
- [7]Uribe-Calderon, J.A. (2007). Clay Modification for the Production of Polystyrene Nanocomposites by Melt Processing. Tesis de doctorado. McGill University. Montréal. Québec, Canadá. Septiembre 2007. 212p.

- [8]Pape, P.G. (2011). Adhesion Promoters. In: Ebnesajjad, S. (2011). Handbook of Adhesives and Surface Preparation - Technology, Applications and Manufacturing. *Elsevier. Amsterdam Alemania*. 425p.
- [9]Pracella, M., Chionna, D., (2003).Reactive Compatibilization of Blends of PET and PP Modified by GMA Grafting. In: Fink, J.K. (2005). Reactive Polymers Fundamentals and Applications: A Concise Guide to Industrial Polymers Plastics Design. *Elsevier. Amsterdam, Alemania*. 524p.
- [10]Tjong, S.C., Bao, S.P., Liang, G.D. (2005). Polypropylene/Montmorillonite Nanocomposites Toughened with SEBS-g-MA: Structure–Property Relationship. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. V. 43. 3112-3126.
- [11]Kamal, M.R., Uribe-Calderon, J., Ed. Nicolais, L. (2011). Polymer–Clay Nanocomposites Wiley Encyclopedia of Composites: *John Wiley & Sons, Inc*.
- [12]Zhang, M.Q., Rong, M.Z., Ruan, W.H. (2009). Nanoparticles/Polymer Composites: Fabrication and Mechanical Properties. Karger-Kocsis, J., Fakirov, S. (2009). In: Nano- and Micro- Mechanics of Polymer Blends and Composites. *Hanser publications. Munich*.
- [13]Baird D. G. (2011).The Manufacture of Polymer Nanocomposite Materials Using Supercritical Carbon Dioxide. Doctor of philosophy. Faculty of Virginia Polytechnic Institute and State University. Blacksburg, VA. 265p.
- [14]Bhattacharyya, D., Fakirov, S. (2009). Organoclay, Particulate and Nanofibril Reinforced Polymer-Polymer Composites: Manufacturing, Modeling and Applications. In: Karger-Kocsis, J., Fakirov, F., (2009),

Nano- and Micro- Mechanics of Polymer Blends and Composites. *Hanser publications. Munich.* 625p.

[15]Paul, D.R., (2008). An overview of pure and organically modified clays. In: Ray, S.S. Clay-Containing Polymer Nanocomposites: from fundamentals to real applications. *Elsevier First Edition. Amsterdam, Alemania.* 416p.

[16]Allaby, M. (2008).Dictionary of Earth Sciences. *Oxford University Press* 647p.

[17]Law, C. (1950). An overview of pure and organically modified clays. In: Ray, S.S. Clay-Containing Polymer Nanocomposites: from fundamentals to real applications. *Elsevier First Edition. Amsterdam, Alemania.* 416p.

[18]Okada, A. (1990). An overview of pure and organically modified clays. In: Ray, S.S. Clay-Containing Polymer Nanocomposites: from fundamentals to real applications. *Elsevier First Edition. Amsterdam, Alemania.* 416p.

[19]Vaia, R.A. (1993). An overview of pure and organically modified clays. In: Ray, S.S. Clay-Containing Polymer Nanocomposites: from fundamentals to real applications. *Elsevier First Edition. Amsterdam, Alemania.* 416p.

[20]Morgan, A.B., (2007). An overview of pure and organically modified clays. In: Ray, S.S. Clay-Containing Polymer Nanocomposites: from fundamentals to real applications. *Elsevier First Edition. Amsterdam, Alemania.* 416p.

- [21] Isik, K. (2006). Layered silicate/polypropylene nanocomposites. Master of Science. . *Engineering and science of Izmir institute of technology. Izmir, Turkey*.80p.
- [22] Hartmut, F. (2003).An overview of pure and organically modified clays. In: Ray, S.S. Clay-Containing Polymer Nanocomposites: from fundamentals to real applications. *Elsevier First Edition. Amsterdam, Alemania*. 416p.
- [23]Kusmono, K. (2008). Effects of Clay Modification and Compatibilizers on the Mechanical, Morphological, and Thermal Properties of Polyamide 6/ Polypropylene Nanocomposites. *Doctoral Thesis. University Sains. Malaysia*.
- [24]Beall, G.B., Powell, C.E. (2011). Fundamentals of Polymer-Clay Nanocomposites. *Cambridge University press*.194p.
- [25]Ke, Y.C., Stroeve, P. (2005). Polymer-Layered Silicate and Silica Nanocomposites. *El Sevier*. 394p.
- [26] Ranjbar, M. A.A., Bakhshandeh G.H. (2008). Effect of Organoclay and SEBS-g-MA Contents on Constituting Balance between Stiffness vs. Toughness in PP/SEBS-g- MA/Organoclay Nanocomposites. *Advanced research in physics and engineering*.113-118.
- [27]Grim, E. (1968).An overview of pure and organically modified clays. In: Ray, S.S. Clay-Containing Polymer Nanocomposites: from fundamentals to real applications. *Elsevier First Edition. Amsterdam, Alemania*. 416p.
- [28]Chen, B. (2006). An overview of pure and organically modified clays. In: Ray, S.S. Clay-Containing Polymer Nanocomposites: from

fundamentals to real applications. *Elsevier First Edition. Amsterdam, Alemania.* 416p.

[29]Singla, P. (2009). Organic Modification of Clay. A Thesis Submitted in partial fulfillments of requeriments for the Degree of Master of Science in Chemistry. *School of Chemistry and Biochemistry Thapar University. Patiala.* 22p.

[30]Ke, Y.C., Stroeve, P. (2005). Modification and Dispersion of Silicate and Silica. In: Ke, Y.C., Stroeve, P., (2005). Polymer-Layered Silicate and Silica Nanocomposites. *El Sevier. Amsterdam.* 394p.

[31]Uribe-Calderon, J.A., Lennox, B., Kamal, M.R., (2007).Thermally stable phosphonium-montmorillonite organoclays. *Applied Clay Science. Vol. 40.*90–98.

[32]Xi, Y., Ding, Z., He, H., Frost, R.L. (2004). Structure of organoclays— an X-ray diffraction and thermogravimetric analysis study. *Journal of Colloid and Interface Science. Vol. 277.*116–120.

[33]Fink, J.K. (2005). Compatibilization. In: Fink, J.K. (2005). Reactive Polymers Fundamentals and Applications: A Concise Guide to Industrial Polymers Plastics Design. *Elsevier. Amsterdam, Alemania.* 524p.

[34]Maier, C., Calafut, T. (1998).Polypropylene, The Definitive User's Guide and Databook. *Library of Congress.* 441p.

[35] Tjong, S.C. (2006). Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites. *Materials Science and Engineering: R: Reports. Vol. 53*(3–4). 73-197.

[35] Lee, J-H., Jung, D., Hong, C-E., Rhee, KY., Advani, SG. (2005). Properties of polyethylene-layered silicate nanocomposites prepared by

melt intercalation with a PP-g-MA compatibilizer. *Composites Science and Technology*. 65(13). 1996–2002.

[37] López-Quintanilla M.S., Sánchez-Valdés, S., Ramos de Valle, L.F. (2006). Effect of Compatibilizing Agents on Clay Dispersion of Polypropylene-Clay. *Nanocomposites Journal of Applied Science*. Vol 100. 4748-4756.

[38] Nava, C., Burillo, G., Concheiro, A., Bucio, E., Matthijs, N., Nelis, H., Coenye, Tom., Álvarez, A. (2010). Cyclodextrin-Functionalized Biomaterials loaded with miconazole prevent candida albicans biofilm formation in vitro. *Acta Biomaterialia*. vol. 6. 1398–1404.

[39] Hedley, C.B., Yuan, G., & Theng, B.K.G. (2007). Thermal analysis of montmorillonites modified with quaternary phosphonium and ammonium surfactants. *Applied Clay Science*, 35(3–4), 180-188.

[40] Vazquez, A., López, M., Kortaberria, G., Martín, L., & Mondragon, I. (2008). Modification of montmorillonite with cationic surfactants. Thermal and chemical analysis including CEC determination. *Applied Clay Science*. Vol. 41(1–2). 24-36.

[41] Avalos, F., Ortiz, J.C., Zitzumbo, R., López-Manchado, M.A., Verdejo, R., & Arroyo, M. (2009). Phosphonium salt intercalated montmorillonites. *Applied Clay Science*, 43(1), 27-32.

[42] Zhang, X., Yang, M., Zhao, Y., Zhang, S., Dong, X., Liu, X., Wang, D., & Xu, D. (2004). Polypropylene/montmorillonite composites and their application in hybrid fiber preparation by melt-spinning. *Journal of Applied Polymer Science*, 92(1), 552-558.

[43] Selvakumara, V., Palanikumarb, K., Palaniveluc, K. (2010). Studies on Mechanical Characterization of Polypropylene/Na⁺-MMT

Nanocomposites. *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*. 9, 671-681.

[44] Suin, S., Shrivastava, N.K., Maiti, S., & Khatua, B.B. (2013). Phosphonium modified organoclay as potential nanofiller for the development of exfoliated and optically transparent polycarbonate/clay nanocomposites: Preparation and characterizations. *European Polymer Journal*, 49(1), 49-60.

[45] Shah, R.K., & Paul, D.R. (2006). Organoclay degradation in melt processed polyethylene nanocomposites. *Polymer*, 47(11), 4075-4084.

[46] Tjong, S.C. (2006). Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites. *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 53(3-4), 73-197.

[47]Mae, H. (2008). Tensile mechanical properties in PP/SEBS/Microballon composites under impact loadings. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*. 31, 341-347

[48]El-Hadek, M.A., & Tippur, H.V. (2003). Dynamic fracture parameters and constraint effects in functionally graded syntactic epoxy foams. *International Journal of Solids and Structures*, 40(8), 1885-1906.

[49]Lawrence, E and Pyrz, R.(2001).Viscoelastic Properties of Polyethylene Syntactic Foam with Polymer Microballoons. *Polymers and Polymer Composites*, 9, 227-237.

[50]Zulima Martín, Gómez A. M., Jiménez I. (2010). Interfacial interactions in PP/MMT/PP-g-MA and PP/MMT/SEBS nanocomposites. *Polymer Preprints*. 51, 201-202.

- [51] Ding, Y., Zhang, X., Xiong, R., Wu, S., Zha, M., & Tang, H. (2008). Effects of montmorillonite interlayer micro-circumstance on the PP melting intercalation. *European Polymer Journal*, 44(1), 24-31.
- [52] Ding, C., Jia, D., He, H., Guo, B., & Hong, H. (2005). How organo-montmorillonite truly affects the structure and properties of polypropylene. *Polymer Testing*, 24(1), 94-100.
- [53] Shi, D., Yu, W., Li, R.K.Y., Ke, Z., & Yin, J. (2007). An investigation on the dispersion of montmorillonite (MMT) primary particles in PP matrix. *European Polymer Journal*, 43(8), 3250-3257.
- [54] Kusmono, Mohd Ishak, Z.A., Chow, W.S., Takeichi, T., & Rochmadi. (2008). Influence of SEBS-g-MA on morphology, mechanical, and thermal properties of PA6/PP/organoclay nanocomposites. *European Polymer Journal*, 44(4), 1023-1039
- [55] Hari Prasad, K., Senthil Kumar, M. (2011). Thermal Characterization of PP/Na⁺-MMT Composite Materials. *Journal of Materials Science and Engineering*. Vol. 5.80-86.
- [56] Chand, N., & Vashishtha, S.R. (2000). Development, structure and strength properties of PP/PMMA/FA blends. *Bulletin of Materials Science*, 23(2), 103-107.
- [57] Gaidukov, S., Maksimov, R. D., Kalnins, M., Zicans, J. (2007). Preparation and mechanical properties of intercalated PP/OMMT nanocomposites. *Journal of Physics*, 93, 1742.
- [58] Leszczyńska, A., Njuguna, J., Pielichowski, K., & Banerjee, J.R. (2007). Polymer/montmorillonite nanocomposites with improved thermal properties: Part I. Factors influencing thermal stability and mechanisms of thermal stability improvement. *Thermochimica Acta*, 453(2), 75-96.

- [59] Qin Zhang, K.W., Y. Men and Qiang Fu. (2003). Dispersion and tensile behavior of polypropylene/montmorillonite nanocomposites produced via melt intercalation. *Chinese journal of polymer science*. Vol. 21.359-367.
- [60] Denac, M., Šmit, I., & Musil, V. (2005). Polypropylene/talc/SEBS (SEBS-g-MA) composites. Part 1. Structure. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 36(8), 1094-1101.
- [61] Bao, S.P., & Tjong, S.C. (2007). Impact essential work of fracture of polypropylene/montmorillonite nanocomposites toughened with SEBS-g-MA elastomer. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 38(2), 378-387.
- [62] Prashantha, K., Soulestin, J., Lacrampe, M.F., Krawczak, P., Dupin, G., & Claes, M. (2009). Masterbatch-based multi-walled carbon nanotube filled polypropylene nanocomposites: Assessment of rheological and mechanical properties. *Composites Science and Technology*. Vol. 69(11–12). 1756-1763.
- [63] Kusmono, Mohd Ishak, Z.A., Chow, W.S., Takeichi, T., & Rochmadi (2008). Influence of SEBS-g-MA on morphology, mechanical, and thermal properties of PA6/PP/organoclay nanocomposites. *European Polymer Journal*, 44(4), 1023-1039.
- [64] MENDIENTA-GARCÍA, M.B., DÍAZ-ZAVALA, N.P., ROBLEDÓ-MUÑOZ, J.G., RIVERA-ARMENTA, J.L. (2013). Thermal & Morphological Evaluation of Linear and Radial SEBS-polypropylene Blends. *Polimeros*. Vol. 23.597-601.
- [65] Manias, E., Wu, K. Strawhecker, Lu, B., Chung, T.C. (2001). Polypropylene/Montmorillonite Nanocomposites. *Review of the*

Synthetic Routes and Materials Properties. Hem. Mater. Vol. 13. 3516-3523.

[66] Zhang, X., Ying Zhao, M.Y., Zhang, S., Dong, X., Liu, X., Wang, D., Xu. D. (2003). Polypropylene/Montmorillonite Composites and Their Application in Hybrid Fiber Preparation by Melt-Spinning. *Journal of Applied Polymer Science. Vol. 92.552–558.*

Apéndice

Curvas esfuerzo vs. deformación de los materiales elaborados.

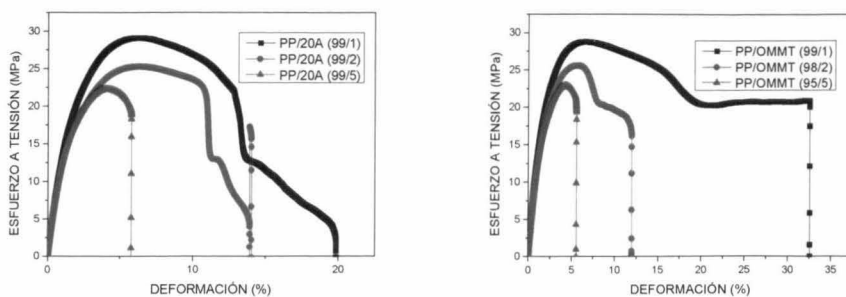


Figura A1 Grafica esfuerzo-deformación para sistemas PP/20A y PP/OMMT, con diferente contenido de arcilla (1, 2 y 5%).

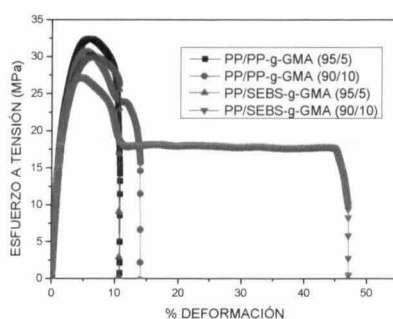


Figura A2 Grafica esfuerzo deformación para Sistemas PP/PP-g-GMA y PP/SEBS-g-GMA a 5% y 10% de compatibilizante.

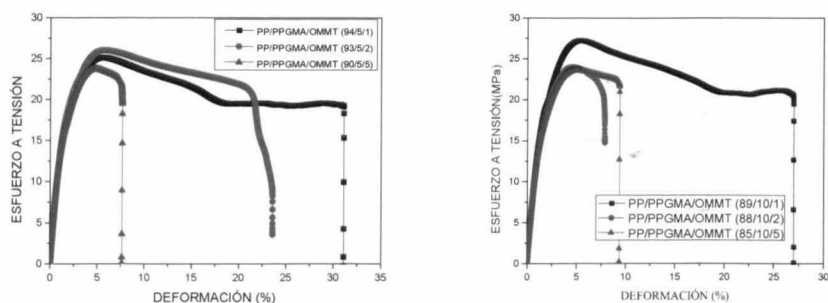


Figura A3 Grafica esfuerzo deformación para Sistemas PP/PP-g-GMA/OMMT-Na a 5% y 10% de compatibilizante variando el contenido de arcilla (1, 2 y 5 %)

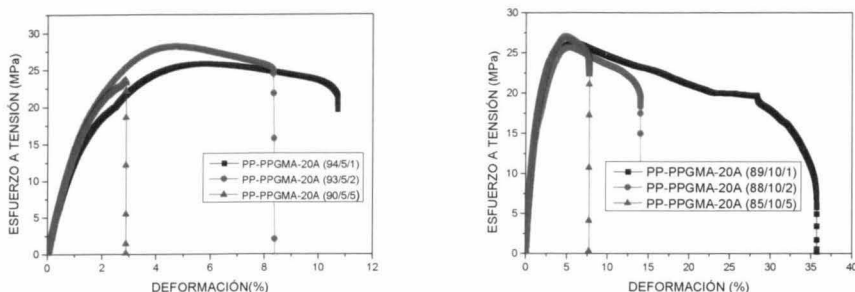


Figura A4 Grafica esfuerzo deformación para Sistemas PP/PP-g-GMA/20A a 5% y 10% de compatibilizante variando el contenido de arcilla (1, 2 y 5 %)

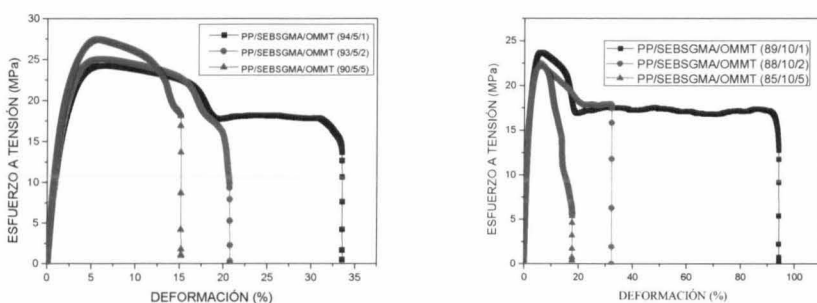


Figura A5 Grafica esfuerzo deformación para Sistemas PP/SEBS-g-GMA/OMMT-Na a 5% y 10% de compatibilizante variando el contenido de arcilla (1, 2 y 5 %)

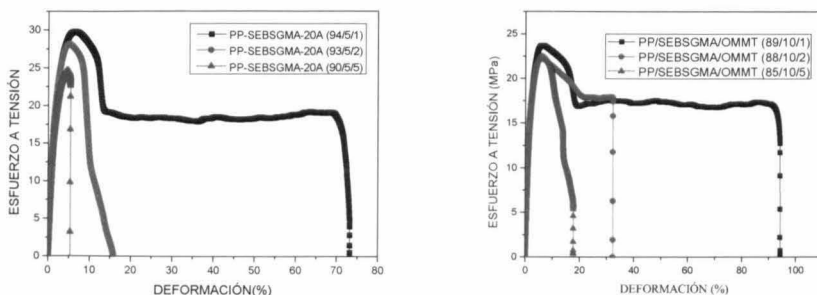


Figura A6 Grafica esfuerzo deformación para Sistemas PP/SEBS-g-GMA/20A a 5% y 10% de compatibilizante variando el contenido de arcilla (1, 2 y 5 %)