



**UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR**

TESIS DE DOCTOR EN  
INGENIERÍA QUÍMICA

**PREPARACIÓN DE NANOCOMPUESTOS DE POLIPROPILENO  
Y MONTMORILLONITA POR MEZCLADO REACTIVO**

JULIE PAULINE MERCHÁN SANDOVAL

BAHIA BLANCA

ARGENTINA

2016

## **PREFACIO**

Esta Tesis se presenta como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Doctor en Ingeniería Química, de la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad u otra. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el ámbito del Departamento de Ingeniería Química durante el período comprendido entre el 1 de abril de 2011 y el 31 de marzo de 2016, bajo la dirección de la Doctora en Ingeniería Química Lidia María Quinzani y el Doctor en Ingeniería Química Marcelo Daniel Failla.

Julie Pauline Merchán Sandoval



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR  
Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

La presente tesis ha sido aprobada el ...../...../....., mereciendo la calificación de ..... (.....)

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT), y a la Universidad Nacional del Sur (UNS) por el apoyo financiero brindado para la realización de este trabajo doctoral.

Quiero agradecer especialmente a todas las personas que he conocido en Bahía Blanca, que de una u otra forma me han hecho querer mucho a este hermoso país, el cual me ha dado demasiado, Argentina:

A mis Directores, los Doctores Lidia Quinzani y Marcelo Failla, porque con sus grandes capacidades e increíble conocimiento, me han guiado y aconsejado para llevar a cabo mi formación como doctora, son una inspiración para seguir adelante.

A todo el personal de la Planta Piloto de Ingeniería Química (PLAPIQUI), por generar tan buen ambiente de trabajo, en dónde siempre hay alguien dispuesto a ayudar. En especial agradezco al personal de apoyo, becarios e investigadores del Grupo de Polímeros por crear un entorno tan cómodo y agradable, en el cual siento que trabajo entre amigos. Además, quiero mencionar particularmente al subgrupo de investigación de Nanocompuestos, a mis “Hermanitos MMT”, porque con ellos creamos un excelente grupo de amistad y trabajo. Y a todos los que han integrado la oficina, porque por simple casualidad, terminé conociendo personas increíbles que llegaron a ser mucho más que compañeros de trabajo.

Y por último en orden pero no en importancia, quiero agradecer a mi familia: Argelia, Francisco y Michael porque a pesar de la distancia siempre están apoyándome, pues lo importante no siempre es estar juntos sino unidos con el corazón. Y a ti, Jorge, por quererme tanto y acompañarme siempre, sin ti hubiera sido mucho más difícil este andar.

A todos muchísimas gracias

Julie

## RESUMEN

---

Una de las características más importantes del polipropileno (PP) es su versatilidad, la que hace posible, por ejemplo, su modificación mediante distintos métodos físicos y químicos ampliando su rango de aplicaciones. Entre las modificaciones que se le pueden hacer al PP se encuentra el mezclado con cargas, y en particular con nano-cargas, las que tienen al menos una dimensión en escala nanométrica. Las arcillas, y sobre todo, la montmorillonita (MMT), son una de las nano-cargas más usadas para la preparación de nanocompuestos de PP, aun cuando deben ser tratadas para darles un carácter organofílico (o-MMT).

El método más usado hasta el momento para generar las mezclas de PP y o-MMT es el mezclado en fundido ya que es un proceso pos-reactor que resulta fácil de implementar con equipamiento de procesamiento habitual. Sin embargo, la aplicación de este método suele requerir el uso de un agente compatibilizante con cierto grado de polaridad, como es el PP modificado con anhídrido maleico. Los avances logrados en la preparación de nanocompuestos de PP y o-MMT han sido muchos desde que se comenzaron a estudiar hace un par de décadas. Sin embargo, los materiales que se han obtenido usando mezclado en fundido con compatibilizantes no presentan el nivel de mejora en sus propiedades que se observan en otros nanocompuestos poliméricos. Una técnica similar, aun casi no explorada y de fácil implementación a nivel industrial, es aquella que no utiliza compatibilizante sino que trata de generarlo in-situ, durante el mezclado, mediante la modificación química del polímero.

Se plantea así el objetivo de esta tesis, que es obtener nanocompuestos basados en PP y MMT por mezclado reactivo en fundido, con buen grado de desagregación y exfoliación de las partículas de arcilla de manera de mejorar propiedades físicas del PP. Durante el desarrollo del trabajo se ha explorado el efecto del funcionalizante durante el procesamiento reactivo con intención de generar el compatibilizante in-situ, se han analizado distintas políticas de incorporación de componentes al medio de reacción, y se han evaluado las propiedades de flujo, térmicas y de barrera de los materiales obtenidos en función de sus características estructurales, concentración de componentes y procedimiento de mezclado.

Los resultados obtenidos muestran que: es posible obtener nanocompuestos de PP y arcilla por funcionalización in-situ usando tanto anhídrido maleico (AM) como acrilato de n-butilo (BA). Se ha encontrado, además, que el mezclado secuencial, en el que se funde el PP y se agrega la arcilla a mitad del tiempo total de procesamiento durante el mezclado

reactivo, es el procedimiento que genera mayor intercalación y/o grado de exfoliación de la arcilla tanto al usar AM como BA. Este mecanismo produce materiales en los que la permeabilidad al oxígeno y la velocidad de degradación oxidativa del PP son disminuidas significativamente sin afectar de manera notable la transparencia del polímero o sus procesos de cristalización y fusión. Además, la disminución del peso molecular de la matriz polimérica hace que las propiedades de flujo de los compuestos obtenidos no superen las del PP, lo que es otra consecuencia beneficiosa desde el punto de vista tecnológico.

## ABSTRACT

---

One of the most important features of polypropylene (PP) is its versatility, which makes it possible, for example, the modification using different physical and chemical methods increasing its range of applications. Among the modifications that can be made to PP, one is the mixing with fillers, and particularly, with nano-fillers, which have at least one dimension in the nanoscale. The clays, and especially montmorillonite (MMT), are one of the nano-fillers more used in preparing nanocomposites of PP, even though they must be treated to give them organophilic characteristics (o-MMT).

The method most used so far to produce the mixing of PP and o-MMT is melt mixing, since it is a post-reactor process that may be easily implemented with standard processing equipment. The application of this method generally requires the use of a compatibilizing agent with some degree of polarity, such as maleic anhydride grafted PP (PPgA). In the last decades there have been many advances in the preparation of compatibilized nanocomposites of PP and o-MMT using melt mixing. However, the materials that have been obtained so far using this methodology do not show the level of improvement in properties that have been observed in other polymeric nanocomposites. A similar technique, still almost unexplored and that can be easily implemented on an industrial level, is the one that does not use a compatibilizer but rather generates it in-situ during mixing by chemical modification of the polymer.

This raises the goal of this thesis, which is to obtain nanocomposites based on PP and MMT using reactive melt mixing, with good degree of delamination and disintegration of the clay particles in order to achieve improved physical properties. During the development of the work, the effect of the functionalization of the polymer during the reactive processing has been explored trying to generate the compatibilizer in-situ. Also, different policies of incorporating components to the reaction medium have been considered, and the flow, thermal and barrier properties of the obtained materials have been evaluated as a function of the structural characteristics of the composites, the concentration of the components, and the type of mixing process.

The obtained results show that: it is possible to obtain nanocomposites of PP and MMT using in-situ functionalization with both, maleic anhydride (AM) and n-butyl acrylate (BA). It has been found also that the sequential mixing, which begins by melting the PP and contemplates the addition of the clay half the way during the reactive mixing, is the procedure that generates the greater intercalation and/or the largest degree of exfoliation of

the clay, both with AM and BA. This mechanism produces materials that display oxygen permeability and oxidative degradation rate that are significantly smaller than in PP without affecting considerably the transparency of the original polymer and its crystallization and melting processes. Moreover, the reduction of the molecular weight of the polymeric matrix makes that the flow properties of the obtained compounds are smaller than those of the original PP, which is another beneficial result from the technological point of view.

# ÍNDICE

---

Resumen	i
Abstract	iii
Índice	v
Índice de Figuras	viii
Índice de Tablas	xv

## Capítulo 1. Introducción

1.1 Aspectos Generales	2
1.2 Objetivos	8
1.3 Organización de la Tesis	8
<i>Referencias</i>	9

## Capítulo 2. Polipropileno y Arcilla: Aspectos Generales

2.1 Polipropileno	14
2.1.1 Propiedades	14
2.1.2 Modificación de Polipropileno	18
2.2 Arcilla	20
2.2.1 Estructura	20
2.2.2 Montmorillonita	22
2.2.3 Montmorillonita Organofílica	23
<i>Referencias</i>	27

## Capítulo 3. Nanocompuestos de Polipropileno y Arcilla: Aspectos Generales

3.1 Nanocompuestos Basados En Arcilla	30
3.1.1 Estructura	31
3.1.2 Métodos de Preparación	32
3.1.3 Resumen	37
3.2 Nanocompuestos de PP/MMT	38
3.2.1 Mezclado en Fundido	40
3.2.2 Mezclado en Fundido con Funcionalización In-situ	51

3.2.3 Características y Propiedades de Nanocompuestos de PP/Arcilla	54
<i>Referencias</i>	73

#### **Capítulo 4. Materiales, Métodos y Técnicas de Caracterización**

4.1 Materiales	79
4.2 Preparación de Polímeros y Compuestos	81
4.2.1 Procedimientos	81
4.2.2 Preparación de Materiales en base a AM	86
4.2.3 Preparación de Materiales en base a BA	87
4.3 Técnicas de Caracterización	88
4.3.1 Espectroscopia de Infrarrojo	88
4.3.2 Difracción de Rayos X	90
4.3.3 Microscopía Electrónica de Barrido	92
4.3.4 Análisis Reológico	94
4.3.5 Calorimetría Diferencial de Barrido	98
4.3.6 Análisis Termogravimétrico	99
4.3.7 Permeabilidad al Oxígeno	100
<i>Referencias</i>	102

#### **Capítulo 5. Preparación y Caracterización de Nanocompuestos usando Anhídrido Maleico como Agente Funcionalizante**

5.1 Materiales y Métodos de Preparación	105
5.2 Caracterización Química	107
5.3 Caracterización Estructural	114
5.3.1 Difracción de Rayos-X	114
5.3.2 Microscopía Electrónica de Barrido	119
5.4 Caracterización Reológica	136
5.5 Caracterización Térmica	145
5.5.1 Calorimetría Diferencial de Barrido	145
5.5.2 Termogravimetría	149
5.6 Permeabilidad	156
5.7 Conclusiones	157

<i>Referencias</i>	158
<b>Capítulo 6. Preparación y Caracterización de Nanocompuestos usando Acrilato de N-Butilo como Agente Funcionalizante</b>	
6.1 Materiales y Métodos de Preparación	162
6.2 Caracterización Química	164
6.3 Caracterización Estructural	167
6.3.1 Difracción de Rayos-X	167
6.3.2 Microscopía Electrónica de Barrido	169
6.4 Caracterización Reológica	177
6.5 Caracterización Térmica	186
6.5.1 Calorimetría Diferencial de Barrido	186
6.5.2 Termogravimetría	194
6.6 Permeabilidad	202
6.7 Conclusiones	203
<i>Referencias</i>	204
<b>Capítulo 7. Conclusiones y Trabajo Futuro</b>	
7.1 Análisis Comparativo de Resultados	208
7.2 Conclusiones	224
7.3 Trabajo Futuro	225
<i>Referencias</i>	225

## ÍNDICE DE FIGURAS

---

<b>Figura 1.1</b> Representación de la preparación de un NC basado en arcilla	4
<b>Figura 2.1</b> Espectros de IR de PP atáctico e isotáctico	16
<b>Figura 2.2</b> Módulo elástico y viscosidad dinámica de PP de distintos pesos moleculares.	17
<b>Figura 2.3</b> Termogramas de cristalización no isotérmica de un PP obtenidos usando diferentes velocidades de enfriamiento	17
<b>Figura 2.4</b> Termograma de PP obtenido en aire mediante TGA	18
<b>Figura 2.5</b> Monómeros que pueden ser injertados en PP: (a) vinil sustituidos (X representa un grupo éster, silano, estireno, etc.); (b) ésteres de metacrilato; (c) anhídrido maleico (X=O) o maleimida (X=NR); (d) maleatos (R representa un radical)	19
<b>Figura 2.6</b> Esquema de la estructura tetrahédrica del silicato y de una lámina	21
<b>Figura 2.7</b> Estructura laminar de los filosilicatos 2:1	22
<b>Figura 2.8</b> Representación esquemática de un apilamiento de láminas mostrando el eje-c cristalográfico y el plano basal a-b	22
<b>Figura 2.9</b> Esquema representando el intercambio de iones interlaminares para generar una arcilla organofílica	23
<b>Figura 2.10</b> Imágenes obtenidas en microscopio electrónico de transmisión (izq.) y de barrido (der.) de partículas de montmorillonita organofílica	24
<b>Figura 2.11</b> Estabilidad térmica en aire de diferentes arcillas	26
<b>Figura 3.1</b> Clasificación de tipos de estructuras de arcilla en los NCs	32
<b>Figura 3.2</b> Esquema de la estructura intercalada-floculada	32
<b>Figura 3.3</b> Representación esquemática de la polimerización “in situ” para la obtención de NCs	33
<b>Figura 3.4</b> Representación esquemática de preparación de NCs por mezclado en solución	34
<b>Figura 3.5</b> Representación esquemática del proceso de preparación de un NC por mezclado en fundido mostrando el efecto del flujo de corte y la difusión molecular	35
<b>Figura 3.6</b> Representación esquemática del proceso de preparación de un NC por mezclado en fundido usando un agente compatibilizante.	39
<b>Figura 3.7</b> Difractogramas de varias arcillas y los respectivos compuestos con composición 80:15:5 de PP/PPg/o-MMT	55
<b>Figura 3.8</b> Imágenes SEM de superficies obtenidas por corte criogénico de los compuestos de la Figura 3.7. a) PC10, b) PC15, c) PC30, d) PN44, e) PC93 y f) PB18. Tamaño de las áreas observadas: 15.5 × 12.5 μm	56
<b>Figura 3.9</b> Difractogramas de arcillas y compuestos basados en MMT cálcica (izq.) y o-MMT comercial (der.)	57
<b>Figura 3.10</b> Imágenes SEM de los compuestos PP/PPg/AMt (izq.) y PP/PPg/AOMt (der.) de la figura anterior	57

<b>Figura 3.11</b> Difractogramas de arcilla, mezcla PP/C20A y compuestos compatibilizados, e imágenes de TEM de PP/PPgA/C20A (centro) y PP/POEgAM/C20A (der.)	57
<b>Figura 3.12</b> Difractogramas de compuestos PP/PPgA y 5%p/p. Arriba izq.: efecto de concentración de PPgA en mezclas procesadas 10 min a 180°C y 100 rpm. Arriba der.: efecto de temperatura de procesamiento en mezcla 80/15/5 procesada 10 min a 50 rpm. Abajo izq.: efecto de tiempo de procesamiento en mezcla 80/15/5 procesada a 180°C y 50 rpm. . Abajo der.: efecto de velocidad de rotor en mezcla 80/15/5 procesada 10 min a 180°C	58
<b>Figura 3.13</b> Índices de insaturaciones y carbonilos calculados a partir de espectros de FTIR en compuestos reprocesados hasta cinco veces. Se muestra resultados para PP/o-MMT (círculos), con PPgA (cuadrados) y con PPgAA (triángulos). Símbolos vacíos: 1%p/p o-MMT. Símbolos llenos: 5%p/p o-MMT	59
<b>Figura 3.14</b> Espectros de IR normalizados correspondientes a NCs de PP/PPgA/N44 preparados con relación 3:1 de PPgA/arcilla. Muestras frescas (líneas llenas) y añejadas en fundido (líneas de trazos)	60
<b>Figura 3.15</b> Módulos dinámicos de PP, PPgA, su mezcla y un NC	61
<b>Figura 3.16</b> Módulos dinámicos en función de la frecuencia de compuestos de PP con relación 1:1 de PPgA/o-MMT y diferentes contenidos de arcilla y PPgA	62
<b>Figura 3.17</b> Módulos dinámicos en función de la frecuencia de compuestos de PP, 5%p/p o-MMT y distintas concentraciones de PPgA	62
<b>Figura 3.18</b> Módulos dinámicos en función de la frecuencia de compuestos 80:15:5 de PP/PPgA/o-MMT mostrando el efecto del tiempo de procesamiento en mezclas preparadas a 180°C y 50 rpm (arriba), de la velocidad de rotor en mezclas procesadas 10 min a 180°C (abajo izq.) y de la temperatura de mezclado en compuestos procesados 10 min a 50 rpm (abajo der.)	63
<b>Figura 3.19</b> Módulos dinámicos en función de la frecuencia de compuestos de PP. Izquierda: 1.5%p/p de PPgA y contenido variable de arcilla: 2(círculo), 5(cuadrado), 8(triángulo) y 12%p/p (rombo). Derecha: 5%p/p de o-MMT y contenido variable de PPgA: 0(rombo), 1.5(cuadrado), 5(triángulo), 10(círculo) y 15%p/p (triángulo invertido)	64
<b>Figura 3.20</b> Viscosidad a velocidad de corte nula en función de la inversa de la temperatura (diagrama tipo Arrhenius) de mezcla 88:6 PP/PPgA y de compuesto 88:6:6 PP/PPgA/C6A	65
<b>Figura 3.21</b> Termogramas de cristalización de PP, PPgTM y PP/PPgTM/o-MMT con diferentes concentraciones de arcilla obtenidos a 10°C/min	66
<b>Figura 3.22</b> Termogramas de calentamiento (arriba) y enfriamiento (abajo) de PP y compuestos con 5%p/p de o-MMT y diferentes concentraciones de PPgA	67
<b>Figura 3.23</b> Pérdida de peso y derivada de la pérdida de peso respecto de la temperatura para un PP (arriba) y el compuesto con 5 y 7%p/p de o-MMT y PPgA	69
<b>Figura 3.24</b> Permeabilidad al oxígeno de compuestos de PP/C15 sin agente compatibilizante (No CA) y con 4%PP de PPgA de dos pesos moleculares	71
<b>Figura 3.25</b> Permeabilidad al oxígeno de NC de PP/PPgA/o-MMT	72
<b>Figura 3.26</b> Permeabilidad al oxígeno de mezclas PP/PPgA (círculos vacíos) y NCs de PP/PPgA/N44 (círculos llenos)	72
<b>Figura 4.1</b> Molécula de AM (izquierda) y BA (derecha)	80
<b>Figura 4.2</b> Mezcladora de laboratorio BrabenderPlastograph®	82

<b>Figura 4.3</b> Prensa calefaccionada usada para la producción de discos y películas	85
<b>Figura 4.4</b> Espectrómetro de infrarrojo Nicolet Lexus	90
<b>Figura 4.5</b> Esquema simplificado del mecanismo de difracción de un haz de rayos-X	91
<b>Figura 4.6</b> Esquema simplificado del microscopio electrónico de barrido	93
<b>Figura 4.7</b> Esquema representando el flujo de corte oscilatorio de pequeña amplitud	95
<b>Figura 4.8</b> Representación esquemática del comportamiento de los módulos dinámicos en función de la frecuencia para polímeros homogéneos simples de baja polidispersión	96
<b>Figura 4.9</b> Representación esquemática del comportamiento de los módulos dinámicos en función de la frecuencia para compuestos con alta interacción de carga	97
<b>Figura 4.10</b> Reómetro rotacional AR-G2 con cámara de calefacción y geometría de platos paralelos	98
<b>Figura 4.11</b> Calorímetro diferencial de barrido Pyris I de Perkin Elmer	99
<b>Figura 4.12</b> Balanza termogravimétrica Discovery de TA Instruments	100
<b>Figura 4.13</b> Esquema mostrando la tortuosidad del camino recorrido por moléculas permeantes en NCs.	101
<b>Figura 4.14</b> Equipo de medición de permeabilidad Mocon Ox-Tran 2/2	102
<b>Figura 5.1</b> Reacción de modificación del PP con AM como agente funcionalizante	107
<b>Figura 5.2</b> Regiones del espectro IR del PP y los materiales obtenidos con 0.075%p/p de DBPH mediante Procesamiento i	108
<b>Figura 5.3</b> Regiones del espectro IR del PP y materiales obtenidos con distintas concentraciones de DBPH y arcilla mediante Procesamiento i	108
<b>Figura 5.4</b> Regiones del espectro IR del PP y materiales obtenidos con 0.075%p/p de DBPH mediante Procesamiento vi	111
<b>Figura 5.5</b> Regiones del espectro IR de compuestos obtenidos mediante distintos procedimientos usando 10%p/p de AM y 0.075%p/p de DBPH	111
<b>Figura 5.6</b> Región del espectro IR de la o-MMT impregnada (CA10), la Na <sup>+</sup> MMT impregnada (Na <sup>+</sup> A10), y de ambos materiales añejados 20 min a 180°C (líneas de trazos).	113
<b>Figura 5.7</b> Difractogramas de DRX de o-MMT y NC preparados con diferentes concentraciones de arcilla usando los Procedimientos i y vi	115
<b>Figura 5.8</b> Difractogramas de DRX de o-MMT, la mezcla CA10 y los NCs con 10%p/p de arcilla preparados mediante los diferentes procedimientos de mezclado.	115
<b>Figura 5.9</b> Micrografías SEM de NA10i obtenidas con distintas magnificaciones	121
<b>Figura 5.10</b> Micrografías SEM de NA10ii obtenidas con distintas magnificaciones	122
<b>Figura 5.11</b> Micrografías SEM de NA10iii obtenidas con distintas magnificaciones	123
<b>Figura 5.12</b> Micrografías SEM de NA10iv obtenidas con distintas magnificaciones	124
<b>Figura 5.13</b> Micrografías SEM de NA10v obtenidas con distintas magnificaciones	125
<b>Figura 5.14</b> Micrografías SEM de NA10vi obtenidas con distintas magnificaciones	126
<b>Figura 5.15</b> Micrografías SEM de N10v obtenidas con distintas magnificaciones	127
<b>Figura 5.16</b> Micrografías SEM de NA5i obtenidas con distintas magnificaciones	128

<b>Figura 5.17</b> Micrografías SEM de NA5vi obtenidas con distintas magnificaciones	129
<b>Figura 5.18</b> Micrografías SEM de NA2vi obtenidas con distintas magnificaciones	130
<b>Figura 5.19</b> Micrografías SEM de NA10i5 obtenidas con distintas magnificaciones	131
<b>Figura 5.20</b> Micrografías SEM de NA10i (arriba izq.), NA10v (arriba der.), NA10vi (abajo izq.) y N10v (abajo der.) obtenidas con una magnificación de 10000x	132
<b>Figura 5.21</b> Micrografías SEM de NA10si (preparado con Na <sup>+</sup> MMT) obtenidas a 6000x (izq.) y 20000x (der.)	133
<b>Figura 5.22</b> Fotografías de películas delgadas (~130 μm) usadas en medición de permeabilidad.	134
<b>Figura 5.23</b> Módulo elástico (izquierda) y viscosidad dinámica (derecha) en función de la frecuencia, del PP y los polímeros sintetizados. T = 180°C.	137
<b>Figura 5.24</b> Módulo elástico (izquierda) y viscosidad dinámica (derecha) a 180°C de los compuestos preparados con 5%p/p de arcilla y diferentes contenidos de DBPH usando el Procedimiento i	139
<b>Figura 5.25</b> Módulo elástico (izquierda) y viscosidad dinámica (derecha) a 180°C de los compuestos preparados con diferentes concentraciones de arcilla y 0.075%p/p de DBPH usando el Procedimiento i	140
<b>Figura 5.26</b> Módulo elástico (izquierda) y viscosidad dinámica (derecha) a 180°C de los compuestos preparados con diferentes concentraciones de arcilla y 0.075%p/p de DBPH usando el Procedimiento vi	140
<b>Figura 5.27</b> Representación de Han de los datos de las Figura 5.24 y 5.25	143
<b>Figura 5.28</b> Angulo de desfase en función de la frecuencia de los materiales de las Figura 5.24 y 5.25.	144
<b>Figura 5.29</b> Módulo elástico (izquierda) y viscosidad dinámica (derecha) a 180°C de los compuestos preparados con 10%p/p de arcilla y 0.075%p/p de DBPH usando los seis procedimientos	145
<b>Figura 5.30</b> Termogramas de cristalización del PP, el PPp y dos polímeros funcionalizados	146
<b>Figura 5.31</b> Termogramas de cristalización de los compuestos preparados usando el Procedimiento i (izquierda) y el Procedimiento vi (derecha)	148
<b>Figura 5.32</b> Endotermas de fusión de los materiales de la Figura 5.30	149
<b>Figura 5.33</b> Pérdida de peso (izquierda) y derivada de pérdida de peso (derecha) en N <sub>2</sub> de PP, PPp y polímeros funcionalizados en función de la temperatura.	149
<b>Figura 5.34</b> Termogramas de PP, o-MMT y compuestos preparados usando el Procedimiento i.	151
<b>Figura 5.35</b> Termogramas de PP, o-MMT y compuestos preparados usando el Procedimiento vi	152
<b>Figura 5.36</b> Termogramas de PP, o-MMT y algunos compuestos preparados con 10%p/p de o-MMT	154
<b>Figura 5.37</b> Pérdida de peso en aire de PP, PPgAvi y compuestos preparados con el Procedimiento vi	156
<b>Figura 5.38</b> Permeabilidad al oxígeno de películas de PP, PP modificado y nanocompuestos en función del contenido de arcilla	157

<b>Figura 6.1</b> <i>Reacción de modificación del PP con BA como agente funcionalizante</i>	164
<b>Figura 6.2</b> <i>Regiones del espectro IR de varios materiales</i>	165
<b>Figura 6.3</b> <i>Espectros IR superpuestos de algunos materiales de la Figura 6.1 mostrando las bandas de absorción asociadas a grupos carbonilo</i>	166
<b>Figura 6.4</b> <i>Difractogramas de DRX de o-MMT, PP funcionalizado y NCs preparados con diferentes concentraciones de arcilla usando el Procedimiento vi</i>	167
<b>Figura 6.5</b> <i>Difractogramas de DRX de o-MMT, PP y NCs preparados con 10%p/p de arcilla usando los diferentes procedimientos de mezclado</i>	168
<b>Figura 6.6</b> <i>Micrografías SEM de NB10i obtenidas con distintas magnificaciones</i>	170
<b>Figura 6.7</b> <i>Micrografías SEM de NB10v obtenidas con distintas magnificaciones</i>	171
<b>Figura 6.8</b> <i>Micrografías SEM de NB10vi obtenidas con distintas magnificaciones</i>	172
<b>Figura 6.9</b> <i>Micrografías SEM de NB5vi obtenidas con distintas magnificaciones</i>	173
<b>Figura 6.10</b> <i>Micrografías SEM de NB2vi obtenidas con distintas magnificaciones</i>	174
<b>Figura 6.11</b> <i>Micrografía SEM de NB10vi. Magnificación de 6000x</i>	175
<b>Figura 6.12</b> <i>Fotografías de películas delgadas (~130 <math>\mu\text{m}</math>) usadas en medición de permeabilidad</i>	176
<b>Figura 6.13</b> <i>Módulo elástico (izquierda) y viscosidad dinámica (derecha) en función de la frecuencia de los cuatro polímeros analizados. <math>T = 180^\circ\text{C}</math></i>	178
<b>Figura 6.14</b> <i>Módulo elástico (izquierda) y viscosidad dinámica (derecha) de los NC preparados con diferentes concentraciones de arcilla usando el Procedimiento v en función de la frecuencia a <math>180^\circ\text{C}</math></i>	180
<b>Figura 6.15</b> <i>Módulo elástico (izquierda) y viscosidad dinámica (derecha) de los NC preparados con diferentes concentraciones de arcilla usando el Procedimiento vi en función de la frecuencia a <math>180^\circ\text{C}</math></i>	180
<b>Figura 6.16</b> <i>Representación de Han de los datos de las Figura 6.13 y 6.14</i>	182
<b>Figura 6.17</b> <i>Angulo de desfase de los polímeros y compuestos de las Figura 6.13 y 6.14 en función de la frecuencia.</i>	183
<b>Figura 6.18</b> <i>Módulo elástico (izquierda) y viscosidad dinámica (derecha) del PP, los PP funcionalizados y los NCs con preparados con 10%p/p de arcilla en función de la frecuencia</i>	184
<b>Figura 6.19</b> <i>Módulo elástico (izquierda) y ángulo de desfase (derecha) de compuestos con 5 y 10%p/p de arcilla, medidos a <math>180^\circ\text{C}</math> antes (líneas oscuras y continuas) y después (líneas claras y discontinuas) del proceso de añejamiento en el reómetro durante 1h a <math>200^\circ\text{C}</math></i>	186
<b>Figura 6.20</b> <i>Termogramas de cristalización del PP, el PPp y los dos polímeros funcionalizados</i>	187
<b>Figura 6.21</b> <i>Termogramas de cristalización de los NC preparados usando el Procedimiento v (izquierda) el Procedimiento vi (derecha)</i>	188
<b>Figura 6.22</b> <i>Exotermas de fusión obtenidas a <math>10^\circ\text{C}/\text{min}</math> de los materiales cristalizados a la misma velocidad</i>	190
<b>Figura 6.23</b> <i>Termogramas de cristalización obtenidos a diferentes velocidades de enfriamiento</i>	191

<b>Figura 6.24</b> Representación de la velocidad de cristalización en función de la temperatura a la que se alcanza una cristalinidad relativa de 0.4	193
<b>Figura 6.25</b> Energía de activación de cristalización en función de la cristalinidad relativa del PP, los compuestos preparados mediante el Procedimiento vi y aquellos con 10%p/p de arcilla preparados con los otros dos procedimientos	193
<b>Figura 6.26</b> Pérdida de peso (izquierda) y derivada de pérdida de peso (derecha) en N <sub>2</sub> de PP, PpP y polímeros funcionalizados en función de la temperatura	195
<b>Figura 6.27</b> Pérdida de peso (arriba) y derivada de la pérdida de peso (abajo) en N <sub>2</sub> de los compuestos preparados usando el Procedimiento v	196
<b>Figura 6.28</b> Pérdida de peso (arriba) y derivada de la pérdida de peso (abajo) en N <sub>2</sub> de los compuestos preparados usando el Procedimiento vi	197
<b>Figura 6.29</b> Pérdida de peso (arriba) y derivada de la pérdida de peso (abajo) en N <sub>2</sub> de los compuestos preparados usando 10%p/p de arcilla	199
<b>Figura 6.30</b> Pérdida de peso en aire de PP y compuestos preparados con el Procedimiento vi	201
<b>Figura 6.31</b> Pérdida de peso en aire de PP y los compuestos preparados con los tres procedimientos	201
<b>Figura 6.32</b> Permeabilidad al oxígeno de películas de PP, PP modificados y nanocompuestos en función del contenido de arcilla.	203
<b>Figura 7.1</b> Difractogramas de DRX de o-MMT y NC con 10%p/p de arcilla preparados mediante Procedimientos i y vi para los dos agentes funcionalizantes.	210
<b>Figura 7.2</b> Micrografías SEM de compuestos preparados con 10%p/p de o-MMT usando los Procedimientos i, v y vi. A la izquierda los correspondientes a AM y a la derecha los de BA.	212
<b>Figura 7.3</b> Micrografías SEM de NA10vi (izquierda) y NB10vi (derecha) obtenidas con una magnificación de 20000x.	213
<b>Figura 7.4</b> Micrografías SEM de NA10vi (izquierda) y NB10vi (derecha) obtenidas con una magnificación de 6000x, con detalles a 12000x.	213
<b>Figura 7.5</b> Módulos elásticos a 180°C de los compuestos con 10%p/p de arcilla preparados con los dos agentes funcionalizante	215
<b>Figura 7.6</b> Módulos elásticos a 180°C de los compuestos preparados con los dos agentes funcionalizante mediante el Procedimiento vi usando diferentes concentraciones de arcilla y 0.075% p/p de DBPH	217
<b>Figura 7.7</b> Cociente de módulo viscoso sobre módulo elástico en función de la concentración de arcilla para compuestos preparados con los dos agentes funcionalizante mediante el Procedimiento vi	219
<b>Figura 7.8</b> Termogramas de PP y compuestos preparados usando el Procedimiento vi con dos agentes funcionalizantes	220
<b>Figura 7.9</b> Pérdida de peso en aire de PP y los compuestos preparados con el Procedimiento vi en base a AM (izquierda) y BA (derecha)	221

- Figura 7.10** Permeabilidad al oxígeno en función del contenido de arcilla de películas de PP y de nanocompuestos producidos mediante el Procedimiento vi con los dos agentes funcionalizantes. Se incluyen datos del sistema PP/PPgA/o-MMT reportado por Horst y colaboradores (2012) 222
- Figura 7.11** Micrografías SEM de N10v (izquierda) y N10vi (derecha) obtenidas con una magnificación de 10000x 223

## ÍNDICE DE TABLAS

---

<b>Tabla 1.1</b> Valores de propiedades mecánicas correspondientes a compuestos de PP con 6 phr de C20A obtenidos por Lai y colaboradores	6
<b>Tabla 2.1</b> Valores típicos de algunas propiedades de PP	15
<b>Tabla 2.2</b> Características más importantes de la MMT	23
<b>Tabla 2.3</b> Comparación de propiedades de distintas arcillas	25
<b>Tabla 3.1</b> Características de cristalización y fusión de los materiales analizados por Ardanuy y colaboradores	66
<b>Tabla 3.2</b> Difusividades y absortividades de DCM y nPenmezcla 80:20 PP/PPgA (denotada iPP) y compuestos con fluorohectorita modificada con ODA	70
<b>Tabla 3.3</b> Permeabilidad de películas de PP, PP/PPgA, y compuestos con 3%p/p de arcilla y distintas concentraciones de compatibilizante	72
<b>Tabla 3.4</b> Permeabilidad de películas de PP, PP/EVA, y compuestos con 5%p/p N44 sin y con 5%p/p PPgA, y cocientes de la permeabilidad de la mezcla (Pb) respecto de la del compuesto (Pc)	73
<b>Tabla 4.1</b> Propiedades del PP1102H	79
<b>Tabla 4.2</b> Propiedades de la o-MMT Nanomer® I 44P	80
<b>Tabla 4.3</b> Propiedades de la Na <sup>+</sup> MMT Nanomer® Bentonita Hidrofílica	80
<b>Tabla 4.4</b> Propiedades del AM	80
<b>Tabla 4.5</b> Propiedades del BA	81
<b>Tabla 4.6</b> Propiedades del DBPH	81
<b>Tabla 4.7</b> Procedimientos de mezclado para preparar los nanocompuestos	83
<b>Tabla 4.8</b> Esquema de los procedimientos de mezclado para preparar los nanocompuestos	84
<b>Tabla 4.9</b> Lista de materiales considerados en el estudio que contempla al AM como agente funcionalizante	86
<b>Tabla 4.10</b> Lista de materiales considerados en el estudio que contempla al BA como agente funcionalizante	88
<b>Tabla 5.1</b> Procedimientos de mezclado usados en la preparación de NCs con AM	105
<b>Tabla 5.2</b> Listado de materiales analizados	106
<b>Tabla 5.3</b> Espaciado basal de la arcilla pura y en los compuestos	116
<b>Tabla 5.4</b> Principales resultados de las caracterizaciones química y estructural	135
<b>Tabla 5.5</b> Propiedades a velocidad de deformación de corte nula y pesos moleculares estimados a partir de la relación $\eta_0 \sim M_w^{3,4}$	138
<b>Tabla 5.6</b> Temperaturas y entalpías de cristalización y fusión	147
<b>Tabla 6.1</b> Procedimientos de mezclado usados en la preparación de NCs con BA	162

<b>Tabla 6.2</b> Listado de materiales analizados	163
<b>Tabla 6.3</b> Espaciado basal de la arcilla y los compuestos analizados por DRX	169
<b>Tabla 6.4</b> Propiedades a velocidad de deformación de corte nula y pesos moleculares estimados a partir de la relación $\eta_0 \sim M_w^{3.4}$	179
<b>Tabla 6.5</b> Temperaturas y entalpías de cristalización de PP, Pp y los dos polímeros funcionalizados	187
<b>Tabla 6.6</b> Temperaturas y entalpías de cristalización de PP, NC preparados usando los Procedimiento v y vi	188
<b>Tabla 6.7</b> Temperaturas y entalpías de fusión	190
<b>Tabla 6.8</b> Temperatura y entalpía de cristalización de varios materiales obtenidas a diferentes velocidades de enfriamiento	192
<b>Tabla 7.1</b> Propiedades terminales de algunos de los polímeros y pesos moleculares estimados a partir de la relación $\eta_0 \sim M_w^{3.4}$	214
<b>Tabla 7.2</b> Módulos dinámicos medidos a $0.04s^{-1}$ de los compuestos preparados con 10%p/p de arcilla y valores de $G'$ relativos a los de los polímeros funcionalizados equivalentes	216

# **CAPÍTULO 1**

## **INTRODUCCIÓN**

---

## 1.1 ASPECTOS GENERALES

---

Los plásticos se usan en una gran variedad de productos a nivel mundial, habiendo llegado a desplazar otros materiales, como madera, metal y vidrio. En 2014, la producción de plásticos a nivel mundial alcanzó los 311 millones de toneladas, habiendo mantenido un crecimiento sostenido de aproximadamente 4% anual en los últimos cuatro años (PlasticsEurope, 2015). Esa producción se distribuye en muchas áreas, siendo la de empaquetamiento la que más consume, cerca del 40%. Por su parte, la demanda de polipropileno (PP) constituye cerca del 19% del mercado, sólo superado por la familia de los polietilenos, estimándose un crecimiento del mercado que alcanzaría los US\$ 145 billones para el año 2019 (Ceresana, 2014).

El éxito comercial del PP se debe sobre todo a la alta relación desempeño/costo, y a que presenta algunas características que lo hacen útil en una gran variedad de aplicaciones, tales como temperatura de fusión relativamente alta, baja densidad, adecuada resistencia química, alta rigidez y alta resistencia a la fatiga. Además, otra característica que hace importante al PP, es su versatilidad, ya que mediante distintos métodos físicos y/o químicos es posible modificarlo, ya sea para mejorar algunas de sus características más débiles, como ser baja polaridad, tenacidad y resistencia al desgaste, o para obtener un material cuyo desempeño permita incorporarlo a mercados que le son restringidos (Moore, 1996; Karian, 2003; Roes *et al.*, 2007).

Entre los métodos de modificación del PP se puede citar la modificación química por generación de ramas largas en su cadena lineal. Esto mejora sus propiedades elongacionales, lo que resulta en mayor resistencia a la deformación en estado fundido y mayor resistencia al impacto, lo que hacen al PP más competitivo para usarlo en procesos de espumado, termoformado y soplado (Langston *et al.*, 2005; Mabrouk *et al.*, 2009; Guapacha *et al.*, 2014). Otro método de modificación consiste en la copolimerización por síntesis directa, en la cual la adición de otro monómero durante la polimerización de propileno (por ejemplo, de etileno) forma copolímeros con mejores propiedades de impacto (Moore, 1996). El injerto de grupos polares a las cadenas moleculares mediante métodos de funcionalización es otro método, que se utiliza para cambiar algunas propiedades químicas del PP. Este tipo de modificación es muy valiosa en los casos que se necesita mejorar la afinidad con otros materiales polares cuando el PP es un componente de mezclas de polímeros o de compuestos con cargas inorgánicas. Son varios los monómeros y macromonómeros que se pueden injertar al PP, pero el más utilizado es el

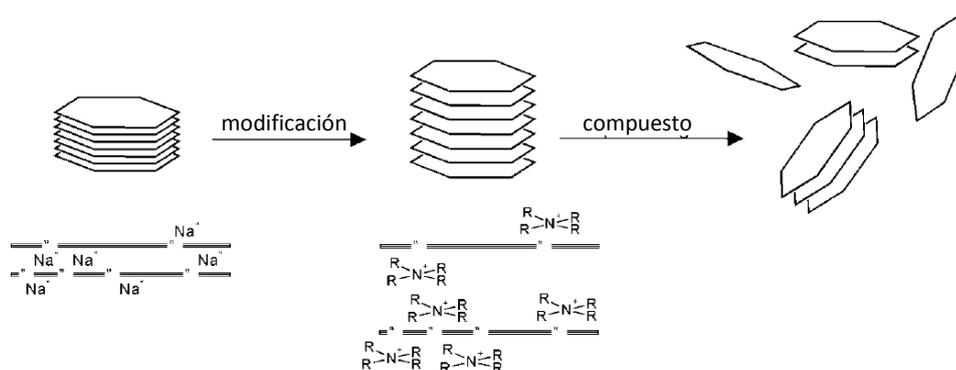
anhídrido maleico (AM), el cual genera PP con injerto de grupos anhídrido (PPgA) (Moad, 1999; Sclavons *et al.*, 2000, 2005; Moghaddam *et al.*, 2012).

Finalmente, otra de las formas de modificar el PP es por mezcla con otros polímeros, como polietileno o poliamidas, y/o con cargas, como talco, fibra de vidrio y arcilla (Moore, 1996; Karian, 2003). El PP ha sido usado en compuestos convencionales desde hace mucho tiempo, y en los últimos años se ha hecho un gran esfuerzo en el desarrollo de nanocompuestos (NCs) basados en las llamadas "nano-cargas". De hecho, ya son varios los NCs que existen en el mercado, desarrollados dentro de ciertos sectores con nichos de necesidades, pero se considera que la verdadera revolución en el área de nanotecnología se va a dar cuando se logre generar a nivel industrial aplicaciones masivas de NCs basados en los plásticos commodity (Roes *et al.*, 2007; Sinha Ray, 2013). En general se espera que los NCs tengan mejores propiedades mecánicas y de barrera, así como propiedades específicas, mediante el uso de cantidades muy bajas de carga.

Las nano-cargas más usadas hoy en día son las arcillas y los nano-tubos de carbono. Las arcillas tienen la gran ventaja de ser naturales y de bajo costo, por lo que son las más exploradas para usar con polímeros de uso masivo (Dasan, 2015). Por otro lado, su gran área superficial y la relativa facilidad con que se pueden exfoliar, plantea la posibilidad de generar una red percolada con muy baja concentración de carga, lo que permitiría lograr mejoras importantes en las propiedades de la matriz polimérica (tales como temperatura de distorsión térmica, resistencia a la llama, resistencia mecánica, propiedades barrera y estabilidad dimensional). Además, el uso de bajas concentraciones de carga tiene el beneficio de no afectar de manera notable la densidad del polímero, su reciclabilidad o las propiedades ópticas.

Las arcillas más usadas como nano-cargas son la montmorillonita (MMT), hectorita, y saponita, todas pertenecientes a la familia de los filosilicatos laminados 2:1. En particular, la MMT está formada por laminillas de aproximadamente 1 nm de espesor que pueden alcanzar un tamaño de aproximadamente 1  $\mu\text{m}$  de diámetro, y que se asocian en partículas primarias de varios nanómetros de espesor que, a su vez, forman agregados irregulares de 0.1 a 10  $\mu\text{m}$  de diámetro promedio. Sin embargo, la MMT es un material hidrofílico con una elevada energía superficial que, por lo tanto, no resulta compatible con la mayoría de los polímeros no polares como el PP. Para reducir este problema se suele realizar el intercambio de los cationes inorgánicos que naturalmente existen sobre la superficie de los silicatos por cationes orgánicos que le otorgan un cierto carácter organofílico y aumentan el espacio interlaminar. Este aumento de la separación de las láminas pretende, por otro

lado, facilitar la desagregación y exfoliación de las partículas en la masa de polímero. La MMT organofílica (o-MMT) se suele preparar usando amino-ácidos, iones alquilamonio y fosfonio, y silanos. La Figura 1.1 esquematiza lo que sería el principio de preparación de un NC usando una arcilla.



**Figura 1.1** Representación de la preparación de un NC polimérico basado en arcilla

Los NC de PP y arcilla comenzaron a ser estudiados con más intensidad a partir de los primeros trabajos publicados por Usuki y colaboradores (Usuki *et al.*, 1997), luego de haber introducido exitosamente los nanocompuestos de nylon-6 con silicatos laminados (Usuki *et al.*, 1993). Desde entonces han aparecido un gran número de trabajos sobre NCs de PP/arcilla. Prácticamente todos ellos usan el mezclado en fundido como método de preparación, por la posibilidad de usar equipos industriales de transformación de polímeros (Sinha Ray, 2013). Además, en general los trabajos incluyen un agente compatibilizante, es decir, un polímero con cierto grado de polaridad que permite la dispersión de la arcilla dentro del PP. El uso de un compatibilizante resulta necesario especialmente en este método ya que la exfoliación de la arcilla se produce por intercalación de las macromoléculas y por acción de las fuerzas de corte en la mezcladora, por lo que la poca afinidad PP-arcilla no permitiría de otro modo la formación de un NC.

El agente funcionalizante más usado para preparar compuestos de PP y arcilla es el PP funcionalizado con anhídrido maleico (PPgA) (Reichert *et al.*, 2000; Galgali *et al.*, 2001; Kim *et al.*, 2001; Solomon *et al.*, 2001; Marchant y Jayaraman, 2002; Xu *et al.*, 2003; Kato *et al.*, 2004; Ton-That *et al.*, 2004; Gianelli *et al.*, 2005; Lertwimolnun *et al.*, 2005; Perrin-Sarazin *et al.*, 2005a,b; Cole *et al.*, 2005; Li *et al.*, 2006; Rohlmann *et al.*, 2006, 2008; Kim *et al.*, 2007; Treece *et al.*, 2007; Vermant *et al.*, 2007; Pannirselvam *et al.*, 2008; Lai *et al.*, 2009; Pascual *et al.*, 2009; Santos *et al.*, 2009; Dong y Bhattacharyya, 2010; Dominkovics *et al.*, 2011; Zhu *et al.*, 2011; Akil *et al.*, 2012; Silvano *et al.*, 2013), aunque también se

usan PP funcionalizados con otros grupos polares tales como metil metacrilato, acrilato de n-butilo, ácido acrílico, entre otros (Usuki *et al.*, 1997; Kawasumi *et al.*, 1997; Kim *et al.*, 2001; Ding *et al.*, 2005; Kotek *et al.*, 2005; Dal Castel *et al.*, 2009, 2010; Akil *et al.*, 2012; Silvano *et al.*, 2013).

Estos trabajos han analizado, principalmente, el efecto del peso molecular del PP, el tipo de arcilla e intercalante, el tipo de compatibilizante, la concentración de componentes, y las condiciones de procesado, en las propiedades de los NCs de PP/arcilla. Así se sabe que la formación de NCs de PP se ve favorecida por un mayor peso molecular de la matriz (ya que esto aumenta los esfuerzos de tensión de corte durante el mezclado) pero sólo si es acompañado de compatibilizante y de arcillas organofílicas con espaciado interlaminar relativamente alto y un intercalante que favorezca la inter-difusión de moléculas con el compatibilizante. Las arcillas que favorecen la formación de NCs son las que tienen alta capacidad de intercambio catiónico (CEC, por sus siglas en inglés) y están modificadas con intercalantes voluminosos (con al menos una cadena alquílica de preferentemente 16 carbonos o más, o dos de unos 13 carbonos o más) sin grupos polares. La presencia de compatibilizante sería prácticamente imprescindible, siendo el PPgA el más eficiente cuando se usa con un peso molecular relativamente alto y con una concentración de 4 a 6 grupos anhídrido por molécula. De esta manera relaciones de 3:1 o menores de PPgA/o-MMT serían suficientes. Por otro lado, la formación de NCs de PP se vería favorecida por concentraciones no mayores a 8%p/p de arcilla (para evitar aglomerados). Además, las condiciones de procesado que generen mayores tensiones de corte (mayor velocidad del rotor, menor temperatura, entre otros.) y mayor tiempo de residencia, sobre todo con la ayuda de la concentración adecuada de compatibilizante, ayudarían a la formación de los NCs con alto grado de dispersión.

De todas maneras, los resultados obtenidos hasta el presente y las estructuras de los compuestos que se han logrado no se ven reflejadas en mejoras sustanciales de las propiedades finales de estos materiales, aunque sí generan cambios significativos en las propiedades de flujo, lo que puede afectar negativamente al procesamiento. La Tabla 1.1 ilustra este comentario. En ella se presentan los valores de algunas propiedades mecánicas obtenidos por Lai y colaboradores (2009) en NCs de PP preparados en una mezcladora usando 6 phr (partes por 100 unidades de polímero) de C20A (MMT orgánicamente modificada) y 20 phr de dos tipos de compatibilizantes, POEgAM (polietilen-octeno funcionalizado con AM) y PPgA, ambos con ~0.5%p/p AM. Ellos encuentran que ambos compatibilizantes ayudan en la desagregación de las partículas de arcilla y su exfoliación,

pero observan mejoras notables relativas a las matrices poliméricas sólo en el módulo elástico (~50%) y al usar PPgA.

**Tabla 1.1** Valores de propiedades mecánicas correspondientes a compuestos de PP con 6 phr de C20A obtenidos por Lai y colaboradores (2009)

Sample	Tensile strength (MPa)	Young's modulus (MPa)	Elongation at break (%)
PP	20.0 ± 0.6	953.4 ± 23.0	51.5 ± 1.5
PP/clay (6 phr)	25.0 ± 0.9	1007.8 ± 68.3	81.4 ± 1.3
PP-g-MA	34.6 ± 0.5	902.4 ± 52.4	3.4 ± 0.3
PP/PP-g-MA	27.3 ± 0.9	900.6 ± 28.5	9.8 ± 0.1
PP/PP-g-MA/clay (6 phr)	28.6 ± 1.5	1376.8 ± 46.3	11.3 ± 0.9
POE-g-MA	10.1 ± 3.5	10.3 ± 1.3	1039.2 ± 83.2
PP/POE-g-MA	21.0 ± 0.4	730.8 ± 28.0	47.9 ± 1.3
PP/POE-g-MA/ clay (6 phr)	23.6 ± 1.4	789.0 ± 23.7	56.7 ± 2.7

Por ello, algunos pocos autores han explorado una variante del método de mezclado en fundido como alternativa. Este consiste en producir la modificación química del polímero in-situ, durante el mezclado, sin el agregado de un compatibilizante (Wang y Wilkie, 2003; Zhang *et al.*, 2004; Passaglia *et al.*, 2008; Song *et al.*, 2008; Martínez-Colunga *et al.*, 2014). De esta manera, se pretende combinar un procesamiento reactivo de funcionalización del PP por injerto de monómeros utilizando iniciadores radicalarios con el mezclado del PP con la o-MMT. Esta técnica, a priori, tendría ciertas ventajas comparativas respecto del mezclado en fundido de PP, compatibilizante y arcilla. Por un lado representa una alternativa interesante dado que podría facilitar la preparación de NCs de PP a nivel industrial y, por otro, se podría esperar que la reacción durante el mezclado ayude a la delaminación y dispersión de la arcilla. Además, dado que el compatibilizante se está generando en el seno del polímero durante el procesamiento, este método podría lograr mejor compatibilidad entre el PP y las moléculas de PP funcionalizado que el mezclado físico directo de los dos polímeros. Sin embargo, existe una limitación, y es que al funcionalizar el PP en presencia de iniciadores radicalarios, se generarían reacciones secundarias de escisión de macromoléculas con la consecuente disminución del peso molecular del polímero. Esto podría afectar negativamente las propiedades finales de los compuestos obtenidos.

De los autores que han explorado esta metodología, Wang y Wilkie, 2003 estudiaron el efecto de la presencia de AM sin un iniciador de la reacción de injerto al mezclar PP con C10A (MMT modificada con una sal de amonio cuaternaria) o una o-MMT con 2MHEA (dimetil-hexadecil-estiril-amonio). Ellos observan en algunos casos colapso de la arcilla y en otros intercalación/exfoliación y distribución de partículas que no parecen uniformes,

además de reducción de la velocidad de generación de calor medida por calorimetría de cono. Zhang y colaboradores (2004) observaron que la impregnación de una o-MMT con AM produce un aumento del espaciado interlaminar aunque también existiría algo de colapso. El resto de los datos presentados sugieren que los compuestos presentarían buena distribución de arcilla desagregada/delaminada con mejor estabilidad térmica que el PP. Passaglia y colaboradores (2008), por su parte, analizan varios copolímeros, entre ellos un copolímero de propileno con 2%p/p de etileno. Ellos observan que el orden de la incorporación de los componentes de la mezcla reactiva (o-MMT, peróxido, y AM o dietil maleato) es importante para determinar el grado de funcionalización logrado en el PP y la estructura final del compuesto. Song y colaboradores (2008) encontraron que se genera intercalación de la arcilla, pero también colapso, al funcionalizar PP con un acrilato durante el mezclado con la o-MMT impregnada con el agente funcionalizante y peróxido de dicumilo. Ellos reportan mejora en las propiedades térmicas, mecánicas y de retardo a la llama, sobre todo al agregar PPgA. Finalmente, Martínez-Colunga y colaboradores (2014) mezclan PP con C20A en presencia de AM en un extrusor con sonicación en la boquilla. De acuerdo a sus resultados los compuestos obtenidos presentan estructura intercalada/exfoliada en los que el espaciado interlaminar de la arcilla aumenta en los compuestos pero es prácticamente independiente de la presencia o no de AM, de su concentración, de la intensidad de la sonicación y de la concentración de arcilla.

Los trabajos antes comentados son los únicos encontrados en la bibliografía que utilizan procedimientos de mezclado reactivo para preparar NCs de PP con arcilla. Globalmente, estos trabajos presentan análisis muy limitados, con poca exploración de la estructura química, y con evaluación de pocas propiedades y factores que las afectan. Existe, por lo tanto, un campo amplio aún por explorar basado en una metodología y tipo de procesamiento muy atractivos desde el punto de vista tecnológico para fabricar NCs basados en PP con arcillas. Además, ahondar en el estudio de NCs de PP y arcilla, permitiría desde el punto de vista científico y académico, avanzar en el conocimiento y comprensión de los fundamentos del comportamiento de estos materiales complejos.

## 1.2 OBJETIVOS

---

En base en lo ya expuesto, el objetivo general de esta tesis es:

*preparar nanocompuestos basados en polipropileno y arcilla por mezclado reactivo en fundido para obtener compuestos con estructuras que presenten buen grado de delaminación y desagregación de partículas de arcilla distribuidas homogéneamente en la masa del polímero,*

siendo los objetivos específicos:

- explorar el efecto de la funcionalización del polímero durante el procesamiento reactivo con intención de generar el compatibilizante in-situ,
- analizar protocolos de incorporación de componentes al medio de reacción, y
- evaluar las propiedades de flujo, térmicas y de barrera de los materiales obtenidos en función de sus características estructurales, concentraciones de componentes y procedimiento de mezclado.

Para alcanzar estos objetivos se seleccionaron: un polipropileno de origen nacional, *PP1102H*; una montmorillonita organofílica comercial, *Nanomer® I.44P*; dos agentes funcionalizantes: el AM y acrilato de n-butilo; y un peróxido orgánico como iniciador, *DBPH*. El mezclado en fundido se realiza en una mezcladora de termoplásticos discontinua. La caracterización de los materiales se realiza combinando técnicas de espectroscopia de infrarrojo (IR), microscopia electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos-X (DRX), calorimetría diferencial de barrido (DSC), termogravimetría (TGA), análisis reológico y medición de permeabilidad al oxígeno.

## 1.3 ORGANIZACIÓN DE LA TESIS

---

El trabajo de tesis realizado ha sido organizado en siete capítulos. Luego de la introducción general y planteo de los objetivos realizada en el primer capítulo, en el Capítulo 2 se describen las características más importantes del PP y la arcilla. Se presenta una descripción del PP y sus propiedades físicas, térmicas, reológicas y de barrera a gases, y se describen los métodos de modificación, con énfasis en la funcionalización por incorporación de grupos polares a su estructura molecular. Respecto de la arcilla, se

presentan los tipos, su clasificación y propiedades físicas, y se describe el método de modificación para generar una arcilla organofílica por intercambio de iones superficiales por iones alquílicos.

En el Capítulo 3 se presenta la revisión bibliográfica y se analizan los trabajos más importantes sobre nanocompuestos de PP y arcilla, prestando especial atención a aquellos obtenidos por procesamiento en fundido. Se analizan en particular los efectos que el peso molecular del PP, la concentración y el tipo de arcilla, la concentración y el tipo de compatibilizante, y el tipo y las condiciones de procesamiento, tienen sobre la estructura de fases de los compuestos y sus propiedades. También se describen los principales resultados encontrados en la bibliografía asociados a cada técnica de caracterización.

Posteriormente, en el Capítulo 4, se describen los materiales empleados en el desarrollo de este trabajo de tesis y las técnicas experimentales utilizadas para caracterizar los materiales. En este Capítulo también se describen el método de preparación utilizado, las condiciones de procesamiento y los distintos procedimientos seguidos para la obtención de compuestos y de polipropilenos modificados.

A continuación, en el Capítulo 5 se presentan los compuestos preparados por funcionalización in-situ con anhídrido maleico. Equivalentemente, en el Capítulo 6 se presentan los resultados correspondientes a los compuestos preparados por funcionalización in-situ con acrilato de n-butilo. En ambos capítulos se analizan los resultados de las diferentes técnicas de caracterización en función del procedimiento y las concentraciones de los componentes.

Finalmente, en el Capítulo 7 se realiza una comparación entre los principales resultados que se desprenden del análisis de la estructura y propiedades de los compuestos obtenidos con los dos agentes funcionalizantes, y se presentan posibles líneas de trabajo futuro.

## **Referencias**

- Akil, H. M., Rasyid, M. F. A., & Sharif, J. (2012). Effect of compatibilizer on properties of polypropylene layered silicate nanocomposite. *Procedia Chemistry*, 4, 65 – 72.
- Ceresana Market Intelligence Consulting. (2014). Market study: Polypropylene. Extraído de <http://www.ceresana.com/en/market-studies/plastics/polypropylene/>
- Cole, K. C., Perrin-Sarazin, F., & Dorval-Douville, G. (2005). Infrared spectroscopic characterization of polymer and clay platelet orientation in blown films based on polypropylene-clay nanocomposite. *Macromolecular Symposia*, 230(1), 1–10.
- Dal Castel, C., Bianchi, O., Oviedo, M. A. S., Liberman, S. A., Mauler, R. S., & Oliveira, R.V.B. (2009). The influence of interfacial agents on the morphology and viscoelasticity of PP/MMT nanocomposites. *Materials Science and Engineering C*, 29, 602–606
- Dal Castel, C., Pelegrini, T., Barbosa, R. V., Liberman, S. A., Mauler, R. S. (2010). Properties of silane

- grafted polypropylene/montmorillonite nanocomposites. *Composites: Part A*, *41*, 185–191
- Dasan, K. P. (2015). Nanoclay/polymer composites: Recent developments and future prospects. 561-579. En: Thakur, V. K., & Thakur M. K. (eds.). *Eco-friendly polymer nanocomposites, Processing and Properties. Advanced Structured Materials*. Springer India.
- 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.
- Dominkovics, Z., Hári, J., Fekete, E., & Pukánszky, B. (2011). Thermo-oxidative stability of polypropylene/layered silicate nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, *96*(4), 581–587.
- Dong, Y., & Bhattacharyya, D. (2010). Dual role of maleated polypropylene in processing and material characterisation of polypropylene/clay nanocomposites. *Materials Science and Engineering A*, *527*, 1617–1622.
- Galgali, G., Ramesh, C., & Lele, A. (2001). A rheological study on the kinetics of hybrid formation in polypropylene nanocomposites. *Macromolecules*, *34*, 852-858.
- Gianelli, W., Ferrara, G., Camino, G., Pellegatti, G., Rosenthal, J., & Trombini, R. C. (2005). Effect of matrix features on polypropylene layered silicate nanocomposites. *Polymer*, *46*, 7037-7046.
- Guapacha, J., Failla, M. D., Vallés, E. M., & Quinzani, L. M. (2014). Molecular, rheological, and thermal study of long-chain branched polypropylene obtained by esterification of anhydride grafted polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*, *131*(12), 40357.
- Karian, H. G. (2003). *Handbook of polypropylene and polypropylene composites*, Ed. 2. Marcel Dekker Inc.
- Kato, M., Matsushita, M., & Fukumori, K. (2004). Development of a new production method for a polypropylene-clay nanocomposite. *Polymer Engineering and Science*, *44*(7), 1205–1211.
- Kawasumi, M., Hasegawa, N., Kato, M., Usuki, A., & Okada, A. (1997). Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids. *Macromolecules*, *30*, 6333–6338.
- Kim, K., Kim, H., & Lee, J. (2001). Effect of interlayer structure, matrix viscosity and composition of a functionalized polymer on the phase structure of polypropylene-montmorillonite nanocomposites. *Polymer Engineering & Science*, *41*, 1963-1969.
- Kim, D. H., Fasulo, P. D., Rodgers, W. R., & Paul, D. R. (2007). Structure and properties of polypropylene-based nanocomposites: Effect of PP-g-MA to organoclay ratio. *Polymer*, *48*(18), 5308–5323.
- Kotek, J., Kelnar, I., Studenovský, M., & Baldrian, J. (2005). Chlorosulfonated polypropylene: Preparation and its application as a coupling agent in polypropylene-clay nanocomposites. *Polymer*, *46*(13), 4876–4881.
- Lai, S. M., Chen, W. C., & Zhu, X. S. (2009). Melt mixed compatibilized polypropylene/clay nanocomposites: Part 1 – The effect of compatibilizers on optical transmittance and mechanical properties. *Composites: Part A*, *40*, 754–765.
- Langston, J., Dong, J. Y., & Chung, T. C. (2005). One-pot process of preparing long chain branched polypropylene using c2-symmetric metallocene complex and a “T” reagent. *Macromolecules*, *38*, 5849–5853.
- Lertwimolnun, W., & Vergnes, B. (2005). Influence of compatibilizer and processing conditions on the dispersion of nanoclay in a polypropylene matrix. *Polymer*, *46*, 3462-3471.
- Li, J., Ton-That, M. T., & Tsai, S.J. (2006). PP-based nanocomposites with various intercalant types and intercalant coverages. *Polymer Engineering and Science*, *46*, 1060-1068.
- Mabrouk, K. E., Parent, J. S., Chaudhary, B. I., & Cong, R. (2009). Chemical modification of PP architecture: Strategies for introducing long-chain branching. *Polymer*, *50*(23), 5390–5397.
- Marchant, D., & Jayaraman, K. (2002). Strategies for optimizing polypropylene-clay nanocomposite structure. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *41*, 6402-6408.
- Martínez-Colunga, J. G., Sánchez-Valdés, S., Ramos-deValle, L. F., Muñoz-Jiménez, L., Ramírez-Vargas, E., Ibarra-Alonso, M. C., Lozano-Ramirez, T., Lafleur, P. G. (2014). Simultaneous polypropylene functionalization and nanoclay dispersion in PP/Clay nanocomposites using ultrasound. *Journal of Applied Polymer Science*, *131*, 40631.
- Moad, G. (1999). The synthesis of polyolefin graft copolymers by reactive extrusion. *Progress in Polymer Science*, *24*, 81–142.
- Moghaddam, L., Rintou, L., Halley, P. J., George, G. A., & Fredericks P. M. (2012). In-situ monitoring by fibre-optic NIR spectroscopy and rheometry of maleic anhydride grafting to polypropylene in a

- laboratory scale reactive extruder. *Polymer Testing*, 31, 155–163.
- Moore, E. P. (1996). Polypropylene handbook. Polymerization, characterization, properties, processing, applications. Hanser Gardner Publications.
- Pannirselvam, M., Genovese, A., Jollands, M. C., Bhattacharya, S. N., & Shanks, R.A. (2008). Oxygen barrier property of polypropylene-polyether treated clay nanocomposite. *eXPRESS Polymer Letters*, 2(6), 429–439.
- Pascual, J., Fages, E., Fenollar, O., García, D., & Balart, R. (2009). Influence of the compatibilizer/nanoclayratio on final properties of polypropylene matrix modified with montmorillonite-based organoclay. *Polymer Bulletin*, 62, 367–380.
- Passaglia, E., Bertoldo, M., Coiai, S., Augier, S., Savi, S., & Ciardelli, F. (2008) Nanostructured polyolefins/clay composites: role of the molecular interaction at the interface. *Polymers for Advanced Technologies*, 19, 560–568.
- Perrin-Sarazin, F., Dorval-Douville, G., & Cole, K. C. (2005a). Fabrication and properties of blown films based on polypropylene-clay nanocomposites. *Polymeric Materials: Science and Engineering*, 92, 75–76.
- Perrin-Sarazin, F., Ton-That, M., Bureau, M., & Denault, J. (2005b). Micro- and nano-structure in polypropylene/clay nanocomposites. *Polymer*, 46, 11624–11634.
- PlasticsEurope. (2015). Plastics – the facts 2014/2015. Extraído de: [http://www.plasticseurope.org/documents/document/20150227150049-final\\_plastics\\_the\\_facts\\_2014\\_2015\\_260215.pdf](http://www.plasticseurope.org/documents/document/20150227150049-final_plastics_the_facts_2014_2015_260215.pdf)
- Reichert, P., Nitz, H., Klinke, S., Brandsch, R., Thomann, R., & Mülhaupt, R. (2000). Poly(propylene)/organoclay nanocomposite formation: Influence of compatibilizer functionality and organoclay modification. *Macromolecular Materials and Engineering*, 275, 8–17.
- Roes, A. L., Marsili, E., Nieuwlaar, E., & Patel, M. K. (2007). Environmental and cost assessment of a polypropylene nanocomposite. *Journal of Polymers and the Environment*, 15(3), 212–226.
- Rohlmann, C. O., Failla, M. D., & Quinzani, L. M. (2006). Linear viscoelasticity and structure of polypropylene–montmorillonite nanocomposites. *Polymer*, 47(22), 7795–7804.
- Rohlmann, C. O., Horst, M. F., Quinzani, L. M., & Failla, M. D. (2008). Comparative analysis of nanocomposites based on polypropylene and different montmorillonites. *European Polymer Journal*, 44(9), 2749–2760.
- Santos, K. S., Liberman, S. A., Oviedo, M. A. S., & Mauler, R.S. (2009). Optimization of the mechanical properties of polypropylene-based nanocomposite via the addition of a combination of organoclays. *Composites: Part A*, 40, 1199–1209
- Slavons, M., Franquinet, P., Carlier, V., Verfaillie, G., Fallais, I., Legras, R., & Laurent, M. (2000). Quantification of the maleic anhydride grafted onto polypropylene by chemical and viscosimetric titrations, and FTIR spectroscopy. *Polymer*, 41, 1989–1999.
- Slavons, M., Laurent, M., Devaux, J., & Carlier, V. (2005). Maleic anhydride-grafted polypropylene : FTIR study of a model polymer grafted by ene-reaction. *Polymer*, 46, 8062–8067.
- Silvano, J. D. R., Rodrigues, S. A., Marini, J., Bretas, R. E. S., Canevarolo, S. V., Carvalho, B. D. M., & Pinheiro, L. A. (2013). Effect of reprocessing and clay concentration on the degradation of polypropylene/montmorillonite nanocomposites during twin screw extrusion. *Polymer Degradation and Stability*, 98(3), 801–808.
- Sinha Ray, S. (2013). Clay-containing polymer nanocomposites. Great Britain: Elsevier B.V.
- Solomon, M. J., Almusallam, A. S., Seefeldt, K. F., Somwangthanaroj, A., & Varadan, P. (2001). Rheology of polypropylene/clay hybrid materials. *Macromolecules*, 34, 1864–1872.
- Song, P., Tong, L., & Fang, Z. (2008). Polypropylene/clay nanocomposites prepared by in situ grafting-melt intercalation with a novel cointercalating monomer. *Journal of Applied Polymer Science*, 110, 616–623.
- Treece, M. A., & Oberhauser, J. P. (2007). Soft glassy dynamics in polypropylene-clay nanocomposites. *Macromolecules*, 40, 571–582.
- Ton-That, M. T., Perrin-Sarazin, F, Cole, K. C., Bureau, M. N., & Denault, J. (2004). Polyolefin nanocomposites: Formulation and development. *Polymer Engineering & Science*, 44, 1212–1219.
- Usuki, A., Kojima, Y., Kawasumi, M., Okada, A., Fukushima, Y., Kurauchi, T., & Kamigaito, O. (1993). Synthesis of Nylon 6-clay hybrid. *Journal of Materials Research*, 8(5), 1179–1184.

- Usuki, A., Kato, M., Okada, A., & Kurauchi, T. (1997). Synthesis of polypropylene-clay hybrid. *Journal of Applied Polymer Science*, 63, 137–139.
- Vermant, J., Ceccia, S., Dolgovskij, M. K., Maffettone, P. L., & Macosko, C. W. (2007). Quantifying dispersion of layered nanocomposites via melt rheology. *Journal of Rheology*, 51, 429–450.
- Wang, D., & Wilkie, C. A. (2003). In-situ reactive blending to prepare polystyrene–clay and polypropylene–clay nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 80, 171–182.
- Xu, W., Liang, G., Zhai, H., Tang, S., Hang, G., & Pan, W. P. (2003). Preparation and crystallization behaviour of PP/PP-g-MAH/Org-MMT nanocomposite. *European Polymer Journal*, 39(7), 1467–1474.
- Zhang, Y. Q., Lee, J. H., Rhee, J. M., & Rhee, K. Y. (2004). Polypropylene–clay nanocomposites prepared by in situ grafting-intercalating in melt. *Composites Science and Technology*, 64(9), 1383–1389.
- Zhu, S., Chen, J., Zuo, Y., Li, H., & Cao, Y. (2011). Montmorillonite/polypropylene nanocomposites: Mechanical properties, crystallization and rheological behaviors. *Applied Clay Science*, 52(1-2), 171–178.

## **CAPÍTULO 2**

### **POLIPROPILENO Y ARCILLA: ASPECTOS GENERALES**

En este capítulo se describe el estado del arte de los principales materiales que componen los nanocompuestos (NC) que se trabajan en esta tesis: el polipropileno (PP) y la montmorillonita (MMT). Se resumen los aspectos generales de estos materiales, algunas características estructurales y sus propiedades. Se hace especial énfasis en las modificaciones que se pueden realizar tanto al PP como a la arcilla para aumentar su rango de aplicaciones.

## 2.1 POLIPROPILENO

---

El PP fue sintetizado por primera vez por Giulio Natta en 1954 (Moore, 1996) usando catalizadores estereoespecíficos, lo que da por resultado un material isotáctico altamente cristalino formado por macromoléculas lineales. Desde un punto de vista comercial, la producción del PP fue realizada inicialmente por Montecatini y expandida posteriormente por ICI Fibras. Desde ese momento el PP isotáctico se convirtió en una de las poliolefinas más ampliamente utilizadas a nivel mundial, llegando a tener una demanda de 55.1 Mton en 2013. Un estudio reciente calcula que el mercado de PP seguirá aumentando a razón de 5.8% por año hasta al menos 2021 (Ceresana, 2014).

La rápida expansión del mercado de PP y su continuo aumento radica en el bajo costo de producción y la combinación de buenas propiedades físicas, mecánicas y térmicas, tales como alto punto de fusión, baja densidad, adecuada resistencia química, alta rigidez, alta resistencia a la fatiga, buena capacidad para reciclaje y como aislante eléctrico, etc. Sin embargo, el PP presenta un punto débil, que es su relativamente alta temperatura de transición vítrea (aproximadamente  $-30$  a  $0^{\circ}\text{C}$ ), lo que da lugar a baja tenacidad a temperaturas normales de uso, y pobre resistencia al desgaste (Moore, 1996; Gahleitner, 2001; Karian, 2003).

### 2.1.1 Propiedades

El PP es un polímero semicristalino polimórfico, que puede cristalizar en distintas estructuras: las formas  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  y meso, dependiendo de las condiciones de procesamiento, aditivos, peso molecular e isotacticidad. El ámbito cristalino es lamelar con organización esferulítica. El tipo de estructuras cristalinas presentes en un material y el grado de cristalinidad se pueden determinar por difracción de rayos-X (DRX) y calorimetría diferencial de barrido (DSC).

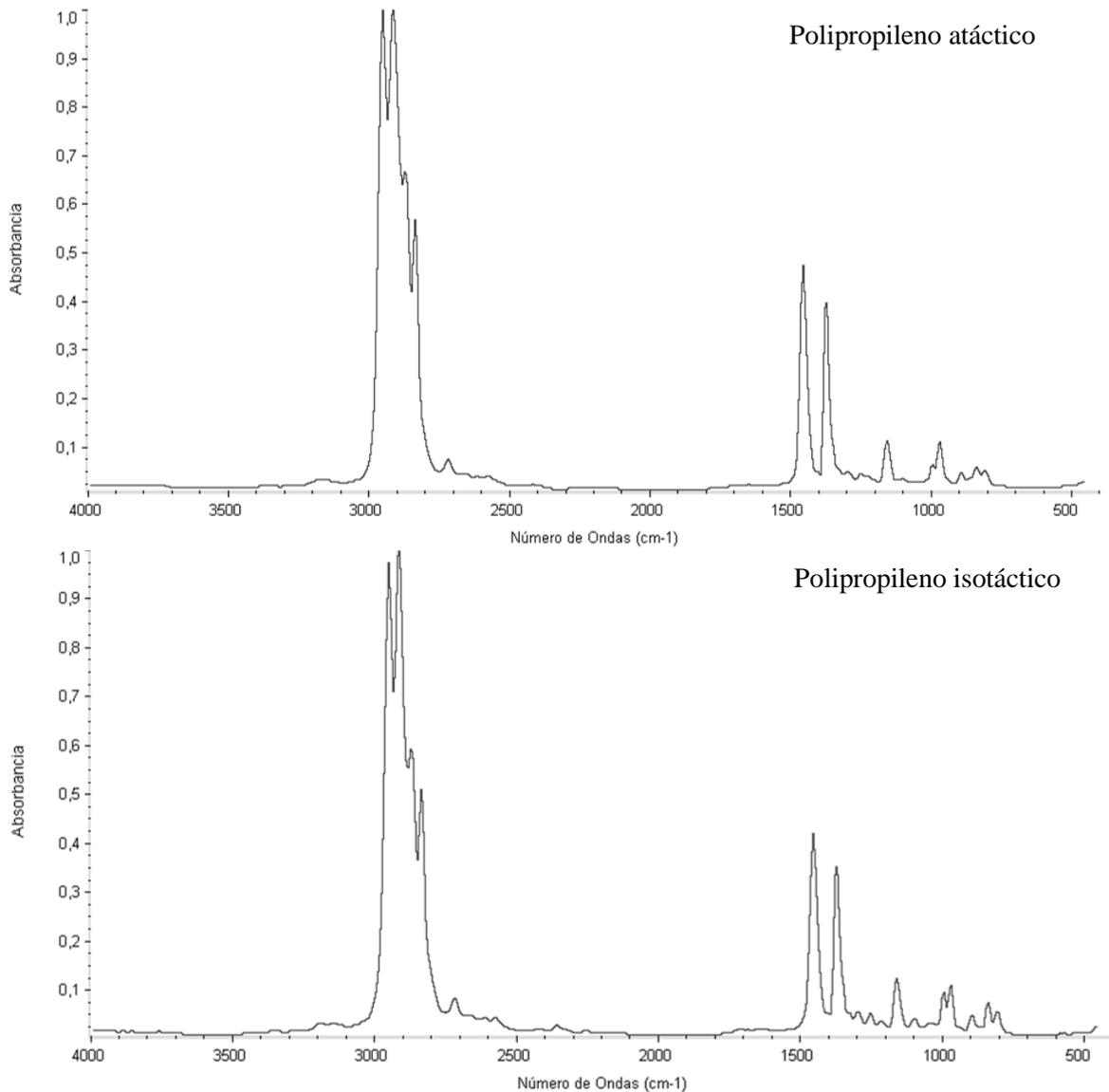
Debido a que la estructura del PP es completamente alifática, este material se quema rápidamente con llama libre de humo y sin dejar residuos de carbón. La pirólisis está dominada por las escisiones de cadena. Tiene una alta temperatura de auto ignición (570°C) y una velocidad de descomposición rápida y, por lo tanto, alta flamabilidad.

La Tabla 2.1 resume algunas propiedades del PP y sus valores, o rangos de valores (Moore, 1996).

**Tabla 2.1** Valores típicos de algunas propiedades de PP (Moore, 1996)

Propiedad	Rango de valores
Densidad	0.855 (amorfo) a 0.946 (cristalino) g/cm <sup>3</sup>
Cristalinidad	70 - 80% (isotáctico)
Módulo elástico	1300 - 2400 MPa
Resistencia a la tracción	40 - 60 MPa
Elongación	400 - 800 %
Resistencia al Impacto	25 - 150 J/m (para MFI entre 35 y 0.3 g/10 min)
Temperatura de deflexión	90 - 124 °C
Dureza Rockwell	95 - 104 R
Velocidad a la transmisión de oxígeno	2.4 cm <sup>3</sup> mil / pulg <sup>2</sup> día atm
Absorción de humedad	0.03 %

Siguiendo con las características del PP, la Figura 2.1 muestra los espectros de infrarrojo (IR) típicos de un PP atáctico y uno isotáctico. La mayoría de los picos presentes en los dos espectros pertenecen a la conformación helicoidal del PP presente en la fase cristalina. En la región entre 1350 y 750 cm<sup>-1</sup>, se presentan las mayores diferencias de intensidad entre los dos espectros. Los picos ubicados en 1305, 1255, 1168, 998, 972 y 841cm<sup>-1</sup> y aquellos ubicados en 1219, 1102, 899 y 809 cm<sup>-1</sup>, presentan mayor intensidad en el PP isotáctico, debido a la mayor cristalinidad. El primer grupo corresponde a la orientación a lo largo de las cadenas de polímero y el segundo a la orientación perpendicular. Por su parte, la fase amorfa contribuye con el hombro cerca de 1160 cm<sup>-1</sup> y el pico a 975 cm<sup>-1</sup> (Cole *et al.*, 2005). Adicionalmente se observa que el pico presente a 2720 cm<sup>-1</sup> también tiene mayor intensidad en el PP isotáctico, este pico corresponde a la presencia de los grupos C-H, y es típicamente usada como referencia, por ejemplo para normalizar los espectros (Silverstein y Webster, 1997).

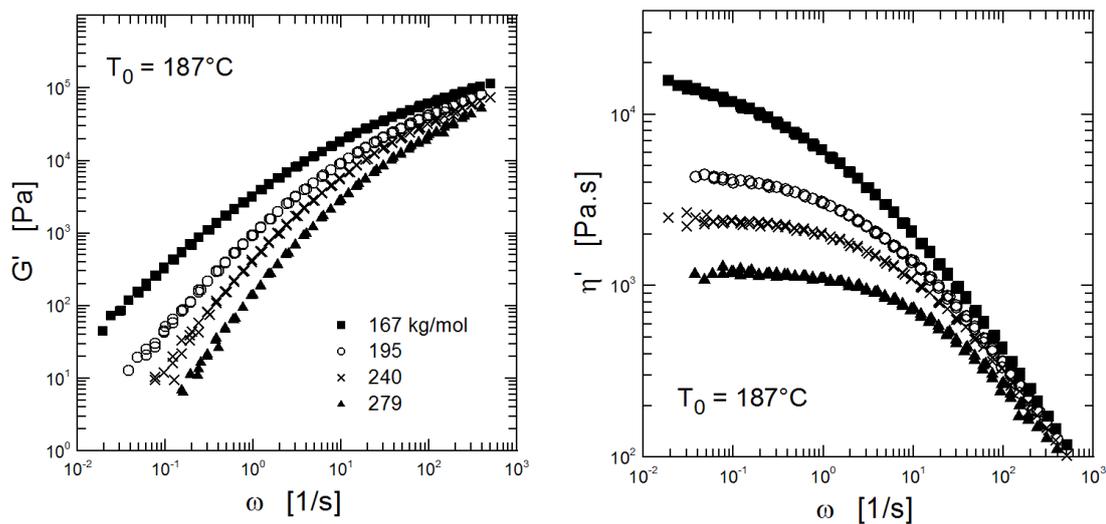


**Figura 2.1** Espectros de IR de PP atáctico e isotáctico (Hummel, 2001)

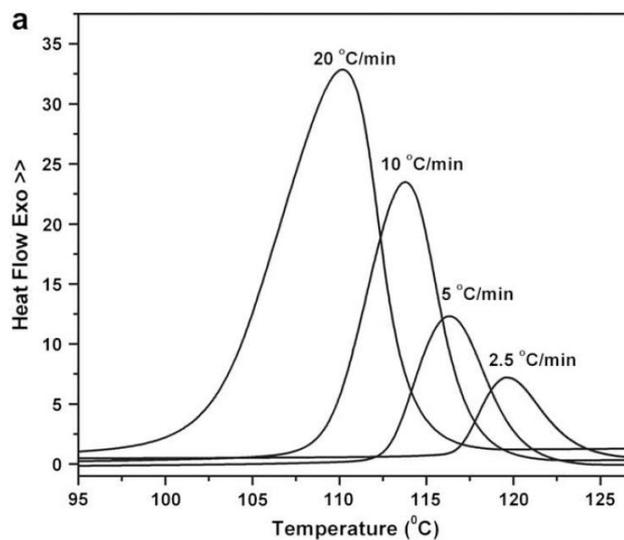
Otras propiedades de interés, son las propiedades de flujo, especialmente las viscoelásticas lineales, que resultan sensibles a la estructura molecular del polímero. La Figura 2.2 muestra, a modo de ejemplo, datos de módulo elástico ( $G'$ ) y viscosidad dinámica ( $\eta'$ ) de cuatro PP de distinto peso molecular y similar polidispersión (3 a 4) (datos propios). Como se puede ver, las propiedades dinámicas lineales de esta poliolefina son muy sensibles al peso molecular, y dentro de las velocidades de deformación típicas de procesamiento ( $\dot{\gamma} > 100 \text{ s}^{-1}$ ), el comportamiento será tipo *shear-thinning*.

Otras propiedades importantes que cabe mencionar son las propiedades térmicas. El PP isotáctico presenta una temperatura de fusión ( $T_f$ ) típicamente en el rango 160-170°C (Zhang y Horrocks, 2003; Zhang *et al.*, 2004; Liu y Liang, 2011; Zhu *et al.*, 2011) y una temperatura de cristalización ( $T_c$ ) entre 110 y 120°C (Liu y Wu, 2001; Lonkar *et al.*, 2009;

Zhu *et al.*, 2011), valores que dependen de la estructura cristalina y de la velocidad de procesamiento. La Figura 2.3 muestra, a modo de ejemplo, las exotermas de cristalización de un PP isotáctico obtenidas por Lonkar y colaboradores (2009) a distintas velocidades de enfriamiento usando DSC. Se observa el comportamiento típico en que  $T_c$  disminuye con el aumento de la velocidad de enfriamiento.



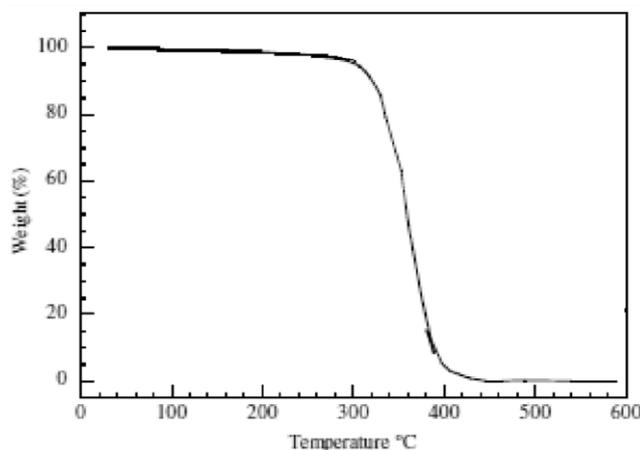
**Figura 2.2** Módulo elástico y viscosidad dinámica en función de la frecuencia de PP de distintos pesos moleculares



**Figura 2.3** Termogramas de cristalización no isotérmica de un PP obtenidos usando diferentes velocidades de enfriamiento (Lonkar *et al.*, 2009)

El análisis del PP mediante termogravimetría (TGA) muestra que la degradación térmica en nitrógeno (atmósfera no oxidativa) comienza cerca de los 300°C y finaliza alrededor de los 500°C. Por otro lado, la degradación en presencia de oxígeno muestra una

máxima evaporación de volátiles cerca de los 420°C como se puede ver en la Figura 2.4 (Zhang *et al.*, 2004).



**Figura 2.4** Termograma de PP obtenido en aire mediante TGA (Zhang *et al.*, 2004)

### 2.1.2 Modificación de Polipropileno

Las buenas características del PP hacen que resulte atractivo intentar introducirle modificaciones que mejoren o cambien algunas de sus propiedades de manera de ampliar el rango de aplicaciones. Para ello se utilizan métodos de modificación química o física. Entre ellos se encuentran: ramificación, copolimerización, funcionalización, mezclado con otros polímeros y con cargas.

La ramificación pretende mejorar las propiedades elongacionales del polímero, lo que resulta clave en procesos de transformación tales como espumado y soplado. El PP convencional está formado por moléculas altamente lineales, estereoregulares y de relativa baja distribución de pesos moleculares. Estas características le otorgan poca resistencia a la elongación en estado fundido. La adición de ramas largas alteran esta condición otorgándole al PP mayor resistencia a la deformación elongacional en estado fundido, así como mayor resistencia al impacto (Langston *et al.*, 2005; Fina *et al.*, 2009; Li *et al.*, 2009; Mabrouk *et al.*, 2009; Su y Huang, 2009; Guapacha *et al.*, 2014).

La copolimerización es otro método químico que, al introducir otros monómeros en la estructura del PP, pretende cambiar algunas de sus características. Por ejemplo, el PP copolimerizado con etileno (aproximadamente hasta un 8%) da lugar a un material de menor rigidez, menor temperatura de fusión y mayor resistencia al impacto (Moore, 1996).

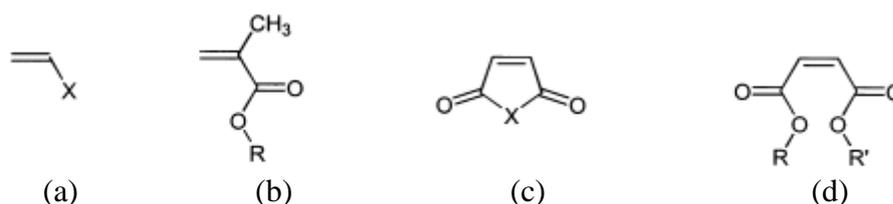
La funcionalización permite la adición de grupos químicos, por ejemplo, grupos polares, que afectan la compatibilidad del PP con otros materiales y cambian propiedades, tales como, la adhesión a distintos sustratos. El proceso de funcionalización más estudiado

es el que utiliza anhídrido maleico (AM) para generar un PP con grupos anhídrido (PPgA) como se comentará a continuación de esta Sección (Jois y Harrison, 1996; Bettini y Agnelli, 1999; Moad, 1999; Sclavons *et al.*, 2000, 2005; Shi *et al.*, 2001; Machado *et al.*, 2001).

La modificación física por mezclado del PP con otros polímeros y/o cargas es otra manera de cambiar sus propiedades originales (Moore, 1996; Paul y Bucknall, 2000). Por ejemplo, el mezclado con concentraciones de polietileno de hasta 30% produce una disminución de la rigidez y un aumento de la tenacidad y la resistencia al impacto. Por otro lado, el agregado de una carga inerte, tal como talco, fibra de vidrio, etc., puede aumentar la rigidez, la estabilidad térmica y dimensional, aunque generalmente a costa de la resistencia al impacto.

### **Funcionalización de Polipropileno**

Son varios los monómeros y macromonómeros que se pueden injertar al PP para incorporar grupo funcionales polares. Por ejemplo: acrilatos, vinil-silanos, anhídridos, ésteres, etc. En particular en esta tesis son de interés el AM y el acrilato de butilo (BA). La Figura 2.5 muestra los monómeros genéricos más frecuentemente utilizados.



**Figura 2.5** Monómeros que pueden ser injertados en PP: (a) vinil sustituidos (X representa un grupo éster, silano, estireno, etc.); (b) ésteres de metacrilato; (c) anhídrido maleico (X=O) o maleimida (X=NR); (d) maleatos (R representa un radical) (Moad, 1999)

La funcionalización de PP por mezclado reactivo en fundido con AM es uno de los métodos más utilizados para agregar polaridad al polímero. La reacción se lleva a cabo en presencia de un iniciador radicalario, generalmente un peróxido orgánico, el cual ataca las macromoléculas generando macroradicales. De acuerdo a la literatura (Tzoganakis *et al.*, 1989; Heinen *et al.*, 1996; Mierau *et al.*, 1997, Karian, 2003), la incorporación de los grupos anhídrido pueden ocurrir por dos mecanismos: a) el AM reacciona con los macroradicales distribuyéndose aleatoriamente a lo largo de la cadena como unidades aisladas de anhídrido succínico, y b) los macroradicales de PP sufren reacciones de escisión generando especímenes con radicales en los extremos que, pueden reaccionar con

el AM injertando unidades de anhídrido succínico en los extremos. Además, algunos autores sugieren que oligómeros de AM se podrían incorporar a la cadena formando ramificaciones cortas de poli(anhídrido maleico) (Sclavons *et al.*, 2005). Algunos autores también proponen la formación simultánea de poli(anhídrido maleico) durante el mezclado reactivo por oligomerización de AM mediante transferencia de radicales (De Roover *et al.*, 1995).

## 2.2 ARCILLA

---

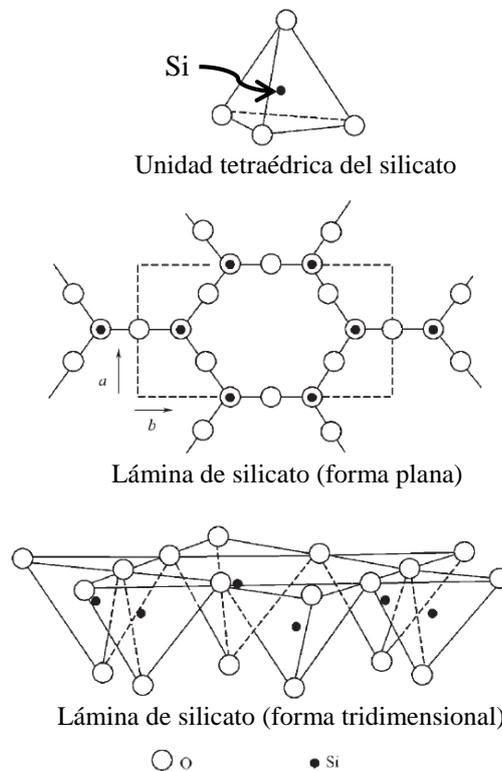
Las arcillas se originaron de la alteración hidrotérmica de la ceniza volcánica alcalina y las rocas del período Cretáceo, que formaron grandes depósitos en mares y lagos alcalinos. Existen diferentes opiniones acerca de la transformación de estas cenizas en las arcillas que conocemos hoy en día. Una teoría sugiere que con el agua marina sucedieron reacciones con iones  $Mg^{+2}$  y  $Na^{+}$ , lo cual sumado a diferentes procesos geológicos durante años se logró dicha transformación (Utracki, 2004).

Las arcillas están compuestas de cristales extremadamente delgados, usualmente en forma de placas, con diámetros de hasta 2  $\mu m$  y espesores de menos de 10 nm. Esta relación de aspecto y gran área superficial, hace que sean materiales muy absorbentes y con alta actividad química superficial. La mayoría están dentro del grupo de los filosilicatos y tienen una carga eléctrica negativa debido a la sustitución interna de cationes de baja valencia. A continuación se describe más detalladamente la estructura general de las arcillas y se describen los aspectos generales de la arcilla que se usa en esta tesis, la montmorillonita, y de su versión orgánicamente modificada

### 2.2.1 Estructura

La unidad básica de las arcillas es el anión silicato  $SiO_4$ , el cual es un grupo tetraédrico con una carga total de -4, que resulta de la carga del ion central de silicio (+4) y de la carga de cada uno de los cuatro oxígenos (-2) (ver imagen (a) de la Figura 2.6). Esta condición le deja a cada oxígeno la opción de enlazarse a otro ion de silicio y por lo tanto, unirse a otro tetraedro  $SiO_4$ , y así sucesivamente. De esta manera los silicatos pueden formar unidades simples (nesosilicatos), unidades dobles (sorosilicatos), cadenas (inosilicatos), láminas (filosilicatos), anillos (ciclosilicatos) y estructuras tipo marcos (tectosilicatos) (Ke y Stroeve, 2005; Sinha Ray, 2013). De esta cantidad de configuraciones los silicatos

laminados son la base de las arcillas. La Figura 2.6, esquemas (b) y (c), representan la estructura base de los silicatos laminados. En ella se puede apreciar los tetraedros de  $\text{SiO}_4$  que la conforman. El cristal formado por esta estructura es plano y su simetría es controlada por los anillos, siendo afectada por la presencia de otros iones y las otras capas.



**Figura 2.6** Esquema de la estructura tetrahédrica del silicato y de una lámina (Ke y Stroevé, 2005)

Los silicatos laminados comúnmente usados en la preparación de NCs poliméricos pertenecen a la familia de los filosilicatos 2:1 (Alexandre y Dubois, 2000; Utracki, 2004; Sinha Ray, 2013). Entre ellos se encuentran el grupo de las esmectitas (como la vermiculita, saponita, hectorita, montmorillonita, talco y sauconita), y el grupo de la illita o mica. La gran mayoría de los depósitos comerciales de esmectita en el mundo son de montmorillonita. Las esmectitas están representadas por la fórmula  $(\text{Ca}, \text{Na}, \text{H}) (\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Zn})_2 (\text{Si}, \text{Al})_4 \text{O}_{10} (\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , donde  $x$  representa una cantidad variable de agua. La estructura cristalina de estos filosilicatos está formada por una capa bidimensional central octaédrica de alúmina o magnesia unida a dos capas externas de silicato como se muestra en la Figura 2.7. El conjunto conforma una lámina cuyo espesor es de aproximadamente 1 nm, con dimensiones laterales que varían entre 30 nm hasta varios micrones (más generalmente alrededor de 200 nm). Estas láminas se organizan a su vez en apilamientos con un espaciado entre ellas de aproximadamente 1 nm, llamado espaciado interlamina

(ver Figura 2.8). La sustitución isomórfica de, por ejemplo,  $Al^{+3}$  por  $Mg^{+2}$  o  $Fe^{+2}$ , y de  $Mg^{+2}$  por  $Li^{+1}$ , da lugar a láminas con cargas negativas. Esta carga negativa superficial se conoce como "capacidad de intercambio catiónico" (CEC), y generalmente se expresa en meq/100 g de arcilla. Esta carga no es localmente constante, sino que varía entre lámina y lámina y debe considerarse como un valor promedio en todo el cristal. La carga negativa es balanceada por cationes alcalinos y alcalinotérreos (generalmente  $Na^{+}$  y  $Ca^{+2}$ ) que se ubican en los espacios interlaminares y la superficie externa, junto con moléculas de agua que se adsorben. Estos cationes son fácilmente intercambiables.

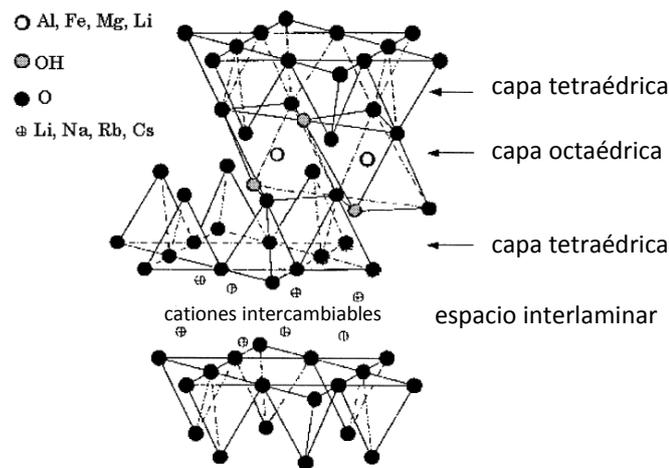


Figura 2.7 Estructura laminar de los filosilicatos 2:1 (Alexandre y Dubois, 2000)

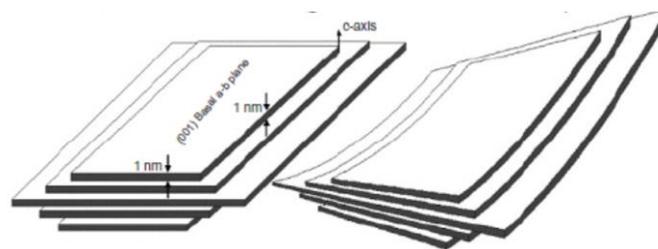


Figura 2.8 Representación esquemática de un apilamiento de láminas mostrando el eje-c cristalográfico y el plano basal a-b (001)

### 2.2.2 Montmorillonita

Dentro de las esmectitas, la montmorillonita (MMT) es una de las arcillas más usadas para generar NCs debido a su abundancia, bajo costo, gran área superficial y CEC. La MMT fue identificada por Knight en 1847 y debe su nombre a que fue inicialmente encontrada cerca de Montmorillon, Francia (Sinha Ray, 2013). Su estructura quedó ilustrada en las Figuras 2.7 y 2.8, y sus características más importantes (Utracki, 2004; Chen y Evans, 2006; Sinha Ray, 2013) se listan en la Tabla 2.2.

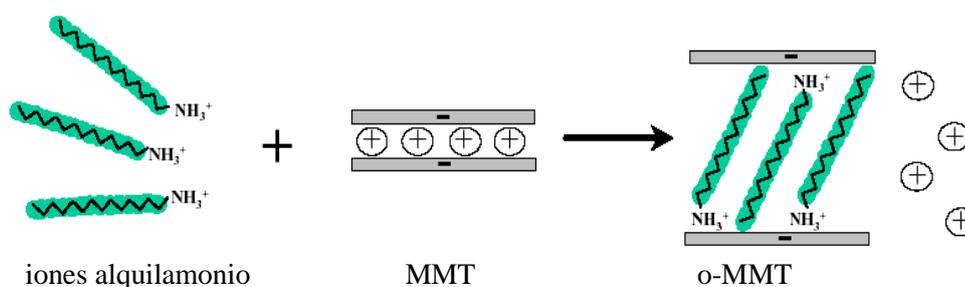
**Tabla 2.2** Características más importantes de la MMT

Material	Característica	Valor
MMT	CEC ideal	0.915 meq/g (un ion por cada 1.36 nm <sup>2</sup> )
	CEC real	0.8 a 1.2 meq/g
	Área superficial específica teórica	834 m <sup>2</sup> /g
	Área superficial específica real	750 - 800 m <sup>2</sup> /g
	Módulo elástico de cada lámina	178 - 220 GPa
	Densidad del triple sándwich	4.03 g/ml
	Espaciado interlaminar	~0.79 nm
MMT hidratada	Espaciado interlaminar	1.2 a 1.4 nm
	Densidad promedio	2.385 g/ml
MMT seca a 150°C	Espaciado interlaminar	0.94 nm
	Densidad promedio	3.138 g/ml

Como se comentara anteriormente, la MMT posee una alta concentración de cationes superficiales que son fácilmente intercambiables. Por ejemplo, se suele realizar el intercambio con voluminosos iones alquilamonio que no sólo aumentan el espaciado interlaminar sino que, además, cambian la organofilicidad de la arcilla. Esta es una propiedad importante al momento de la preparación de NCs poliméricos.

### 2.2.3 Montmorillonita Organofílica

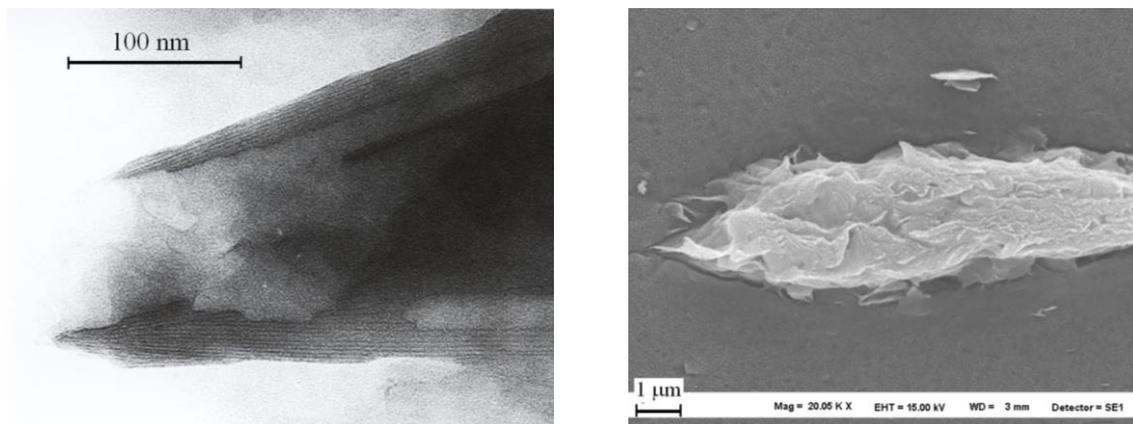
La MMT organofílica (o-MMT) es aquella en la que se ha realizado un proceso de sustitución de los cationes interlaminares presentes en la arcilla natural (generalmente Na<sup>+</sup> o Ca<sup>2+</sup>) por cationes que contienen cadenas carbonadas. Típicamente se usan sales de alquilamonio o alquilfosfonio, ya sean primarios, secundarios, terciarios o cuaternarios, que comprenden al menos una cadena alquílica de 14 o más carbonos. Como se comentara, estos surfactantes expanden el espacio entre las láminas y cambian el grado de hidrofiliicidad de la MMT (ver ilustración en Figura 2.9).



**Figura 2.9** Esquema representando el intercambio de iones interlaminares para generar una arcilla organofílica

Algo que corresponde mencionar, sobre todo porque esquemas como el de la Figura 2.9 suelen resultar engañosos, es que las moléculas de surfactante, e incluso la mayoría de las macromoléculas poliméricas son más pequeñas que las láminas de arcilla. Por ejemplo, una molécula de octadecilamonio ( $\text{NH}_3\text{C}_{18}$ ) con la cadena alquílica extendida mediría unos 2 nm de largo, y una de polietileno de 50,000 g/mol mediría unos 450 nm si pudiera estirarse perfectamente pero ocupa tan sólo una zona de unos 20-30 nm de diámetro en su configuración de ovillo al azar. Es de esperar, entonces, que en la mayoría de los casos, el tamaño de las moléculas sea mucho menor que la extensión de una lámina de arcilla (~200 nm promedio).

A modo de ejemplo, la Figura 2.10 muestra imágenes obtenidas usando microscopios electrónicos de transmisión (TEM) y barrido (SEM) de partículas de una o-MMT comercial, la Nanomer I.44P de *Nanocor*, incluidas en matrices poliméricas. Se observa por un lado la estructura en capas de la arcilla (izquierda), la cual ha sido modificada con haluro de dialquilamonio, y por otro lado la flexibilidad de las láminas y tactoides (pilas de pocas láminas), que son muy delgadas y tienen gran relación de aspecto.



**Figura 2.10** Imágenes obtenidas en microscopio electrónico de transmisión (izq.) y de barrido (der.) de partículas de montmorillonita organofílica

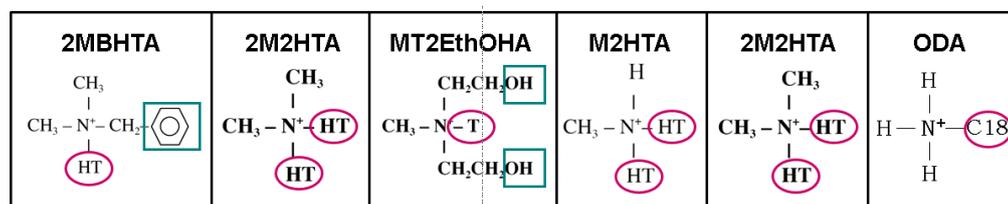
Esta facilidad de intercambio de cationes que tiene la MMT se puede usar, a su vez, para introducir grupos funcionales, los que puedan reaccionar con una matriz polimérica, iniciar la polimerización de monómeros, o introducir propiedades especiales a un material, como por ejemplo coloración, propiedades antibacteriales, etc. En el caso de NCs, la selección del surfactante está directamente relacionada con la naturaleza de la matriz polimérica y las propiedades esperadas del compuesto (Beall y Powell, 2011). A modo de ejemplo, la Tabla 2.3 lista una serie de o-MMTs de distinto origen (lo que se traduce en

distintos tamaño de partículas y CEC) y distintas concentraciones y tipos de surfactantes (Rohlmann *et al.*, 2008). Las arcillas denominadas Cloisite son de *Southern Clay Products Inc.*, la Nanomer es de *Nanocor* y la MMT sódica Na<sup>+</sup>B18 es una bentonita natural argentina, de *Minarmco S.A.*, que fue purificada en el laboratorio. La B18 es una o-MMT obtenida a partir de esta última por intercambio catiónico. Como se puede observar la Nanomer está formada por partículas de tamaño más uniforme, aunque mayores a las de las arcillas Cloisite, y la bentonita purificada presenta la mayor distribución de tamaños. Los CEC de estas arcillas (no incluidos en la tabla) son: 0.92-0.95 para las Cloisites, 1.45 para la Nanomer y 1.35 meq/g para la bentonita purificada, valores que se encuentran en el rango de 0.8 a 1.5 meq/g esperado para las MMTs (Utracki, 2004; Sinha Ray, 2013). La tabla incluye la concentración de surfactante presente en cada arcilla, la que, en relación con el CEC en cada arcilla, la que, en relación con el CEC, muestra que algunas de ellas presentan surfactante en exceso (C10, C15 y B18) y otras en cantidad justa (C30 y C93) o en defecto (N44). En cuanto a los intercalantes, C10 y C30 contienen surfactantes con grupos fenilo e hidroxilo respectivamente, lo que puede ayudar a la compatibilidad con ciertos polímeros (Park *et al.*, 2004; Loyens *et al.*, 2005), mientras que el resto de las o-MMT contienen sólo radicales alquílicos. El espaciado basal  $d_{001}$  determinado por DRX es cercano a 1 en las arcillas sódicas, y aumenta en las organofílicas en función del tamaño de

**Tabla 2.3** Comparación de propiedades de distintas arcillas (Rohlmann *et al.*, 2008)

Arcilla	Surfactante	Tamaño de partículas [µm]	Concentrac. de surfactante [meq /g sólido] (relativa al CEC)	Espaciado basal $d_{001}$ [nm]
Na <sup>+</sup> Cloisite	---	2 - 13	---	1.1
Cloisite 10A [C10]	2MBHTA	2 - 13	1.45 (150%)	2.0
Cloisite 15A [C15]	2M2HTA	2 - 13	1.24 (130%)	3.3
Cloisite 30B [C30]	MT2EthOHA	2 - 13	0.93 (100%)	1.8
Cloisite 93A [C93]	M2HTA	2 - 13	0.94 (100%)	2.5
Nanomer I.44 [N44]	2M2HTA	15 - 25	1.04 (70%)	2.6
Na <sup>+</sup> B18	---	---	---	1.4
B18	ODA	0.3 - 35	1.60 (118%)	~2.6

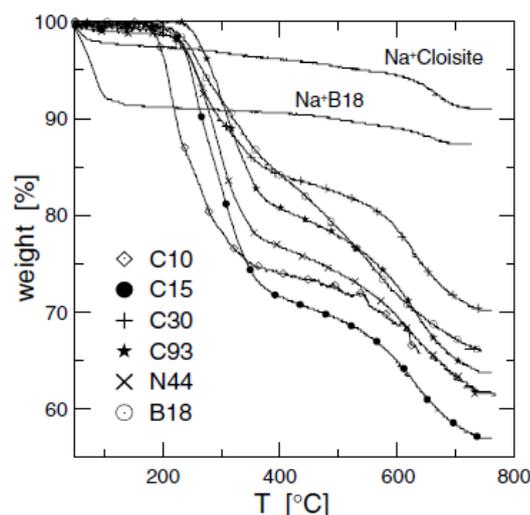
donde:



HT: hydrogenated tallow (65% C18, 30% C16, 5% C14)

los cationes y del exceso/defecto de surfactante. Así, por ejemplo, las cuatro Cloisite (que parten de la misma arcilla original) tienen espaciados menores cuando los surfactantes tienen sólo una cadena alquílica larga (C10 y C30) frente a las que tienen dos (C93 y C15), y el espaciado es mayor cuando hay exceso de surfactante. La N44, que lleva el mismo tipo de modificador que C15 pero en defecto, tiene menor  $d_{001}$  que ésta. En el caso de B18 el valor podría estar aumentado por el exceso de surfactante y la distribución de partículas (Rohlmann *et al.*, 2008).

Una característica de la MMT y las o-MMTs que debe considerarse al usarlas como refuerzo de matrices poliméricas es su estabilidad térmica, dado que serán sometidas a diferentes condiciones durante el procesamiento del polímero. Durante un análisis termogravimétrico en aire, la MMT muestra dos etapas de degradación: la primera, antes de los  $\sim 180^{\circ}\text{C}$ , corresponde a la pérdida de agua libre adsorbida, y la segunda, a partir de  $\sim 500^{\circ}\text{C}$ , se debe a la deshidroxilación de los aluminosilicatos (ver  $\text{Na}^+$ Cloisite y  $\text{Na}^+$ B18 en la Figura 2.11). En cuanto a las o-MMTs, la degradación térmica se produce en tres etapas iniciales. La primera, debajo de  $\sim 180^{\circ}\text{C}$ , y la tercera, a partir de  $\sim 500^{\circ}\text{C}$ , están relacionadas con la pérdida de agua absorbida y la deshidroxilación de los aluminosilicatos, igual que en la MMT. En una etapa intermedia, entre aproximadamente 200 y  $\sim 500^{\circ}\text{C}$ , aparece la degradación de los modificadores orgánicos. Como ejemplo, la Figura 2.11 muestra los termogramas de degradación de las MMTs y o-MMTs antes listadas, obtenidos por análisis termogravimétrico (TGA) usando aire. Estos procesos de degradación deben tenerse en cuenta al momento de procesar los NCs (por ejemplo, en el caso de poliolefinas típicamente se usan temperaturas de hasta  $200^{\circ}\text{C}$ ) y tendrán implicancia directa en la utilización de los NCs como aditivos ignífugos.



**Figura 2.11** Curvas de masa residual en aire en función de la temperatura de diferentes arcillas (Rohlmann *et al.*, 2008)

## Referencias

- Alexandre, M., & Dubois, P. (2000). Polymer-layered silicate nanocomposites: Preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering*, 28(March), 1–63.
- Beall, G. W. & Powell, C. E. (2011). *Fundamentals of Polymer–Clay Nanocomposites*. Cambridge Univ. Press.
- Bettini, S. H. P., & Agnelli, J. A. M. (1999). Grafting of maleic anhydride onto polypropylene by reactive processing. I. Effect of maleic anhydride and peroxide concentrations on the reaction. *Journal of Applied Polymer Science*, 74(2), 247–255.
- Ceresana Market Intelligence Consulting. (2014). Market study: Polypropylene. Extraído de <http://www.ceresana.com/en/market-studies/plastics/polypropylene/>
- Chen, B., & Evans, J. R. G. (2006). Elastic moduli of clay platelets. *Scripta Materialia*, 54(9), 1581–1585.
- Cole, K. C., Perrin-Sarazin, F., & Dorval-Douville, G. (2005). Infrared spectroscopic characterization of polymer and clay platelet orientation in blown films based on polypropylene-clay nanocomposite. *Macromolecular Symposia*, 230(1), 1–10.
- De Roover, B., Sclavons, M., Carlier, V., Devaux, J., Legras, R., & Momtaz, A. (1995). Molecular characterization of maleic anhydride-functionalized polypropylene. *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry*, 33, 829–842.
- Fina, A., Tabuani, D., Peijs, T., & Camino, G. (2009). POSS grafting on PPgMA by one-step reactive blending. *Polymer*, 50(1), 218–226.
- Gahleitner, M. (2001). Melt rheology of polyolefins. *Progress in Polymer Science*, 26, 895–944.
- Guapacha, J., Failla, M. D., Vallés, E. M., & Quinzani, L. M. (2014). Molecular, rheological, and thermal study of long-chain branched polypropylene obtained by esterification of anhydride grafted polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*, 131(12), 40357.
- Heinen, W., Rosenmöller, C. H., Wenzel, C. B., de Groot, H. J. M., & Lugtenburg, J. (1996). <sup>13</sup>C NMR Study of the grafting of maleic anhydride onto polyethylene, polypropene, and ethene-propene copolymers. *Macromolecules*, 29, 1151–1157.
- Hummel, D. O. (2001). Hummel Polymer and Additives. Spectra of polymers and related materials compiled by Dr. Dieter o. Hummel at the Institut für Physikalische Chemie der Universität Köln. OMNIC Search Libraries.
- Jois, Y. H. R., & Harrison, J. B. (1996). Modification of Polymers: An overview. *Journal of Macromolecular Science - Reviews in Macromolecular Chemistry & Physics*, 36(3), 433–455.
- Karian, H. G. (2003). *Handbook of polypropylene and polypropylene composites*, Ed. 2. Marcel Dekker Inc.
- Ke, Y. C. & Stroeve, P. (2005). *Polymer-Layered Silicate and Silica Nanocomposites*. Elsevier.
- Langston, J., Dong, J. Y., & Chung, T. C. (2005). One-pot process of preparing long chain branched polypropylene using c<sub>2</sub>-symmetric metallocene complex and a “T” reagent. *Macromolecules*, 38, 5849–5853.
- Li, S., Xiao, M., Wei, D., Xiao, H., Hu, F., & Zheng, A. (2009). The melt grafting preparation and rheological characterization of long chain branching polypropylene. *Polymer*, 50(25), 6121–6128.
- Liu, S. P., & Liang, C. W. (2011). Preparation and mechanical properties of polypropylene/montmorillonite nanocomposites - After grafted with hard/soft grafting agent. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 38(4), 434–441.
- Liu, X., & Wu, Q. (2001). PP/clay nanocomposites prepared by grafting-melt intercalation. *Polymer*, 42(25), 10013–10019.
- Lonkar, S. P., Morlat-Therias, S., Caperaa, N., Leroux, F., Gardette, J. L., & Singh, R. P. (2009). Preparation and nonisothermal crystallization behavior of polypropylene/layered double hydroxide nanocomposites. *Polymer*, 50(6), 1505–1515.
- Loyens, W., Jannasch, P., & Maurer, F. H. J. (2005). Effect of clay modifier and matrix molar mass on the structure and properties of poly(ethylene oxide)/Cloisite nanocomposites via melt-compounding. *Polymer*, 46, 903-914.
- Mabrouk, K. E., Parent, J. S., Chaudhary, B. I., & Cong, R. (2009). Chemical modification of PP architecture: Strategies for introducing long-chain branching. *Polymer*, 50(23), 5390–5397.
- Machado, A. V., Covas, J. A., & Duin, M. Van. (2001). Effect of polyolefin structure on maleic anhydride

- grafting. *Polymer*, *42*, 3649–3655.
- Mierau, U., Voigt, D., Böhme, F., & Brauer, E. (1997). Investigation of grafted impact-resistant polypropylene by temperature rising elution fractionation. *Journal of Applied Polymer Science*, *63*, 283–288.
- Moad, G. (1999). The synthesis of polyolefin graft copolymers by reactive extrusion. *Progress in Polymer Science*, *24*, 81–142.
- Moore, E. P. (1996). Polypropylene handbook. Polymerization, characterization, properties, processing, applications. Hanser Gardner Publications.
- Park, C. I., Kimb, M. H., Park, O. O. (2004). Effect of heat treatment on the microstructural change of syndiotactic polystyrene/ poly(styrene-co-vinylloxazolin)/ clay nanocomposite. *Polymer*, *45*, 1267-1273.
- Paul, D. R. & Bucknall, C. B. (2000). Polymer Blends. John Wiley & Sons.
- Rohlmann, C. O., Horst, M. F., Quinzani, L. M., & Failla, M. D. (2008). Comparative analysis of nanocomposites based on polypropylene and different montmorillonites. *European Polymer Journal*, *44*(9), 2749–2760.
- Slavons, M., Franquinet, P., Carlier, V., Verfaillie, G., Fallais, I., Legras, R., & Laurent, M. (2000). Quantification of the maleic anhydride grafted onto polypropylene by chemical and viscosimetric titrations, and FTIR spectroscopy. *Polymer*, *41*, 1989–1999.
- Slavons, M., Laurent, M., Devaux, J., & Carlier, V. (2005). Maleic anhydride-grafted polypropylene : FTIR study of a model polymer grafted by ene-reaction. *Polymer*, *46*, 8062–8067.
- Shi, D., Yang, J., Yao, Z., Wang, Y., Huang, H., Jing, W., Yin, J., & Costa, G. (2001). Functionalization of isotactic polypropylene with maleic anhydride by reactive extrusion: mechanism of melt grafting. *Polymer*, *42*, 5549–5557.
- Silverstein, R., & Webster, F. (1991). Spectrometric identification of organic compounds, Ed 5. New York: John Wiley and Sons.
- Sinha Ray, S. (2013). Clay-Containing Polymer Nanocomposites. Great Britain: Elsevier B.V.
- Su, F. H., & Huang, H. X. (2009). Rheology and thermal behavior of long branching polypropylene prepared by reactive extrusion. *Journal of Applied Polymer Science*, *113*, 2126–2135.
- Tzoganakis, C., Tang, Y., Vlachopoulos, J., & Hamielec, A. E. (1989). Controlled degradation of polypropylene: A comprehensive experimental and theoretical investigation. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, *28*(3), 319–350.
- Utracki, L. A. (2004). Clay-Containing Polymeric Nanocomposites (Vol. 1). Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, UK: Rapra Technology Limited.
- Zhang, S., & Horrocks, A. R. (2003). A review of flame retardant polypropylene fibers. *Progress in Polymer Science*, *28*(11), 1517–1538.
- Zhang, Y. Q., Lee, J. H., Rhee, J. M., & Rhee, K. Y. (2004). Polypropylene–clay nanocomposites prepared by in situ grafting-intercalating in melt. *Composites Science and Technology*, *64*(9), 1383–1389.
- Zhu, S., Chen, J., Zuo, Y., Li, H., & Cao, Y. (2011). Montmorillonite/polypropylene nanocomposites: Mechanical properties, crystallization and rheological behaviors. *Applied Clay Science*, *52*(1-2), 171–178.

## **CAPÍTULO 3**

### **NANOCOMPUESTOS DE POLIPROPILENO Y ARCILLA: ASPECTOS GENERALES**

Este capítulo introduce los nanocompuestos basados en arcilla, sus características estructurales y métodos de preparación. Además, se presenta la revisión bibliográfica de NCs de polipropileno (PP) y arcilla en particular, organizándola en función de las distintas propiedades que son de interés para esta tesis.

### 3.1 NANOCOMPUESTOS BASADOS EN ARCILLA

---

Se denomina nanocompuesto polimérico (NC) a aquel material formado por una fase dispersa con dimensiones nanométricas combinada en una fase continua polimérica. Los NCs han constituido un área de gran interés industrial y académico durante los últimos treinta años. De hecho, el número de artículos científicos, patentes y fondos destinados a proyectos de investigación y desarrollo a nivel mundial ha crecido exponencial sobre todo en las últimas dos décadas. La importancia de los NCs radica no sólo en la mejora de las propiedades mecánicas de los polímeros base o en el reemplazo de rellenos convencionales o mezclas, con la consecuente reducción de costos, sino más bien en el valor agregado logrado usando pequeñas cantidades de relleno en los polímeros base sin afectar en forma notable su procesabilidad, densidad y propiedades ópticas (Ajayan *et al.*, 2003, Pandey *et al.*, 2014). Los NCs se presentan hoy como una alternativa a las tecnologías convencionales en la mejora de las propiedades de los polímeros. En algunos casos se han logrado mejoras significativas respecto a algunas propiedades del polímero base, como ser en las propiedades de barrera, resistencia mecánica, resistencia térmica, he incluso mejores propiedades respecto a compuestos tradicionales con concentración de carga inorgánica mayor.

Teniendo en cuenta la enorme cantidad de tipos y formas de nanopartículas, de polímeros y de aplicaciones, así como las posibles modificaciones que se pueden realizar tanto sobre las nanopartículas como sobre los polímeros, el campo de los NCs resulta inmenso. El desarrollo de NCs, al igual que el de cualquier otro tipo de material multicomponente, debe considerar el balance de cuatro áreas: la selección de los materiales, la selección del método de procesamiento, la fabricación de piezas, y el desempeño de las mismas. La comprensión acabada de estas áreas y sus interrelaciones, en el caso de NCs, está lejos de ser lograda, sobre todo pensando en las infinitas posibles aplicaciones finales.

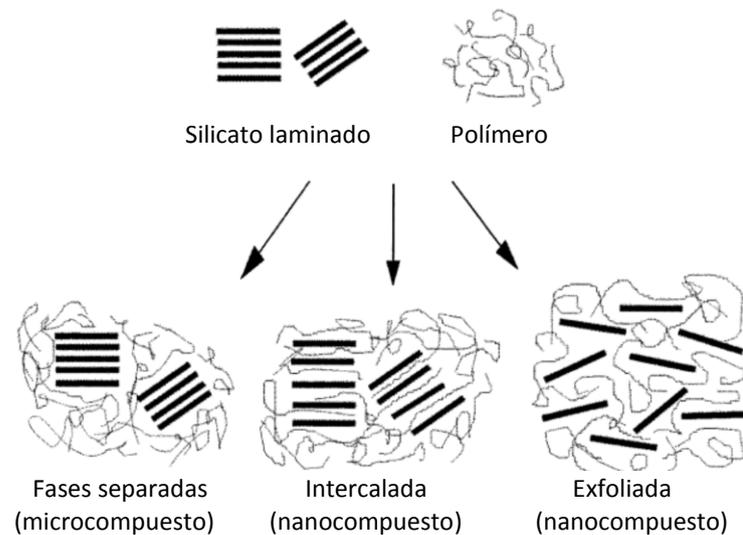
Una primer clasificación que se puede hacer de los NCs es en función de la nanocarga utilizada, que pueden tener sus tres dimensiones nanométricas (por ej. partículas esféricas de sílice y negro de humo), sólo dos (por ej. nanotubos y nanofibras), o sólo una (por ej. arcillas y otros filosilicatos). Esta tesis se basa en el estudio de un tipo de NC en el que se usa como nanocarga, una arcilla.

Los motivos para el uso de silicatos laminares, en particular arcillas, como cargas inorgánicas están asociados a su relativo bajo costo, su disponibilidad, el hecho que la tecnología de su modificación se encuentra bien desarrollada y su potencialidad de lograr una carga con gran relación de aspecto debido a su capacidad de delaminarse o exfoliarse.

### 3.1.1 Estructura

La arcilla, que como ya se ha comentado en el Capítulo anterior tiene una estructura estratificada formada por láminas de ~1 nm y gran relación de aspecto, puede distribuirse en una matriz polimérica de diversas maneras dependiendo de la interacción entre la matriz y la carga (Alexandre y Dubois, 2000; Pavlidou y Papispyrides, 2008; Sinha Ray, 2013). Una de las estructuras posibles es la convencional en la que las partículas de arcilla permanecen como tal, formando un "microcompuesto". Otra es aquella en que las cadenas de polímero logran penetrar, al menos parcialmente, entre las láminas de arcilla aumentando su espaciado interlaminar (usualmente en 1 a 3 nm). Los NCs en los que la arcilla tiene este tipo de estructura se conocen como "intercalados". El tercer tipo de distribución es aquella en que la arcilla pierde su estructura cristalina. En este caso, láminas individuales, o apilamientos de unas pocas láminas (tactoides) se ubican dispersas en la masa del polímero a distancias comparables al radio de giro de las macromoléculas. Los NCs en los que la arcilla tiene este tipo de estructura se conocen como "exfoliados" o "delaminados". La Figura 3.1 esquematiza estas tres organizaciones. Que un NC tenga una u otra de estas estructuras de arcilla depende de las concentraciones relativas de componentes, del grado y tipo de interacciones entre el polímero y la arcilla y del método de mezclado usado. En el caso del microcompuesto, las propiedades del polímero sufren poco cambio, pudiendo incluso llegar a perjudicar el desempeño del material. La estructura exfoliada, por otra parte, al maximizar las interacciones entre polímero y carga inorgánica debido a la gran superficie de contacto entre ellos, conduce a cambios significativos en propiedades físicas y mecánicas. Por ello resulta la más deseada al momento de la generación de un NCs basado en arcilla. Aun así, muchas veces ésta es difícil de obtener

(sobre todo si el polímero es de tipo hidrofóbico) y lo más que se logra es una estructura parcialmente intercalada / parcialmente exfoliada.



**Figura 3.1** Clasificación de tipos de estructuras de arcilla en los NCs (Alexandre & Dubois, 2000)

Una cuarta estructura que puede aparecer en NCs intercalados, es la "floculada". En ella, las partículas interaccionan entre sí a través de sus bordes formando agregados de más de 200 nm (Alateyah *et al.*, 2013; Sinha Ray, 2013). La Figura 3.2 esquematiza esta estructura.



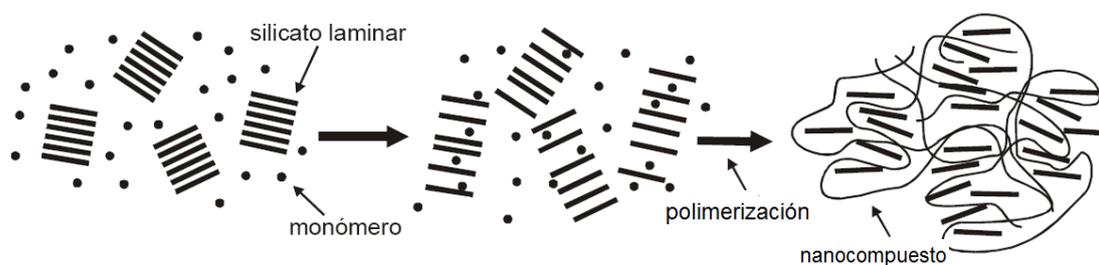
**Figura 3.2** Esquema de la estructura intercalada-floculada (Sinha Ray, 2013)

### 3.1.2 Métodos de Preparación

Existen tres métodos principales para producir NCs: polimerización in situ, mezclado en solución y mezclado en fundido, los cuales se describen en detalle en la bibliografía (Alexandre y Dubois, 2000; Ajayan *et al.*, 2003; Alateyah *et al.*, 2013; Sinha Ray, 2013) y se comentan a continuación.

### Polimerización In-situ

El método de polimerización in-situ fue muy estudiado en los años 60 y 70 usando silicatos laminados, pero fue recién en la década del 90, con el trabajo de investigadores de Toyota, que este método tomó impulso. Ellos fueron los primeros en obtener un producto comercial al polimerizar  $\epsilon$ -caprolactona en presencia de una arcilla modificada con aminoácidos para obtener poliamida-6 (Usuki *et al.*, 1993; Okada *et al.*, 1995). La polimerización in-situ consiste en dispersar la arcilla, muchas veces modificada, en un monómero líquido o en solución antes de la síntesis del polímero. La arcilla es, entonces, "hinchada" por las moléculas de monómero y/o solvente que penetran entre sus láminas. De acuerdo al sistema, la polimerización del monómero se puede iniciar por calor, radiación, presencia de un iniciador o catalizador. Este método suele dar lugar a NCs con estructura exfoliada cuando la presencia de las pequeñas moléculas de monómero, iniciador o catalizador entre las láminas participan de la reacción y contribuyen a la delaminación. Existen numerosos trabajos en la literatura que reportan la aplicación de esta técnica para la obtención de NCs (Reichert *et al.*, 1998; Shin *et al.*, 2003; Oral *et al.*, 2009; Peng *et al.*, 2009; Ramazani *et al.*, 2010, Gao *et al.*, 2011; Patra *et al.*, 2012). La Figura 3.3 muestra una representación gráfica de este procedimiento.



**Figura 3.3** Representación esquemática de la polimerización "in situ" para la obtención de NCs

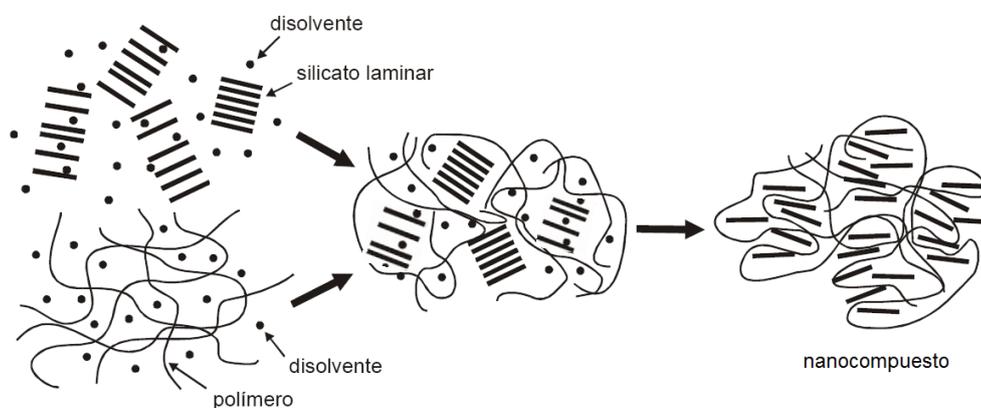
La etapa que resulta clave en esta metodología es lograr una buena dispersión de la carga en el monómero y un buen hinchamiento. Esto generalmente requiere la modificación superficial de las partículas para mejorar la afinidad con el monómero y lograr la rápida dispersión de la carga, antes de su decantación. Un aspecto favorable de esta metodología es su potencial para unir químicamente el polímero a la superficie de la carga.

Los nanocompuestos preparados mediante esta técnica presentan, en general, importantes mejoras en las propiedades finales del polímero. Sin embargo, también presentan algunas desventajas. Por ejemplo, la presencia de cargas en el sistema ha

generado en ocasiones complicaciones en las condiciones de reacción o cambios en las características del producto sintetizado, con la consecuente limitación de la producción de estos materiales. Además, en ocasiones esta técnica puede no ser conveniente por requerir mucho tiempo de procesamiento, por producir una fase dispersa de carga que resulta termodinámicamente poco estable, y/o por llegar a generarse la reaglomeración de la nanocarga. Todo esto limita, por lo tanto, la aplicación de esta tecnología a escala industrial.

### **Mezclado en Solución**

El método de mezclado en solución está compuesto por tres etapas. Primero, se disuelve el polímero en un solvente que sea capaz de disolverlo y, separadamente, se suspende el silicato laminar en el mismo solvente que a su vez permite hinchar la arcilla. Luego ambas soluciones se mezclan y, finalmente se procede a la separación del solvente. El debilitamiento de las fuerzas interlaminares en la arcilla debido al hinchamiento con solvente es lo que permite su posterior exfoliación y dispersión en la etapa de mezclado con el polímero. De esta manera, cuando se remueve el solvente, ya sea por ejemplo, por precipitación, filtrado, vaporización, vacío, etc., la estructura intercalada/exfoliada permanece, generándose el NC. Esta metodología permite preparar, por ejemplo, NCs basados en polioxido-de-etileno, polivinilalcohol, polivinilpirrolidona, poliuretano y acetato de celulosa usando solventes como agua, acetona, ácido acético y tetrahidrofurano (Armstrong y Fortune, 2007; Romero *et al.*, 2009; Herrera-Alonso *et al.*, 2009; Zabska *et al.*, 2011; Mallakpour y Dinari, 2012) e incluso en PP (Pannirselvam *et al.*, 2008). La Figura 3.4 esquematiza esta metodología.

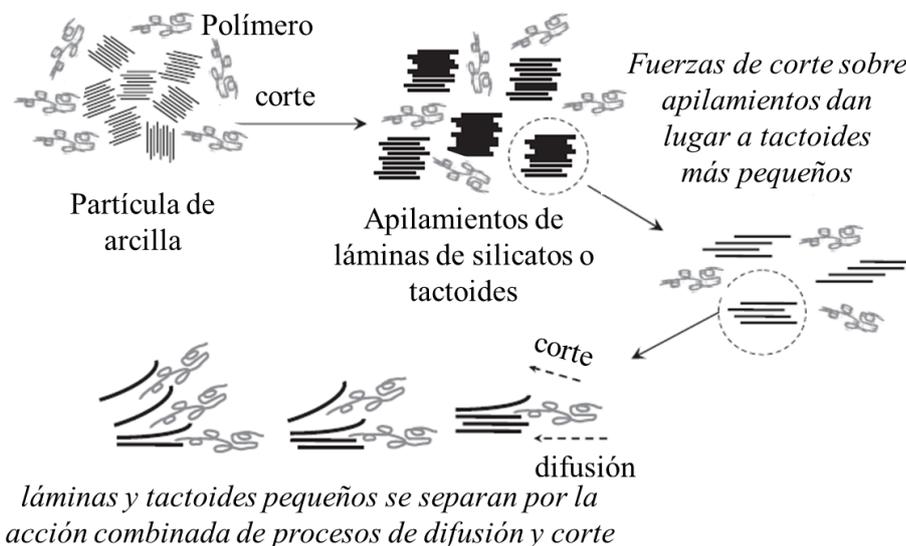


**Figura 3.4** Representación esquemática de preparación de NCs por mezclado en solución

Una de las ventajas de este método es que se puede preparar un NC, inclusive con alto grado de exfoliación, independientemente de la polaridad del polímero. Por otro lado, la mayor desventaja de esta tecnología es su falta de aplicabilidad a escala industrial ya que implicaría el manejo de grandes cantidades de solvente y su posterior tratamiento durante la separación.

### **Mezclado en Fundido**

Esta técnica consiste en mezclar físicamente el polímero y la arcilla a una temperatura por encima de la temperatura de fusión o ablandamiento, según el polímero sea semicristalino o amorfo, respectivamente. Es la acción combinada de las tensiones existentes en el flujo y del tiempo de mezclado en estado fundido lo que lleva a la exfoliación en láminas y tactoides de las partículas de arcilla. Las tensiones ayudan a separar las partículas en tactoides cada vez pequeños a medida que pasa el tiempo y, simultáneamente, las macromoléculas (que deben tener un cierto grado de afinidad con la arcilla) difunden de la masa del material hacia el espacio interlaminar de la arcilla, logrando penetrar, aunque sea parcialmente, e intercalarse y separar las laminillas. Esta metodología se puede aplicar en mezcladoras de proceso discontinuo o continuo (extrusores). La Figura 3.5 muestra un esquema representativo de este proceso.



**Figura 3.5** Representación esquemática del proceso de preparación de un NC por mezclado en fundido mostrando el efecto del flujo de corte y la difusión molecular (Paul y Robeson, 2008)

La gran ventaja de esta metodología es que se puede aplicar haciendo uso de técnicas de procesamiento estándar tanto a nivel de laboratorio como a escala industrial, lo que reduce el costo de instalación del proceso. Esto conlleva el beneficio adicional que el nivel de

producción del NC podría ser equivalente al del correspondiente polímero. De aquí precisamente que ésta sea la tecnología más utilizada actualmente para preparar NCs, especialmente cuando se trata de materiales de gran volumen de producción, como es el caso de las poliolefinas. Además, el hecho de que no se usen solventes como ocurre en los dos métodos antes nombrados, implica un menor impacto ambiental.

Una limitación de la técnica de mezclado en fundido, sobre todo en comparación con los otros dos métodos de preparación de NCs, es que difícilmente se logre un alto grado de exfoliación de la arcilla. Como se ilustrara en la figura 3.5, la desagregación de las partículas de arcilla procede en este caso básicamente por el esfuerzo de corte al que se ven sometidas, lo que las rompe gradualmente en tactoides. Por este hecho, en el mejor de los casos lo que se obtiene NCs con estructura parcialmente intercalada / parcialmente exfoliada. Un cálculo simple de considerar el número de láminas que contiene una partícula promedio de arcilla, por ej. de 10  $\mu\text{m}$  de diámetro, resulta en más de 1 millón de laminillas. Obviamente, resulta prácticamente imposible pensar que se pueda lograr la delaminación de todas estas láminas por mezclado en fundido.

En el caso de polímeros apolares, como es el polipropileno, para que se llegue a generar una buena dispersión y exfoliación de la nanocarga en el polímero, es necesario emplear arcillas previamente modificadas con cationes orgánicos y, a la vez, añadir un tercer componente que compatibilice el polímero con la carga inorgánica. El uso de arcillas organofílicas tiene dos fines, aumentar el espaciado interlaminar y otorgarle un cierto carácter organofílico a la carga. Un aumento del espaciado interlaminar facilita la separación de los tactoides por tensiones de corte y la interpenetración de macromoléculas. El compatibilizante es un material polimérico con grupos polares que pueden interaccionar con la superficie de las partículas inorgánicas ayudando a su desagregación y dispersión.

Los factores que influyen directamente en lograr una buena dispersión de láminas y tactoides de arcilla son: el acondicionamiento previo de la arcilla (secado, purificación, modificación, etc.), tipo y concentración de compatibilizante, y la selección adecuadas de las condiciones de procesamiento, como ser temperatura o perfil de temperaturas, velocidad de mezclado o extrusión, configuración de tornillos o relación longitud/diámetro (L/D) del extrusor, velocidad de alimentación del polímero, etc.

Una de las desventajas que se pueden citar respecto de esta metodología, es el hecho que muchas veces las propiedades tanto elásticas como viscosas del sistema polimérico aumentan a medida que se produce la desagregación de las partículas (por sus interrelaciones), llegando incluso a limitar la viabilidad de la aplicación del método.

Como ya se mencionara, son muchos los trabajos en la literatura que analizan la generación de NCs usando esta técnica, para una gran variedad de polímeros y arcillas organofílicas, con y sin compatibilizante dependiendo de la hidrofobicidad del polímero. El primer polímero que se usó para preparar NC por mezclado en fundido fue el poliestireno, utilizando una MMT modificada con ODA (Vaia *et al.*, 1993). Estos autores ampliaron luego su estudio incluyendo distintas arcillas organofílicas (como fluohectorita, saponita y una MMT sódicas modificadas con distintos cationes de amonio con una cadena alquímica de 6 a 18 C o 2 y 3 cadenas de 18 C) y distintos polímeros derivados de estireno (Vaia *et al.*, 1997). Este trabajo demostró la importancia de la accesibilidad a un cierto nivel de superficie en la arcilla (dado por el CEC) y el tamaño de la molécula de surfactante, además, de la interacción con el polímero.

A estos trabajos le siguieron muchos otros que han intentado modelar las relaciones entre arcilla, surfactante y macromoléculas, y que han intentado producir NCs a partir de muchos otros polímeros, como polióxido de etileno, poliamidas, PP, PE, polietilentereftalato, polibutilentereftalato, poliuretanos, policarbonatos, polieterimida, policaprolactona, poliesters y polyhidroxibutirato, por nombrar algunos (Alexandre y Dubois, 2000; Ajayan *et al.*, 2003; Alateyah *et al.*, 2013; Sinha Ray, 2013).

### 3.1.3 Resumen

Resumiendo, los NCs se preparan en general usando tres metodologías: mezclado en solución, polimerización in-situ, y mezclado en fundido. El método a usar depende principalmente del tipo de polímero involucrado y la cantidad de material deseada. Entre los tres métodos citados, el de mezclado en fundido es el más usado y el más promisorio por su versatilidad y compatibilidad con equipamiento de procesamiento de polímeros usado habitualmente en la industria, y por el hecho que no involucra solventes y es amigable desde el punto de vista medioambiental.

Por otra parte, desde el punto de vista de la maximización del efecto del agregado de la arcilla sobre las propiedades del polímero, la estructura más deseada es la totalmente delaminada. Sin embargo, frecuentemente se logran estructuras intercaladas que están sólo parcialmente exfoliadas. En este sentido, la técnica de mezclado en fundido logra microcompuestos cuando la interacción entre arcilla y polímero es pobre, y NCs parcialmente intercalados / parcialmente exfoliados cuando mejora la interacción entre ambos componentes.

Entre las desventajas de la técnica de mezclado en fundido se pueden citar: la necesidad

de agregar polímeros compatibilizantes cuando las interacciones polímero-arcilla son pobres, posible aumento de las propiedades reológicas durante el procesado y posible degradación de la matriz polimérica debido a fuerzas de corte y temperatura. En este sentido, mayores fuerzas de corte ayudan a una mejor desagregación de las partículas de arcilla y separación en tactoides menores, pero aumentan la posibilidad de degradación. De igual manera, una mayor temperatura de procesado da mayor movilidad a las macromoléculas, disminuyendo la viscosidad del medio y permitiendo mayor difusión hacia los espacios interlaminares, pero aumenta la posibilidad de degradación tanto del material polimérico como del modificador de la arcilla organofílica.

### 3.2 NANOCOMPUESTOS DE PP/MMT

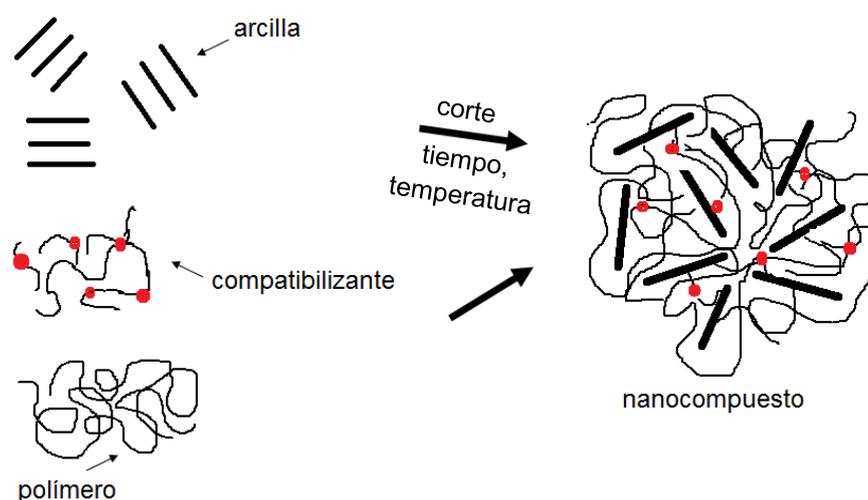
---

Como ya se comentara en el Capítulo anterior, el PP es una de la poliolefinas más usadas a nivel mundial. La síntesis de NCs por intercalación directa de PP entre las galerías de la arcilla es imposible debido a la falta de grupos polares en la estructura química de este polímero. Aun así, el mezclado en fundido es la técnica más promisoría para la preparación de NCs de PP a nivel industrial. El método normalmente usado para mejorar la afinidad entre el polímero y la arcilla, aun cuando se use una organofílica, es incorporar una fracción de un polímero compatibilizante, generalmente PP funcionalizado. Como se describiera en el Capítulo 2, uno de los más usados es el PP funcionalizado con grupos anhídrido (GA) provenientes de la reacción de PP con anhídrido maleico (PPgA).

Los primeros en informar la preparación de un NC de PP/arcilla fueron Usuki y colaboradores (1997), quienes añadieron un PP oligómero funcionalizado con grupos OH (PPgOH) como compatibilizante. Para ello, prepararon primero un masterbatch de PPgOH intercalado en o-MMT (basada en 2M2HTA) que luego incorporaron al PP. En trabajos posteriores, este mismo grupo mezcló (en forma directa o por preparación previa de masterbatch de compatibilizante y arcilla) PP, PP u oligómero de PP funcionalizados con AM (PPgA), y concentraciones cercanas a 5%p/p de arcillas organofílicas usando un extrusor (Kawasumi *et al.*, 1997; Hasegawa *et al.*, 1998). Ellos concluyeron que los NCs obtenidos eran intercalados, y que se lograba una estructura exfoliada al usar compatibilizantes con relativamente altos grados de funcionalización y al usar contenidos relativamente altos de PPgA (22%p/p), aunque no excesivos para conservar la miscibilidad de los polímeros. Ellos también propusieron un mecanismo posible de dispersión de los

tactoides intercalados en la matriz de PP basado en uniones puente hidrógeno entre los GA del PPgA y los oxígenos de los silicatos. La Figura 3.6 representa la técnica de preparación de NCs usando un agente compatibilizante.

A estas publicaciones le han seguido un gran número de otros trabajos. Muchos de ellos usan un PPgA como compatibilizante (Reichert *et al.*, 2000; Galgali *et al.*, 2001; Kim *et al.*, 2001; Solomon *et al.*, 2001; Marchant y Jayaraman, 2002; Xu *et al.*, 2003; Kato *et al.*, 2004; Ton-That *et al.*, 2004; Gianelli *et al.*, 2005; Lertwimolnun *et al.*, 2005; Perrin-Sarazin *et al.*, 2005a,b; Cole *et al.*, 2005; Li *et al.*, 2006; Rohlmann *et al.*, 2006, 2008; Kim *et al.*, 2007; Treece *et al.*, 2007; Vermant *et al.*, 2007; Pannirselvam *et al.*, 2008; Lai *et al.*, 2009; Pascual *et al.*, 2009; Santos *et al.*, 2009; Dong y Bhattacharyya, 2010; Dominkovics *et al.*, 2011; Zhu *et al.*, 2011; Akil *et al.*, 2012; Silvano *et al.*, 2013), pero también se ha usado, por ejemplo, PP modificado con ácido acrílico (PPgAA) (Kim *et al.*, 2001; Silvano *et al.*, 2013), PPgOH como ya se comentara (Usuki *et al.*, 1997; Kawasumi *et al.*, 1997), PP modificado con grupos Cl y SO<sub>2</sub>Cl (Kotek *et al.*, 2005), copolímero de etileno-vinilacetato (EVA) o polietileno-vinil-alcohol (EVOH) (Dal Castel *et al.*, 2009), PP modificado con organosilanos (PPgVTES) (Dal Castel *et al.*, 2010), PP modificado con un silsesquioxano oligomérico poliédrico (PP-POSS) (Akil *et al.*, 2012), e incluso una mezcla de AM, metil metacrilato y acrilato de butilo (Ding *et al.*, 2005).



**Figura 3.6** Representación esquemática del proceso de preparación de un NC por mezclado en fundido usando un agente compatibilizante

Por otro lado, aunque normalmente se usan polímeros compatibilizantes para mejorar la afinidad entre el PP y la o-MMT, otras veces se han usado otras estrategias de compatibilización. Por ejemplo, se ha utilizado el pre-tratamiento de la carga con agentes

acoplantes (Liu y Wu, 2001; Zhou y Burkhart, 2011; Castillo *et al.*, 2012; Zaman *et al.*, 2013), la generación de radicales que reaccionen con ambos, macroradicales de PP producidos durante el procesamiento y la carga (Liu *et al.*, 2009); la incorporación de monómeros que se injerten al PP durante el procesamiento usando un peróxido para iniciar la reacción (Lin *et al.*, 2004; Zhang *et al.*, 2004; Passaglia *et al.*, 2008), etc. Por ejemplo, Liu y Wu (2001) prepararon en primera instancia una o-MMT a partir de una MMT usando hexadecil amina (HDA, también llamada cetil-trimetil-amina) y luego trataron la o-MMT con metacrilato de epoxipropilo en una mezcladora de laboratorio. Esta arcilla tiene aún mayor espaciado interlaminar e incluye un monómero insaturado que puede injertarse en las cadenas del PP por reacción (en presencia de peróxido de dibenzoílo) durante el mezclado, ayudando a la delaminación. Los compuestos fueron preparados en un extrusor y se encontró que la dispersión de las láminas de silicato en el PP mejora al usar una arcilla con mayor espaciado interlaminar y capaz de intervenir en el injerto de grupos funcionales en el PP.

### 3.2.1 Mezclado en Fundido

A continuación se describen algunos trabajos ejemplificatorios en los que se estudian NCs compatibilizados de PP y arcilla preparados por mezclado en fundido. Ellos han sido seleccionados para mostrar la gran variedad de trabajos existentes en la bibliografía, los que, en su conjunto, han demostrado que la calidad de los NCs de PP obtenidos y sus propiedades dependen principalmente del peso molecular del PP, tipo y concentración de grupos polares en el polímero compatibilizante y su peso molecular, tipo y concentración de surfactante en la o-MMT, concentración de estos dos materiales, y método de preparación y condiciones de procesamiento. En las últimas secciones, se analizarán las propiedades de los NCs y su dependencia respecto de los factores antes listados.

#### ***Trabajos que contemplan el efecto del peso molecular del PP***

Kim y colaboradores (2001) analizaron mezclas binarias de tres PP de muy bajo peso molecular (MFI=820, 200 y 60 g/10 min) con 5%p/p de C20A (modificada con 2M2HTA). Ellos encuentran que el aumento de la tensión de corte durante el mezclado (por aumento de la viscosidad del medio) ayuda al proceso de rotura de aglomerados que se dispersan bien en la matriz de mayor peso molecular. Al usar C25A (arcilla modificada con 2MHTA, de menor  $d_{001}$  que la C20A), en cambio, no logran cambiar el estado de dispersión de los

cúmulos de arcilla ni al usar el PP de mayor viscosidad. Así concluyen que el estado de dispersión y desagregación de las partículas de arcilla en mezclas binarias con PP se puede lograr imponiendo el nivel suficiente de flujo de corte si es que la arcilla aporta suficiente contribución entrópica. Por otra parte, el aumento de 10 a 30 min de procesado no mejora el estado de dispersión de la arcilla en las mezclas, por el contrario, lo empeora (aparece evidencia de colapso de partículas). Esta falta de estabilidad se ve compensada al agregar compatibilizante. La incorporación de PPgA (0.55%p/p de AM) a mezclas PP/C20A procesadas durante 30 min, genera compuestos con buena distribución de partículas muy pequeñas de arcilla, sin aglomeración, tanto al usar el PP de mayor como el de menor peso molecular.

Gianelli y colaboradores (2005) también usaron tres PP, pero de mayor peso molecular (MFR=0.5, 6 y 25 g/10 min) y prepararon compuestos con 5%p/p de C20A y 7%p/p PPgA (Polybond 3200) en un extrusor doble tornillo. En este caso se observa que la formación de un NC se ve favorecida por el mayor MFR (menor peso molecular). Esto es justificado diciendo que la exfoliación de la arcilla estaría controlada por el proceso de difusión y no por la contribución mecánica de las altas tensiones del mezclado.

Conclusión: la formación de NCs de PP se ve favorecida por un mayor peso molecular de la matriz (ya que esto aumenta la tensión de corte durante el mezclado) pero sólo si es acompañado de compatibilizante y de arcillas organofílicas con relativamente alto espaciado interlaminar e intercalante que favorezca la interdifusión de moléculas con el compatibilizante.

### ***Trabajos que contemplan el efecto del tipo de arcilla e intercalante***

Reichert y colaboradores (2000) mezclaron PP (MFI=3.2 g/10 min) con 5 y 10%p/p de fluoromica sódica sintética modificada con distintas aminas alquílicas (con una cadena molecular de 4 a 18 átomos de carbono) para generar NCs en un extrusor de doble tornillo sin y con 20%p/p de dos PPgA (2.9 y 4.2%p/p AM). La MMT ( $d_{001}=0.95$  nm) aumenta gradualmente su espaciado interlaminar (de 1.28 a 1.98 nm) al aumentar el largo de la cadena molecular en la sal de amonio. Sólo el uso de aminas con cadenas alquílicas de más de 12 carbonos, junto con PPgA, da lugar a exfoliación de la carga en la matriz polimérica. Sin embargo, un cambio apreciable de las propiedades mecánicas recién se observa al usar 10%p/p de fluoromica modificada con HDA y 20%p/p de PPgA con 4.2%p/p de AM.

Solomon y colaboradores (2001) también analizaron la respuesta reológica de compuestos de PP, PPgA (0.43%p/p de AM) y MMTs modificadas con cuatro sales de

amonio (tridecilamina (TDA), ODA, di-tridecilamina (2TDA), y mezcla 1:1 2TDA/ODA) usando una relación 15%p/p de compatibilizante y 5%p/p de arcilla. El espaciado interlaminar de las arcillas aumenta levemente con el mezclado (excepto en el caso de la que usa 2TDA, que no cambia) pero manteniéndose las estructuras de láminas apiladas (NCs parcialmente exfoliados). El comportamiento reológico sugiere que sólo la o-MMT modificada con ODA, y más levemente la que usa la mezcla de 2TDA/ODA, da lugar a NCs con alto grado de exfoliación. Además, se observa que los materiales sufren un cambio micro-estructural durante el reposo en estado fundido debido a interacciones atractivas entre dominios arcillosos, y que estos dominios mesoscópicos contienen múltiples láminas apiladas.

Li y colaboradores (2006) utilizaron seis o-MMTs, tres modificadas con distintas cantidades de 2M2HTA y tres con ODA, para preparar NCs basados en PP y PPgA (Polybond 3200). Las concentraciones de PP/PPgA/arcilla usadas son 90:8:2 en todos los casos. El espaciado interlaminar de ambos tipos de arcillas organofílicas aumenta con la concentración de intercalante pero, sin embargo, los compuestos presentan espaciados mayores pero independientes de la cobertura inicial del intercalante. El grado de penetración del polímero sería, entonces, mayor en las arcillas con defecto de intercalante. Los compuestos son, para ambos intercalantes, de tipo intercalado/exfoliado, con presencia de agregados en todos los casos.

Similarmente, Rohlmann y colaboradores (2008) analizan el efecto del origen de o-MMT y el tipo y concentración de intercalante sobre las propiedades de compuestos basados en PP (330 kg/mol), 15%p/p PPgA (Polybond 3200) y 5%p/p de arcilla. Los compuestos preparados con C10A y C30B (ver Tabla 2.3) muestran colapso de las láminas de arcilla luego del procesado (hecho que también ha sido observado por *et al.*, 2001; Yoon *et al.*, 2001; Ton-That *et al.*, 2004; Perrin-Sarazin *et al.*, 2005b). Por otro lado, C15A, C93A, N44 y una bentonita modificada con ODA producen NCs con distintos grados de intercalación/ exfoliación y distintos grados de aumento de las propiedades reológicas. En particular, aquellos preparados con C15A y la N44, que se basan en el mismo intercalante con dos cadenas alquílicas, muestran los mayores cambios, presentando estructuras de fase y respuestas reológicas muy similares, independientemente del resto de las características de ambas arcillas y del grado de cobertura inicial del intercalante.

Santos y colaboradores (2009) pretendieron investigar el efecto del tipo de sal de amonio cuaternaria usada en la modificación de MMT en las propiedades de NCs de PP compatibilizados con 1%p/p de polipropilenglicol (PPG, un ayuda-proceso) y con y sin

PPgA (0.2%p/p AM). Para ello usaron C15A, C20A y mezcla 1:1 de ambas, presentando las arcillas como si tuvieran distinto CEC y distinto surfactante. En realidad estas o-MMTs provienen de la misma  $\text{Na}^+$ MMT (por lo tanto tienen igual CEC) y usan el mismo surfactante (2M2HTA). La diferencia entre ambas es que una tiene surfactante en exceso y la otra en defecto. Aun así, este trabajo refuerza las conclusiones de los trabajos antes listados, ya que todos los NCs presentan estructura intercalada parcialmente exfoliada, con prácticamente el mismo espaciado interlaminar (3.5-3.8nm), aun cuando el de C15A es de 3.4nm y el de C20A es de 2.7nm. El grado de exfoliación mejora al incorporar 5%p/p de PPgA.

Zhu y colaboradores (2011) partieron de un PP comercial (MFI= 2.5 g/10 min)) y dos MMTs, una cálcica ( $\text{Ca}^{2+}$ MMT, CEC=90 m mol/100 g) y otra comercial modificada con ODA (o-MMT), y modificaron ambas con eter-octadecil amina etoxilada, que posee dos grupos polióxido de etileno (aquí identificadas como o- $\text{Ca}^{2+}$ MMT y o-o-MMT respectivamente). El espaciado basal de la o-o-MMT (3.3 nm) es mayor que el de la o-MMT (2.4 nm), y aumenta en la mezcla 100:5 PP/o-o-MMT (3.9 nm) y aún más en el compuesto 90:10:5 PP/PPgA/o-o-MMT (4.3 nm). Por otro lado, el  $d_{001}$  de la o- $\text{Ca}^{2+}$ MMT (1.8 nm) es mayor que el de  $\text{Ca}^{2+}$ MMT, pero no cambia al mezclarla con PP o PP/PPgA. Las imágenes de TEM muestran partículas grandes en estos compuestos que se desagregan en partículas más chicas ante la presencia de PPgA, pero con mucho menor grado de exfoliación que en el caso del compuesto que usa o-o-MMT. Los autores observan una mejora en algunas propiedades mecánicas pero una reducción de la viscosidad del fundido del PP en todos los casos.

Akil y colaboradores (2012) analizaron compuestos preparados con un mezclador batch en base a PP, dos compatibilizantes, PPgA con alto contenido de AM y PP-POSS, y una arcilla de tipo Muscovita (silicato laminar similar a la MMT, con mayor densidad de carga, CEC= 82 meq/100g, y fórmula  $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ). La arcilla es modificada con HDA. Se contemplan compuestos formados por 5%p/p de arcilla y 3%p/p de compatibilizante en base a la arcilla. El uso de PP-POSS aumenta muy levemente el espaciado de la o-Muscovita (de 1.2 a 1.3nm) mientras que la presencia de PPgA lo aumenta en 0.7 nm. Esto se acompaña de una leve mejora de las propiedades mecánicas, sobre todo al usar PPgA, adjudicada a su mejor adhesión con la arcilla.

Zhu y colaboradores (2014) estudiaron el papel como retardador de llama del agente intercalado en una MMT (CEC=90mmol/100g) usada en la preparación de NCs de PP. Para ello usaron tres agentes, melamina, cloruro de trifenilfonio y bromuro de tetradecil-

trihexil-fosfonio. Los compuestos se prepararon en una mezcladora de laboratorio mezclando PP (MFI=3g/10min), polifosfato de amonio/pentaeritritol (sistema intumescente) y o-MMT, usando 70%p/p de PP y hasta 10%p/p de arcilla. Aunque en este trabajo no se analiza la microestructura, se encuentra que el surfactante de la MMT juega un papel muy importante en las propiedades anti-llama de los compuestos. La melamina mejora el índice de límite de oxígeno (LOI) mientras que el trifenilfonio ayuda a reducir la flamabilidad del polímero. Ambas propiedades aumentan con el agregado de bajas concentraciones de arcilla (hasta 3-6%p/p) para luego decrecer a mayores concentraciones.

Conclusión: la formación de NCs de PP se vería favorecida por el uso de una arcilla de alta capacidad de intercambio catiónico modificada con intercalantes voluminosos (con al menos una cadena alquílica de preferentemente 16 carbonos o más, o dos de unos 13 carbonos o más) que no contengan grupos polares (ej.: oxidrilos, benceno), pero sólo si es acompañado de compatibilizante. El resultado sería, sin embargo, independiente de la cobertura inicial del intercalante (exceso, completa o defecto).

### ***Trabajos que contemplan el efecto del compatibilizante***

Marchant y Jayaraman (2002) analizaron el uso de 5%p/p de o-MMT (MMT sódica modificada con ODA) y distintas cantidades de PPgA en la generación de NCs de PP. Para ello usaron un compatibilizante con peso molecular 9 kg/mol y 3.1 mol AM/mol PPgA (AN45) y dos de mayor peso molecular (47 y 52 kg/mol) con 6.3 y 4.1 mol AM/mol PPgA (AN15 y AN8), respectivamente. Además, se generaron tres compuestos por compatibilizante usando concentraciones que resultaran en tres relaciones (0.025, 0.050, 0.068%p/p) de GA/o-MMT. Esto resulta en nueve compuestos con concentraciones que van desde 93.4:1.6:5 a 72.3:22.7:5. El espaciado basal de la arcilla (2.3 nm) aumenta al mezclarla con PP (3.05 nm) y aún más al aumentar el contenido de compatibilizante. Los compuestos basados en AN45 mantienen su estructura intercalada mientras que los basados en los PPgA de mayor peso molecular presentan alto grado de exfoliación, que parecería aumentar con la concentración de compatibilizante. Los mayores cambios en propiedades se dan con el AN15 a la concentración intermedia (0.05 GA/o-MMT). Al disminuir la concentración de AM (AN8), se debe usar mayor concentración de compatibilizante para aumentar similarmente el grado de exfoliación/dispersión.

Perrin-Sarazin y colaboradores (Ton-That *et al.*, 2004; Perrin-Sarazin *et al.*, 2005a,b; Cole *et al.*, 2005) analizaron compuestos de PP preparados en un extrusor usando 2%p/p

de C15A y 4%p/p de dos PPgA (Polybond 3150, 330 kg/mol, ~0.5%p/p AM; y Epolene 43, 9 kg/mol, 3.8%p/p AM (AN45 de Marchant y Jayaraman, 2002)). 20 y 38%p/p de Epolene 43 también fue considerado (Cole *et al.*, 2005). Ellos observan que la presencia del compatibilizante de mayor peso molecular, aun cuando tiene mayor contenido de AM, resulta fundamental para mejorar la dispersión de la arcilla y su desagregación en tactoides. La presencia de PPgA también aumenta el espaciado interlaminar, que pasa de 2.8 a 3.5 y 3.1 nm al usar los PPgA de 9 y 330 kg/mol, respectivamente. Estos autores proponen el “peeling off” como mecanismo de exfoliación, y encuentran que los mayores cambios en las propiedades mecánicas del PP ocurren al usar el compatibilizante de mayor peso molecular. Por otro lado, no observan diferencias apreciables en función del procedimiento de mezclado, sin y con preparación previa de un masterbatch de PP/arcilla.

Ding y colaboradores (2005) propusieron el injerto en fase sólida del PP con tres monómeros polares vinílicos (PPgTM) de manera de lograr mayores concentraciones de grupos injertados y poder usar concentraciones bajas de compatibilizante al mezclarlo con PP y arcilla. Para ello usaron una mezcla de AM, metacrilato de metilo y acrilato de butilo, logrando un injerto de 11.8% de grupos polares en PP. Los compuestos fueron preparados usando sólo 2%p/p de PP funcionalizado (relativo al PP) y hasta 6 phr de una MMT modificada con HDA. Se logran así estructuras intercaladas parcialmente exfoliadas (con espaciado interlaminar de la arcilla independiente de la concentración de la misma). Llamativamente, los difractogramas muestran un claro pico correspondiente al  $d_{001}$  de la o-MMT al usar 1 phr de arcilla, que disminuye en altura al pasar a 2 y a 4 phr para volver a aumentar en 6 phr. Esta misma tendencia de cambio se observa en las propiedades mecánicas (que sufren ligeras mejoras).

Kotek y colaboradores (2005) prepararon tres masterbatch de PP clorosulfonados (PPgCS) con distintos grados de funcionalización y C15A, que luego mezclaron con PP (MFI= 3 g/10 min) en un extrusor para obtener relaciones de 80:15:5 de PP/PPgCS/o-MMT. También prepararon compuestos por mezclado directo, y analizaron condiciones de mezclado. La presencia de PPgCS promueve la dispersión y delaminación de la arcilla en la matriz polimérica. Todos los compuestos presentan arcilla intercalada y exfoliación parcial, pero la mayor intercalación y exfoliación, con el mejor balance de propiedades mecánicas, se dan al usar el PPgCS con mayor funcionalización y menor contenido de grupos  $\text{SO}_2\text{Cl}$  respecto de átomos de Cl (6.7 y 11.5%p/p, respectivamente). Los otros PPgCS tienen 1.9 y 1.4%p/p, y 10.0 y 5.7%p/p de ambos grupos, respectivamente.

Lai y colaboradores (2009) investigaron NCs de PP (MFI=0.4 g/10 min) preparados en

una mezcladora usando 6 phr de C20A y 20 phr de dos tipos de compatibilizantes: polietilen-octeno funcionalizado con AM (POEgAM, Fusabond 493, 0.5%p-p AM) y PPgA (Fusabond 613, 0.55%p/p AM). Ambos compatibilizantes ayudan en la desagregación de las partículas de arcilla y su exfoliación. Sin embargo, es el PPgA el que produce materiales con mejores propiedades ópticas y mecánicas, aun cuando el POEgAM da lugar a mayor aumento del espaciado interlaminar de la arcilla. Esto puede estar afectado por la inmiscibilidad entre POEgAM y PP que se observa en imágenes de TEM, que se mantiene aún en los compuestos.

Dal Castel y colaboradores (2009) usaron copolímero de etileno-vinilacetato (EVA, 28%p/p VA) y polietileno-vinil-alcohol (EVOH, obtenido por hidrólisis del EVA) como compatibilizantes de compuestos de PP, 3%p/p C15A y 5%p/p de compatibilizante. El uso de EVOH produce un compuesto cuyo difractograma muestra un pico de difracción a menor ángulo y de menor intensidad que en el que usa EVA. Sin embargo, llamativamente, las imágenes de TEM y el comportamiento reológico de los dos compuestos y de la mezcla sin compatibilizante son muy similares. En otro trabajo del mismo grupo (Dal Castel *et al.*, 2010) analizaron el uso de PP modificado con organosilanos (PPgVTES) en compuestos basados en el mismo PP y 5%p/p de C15A y 10 o 20%p/p de compatibilizante. En este caso el espaciado interlaminar de la arcilla no cambia al mezclarse en los compuestos, pero el compatibilizante mejora la dispersión y exfoliación de la o-MMT (lo que se deduce de la disminución de la intensidad del pico de difracción y las imágenes TEM). Las propiedades mecánicas analizadas también mejoran.

Akil y colaboradores (2012) también realizan un análisis del efecto del compatibilizante como se vio en el apartado anterior.

Silvano y colaboradores (2013) emplearon PP modificado con ácido acrílico (PPgAA, Polybond 1001) y PPgA (Polybond 3200) como compatibilizantes entre PP (MFI=10 g/10 min) y o-MMT (1 a 5%p/p C15A), y estudiaron el efecto de procesamientos sucesivos (hasta 5 pasadas) en un extrusor sobre las propiedades finales y la degradación de los compuestos. Estos fueron preparados a partir de un masterbatch formado por 25%p/p arcilla y 75%p/p compatibilizante. Los compuestos presentaron aumento del espaciado interlaminar que resulta independiente de la concentración de arcilla (1, 3 y 5%p/p) pero es menor al usar PPgAA que PPgA (2.8 frente a 3.5 nm). Estos valores no se vieron afectados por los reprocesamientos sucesivos. El reprocesamiento produce, sin embargo, degradación de los materiales (aumento de carbonilos, disminución de propiedades reológicas, disminución de luminosidad, etc.).

Conclusión: los resultados comentados sugieren que el PPgA es uno de los compatibilizantes más eficientes cuando se usa un peso molecular relativamente alto, con unos 4 a 6 GA por molécula y en una relación cercana a 2:1 respecto de la arcilla (menor cantidad de GA necesitaría mayor concentración de compatibilizante). Un buen grado de intercalación y exfoliación se alcanzaría también con PP clorosulfonados y PPgVTES.

### ***Trabajos que contemplan el efecto de la concentración de componentes***

Sumados a varios trabajos comentados en los apartados superiores, se pueden agregar:

Galgali y colaboradores (2001) investigaron el comportamiento en creep de mezclas PP/PPgA/o-MMT usando 3, 6 y 9%p/p de C6A (tienen el modificador 2M2HTA) y una relación 1:1 de o-MMT/compatibilizante (Polybond 3200). Ellos observan comportamiento reológico tipo-sólido para 6 y 9%p/p de arcilla en presencia de PPgA (que incluye módulo elástico amesetado a bajas frecuencias, aparente tensión de fluencia y una alta dependencia con la concentración de arcilla), y adjudican este comportamiento a interacciones entre partículas de arcilla. Además, concluyen que, durante el creep, la microestructura de la arcilla delaminada sufre orientación inducida por flujo una vez que se supera el punto de fluencia y se rompe la estructura percolada, lo que hace disminuir la resistencia a fluir.

Lertwimolnun y Vergnes (2005) prepararon compuestos de PP en una mezcladora de laboratorio usando 5%p/p C20A y hasta 40%p/p de un PPgA (1%p/p AM). La caracterización morfológica y reológica muestra que tanto el grado de intercalación como el de exfoliación aumentan gradualmente al aumentar la concentración de compatibilizante, pero que las condiciones de procesado (velocidad del rotor entre 10 y 150 rpm, tiempo de mezclado entre 5 y 30 min, y temperatura de 180 y 200C) prácticamente no afectan la microestructura. El análisis reológico revela la aparición de una estructura percolada a partir de una relación de aproximadamente 4:1. Además, llamativamente también muestra que los módulos dinámicos de los materiales obtenidos son muy sensibles a las condiciones de procesado, obteniéndose mayores módulos al aumentar el tiempo de procesado y las rpm, disminuir la temperatura de procesado y el caudal. Como se puede observar, todas éstas son evidencias que señalan mayores tensiones durante el mezclado, que producirían mayor desagregación de las partículas de arcilla.

Rohlmann y colaboradores (2006) analizan compuestos basados en PP (330 kg/mol), PPgA (Polybond3200) y entre 2 y 15%p/p de la arcilla Nanomer I.44 (N44), usando diferentes relaciones PPgA/o-MMT hasta 3:1. Los resultados muestran que el espaciado

interlaminar de la arcilla aumenta al mezclarla con PP y no cambia al agregar compatibilizante, aunque su presencia facilita su exfoliación. Los NCs son de tipo intercalados/exfoliados, con evidencia de partículas de arcilla sin desagregar a partir de una concentración de 8%p/p. El comportamiento reológico muestra que las concentraciones de PPgA y o-MMT que inducen percolación de la arcilla tienen una relación inversa (siendo de aproximadamente 1.5, 8 y 15-20%p/p de PPgA para 12, 8 y 5%p/p de o-MMT, respectivamente). Además, resultados de IR sugieren la ocurrencia simultánea de reacción química entre el PPgA y el surfactante o sus productos de degradación durante el envejecimiento de las muestras en estado fundido.

Similarmente, Kim y colaboradores (2007) investigaron el efecto de la relación PPgA/o-MMT (0.5, 1.0 y 2.0) en la estructura y propiedades de NCs basados en PP (MFI=37 g/10 min), PPgA (1%p/p AM) y hasta 7%p/p de una arcilla modificada con 2M2HTA. Los NCs fueron preparados en un extrusor de doble tornillo. Ellos observan que la relación de aspecto de las partículas de arcilla decrece cuando la concentración de arcilla crece o la del compatibilizante disminuye. Además, encuentran que la extensión de la red percolada puede ser acrecentada aumentando la cantidad de partículas presentes (mayor exfoliación) tanto para una dada relación PPgA/o-MMT como para una concentración fija de arcilla. Sin embargo, las propiedades mecánicas y térmicas no necesariamente mejoran a la par por la reducción de las propiedades de la matriz al aumentar la concentración de PPgA.

Pascual y colaboradores (2009) analizaron el efecto de la relación de concentraciones compatibilizante/o-MMT en compuestos de PP (MFR=33 g/10 min) usando un PPgA con alto contenido de GA y 2%p/p C20A. Las relaciones consideradas van desde 0.25:1 a 4:1. Ellos concluyen que la mejor dispersión, acompañada de buen nivel de intercalación/exfoliación, ocurre para una relación PPgA/o-MMT cercana a 3:1-4:1. Las propiedades mecánicas y térmicas también presentan una leve mejoría en esas condiciones.

Dong y Bhattacharyya (2010) también estudiaron el efecto de la concentración de compatibilizante (hasta 20%p/p de PPgA con 0.5–1%p/p AM) en NCs de PP (MFI= 25 g/10min) y 5%p/p de una esmectita purificada y modificada con ODA. Los compuestos fueron preparados por extrusión y reprocesados para aumentar el tiempo de residencia. Los difractogramas revelan intercalación del polímero en la arcilla y la presencia simultánea de partículas con láminas colapsadas, lo cual es adjudicado a la degradación térmica del surfactante. Los NCs presentan estructura intercalada/exfoliada resultando 6%p/p de compatibilizante la concentración máxima óptima para obtener un buen balance de propiedades mecánicas y térmicas. A mayores concentraciones el compatibilizante pasa a

tener un papel plastificante del PP aun cuando ayuda en la dispersión de la arcilla.

Conclusión: la formación de NCs de PP se vería favorecida por concentraciones no mayores a 8%p/p de arcilla (para evitar partículas poco desagregadas) y por relaciones iguales o mayores de compatibilizante. La exfoliación, favorecida por una mayor concentración de compatibilizante, puede dar lugar a una estructura percolada de arcilla (mayor concentración de compatibilizante para menores concentraciones de o-MMT).

### ***Trabajos que contemplan el efecto de las condiciones de procesado***

Ver también los trabajos de Kim y colaboradores (2001), Lertwimolnun y Vergnes (2005) y Silvano y colaboradores (2013), en los apartados anteriores.

Kato y colaboradores (2004) utilizaron agua, que es incorporada separadamente al extrusor doble tornillo, para exfoliar la arcilla natural que es mezclada directamente con el polímero. Para el estudio prepararon muestras mezclando PP (MFR=16 g/min) con 5%p/p de arcilla sódica, 0.25 o 1%p/p de ODA y sin y con 30%p/p de PPgA. Además, para comparación prepararon una mezcla con 7%p/p de arcilla previamente modificada con ODA (con 25 y 100% de cobertura superficial). En todos los casos adicionaron 2 kg/h de agua al extrusor con caudal de 10kg/h de polímero total. Los resultados muestran que, controlando la presión del vapor de agua, se puede lograr un alto grado de exfoliación de la arcilla. La presencia de PPgA, como es de esperar, resulta clave para la exfoliación, la que aumenta con el contenido de ODA (0, 0.25 y 1%p/p). Los difractogramas presentan, con mayor o menor intensidad, una difracción correspondiente a un espaciado  $d_{001}$  de 1.4 nm adjudicado a la arcilla sódica hinchada por el agua. Los autores sólo miden las propiedades de los compuestos en ensayos de flexión, que aumentan respecto del PP, siendo el compuesto preparado con 30%p/p de PPgA y 7%p/p de o-MMT el que presenta las propiedades máximas. Lamentablemente no se presentan datos sin uso de agua por lo que no se puede juzgar realmente su papel.

Dominkovics y colaboradores (2011) utilizan hasta 6%p/p de Nanofil 5 (2M2TA, 83% de superficie cubierta respecto de CEC) y hasta 50%p/p de PPgA (Polybond 3200) para analizar la estabilidad química de compuestos de un PP comercial estabilizado ( $M_w=485$  kg/mol) preparados en una mezcladora a distintas condiciones de procesamiento. Para ello midieron el tiempo de inducción y la temperatura de inicio de la degradación. Los resultados indican que los NCs son de tipo intercalado con alto grado de exfoliación al usar compatibilizante, y que tanto la o-MMT como el PPgA aceleran la degradación y

deterioran las propiedades del PP, con efectos independientes entre sí, sugiriendo la ocurrencia de reacciones entre los componentes y los estabilizantes agregados. Las condiciones de procesamiento también degradan considerablemente los materiales, sobre todo el aumento de la velocidad de deformación de corte y del tiempo de residencia, siendo insuficiente el papel de los estabilizantes que normalmente acompañan a los PP comerciales.

Conclusión: la formación de NCs de PP se vería favorecida por condiciones de procesamiento que generen mayores tensiones de corte (mayor velocidad del rotor, menor temperatura, etc.) y mayor tiempo de residencia, sobre todo con la ayuda de la concentración adecuada de compatibilizante. Además, los trabajos parecen coincidir en que el cambio de condiciones de procesamiento (dentro de ciertos rangos, como por ejemplo, no sobrepasando la temperatura de degradación del modificador de la arcilla) no afecta notablemente la microestructura de los NCs, aun cuando se llegue a producir algo de degradación de los polímeros.

Los trabajos de la literatura señalan que en general para lograr una buena dispersión de la arcilla en PP es necesario partir de una arcilla organofílica con un espaciado interlaminaar relativamente grande y de un compatibilizante en cantidad y tipo adecuado. Aun así, el mezclado en fundido de estos tres componentes da lugar, en el mejor de los casos, a NCs con estructura intercalada parcialmente exfoliada. En este sentido, el PPgA ha mostrado ser un compatibilizante efectivo en facilitar la intercalación de macromoléculas entre las láminas de la arcilla y en ayudar a su desagregación. Sin embargo, para ello debe usarse cantidades relativamente grandes de compatibilizante, lo que puede cambiar las propiedades mecánicas, reológicas y térmicas del PP, o hasta perjudicarlas (Pascual *et al.*, 2009; Dal Castel *et al.*, 2009; Silvano *et al.*, 2013).

Para contrarrestar algunas de las desventajas de la preparación de NCs de PP por compatibilización, algunos autores han analizado el uso de dióxido de carbono en condiciones supercríticas (scCO<sub>2</sub>) para la exfoliación de la arcilla durante el mezclado en fundido. Esta técnica busca la rápida expansión de la arcilla, inmediatamente antes de mezclarla con el polímero. Para ello se trata la arcilla con scCO<sub>2</sub> a alta presión en etapas previas a su incorporación al polímero, y una vez incorporada se despresuriza el sistema muy rápidamente, buscando separar las láminas. Así, por ejemplo, Nguyen y Baird (2007) usaron este método mediante una rápida expansión de la arcilla seguida de inyección directa por una alimentación lateral de un extrusor de tornillo simple de dos etapas. El PP

(MFI=4 g/10min) es mezclado con 4%p/p de C20A, con y sin scCO<sub>2</sub>, y estos compuestos son comparados con los obtenidos a partir de un compuesto PP/PPgA/10%p/pC20A provisto por una empresa que es diluido a 4 y 6.6 %p/p de arcilla por el método de scCO<sub>2</sub> en el extrusor de simple tornillo. Sólo en el caso del compuesto comercial diluido y tratado con scCO<sub>2</sub> es que se observa considerable intercalación y alto nivel de dispersión de tactoides de arcilla en la matriz de PP, junto a mejoras en las propiedades mecánicas. Sin embargo, las propiedades reológicas del PP decrecen en todos los materiales analizados. Más recientemente, Chen y colaboradores (2012) modificaron el método de Nguyen y Baird, y prepararon NCs de PP introduciendo el polímero y la arcilla a un extrusor de simple tornillo por dos tolvas separadas y agregando el scCO<sub>2</sub> a la que tiene la arcilla. También usaron el proceso de dos etapas de Nguyen y Baird. De esta manera analizaron compuestos con 5 y 10%p/p de C20A, observando que el proceso semi-continuo (exfoliación de la arcilla previamente al mezclado) es el que no produce colapso de las láminas de arcilla, genera dispersión de partículas relativamente pequeñas, y da lugar a cierta mejora en las propiedades del PP.

Otro mecanismo que algunos autores han explorado es el de la funcionalización in-situ de PP durante el mezclado con o-MMT. Esta técnica tiene varias ventajas. Por un lado representa una alternativa interesante dado que podría facilitar la implementación de la preparación de NCs de PP a nivel industrial, por otro se podría esperar que la reacción durante el mezclado pudiera ayudar a la exfoliación simultánea de la arcilla. Además, dado que el compatibilizante se está generando en el seno del polímero durante el procesamiento, este método podría lograr mejor compatibilidad entre el PP y las moléculas de PP funcionalizado que el mezclado físico directo de los dos polímeros. Sin embargo, existe una limitación que podría ser importante al momento de considerar las propiedades finales de los compuestos obtenidos, y es que la funcionalización de PP se hace en presencia de peróxidos orgánicos, lo que genera escisión de las macromoléculas y consecuente disminución del peso molecular del PP.

A continuación se analizan en particular los trabajos que han explorado el método de funcionalización in-situ del PP.

### 3.2.2 Mezclado en Fundido con Funcionalización In-situ

No son muchos los autores que han explorado la preparación de NCs por mezclado en fundido con funcionalización simultánea del polímero. De hecho, en el caso de compuestos de PP/arcilla sólo se han encontrado cuatro trabajos en la literatura (Zhang *et al.*, 2004;

Passaglia *et al.*, 2008; Song *et al.*, 2008; Martínez-Colunga *et al.*, 2014), además de uno que intenta la funcionalización pero no usa iniciador de la reacción (Wang y Wilkie, 2003).

Wang y Wilkie (2003) analizaron compuestos de PP (MFI=35 g/10min,  $M_w=190$  kg/mol) y o-MMT preparados en una mezcladora de laboratorio en presencia de AM (sin iniciador). Por un lado mezclaron 50 g de PP con 1.5 g de C10A(o-MMT basada en 2MBHTA, ver Tabla 2.3) o  $\text{Na}^+$ MMT previamente modificada con dimetil-hexadecil-estiril-amonio (2MHEA), sin o con la presencia de AM (1.5 g). Por otro, mezclaron 50 g de PP con 1.5 g de  $\text{Na}^+$ MMT y 0.5 g de 2MBHTA o 2MHEA, sin o con la presencia de AM (1.5 g). También prepararon algunos compuestos en un extrusor con doble tornillo. Lamentablemente estos autores no usan iniciador de las reacciones de injerto ni indican en qué se basan o qué resultados indicarían que el AM participa en reacciones químicas con los polímeros. Es posible asumir que el AM actuaría solamente como agente de expansión de la arcilla. Por otra parte, eligen trabajar con al menos una arcilla o intercalante que se ha demostrado que sufre colapso al ser mezclada con PP. De hecho, los resultados con C10A o 2MBHTA no son claros. Los difractogramas sólo muestran difracciones al mezclar PP,  $\text{Na}^+$ MMT, 2MBHTA y AM, pero la difracción ocurre a un ángulo alto (correspondiente a un espaciado de 1.4 nm), mayor que en la C10A (1.9 nm). En el caso de la familia de compuestos preparados con 2MHEA, la mezcla PP/2MHEA presenta una difracción similarmente ubicada al de la arcilla, que se desplaza a menores ángulos en la mezcla PP,  $\text{Na}^+$ MMT, 2MHEA y AM. Aun así, los mismos autores comentan que la arcilla no parece distribuirse uniformemente en la matriz polimérica (muestran una imagen de TEM con agregados), aunque los resultados obtenidos por calorimetría de cono sugieren la formación de compuestos con cierto grado de intercalación/exfoliación ya que ocurre una reducción significativa de la velocidad de generación de calor.

Zhang y colaboradores (2004) prepararon NCs de PP y MMT mediante mezclado e injerto simultáneos siguiendo tres pasos. En primer lugar obtuvieron la o-MMT usando ODA y luego la mezclaron con AM, el iniciador (2,5-dimetil-2,5-di(t-butil-peroxi)hexano, DBPH) y un agente de expansión (éster acético) en acetona, en relaciones 20:16:4.8:2 respectivamente. Al secarla se obtiene una o-MMT modificada (mo-MMT). En un segundo paso, esta arcilla fue mezclada con PP (MFR=28 g/10 min) durante 20 min a 180°C en una mezcladora de laboratorio para generar un masterbatch (usando 30%p/p de mo-MMT). Finalmente, el masterbatch fue procesado a 190°C durante 15 min con distintas cantidades de PP para obtener compuestos con distintas concentraciones de arcilla. Los resultados de DRX y SEM muestran que la modificación con AM de la arcilla produce un aumento del

espaciado interlaminar (de 1.96 nm en la o-MMT a 3.2 nm en la mo-MMT) aunque también existiría algo de colapso (señalado por un hombro en el difractograma, correspondiente a un espaciado de 1.8 nm). El resto de los datos presentados son muy escasos, pero sugieren que el masterbatch y los compuestos presentarían una buena distribución de arcilla desagregada/delaminada con mejor estabilidad térmica que el PP.

Aunque no usan PP, Passaglia y colaboradores (2008) utilizaron un método similar para sintetizar NCs, sólo que basados en copolímeros etileno/propileno. Se incluye aquí este trabajo ya que uno de los copolímeros tiene baja concentración de etileno y dado que hay muy pocos trabajos que exploran esta metodología. Estos autores, además de usar tres copolímeros etileno/propileno con alto contenido de etileno, utilizan un copolímero al azar con 2–3%p/p etileno (MFR=0.8 g/10 min). Usan, además, una o-MMT comercial (modificada con 2M2HTA), DCP y dos agentes funcionalizantes (AM y dietil maleato (DEM)). En particular, con el copolímero al azar preparan compuestos por dos metodologías: a) fundiendo el polímero en la mezcladora y agregando, luego de 2 min, la mezcla de agente funcionalizante, iniciador y arcilla (5%p/p), y b) fundiendo el polímero en la mezcladora y agregando, luego de 2 min, el peróxido y el agente, seguido luego de otros 2 min por el agregado de la arcilla (5%p/p). De acuerdo a los autores la aplicación del procedimiento de dos pasos parece favorecer la funcionalización del PP, mientras que el de tres da compuestos con mejor dispersión/exfoliación de las láminas de arcilla. Además, en este último caso se produce mayor degradación del polímero durante la funcionalización (disminución del torque durante el procesado). Esto podría indicar que la iniciación temprana de la funcionalización del PP (que consume parte del agente funcionalizante, genera PPg, y baja el peso molecular del medio) tiene mayor efecto en la desagregación de la arcilla.

Song y colaboradores (2008) prepararon NCs de PP/arcilla mediante mezclado en fundido en una mezcladora de laboratorio con funcionalización in-situ con fosfato de *n*-imidazol-*o*-(biciclo-pentaeritritol-fosfato)-*o*-(etil-metacrilato) (PEBI). Para ello usaron PP ( $M_n=38$  kg/mol) y o-MMT (modificada con 2ODA) y prepararon tres compuestos: a) PP con 3%p/p de o-MMT, b) PP con 3%p/p de o-MMT impregnada con DCP y PEBI, y c) PP con 3%p/p de o-MMT impregnada con DCP y PEBI y 15%p/p de PPgA (1%p/p AM). El análisis de la microestructura revela que el compuesto b) tiene mayor espaciado interlaminar de la arcilla que el a) (y lo que parece ser mayor exfoliación en una imagen TEM), pero a la vez aparece un pico importante de difracción que muestra colapso de las láminas de silicato tanto en la arcilla modificada como en los compuestos b) y c). Las

propiedades térmicas, mecánicas y de retardo a la llama, son mejores en el compuesto c) que incorpora PPgA.

Martínez-Colunga y colaboradores (2014) analizaron compuestos basados en 5 y 10%p/p C20A y 0.6 y 1.2%p/p AM buscando la funcionalización del polímero a la vez que logran la dispersión de la arcilla. Para ello utilizaron un extrusor con doble tornillo asistida con irradiación de ultrasonido (usando tres intensidades diferentes de sonicación). La funcionalización del polímero fue monitoreada por FTIR y finalmente determinada por titulación. El grado de funcionalización logrado aumenta con el aumento de contenido de AM y con la energía de ultrasonido aplicada, pero disminuye con la concentración de arcilla (para una dada concentración de AM). Además, la eficiencia de la reacción de injerto (dada por la concentración de GA injertados respecto a la concentración de AM usada) disminuye con el aumento en la concentración de AM y de arcilla. Este comportamiento es adjudicado a varios motivos: saturación de injerto de GA, solubilidad limitada de AM en PP fundido, reacciones de dismutación de radicales AM, efecto lubricante del AM en exceso que reduce la tensión de corte en el mezclado, y la posible interacción del AM con la arcilla o su surfactante. Los resultados de DRX y TEM muestran que los materiales obtenidos presentan estructura intercalada/exfoliada. El espaciado interlaminar de la arcilla aumenta en los compuestos pero es prácticamente independiente de la presencia o no de AM, su concentración, la intensidad de la sonicación y de la concentración de arcilla. Sin embargo, la intensidad de la difracción correspondiente a la arcilla decrece con la presencia de AM y con la intensidad de la sonicación, señalando aumento de la exfoliación de la arcilla.

Los trabajos antes comentados son los pocos intentos que se han encontrado en la bibliografía que contemplan la funcionalización del PP simultáneamente a la dispersión de la arcilla, por lo que deja un campo amplio de explorar usando una metodología que resulta muy atractiva desde el punto de vista industrial.

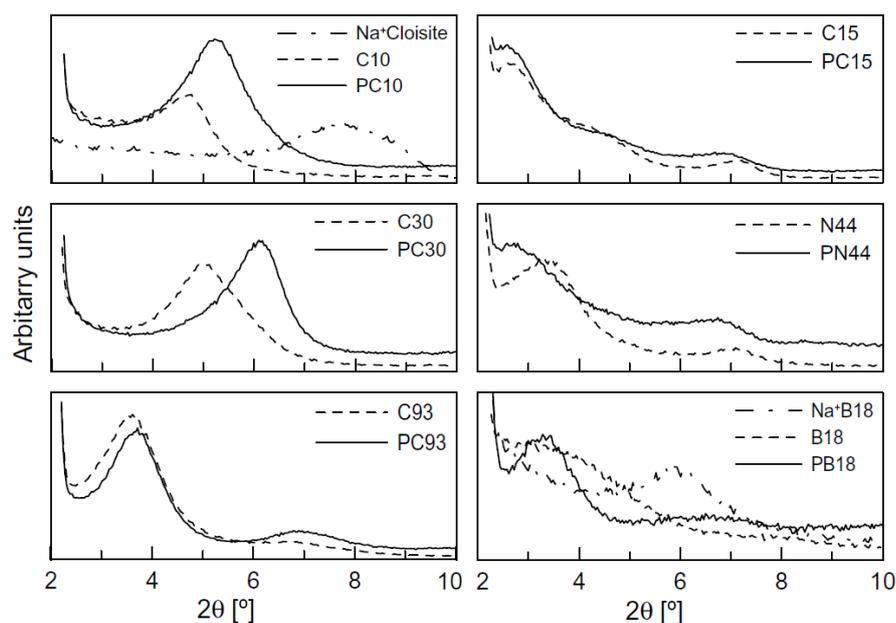
### **3.2.3 Características y Propiedades de Nanocompuestos de PP/Arcilla**

A continuación se describirán las características y propiedades de los compuestos preparados en base a PP y o-MMT que son más frecuentemente analizadas y, sobre todo, que son más relevantes para esta tesis.

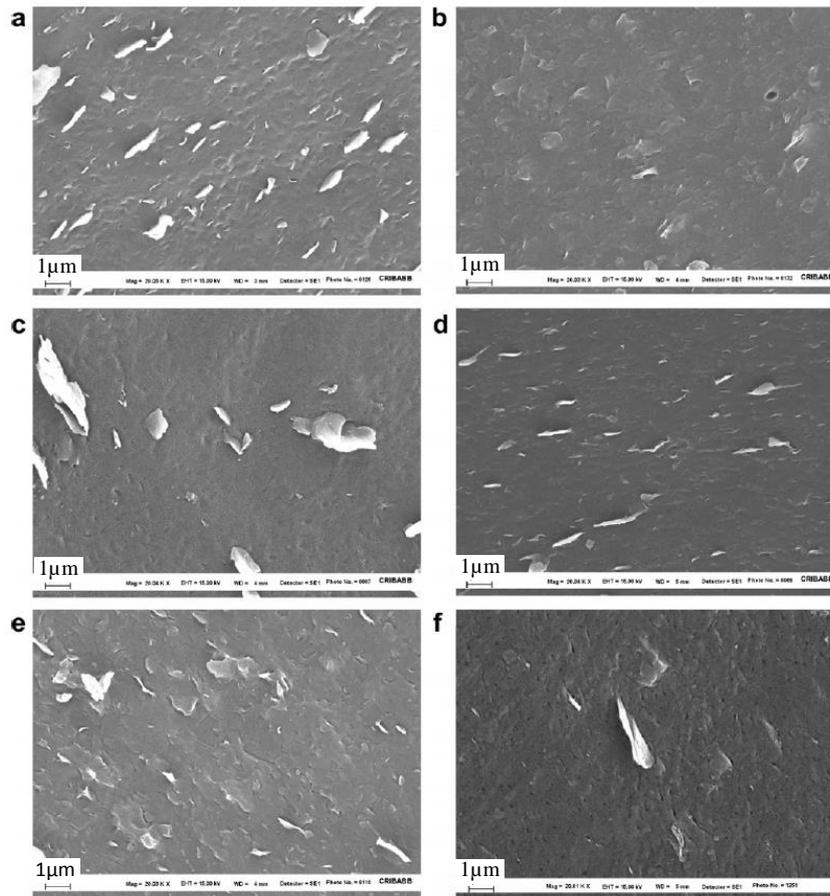
### Caracterización Estructural

Las características estructurales de los compuestos son generalmente exploradas usando difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). Ellas proveen información sobre el espaciamiento medio entre las láminas de silicato de la arcilla y ofrecen una visión cualitativa de la microestructura mediante visualización directa (serán descritas en detalle en la Sección 4.3). Por este motivo, casi todos los trabajos de la bibliografía usan DRX, generalmente combinado con TEM y/o SEM.

Como ya se mencionara en la mayoría de los trabajos comentados en la Sección 3.2.1, los NCs de PP/arcilla preparados por mezclado en fundido tienen normalmente estructuras intercaladas parcialmente exfoliadas que depende de mucho factores. Por ejemplo, la Figura 3.7 muestra los difractogramas de las arcillas listadas en la Tabla 2.3 y de los compuestos preparados con 5%p/p de arcilla y 15%p/p de PPgA (Rohlmann *et al.*, 2008). Como ya se comentara, se observa que al usar C10A y C30B se produce colapso de las láminas de arcilla luego del procesado, mientras que C15A, C93A, N44 y la bentonita modificada con ODA producen NCs con distintos grados de intercalación/exfoliación. En particular, aquellos preparados con C15A y la N44, que se basan en el mismo intercalante con dos cadenas alquílicas, muestran el mayor grado de exfoliación, independientemente del resto de las características de ambas arcillas y del grado de cobertura inicial del intercalante. Las imágenes obtenidas por SEM de esos seis compuestos se presentan en la Figura 3.8.



**Figura 3.7** Difractogramas de varias arcillas y los respectivos compuestos con composición 80:15:5 de PP/PPgA/o-MMT (Rohlmann *et al.*, 2008)



**Figura 3.8** Imágenes SEM de superficies obtenidas por corte criogénico de los compuestos de la Figura 3.7. a) PC10, b) PC15, c) PC30, d) PN44, e) PC93 y f) PB18. Tamaño de las áreas observadas:  $15.5 \times 12.5 \mu\text{m}$  (Rohlmann et al., 2008).

Similarmente, Zhu y colaboradores (2011), como fue descrito anteriormente, utilizaron dos MMTs, una cálcica ( $\text{Ca}^{2+}\text{Mt}$ ) y otra comercial modificada con ODA (OMt), y las modificaron con una amina etoxilada (designadas AMt y AOMt, respectivamente). La Figura 3.9 muestra los difractogramas obtenidos, donde se observa que aun cuando el intercalante logra penetrar y separar levemente las láminas de la arcilla cálcica (izquierda), el poco espaciado no da lugar a la intercalación de macromoléculas al mezclar esta arcilla con los polímeros. En el caso de lo OMt comercial, en cambio, el agregado de la amina genera una o-MMT con gran espaciado interlamilar (3.32 nm). La mezcla de esta arcilla con los polímeros si da lugar a intercalación de macromoléculas. Las imágenes de SEM de la Figura 3.10 muestran, además, la diferencia en el grado de exfoliación logrado en cada caso.

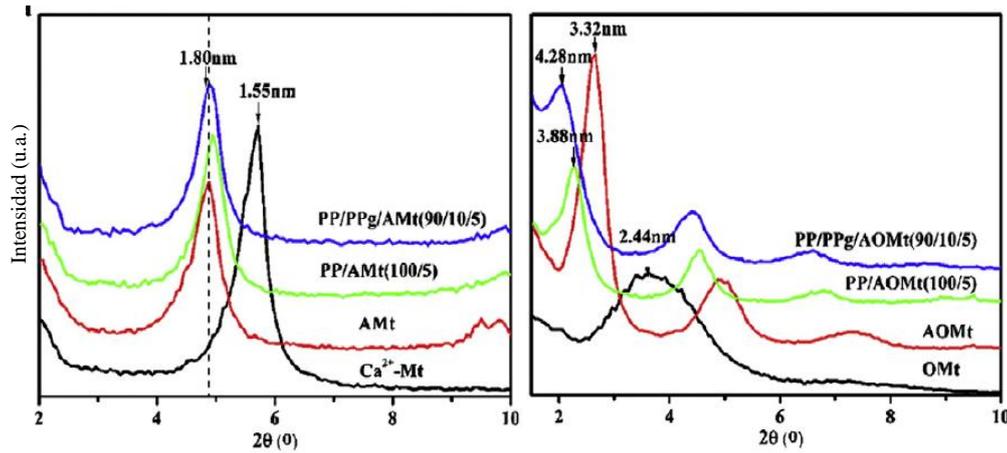


Figura 3.9 Difractogramas de arcillas y compuestos basados en MMT cálcica (izq.) y o-MMT comercial (der.) (Zhu et al., 2011)

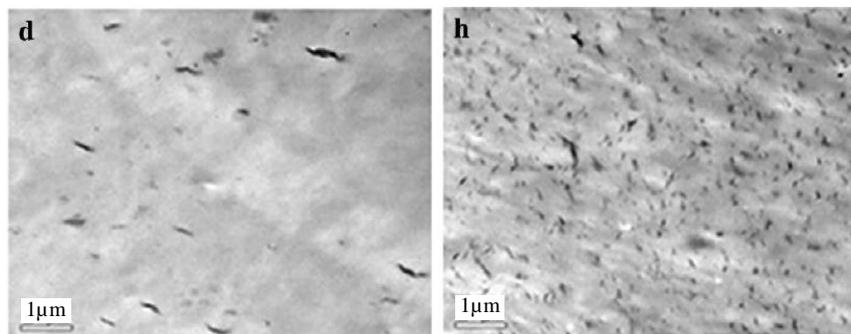


Figura 3.10 Imágenes SEM de los compuestos PP/PPg/AMt (izq.) y PP/PPg/AOMt (der.) de la figura anterior (Zhu et al., 2011)

Un trabajo que contempla distintos compatibilizantes es el de Lai y colaboradores (2009), quienes investigaron NCs de PP, 6 phr C20A y 20 phr de POEgAM o PPgA (ambos con ~0.5% p/p AM). Como ya se comentara, ambos compatibilizantes ayudan en la exfoliación de la arcilla (ver Figura 3.11), aunque el PPgA es el que produce materiales con mejores propiedades ópticas y mecánicas. Cabe señalar que el POEgAM

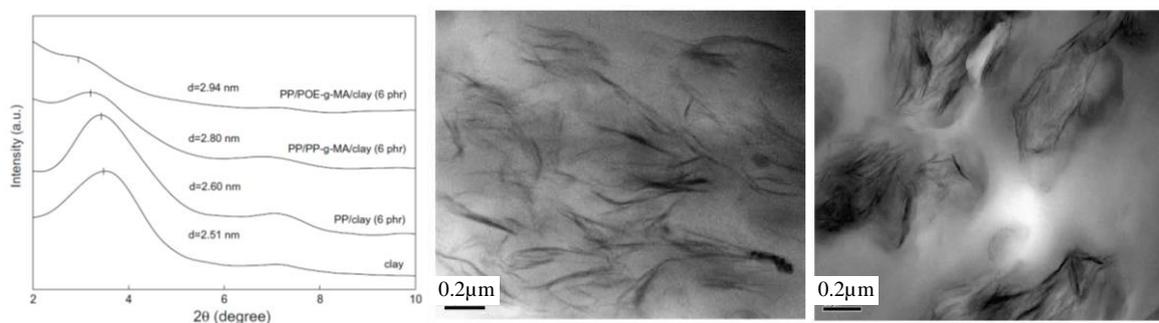
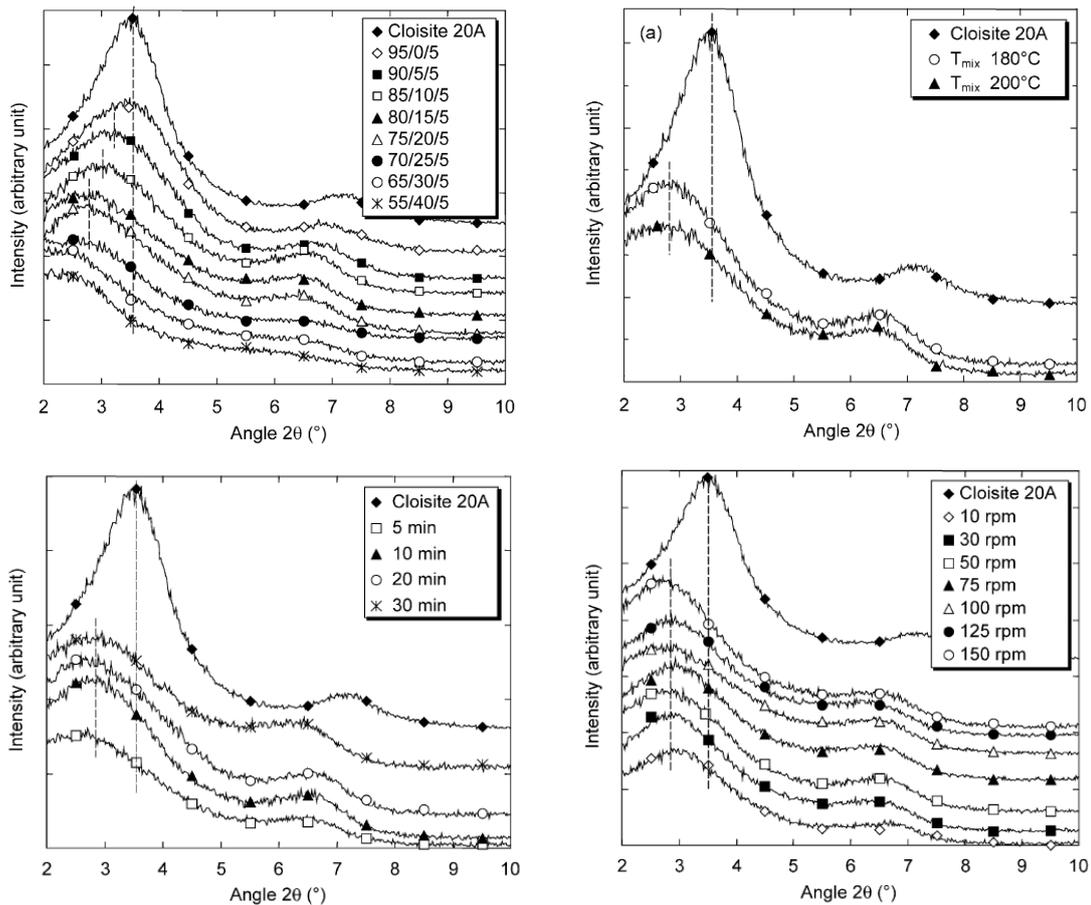


Figura 3.11 Difractogramas de arcilla, mezcla PP/C20A y compuestos compatibilizados, e imágenes de TEM de PP/PPgA/C20A (centro) y PP/POEgAM/C20A (der.) (Lai et al., 2009)



**Figura 3.12** Difractogramas de compuestos PP/PPgA y 5%p/p. Arriba izq.: efecto de concentración de PPgA en mezclas procesadas 10 min a 180°C y 100 rpm. Arriba der.: efecto de temperatura de procesamiento en mezcla 80/15/5 procesada 10 min a 50 rpm. Abajo izq.: efecto de tiempo de procesamiento en mezcla 80/15/5 procesada a 180°C y 50 rpm. Abajo der.: efecto de velocidad de rotor en mezcla 80/15/5 procesada 10 min a 180°C (Lertwimolnun y Vergnes, 2005).

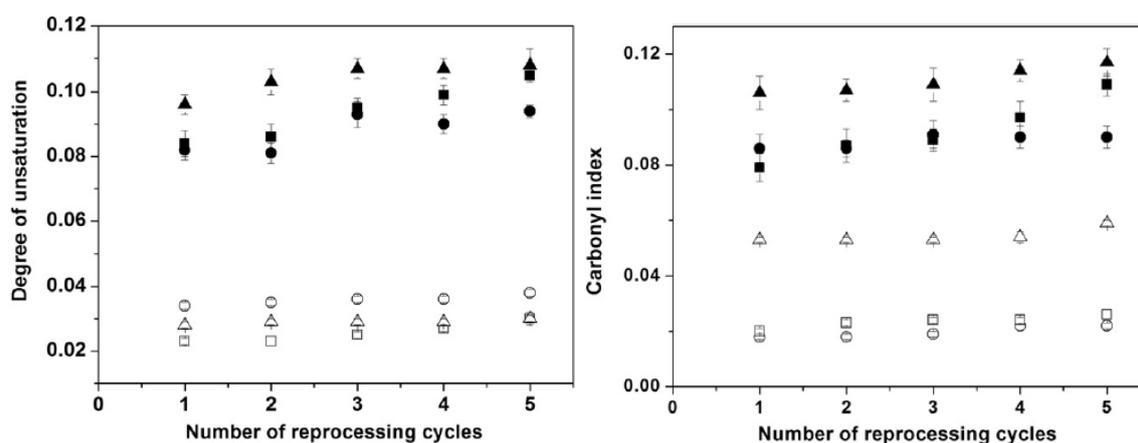
resulta ser inmisible con el PP, y que en el compuesto aún hay vestigios de los dominios dispersos de compatibilizante (ver Figura).

Lertwimolnun y Vergnes (2005) analizaron el efecto de la concentración de PPgA en compuestos de PP y 5% p/p de C20A. La Figura 3.12 muestra los difractogramas obtenidos que reflejan que tanto el grado de intercalación como el de exfoliación aumentan gradualmente al aumentar la concentración de compatibilizante, pero que las condiciones de procesamiento (velocidad del rotor entre 10 y 150 rpm, tiempo de mezclado entre 5 y 30 min, y temperatura de 180 y 200°C) prácticamente no afectan la microestructura.

### Caracterización Química

Varios autores han acudido a la técnica de Espectroscopia de Infrarrojo (IR) para identificar cambios químicos que puedan ocurrir en los compuestos por alguna reacción química o interacción de los componentes. Así, por ejemplo, Silvano y colaboradores

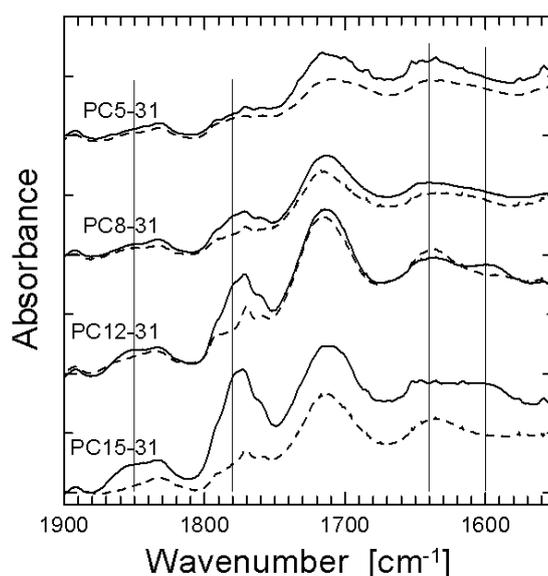
(2013) usaron FTIR para analizar los cambios sufridos por el polímero durante reprocesamientos sucesivos de compuestos basados en C15A y PPgAA o PPgA. En particular siguieron la evolución de las bandas de absorción ubicadas a  $1640\text{ cm}^{-1}$ , correspondientes a insaturaciones C=C formadas en el PP por reacciones de desproporción, y a  $1710\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde a grupos carbonilo (C=O) que resultan de reacciones de oxidación. La Figura 3.13 muestra los índices de insaturaciones y de carbonilos calculados dividiendo la absorción de las correspondientes bandas por la de la banda a  $2720\text{ cm}^{-1}$  usada como referencia. En el caso del índice de carbonilos, como los compatibilizantes contienen este grupo en sus estructuras, los autores realizaron normalizaciones adicionales (dividir por la concentración del compatibilizante) para eliminar su efecto. Como se puede ver, los resultados sugieren que los reprocesamientos sucesivos producen degradación de los materiales, que resulta más importante a mayor concentración de arcilla.



**Figura 3.13** Índices de insaturaciones y carbonilos calculados a partir de espectros de FTIR en compuestos reprocesados hasta cinco veces. Se muestra resultados para PP/o-MMT (círculos), con PPgA (cuadrados) y con PPgAA (triángulos). Símbolos vacíos: 1% p/p o-MMT. Símbolos llenos: 5% p/p o-MMT (Silvano et al., 2013)

Rohlmann y colaboradores (2006) también usan FTIR para verificar posibles reacciones entre el PPgA y la arcilla o su modificador durante el añejamiento en fundido de compuestos, dados los cambios estructurales observados y la aparición de burbujas en los compuestos. Cabe señalar que estos cambios sólo fueron observados cuando el compatibilizante y la o-MMT están presentes simultáneamente. La Figura 3.14 muestra la región del espectro entre  $1900$  y  $1500\text{ cm}^{-1}$  de NCs frescos y añejados preparados con distintas concentraciones de arcilla y relación 3:1 de PPgA/arcilla. Se observa que después del tratamiento térmico, la intensidad de las bandas de absorción localizadas a  $1850$ ,  $1780$  y  $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$  (las dos primeras correspondientes a carbonilos de anhídrido) disminuye,

mientras que la de la banda a  $1640\text{ cm}^{-1}$  aumenta. Las bandas entre  $1680$  y  $1570\text{ cm}^{-1}$  pueden asociarse a amidas. El efecto se hace más notable a medida que la concentración de arcilla y PPgA aumentan. Los resultados sugieren que algunos GA del PPgA podrían estar siendo consumidos por reacciones con sustancias tales como el surfactante o los productos de su descomposición térmica, que generen amidas e imidas. Además, la presencia de agua u otros productos secundarios de las mencionadas reacciones de descomposición, podrían explicar la aparición de burbujas.



**Figura 3.14** Espectros de IR normalizados correspondientes a NCs de PP/PPgA/N44 preparados con relación 3:1 de PPgA/arcilla. Muestras frescas (líneas llenas) y añejadas en fundido (líneas de trazos) (Rohlmann et al., 2006)

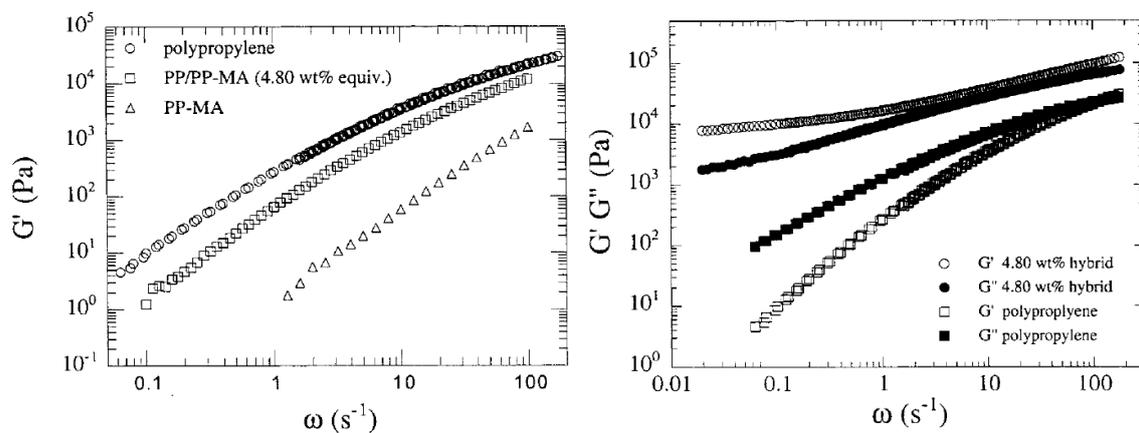
### Caracterización Reológica

Las propiedades reológicas de un material en estado líquido, y en particular las propiedades viscoelásticas lineales, son muy sensibles a su estructura química y composición. Por ello, la caracterización reológica se ha convertido en una herramienta muy utilizada en el área de compuestos y NCs para deducir y comparar distribución de fases, estado de desagregación de partículas, etc. Es más, en muchos casos complementa o hasta reemplaza las técnicas clásicas de DRX o microscopía electrónica (Sinha Ray, 2013; Pandey et al., 2014).

De los trabajos listados en las Secciones 3.2.1 y 3.2.2, un alto porcentaje incluye resultados reológicos, que incluso fueron comentados en algunos casos. Un aspecto en el que en general coinciden, que es además el comportamiento típico de sistemas heterogéneos, es que la presencia de la arcilla produce un cambio del comportamiento tipo-

líquido de la matriz polimérica (módulo elástico,  $G'$ , menor al módulo viscoso,  $G''$ ) a baja frecuencia, pasando gradualmente a un comportamiento tipo-sólido ( $G'$  semejante o mayor a  $G''$ ) a medida que el grado de exfoliación aumenta. El aumento significativo de los módulos (más notable en  $G'$ ) a bajas concentraciones de relleno es atribuido a una estructura al menos parcialmente exfoliada de la arcilla en la que láminas y tactoides llegan a interactuar entre sí.

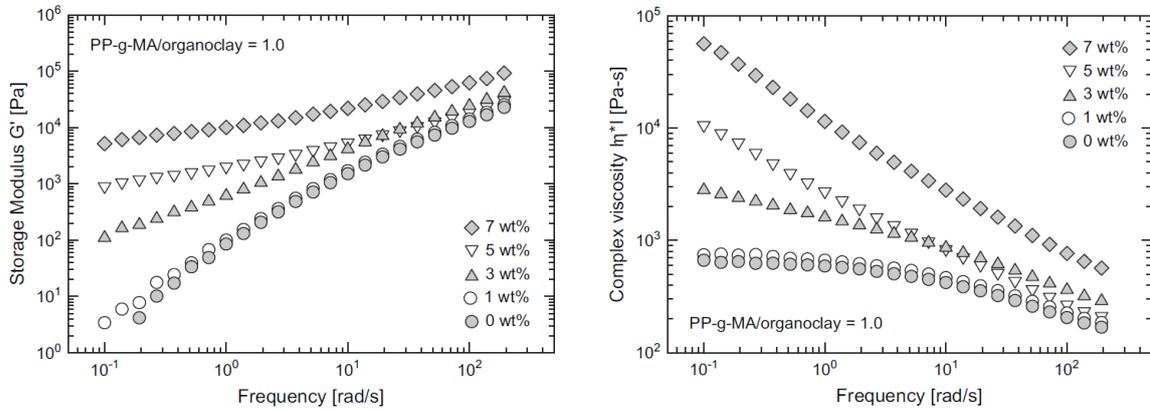
Por ejemplo, la Figura 3.15 muestra algunos resultados de Solomon y colaboradores (2001), correspondientes a NCs de PP, 15%p/p PPgA y 5%p/p o-MMT modificada con ODA (4.8%p/p de contenido inorgánico). La figura incluye el módulo elástico del PP, el PPgA y la mezcla binaria de estos polímeros en relación 80:15. Como se puede observar, el compuesto con arcilla presenta un comportamiento muy distinto al PP, de hecho su comportamiento se asemeja al de un gel o estructura entrecruzada ( $G'$  casi constante que supera a  $G''$  a bajas frecuencias). Esto sugiere un alto grado de exfoliación y la formación de una estructura percolada.



**Figura 3.15** Módulos dinámicos de PP, PPgA, su mezcla y un NC (Solomon et al., 2001)

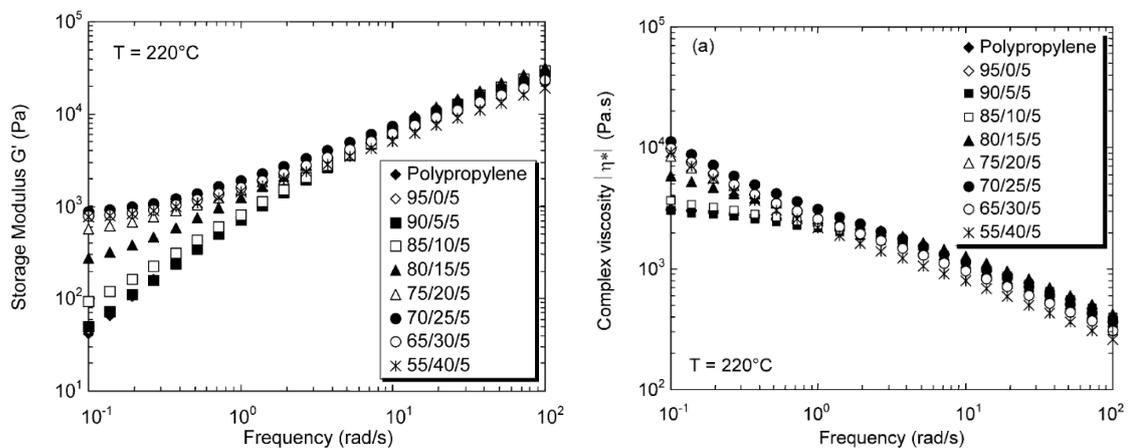
Similarmente, Kim y colaboradores (2007) realizaron barridos de frecuencia a  $180^\circ\text{C}$  para NCs producidos a partir de PP, PPgA y o-MMT por mezclado en fundido. Los resultados muestran que el aumento de contenido de arcilla y PPgA, para una relación constante 1:1 de PPgA/o-MMT, produce el aumento gradual de los módulos dinámicos, con pendientes a bajas frecuencias que disminuyen (ver Figura 3.16). Equivalentemente, la viscosidad compleja ( $\eta^* = [\eta'^2 + \eta''^2]^{1/2}$  con  $\eta' = G''/\omega$  y  $\eta'' = G'/\omega$ ) también aumenta a bajas frecuencias y gradualmente muestra el efecto de una tensión de fluencia. Nuevamente, éste efecto es atribuido a la existencia de una red percolada que se desarrolla a partir de cierta concentración crítica de relleno y compatibilizante. De hecho, como ya se

comentara, estos autores observan que la red percolada aparece al aumentar la cantidad de partículas exfoliadas (ya sea para una dada relación PPgA/o-MMT como se ve en la Figura 3.16, o aumentando la concentración de PPgA para una dada concentración fija de arcilla).

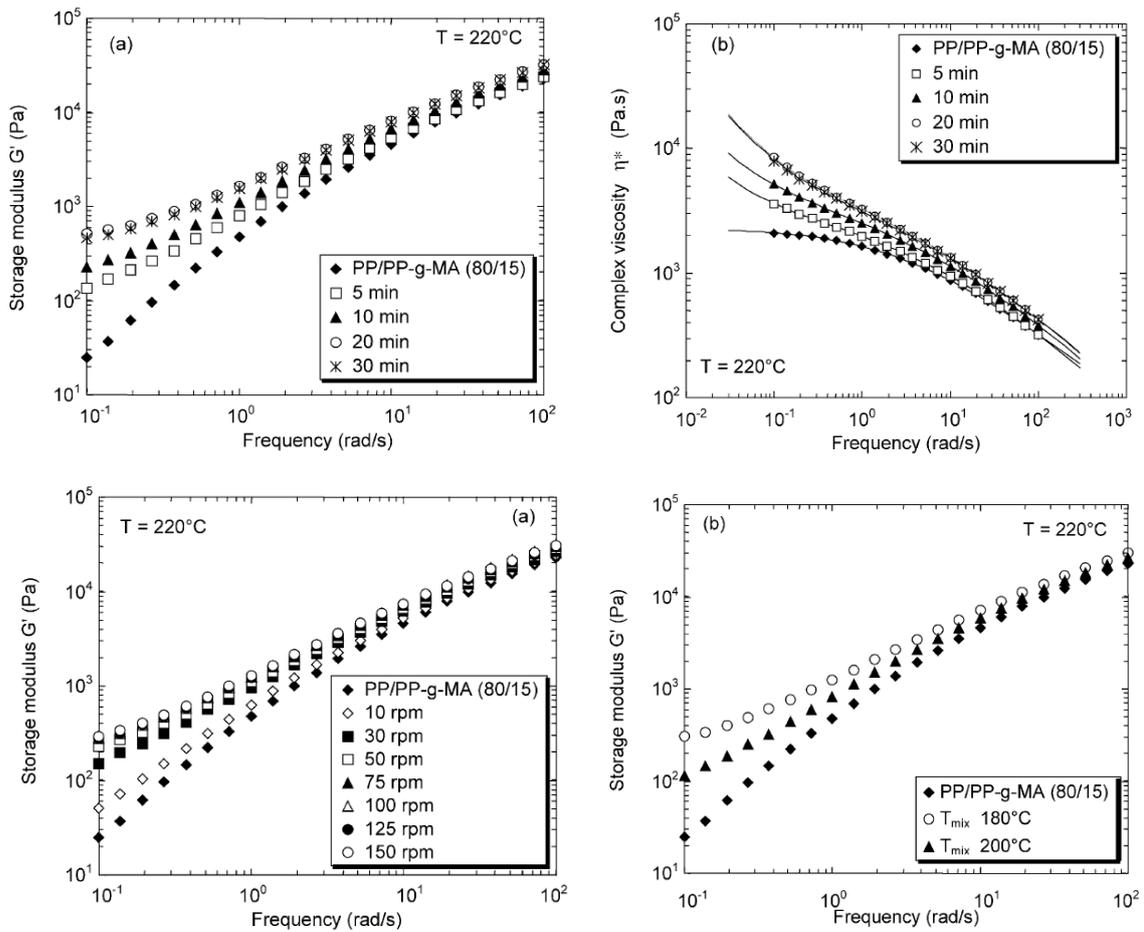


**Figura 3.16** Módulos dinámicos en función de la frecuencia de compuestos de PP con relación 1:1 de PPgA/o-MMT y diferentes contenidos de arcilla y PPgA (Kim et al., 2007)

El mismo comportamiento es observado por Lertwimolnun y Vergnes (2005) en compuestos de PP y 5%p/p de C20A compatibilizados con hasta 40%p/p de PPgA. El grado de intercalación y de exfoliación de la arcilla aumentan gradualmente al aumentar la concentración de compatibilizante, lo que lleva al comportamiento reológico antes descrito con indicios de la aparición de una estructura percolada a partir de una relación de PPgA/o-MMT de aproximadamente 4:1 (ver Figura 3.17). Los resultados muestran, además, el efecto de disminución de las propiedades reológicas (en todo el rango de frecuencias) al aumentar la concentración de PPgA, polímero de menor peso molecular que el PP. Los resultados de este trabajo son también un ejemplo de la sensibilidad de los módulos



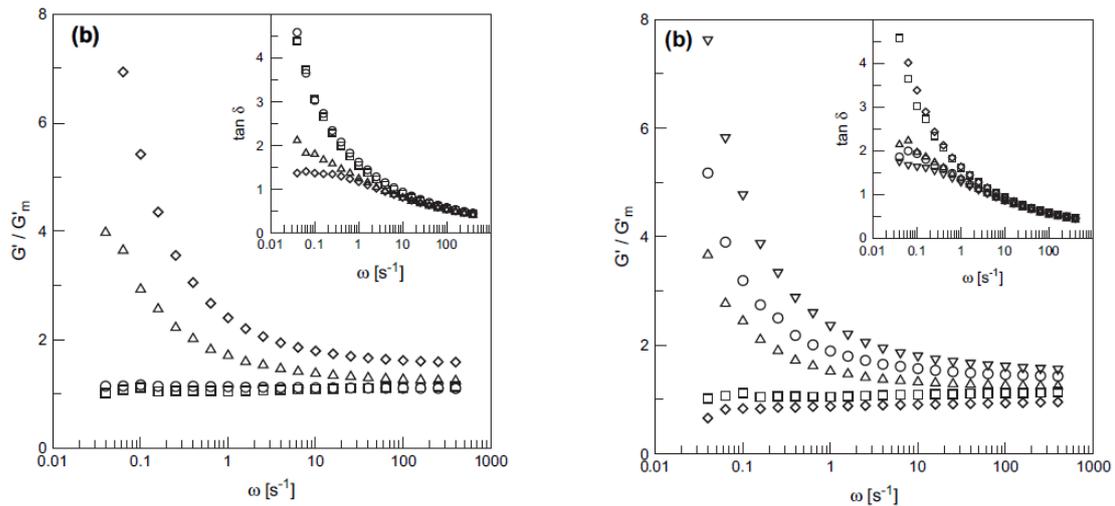
**Figura 3.17** Módulos dinámicos en función de la frecuencia de compuestos de PP, 5%p/p o-MMT y distintas concentraciones de PPgA (Lertwimolnun y Vergnes, 2005)



**Figura 3.18** Módulos dinámicos en función de la frecuencia de compuestos 80:15:5 de PP/PPgA/o-MMT mostrando el efecto del tiempo de procesado en mezclas preparadas a 180°C y 50 rpm (arriba), de la velocidad de rotor en mezclas procesadas 10 min a 180°C (abajo izq.) y de la temperatura de mezclado en compuestos procesados 10 min a 50 rpm (abajo der.) (Lertwimolnun y Vergnes, 2005).

dinámicos a la estructura de los compuestos, que llegan a mostrar cambios producidos por las condiciones de procesado que no se detectan en los resultados de DRX (ver Figura 3.12). El aumento de los módulos con el tiempo de procesado y las rpm del rotor o con la disminución de la temperatura de procesado que se muestran en la Figura 3.18, describen situaciones en las que el aumento de la tensión de corte durante el mezclado da lugar a mayor desagregación de las partículas de arcilla.

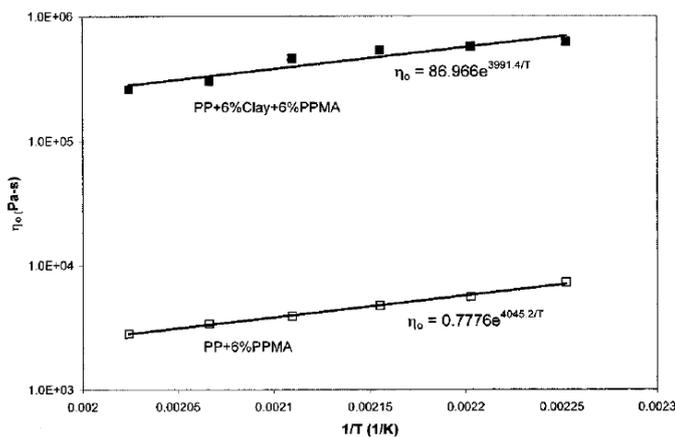
La Figura 3.19 presenta datos obtenidos por Rohlmann y colaboradores (2006) para NCs de PP, PPgA y N44, variando la concentración de arcilla (para concentración fija de PPgA) y variando la concentración de compatibilizante para 5%p/p de carga. Los módulos dinámicos, al ser presentado en forma relativa a los de las mezclas binarias PP/PPgA de composiciones equivalentes a las matrices de los compuestos, enfatizan el efecto de la arcilla distribuida en el polímero.



**Figura 3.19** Módulos dinámicos en función de la frecuencia de compuestos de PP. Izquierda: 1.5%p/p de PPgA y contenido variable de arcilla: 2(círculo), 5(cuadrado), 8(triángulo) y 12%p/p (rombo). Derecha: 5%p/p de o-MMT y contenido variable de PPgA: 0(rombo), 1.5(cuadrado), 5(triángulo), 10(círculo) y 15%p/p (triángulo invertido)(Rohlmann *et al.*, 2006)

En forma similar, por ejemplo, Dominkovics y colaboradores (2011) y Silvano y colaboradores (2013) utilizaron la viscosidad compleja para medir la degradación de los NCs y del PP en sucesivos procesamientos en el extrusor; Treece y Oberhauser (2007) realizaron distintos tipos de experimentos reológicos con el fin de investigar la influencia del tiempo, de la temperatura y la historia de deformación en la estructura de la arcilla; Okamoto y colaboradores (2001) analizaron el efecto del flujo elongacional sobre la estructura de fases; y otros autores estudiaron el comportamiento de NCs en otros flujos de corte (Wang *et al.*, 2006a; Letwimolnun *et al.*, 2006; Vermant *et al.*, 2007; Drozdov *et al.*, 2010).

En cuanto al comportamiento termo-reológico, los autores coinciden en que los NCs de PP, una vez añejados y en equilibrio, tienen un comportamiento termo-reológicamente simple (Galgali *et al.*, 2001; Solomon *et al.*, 2001; Rohlmann *et al.*, 2006). Es más, la energía de activación calculada para los compuestos es muy similar a la de la correspondiente matriz (ver, por ejemplo, Figura 3.20). Esto refuerza la conclusión que el comportamiento reológico tipo-sólido de los NCs no proviene de macromoléculas confinadas, ya que la barrera energética de las moléculas en flujo es la misma que en la difusión en el seno del polímero puro. Si las moléculas estuvieran confinadas en una zona limitada por un espacio equivalente a su radio de giro (por ejemplo, entre láminas de una arcilla intercalada o en un sistema totalmente exfoliado), la energía de activación debería ser mucho mayor.



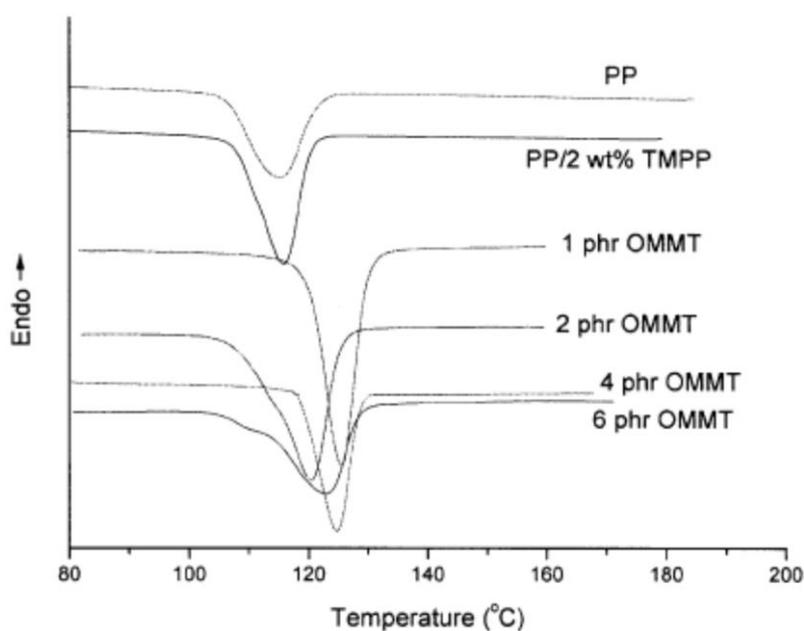
**Figura 3.20** Viscosidad a velocidad de corte nula en función de la inversa de la temperatura (diagrama tipo Arrhenius) de mezcla 88:6 PP/PPgA y de compuesto 88:6:6 PP/PPgA/C6A (Galgali *et al.*, 2001).

### Caracterización Térmica

El PP es un polímero semicristalino y muchas de las aplicaciones de este polímero dependen o están relacionadas con el grado de cristalinidad y la morfología cristalina del PP, por lo que las propiedades térmicas (generalmente determinadas por DSC) de los NCs son estudiadas por muchos autores. Los resultados que se encuentran en la bibliografía tienen, en general, bastante coincidencia, al menos cualitativamente, respecto del papel que juegan la arcilla y/o el compatibilizante en las propiedades térmicas del PP.

Por ejemplo, respecto de la temperatura de cristalización,  $T_c$ , la mayoría de los resultados señalan un aumento de este parámetro en los NCs respecto de la  $T_c$  del PP, para una dada velocidad de enfriamiento, adjudicándolo al efecto nucleante de las láminas y tactoides de silicato, y a los grupos funcionales del compatibilizante en algunos casos (Liu y Wu, 2001; Xu *et al.*, 2003; Ding *et al.*, 2005; Li *et al.*, 2006; Ardanuy *et al.*, 2008; Dal Castel *et al.*, 2010; Zhu *et al.*, 2011). Algunos autores han encontrado aumentos de 10°C o más en la  $T_c$  de PP en NCs preparados por mezclado en fundido y por polimerización *in-situ* (Ding *et al.*, 2005; Baniyasi *et al.*, 2010; Dal Castel *et al.*, 2010), mientras que otros han observado aumentos menores a la misma velocidad de enfriamiento (Xu *et al.*, 2003; Zhu *et al.*, 2011) e incluso disminución leve (Lai *et al.*, 2009). La Figura 3.21 muestra un ejemplo de difractogramas correspondientes a NCs con distintas concentraciones de arcilla. En particular, Ardanuy y colaboradores (2008) analizaron el comportamiento térmico de NCs de PP usando 4%p/p de MMT o MMT modificada con una sal de undecil amonio. Como se puede ver en la Tabla 3.1, ellos observaron un aumento de 5-6.5°C en la  $T_c$  del PP al mezclarlo con las arcillas, y que este valor no cambia al agregar 2%p/p de PPgA al

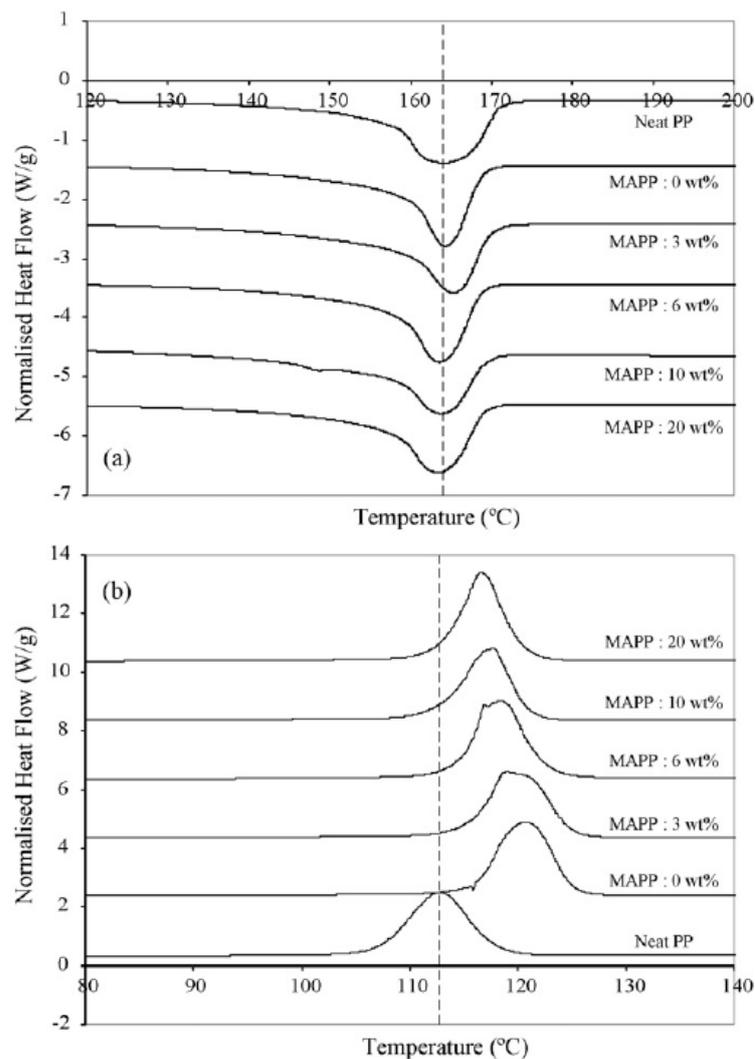
compuesto pero aumenta otros 4-5°C al usar 5%p/p de PET. Lei y colaboradores (2006) analizaron el comportamiento térmico de PP al agregarle diferentes arcillas organofílicas sin usar compatibilizante, y encontraron un aumento de 7-8°C en la  $T_c$  en todos los compuestos. Li y colaboradores (2006) tampoco encontraron diferencias entre los comportamientos térmicos de NCs preparados con distintas arcillas organofílicas. Por otra parte, Dal Castel y colaboradores (2010) no observaron cambio en la  $T_c$  del PP al agregar 5%p/p de o-MMT, pero si un aumento de 10°C en su valor en los NC compatibilizados con PPgVTES, sugiriendo que la arcilla sólo resulta un agente nucleante al distribuirse homogéneamente en la matriz, gracias a la presencia del compatibilizante. Opuestamente, Dong y Bhattacharyya (2010) observaron un aumento de aprox. 10°C en la  $T_c$  del PP al mezclarlo con 5%p/p de oMMT, pero este aumento decrece al aumentar la concentración de PPgA incorporado en el NC. Esto se puede ver en la Figura 3.22. Un comportamiento



**Figura 3.21** Termogramas de cristalización de PP, PPgTM y PP/PPgTM/o-MMT con diferentes concentraciones de arcilla obtenidos a 10°C/min (Ding et al., 2005)

**Tabla 3.1** Características de cristalización y fusión de los materiales analizados por Ardanuy y colaboradores (2008)

Sample	Composition (wt.%)	Crystallization			Melting		
		$T_c$ (°C)	$T_k - T_c$ (°C)	$\Delta w$ (°C)	$X_c$ (%)	$T_m$ (°C)	$X_m$ (%)
PP	PP	113.2	6.3	5.0	55.9	164.7	55.3
PPMMT	PP/MMT (96/4)	118.2	3.5	3.1	54.6	163.1	59.8
PPOMMT	PP/OMMT (96/4)	119.8	3.5	3.1	56.8	164.7	56.5
BMMMT	PP/PP-g-MAH/MMT (94/2/4)	118.8	4.3	4.4	56.9	163.4	61.0
BMOMMT	PP/PP-g-MAH/OMMT (94/2/4)	118.9	2.9	3.3	58.9	162.9	57.2
BPMMT	PP/PET/MMT (91/5/4)	122.8	3.5	4.6	58.8	165.1	58.5
BPOMMT	PP/PET/OMMT (91/5/4)	125.5	3.0	2.8	57.7	164.4	61.3
BMPMMT	PP/PP-g-MAH/PET/MMT (89/2/5/4)	122.5	3.2	3.3	62.2	163.7	59.0
BMPOMMT	PP/PP-g-MAH/PET/OMMT (89/2/5/4)	125.1	3.0	2.5	63.4	163.7	59.3



**Figura 3.22** Termogramas de calentamiento (arriba) y enfriamiento (abajo) de PP y compuestos con 5%p/p de *o*-MMT y diferentes concentraciones de PPgA (Dong y Bhattacharyya, 2010)

similar fue observado por Wang y colaboradores (2006b) al usar PP (MFI=3 g/10 min), 10%p/p PPgA (0.9%p/p AM) y hasta 5%p/p de MMT (CEC=68.8mmol/100 g) modificada con 2ODA ( $d_{001}$ =3.4 nm). Estos autores adjudican este comportamiento a la formación de una red cada vez más percolada que perturba la movilidad de las macromoléculas.

En cuanto a la velocidad de cristalización, también se suele ver un aumento por el agregado de la arcilla (Xu *et al.*, 2003; Ardanuy *et al.*, 2008) sin que exista un efecto notable de la presencia de compatibilizante (Ardanuy *et al.*, 2008). El grado de cristalinidad, por su parte, suele disminuir o aumentar levemente, e incluso sufrir poco cambio, dependiendo del tipo y concentración de *o*-MMT usado (Lei *et al.*, 2006; Ardanuy *et al.*, 2008; Dong y Bhattacharyya, 2010; Zhu *et al.*, 2011). Esto tiene que ver con las restricciones que puedan actuar sobre la movilidad de las macromoléculas.

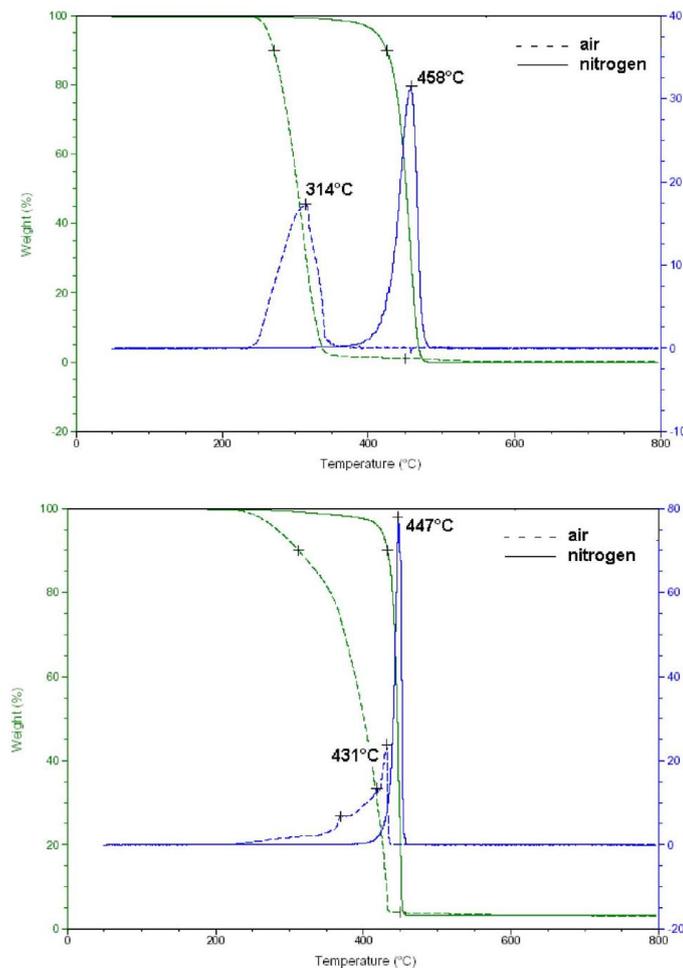
Los estudios de actividad de nucleación en los NCs muestran que la cinética de cristalización no-isotérmica corresponde al crecimiento tridimensional de cristales por nucleación heterogénea (Xu *et al.*, 2003; Ardanuy *et al.*, 2008; Dal Castel *et al.*, 2010), en la que el compatibilizante tiene poco efecto o contribuye aumentando levemente la actividad de nucleación (Ardanuy *et al.*, 2008). La energía de activación asociada al proceso de cristalización disminuye al agregar la carga.

La temperatura de fusión ( $T_m$ ), por su parte, se mantiene prácticamente igual, o puede llegar a ser levemente menor a la del PP (Zhang *et al.*, 2004; Lei *et al.*, 2006; Ardanuy *et al.*, 2008; Lai *et al.*, 2009; Dong y Bhattacharyya, 2010; Zhu *et al.*, 2011), como lo muestran los datos de Dong y Bhattacharyya (2010) en la Figura 3.22.

Otra propiedad térmica de los materiales es su estabilidad ante el cambio de temperatura en diferentes atmósferas. Este comportamiento se suele caracterizar mediante termogravimetría (TGA), técnica que mide la pérdida de masa de una muestra debido a la volatilización de productos en función de la temperatura, como se describirá en el próximo Capítulo.

La Figura 3.23 (inferior) muestra el comportamiento típico de compuestos de PP/arcilla encontrado usando esta técnica. En este caso se presentan los resultados de Gianelli y colaboradores (2005) quienes investigaron NCs de PP con 5%p/p C20A y 7%p/p de PPgA, calentando las muestras a razón de 10°C/min usando tanto atmósfera de nitrógeno como de aire. Al usar nitrógeno, la temperatura de inicio de la descomposición del PP prácticamente no cambia en el compuesto (~400°C) aunque el proceso de degradación ocurre a mayor velocidad. De hecho, de acuerdo con las curvas de la figura, la máxima velocidad de degradación del compuesto es 2.5 veces la del PP y se alcanza unos 11°C antes. En presencia de aire, la temperatura de inicio de la degradación tampoco cambia pero el proceso se retarda, alcanzándose la máxima velocidad de degradación 117°C más tarde que en PP.

Varios otros autores han obtenido resultados similares para compuestos de PP/o-MMT (Zhang *et al.*, 2004; Ding *et al.*, 2005; Bertini *et al.*, 2006; Song *et al.*, 2008; Lai *et al.*, 2009; Martinez *et al.*, 2014), sobre todo a concentraciones relativamente bajas de arcilla. Sin embargo, no todos coinciden en el comportamiento térmico del PP, por lo que los cambios relativos que se le adjudican a la presencia de la arcilla no son siempre los mismos. Algunos trabajos consideran que la arcilla juega un papel estabilizador porque retrasa el inicio de la degradación del PP (cuando el PP comienza a degradarse cerca de los



**Figura 3.23** Pérdida de peso y derivada de la pérdida de peso respecto de la temperatura para un PP (arriba) y el compuesto con 5 y 7%p/p de o-MMT y PPgA (Gianelli *et al.*, 2005)

300°C en nitrógeno) (Zhang *et al.*, 2004; Ding *et al.*, 2005; Lai *et al.*, 2009; Martinez *et al.*, 2014), mientras que otros consideran que la arcilla sólo acelera la degradación (cuando el PP comienza a degradarse cerca de los 400°C en nitrógeno) (Gianelli *et al.*, 2005; Bertini *et al.*, 2006; Song *et al.*, 2008). En el caso de Wang y colaboradores (2006b), al realizar ensayos de degradación de compuestos de PP/PPgA/o-MMT en atmósfera de nitrógeno a 20°C/min, encontraron que las concentraciones muy bajas, 0.5 y 1%p/p, de o-MMT adelantan la degradación, mientras que concentraciones mayores a 2%p/p retrasan el inicio de la degradación. En atmósfera oxidativa (aire u oxígeno) se suele observar un retraso en la temperatura de inicio de la degradación y, sobre todo, una disminución de la velocidad de degradación (Gianelli *et al.*, 2005; Baniyasi *et al.*, 2010; Rosseaux *et al.*, 2010).

La mayor estabilidad térmica de los NCs es atribuida al hecho que la arcilla constituiría una barrera laberíntica a la difusión de moléculas (tanto de gas hacia el interior de la muestra en el caso de gases que intervienen en la degradación, como de los productos de la degradación). También podría deberse a la formación de una capa de arcilla colapsada por

degradación del material de la superficie de la muestra (que sería el primero en degradarse) (Gianelli *et al.*, 2005; Rosseaux *et al.*, 2010).

### **Permeabilidad**

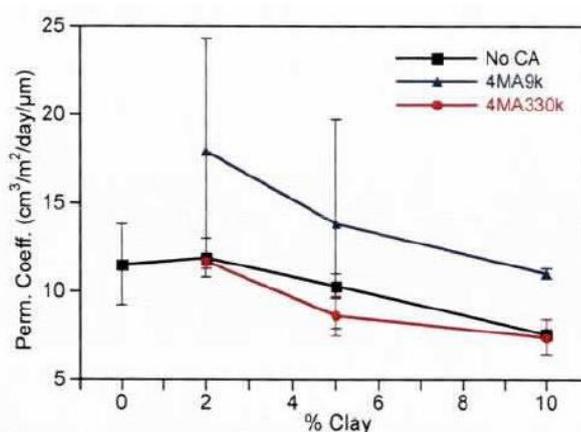
Una de las aplicaciones potenciales más importantes de los NCs de PP es su uso en películas para envasado, bajo la premisa que el agregado de poca concentración de carga exfoliable en tactoides de gran relación de aspecto podría resultar barrera al transporte de sustancias de bajo peso molecular a través del polímero. En polímeros semicristalinos, las zonas cristalinas se consideran prácticamente impermeables a la penetración de moléculas, las que difunden y se absorben sólo en las regiones amorfas. El aumento del grado de cristalinidad reduce, entonces, la permeabilidad al reducir la absorción por disminución de la fracción amorfa y al reducir la difusión por hacer más tortuoso el camino que las moléculas permeantes deben recorrer. En un NC, además, coexisten fases con diferentes absortividades y difusividades por lo que el transporte de moléculas no es simple. Es más, la arcilla puede agregar absorción superficial y dar lugar a interacciones específicas con las moléculas permeantes. Por ello, varios autores han analizado la permeabilidad de películas de PP y compuestos a diferentes gases y solventes.

Así por ejemplo, Gorrasi y colaboradores (2003) midieron las propiedades de transporte, absorción y difusión, de vapores orgánicos como diclorometano (DCM) y n-pentano (nP) en compuestos de PP, 20%p/p PPgA(3.5%p/p AM) y hasta 10%p/p fluorohectorita modificada con ODA. Los autores encontraron que los NCs tienen estructura intercalada parcialmente exfoliada, y que la permeabilidad de ambas sustancias decrece con el aumento de la concentración de arcilla (debido principalmente a la reducción de la difusión). Esto se muestra en la Tabla 3.2, donde también se ve que la permeabilidad del nP en el polímero es menor que la del DCM, y que esto se enfatiza con la presencia de la arcilla.

**Tabla 3.2** Difusividades y absortividades de DCM y nP en mezcla 80:20 PP/PPgA (denotada iPP) y compuestos con fluorohectorita modificada con ODA (Gorrasi *et al.*, 2003)

Table 2. Transport Parameters of Dichloromethane			Table 3. Transport Parameters of n-Pentane		
Sample	$D_0 \times 10^{10}$ (cm <sup>2</sup> /s)	S (g/100 g × mmHg) <sup>a</sup>	Sample	$D_0 \times 10^{10}$ (cm <sup>2</sup> /s)	S (g/100 g × mmHg) <sup>a</sup>
iPP	8.18	0.016	iPP	1.13	0.013
iPP2.5	4.00	0.021	iPP2.5	0.187	0.014
iPP5	3.87	0.018	iPP5	0.109	0.013
iPP10	1.01	0.025	iPP10	0.0318	0.018

La mayoría de los resultados que se pueden encontrar en la bibliografía indican que el agregado de cantidades cercanas a 5%p/p de arcilla y relaciones 3:1 o menores de PPgA/o-MMT tienden a disminuir la permeabilidad del PP, pero no de manera demasiado notable (Perrin-Sarazin *et al.*, 2005a; Mirzadeh y Kokabi, 2007; Sirousazar *et al.*, 2007; Mittal, 2008; Pannirselvam *et al.*, 2008; Horst *et al.*, 2012). Por ejemplo, Perrin-Sarazin y colaboradores (2005a), quienes analizaron la permeabilidad al agregar hasta 10%p/p de C15 sin y con 4%p/p de PPgA de dos pesos moleculares, encontraron que el agregado de 2 o 5%p/p de arcilla, sin o con el PPgA de alto peso molecular, no afecta demasiado (o más bien reduce levemente) la permeabilidad del PP (ver Figura 3.24). Por otro lado, encontraron que el agregado de PPgA de bajo peso molecular aumenta marcadamente la permeabilidad del PP, probablemente debido a una reducción importante de la cristalinidad del polímero.



**Figura 3.24** Permeabilidad al oxígeno de compuestos de PP/C15 sin agente compatibilizante (No CA) y con 4%PP de PPgA de dos pesos moleculares (Perrin-Sarazin *et al.*, 2005a)

Dominkovics y colaboradores (2011), también analizaron la permeabilidad al oxígeno de PP/PPgA/o-MMT, encontrando que el agregado de PPgA hace que el PP sea más permeable al gas ya que disminuye su cristalinidad, mientras que la presencia de arcilla (cuya exfoliación aumenta con el contenido de PPgA) invierte este comportamiento (ver Figura 3.25). De acuerdo a sus resultados, 5%p/p de arcilla sin compatibilizante también baja la permeabilidad, y el agregado de hasta 20%p/p de compatibilizante no cambia mucho este comportamiento. Similarmente, Horst y colaboradores (2012) examinaron la permeabilidad de oxígeno en NCs de PP con relaciones 3:1 de PPgA/N44. Los resultados, que se presentan en la Figura 3.26, muestran que el agregado de PPgA al PP no cambia notablemente su permeabilidad, pero que la incorporación de arcilla la disminuye,

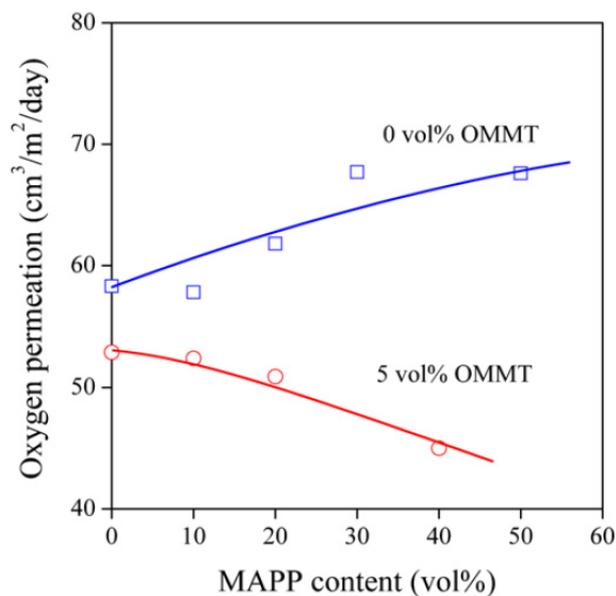


Figura 3.25 Permeabilidad al oxígeno de NC de PP/PPgA/o-MMT (Dominkovics et al., 2011)

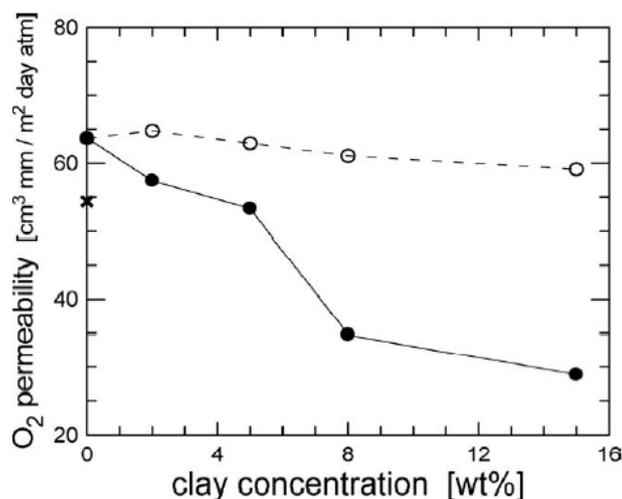


Figura 3.26 Permeabilidad al oxígeno de mezclas PP/PPgA (círculos vacíos) y NCs de PP/PPgA/N44 (círculos llenos) (Horst et al., 2012)

Tabla 3.3 Permeabilidad de películas de PP, PP/PPgA, y compuestos con 3%p/p de arcilla y distintas concentraciones de compatibilizante (Mittal, 2008)

PP-g-MA2 (wt %)	d-spacing (nm)	Permeability coefficient <sup>a</sup> (cm <sup>3</sup> μm/m <sup>2</sup> day mmHg)
Pure PP	-	89
2.0, no filler	-	83
0.0	2.82	59
2.0	2.89	63
4.0	2.90	62
6.0	3.12	62
8.0	3.15	61

<sup>a</sup> In the range of 5% error.

principalmente a concentraciones altas. Por otra parte, Mittal (2008) observa que los compuestos con 3%p/p de o-MMT y 2 a 8%p/p de un PPgA de bajo peso molecular, tienen una permeabilidad que es un 30% menor a la del PP, pero mayor a la del compuesto sin compatibilizante (ver Tabla 3.3).

Sirousazar y colaboradores (2007) también analizaron la permeabilidad de CO<sub>2</sub> y vapor de agua en compuestos de PP/PPgA/o-MMT, encontrando equivalentes reducciones graduales al aumentar la concentración de arcilla (aunque no analizan las permeabilidades en las matrices poliméricas).

Goodarzi y colaboradores (2013) analizaron la permeabilidad de películas de compuestos de PP/EVA a diferentes gases. Los resultados encontrados se muestran en la Tabla 3.4. Ellos usaron PP (Novolen 1100r), 25%p/p de EVA (18%p/p VA), sin y con 5%p/p de PPgA (denotado C5 en la identificación de las muestras) y 5%p/p de N44. Se observa que la mezcla PP/EVA es más permeable a los tres gases, y que el agregado de la arcilla reduce las permeabilidades en todos los casos, aunque éstas se mantienen mayores a las del PP. El agregado de PPgA reduce aún más las permeabilidades, que se acercan a los niveles del PP, lo que es atribuido a una mejor dispersión de la arcilla. En todos los casos se mantiene la relación  $P_{CO_2} > P_{O_2} > P_{N_2}$ .

**Tabla 3.4** Permeabilidad de películas de PP, PP/EVA, y compuestos con 5%p/p N44 sin y con 5%p/p PPgA, y cocientes de la permeabilidad de la mezcla ( $P_b$ ) respecto de la del compuesto ( $P_c$ ) (Goodarzi et al., 2013)

Samples	Permeability <sup>a</sup> (Barrer)			$P_b/P_n$		
	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
PP	12.8	4.2	0.61	-	-	-
P75E25	25.6	7.3	3.2	-	-	-
P75E25O5	21.5	6.2	2.4	1.19	1.18	1.33
P75E25C5O5	18.6	5.4	1.3	1.38	1.35	2.46

### Referencias

- Ajayan, P. M., Schadler, L. S., & Braun, P. V. (2003). Nanocomposite science and technology. Wiley-VCH Verlag
- Akil, H. M., Rasyid, M. F. A., & Sharif, J. (2012). Effect of compatibilizer on properties of polypropylene layered silicate nanocomposite. *Procedia Chemistry*, 4, 65 – 72.
- Alateyah, A. I., Dhakal, H. N., & Zhang, Z. Y. (2013). Processing, properties, and applications of polymer

- nanocomposites based on layer silicates: A review. *Advances in Polymer Technology*, 32(4), 1–49.
- Alexandre, M., & Dubois, P. (2000). Polymer-layered silicate nanocomposites: Preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering*, 28(March), 1–63.
- Ardanuy, M., Velasco, J. I., Realinho, V., Arencón, D., & Martínez, A.B. (2008). Non-isothermal crystallization kinetics and activity of filler in polypropylene/Mg–Al layered double hydroxide nanocomposites. *Thermochimica Acta*, 479, 45–52.
- Armstrong, G., & Fortune, K. (2007). A comparative study of polyethylene oxide/nanoclay composite preparation via supercritical carbon dioxide and melt processing. *Polymer Bulletin*, 59, 439–446.
- Baniasadi, H., Ramazani S. A., & Javan Nikkhah, S. (2010). Investigation of in situ prepared polypropylene/clay nanocomposites properties and comparing to melt blending method. *Materials and Design*, 31(1), 76–84.
- Bertini, F., Canetti, M., Audisio, G., Costa, G., Falqui, L. (2006). Characterization and thermal degradation of polypropylene–montmorillonite nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 91(3), 600–605.
- Castillo, L. A., Barbosa, S. E., & Capiati, N. J. (2012). Influence of talc genesis and particle surface on the crystallization kinetics of polypropylene/talc composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 126, 1763.
- Chen, C., Samaniuk, J., Baird, D. G., Devoux, G., Zhang, M., Moore, R. B., *et al.* (2012). The preparation of nano-clay/polypropylene composite materials with improved properties using supercritical carbon dioxide and a sequential mixing technique. *Polymer*, 53, 1373–1382.
- Cole, K. C., Perrin-Sarazin, F., & Dorval-Douville, G. (2005). Infrared spectroscopic characterization of polymer and clay platelet orientation in blown films based on polypropylene-clay nanocomposite. *Macromolecular Symposia*, 230(1), 1–10.
- Dal Castel, C., Bianchi, O., Oviedo, M. A. S., Liberman, S. A., Mauler, R. S., & Oliveira, R.V.B. (2009). The influence of interfacial agents on the morphology and viscoelasticity of PP/MMT nanocomposites. *Materials Science and Engineering C*, 29, 602–606.
- Dal Castel, C., Pelegrini, T., Barbosa, R. V., Liberman, S. A., Mauler, R. S. (2010). Properties of silane grafted polypropylene/montmorillonite nanocomposites. *Composites: Part A*, 41, 185–191.
- 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.
- Dominkovics, Z., Hári, J., Fekete, E., & Pukánszky, B. (2011). Thermo-oxidative stability of polypropylene/layered silicate nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 96(4), 581–587.
- Dong, Y., & Bhattacharyya, D. (2010). Dual role of maleated polypropylene in processing and material characterisation of polypropylene/clay nanocomposites. *Materials Science and Engineering A*, 527, 1617–1622.
- Drozdzov, A. D., Jensen, E. A., & Christiansen, J. de C. (2010). Nonlinear time-dependent response of polypropylene/nanoclay melts: Experiments and modeling. *Computational Materials Science*, 47, 807–816.
- Galgali, G., Ramesh, C., & Lele, A. (2001). A rheological study on the kinetics of hybrid formation in polypropylene nanocomposites. *Macromolecules*, 34, 852–858.
- Gao, M., Zhou, D. L., Hu, X., & Zhu, P.X. (2011). Two-stage in situ intercalation polymerization of acrylic copolymer/montmorillonite nanocomposites. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 50, 7784–7790.
- Gianelli, W., Ferrara, G., Camino, G., Pellegatti, G., Rosenthal, J., & Trombini, R. C. (2005). Effect of matrix features on polypropylene layered silicate nanocomposites. *Polymer*, 46, 7037–7046.
- Goodarzi, V., Jafari, S. H., Khonakdar, H. A., Ghalei, B., & Mortazavi, M. (2013). Assessment of role of morphology in gas permselectivity of membranes based on polypropylene/ethyl vinyl acetate/clay nanocomposite. *Journal Membrane Science*, 445, 76–87.
- Gorrasi, G., Tammaro, L., Tortora, M., Vittoria, V., Kaempfer, D., Reichert, P., & Mu, R. (2003). Transport properties of organic vapors in nanocomposites of isotactic polypropylene. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 41, 1798–1805.
- Hasegawa, N., Kawasumi, M., Kato, M., Usuki, A., & Okada, A. (1998). Preparation and mechanical properties of polypropylene – clay hybrids using a maleic anhydride-modified polypropylene oligomer. *Journal of Applied Polymer Science*, 67, 87–92.

- Herrera-Alonso, J. M., Marand, E., Little, J. C., & Cox, S. S. (2009). Transport properties in polyurethane/clay nanocomposites as barrier materials: Effect of processing conditions. *Journal of Membrane Science*, 337, 208–214.
- Horst, M. F., Tuckart, W., Del Blanco, L., Failla, M. D. & Quinzani, L. M. (2012). Effect of clay concentration on the wear behavior and permeability of polypropylene/clay nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 125, E495-E502.
- Kato, M., Matsushita, M., & Fukumori, K. (2004). Development of a new production method for a polypropylene-clay nanocomposite. *Polymer Engineering and Science*, 44(7), 1205–1211.
- Kawasumi, M., Hasegawa, N., Kato, M., Usuki, A., & Okada, A. (1997). Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids. *Macromolecules*, 30, 6333–6338.
- Kim, K., Kim, H., & Lee, J. (2001). Effect of interlayer structure, matrix viscosity and composition of a functionalized polymer on the phase structure of polypropylene-montmorillonite nanocomposites. *Polymer Engineering & Science*, 41, 1963-1969.
- Kim, D. H., Fasulo, P. D., Rodgers, W. R., & Paul, D. R. (2007). Structure and properties of polypropylene-based nanocomposites: Effect of PP-g-MA to organoclay ratio. *Polymer*, 48(18), 5308–5323.
- Kotek, J., Kelnar, I., Studenovský, M., & Baldrian, J. (2005). Chlorosulfonated polypropylene: Preparation and its application as a coupling agent in polypropylene-clay nanocomposites. *Polymer*, 46(13), 4876–4881.
- Lai, S. M., Chen, W. C., & Zhu, X. S. (2009). Melt mixed compatibilized polypropylene/clay nanocomposites: Part 1 – The effect of compatibilizers on optical transmittance and mechanical properties. *Composites: Part A*, 40, 754–765.
- Lei, S. G., Hoa, S. V., & Ton-That, M. T. (2006). Effect of clay types on the processing and properties of polypropylene nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 66, 1274–1279.
- Lertwimolnun, W., & Vergnes, B. (2005). Influence of compatibilizer and processing conditions on the dispersion of nanoclay in a polypropylene matrix. *Polymer*, 46, 3462-3471.
- Lertwimolnun, W., Vergnes, B., Ausias, G., & Carreau, P. J. (2006). Stress overshoots of organoclay nanocomposites in transient shear flow. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 141(2), 167-179.
- Li, J., Ton-That, M. T., & Tsai, S.J. (2006). PP-based nanocomposites with various intercalant types and intercalant coverages. *Polymer Engineering and Science*, 46, 1060-1068.
- Lin, Z., Huang, Z. Z., Zhang, Y., Mai, K.C., & Zeng, H. M. (2004). Crystallization and melting behavior of nano-CaCO<sub>3</sub>/polypropylene composites modified by acrylic acid. *Journal of Applied Polymer Science*, 91(4), 2443-2453.
- Liu, X., & Wu, Q. (2001). PP/clay nanocomposites prepared by grafting-melt intercalation. *Polymer*, 42(25), 10013–10019.
- Liu, M., Guo, B., Lei, Y., Du, M., & Jia, D. (2009). Benzothiazole sulfide compatibilized polypropylene/halloysite nanotubes composites. *Applied Surface Science*, 255, 4961-4969.
- Mallakpour, S., & Dinari, M. (2012) Synthesis and properties of biodegradable poly(vinyl alcohol)/organoclay bionanocomposites. *Journal of Polymers and the Environment*, 20, 732-740.
- Marchant, D., & Jayaraman, K. (2002). Strategies for optimizing polypropylene-clay nanocomposite structure. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41, 6402-6408.
- Martínez-Colunga, J. G., Sánchez-Valdés, S., Ramos-deValle, L. F., Muñoz-Jiménez, L., Ramírez-Vargas, E., Ibarra-Alonso, M. C., Lozano-Ramirez, T., Lafleur, P. G. (2014). Simultaneous polypropylene functionalization and nanoclay dispersion in PP/Clay nanocomposites using ultrasound. *Journal of Applied Polymer Science*, 131, 40631.
- Mirzadeh, A., & Kokabi, M. (2007). The effect of composition and draw-down ratio on morphology and oxygen permeability of polypropylene nanocomposite blown films. *European Polymer Journal*, 43, 3757–3765.
- Mittal, V. (2008). Mechanical and gas permeation properties of compatibilized polypropylene-layered silicate nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 107, 1350–1361.
- Nguyen, Q. T., & Baird, D. G. (2007). An improved technique for exfoliating and dispersing nanoclay particles into polymer matrices using supercritical carbon dioxide. *Polymer*, 48, 6923–6933
- Okada, A., & Usuki, A. (1995). The chemistry of polymer-clay hybrids. *Materials Science and Engineering: C*, 3(2), 109–115.

- Okamoto, M., Nam, P. H., Maiti, P., Kotaka, T., Hasegawa, N., & Usuki, A. (2001). A house of cards structure in polypropylene/clay nanocomposites under elongational flow. *Nano Letters*, 1(6), 295-298.
- Oral, A., Tasdelen, M. A., Demirel, A. L., & Yagci, Y. (2009). Poly(methyl methacrylate)/clay nanocomposites by photoinitiated free radical polymerization using intercalated monomer. *Polymer*, 50(16), 3905–3910.
- Peng, H., Tjiu, W. C., Shen, L., Huang, S., He, C., & Liu, T. (2009). Preparation and mechanical properties of exfoliated CoAl layered double hydroxide(LDH)/polyamide 6 nanocomposites by in situ polymerization. *Composite Science Technology*, 69(7–8), 991–996.
- Paul, D. R., & Robeson, L. M. (2008). Polymer nanotechnology: Nanocomposites. *Polymer*, 49, 3187–3204.
- Pandey, J. K., Reddy, K. R., Mohanty, A. K. & Misra, M. (2014). Handbook of polymer nanocomposites. Processing, performance and application. Springer Verlag.
- Pannirselvam, M., Genovese, A., Jollands, M. C., Bhattacharya, S. N., & Shanks, R.A. (2008). Oxygen barrier property of polypropylene-polyether treated clay nanocomposite. *eXPRESS Polymer Letters*, 2(6), 429–439.
- Pascual, J., Fages, E., Fenollar, O., García, D., & Balart, R. (2009). Influence of the compatibilizer/nanoclay ratio on final properties of polypropylene matrix modified with montmorillonite-based organoclay. *Polymer Bulletin*, 62, 367–380.
- Passaglia, E., Bertoldo, M., Coiai, S., Augier, S., Savi, S., & Ciardelli, F. (2008) Nanostructured polyolefins/clay composites: role of the molecular interaction at the interface. *Polymers for Advanced Technologies*, 19, 560-568.
- Patra, S. K., Prusty, G., & Swain, S. K. (2012). Ultrasound assisted synthesis of PMMA/clay nanocomposites: Study of oxygen permeation and flame retardant properties. *Bulletin of Materials Science*, 35(1), 27–32.
- Pavlidou, S., & Papaspyrides, C. D. (2008). A review on polymer-layered silicate nanocomposites. *Progress in Polymer Science*, 33(12), 1119–1198.
- Perrin-Sarazin, F., Dorval-Douville, G., & Cole, K. C. (2005a). Fabrication and properties of blown films based on polypropylene-clay nanocomposites. *Polymeric Materials: Science and Engineering*, 92, 75-76.
- Perrin-Sarazin, F., Ton-That, M., Bureau, M., & Denault, J. (2005b). Micro- and nano-structure in polypropylene/clay nanocomposites. *Polymer*, 46, 11624-11634.
- Ramazani, A., Tavakolzadeh, F., & Baniasadi, H. (2010). Synthesis of polypropylene/clay nanocomposites using bisupported ziegler-natta catalyst. *Journal of Applied Polymer Science*, 115, 308–314.
- Reichert, P., Kressler, J., Thomann, R., Müllhaupt, R., & Stöppelmann, G. (1998). Nanocomposites based on a synthetic layer silicate and polyamide-12. *Acta Polymerica*, 49, 116–123.
- Reichert, P., Nitz, H., Klinke, S., Brandsch, R., Thomann, R., & Müllhaupt, R. (2000). Poly(propylene)/organoclay nanocomposite formation: Influence of compatibilizer functionality and organoclay modification. *Macromolecular Materials and Engineering*, 275, 8–17.
- Rohlmann, C. O., Failla, M. D., & Quinzani, L. M. (2006). Linear viscoelasticity and structure of polypropylene–montmorillonite nanocomposites. *Polymer*, 47(22), 7795–7804.
- Rohlmann, C. O., Horst, M. F., Quinzani, L. M., & Failla, M. D. (2008). Comparative analysis of nanocomposites based on polypropylene and different montmorillonites. *European Polymer Journal*, 44(9), 2749–2760.
- Romero, R. B., Leite, C. A. P., & Goncalves, M. do C. (2009). The effect of the solvent on the morphology of cellulose acetate/montmorillonite nanocomposites. *Polymer*, 50(1), 161–170.
- Rosseaux, D. D. J., Sclavons, M., Godard, P., & Marchand-Brynaert, J. (2010). Carboxylateclays: A model study for polypropylene/clay nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 95, 1194- 1204.
- Santos, K. S., Liberman, S. A., Oviedo, M. A. S., & Mauler, R.S. (2009). Optimization of the mechanical properties of polypropylene-based nanocomposite via the addition of a combination of organoclays. *Composites: Part A*, 40, 1199–1209
- Shin, S. A., Simon, L. C., Soares, J. B. P., & Gunter, S. (2003). Polyethylene-clay hybrid nanocomposites: In situ polymerization using bifunctional organic modifiers. *Polymer*, 44, 5317-5321.
- Silvano, J. D. R., Rodrigues, S. A., Marini, J., Bretas, R. E. S., Canevarolo, S. V., Carvalho, B. D. M., & Pinheiro, L. A. (2013). Effect of reprocessing and clay concentration on the degradation of polypropylene/montmorillonite nanocomposites during twin screw extrusion. *Polymer Degradation*

*and Stability*, 98(3), 801–808.

- Sinha Ray, S. (2013). Clay-containing polymer nanocomposites. Great Britain: Elsevier B.V.
- Sirousazar, M., Yari, M., Achachlouei, B. F., Arsalani, J., & Mansoori, Y. (2007). Polypropylene/montmorillonite Nanocomposites for Food Packaging. *e-Polymers*, 027.
- Solomon, M. J., Almusallam, A. S., Seefeldt, K. F., Somwangthanaroj, A., & Varadan, P. (2001). Rheology of polypropylene/clay hybrid materials. *Macromolecules*, 34, 1864–1872.
- Song, P., Tong, L., & Fang, Z. (2008). Polypropylene/clay nanocomposites prepared by in situ grafting-melt intercalation with a novel cointercalating monomer. *Journal of Applied Polymer Science*, 110, 616–623.
- Ton-That, M. T., Perrin-Sarazin, F., Cole, K. C., Bureau, M. N., & Denault, J. (2004). Polyolefin nanocomposites: Formulation and development. *Polymer Engineering & Science*, 44, 1212-1219.
- Treece, M. A., & Oberhauser, J. P. (2007). Soft glassy dynamics in polypropylene-clay nanocomposites. *Macromolecules*, 40, 571–582.
- Usuki, A., Kojima, Y., Kawasumi, M., Okada, A., Fukushima, Y., Kurauchi, T., & Kamigaito, O. (1993). Synthesis of Nylon 6-clay hybrid. *Journal of Materials Research*, 8(5), 1179–1184.
- Usuki, A., Kato, M., Okada, A., & Kurauchi, T. (1997). Synthesis of polypropylene-clay hybrid. *Journal of Applied Polymer Science*, 63, 137–139.
- Vaia, R. A., Ishii, H., & Giannelis, E. P. (1993). Synthesis and properties of two-dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates. *Chemistry of Materials*, 5, 1694–1696.
- Vaia, R. A., & Giannelis, E. P. (1997). Polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates: model predictions and experiment. *Macromolecules*, 30(25), 8000–8009.
- Vermant, J., Ceccia, S., Dolgovskij, M. K., Maffettone, P. L., & Macosko, C. W. (2007). Quantifying dispersion of layered nanocomposites via melt rheology. *Journal of Rheology*, 51, 429-450.
- Wang, D., & Wilkie, C. A. (2003). In-situ reactive blending to prepare polystyrene-clay and polypropylene-clay nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 80, 171–182.
- Wang, Y., Chen, F., Wu, K., Wang, J. C. (2006a). Shear rheology and melt compounding of compatibilized-polypropylene nanocomposites: Effect of compatibilizer molecular weight. *Polymer Engineering & Science*, 46, 289-302.
- Wang, K., Liang, S., Deng, J., Yang, H., Zhang, Q., Fu, Q., Dong, X., Wang, D., Han, C. C. (2006b). The role of clay network on macromolecular chain mobility and relaxation in isotactic polypropylene/organoclay nanocomposites. *Polymer*, 47(20), 7131-7144.
- Xu, W., Liang, G., Zhai, H., Tang, S., Hang, G., & Pan, W. P. (2003). Preparation and crystallization behaviour of PP/PP-g-MAH/Org-MMT nanocomposite. *European Polymer Journal*, 39(7), 1467–1474.
- Yoon, J. T., Jo, W. H., Lee, M. S., & Ko, M. B. (2001). Effects of comonomers and shear on the melt intercalation of styrenics/clay nanocomposites. *Polymer*, 42, 329–36.
- Zabska, M., Jasekiewicz, K., Kiernowski, A., Szustakiewicz, K., Rathgeber, S., & Pigowski, J. (2011). Spontaneous exfoliation and self-assembly phenomena in polyvinylpyrrolidone/synthetic layered silicate nanocomposites. *Radiation Physics and Chemistry*, 80, 1125-1128.
- Zaman, H. U., Hun, P. D., Khan, R. A., & Yoon, K. B. (2013). Effect of surface-modified nanoparticles on the mechanical properties and crystallization behavior of PP/CaCO<sub>3</sub> nanocomposites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 26, 1057-1070.
- Zhang, Y. Q., Lee, J. H., Rhee, J. M., & Rhee, K. Y. (2004). Polypropylene-clay nanocomposites prepared by in situ grafting-intercalating in melt. *Composites Science and Technology*, 64(9), 1383–1389.
- Zhou, R. J., & Burkhart, T. J. (2011). Polypropylene/SiO<sub>2</sub> nanocomposites filled with different nanosilicas: Thermal and mechanical properties, morphology and interphase characterization. *Journal of Materials Science*, 46, 1228-1238.
- Zhu, S., Chen, J., Zuo, Y., Li, H., & Cao, Y. (2011). Montmorillonite/polypropylene nanocomposites: Mechanical properties, crystallization and rheological behaviors. *Applied Clay Science*, 52(1-2), 171–178.
- Zhu, H., Li, J., Zhu, Y., & Chen, S. (2014). Roles of organic intercalation agent with flame retardant groups in montmorillonite (MMT) in properties of polypropylene composites. *Polymers for Advanced Technologies*, 25(8), 872-880.

## **CAPÍTULO 4**

# **MATERIALES, MÉTODOS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN**

En este capítulo se presentan las características de los materiales empleados junto con una descripción de los métodos de procesamiento utilizados para obtener los nanocompuestos. Además se detallan los métodos y técnicas de caracterización de los materiales usados y obtenidos.

## 4.1 MATERIALES

El **polipropileno** (PP) base utilizado para preparar los compuestos es un homopolímero de propileno altamente isotáctico que fue provisto en forma de pellets por *Petroquímica Cuyo S.A.I.C.*. Comercialmente se lo identifica como *PP1102H*. La Tabla 4.1 resume los valores de algunas propiedades de este material.

*Tabla 4.1 Propiedades del PP1102H*

Propiedad	Valor
Índice de fluencia (230°C/2.16 kg)	1.8 g/10 min
Módulo de elasticidad en flexión	1400 MPa
Esfuerzo de tracción en la fluencia	34 MPa
Elongación en la fluencia	9%
Punto de fusión	130 – 170°C
Densidad	0.88 - 0.92 g/cm <sup>3</sup>
M <sub>w</sub>	330 kg/mol
M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	4.7

La **arcilla** usada para preparar la mayoría de los compuestos es una montmorillonita organofílica (o-MMT), la *Nanomer® I.44P* de *Nanocor*. Esta arcilla es preparada por intercambio catiónico utilizando una sal de amonio cuaternaria, el halogenuro de di-metil di-sebo hidrogenado amonio (2M2HTA), con cadenas alquílicas de 14, 16 y 18 carbonos en una relación de: 70% C18, 26% C16 y 4% C14, según informa el fabricante. La Tabla 4.2 resume las características y algunas propiedades de esta arcilla.

Otra arcilla usada en el trabajo, aunque en menor proporción, es una montmorillonita sódica (Na<sup>+</sup>MMT), la *Nanomer® Bentonita Hidrofílica* de *Nanocor*, adquirida a *Sigma Aldrich*. Esta arcilla es utilizada sólo para obtener algunos compuestos de comparación. Algunas de sus características reportadas por el fabricante aparecen en la Tabla 4.3.

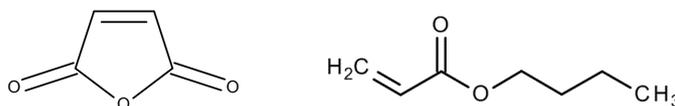
**Tabla 4.2** Propiedades de la *o*-MMT Nanomer® I 44P

Propiedad	Valor
Tamaño de partícula	15-25 $\mu\text{m}$
CEC	1.45 meq/g
Contenido de agua	$\leq 3\%$
Densidad aparente ( <i>bulk density</i> )	200 – 500 $\text{kg/m}^3$
Temperatura de descomposición	200°C
Espaciado interlaminar	2.6 nm

**Tabla 4.3** Propiedades de la  $\text{Na}^+$  MMT Nanomer® Bentonita Hidrofílica

Propiedad	Valor
Tamaño de partícula	$\leq 25 \mu\text{m}$
Densidad aparente	600 – 110 $\text{kg/m}^3$
Densidad	2.40 $\text{g/cm}^3$
Contenido de agua	$\leq 18\%$
pH	6.0-9.0

Los **agentes funcionalizantes** (AF) usados son dos: anhídrido maleico (AM), de *Merck*, y acrilato de n-butilo (BA), de *Sigma Aldrich*. La Figura 4.1 presenta esquemas que representan sus estructuras moleculares, mientras que las Tablas 4.4 y 4.5 incluyen algunas de sus propiedades físicas.

**Figura 4.1** Molécula de AM (izquierda) y BA (derecha)**Tabla 4.4** Propiedades del AM

Propiedad	Valor
Peso molecular	98.06 g/mol
Punto ebullición	202°C
Punto de fusión	51-53°C
Punto de flamabilidad	103°C
Presión de vapor	1.33 hPa a 55°C
Densidad	1.32 $\text{g/cm}^3$ a 55°C

Cómo **iniciador** de las reacciones de funcionalización se utilizó el peróxido orgánico 2,5-dimetil 2,5-diterbutil peroxi hexano (DBPH) de *Akzo Nobel* que es comercializado con el nombre *Trigonox 101*. Las propiedades del iniciador se presentan en la Tabla 4.6.

**Tabla 4.5** Propiedades del BA

Propiedad	Valor
Peso molecular	128.17 g/mol
Punto ebullición	145°C
Punto de flamabilidad	39°C
Punto de fusión	-65°C
Presión de vapor	4.4 hPa a 20°C
Densidad	0.894 g/cm <sup>3</sup> a 25°C

**Tabla 4.6** Propiedades del DBPH

Propiedad	Valor
Peso molecular	338 g/mol
Contenido de oxígeno activo	11.02%
Temperatura de vida media	119°C (10 h); 138°C (1 h); 185°C (1 min)
Punto ebullición	55-57°C
Punto de fusión	6°C
Peso molecular	290.4 g/mol
Densidad	0.870 g/cm <sup>3</sup> a 20°C

Al final del procesamiento, a todos los materiales sintetizados se les agregó antioxidante *Irganox® 1010* de *BASF* para prevenir su degradación por oxidación en el tiempo y durante la manipulación para caracterizarlos, especialmente en procedimientos que requieren relativamente altas temperaturas de reproceso.

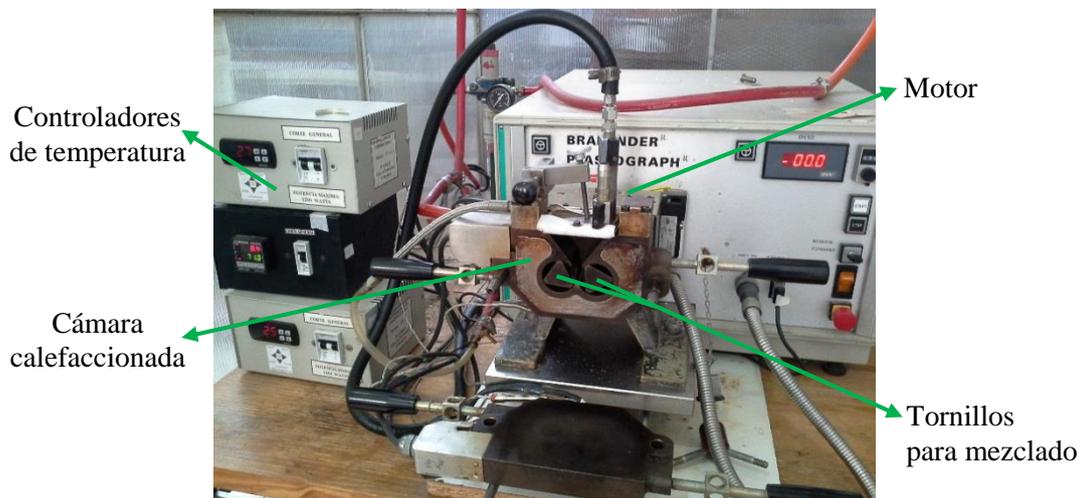
## 4.2 PREPARACIÓN DE POLÍMEROS Y COMPUESTOS

### 4.2.1 Procedimientos

La preparación de polímeros modificados y compuestos se realizó con base en los pellets de PP, agentes funcionalizantes y peróxido sin ningún tratamiento previo. Las arcillas, en cambio, se sometieron a un tratamiento de secado previo al procesamiento. Este secado consistió en mantener la o-MMT y la Na<sup>+</sup>MMT a 130°C en vacío por un tiempo mínimo de 4 y 24 h, respectivamente. Este tratamiento es considerado suficiente para eliminar el agua adsorbida en cada caso, detectable realizando ensayos termogravimétricos.

Los compuestos y polímeros modificados fueron obtenidos por mezclado reactivo en fundido utilizando una mezcladora discontinua de escala de laboratorio, *Brabender Plastograph*, cuya fotografía se muestra en la Figura 4.2. La mezcladora consta básicamente de una cámara calefaccionada en la que se encuentran dos tornillos mezcladores que son

accionados y rotados a velocidad constante por un motor. Para producir el mezclado se introduce una cantidad determinada de material en la cámara, cuya temperatura está controlada y ajustada en un determinado valor, mientras que los tornillos giran a una velocidad dada. Este ensamble genera una muy buena distribución y dispersión de los componentes.



**Figura 4.2** Mezcladora de laboratorio Brabender Plastograph®

Todas las mezclas y materiales se procesaron a una temperatura de 180°C, una velocidad de rotación de tornillos de 20 rpm, y en atmósfera de nitrógeno. Estas condiciones se seleccionaron debido a trabajos previos del grupo. Además, en todos los casos se utilizaron 45 g de PP. Como se verá en la próxima Sección, en este trabajo básicamente se usó 1%p/p de AF y 0.075%p/p de iniciador, ambas concentraciones basadas en la masa de PP. Estos valores se fijaron en base a estudios previos realizados en el grupo de trabajo, y tuvieron la intención de producir la menor degradación posible en el PP y un apropiado grado de injerto del AF. En cuanto a la arcilla, se utilizaron concentraciones de 2, 5 y 10%p/p, también en base de PP, que corresponden a 1.94, 4.71 y 9.0%p/p si se toma como base a la masa de compuestos.

En la etapa final del procedimiento de mezclado reactivo, tres minutos antes de finalizar, siempre se agregó una pequeña alícuota de *Irganox 1010* (en la mayoría de los casos 0.01%p/p en base PP), cómo ya se mencionó previamente, con el propósito de proteger a los materiales de posibles procesos de degradación.

Para obtener los compuestos se usaron seis procedimientos diferentes, que se diferencian entre sí básicamente en el orden cronológico de la incorporación de componentes y reactivos. De esta manera se pretendió analizar el efecto de las condiciones de procesamiento en las

propiedades de los compuestos obtenidos. La Tabla 4.7 lista los procedimientos usados y los pasos involucrados en cada uno y la Tabla 4.8 muestra los esquemas de ellos. Los tres primeros son combinaciones sencillas en las que los materiales se mezclan físicamente y se colocan en la mezcladora. En el “Procedimiento ii” y el “Procedimiento iii” se realiza el mezclado físico de los cuatro componentes un instante previo a la inclusión en la mezcladora. Ellos se diferencian sólo en el tiempo total de procesado. El “Procedimiento i” se diferencia de los otros dos en que la arcilla se impregna previamente con el AF, antes de mezclarla con el PP y el peróxido, para luego colocarlos en la mezcladora. Los últimos tres procedimientos, comienzan por la fusión del PP. El “Procedimiento iv” se asemeja al i ya que se usa o-MMT impregnada con el AF, pero ésta se incorpora al PP fundido una vez se ha incorporado el peróxido. En el “Procedimiento v” se asemeja al ii, sólo que se parte del PP fundido, por lo que el DBPH, AF y arcilla se van agregando uno a uno (en ese orden) a la mezcladora. Finalmente, el “Procedimiento vi” pretende asemejarse al proceso de obtención de NCs compatibilizados de PP/PPgA/o-MMT que se usa en el grupo (Rohlmann *et al.*, 2006; 2008; Horst *et al.*, 2012). Para ello se realiza primero una etapa de funcionalización del PP con AF en presencia de DBPH (partiendo de PP fundido), antes del agregado de la arcilla.

**Tabla 4.7** Procedimientos de mezclado para preparar los nanocompuestos

Procedimiento	Descripción
i	Paso 1: la arcilla y el PP se impregnan con el AF Paso 2: la arcilla y el PP impregnados se mezclan físicamente con el DBPH en un recipiente de vidrio antes de ser incorporados a la mezcladora Paso 3: la mezcla anterior se adiciona a la cámara de mezcladora a 180°C y se procesa durante 20 min
ii	Paso 1: el PP, la arcilla, el AF y el DBPH se mezclan físicamente Paso 2: la mezcla anterior se adiciona a la mezcladora a 180°C y se procesa durante 20 min
iii	Paso 1: el PP, la arcilla, el AF y el DBPH se mezclan físicamente Paso 2: la mezcla anterior se adiciona a la mezcladora a 180°C y se procesa durante <b>30 min</b>
iv	Paso 1: la arcilla se impregna con el AF Paso 2: el PP y el DBPH se incorporan a la mezcladora a 180°C y se procesan 2 min aprox. Paso 3: la arcilla impregnada se adiciona a la mezcladora y se procesa durante 20 min
v	Paso 1: el PP se funde en la mezcladora a 180°C (2 min aprox.) Paso 2: el DBPH, el AF y la arcilla se adicionan en ese orden a la mezcladora, y se procesa durante 20 min
vi	Paso 1: el PP se funde en la mezcladora a 180°C (2 min aprox.) Paso 2: el DBPH y el AF se adicionan simultáneamente a la mezcladora y se procesa durante 20 min Paso 3: se agrega la arcilla y se procesa durante otros 20 min

Tabla 4.8 Esquema de los procedimientos de mezclado para preparar los nanocompuestos

Procedimiento	Esquema
i	<p>Diagram illustrating procedure i: A timeline starting at 18h with PP, o-MMT, and AF. At 5min, Peroxido is added. At 0h, a photo of the mixer is shown. At 20min, the process ends.</p>
ii	<p>Diagram illustrating procedure ii: A timeline starting at 5min with Peroxido, o-MMT, and AF. At 0h, a photo of the mixer is shown. At 20min, the process ends.</p>
iii	<p>Diagram illustrating procedure iii: A timeline starting at 5min with Peroxido, o-MMT, and AF. At 0h, a photo of the mixer is shown. At 30min, the process ends.</p>
iv	<p>Diagram illustrating procedure iv: A timeline starting at 18h with o-MMT and AF. At 0h, PP and Peroxido are added. At 20min, a photo of the mixer is shown.</p>
v	<p>Diagram illustrating procedure v: A timeline starting at 0h with PP. At 20min, Peroxido, AF, and o-MMT are added. A photo of the mixer is shown.</p>
vi	<p>Diagram illustrating procedure vi: A timeline starting at 0h with PP. At 20min, Peroxido and AF are added. At 40min, o-MMT is added. A photo of the mixer is shown.</p>

Los materiales y compuestos procesados se remueven de la cámara de la mezcladora con la ayuda de una espátula metálica, y las porciones extraídas se comprimen en una prensa manual *Carl Zeiss* para obtener discos de 2-3 mm de espesor y de 3 a 4cm de diámetro. Una vez que el material se enfría y alcanza temperatura ambiente, las piezas se almacenan en bolsas ziploc hasta su uso.

En cuanto al proceso de impregnado, éste forma parte de los Procedimientos i y iv. En el primero de ellos se mezclan los pellets de PP con una dilución de AF y o-MMT en 10ml de metil etil cetona (MEK). La solución se prepara de manera de colocar 0.075%p/p de AF en base PP y la concentración deseada de o-MMT (2, 5 y 10%p/p en base PP). Después el solvente es evaporado dejando la mezcla durante 18 h bajo campana de extracción, antes de procesarlo en la mezcladora. El proceso de impregnado de arcilla sola, que se usa en el Procedimiento iv, es equivalente.

A partir de los materiales sintetizados se prepararon películas delgadas, de  $\sim 130 \mu\text{m}$  para usar en las mediciones de permeabilidad y en la caracterización térmica por calorimetría y termogravimetría. Para la caracterización química por infrarrojo se moldearon películas aún más delgadas, de  $\sim 30 \mu\text{m}$ . Para los ensayos de reometría rotacional y difracción de rayos X, se moldearon piezas en forma de disco de 25 mm de diámetro y aproximadamente 2 mm de espesor. Tanto las películas como los discos fueron preparados por moldeo por compresión en fundido usando la prensa hidráulica con platos calefaccionados que se muestra en la Figura 4.3. En el caso de los discos se usó un molde de cobre con la muestra colocada entre dos láminas de polietilentereftalato, PET (*Mylar*), y todo entre dos placas de cobre. En el caso de las películas, pequeños trozos de material se ubicaron entre dos láminas de PET



**Figura 4.3** Prensa calefaccionada usada para la producción de discos y películas

usando un marco separador también construido con una lámina de PET. Este ensamble se ubica entre las dos placas de cobre. En ambos casos, láminas y discos, las placas de cobre se colocaron entre los platos calefaccionados de la prensa hidráulica a 180°C, incrementando la presión lentamente hasta llegar a 50 bar. Todo el proceso de prensado demanda 3-5 min aproximadamente. Finalmente, el material dentro de los moldes empleados se enfría libremente al aire hasta temperatura ambiente.

#### 4.2.2 Preparación de Materiales en base a AM

La Tabla 4.9 resume el conjunto de polímeros y compuestos basados en AM. Se listan allí las condiciones y composiciones de cada material sintetizado. En particular, para

*Tabla 4.9 Lista de materiales considerados en el estudio que contempla al AM como agente funcionalizante*

	Peróxido <sup>(1)</sup> (%p/p)	AM <sup>(1)</sup> (%p/p)	o-MMT <sup>(1)</sup> (%p/p)	Procedimiento	Tiempo de mezclado (min)
PP	---	---	---	---	20
PPp	0.075	---	---	~ i <sup>(2)</sup>	20
PPp5	0.050	---	---	~ i <sup>(2)</sup>	20
PPgAi	0.075	1	---	~ i <sup>(2)</sup>	20
PPgAi5	0.050	1	---	~ i <sup>(2)</sup>	20
PPgAvi	0.075	1	---	~ vi <sup>(2)</sup>	40
CA10	---	1	10	---	---
NA2i	0.075	1	2	i	20
NA5i	0.075	1	5	i	20
NA5i5	0.050	1	5	i	20
NA5i2	0.200	1	5	i	20
N5i2	0.200	---	5	i	20
NA10i	0.075	1	10	i	20
NA10i5	0.050	1	10	i	20
NA10ii	0.075	1	10	ii	20
NA10iii	0.075	1	10	iii	30
NA10iv	0.075	1	10	iv	20
NA10v	0.075	1	10	v	20
N10v	0.075	---	10	v	20
NA2vi	0.075	1	2	vi	40
NA5vi	0.075	1	5	vi	40
NA10vi	0.075	1	10	vi	40
N10vi	0.075	---	10	vi	40

<sup>(1)</sup> valores nominales basados en masa de PP

<sup>(2)</sup> hace referencia al orden de incorporación de los componentes y el tiempo de mezclado, aun cuando no hay arcilla presente

comparar el efecto de las condiciones de procesamiento, se eligió trabajar con concentraciones de 10%p/p de arcilla y 0.075%p/p de DBPH debido a estudios previos en el grupo. El efecto de la concentración de arcilla, así como de peróxido, se analizó sólo en los Procedimientos i y vi. También se prepararon algunos compuestos sin AM usando los Procedimientos i, v y vi.

Los compuestos se identifican con el código  $NAxz$ . La letra A señala el uso de AM como agente funcionalizante (opuesto a la letra B de los preparados con BA),  $x$  es un número que representa el porcentaje en peso de arcilla (2, 5 o 10), y  $z$  un número romano que representa el procedimiento de mezclado (i, ii, iii, iv, v o vi). Dado que la concentración de 0.075%p/p de peróxido es la más usada, ésta no se identifica en el código seleccionado, sólo se distinguen los casos en que se usa 0.05 y 0.20%p/p de DBPH añadiendo un 5 o un 2 al final del código, respectivamente ( $NAxz5$  o  $NAxz2$ ). Aquellos compuestos que se prepararon sin agente funcionalizante llevan el código  $Nxz$ .

La tabla incluye al PP ya que también fue procesado en la mezcladora antes de su caracterización, el PPp y PPp5 que son PP procesados sólo con peróxido, y la o-MMT impregnada con AM (denominada CA10) ya que fue caracterizada separadamente. También se listan los polímeros funcionalizados con AM usando DBPH como iniciador preparados con los Procedimientos i y vi, identificados como PPgAi, PPgAi5 y PPgAvi.

Para analizar la influencia que tiene el modificador orgánico en la estructura de los compuestos, se incluyen las micrografías de un compuesto preparado mediante el Procedimiento i usando  $Na^+$ MMT (Sección 5.3.2). Este compuesto denominado NA10si contiene 1%p/p de AM, 0.075%p/p de DBPH y 10%p/p de  $Na^+$ MMT; para la diferenciación de este compuesto con su análogo con o-MMT se incorpora una “s” en el código luego de la concentración de arcilla, haciendo referencia a que se trata de una MMT “sódica”.

#### 4.2.3 Preparación de Materiales en base a BA

La Tabla 4.10 resume el conjunto de polímeros y compuestos preparados basados en BA. En este caso, y en función de los resultados obtenidos con el AM, se usaron sólo los Procedimientos i, v y vi, y las concentraciones de BA y DBPH se mantuvieron fijas en 1 y 0.075%p/p, respectivamente. Nuevamente, para comparar el efecto de las condiciones de procesamiento se eligió 10%p/p de arcilla. El efecto de la concentración de arcilla se analizó en los Procedimientos v y vi.

El código usado para identificar los compuestos es equivalente al ya comentado para AM, pero usa la letra B en lugar de la A. Es decir, su formato es  $NBxz$ , donde B corresponde al

agente funcionalizante BA,  $x$  representa el porcentaje en peso de arcilla y  $z$  es el número romano que representa el procedimiento de mezclado.

**Tabla 4.10** Lista de materiales considerados en el estudio que contempla al BA como agente funcionalizante

	Peróxido <sup>(1)</sup> (%p/p)	BA <sup>(1)</sup> (%p/p)	o-MMT <sup>(1)</sup> (%p/p)	Procedimiento	Tiempo de mezclado (min)
<b>PP</b>	---	---	---	---	20
<b>PPp</b>	0.075	---	---	~ i <sup>(2)</sup>	20
<b>PPgBv</b>	0.075	1	---	~ v <sup>(2)</sup>	20
<b>PPgBvi</b>	0.075	1	---	~ vi <sup>(2)</sup>	40
<b>NB10i</b>	0.075	1	10	i	20
<b>NB2v</b>	0.075	1	2	v	20
<b>NB5v</b>	0.075	1	5	v	20
<b>NB10v</b>	0.075	1	10	v	20
<b>N10v</b>	0.075	---	10	v	20
<b>NB2vi</b>	0.075	1	2	vi	40
<b>NB5vi</b>	0.075	1	5	vi	40
<b>NB10vi</b>	0.075	1	10	vi	40
<b>N10vi</b>	0.075	---	10	vi	40

<sup>(1)</sup> valores nominales basados en masa de PP

<sup>(2)</sup> hace referencia al orden de incorporación de los componentes y el tiempo de mezclado, aun si no hay arcilla presente

La Tabla 4.10 también incluye nuevamente el PP y el PPp, así como los compuestos preparados sin agente funcionalizante, aunque son los mismos que se listaron en el sistema basado en AM, ya que también fueron parte del estudio de este sistema. Los dos PP funcionalizados que se contemplan en este caso son PPgBv y PPgBvi.

### 4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

En las siguientes Secciones se describen brevemente los fundamentos de cada una de las técnicas de caracterización usadas, así como los equipos empleados en cada caso y las condiciones de trabajo.

#### 4.3.1 Espectroscopia de Infrarrojo

La espectroscopia de infrarrojo, generalmente identificada con IR o FTIR, es un método ampliamente utilizado para investigar la estructura de los polímeros y analizar los grupos

funcionales presentes en sus moléculas. Las bases del método se asientan en la interacción de la radiación electromagnética infrarroja con la materia, la que resulta en la absorción de ciertas longitudes de onda de la radiación, cuya energía asociada corresponde a la energía de transición entre varios estados de vibración-rotación de las moléculas o grupos de átomos dentro de las moléculas (Silverstein y Webster, 1998). En el espectro producido, la intensidad de la absorción se registra en función del número de onda o longitud de onda. Grupos de átomos específicos en la molécula dan lugar a bandas de absorción características cuyo número de onda cae dentro de un rango bien definido independientemente de la composición química del resto de la molécula. Esto hace posible la determinación de grupos funcionales presentes en el material analizado. Por otro lado, la determinación exacta del número de onda a la cual se observa la absorción del grupo químico hace posible deducir la influencia que otros grupos químicos adyacentes de la propia molécula o de moléculas vecinas tienen sobre la vibración del grupo. Por lo tanto, este método permitiría deducir la configuración molecular y determinar la probable estructura molecular de la sustancia. Debido a la gran variedad de posibles vibraciones en las moléculas, es prácticamente imposible encontrar dos sustancias que tengan idéntico espectro rotacional-vibracional. Por esta razón el espectro de infrarrojo es considerado como una huella digital de un material. Además, la intensidad de una absorción es una medida de la concentración de los grupos químicos que la generan, por lo que los espectros infrarrojos son útiles también para hacer análisis cuantitativos.

El equipo usado en este trabajo para registrar los espectros de infrarrojo de los polímeros y compuestos es el *Nicolet Nexus-FTIR* que se muestra en la Figura 4.4. Cada espectro se obtuvo al promediar 100 barridos en el rango entre 4000 y 400  $\text{cm}^{-1}$  con una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Esta técnica se usó principalmente para verificar la existencia de grupos funcionales en el PP modificado con agente funcionalizante y para controlar cambios químicos en los compuestos.

Los espectros IR fueron registrados sobre películas de  $\sim 30 \mu\text{m}$  preparadas por moldeo por compresión a partir de los materiales obtenidos de la mezcladora, generalmente previa purificación. La purificación se realizó con el fin de eliminar los productos secundarios de la descomposición del peróxido, el agente funcionalizante remanente y/o oligómeros u otros productos de bajo peso molecular generados durante el mezclado reactivo. La purificación consiste en disolver el material en xileno a 135°C (en una relación de 1g de material por 100ml de xileno) usando atmósfera de nitrógeno para evitar la degradación. Una vez que el



*Figura 4.4 Espectrómetro de infrarrojo Nicolet Lexus*

material está visualmente disuelto, se vierte la solución en metil etil cetona para la precipitación de polímero y arcilla, utilizando tres volúmenes por volumen de solución de polímero. Después de 24 h de reposo la solución es filtrada para separar el material sólido del sobrenadante. Finalmente, el material filtrado es secado durante 72 h bajo campana de extracción hasta estar libre de solvente.

Para registrar los espectros IR de las arcillas se prepararon discos delgados por compresión de una mezcla de arcilla con KBr. Este procedimiento también se aplicó en algunos de los materiales funcionalizados cuando eran imposibles de manipular para generar películas delgadas.

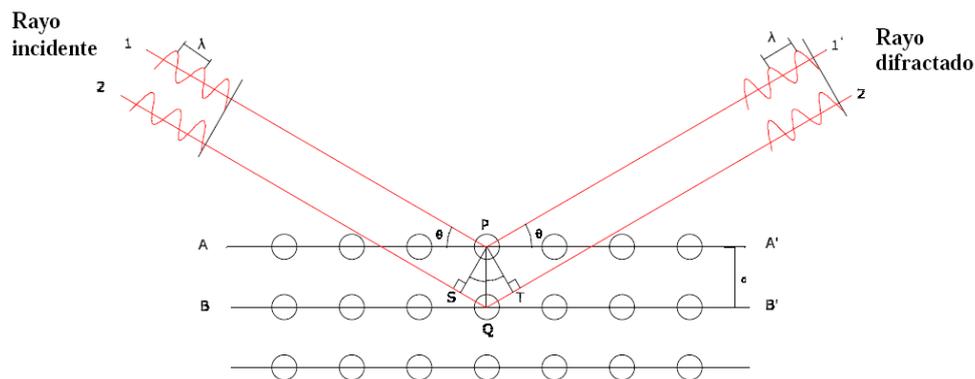
### **4.3.2 Difracción de Rayos X**

Los rayos-X son una forma de radiación electromagnética de elevada energía y pequeña longitud de onda (entre 10 y 0.1 nm) que corresponden a frecuencias que abarcan de  $3 \times 10^{15}$  a  $3 \times 10^{18}$  Hz. La longitud de onda de estos rayos se encuentra en el rango de las distancias interatómicas, por lo que dan lugar a un método que permite estudiar los materiales a escala atómico/molecular. Por otro lado, el fenómeno de difracción ocurre cuando una onda encuentra una serie de obstáculos espaciados regularmente, que son capaces de dispersar la onda, y cuyos espacios son comparables en magnitud a la longitud de la onda. En el caso de difracción de rayos-X (DRX), ésta se produce por la interacción entre el haz de rayos-X y los electrones del entorno ordenado de un cristal, debido a que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación (Roe,

2000). La ley de Bragg permite relacionar el ángulo de incidencia ( $\theta$ ) de un haz de rayos-X y su longitud de onda ( $\lambda$ ) con la distancia interplanar ( $d$ ) de arreglos de átomos, siendo:

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (4.1)$$

El esquema de la Figura 4.5 ejemplifica el fenómeno de difracción. Allí se ve que, si se tienen dos planos de átomos A-A' y B-B' que poseen los mismos índices de Miller ( $h, k, l$ ) y que están separados por la distancia interplanar  $d$ , entonces, cuando un haz de rayos-X de longitud de onda  $\lambda$ , paralelo, monocromático y coherente (en fase), incide en estos planos con un ángulo  $\theta$ , los átomos presentes lo dispersarán. Entonces, por ejemplo, para los rayos incidentes 1 y 2 que llegan a los átomos P y Q, habrá dos rayos difractados 1' y 2' a un ángulo  $\theta$ . Entre ellos ocurrirá una interferencia constructiva, si la diferencia de la longitud del camino recorrido entre 1-P-1' y 2-Q-2' (es decir  $SQ + QT$  en la figura) es igual a un número  $n$  de longitudes de onda. Por lo tanto la condición de difracción es:  $n\lambda = SQ + QT$ .



**Figura 4.5** Esquema simplificado del mecanismo de difracción de un haz de rayos-X

Los patrones de difracción, o difractogramas, son gráficos que relacionan la intensidad de la radiación captada por un detector en función del ángulo de difracción  $\theta$ . Conociendo, entonces, el patrón de difracción de un material, es posible obtener importante información sobre su estructura cristalina. La localización del haz difractado sirve principalmente para determinar el espaciado, de acuerdo a la ecuación de Bragg. La intensidad de la difracción, por otro lado, aporta información sobre la estructura, aunque en una manera complicada, ya que la intensidad total difractada es proporcional al número de electrones por unidad de volumen en la muestra.

En particular, existen dos regiones de difracción de rayos-X de donde se puede obtener información útil en polímeros: una que comprende desde ángulos  $2\theta$  de unos pocos grados ( $2-3^\circ$ ) hasta  $30-50^\circ$ , conocida como ángulos grandes (*wide angle*), y la que comprende

ángulos pequeños (*small angle*) que van desde unos pocos segundos de arco hasta  $1^\circ$ . En este trabajo se analizaron los patrones de difracción de los materiales en la región de ángulos grandes.

El equipo utilizado es un *Phillips PW1710* (del CCT-CONICET-Bahía Blanca) con ánodo de cobre con monocromador curvo de grafito. Se usó radiación de  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,54^\circ$ ), voltaje de 45 Kv y corriente de filamento de 30 mAmp. Las muestras de compuestos analizadas por DRX se extrajeron de los ejemplares usados en los ensayos reológicos.

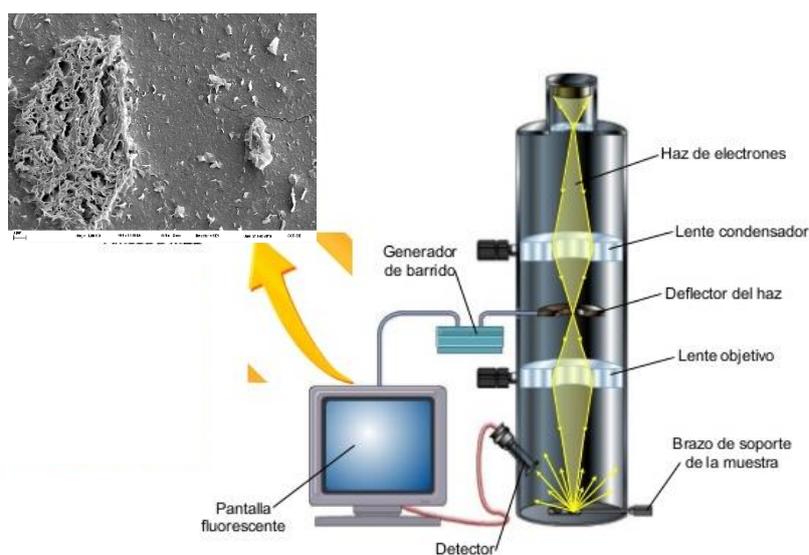
Esta técnica se usó para analizar el espaciado basal de las arcillas y los cambios que eventualmente se producen al mezclarlas con el PP y formar los compuestos. En especial, la posición, forma e intensidad y ancho del pico asociado a la reflexión del plano cristalográfico (001) permite analizar la distancia interlaminar de la arcilla. Para una dada concentración de arcilla en un compuesto, el corrimiento del pico de difracción hacia valores de ángulos menores indica mayor separación de las láminas de arcilla por intercalación del polímero, y la disminución de la altura del pico indica menor concentración de estructuras apiladas. Sin embargo, la información que se obtiene de un difractograma de un compuesto no indica el estado de exfoliación de la arcilla, es decir, no se puede saber si hay relativamente pocas partículas grandes o son muchas pequeñas formadas por unas pocas láminas (tactoides). Es por esto que para estudiar la estructura de fases y morfológica de los compuestos se necesita complementar la información de rayos-X con estudios microscópicos que permitan visualizar la distribución de partículas a nivel micro y nano-escala.

### 4.3.3 Microscopía Electrónica de Barrido

Para completar la caracterización estructural de los materiales compuestos se utilizó microscopía electrónica de barrido (SEM). El principio de funcionamiento de las técnicas de microscopía electrónica es análogo a la microscopía con luz visible de un microscopio óptico convencional. La diferencia es que en este caso la longitud de onda es asociada al haz de electrones, aplicando el principio de Broglie de dualidad partícula-onda de electrones. Además, lentes electrostáticas o electromagnéticas reemplazan a las lentes usuales de vidrio.

Como esquematiza la Figura 4.6, un microscopio electrónico de barrido hace incidir un haz de electrones acelerados sobre la superficie de una muestra de tal forma que la interacción de la muestra con el haz de electrones produce un patrón que refleja sus características topográficas. Los microscopios electrónicos de barrido resultan especialmente útiles porque permiten el uso de magnificaciones mucho más grandes que un microscopio óptico (incluso 200,000 veces o más) y porque, al contrario que los

microscopios electrónicos de transmisión (TEM) o los ópticos, producen imágenes prácticamente tridimensionales, realistas del objeto en estudio. Además, para cierto rango de tamaños o morfologías, la técnica de SEM resulta más útil que la de TEM, que cubre escalas aun menores. Así, por ejemplo, en los nanocompuestos de polímero/arcilla, en los cuales las partículas que se desean observar tienen tamaños entre las decenas o centenas de nanómetros y las decenas de micrones, la técnica de SEM es ideal. Ella permite no sólo analizar la dispersión de la arcilla en la matriz polimérica y detectar la presencia o no de aglomerados, sino también estudiar el grado de adhesión en la interfase polímero/ arcilla. La microscopía electrónica de transmisión (TEM), al llegar a escalas más pequeñas, permite evaluar la existencia o no de láminas y pequeños tactoides de arcilla, pero no es útil para evaluar dispersión o tamaño de tactoides y aglomerados. En ese sentido, el SEM asegura un entendimiento mucho más completo y acabado de la estructura de fases de un nanocompuesto. Sobre todo si se cuenta con una técnica de generación de contraste entre las fases.



**Figura 4.6** Esquema simplificado del microscopio electrónico de barrido

La caracterización por SEM de los compuestos se realizó mediante un equipo *LEO EVO-40 XVP* (del CCT-CONICET-Bahía Blanca) operando a 15 kV. El estudio se realizó en muestras de material provenientes de los ensayos reológicos, sobre superficies obtenidas por corte a  $-70^{\circ}\text{C}$  con un ultra-micrótopo *Leica Ultracut UCT* equipado con cuchilla de diamante. Las superficies fueron tratadas químicamente para generar contraste entre los silicatos y la matriz polimérica, y luego recubiertas con una capa de oro de aproximadamente  $300 \text{ \AA}$  utilizando una metalizadora por plasma de argón (*sputter coater Pelco 91000*). Se

analizaron entre 2 y 4 muestras de cada material; a cada una de ellas se les realizaron tomas a diferentes magnificaciones en busca de lograr imágenes globales y detalladas de los materiales.

El tratamiento químico se basa en el procedimiento propuesto por Olley y Bassett, (1982) y adaptado por el grupo de trabajo para estudiar la estructura de mezclas y compuestos de polímeros (Rodríguez Fris, 2004; Rohlmann *et al.*, 2008; Horst *et al.*, 2012). En este caso el procedimiento busca degradar el polímero superficial para permitir que la arcilla sobresalga levemente de la matriz y generar contraste entre las fases presentes. Para ello la superficie a analizar es sumergida en una solución al 0,2%v/v de  $\text{KMnO}_4$  en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado (98%p/p) durante 10min y bajo constante agitación. Pasado ese tiempo, la muestra es inmediatamente lavada en una solución diluida de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en agua destilada (30%p/p) con agitación durante 1 min. Posteriormente se limpia el óxido de manganeso que pueda quedar adherido a la superficie sumergiendo la muestra en peróxido de hidrógeno (20%v/v) por 15 min con agitación. Este tratamiento se repite dos veces, y finalmente la muestra se lava repetidamente con acetona.

#### 4.3.4 Análisis Reológico

La reología de polímeros estudia el comportamiento en flujo de sistemas macromoleculares relacionando el estado de tensiones, deformaciones y velocidades de deformación en cada punto del espacio y cada instante del tiempo de flujo. Una de las aplicaciones más importantes de la reología de sistemas macromoleculares es en el análisis de la estructura molecular y morfológica, ya que estas variables afectan marcadamente la movilidad de las moléculas y, por lo tanto, las propiedades reológicas medidas (Ferry, 1980; Graessley, 2004; Dealy y Wang, 2013).

En este sentido, los flujos más utilizados para la caracterización reológica de polímeros son los flujos de corte simple, y en particular el flujo de corte oscilatorio de pequeña amplitud (que se basa en un movimiento sinusoidal como se esquematiza en la Figura 4.7). Este es muy usado cuando se desea analizar la estructura molecular y morfológica de un material polimérico ya que, al tratarse de una oscilación de muy pequeña amplitud, las moléculas y componentes del material se encuentran prácticamente en equilibrio y no se ven distorsionados por el flujo. La respuesta es, entonces, intrínseca de la estructura de las macromoléculas, composición y organización de los componentes de la muestra.

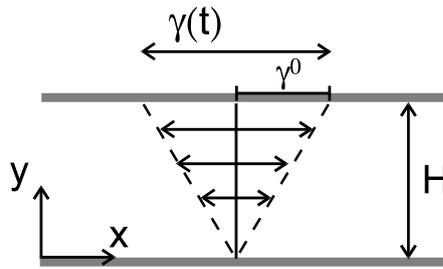


Figura 4.7 Esquema representando el flujo de corte oscilatorio de pequeña amplitud

Cuando la amplitud de la oscilación (a una dada frecuencia  $\omega$ ) es realmente pequeña, la velocidad de deformación y la tensión ( $\tau_{yx}$ ) resultan proporcionales (se dice que el comportamiento del material está dentro del rango viscoelástico lineal) aunque se encuentren desfasadas un cierto ángulo  $\delta$ , es decir:

$$\tau_{yx} = A \gamma^0 \sin(\omega t + \delta) \tag{4.2}$$

donde  $A$  es la amplitud de la tensión. Como se puede ver,  $\delta$  valdría  $90^\circ$  en fluidos Newtonianos (en los que la tensión está en fase con la velocidad de deformación) y  $0^\circ$  en sólidos puramente elásticos (en los que la tensión está en fase con la deformación). Cuando la expresión anterior se separa en dos términos, uno en fase y otro fuera de fase con la deformación, los coeficientes que determinan la magnitud de cada término permiten medir por separado la importancia de las componentes elástica y viscosa de la fuerza. Esto es:

$$\tau_{yx} = G' \gamma^0 \sin \omega t + G'' \gamma^0 \cos \omega t \tag{4.3}$$

Los coeficientes  $G'(\omega)$  y  $G''(\omega)$  que aparecen en esta expresión son los módulos dinámicos conocidos como "módulo elástico" y "módulo viscoso", respectivamente. Estos son los parámetros más comúnmente usados en el estudio de las propiedades viscoelásticas lineales de los polímeros. Otros parámetros también muy usados son la viscosidad dinámica ( $\eta'$ ), la rigidez dinámica ( $\eta''$ ), y la viscosidad compleja ( $\eta^*$ ), que se definen como:

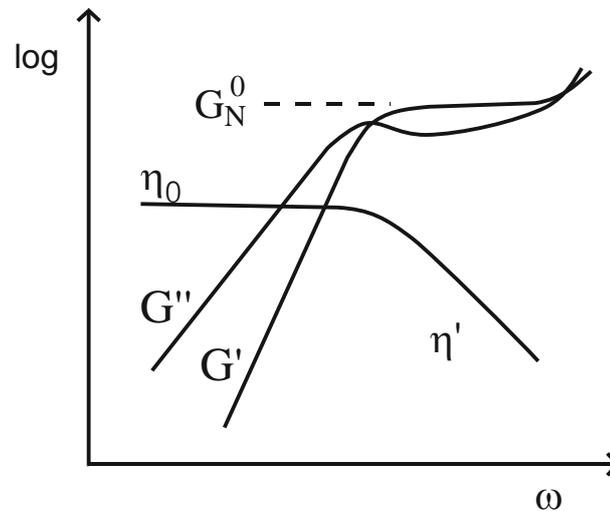
$$\eta' = G'' / \omega \quad \eta'' = G' / \omega \quad \eta^* = \sqrt{\eta'^2 + \eta''^2} \tag{4.4}$$

En cuanto al ángulo de desfasaje, éste se puede calcular a partir de los módulos dinámicos mediante

$$\delta = \tan^{-1}(G'' / G') \tag{4.5}$$

La Figura 4.8 esquematiza el comportamiento típico de los módulos dinámicos y la viscosidad dinámica para polímeros líquidos formados por cadenas flexibles homogéneas

lineales.

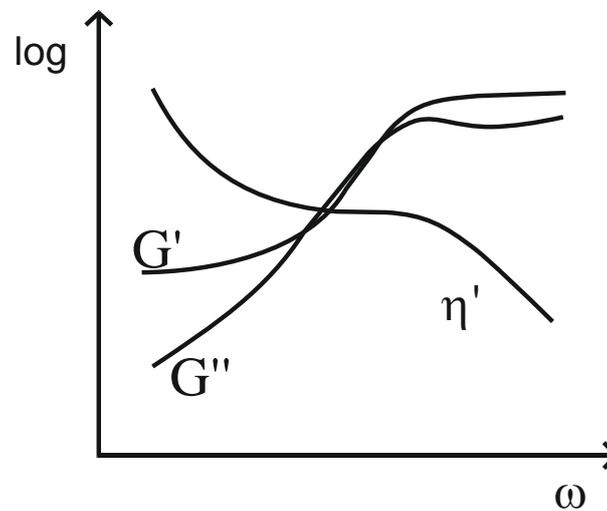


**Figura 4.8** Representación esquemática del comportamiento de los módulos dinámicos en función de la frecuencia para polímeros homogéneos simples de baja polidispersión

La región terminal, ubicada a bajas frecuencias, está dominada por los procesos de relajación más lentos de los materiales (determinados por movimientos globales de las moléculas más grandes). En esta región el módulo elástico es proporcional a  $\omega^2$  y el módulo viscoso proporcional a  $\omega$ , lo que corresponde a una viscosidad dinámica que se aproxima a un valor constante denominado "viscosidad a velocidad de deformación de corte nula" ( $\eta_0$ ). En la región de transición, a frecuencias intermedias, se afectan los procesos de relajación relativamente más rápidos (correspondientes a movimientos de moléculas pequeñas o secciones de moléculas), tanto  $\eta'$  como  $\eta''/\omega$  muestran dependencia potencial con la frecuencia (comportamiento tipo ley de la potencia). Los materiales lineales con muy baja polidispersión exhiben en esta zona un máximo bien definido en  $G''$  mientras que  $G'$  alcanza un valor constante conocido como "módulo de plateau" ( $G_N^0$ ). Por otra parte, a muy altas frecuencias se encuentra la zona dominada por la relajación vítrea de los polímeros, que es consecuencia de los movimientos a escala de unos pocos átomos de las moléculas. En esta zona los módulos dinámicos vuelven a crecer con la frecuencia alcanzando un comportamiento que es independiente del peso molecular (Ferry, 1980). Por ello, cuando el tamaño de las macromoléculas o su complejidad estructural aumenta, son los parámetros de la región terminal los que se ven más afectados.

La adición de una carga a la matriz polimérica aumenta los módulos a bajas frecuencias, siendo el módulo elástico el que más se ve afectado. De hecho, si se llega a la situación en que la carga interactúa consigo misma, eso se refleja en aumentos de varios órdenes de

magnitud en  $G'$ , pasando del comportamiento tipo-líquido ( $G' \ll G''$ ) al comportamiento tipo-sólido ( $G' \gtrsim G''$  y presencia de tensión de fluencia), como se esquematiza en la Figura 4.9. En el caso de compuestos basados en arcilla, el grado de cambio de los módulos dinámicos de un polímero al agregarle la arcilla, refleja el estado de dispersión de la misma. Es más, si ésta logra un grado relativamente alto de exfoliación, no se necesita grandes concentraciones de carga para observar un gran cambio en los módulos, sobre todo en  $G'$ . Esto se atribuye a la formación de una superestructura de red percolada formada por los tactoides exfoliados, los que debido a su gran relación de aspecto ocupan grandes volúmenes relativos.



**Figura 4.9** Representación esquemática del comportamiento de los módulos dinámicos en función de la frecuencia para compuestos con alta interacción de carga

En este trabajo de tesis, la caracterización reológica se llevó a cabo en un reómetro rotacional AR-G2 de TA Instruments usando flujo oscilatorio de pequeña amplitud entre platos paralelos de 25 mm de diámetro y un espaciado aproximado de 1.8 mm, bajo atmósfera de nitrógeno. El equipo se muestra en la Figura 4.10. Los ensayos de barrido de frecuencia se realizaron a 180°C, cubriendo desde 0.04 hasta 100 s<sup>-1</sup> bajo la modalidad de tensión controlada. La tensión usada en cada caso, que debe asegurar que se está trabajando en el rango viscoelástico lineal del material, fue determinada previamente en ensayos de barrido de tensión. Para cada material se ensayaron al menos tres muestras para asegurar repetitividad.



*Figura 4.10 Reómetro rotacional AR-G2 con cámara de calefacción y geometría de platos paralelos*

Adicionalmente, algunos materiales fueron sometidos a ensayos de añejamiento en estado fundido. Para ello, luego de realizado el barrido de frecuencia a 180°C antes descrito, la temperatura fue aumentada a 200°C y el material fue mantenido en estas condiciones en reposo en la cámara del reómetro durante 1 h. Posteriormente, la temperatura fue bajada nuevamente a 180°C para poder realizar un segundo barrido de frecuencias.

Todas las mediciones se efectuaron sobre discos de 25 mm de diámetro y 1.7 mm de alto, que se prepararon por moldeo por compresión a partir de los materiales obtenidos en la mezcladora tal como se describe en la Sección previa.

#### **4.3.5 Calorimetría Diferencial de Barrido**

La técnica de análisis térmico diferencial (DSC) se usa en los materiales poliméricos para detectar los efectos térmicos que acompañan cambios físicos o químicos que ocurran mientras se efectúan procesos de calentamiento o enfriamiento programados (Cheremisinoff, 1996). En esta técnica, tanto la muestra a analizar como un material de referencia reciben calor desde calefactores eléctricos independientes de manera de aumentar la temperatura de ambos materiales a velocidad constante. El sistema funciona de manera que continuamente ajusta la potencia de los calefactores de modo de mantener a la muestra y a la referencia a idénticas temperaturas. Si, por ende, la muestra sufre algún cambio físico o químico, endotérmico o exotérmico, la potencia se ajusta automáticamente compensado dicho efecto.

La diferencia de potencia entre ambos calefactores registrada en función de la temperatura permite conocer las transiciones y cambios sufridos por la muestra en el intervalo de temperatura cubierto. El DSC permite, por lo tanto, medir las temperaturas a las cuales se producen las transiciones térmicas de cambio de fases, como la fusión y cristalización, y también estimar la energía involucrada en dichos cambios.

La caracterización por DSC de los polímeros y compuestos se realizó usando el calorímetro *Pyris I* de *Perkin Elmer* que se muestra en la Figura 4.11. En todos los ensayos las muestras se sometieron a un primer proceso de fusión desde 30°C hasta 200°C a una velocidad de 60°C/min, y fueron mantenidas a esta temperatura durante 5 min para lograr fusión completa y borrar la historia térmica del material. Desde allí, se realizó un proceso de cristalización, enfriando desde 200°C hasta 30°C, que permite determinar la temperatura y la entalpía de cristalización. Esta etapa fue generalmente realizada a una velocidad de 10°C/min, pero también se usaron otras velocidades (2.5, 5 y 20°C/min). Finalmente a los materiales se les efectuó un segundo proceso de fusión hasta 200°C calentando a razón de 10°C/min, para medir la temperatura y la entalpía de fusión.



**Figura 4.11** Calorímetro diferencial de barrido *Pyris I* de *Perkin Elmer*

Las muestras usadas, de aproximadamente 8 mg, se obtuvieron cortando discos con un sacabocado de las películas usadas para la medición de permeabilidad. Los discos se colocan en cápsulas de aluminio que se sellan y se introducen en el horno del calorímetro para ejecutar la secuencia de calentamiento y enfriamiento.

#### **4.3.6 Análisis Termogravimétrico**

El análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica dinámica en la que se mide la pérdida

de masa de una muestra de material (siguiendo la evolución de su peso) en forma continua en función de la temperatura o el tiempo en una dada atmósfera. En el primer caso la temperatura del horno en el que se coloca la muestra se aumenta a velocidad constante, mientras que en el segundo se mantiene la temperatura constante. El uso principal de la TGA en polímeros es en estudios de descomposición y estabilidad térmica (Cheremisinoff, 1996). El análisis de los resultados proporciona información sobre los eventos térmicos que involucran pérdida de masa y sobre la temperatura a la cual estos ocurren. Los gases más frecuentemente utilizados para la atmósfera del ensayo son nitrógeno (gas inerte que permite estudiar la degradación térmica) y aire (gas oxidante que permite analizar la degradación oxidativa). También se suelen usar gases corrosivos.

En este trabajo se usó la balanza termogravimétrica *Discovery* de *TA Instruments* que se muestra en la Figura 4.12. Los ensayos se hicieron mediante barridos desde temperatura ambiente hasta 700°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Se usaron tanto atmósfera de nitrógeno como de aire. El estudio permitió determinar las regiones de temperaturas en las que ocurren distintos procesos de degradación y descomposición y el contenido real de arcilla en cada compuesto.



*Figura 4.12 Balanza termogravimétrica Discovery de TA Instruments*

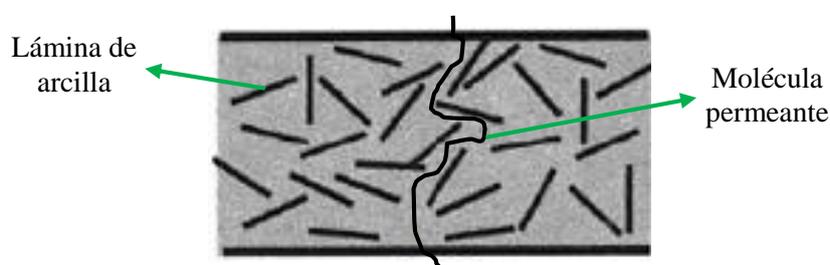
#### **4.3.7 Permeabilidad al Oxígeno**

La permeabilidad de polímeros a gases, vapores y líquidos es una propiedad importante para muchas aplicaciones en las que se requieren alta capacidad barrera o especificidad en la sustancia que difunde, ya sea por razones de protección o para la separación selectiva de sustancias en mezclas. En los materiales poliméricos, la velocidad de permeación depende principalmente de dos factores: la velocidad de disolución de una sustancia en el material

polimérico (solubilidad) y la movilidad de las moléculas permeantes en el polímero (difusión) (Meier y Knoll, 2010). En los polímeros semicristalinos, las regiones cristalinas se consideran impermeables y se asume que la absorción y difusión de moléculas pequeñas ocurre solo en la fase amorfa. Además, se considera que la fase amorfa tiene una dada solubilidad, independientemente del grado de cristalinidad.

Entre los factores que influyen en la permeabilidad de polímeros a gases se pueden citar: la naturaleza del polímero (estructura química, grado de cristalinidad, grado de entrecruzamiento, densidad, temperatura de transición vítrea, coeficiente de expansión térmica), la presencia de aditivos, cargas y humedad, la existencia de sollicitaciones mecánicas, el espesor del material, la temperatura, y la naturaleza del gas (naturaleza química, tamaño molecular, y volatilidad). La polaridad del polímero es un factor a destacar, ya que un aumento de la misma produce una disminución tanto de la solubilidad de los gases por aumento de las fuertes uniones polímero-polímero, como de la permeabilidad.

En los compuestos poliméricos, la presencia de la carga afecta tanto la solubilidad como la difusividad, especialmente en la región de la interface polímero/carga. En el caso de arcilla desagregada en forma de tactoides, las partículas afectan la difusión de las moléculas permeantes también al afectar la cristalinidad de la matriz polimérica y, principalmente, al introducir tortuosidad en el camino del transporte, como se muestra en el esquema simplificado de la Figura 4.13 (Alateyah *et al.*, 2013; Sinha Ray, 2013). Un aumento de la cristalinidad generalmente disminuye la absorción al disminuir el volumen de fase amorfa y por generar un camino más tortuoso para la difusión de las moléculas (Gorrasi *et al.*, 2003). Por otro lado, la arcilla puede aumentar la absorción superficial y las interacciones con algunos solventes, y el grado de adhesión polímero-arcilla puede disminuir la permeabilidad si deja huecos en la interfase (Gorrasi *et al.*, 2003; Cole *et al.*, 2005).



**Figura 4.13** Esquema mostrando la tortuosidad del camino recorrido por moléculas permeantes en NCs

En este trabajo se midió la permeabilidad al oxígeno de al menos cuatro muestras para cada material en un equipo *MOCON Ox-Tran 2/2* (ver Figura 4.14) siguiendo la norma

ASTM D3985 (ASTM, 1995). Las medidas se llevaron a cabo a 23°C, con 0% de humedad relativa y presión de oxígeno de 1 atm. El espesor de las películas fue de aproximadamente 130  $\mu\text{m}$  y el área expuesta de 5  $\text{cm}^2$ . Las películas se prepararon en la prensa calefaccionada como ya se describiera anteriormente en este Capítulo. El espesor de cada película se determinó con un micrómetro *Mahr Millimar C 1208* provisto de una Sonda Inductiva con precisión 99,7%. Las variaciones de espesor de un punto a otro de cada muestra fueron inferiores a 10 $\mu\text{m}$ .



**Figura 4.14** Equipo de medición de permeabilidad Mocon Ox-Tran 2/2

### **Referencias**

- Alateyah, A. I., Dhakal, H. N., & Zhang, Z. Y. (2013). Processing, properties, and applications of polymer nanocomposites based on layer silicates: A review. *Advances in Polymer Technology*, 32(4), 1–49.
- ASTM, American Society for Testing and Materials. (1995). ASTM D 3885: Standard test method for oxygen gas transmission rate through plastic film and sheeting using a coulometric sensor. 1-6
- Cheremisinoff, N. P. (1996). *Polymer characterization. Laboratory techniques and analysis*. New Jersey: Noyes Publications.
- Cole, K. C., Perrin-Sarazin, F., & Dorval-Douville, G. (2005). Infrared spectroscopic characterization of polymer and clay platelet orientation in blown films based on polypropylene-clay nanocomposite. *Macromolecular Symposia*, 230(1), 1–10.
- Dealy, J. M., & Wang, J. (2013). *Melt rheology and its applications in the plastics industry*, Ed. 2. Dordrecht: Springer.
- Ferry, J. D. (1980). *Viscoelastic Properties of Polymer*, 3 ed. Nueva York: John Wiley & Sons.
- Gorrasi, G., Tortora, M., Vittoria, V., Kaempfer, D., & Mülhaupt, R. (2003). Transport properties of organic vapors in nanocomposites of organophilic layered silicate and syndiotactic polypropylene. *Polymer*, 44, 3679–3685.
- Graessley, W. W. (2004). *Polymeric liquids & networks: Dynamic and rheology*. Londres: Garland Science.
- Horst, M. F., Tuckart, W., Del Blanco, L., Failla, M. D. & Quinzani, L. M. (2012). Effect of clay concentration on the wear behavior and permeability of polypropylene/clay nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 125, E495-E502.
- Meier, W. P., & Knoll, W. (2010). *Polymer membranes/biomembranes. Advances in polymer science*, 224. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag.

- Olley, R. H., & Bassett, D. C. (1982). An improved permanganic etchant for polyolefines. *Polymer Communications*, 23(November), 1707–1710.
- Rodriguez Fris, J. A. (2004). Relación entre la estructura y propiedades reológicas de mezclas de polietileno y polipropileno. Tesis de Magister en Ingeniería Química, Universidad Nacional del Sur.
- Roe R. J. (2000). *Methods of X-ray and neutron scattering in polymer science*. Oxford Univ. Press.
- Rohlmann, C. O., Failla, M. D., & Quinzani, L. M. (2006). Linear viscoelasticity and structure of polypropylene–montmorillonite nanocomposites. *Polymer*, 47(22), 7795–7804.
- Rohlmann, C. O., Horst, M. F., Quinzani, L. M., & Failla, M. D. (2008). Comparative analysis of nanocomposites based on polypropylene and different montmorillonites. *European Polymer Journal*, 44(9), 2749–2760.
- Sinha Ray, S. (2013). *Clay-containing polymer nanocomposites: From fundamentals to real applications*. Great Britain: Elsevier B.V.
- Silverstein, R., & Webster, F. (1991). *Spectrometric identification of organic compounds*, Ed 5. New York: John Wiley and Sons.

## **CAPÍTULO 5**

# **PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE NANOCOMPUESTOS USANDO ANHÍDRIDO MALEICO COMO AGENTE FUNCIONALIZANTE**

En este capítulo se analizan los materiales obtenidos por mezclado en fundido en presencia de anhídrido maleico (AM) utilizando diferentes métodos de procesamiento. En primer lugar se describen las condiciones de procesamiento utilizadas y composiciones de las mezclas y compuestos. Luego se presentan los resultados de la caracterización química, realizada mediante espectroscopia de infrarrojo; la caracterización estructural, mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica; la caracterización reológica, a través del comportamiento viscoelástico lineal; la caracterización térmica, usando calorimetría diferencial de barrido y termogravimetría; y los resultados de permeabilidad al oxígeno.

## 5.1 MATERIALES Y MÉTODOS DE PREPARACIÓN

Como se comentara en el Capítulo 4, el estudio de preparación de compuestos de PP y o-MMT por funcionalización in-situ abarcó el uso de las seis metodologías de procesamiento que pretenden ayudar a comprender el efecto de protocolos de incorporación de los componentes sobre las características y propiedades de los materiales obtenidos. Ellas se describieron en la Tabla 4.7 y se describen nuevamente en la Tabla 5.1.

**Tabla 5.1** Procedimientos de mezclado usados en la preparación de NCs con AM

Procedimiento	Descripción
i	Paso 1: la arcilla y el PP se impregnan <sup>(1)</sup> con el AM Paso 2: la arcilla y el PP impregnados se mezclan físicamente con el DBPH Paso 3: la mezcla anterior se adiciona a la mezcladora a 180°C y se procesa durante 20 min
ii	Paso 1: el PP, la arcilla, el AM y el DBPH se mezclan físicamente Paso 2: esta mezcla se adiciona a la mezcladora a 180°C y se procesa durante 20 min
iii	Paso 1: el PP, la arcilla, el AM y el DBPH se mezclan físicamente Paso 2: la mezcla anterior se adiciona a la mezcladora a 180°C y se procesa durante 30 min
iv	Paso 1: la arcilla se impregna <sup>(1)</sup> con el AM Paso 2: el PP y el DBPH se incorporan a la mezcladora a 180°C y se procesan 2 min aprox. Paso 3: la arcilla impregnada se adiciona a la mezcladora y se procesa durante 20 min
v	Paso 1: el PP se funde en la mezcladora a 180°C (2 min aprox.) Paso 2: el DBPH, el AM y la arcilla se adicionan en ese orden a la mezcladora, y se procesa durante 20 min
vi	Paso 1: el PP se funde en la mezcladora a 180°C (2 min aprox.) Paso 2: el DBPH y el AM se adicionan simultáneamente a la mezcladora y se procesa durante 20 min Paso 3: se agrega la arcilla y se procesa durante otros 20 min

(1) el impregnado consiste en mezclar una solución de AM en metil etil cetona con PP y/o arcilla y luego eliminar el solvente por evaporación (18h bajo campana de extracción)

Algunas de estas metodologías se combinaron con el uso de distintas concentraciones de arcilla (2, 5 y 10%p/p) y DBPH (0.050, 0.075% y 0.200%p/p). La concentración de AM se mantuvo fija en 1%p/p. Todas estas concentraciones son en base PP.

Los materiales generados se identifican con el código *NAxz*, donde A hace referencia al uso de AM como agente funcionalizante, *x* representa la concentración de arcilla, y *z* es el número romano que corresponde al procesamiento de mezclado utilizado. Cuando la concentración de DBPH es distinta a 0.075% (que es la más utilizada), se agrega al final del código de identificación el número 5 o 2, haciendo referencia al uso de 0.05 y 0.2%p/p de peróxido, respectivamente. Por ejemplo, N5i2 es el compuesto preparado sin AM, con 5%p/p de arcilla, usando el Procedimiento i y 0.2%p/p de DBPH. Además, se prepararon PPs modificados sólo con DBPH (PPp y PPp5) y con DBPH y AM (PPgAi, PPgAi5 y PPgAvi). La Tabla 5.2 resume nuevamente todos los materiales sintetizados. Allí también

**Tabla 5.2** Listado de materiales analizados

	Peróxido (%p/p) <sup>(1)</sup>	AM (%p/p) <sup>(1)</sup>	o-MMT (%p/p) <sup>(1)</sup>	Procedi- miento	Tiempo de mezclado(min)
<b>PP</b>	---	---	---	---	20
<b>CA10</b>	---	1	10	---	---
<b>PPp</b>	0.075	---	---	~ i <sup>(2)</sup>	20
<b>PPp5</b>	0.050	---	---	~ i <sup>(2)</sup>	20
<b>PPgAi</b>	0.075	1	---	~ i <sup>(2)</sup>	20
<b>PPgAi5</b>	0.050	1	---	~ i <sup>(2)</sup>	20
<b>PPgAvi</b>	0.075	1	---	~ vi <sup>(2)</sup>	40
<b>NA2i</b>	0.075	1	2	i	20
<b>NA5i</b>	0.075	1	5	i	20
<b>NA5i5</b>	0.050	1	5	i	20
<b>NA5i2</b>	0.200	1	5	i	20
<b>N5i2</b>	0.200	---	5	i	20
<b>NA10i</b>	0.075	1	10	i	20
<b>NA10i5</b>	0.050	1	10	i	20
<b>NA10ii</b>	0.075	1	10	ii	20
<b>NA10iii</b>	0.075	1	10	iii	30
<b>NA10iv</b>	0.075	1	10	iv	20
<b>NA10v</b>	0.075	1	10	v	20
<b>N10v</b>	0.075	---	10	v	20
<b>NA2vi</b>	0.075	1	2	vi	40
<b>NA5vi</b>	0.075	1	5	vi	40
<b>NA10vi</b>	0.075	1	10	vi	40
<b>N10vi</b>	0.075	---	10	vi	40

<sup>(1)</sup> las concentraciones reportadas son valores nominales basados en masa de PP; en el caso de la o-MMT, los valores de 2, 5 y 10 corresponden a 1.9, 4.7 y 9.1% de arcilla en los compuestos

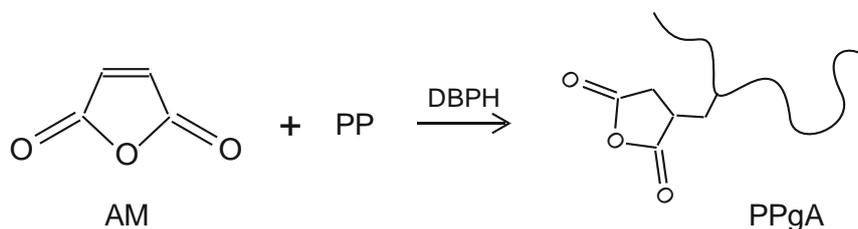
<sup>(2)</sup> hace referencia al orden de incorporación de los componentes y el tiempo de mezclado, aun cuando no hay arcilla presente

se incluye el PP, ya que fue procesado en la mezcladora en las condiciones de algunos de los compuestos, y una mezcla física de arcilla y AM en las proporciones 10:1 (CA10) tal como se usa en uno de los Procedimientos al preparar los compuestos con 10% de o-MMT.

A continuación se presentan y discuten los resultados obtenidos con las diferentes técnicas de caracterización.

## 5.2 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA

La modificación del PP con AM como agente funcionalizante se produce usando un peróxido orgánico como iniciador de la reacción de injerto. Esquemáticamente, el mecanismo que sigue esta reacción, que incorpora grupos anhídrido (GA) en el PP, provenientes del injerto del AM, fue comentado en la Sección 2.1.2 y se muestra en la Figura 5.1. Este injerto podría darse también en el extremo de las cadenas, y ser de unidades monoméricas u oligoméricas de AM (Sclavons *et al.*, 2005). Para verificar esta reacción se usa el análisis de espectros de infrarrojo.



**Figura 5.1** Reacción de modificación del PP con AM como agente funcionalizante

La Figura 5.2 muestra los espectros de IR correspondientes a los compuestos preparados mediante el Procesamiento i (mezclado simultáneo de todos los componentes) con las tres concentraciones de arcilla manteniendo constante la concentración de DBPH en 0.075%p/p. Asimismo, La Figura 5.3 presenta los espectros de los compuestos preparados mediante el Procesamiento i con 5%p/p de arcilla y las tres concentraciones de DBPH. Se incluyen también los espectros del PP, el PPp y los polímeros funcionalizados con 0.075 y 0.05%p/p de AM. Todas las muestras de materiales caracterizados por IR, excepto que se aclare, fueron purificadas como se comentó en la Sección 4.3.1. Cabe señalar que los espectros presentados han sido normalizados con la absorbancia del pico a 2720  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a los grupos C-H de la cadena de PP (Silverstein y Webster, 1998), y

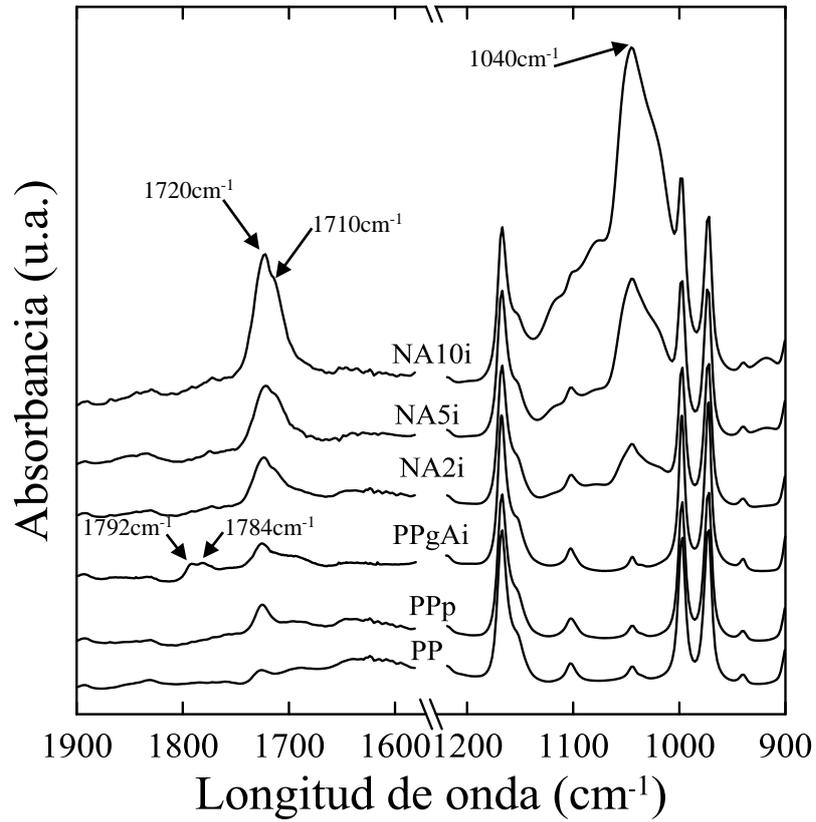


Figura 5.2 Regiones del espectro IR del PP y los materiales obtenidos con 0.075%p/p de DBPH mediante Procesamiento i

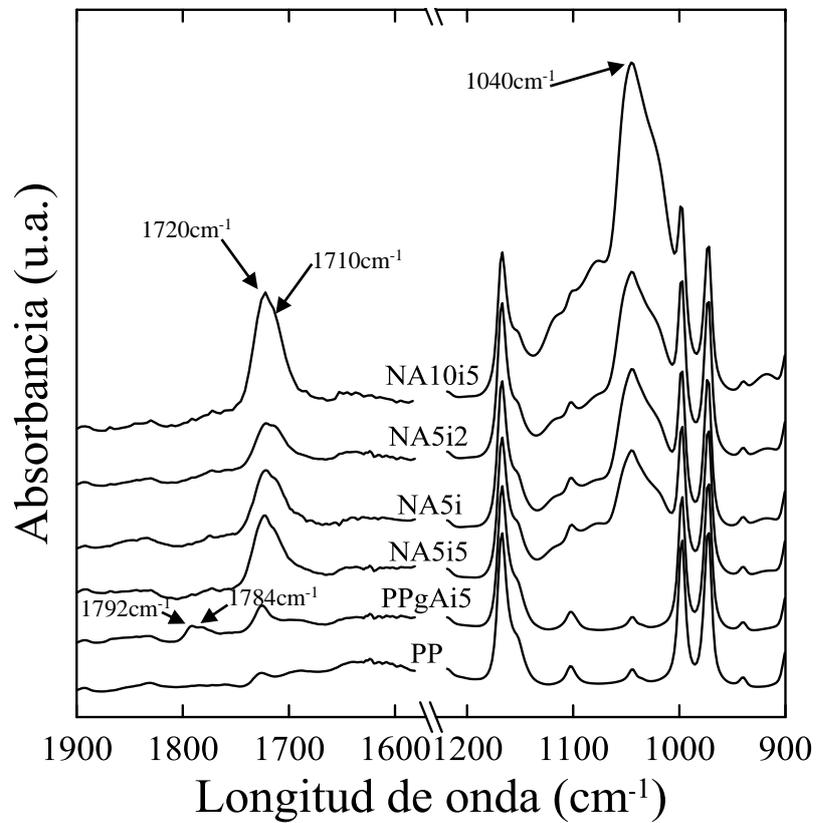


Figura 5.3 Regiones del espectro IR del PP y materiales obtenidos con distintas concentraciones de DBPH y arcilla mediante Procesamiento i

desplazados en el eje y para facilitar su visualización. Cada imagen contiene dos regiones del espectro IR, aquella entre 1900 y 1600  $\text{cm}^{-1}$  que abarca las bandas de absorción asociadas a grupos carbonilo, y la región de 1200 a 900  $\text{cm}^{-1}$  que incluye la banda de absorción a 1040  $\text{cm}^{-1}$  asociada a los grupos Si-O-Si de la arcilla.

La Figura 5.2 permite observar que el PP modificado con peróxido, el PPp, presenta una banda de baja absorbancia a 1720  $\text{cm}^{-1}$ . Esta se puede asociar a la vibración de grupos carbonilo (de grupos carboxílicos o cetonas) seguramente producidos por oxidación durante el proceso reactivo. Los espectros de los PP modificados con AM (PPgAi y PPgAi5) presentan bandas de absorción a 1720, 1784 y 1792  $\text{cm}^{-1}$  y una banda ancha de baja intensidad alrededor de 1690  $\text{cm}^{-1}$ . La primera, al igual que en el PPp, se puede asociar a carbonilos generados en procesos oxidativos, mientras que las bandas a 1784 y 1792  $\text{cm}^{-1}$  se pueden atribuir a vibraciones simétrica y asimétrica del enlace C=O de los GA (Sclavons *et al.*, 2005). La existencia de estas bandas demuestra el injerto de AM en el PP. Por otro lado, la banda ancha alrededor de 1690  $\text{cm}^{-1}$  puede asociarse a grupos carbonilos provenientes de ácidos que seguramente surgen de la hidrólisis parcial de GA.

Para evaluar la concentración de GA en los PP funcionalizados se utilizó una curva de calibración generada previamente en el grupo de trabajo a partir de la medición de las absorbancias a 1792 y 2720  $\text{cm}^{-1}$  ( $A_{1792}$  y  $A_{2720}$ , respectivamente) en mezclas físicas de PP con anhídrido succínico (González Fragua, 2012). La curva de calibración resultante (Ec. 5.1), permite determinar la concentración de GA midiendo el cociente de estas bandas en los PP funcionalizados. De esta manera se estimó que la cantidad de AM injertada en PPgAi5 y PPgAi es de ~0.11 y 0.13% p/p, respectivamente.

$$\% GA = 0.7706 \times \frac{A_{1792}}{A_{2720}} \quad (5.1)$$

Los espectros de los NC, por su parte, muestran una banda ancha centrada a 1040  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde a los grupos Si-O-Si de la arcilla (Cole *et al.*, 2005). Como es de esperar, esta banda aumenta su intensidad con la concentración de arcilla, y es muy similar en todos los materiales con 5%p/p de o-MMT. Los NCs presentan, además, una banda de absorción en 1715-1735  $\text{cm}^{-1}$  que correspondería a grupos carbonilos de ácidos, ésteres y/o cetonas, que podrían provenir de reacciones entre los materiales presentes (como por ejemplo, entre AM y o-MMT) y/o de reacciones de oxidación que estén ocurriendo durante el proceso reactivo. Por otra parte, se ve que la intensidad de estos picos aumenta conforme lo hace la concentración de arcilla. Esto refuerza la conclusión anterior, ya que cuanto más arcilla se

incorpora, habría más cantidad de las sustancias que podrían intervenir en las reacciones antes mencionadas (arcilla, modificador u oxígeno incorporado junto con la arcilla al momento del mezclado). Por otro lado, la Figura 5.3 muestra que la intensidad de la banda de absorción en  $1715\text{-}1735\text{ cm}^{-1}$  disminuye al aumentar la concentración de peróxido. Esto señala que el peróxido estaría participando de las reacciones que tienen lugar, que podrían llevar a la formación de carbonilos.

Las Figuras 5.2 y 5.3 muestran, además, que los espectros de los NCs preparados por el Procedimiento i ya no presentan una banda detectable a  $1792\text{ cm}^{-1}$  asociable a las vibraciones del enlace C=O del anhídrido. Esto indica que, o bien no se produce el injerto de GA en PP en este procedimiento de mezclado y el AM se consume en otro tipo de reacción, o que luego de injertarse, los GA reaccionan con el modificador de la arcilla y/o los grupos oxidrilo de los silicatos. La aparición de una banda de absorción en los compuestos ubicada alrededor de  $1710\text{ cm}^{-1}$ , visible como un hombro de aquella a  $1720\text{ cm}^{-1}$ , sugiere que ambos motivos mencionados son factibles, ya que de ambas maneras se podrían generar grupos imida o amida que, justamente, dan lugar a la banda de absorción en  $1710\text{ cm}^{-1}$  (Silverstein y Webster, 1998). En este sentido, el análisis de los espectros sólo puede hacerse en forma cualitativa debido a la superposición de bandas y/o su corrimiento debido a interacciones entre los grupos químicos y el entorno.

Para completar el análisis se midieron los espectros de IR de los materiales preparados con el Procedimiento vi (PPgAvi y los compuestos con tres concentraciones de arcilla), los que se presentan en la Figura 5.4, y los compuestos preparados con 10%p/p de arcilla usando distintos procedimientos de mezclado (ver Figura 5.5). Dado el comportamiento observado en los materiales sintetizados con el Procedimiento i respecto de la no detección de los GA en los compuestos, se decidió completar el estudio caracterizando directamente los materiales como salen de la mezcladora, por lo que los espectros que se presentan en las Figuras 5.4 y 5.5 corresponden a materiales sin purificar.

Se puede observar que los espectros de todos los compuestos que se incluyen en estas figuras, presentan bandas anchas centradas en  $1040\text{ cm}^{-1}$ , como es de esperar, dada la presencia de la arcilla. Esta banda aumenta en intensidad con la concentración de arcilla en los compuestos producidos con el Procedimiento vi (Figura 5.4), y es similar en todos los compuestos con 10%p/p de o-MMT (Figura 5.5). En cuanto a la banda de absorción ubicada en  $1715\text{-}1735\text{ cm}^{-1}$ , asociable a grupos carbonilos de ácidos, ésteres y/o cetonas, ésta está presente en todos los materiales y aumenta con la concentración de arcilla, siendo máxima en NA10v.

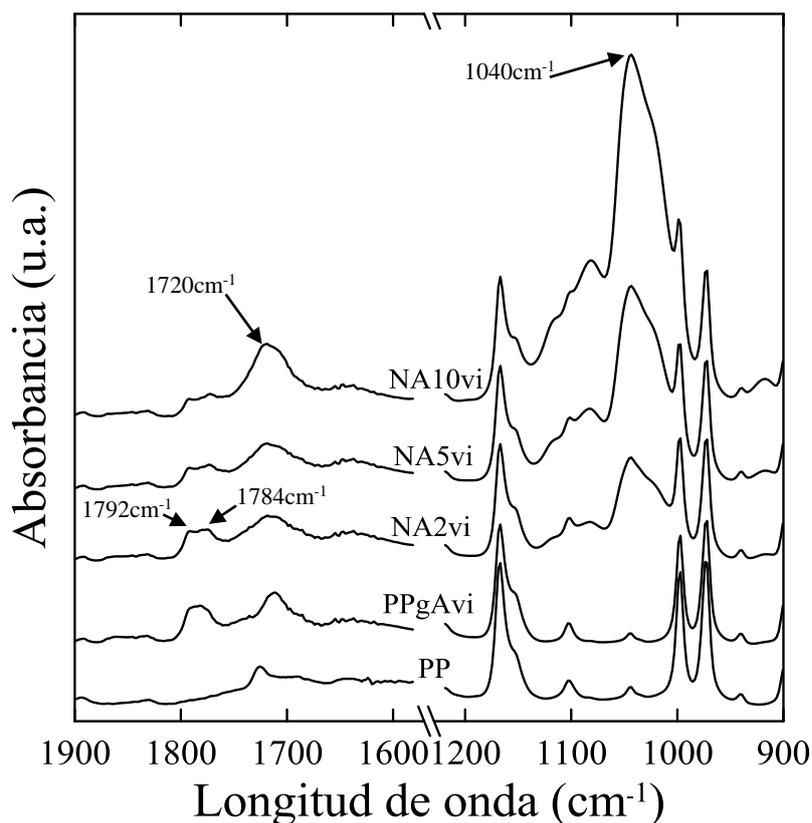


Figura 5.4 Regiones del espectro IR del PP y materiales obtenidos con 0.075%p/p de DBPH mediante Procesamiento vi

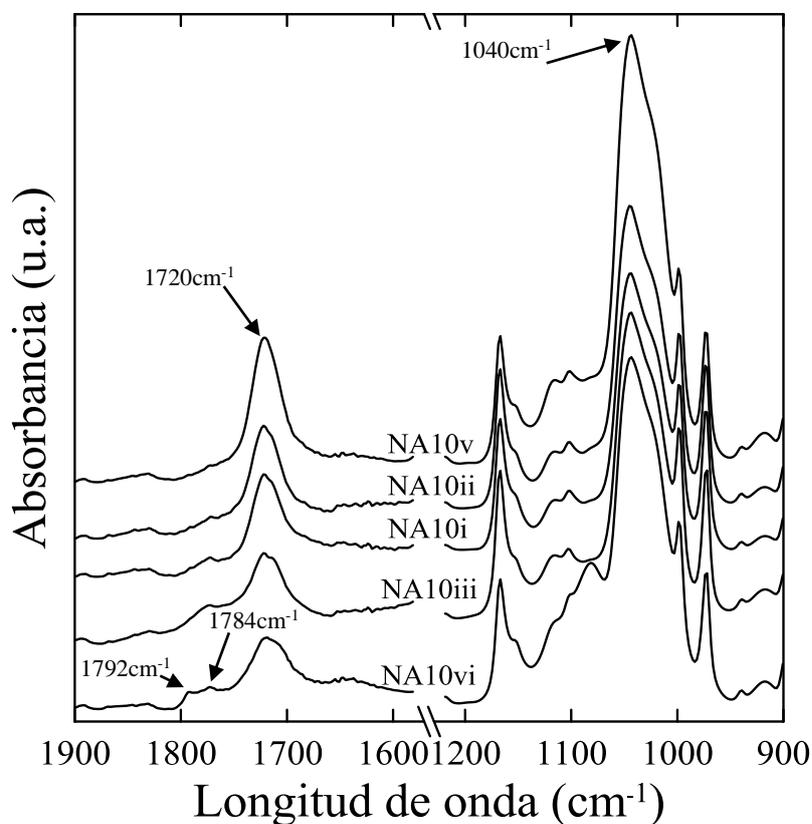


Figura 5.5 Regiones del espectro IR de compuestos obtenidos mediante distintos procedimientos (i-vi) usando 10%p/p de AM y 0.075%p/p de DBPH

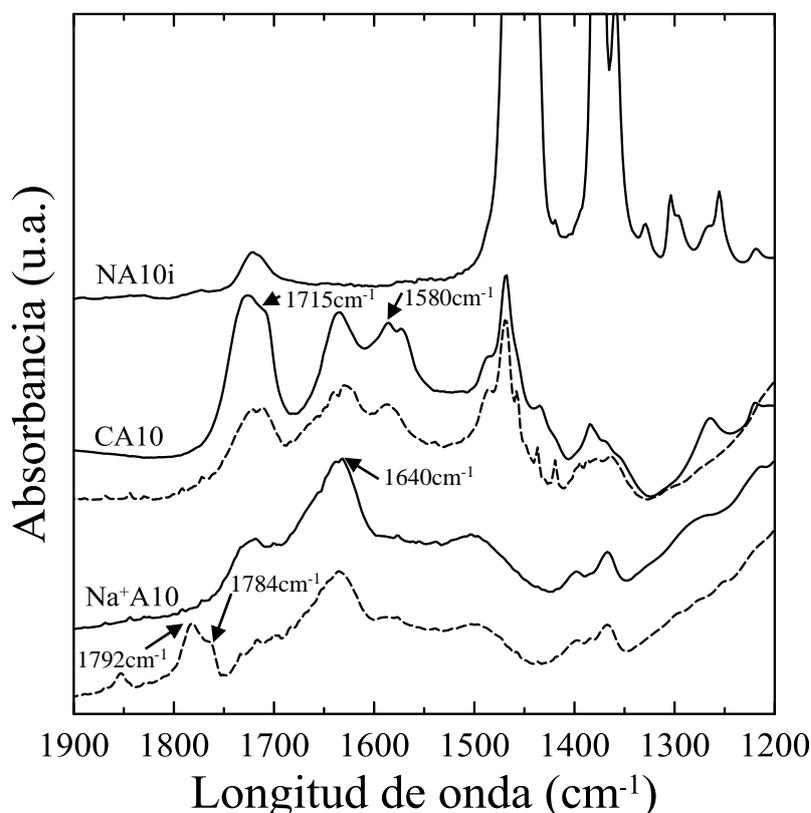
Por otro lado, las banda de absorción ubicadas en 1784 y 1792  $\text{cm}^{-1}$ , correspondientes a las vibraciones simétrica y asimétrica del enlace C=O de los GA, sólo aparecen con claridad en los compuestos preparados con el Procedimiento vi, aunque disminuyen en intensidad al aumentar la concentración de arcilla. Este procedimiento es el único en el que el PP debería llegar a funcionalizarse antes de colocar la arcilla (ya que se procesa 20 min antes del agregado de ésta). Esta observación, y el hecho que se trata de materiales sin purificar, refuerzan la hipótesis de la ocurrencia de una reacción entre la arcilla organofílica y los GA. Por otro lado, la banda de absorción ubicada a 1710  $\text{cm}^{-1}$ , visible como un hombro de la de 1720  $\text{cm}^{-1}$ , aquella a 1770  $\text{cm}^{-1}$ , y la banda ancha que aparece entre 1680 y 1570  $\text{cm}^{-1}$ , todas contribuciones posibles de grupos carbonilos de ácidos, amidas, imidas y carboxilatos, refuerzan la conclusión anterior.

Cabe señalar que el PPgAvi, incluido en la Figura 5.4, presenta una banda de absorción a 1792  $\text{cm}^{-1}$  que es de mayor intensidad que en los espectros de PPgAi y PPgAi5. Sin embargo, en este caso, la cantidad de GA no puede ser calculada ya que no se trata de un material purificado.

El conjunto de resultados obtenidos de la caracterización de IR sugiere, entonces, que una fracción importante del AM, si no todo, y/o de los GA que pudieran haberse injertado en el PP, estarían siendo consumidos por reacciones con la arcilla y/o su surfactante (2M2HTA). Esto estaría ocurriendo en todos los procedimientos de mezclado. Es más, los resultados de IR antes presentados muestran que, como ya fuera visto por algunos autores al estudiar en detalle la estructura química de compuestos PP/o-MMT compatibilizados con PPgA (Százdi *et al.*, 2005; Rohlmann *et al.*, 2006), los GA tienen una gran facilidad para reaccionar con la arcilla y/o su modificador. En este sentido, el Procedimiento vi, en el que el polímero se funcionalizaría primero, antes de agregar la arcilla, es el único que muestra rastros de GA, aunque estos disminuyen al aumentar la concentración de arcilla.

Buscando evidencia de posibles reacciones entre la arcilla organofílica y el AM, se impregnaron muestras de la o-MMT y de la arcilla sódica  $\text{Na}^+\text{MMT}$  con AM, usando una relación 10:1 de arcilla/AM. El impregnado se realizó mezclando la arcilla con una solución de AM en metil etil cetona, y secándola bajo campana de extracción durante 18 h. Los materiales se identifican como CA10 y  $\text{Na}^+\text{A10}$ , respectivamente. La Figura 5.6 muestra los espectros de IR de estos materiales, tanto recién preparados como luego de someterlos a un tratamiento térmico de 20 min a 180°C. También se incluye el del compuesto NA10i sin purificar (ya presentado en la Figura 5.5). Todos los espectros están normalizados con el pico de absorción a 1040  $\text{cm}^{-1}$  de los silicatos. Como se puede

observar, el espectro de CA10 no presenta evidencia de GA ( $1792\text{ cm}^{-1}$ ), siendo clara la existencia de bandas de absorción correspondientes a grupos carbonilos de ácidos ( $1715\text{-}1735\text{ cm}^{-1}$ ), doble enlaces carbono provenientes del AM y agua seguramente absorbida ( $\sim 1640\text{ cm}^{-1}$ ), y grupos carboxilatos ( $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$ ). Luego del añejamiento, no hay cambios sustanciales. Sólo se observa que la banda de absorción a  $1580\text{ cm}^{-1}$  sufre una leve disminución mientras que la de  $1715\text{ cm}^{-1}$  aumenta levemente. Lo más importante es que sigue sin haber evidencia de GA. Por otro lado, el espectro de  $\text{Na}^+\text{A10}$  muestra la banda de absorción correspondiente a agua absorbida ( $1640\text{ cm}^{-1}$ ) y una centrada en  $1715\text{ cm}^{-1}$  de grupos carbonilos de ácidos. En este caso, cuando el material se lo añeja durante 20 min a  $180^\circ\text{C}$ , aparecen bandas de absorción típicas de los GA a  $1780\text{-}1792\text{ cm}^{-1}$ , prácticamente desapareciendo la asociada a los carbonilos de ácido. Esto indica que en  $\text{Na}^+\text{A10}$  había GA hidrolizados que se habían formado por la mezcla física de arcilla y AM, los que se recuperan luego del tratamiento térmico. La desaparición de los GA en CA10, aun luego del añejamiento, demuestra, entonces, que hay una alta afinidad del AM con el modificador de la arcilla que da lugar a una reacción entre ambos que consume los GA.



**Figura 5.6** Región del espectro IR de la o-MMT impregnada (CA10), la  $\text{Na}^+$ MMT impregnada ( $\text{Na}^+\text{A10}$ ), y de ambos materiales añejados 20 min a  $180^\circ\text{C}$  (líneas de trazos)

De los pocos trabajos que se han encontrado en la bibliografía que usan la técnica de funcionalización in-situ para preparar NCs de PP/o-MMT, hay tres que consideran el uso de AM (Wang y Wilkie, 2003; Zhang *et al.*, 2004; Martínez-Colunga *et al.*, 2014), pero no analizan la estructura química de sus materiales. Sólo Martínez-Colunga y colaboradores (2014) presentan espectros completos de IR sobre materiales sin purificar. Por otro lado, estos autores usan titulación para determinar la concentración de AM injertado (que sería de 0.03-0.12%p/p a baja intensidad de ultrasonido) pero la descripción de la metodología y de los materiales sobre los que se hace la medición no es clara. De sus mediciones ellos concluyen que la eficiencia de la reacción de injerto (dada por la concentración de GA medida por titulación respecto a la concentración de AM usada) disminuye con el aumento en la concentración de AM y de arcilla. Este comportamiento es adjudicado a varios motivos: saturación de injerto de GA, solubilidad limitada de AM en PP fundido, reacciones de dismutación de radicales AM, efecto lubricante del AM en exceso que reduce la tensión de corte en el mezclado, y la posible interacción del AM con la arcilla o su surfactante. De todos los motivos, el último coincide con nuestras observaciones y justifican también las de estos autores.

## **5.3 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL**

---

### **5.3.1 Difracción de Rayos-X**

La caracterización estructural de los compuestos se realizó mediante DRX y SEM, bajo las condiciones y equipos descritos en el Capítulo 4. La Figura 5.7 muestra los difractogramas de los NCs producidos mediante los Procesamientos i y vi, con diferentes concentraciones de arcilla y concentración fija de DBPH (0.075%p/p), mientras que la Figura 5.8 presenta los compuestos preparados con 10%p/p de o-MMT usando los seis procesamientos y el compuesto sin AF preparado mediante el Procesamiento v. El difractograma de la o-MMT es incluido en ambas figuras y el de la arcilla impregnada con AM (CA10) en la Figura 5.8. El espaciado basal  $d_{001}$  (distancia comprendida por el espesor de una lámina y un espacio interlaminar) de la arcilla, ya sea pura o en los compuestos, fue calculado a partir del ángulo de difracción correspondiente al plano cristalográfico (001) en cada difractograma usando la ley de Bragg (ver Sección 4.3.2). Sus valores se listan en la Tabla 5.3.

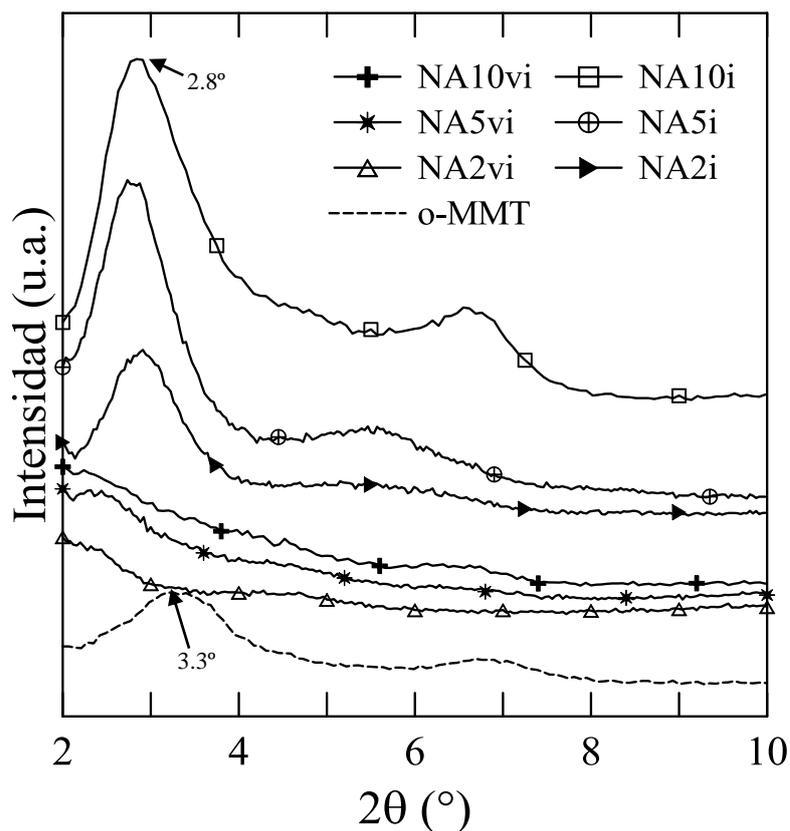


Figura 5.7 Difractogramas de DRX de o-MMT y NC preparados con diferentes concentraciones de arcilla usando los Procedimientos i y vi

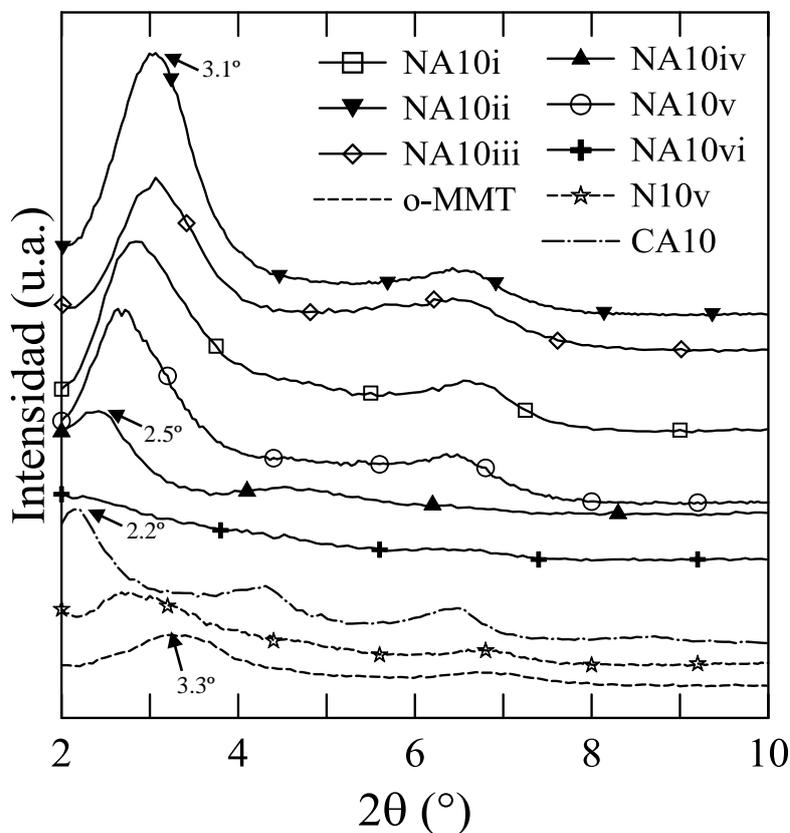


Figura 5.8 Difractogramas de DRX de o-MMT, la mezcla CA10 y los NCs con 10%p/p de arcilla preparados mediante los diferentes procedimientos de mezclado

**Tabla 5.3** Espaciado basal de la arcilla pura y en los compuestos

Material	$d_{001}$ de MMT (nm)
<b>o-MMT</b>	2.6
<b>CA10</b>	4.0
<b>NA2i</b>	3.0
<b>NA5i</b>	3.2
<b>NA10i</b>	3.1
<b>NA10ii</b>	2.9
<b>NA10iii</b>	2.9
<b>NA10iv</b>	3.6
<b>NA10v</b>	3.3
<b>N10v</b>	3.3
<b>NA2vi</b>	>4.0
<b>NA5vi</b>	>4.1
<b>NA10vi</b>	>4.0
<b>N10vi</b>	3.2

El pico de difracción característico de la o-MMT correspondiente al plano (001) se encuentra en  $2\theta \sim 3.3$ , lo que corresponde a un espaciado basal de 2.6 nm. Cuando esta arcilla se incorpora a los polímeros, se observa que este pico de difracción sufre, en todos los casos, un corrimiento hacia ángulos menores, señalando un aumento del espaciado basal, como se muestra en la Tabla 5.3. En particular, el Procesamiento i, en el que todos los materiales se incorporan simultáneamente a la mezcladora, produce un aumento de  $\sim 0.5$  nm en el espaciado interlamilar de la arcilla, independientemente de su concentración (ver Figura 5.8). La intensidad del pico de difracción, sin embargo, aumenta con el contenido de arcilla. Por su parte, el Procesamiento vi, que corresponde a la incorporación secuencial de componentes, produce un aumento mucho mayor del espaciado interlamilar (001), de  $\sim 1.4$  nm. Además, en este caso la intensidad de los picos de difracción es muy baja en los tres compuestos. Todo esto sugiere que se obtienen estructuras intercaladas en ambos procedimientos y que el método secuencial podría estar dando lugar a un alto grado de exfoliación.

Los trabajos que aparecen en la literatura basados en NCs de PP preparados por mezclado en fundido usando o-MMTs similares a la N44 (es decir, modificadas con sales de alquilamonio con dos cadenas alquílicas largas) reportan valores de espaciado basal  $d_{001}$  en el rango 3.1-3.8 nm al usar PPgA (Galgali *et al.*, 2001; Ton-That *et al.*, 2004; Li *et al.*, 2006; Rohlmann *et al.*, 2006, 2008; Passaglia *et al.*, 2008; Santos *et al.*, 2009; Silvano *et al.*, 2013) y al usar PPgVTES (Dal Castel *et al.*, 2010), y en el rango 2.5-3.1 nm al usar la

arcilla C20A, aunque esta también lleva el modificador 2M2HTA (Gianelli *et al.*, 2005; Lertwimolnun *et al.*, 2005; Lai *et al.*, 2009; Pascual *et al.*, 2009). Los únicos trabajos en los que se reportan valores de espaciado basal de ~4.0 nm o mayores para este tipo de arcilla son los de Kotek y colaboradores (2005) y Dal Castel y colaboradores (2009), quienes prepararon compuestos por mezclado en fundido de PP y C15A usando PP clorosulfonado y EVOH como compatibilizantes, respectivamente. Cabe aclarar que los comentarios anteriores, referidos al grado de intercalación logrado, son independientes del grado de exfoliación que se obtiene, el que, en general, es considerable al usar este tipo de arcillas. Sin embargo, no son muchos los que reportan grados de exfoliación realmente altos. A saber, sólo algunos trabajos que también logran alta intercalación (Kotek *et al.*, 2005) o que usan alta relación de compatibilizante/o-MMT (Lai *et al.*, 2009) logran ese grado de desagregación.

En cuanto a los trabajos que analizan la funcionalización in-situ de PP durante la preparación de NCs, hay uno basado en PEBI y HEMA (Song *et al.*, 2008) y tres que usan AM (Wang y Wilkie, 2003; Zhang *et al.*, 2004; Martínez-Colunga *et al.*, 2014). Como se comentara en el Capítulo 3, Wang y Wilkie (2003) también usan AM (sin iniciador) para preparar NCs de PP y C10A (2MBHTA), o MMT modificada con 2MHEA, o Na<sup>+</sup>MMT y las sales de amonio que se usan en esas dos arcillas organofílicas. Las sustancias son mezcladas simultáneamente al estilo del Procedimiento v. En general estos autores observan colapso o tienen difractogramas poco claros, y, en el mejor de los casos, obtienen compuestos con arcilla intercalada ( $d_{001}$  ~3.3 nm) y parcialmente exfoliada. Song y colaboradores (2008) impregnan una o-MMT (2ODA) con PEBI para luego procesarla con PP, e incluso le agregan PPgA. Los difractogramas de estos materiales muestran cierto grado de intercalación de la arcilla pero también un importante colapso tanto en la arcilla como en los compuestos (incluso en presencia de PPgA). Zhang y colaboradores (2004) usan AM, DBPH, una o-MMT modificada con ODA, y éster acético como agente de expansión (AE). Ellos impregnan la o-MMT con AM, DBPH y AE en relación 20/16/4.8/2 y la secan (mo-MMT), luego procesan esta arcilla modificada con PP para generar un masterbach (70/30 de PP/mo-MMT), y finalmente mezclan el masterbach con distintas cantidades de PP. La mo-MMT obtenida por estos autores tiene un espaciado basal de 3.2 nm (~1.2 nm mayor que la o-MMT), lo que es un hinchamiento similar al observado en CA10 respecto de la o-MMT, aunque también existiría algo de colapso (señalado por un hombro en el difractograma, correspondiente a un espaciado de 1.8 nm). El NC con 2% p/p de mo-MMT, que es el único cuyo resultado de DRX se muestra, presenta un

difractograma similar al NA2vi, que parece señalar alta exfoliación. En el trabajo más reciente de Martínez-Colunga y colaboradores (2014), ellos contemplan el uso de ultrasonido en la boquilla del extrusor en la formación de NCs basados en C20A (5 y 10%p/p) y AM (0.6 y 1.2%p/p), sin iniciador. Aunque no se aclara, todos los componentes serían introducidos simultáneamente en el extrusor. Los difractogramas presentados muestran que el espaciado interlaminar de la arcilla aumenta en los compuestos, pero es prácticamente independiente de la presencia de AM, su concentración, la intensidad de la sonicación y de la concentración de arcilla. Sin embargo, la intensidad de la difracción correspondiente a la arcilla decrece con la presencia de AM y con la intensidad de la sonicación, señalando cierto aumento de la exfoliación de la arcilla. Los resultados de estos autores son similares a los aquí obtenidos en el Procesamiento i, incluso en el valor del espaciado basal (2.9-3.1 nm).

En cuanto al efecto de los procesamientos en la estructura de fases de los compuestos, la Figura 5.8 muestra que todos ellos dan lugar a compuestos con estructura intercalada, aunque en diferentes proporciones. Los Procedimientos ii y iii generan el menor aumento en el espaciado basal (de sólo ~0.3 nm), a los que les sigue el Procedimiento i que ya se comentara. Además, los tres presentan picos de difracción con intensidades muy similares y relativamente grandes. Por otra parte el compuesto preparado con el Procedimiento v presenta un pico de difracción de intensidad similar a los anteriores, pero desplazado a ángulos más bajos. El espaciado basal de este material resulta ~0.7 nm más grande que en la o-MMT original. Los dos compuestos restantes, NA10iv y NA10vi, son los únicos que presentan picos de difracción de menor intensidad, lo que señalaría mayor grado de exfoliación. Las ubicaciones de estos picos, además, señalan un aumento relativamente grande del espaciado basal, de ~1 nm en NA10iv y de más de 1.4 nm en NA10vi, como ya se comentara a raíz de la figura anterior. Por su parte, el compuesto N10v (al igual que el N10vi, que no se muestra) también presentan un aumento del espaciado basal, y una disminución de la intensidad del pico de difracción, sugiriendo una estructura intercalada combinada con una buena exfoliación.

Los resultados obtenidos indican que el procedimiento que se seleccione para la preparación de NCs por funcionalización in-situ juega un papel prioritario en cuanto a la intercalación y delaminación de la arcilla en el polímero. De hecho, el Procedimiento vi, correspondiente a la incorporación secuencial de los componentes iniciando por el fundido del PP y finalizando por la incorporación de la arcilla, sería el más efectivo de acuerdo a los patrones de DRX. El otro procedimiento que genera alta intercalación y parece producir

buena exfoliación es aquel en el que la arcilla se impregna previamente con el agente funcionalizante y se agrega al PP fundido (Procedimiento iv). Dado el uso de arcilla impregnada con AM (CA10) en esta metodología, ella también fue analizada por DRX. Su difractograma se presenta en la Figura 5.8. Como se puede observar, CA10 presenta un pico de difracción a muy bajos ángulos ( $2\theta=2.2^\circ$ ), además de reflexiones de segundo, tercer e incluso cuarto orden ( $2\theta=4.4, 6.5$  y  $8.7^\circ$ , respectivamente). Esto señala que el AM produce una expansión de las láminas de arcilla aumentando su espaciado basal  $d_{001}$  a  $\sim 4$  nm. En este sentido, el aumento del valor de  $d_{001}$  de la arcilla en NA10iv no estaría asegurando la intercalación de polímero en la o-MMT ya que el alto valor del espaciado basal en este compuesto bien puede deberse tan solo a la presencia de arcilla expandida por AM.

Entre los trabajos encontrados en la literatura que preparan NCs de PP por funcionalización in-situ, Passaglia y colaboradores (2008) son los únicos autores que analizan más de un procedimiento. Ellos contemplan: a) la funcionalización previa del PP, su purificación, y luego la preparación del compuesto con ese PP; b) la fusión del PP, seguida de la incorporación de la mezcla física de arcilla, peróxido y agente funcionalizante; y c) la fusión del PP, la incorporación del peróxido y el agente funcionalizante, y el agregado de la arcilla unos 3-4 min más tarde. Todos los compuestos son preparados mezclando durante 20-25 min a  $180^\circ\text{C}$ . Los métodos b) y c) usados en este trabajo serían comparables a los Procedimientos v y vi de esta tesis. En este sentido, Passaglia y colaboradores coinciden en que la información de DRX señala que el procedimiento secuencial (c) daría la mayor intercalación y exfoliación.

### **5.3.2 Microscopía Electrónica de Barrido**

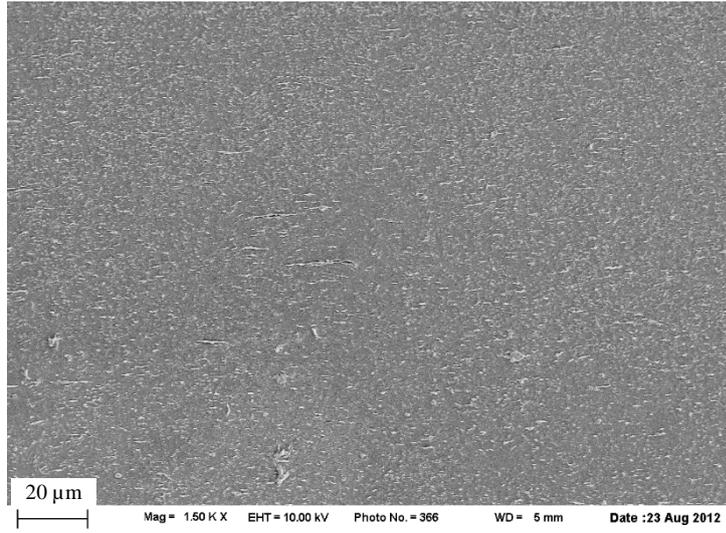
El estudio de la estructura de fases de los compuestos se completó usando la técnica de SEM. Como se mencionó en el Capítulo 4, las superficies observadas fueron obtenidas por corte con un ultra-criomicrotomo de muestras usadas en reología, a las cuales se les realizó un tratamiento químico para resaltar los silicatos de la matriz polimérica. Se analizaron entre dos y tres muestras por material. Las Figuras 5.9 a 5.19 exhiben las micrografías SEM de varios compuestos, las que han sido elegidas como representativas de sus estructuras. Los compuestos elegidos pretenden abarcar las condiciones de preparación y composición estudiadas en esta tesis. Las imágenes corresponden a tres magnificaciones, una para tener una impresión global de la estructura y las otras para observar los detalles.

Primero se presentan los compuestos preparados con 10%p/p de arcilla y 0.075%p/p de DBPH usando distintos procedimientos de mezclado (Figuras 5.9 a 5.14). En todas las imágenes se observa la presencia de partículas de arcilla distribuidas homogéneamente en la matriz polimérica, aunque con distintos grados de desagregación. Los Procedimientos i, ii y iii parecen desagregar la mayor parte de la carga adicionada ya que son pocos los aglomerados (uno es claro en NA10ii) y partículas de o-MMT de tamaño original (15-25  $\mu\text{m}$ ). El Procedimiento iv, por su parte, en el que la arcilla impregnada se agrega a un PP que ya está siendo procesado con DBPH (con posibilidad que ya haya comenzado a disminuir su peso molecular) desagrega muy poco las partículas, las que quedan en forma de grandes cúmulos. Por otro lado, en los compuestos preparados con los Procedimientos v y vi se encuentran partículas grandes, de  $\sim 20 \mu\text{m}$  (evidentes en las imágenes obtenidas con magnificación de 1000x) que serían partículas originales no afectadas por el procesamiento. Sin embargo, a mayor magnificación se observa la presencia de tactoides y pequeñas partículas, más exfoliadas que en los Procedimientos i, ii y iii. De hecho, el material que parece presentar mayor grado de exfoliación en láminas y tactoides muy pequeños es NA10vi, a pesar de las partículas sin desagregar presentes.

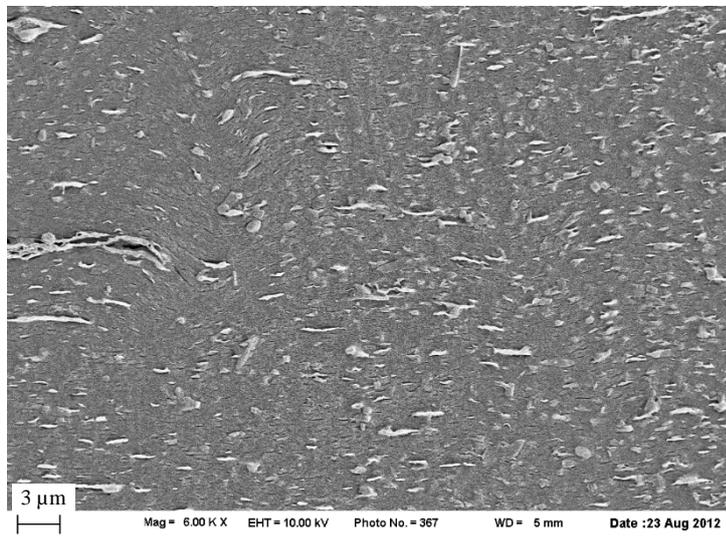
La Figura 5.15 presenta las imágenes que corresponden a N10v, es decir, el compuesto obtenido por el Procedimiento v sin usar AM, que son similares a las de N10vi (que no se incluye). En ellas se observa que el grado de desagregación también es muy bueno, generándose tactoides exfoliados similares, aunque algo más grandes, que en NA10v y NA10vi, cuando se añade AM.

A continuación, las Figuras 5.16 y 5.17 presentan los materiales obtenidos con los Procedimientos i y vi con 5%p/p de arcilla y la Figura 5.18 el material obtenido con el Procedimiento vi con 2%p/p de arcilla. Como se puede ver ambas familias de materiales mantienen las estructuras vistas en los compuestos correspondientes preparados con 10%p/p de arcilla, pero con proporciones de partículas acordes a las concentraciones usadas.

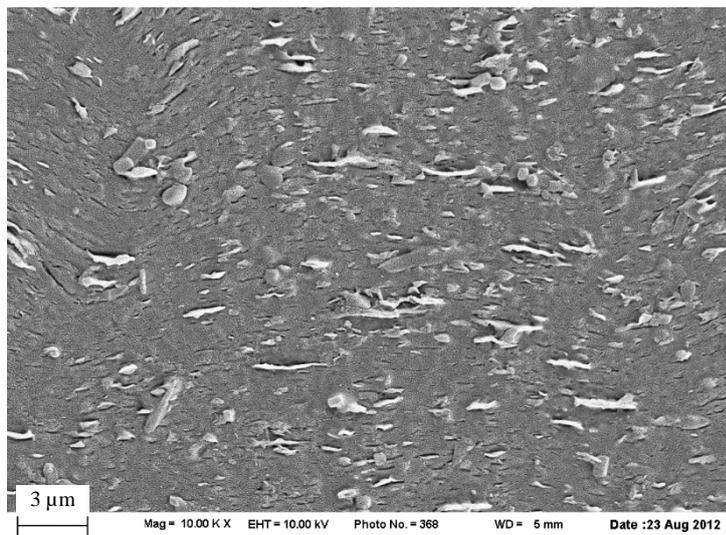
Finalmente, la Figura 5.19 corresponde al compuesto sintetizado mediante el Procedimiento i usando 10%p/p de arcilla y 0.05%p/p de DBPH. Las imágenes obtenidas a distintas magnificaciones de este material son muy similares a las del compuesto NA10i preparado con 0.075%p/p de peróxido. Lo mismo ocurre con las imágenes del material preparado con 0.2%p/p de peróxido.



1500x



6000x



10000x

Figura 5.9 Micrografías SEM de NA10i obtenidas con distintas magnificaciones

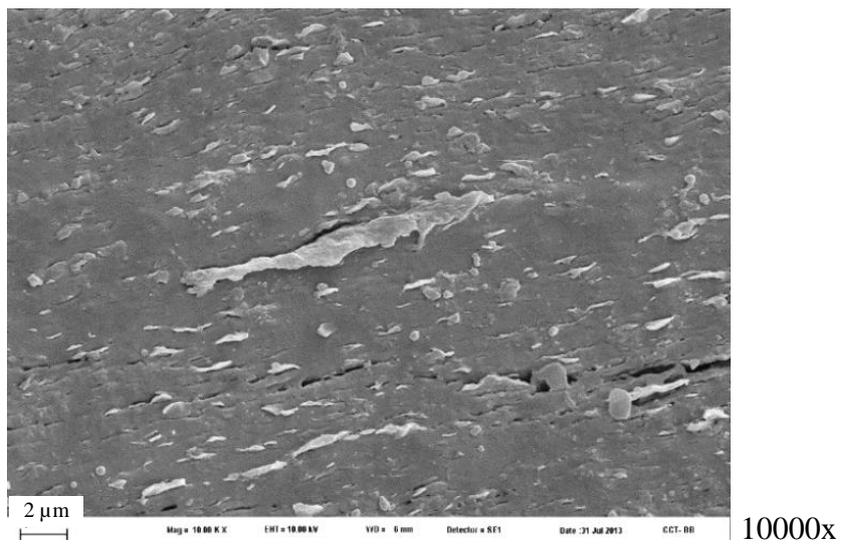
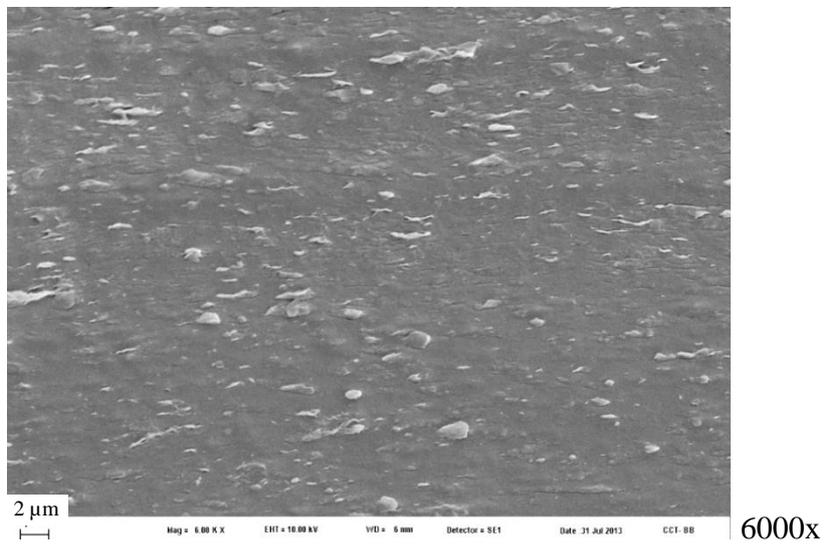
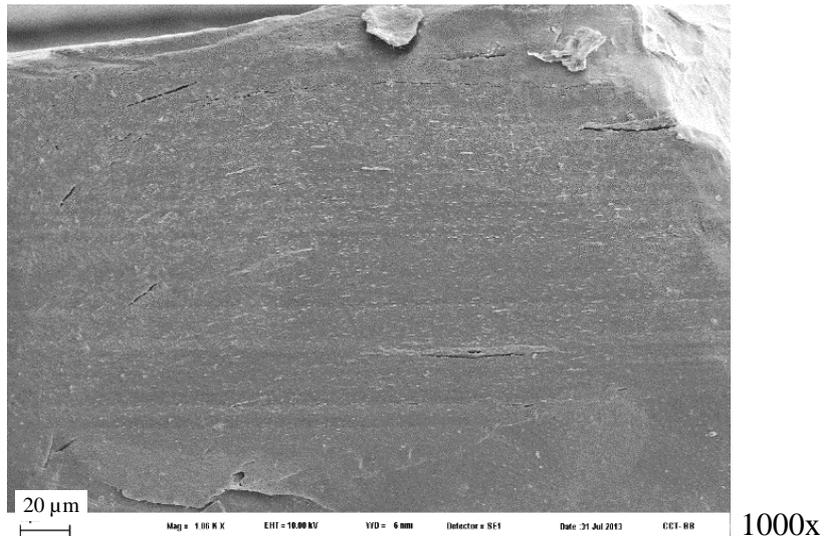
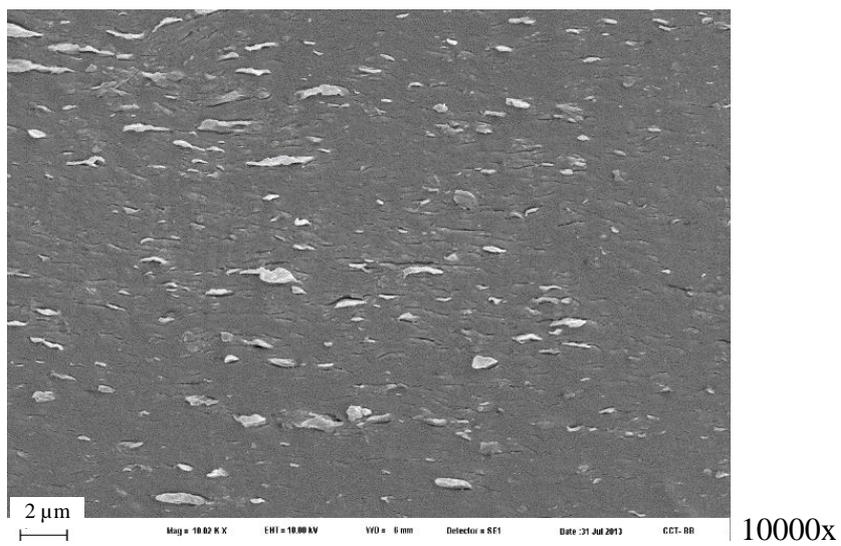
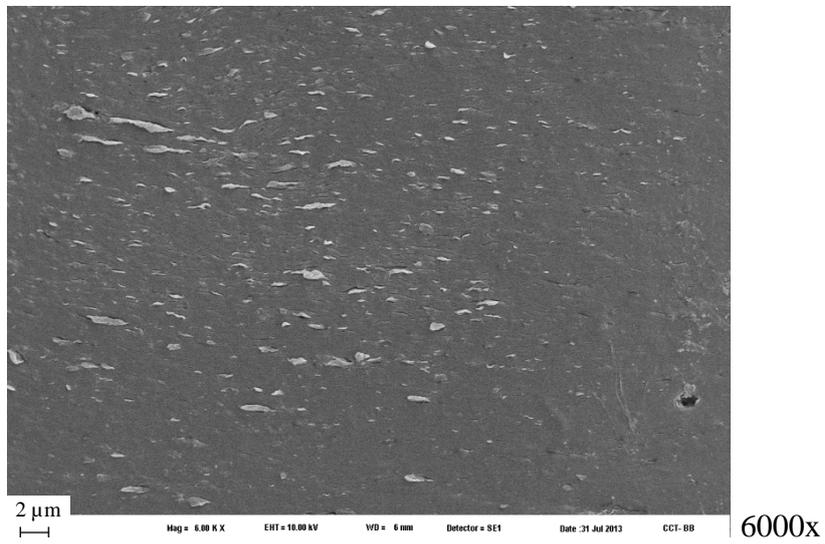
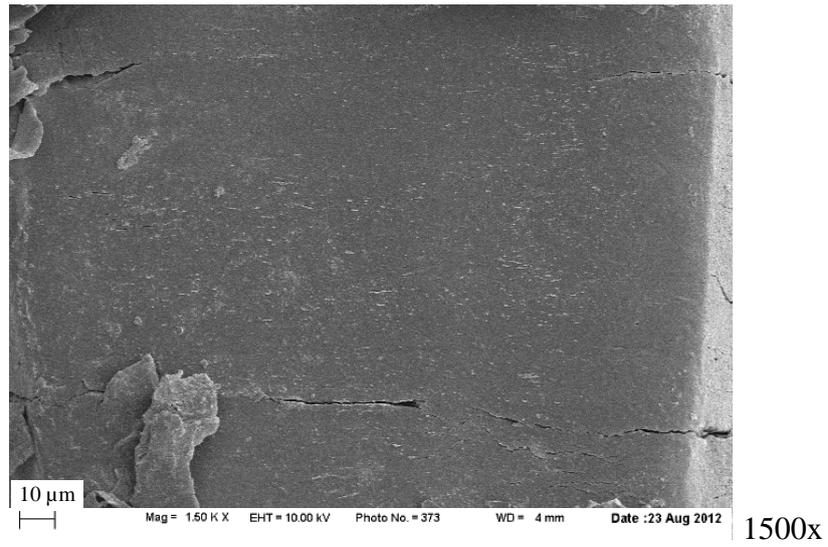


Figura 5.10 Micrografías SEM de NA10ii obtenidas con distintas magnificaciones



**Figura 5.11** Micrografías SEM de NA10iii obtenidas con distintas magnificaciones

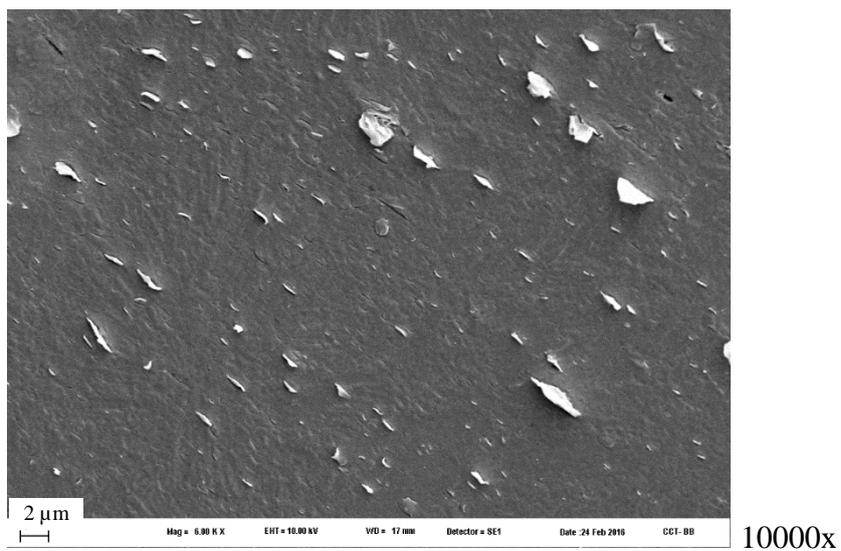
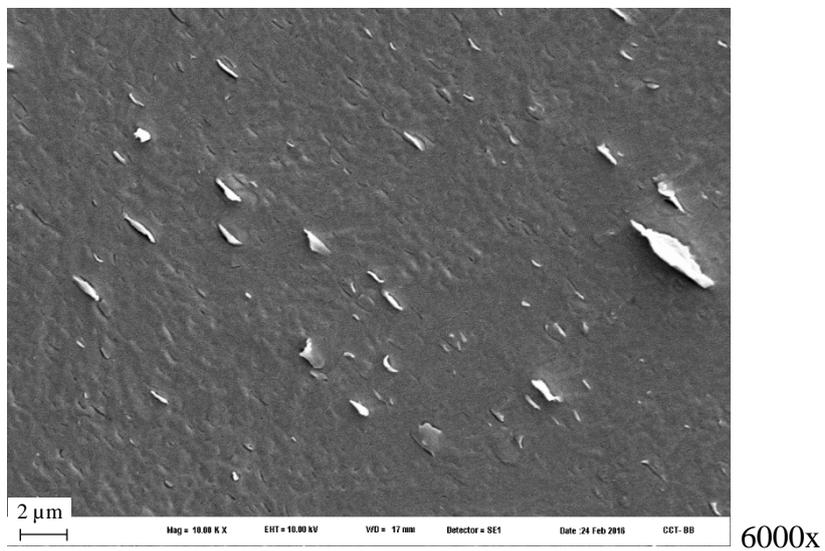
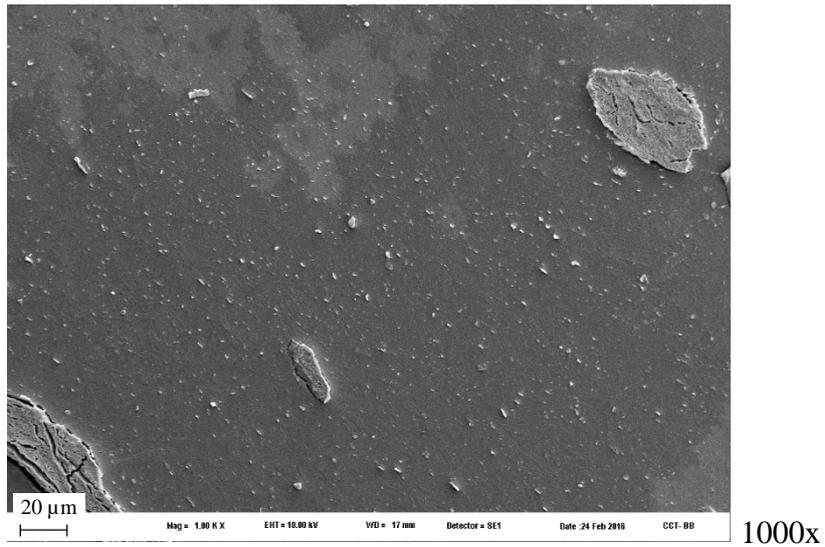


Figura 5.12 Micrografías SEM de NA10iv obtenidas con distintas magnificaciones

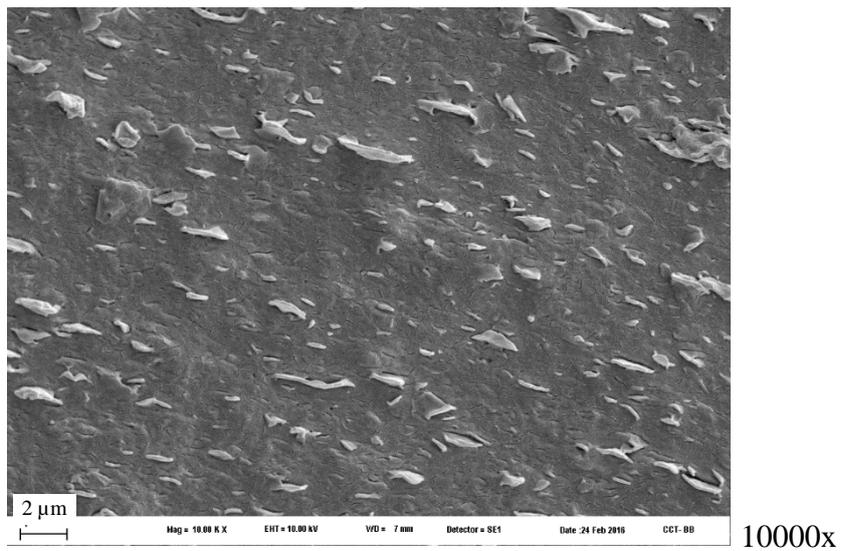
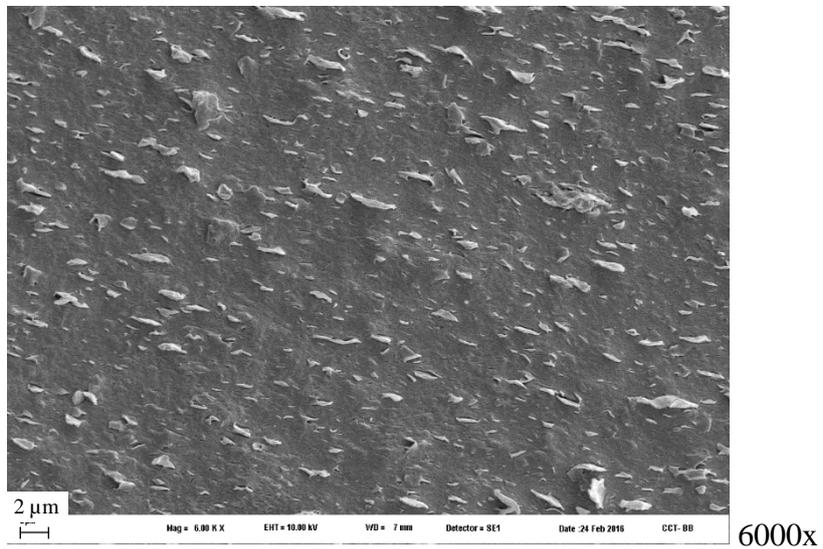
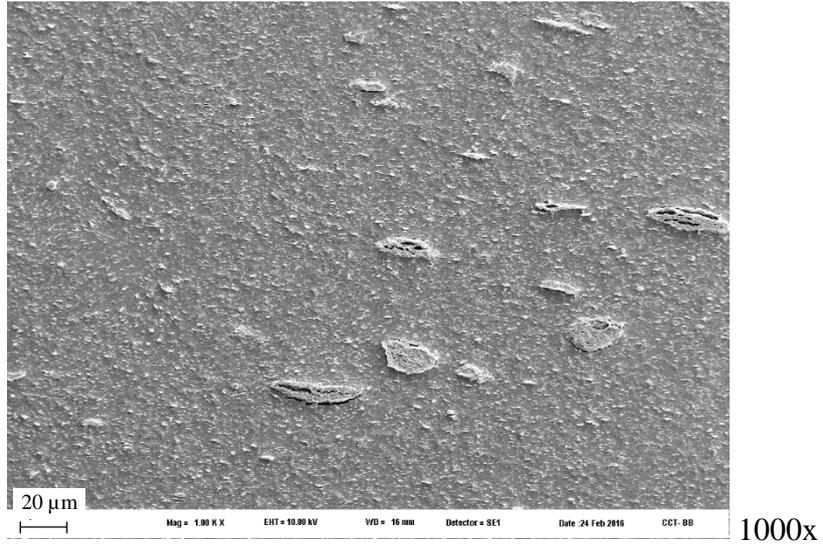


Figura 5.13 Micrografías SEM de NA10v obtenidas con distintas magnificaciones

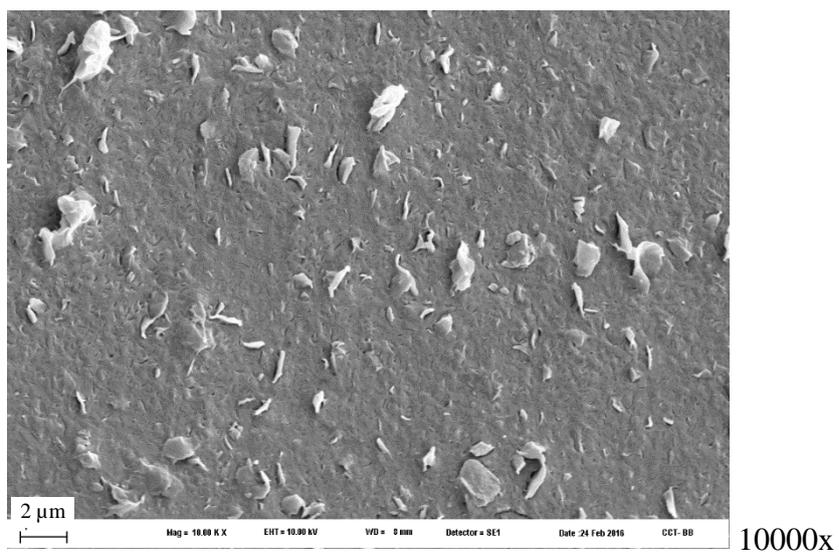
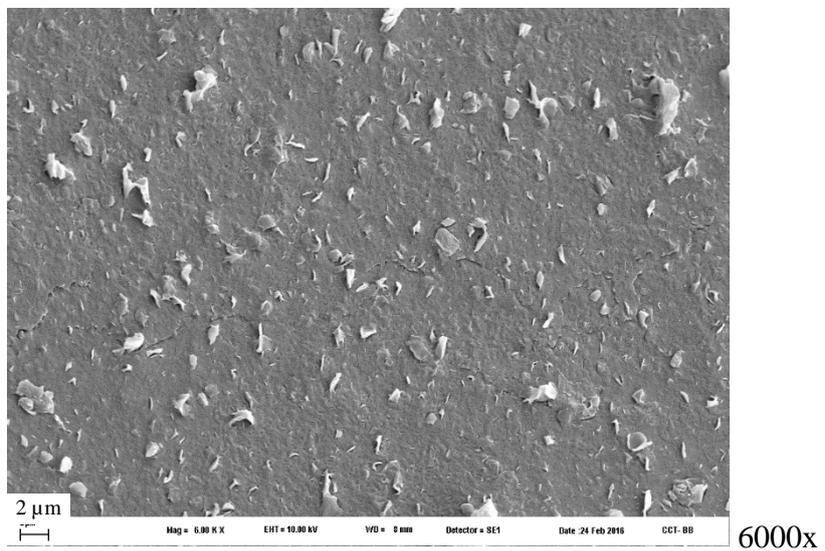
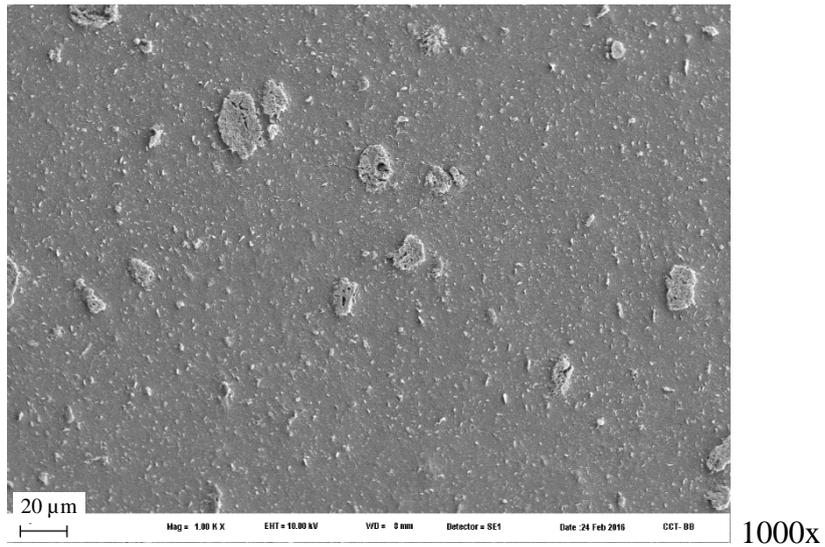


Figura 5.14 Micrografías SEM de NA10vi obtenidas con distintas magnificaciones

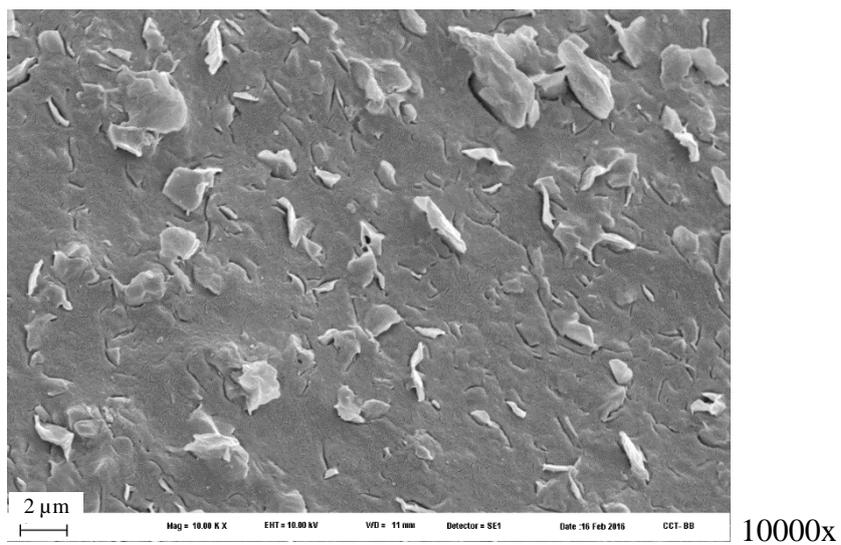
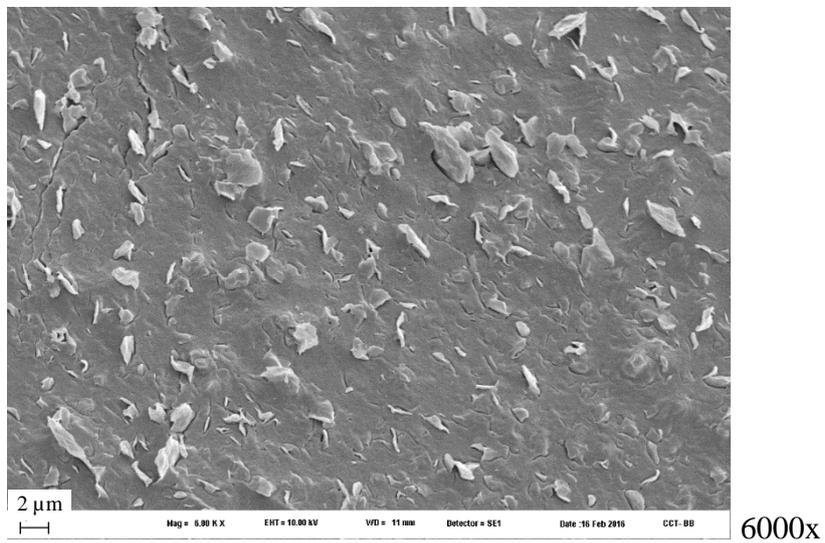
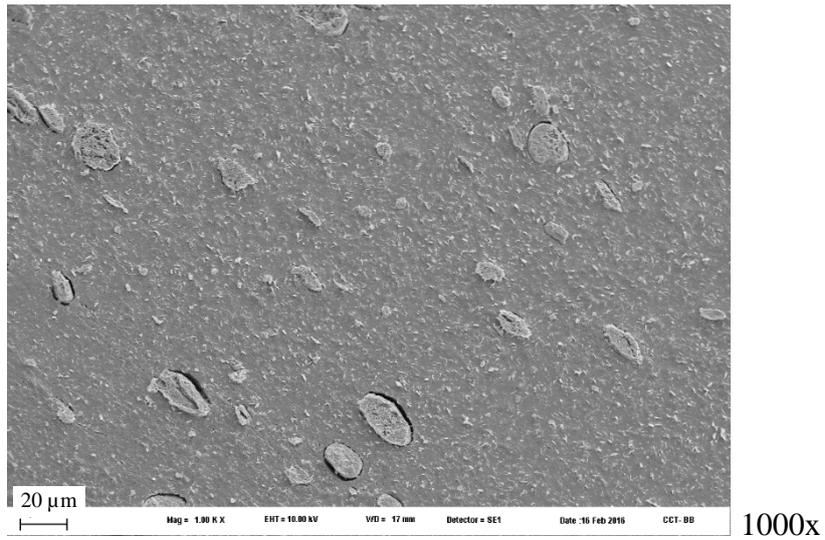


Figura 5.15 Micrografías SEM de N10v obtenidas con distintas magnificaciones

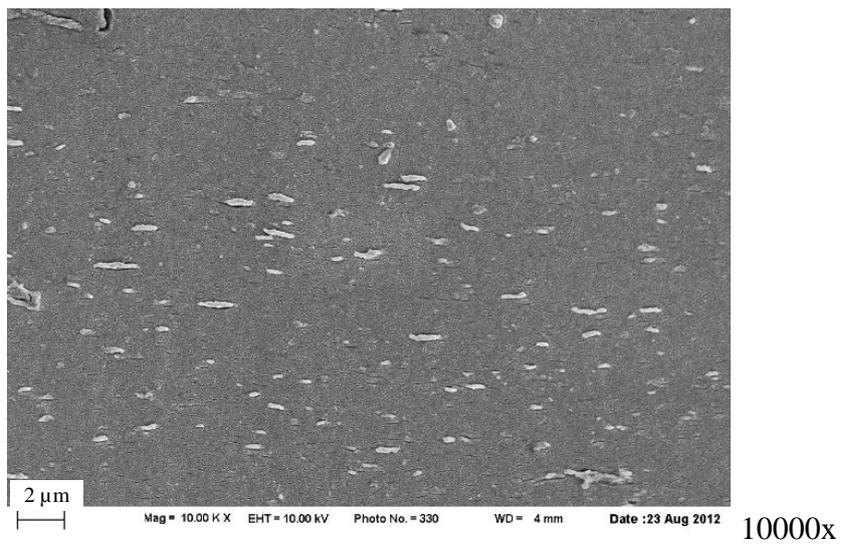
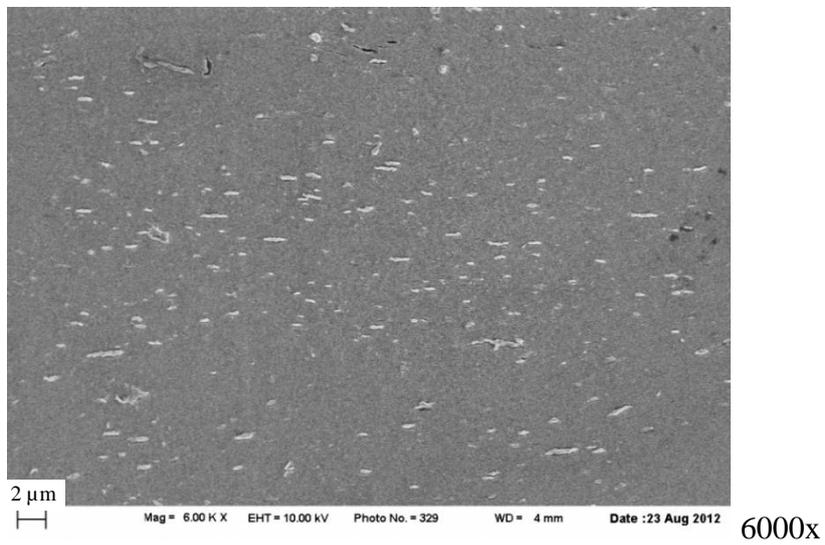
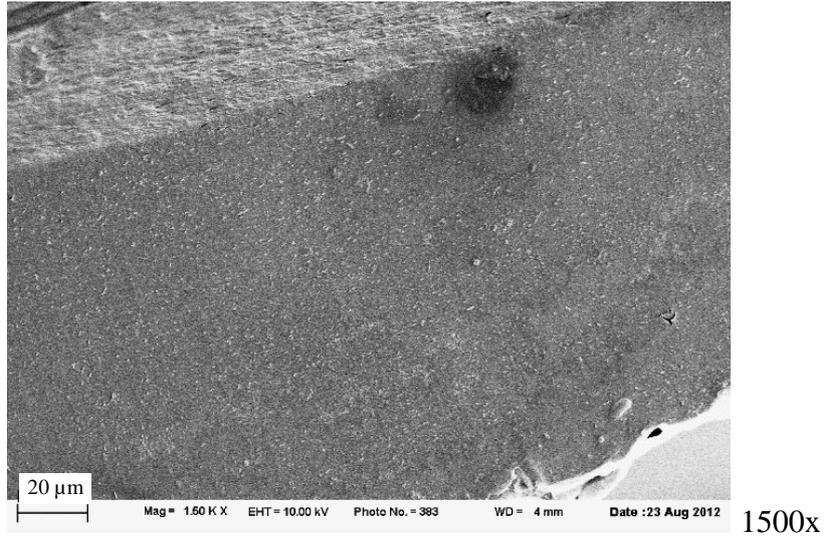
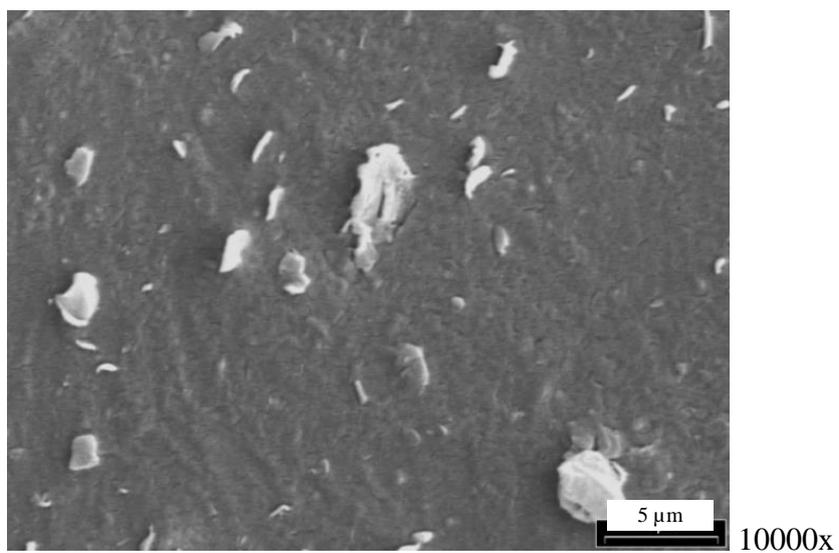
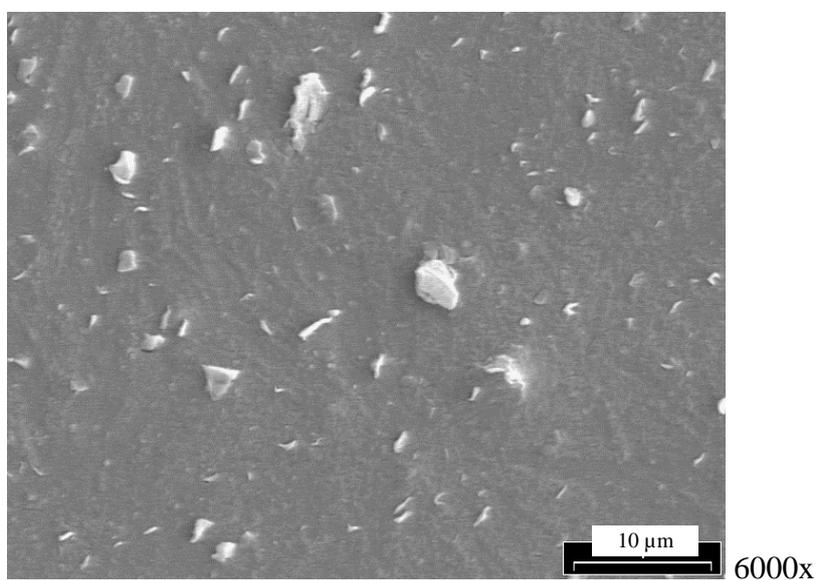
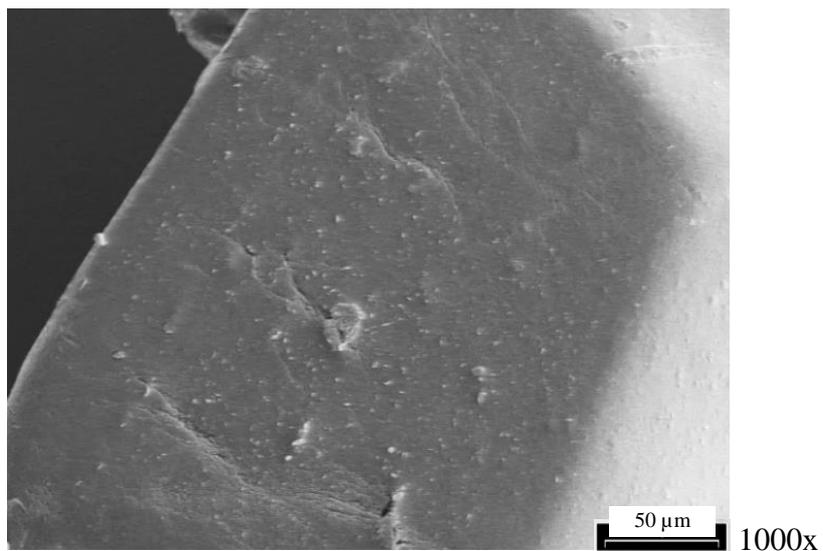
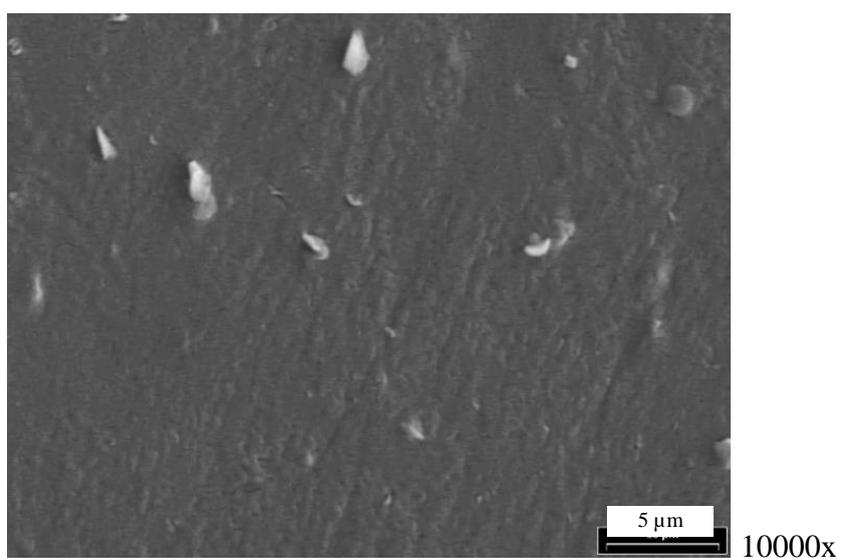
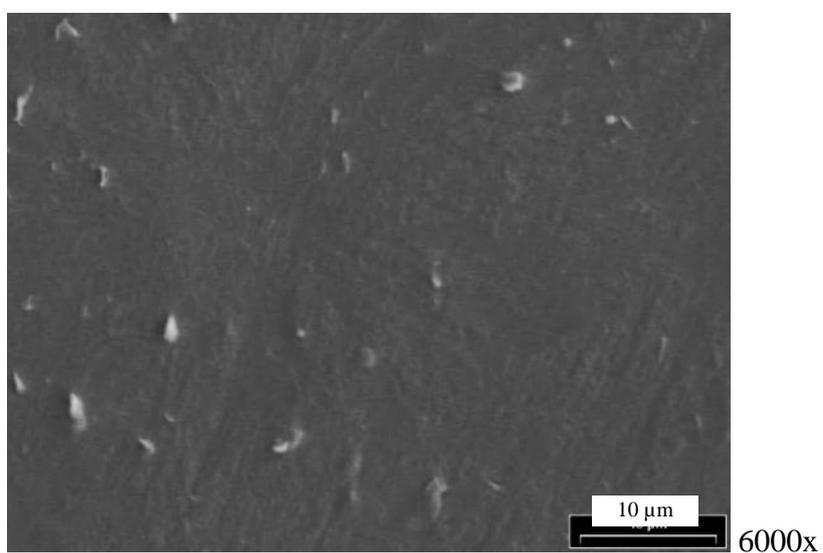
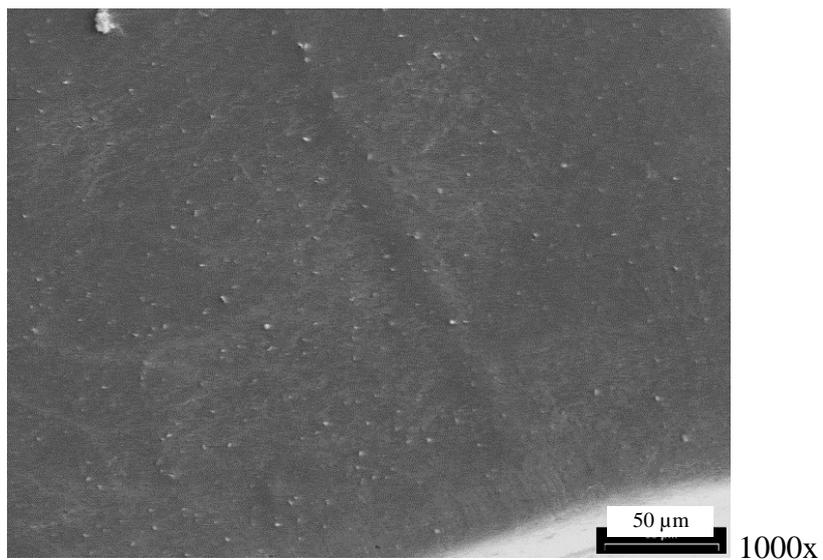


Figura 5.16 Micrografías SEM de NA5i obtenidas con distintas magnificaciones



**Figura 5.17** Micrografías SEM de NA5vi obtenidas con distintas magnificaciones



**Figura 5.18** Micrografías SEM de NA2vi obtenidas con distintas magnificaciones

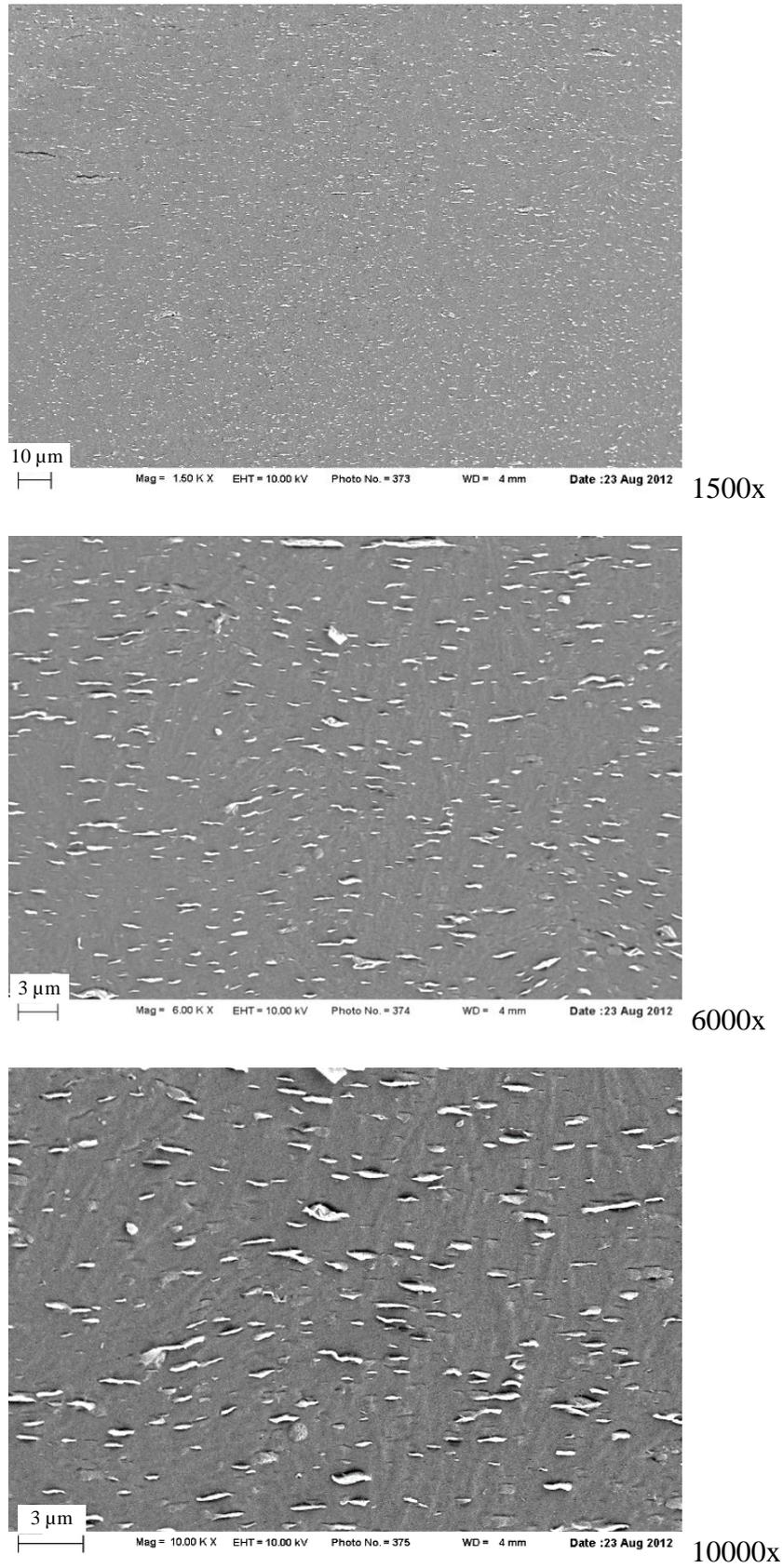
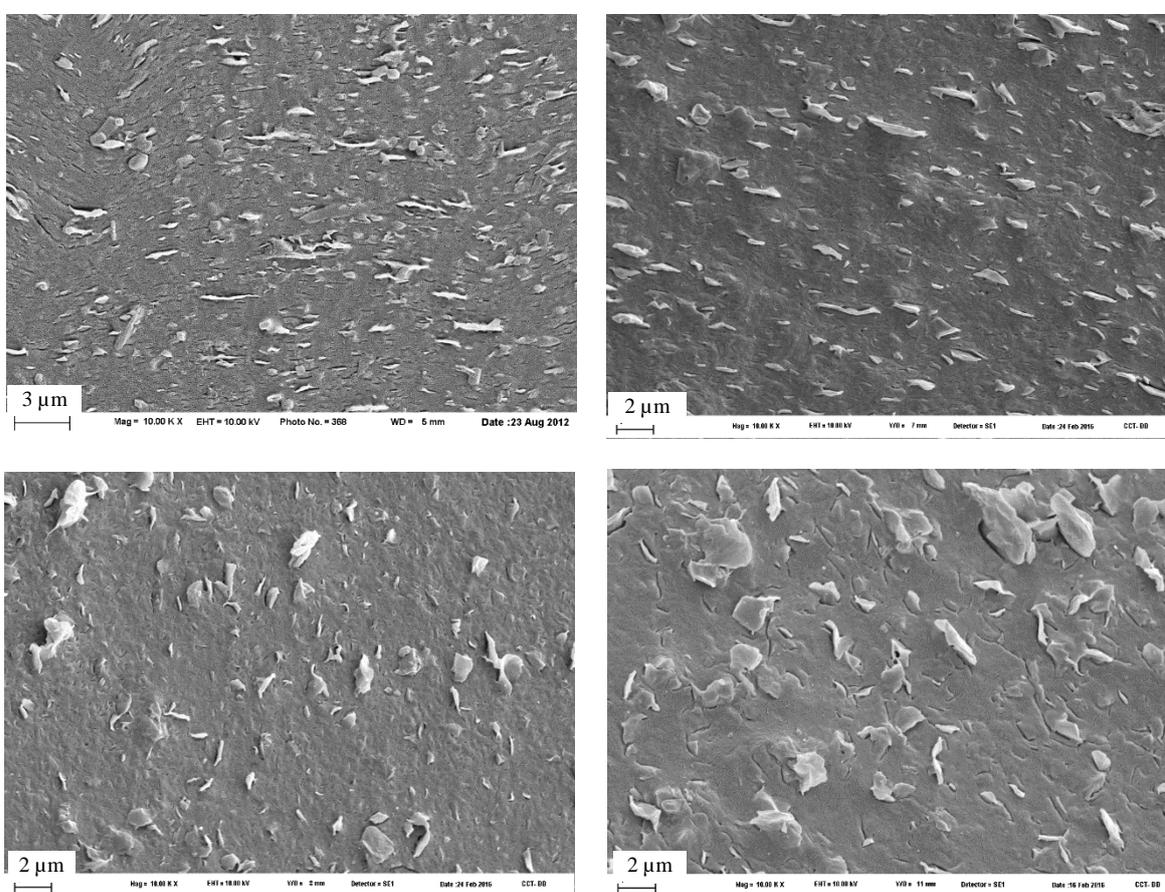


Figura 5.19 Micrografías SEM de NA10i5 obtenidas con distintas magnificaciones

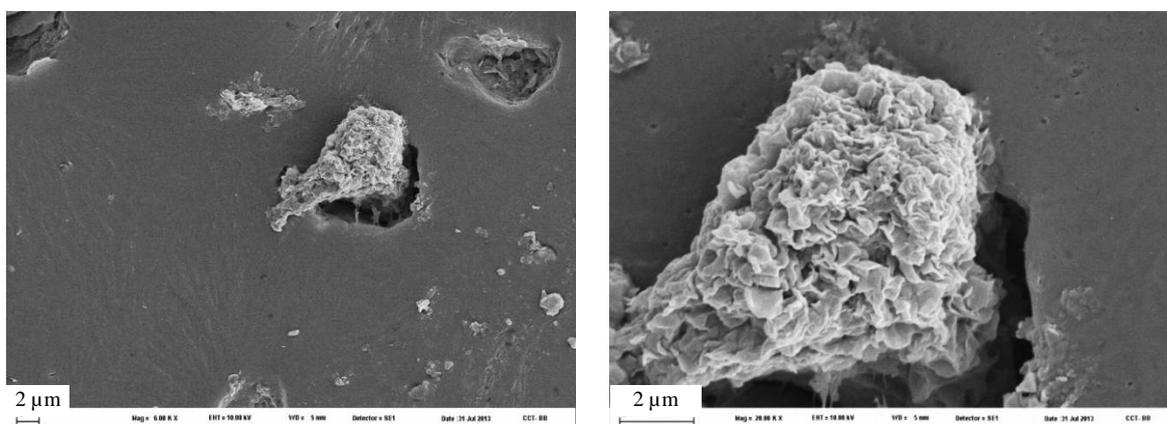
Para ayudar a la comparación, la Figura 5.20 vuelve a presentar las micrografías de NA10i, NA10v, NA10vi y N10v obtenidas con la mayor magnificación. Allí se observa claramente que el Procedimiento i (que produce resultados equivalentes a los Procedimientos ii y iii) genera desagregación de las partículas de arcilla, pero en piezas de varios cientos de nanómetros de espesor, mientras que los Procedimientos v y vi desagregan y exfolian las partículas en tactoides más pequeños, siendo el Procedimiento vi el que genera mayor exfoliación. Por su parte, el uso de peróxido, sin agente funcionalizante, durante el mezclado de PP y arcilla genera muy buena exfoliación aunque en tactoides delgados pero más grandes (al menos en el Procedimiento v).



**Figura 5.20** Micrografías SEM de NA10i (arriba izq.), NA10v (arriba der.), NA10vi (abajo izq.) y N10v (abajo der.) obtenidas con una magnificación de 10000x

Adicionalmente, la Figura 5.21 muestra dos micrografías del compuesto NA10si que fue preparado mediante el Procedimiento i usando 1%p/p de AM, 0.075%p/p de peróxido y 10%p/p de Na<sup>+</sup>MMT. Como se puede observar, los aglomerados de arcilla prácticamente no sufren desagregación, conservando su tamaño original sin que exista evidencia de exfoliación. Esto demuestra que el mayor espaciado basal de la o-MMT y las posibles

interacciones de su modificador con el AM y/o el peróxido cumplen un papel fundamental para lograr la desagregación de los aglomerados de arcilla.



**Figura 5.21** Micrografías SEM de NA10si (preparado con Na<sup>+</sup>MMT) obtenidas a 6000x (izq.) y 20000x (der.)

En el estudio de NCs, suele ser un objetivo mejorar ciertas propiedades del polímero sin afectarles las ópticas. Por ello, como parte del estudio, se compararon fotografías de películas delgadas (~130 μm) del PP y varios de los compuestos, las que se presentan en la Figura 5.22. Estas películas son las usadas en medición de permeabilidad. Ellas permiten visualizar el grado de transparencia y color de cada material. Allí se observa claramente que los Procedimientos i, ii, iii, y sobre todo iv, dejan un importante volumen de aglomerados sin desagregar, mientras que en NA10v, y sobre todo, NA10vi, el grado de transparencia es alto, existiendo muy pocos aglomerados. Si se comparan las imágenes de las películas de los compuestos obtenidos con los Procesamientos i y iv, resulta llamativo el gran efecto que tiene empezar a modificar con DBPH el PP antes de agregar la arcilla impregnada. La diferencia estaría en que en el Procesamiento iv, el peróxido ha comenzado a atacar el polímero disminuyéndole su peso molecular antes de colocar la arcilla. En el Procesamiento vi, también hay una disminución del peso molecular del PP (como se verá en la próxima Sección) pero en este caso el AM estuvo presente en la modificación y se ha injertado en el PP, al menos parcialmente. La alta afinidad del AM con el modificador de la arcilla hace que en este método se genere exfoliación y ruptura de los aglomerados de o-MMT, cosa que prácticamente no ocurre en los otros. Otro resultado interesante es la alta transparencia de los compuestos preparados sin AM, que prácticamente no presentan cúmulos visibles. La modificación in-situ del PP con DBPH parece ser suficiente para lograr un muy buen grado de desagregación, e incluso exfoliación, de la arcilla, como ya se dedujera de las imágenes SEM.



**Figura 5.22** Fotografías de películas delgadas ( $\sim 130 \mu\text{m}$ ) usadas en medición de permeabilidad. Los carteles están escritos en Times New Roman, tamaño 14

La Tabla 5.4 resume las observaciones más importantes resultantes de los estudios presentados en las Secciones precedentes. En forma muy condensada allí se señala que, a raíz de la gran afinidad que existe entre el AM y el modificador de la arcilla (amonio cuaternario con dos metilos y dos cadenas alquílicas de 14 a 18 carbonos), se producen reacciones químicas que consumen los GA y generan nuevos grupos químicos con carbonilos. Esta situación se repite en todos los procedimientos de mezclado, exista o no impregnación previa de la arcilla. El único caso en el que el efecto resulta más leve es cuando la arcilla se adiciona en una etapa final de procesamiento. Aun así, todos los procedimientos conducen a compuestos con distintos grados de intercalación y exfoliación.

En aquellos en los que el PP se funde durante un par de minutos, antes de agregar el resto de los componentes (Procedimientos iv, v y vi) aparecen aglomerados remanentes que no se observan en los otros casos (Procedimientos i, ii y iii). Esto tal vez se deba a que en los Procedimientos i, ii y iii se generarían mayores tensiones durante el mezclado, sobre todo al inicio cuando el polímero se está fundiendo, capaces de desagregar en forma más efectiva los cúmulos de arcilla. A pesar de ello, y de acuerdo con los resultados de DRX, los Procedimientos iv, v y vi son los que generan mayor intercalación de la arcilla y exfoliación en tactoides más pequeños. El estudio de las propiedades de flujo permitirá completar el análisis de las estructuras obtenidas.

**Tabla 5.4 Principales resultados de las caracterizaciones química y estructural**

	<b>IR</b>	<b>DRX</b>	<b>SEM</b>	<b>Foto</b>
<b>PP</b>	---	---	---	transparente
<b>o-MMT impregnada con AM</b>	ausencia GA presencia carbonilos ↓ reacción qca. AM con modificador	$d_{001}$ aumenta ~1.4 nm	---	---
<b>Funcionaliz. de PP con AM y DBPH</b>	injerto de GA	---	---	---
<b>Compuestos Procedim. i</b>	ausencia GA presencia de carbonilos <sup>(1)</sup>	$d_{001}$ aumenta ~0.5 nm alta intensidad	sin aglomerados desagregación en partíc. pequeñas	baja transparencia con cúmulos
<b>Compuestos Procedim. ii</b>	ausencia GA presencia de carbonilos	$d_{001}$ aumenta ~0.3 nm alta intensidad	algún aglomer. desagregación en partíc. pequeñas	baja transparencia con cúmulos
<b>Compuestos Procedim. iii</b>	ausencia GA presencia de carbonilos	$d_{001}$ aumenta ~0.3 nm alta intensidad	sin aglomerados desagregación en partíc. pequeñas	baja transparencia con cúmulos
<b>Compuestos Procedim. iv</b>	---	$d_{001}$ aumenta ~1.0 nm baja intensidad	aglomerados desagregación en partíc.	opaco muchos cúmulos
<b>Compuestos Procedim. v</b>	ausencia GA presencia de carbonilos	$d_{001}$ aumenta ~0.7 nm media intensidad	partículas ~20 $\mu$ m exfoliación en tactoides pequeños	buena transparencia pocos cúmulos
<b>Compuestos Procedim. vi</b>	presencia GA presencia de carbonilos <sup>(1)</sup>	$d_{001}$ aumenta ~1.4 nm muy baja intensidad	partículas ~20 $\mu$ m exfoliación en tactoides	alta transparencia pocos cúmulos
<b>Compuestos sin AM (proc. v y vi)</b>	---	$d_{001}$ aumenta ~0.7 nm baja intensidad	partículas ~20 $\mu$ m exfoliación en tactoides	alta transparencia sin cúmulos

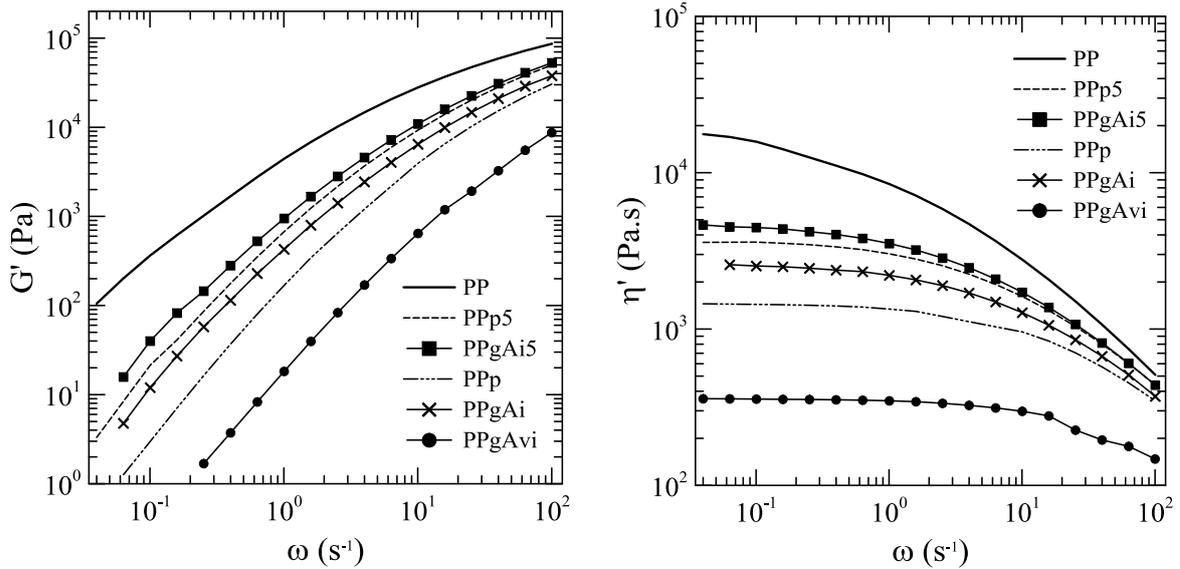
<sup>(1)</sup> aumentan con concentración de arcilla y disminuyen levemente con concentración de peróxido.

## 5.4 CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA

---

Cómo se mencionó anteriormente el análisis reológico de sistemas macromoleculares es una herramienta muy útil para analizar sus estructuras moleculares y morfologías, ya que estas variables afectan marcadamente los parámetros medidos. En esta Sección se presentan las propiedades viscoelásticas lineales determinadas a 180°C de todos los materiales, medidas usando las condiciones y equipamiento descritos en el Capítulo 4. En todos los casos se realizaron ensayos de barridos de tensión a una frecuencia constante de 1 rad/s, para determinar el rango de comportamiento viscoelástico lineal y seleccionar la tensión a la cual realizar los correspondientes ensayos de barridos de frecuencia.

La Figura 5.23 presenta el módulo elástico ( $G'$ ) y la viscosidad dinámica ( $\eta' = G''/\omega$ ) en función de la frecuencia de: PP, los PP modificados con 0.05 y 0.075% p/p de DBPH (PPp5 y PPp) y los PP modificados con 1% p/p de AM (PPgAi5, PPgAi y PPgAvi). El PP es el polímero con las mayores propiedades. Esto se debe a que todos los procedimientos de modificación, ya sea con o sin AM, producen escisión de cadena y generan materiales de menor peso molecular, causando la disminución de sus propiedades reológicas con respecto a las del PP. En este sentido, como es de esperar, las propiedades de PPp5 son menores a las del PP, y las del PPp son aun menores. Por su parte, la funcionalización del PP con AM en presencia de estas dos concentraciones de DBPH (0.05 y 0.075% p/p) usando el Procedimiento i (PPgAi5 y PPgAi), produce materiales con módulos dinámicos menores que el PP pero algo mayores que el PPp5 y PPp, respectivamente. Esto podría deberse a que parte de los macroradicales que se generen durante el proceso de modificación reaccionen con el AM sin llegar a que ocurra escisión molecular. Por otra parte, parte de la diferencia en valores de los módulos dinámicos de cada PPp y su correspondiente PPgAi podría deberse a que son materiales de diferente naturaleza química que, por lo tanto, pueden tener distinta dinámica molecular. Debe recordarse también que, de acuerdo con los resultados de IR, el proceso de modificación con peróxido produce algo de oxidación que puede verse afectada cuando en el medio de reacción está el AM. El Procedimiento vi, por su parte, genera un material con propiedades menores que su equivalente sintetizado con el Procedimiento i, e incluso que el PPp. Esta disminución notoria en las propiedades de PPgAvi respecto del PP es acorde al uso de un tiempo de reacción más grande en el Procedimiento vi (40 min), que da lugar a mayor número de escisiones moleculares, reduciendo significativamente el peso molecular del PP.



**Figura 5.23** Módulo elástico (izquierda) y viscosidad dinámica (derecha) en función de la frecuencia, del PP y los polímeros sintetizados.  $T = 180^{\circ}\text{C}$

La forma de las curvas de los módulos resulta típica de polímeros homogéneos simples. En particular, la viscosidad dinámica presenta una meseta Newtoniana a bajas frecuencias ( $\eta'$  constante, equivalente a  $G'' \sim \omega$ ), que se continúa con una región *shear thinning* a frecuencias mayores. Como se puede observar en la Figura 5.23, la región Newtoniana se extiende hasta mayores frecuencias cuanto menor es el valor de la viscosidad de esta meseta. Particularmente, la meseta Newtoniana de PPgAvi se extiende hasta cerca de  $10 \text{ s}^{-1}$  mientras que la del PP no llega a visualizarse en el rango de frecuencias del estudio. El hecho de que la frecuencia máxima hasta la que se extiende la meseta Newtoniana cambie de un material a otro es debido, principalmente, a los cambios en peso molecular. Estos determinan a su vez las dinámicas moleculares y se reflejan en el tiempo de relajación terminal,  $\lambda_0$ , que a su vez determina la extensión de la meseta,  $\omega_c \sim 1/\lambda_0$ . Cabe recordar que la respuesta reológica de los polímeros puros en la región terminal (a bajas frecuencias) responde a los procesos más lentos de relajación debidos a los movimientos reptantes de las moléculas completas (Graessley, 2008). La Tabla 5.5 lista los valores de viscosidad a velocidad de deformación de corte nula ( $\eta_0$ ) calculados por el valor de  $\eta'$  a bajas frecuencias, y los de los  $\lambda_0$  calculados a partir de los módulos dinámicos a bajas frecuencias:

$$\lambda_0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{\eta''}{\eta' \omega} = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G'}{\eta' \omega^2} \quad (5.2)$$

En el caso del PP, fue necesario recurrir al ajuste de los datos con un modelo, para

calcular el valor de  $\eta_0$ . Para ello se usó el modelo de Carreau-Yasuda adaptado para datos dinámicos (Dealy y Wang, 2013) que se ajusta perfectamente a los datos. Esto es:

$$\eta' = \eta_0 \left[ 1 + (\lambda\omega)^a \right]^{\frac{n-1}{a}} \quad (5.3)$$

donde  $\eta_0$  es la viscosidad a velocidad de deformación de corte nulo,  $\lambda$  un tiempo de relajación, y  $n$  y  $a$  son parámetros adimensionales. El parámetro  $n$ , se conoce como índice de la ley de la potencia y determina la pendiente de los datos en la región *shear thinning*, y  $a$ , afecta a la curvatura en la región de transición. Con  $n=1$  se recupera la ecuación para fluidos Newtonianos.

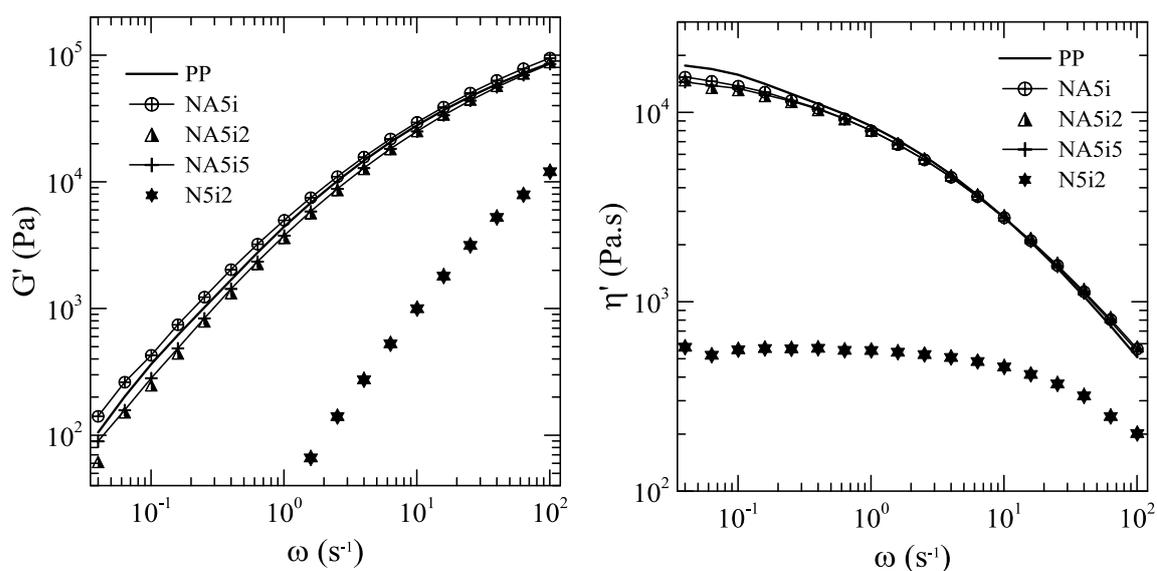
**Tabla 5.5** Propiedades a velocidad de deformación de corte nula y pesos moleculares estimados a partir de la relación  $\eta_0 \sim M_w^{3,4}$

	$\eta_0$ (Pa.s)	$\lambda_0$ (s)	$M_w$ (kg/mol)
<b>PP</b>	25500	4.30	330
<b>PPp5</b>	3540	0.56	185
<b>PPp</b>	1430	0.24	141
<b>PPgAi5</b>	4900	0.89	203
<b>PPgAi</b>	2620	0.41	169
<b>PPgAvi</b>	350	0.07	94

Como se comentara, los valores de  $\eta_0$  y  $\lambda_0$  reflejan la dinámica de las moléculas completas, y dado que las diferencias que puedan existir entre las estructuras moleculares de los polímeros de la Figura 5.23 son pequeñas (ya que el grado de injerto en los PP funcionalizados es chico), se puede considerar que ambas propiedades están determinadas básicamente por el peso molecular del material. De hecho, el valor de  $\eta_0$  permite estimar el cambio en peso molecular de los polímeros a partir de la relación  $\eta_0 \sim M_w^{3,4}$  que se aplica a polímeros lineales simples de igual estructura molecular y naturaleza química (Dealy y Wang, 2013). La Tabla 5.5 lista los valores de  $M_w$  calculados considerando que el del PP vale 330 kg/mol. Esta cálculo permite inferir, por ejemplo, que el peso molecular del PP se reduciría aproximadamente 2.5 veces en la modificación con 0.075%p/p de DBPH (PPp) y 2 veces si está presente el AM (PPgAi).

La Figura 5.24 presenta los módulos dinámicos de los compuestos preparados con 5%p/p de arcilla mediante el Procedimiento i usando distintas concentraciones de peróxido. También se incluyen los datos del material obtenido con 0.2%p/p de peróxido sin usar AM (N5i2). La información que resalta inmediatamente al observar estos datos a

la luz de los resultados presentados en la Figura 5.23, es que la presencia de AM altera totalmente el proceso de modificación del PP. Cuando no está presente el agente funcionalizante, el polímero sufre un marcado descenso de peso molecular por escisiones de cadena por ataque del peróxido, que se ve reflejado en bajos módulos dinámicos. El hecho que los módulos dinámicos de los polímeros sintetizados en presencia de AM sean muy semejantes a los del PP refleja que el grado de escisión de cadenas ha sido muy bajo para cualquiera de las tres concentraciones de DBPH.

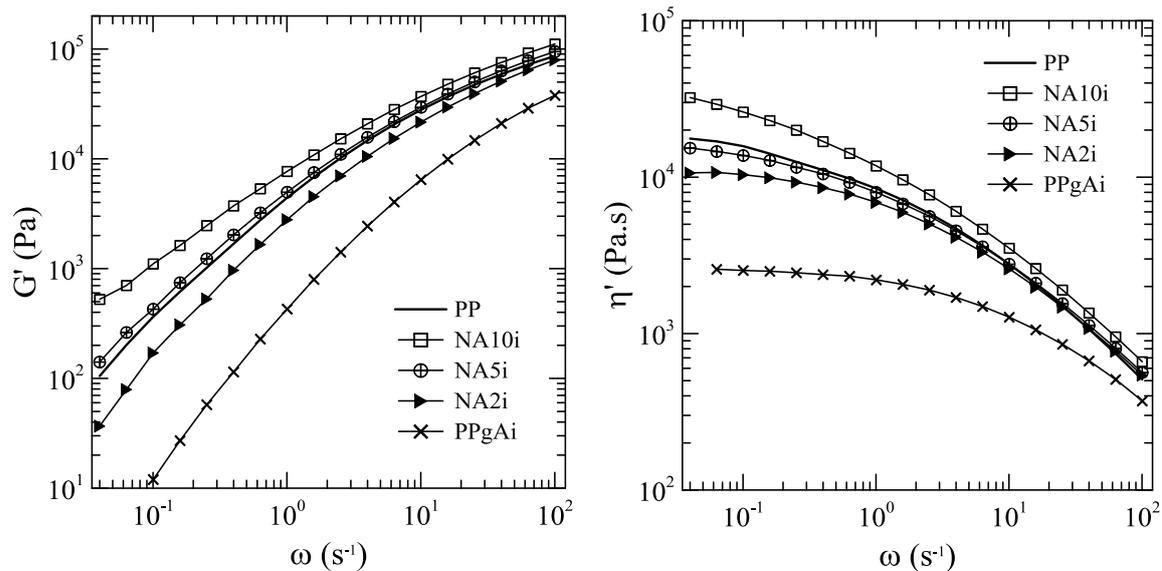


**Figura 5.24** Módulo elástico (izquierda) y viscosidad dinámica (derecha) a 180°C de los compuestos preparados con 5%p/p de arcilla y diferentes contenidos de DBPH usando el Procedimiento i

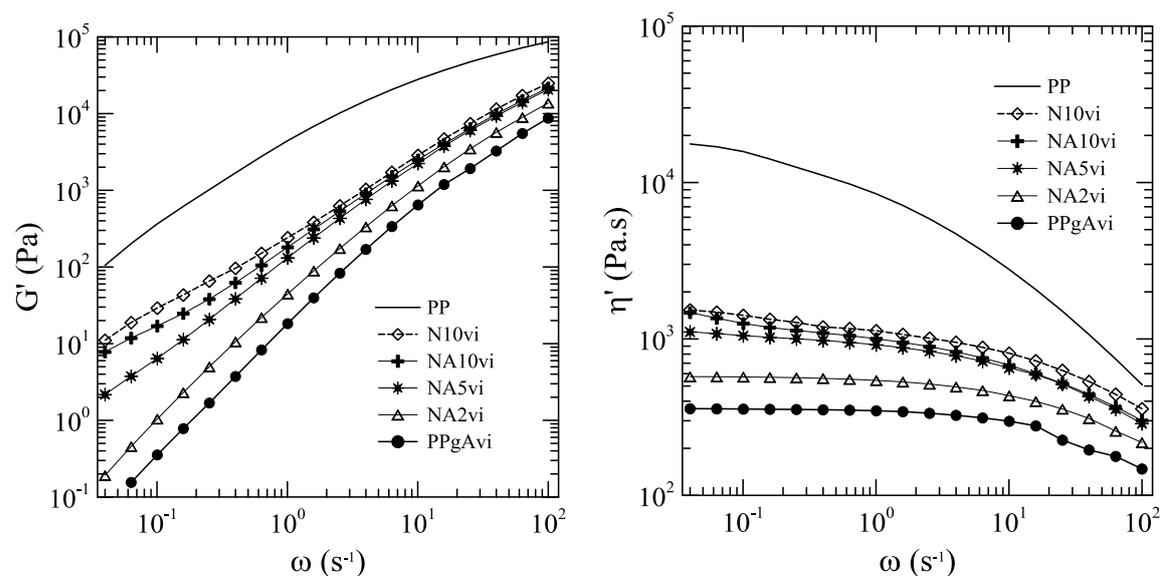
A este punto cabe recordar los resultados previos de caracterización química y estructural que han permitido concluir que el AM reacciona con el modificador de la arcilla y no quedan GA injertados. Es más, es interesante notar que en el caso del uso de 5%p/p de arcilla, la cantidad de AM que se coloca en el medio de reacción prácticamente duplica la concentración molar de modificador nominal presente, y aun así, los espectros de IR de los tres compuestos NA5i generados con distintas concentraciones de DBPH, no presentan picos de absorbancia notables asociables a GA. El conjunto de resultados de las diferentes técnicas de caracterización estaría indicando que, de alguna manera, los productos secundarios de las reacciones de AM con el modificador orgánico estarían consumiendo o neutralizando los radicales libres producto de la descomposición del peróxido, por lo que el peróxido prácticamente no ataca el PP.

Para estudiar el efecto de la concentración de arcilla en los NCs se analizaron los materiales obtenidos manteniendo fija la concentración de peróxido en 0.075%p/p usando

los Procesamientos i y vi. Los datos obtenidos se presentan en las Figuras 5.25 y 5.26, respectivamente. Cada figura incluye, además, los datos del PP y el PP funcionalizado correspondiente a cada procesamiento. Como se puede observar en la Figura 5.25, los compuestos preparados con el Procedimiento i exhiben módulos a alta frecuencia que son similares a los del PP, quedando por encima de los del PP funcionalizado correspondiente. En este sentido, la ubicación relativa de las curvas de los módulos dinámicos a altas



**Figura 5.25** Módulo elástico (izquierda) y viscosidad dinámica (derecha) a  $180^\circ C$  de los compuestos preparados con diferentes concentraciones de arcilla y 0.075%p/p de DBPH usando el Procedimiento i



**Figura 5.26** Módulo elástico (izquierda) y viscosidad dinámica (derecha) a  $180^\circ C$  de los compuestos preparados con diferentes concentraciones de arcilla y 0.075%p/p de DBPH usando el Procedimiento vi

frecuencias, donde la respuesta reológica es dominada por la matrices poliméricas y no por la presencia de la carga, sugieren que las matrices de los compuestos se asemejan al PP y no al polímero funcionalizado. Esto está de acuerdo con la conclusión comentada respecto de la Figura 5.24 que indica que la reacción entre el AM y el modificador de la arcilla genera sustancias que neutralizan la acción del peróxido, por lo que el PP estaría sufriendo poco cambio. En el caso del uso de 2%p/p de arcilla, en que la cantidad de modificador presente es más baja que en los otros casos, se llega a observar una disminución de  $G'$  a altas frecuencias que indica que en este caso sí llega a ocurrir una disminución del peso molecular de la matriz, porque la cantidad de modificador orgánico no es suficiente para consumir el AM y neutralizar la acción del peróxido.

A bajas frecuencias, donde la presencia de la arcilla tiene un mayor efecto, sobre todo en el módulo elástico, se observa un cambio gradual en la pendiente que produce un aumento relativo cada vez más importante cuanto mayor es la concentración de carga, pero son aumentos pequeños con respecto a los que se esperan para NCs exfoliados. Por ejemplo, el módulo elástico está aumentando sólo unas 5 veces en el caso de NA10i a  $0.04s^{-1}$ .

En el caso de los compuestos preparados mediante el Procedimiento vi, todos ellos presentan propiedades por debajo de las del PP pero por encima de las del PPgAvi (procesado también durante 40 min). Esto indica que el PP ha sido modificado en estos compuestos durante el procedimiento de mezclado, disminuyendo su peso molecular. Este comportamiento es esperable ya que en este caso, el agregado de arcilla se hace 20 min luego de iniciado el proceso de funcionalización y, por lo tanto, el peróxido ya contribuyó a la escisión de cadenas. Sin embargo, aún el uso de la carga mínima de 2%p/p de arcilla, no llega a producir un polímero con las características del PP funcionalizado. Esto significa que la introducción de la arcilla (con su modificador) a los 20 min de iniciada la reacción llega a inhibir, al menos parcialmente, la degradación del PP. Por otro lado, el uso de 5 y 10%p/p de arcilla produce mayor neutralización de los radicales libres existentes en el sistema al momento de incorporar la arcilla, generando matrices poliméricas muy similares entre si y de mayor peso molecular que en NA2vi.

A bajas frecuencias se observa un aumento relativo, sobre todo del módulo elástico, a medida que aumenta el contenido de arcilla. Esto va acompañado de la desaparición gradual de la meseta Newtoniana en la viscosidad dinámica por la acción de una tensión de fluencia que se hace más notable con la mayor concentración de arcilla. Este es el típico comportamiento reológico de compuestos en los que las partículas de la carga llegan a

interactuar entre sí. Se puede observar, además, que el cambio relativo de las propiedades con el agregado de arcilla es más notable en este procedimiento que en el Procedimiento i antes analizado. En el caso de NA10vi, por ejemplo, el módulo elástico es más de 200 veces mayor que el de PPgAvi a  $0.04s^{-1}$  (aunque esta comparación no es totalmente válida si es que la matriz del compuesto es de mayor peso molecular que PPgAvi). Aun así, las variaciones en los módulos resultan aún inferiores a las esperadas para NCs con alta exfoliación.

La Figura 5.26 también incluye las propiedades viscoelásticas lineales de N10vi, el compuesto preparado con 10%p/p de arcilla sin agente funcionalizante. En este caso, si el peróxido reaccionara con el PP independientemente de la presencia de la arcilla, sería de esperar que la matriz de N10vi estuviera constituida por Ppp, y el comportamiento reológico de ambos polímeros sería equivalentes. Observando los datos a altas frecuencias, donde la respuesta reológica es dominada por la matrices poliméricas y no tanto por la presencia de la carga, se ve que los módulos de N10vi son cercanos a los de Ppp (ver Figura 5.23). Los datos de esta zona también coinciden prácticamente con los de los compuestos preparados con altas concentraciones de arcilla, pero esto es seguramente casual. Es importante notar que, a bajas frecuencias, N10vi también presenta (como NA10vi) propiedades relativamente más altas que el polímero que constituiría su matriz. Esto está de acuerdo con los resultados de SEM que señalan la existencia en este material de una estructura en la que la arcilla ha logrado cierto grado de exfoliación.

La Figura 5.27 vuelve a presentar los módulos dinámicos de las Figuras 5.25 y 5.26, pero ahora en la forma del "Diagrama de Han" (Han, 2007), en la que el módulo elástico se grafica en función del módulo viscoso. En este tipo de gráfico, los módulos de los polímeros homogéneos simples de baja polidispersión caen sobre una recta cuya ubicación tiene que ver con las características moleculares y la estructura química del fluido. A medida que el peso molecular aumenta se produce un suave corrimiento de la recta hacia valores mayores de  $G'$  ( $G'$  aumenta más que  $G''$ ), con una leve disminución de la pendiente a medida que aumenta la distribución de pesos moleculares. El alejamiento de los datos respecto del comportamiento lineal puede señalar un aumento en la polidispersión y/o en el grado de ramificación de un polímero, o cambios morfológicos en la organización de fases, ya sea de una mezcla, un copolímero o un compuesto. En este sentido, un aumento de concentración de una carga no produce en sí misma un cambio en el diagrama de Han si no va acompañada de un cambio morfológico en la distribución de esa carga (Han, 2007).

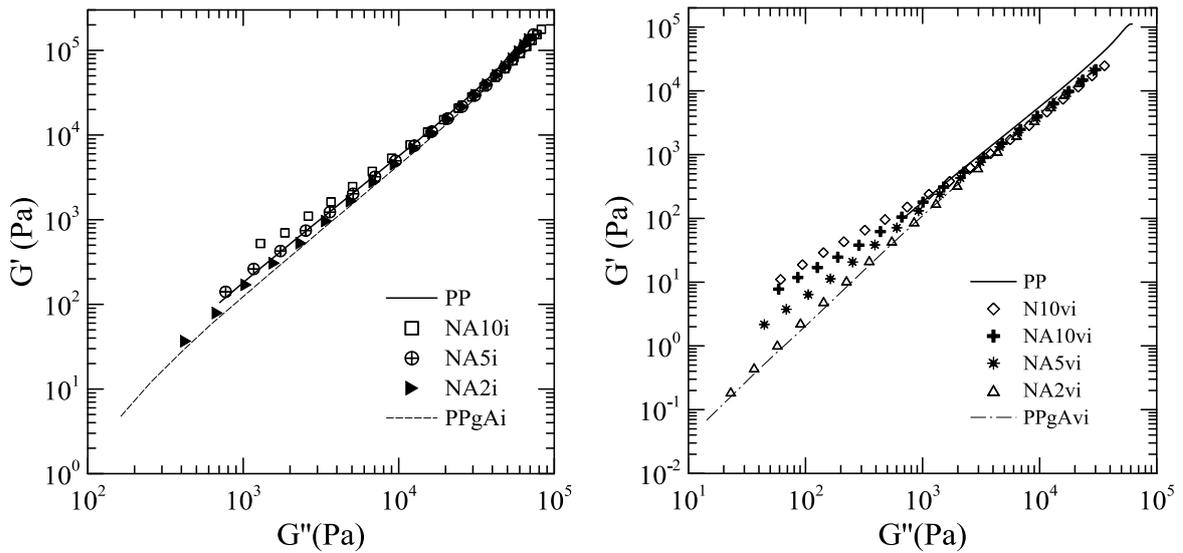


Figura 5.27 Representación de Han de los datos de las Figura 5.25 y 5.26

Como se puede observar en la Figura 5.27, las rectas que determinan los módulos del PP y el PPgAi son prácticamente coincidentes, mientras que la del PPgAvi se ubica levemente por debajo. Esto está de acuerdo con las observaciones anteriores que dicen que el PPgAi se asemeja al PP ya que prácticamente no ha sido modificado. La ubicación de la curva de datos del PPgAvi, por otro lado, coincide con que se trata de un material de menor peso molecular.

Por otro lado, se observa que los datos de los compuestos se desvían respecto de aquellos de los polímeros, más cuanto mayor es la concentración de arcilla. Como ya se mencionara, esto está de acuerdo con que se trata de materiales cuyas morfologías de fase sufren cambios graduales a medida que la concentración de partículas de silicato aumenta, por incremento de interacciones entre ellas. También se observa en estas figuras, que en el límite de módulos altos (altas frecuencias), el conjunto de datos de los compuestos tienden a coincidir con los de los polímeros que constituirían sus matrices. Esto refuerza la observación ya hecha de que las matrices de los compuestos del Procedimiento vi se asemejarían al polímero funcionalizado, al menos en su peso molecular. En cuanto a los módulos de N10vi, éstos tienen la misma ubicación relativa ya vista en las figuras anteriores, y sus valores a altas frecuencias tienden asintóticamente a la recta formada por los datos de los polímeros de bajo peso molecular (PPp y PP funcionalizado).

La Figura 5.28 muestra el ángulo de desfase,  $\delta = \tan^{-1}(G''/G')$ , en función de la frecuencia, calculado para ambos conjuntos de materiales de las Figuras 5.25 y 5.26. El ángulo de desfase de todos los materiales, excepto NA10vi y N10vi, decrece prácticamente en forma monótona desde  $90^\circ$  a medida que la frecuencia aumenta. En el

caso del PP y los materiales obtenidos por el Procesamiento i, como ya se comentara respecto de las curvas de  $G'$  y  $\eta'$ , su alto peso molecular hace que no se llegue a la meseta Newtoniana (donde  $G' \sim \omega$ ,  $G'' \sim \omega^2$  y  $\delta \rightarrow 90^\circ$ ) en el rango de frecuencias de trabajo (ésta se encuentra a frecuencias más bajas). En el caso del polímero funcionalizado PPgAvi, la curva de  $\delta(\omega)$  decrecen monótonamente desde  $90^\circ$  en el rango de frecuencias cubierto, coincidiendo que se trata de un material de menor peso molecular. A medida que la concentración de arcilla aumenta en esta familia de compuestos,  $\delta$  disminuye, sobre todo a frecuencias bajas, pero se mantiene más cerca de los valores de PPgAvi que del PP. La disminución gradual del ángulo de desfasaje, sobre todo a altas frecuencias, es resultado del aumento relativamente mayor que sufre el módulo elástico frente al que experimenta el módulo viscoso (visto en la viscosidad dinámica) debido a la contribución de las interacciones partícula-partícula. Así se llega al compuesto NA10vi que presenta una meseta de  $\delta$  a las menores frecuencias. Es interesante notar que el ángulo de desfasaje de N10vi es similar al de NA10vi, señalando estructuras similares. Esta representación de los datos de estas familias de compuestos enfatizan que no se ha alcanzado un grado de exfoliación alto, ya que el comportamiento casi-sólido de un NC exfoliado se corresponde con valores de ángulos cercanos o inferiores a 45 grados ( $G' \sim G''$ ).

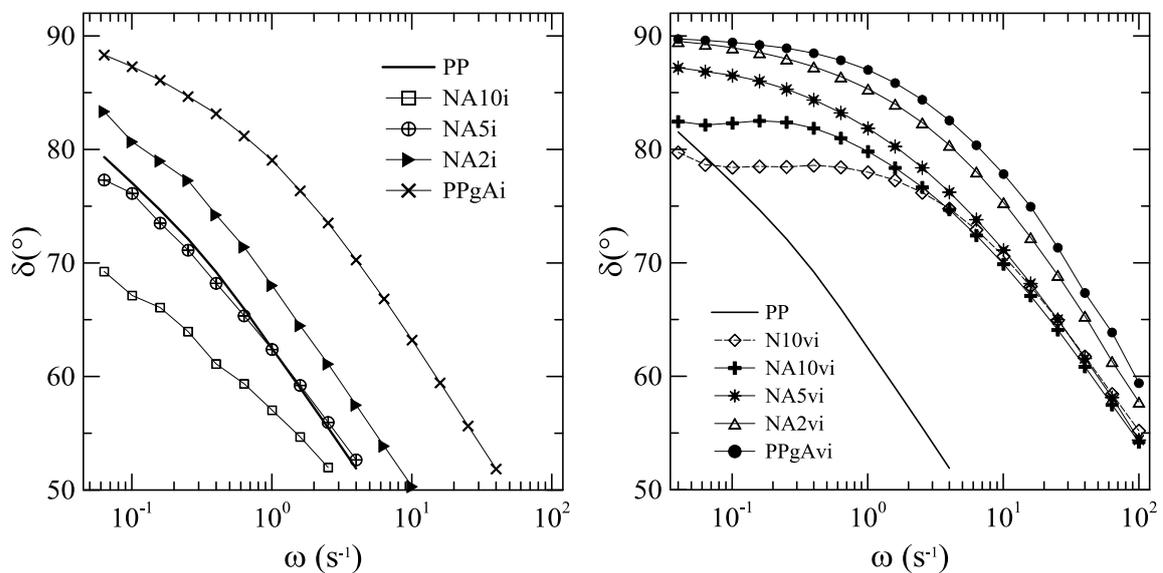


Figura 5.28 Ángulo de desfasaje en función de la frecuencia de los materiales de las Figura 5.25 y 5.26

Para completar el análisis, en la Figura 5.29 se presentan el módulo elástico y la viscosidad dinámica de los compuestos con 10%p/p de o-MMT preparados usando los seis procedimientos de mezclado. Como se puede ver, los Procedimientos i, ii, iii y v generan

materiales que, desde el punto de vista reológico, son bastante similares, todos tendrían matrices semejantes y bajo grado de interacción entre partículas de carga. En el caso del Procedimiento iv, se observa el efecto de la leve disminución de peso molecular de la matriz generado por el hecho que el PP se funde en primera instancia en presencia del DBPH. Sin embargo, los datos a baja frecuencia no muestran indicios de interacciones entre partículas, aun cuando su concentración es relativamente alta. El Procedimiento vi es, entonces, el que desde el punto de vista reológico muestra mayor efecto de la arcilla a bajas frecuencias como ya se describiera. Por ejemplo, como ya se comentara anteriormente su módulo elástico a  $0.04s^{-1}$  es unas 200 veces mayor al de PPgAvi, mientras que  $G'$  de NA10i es sólo unas 5 veces mayor que el de PP (que se estima que sería su matriz).

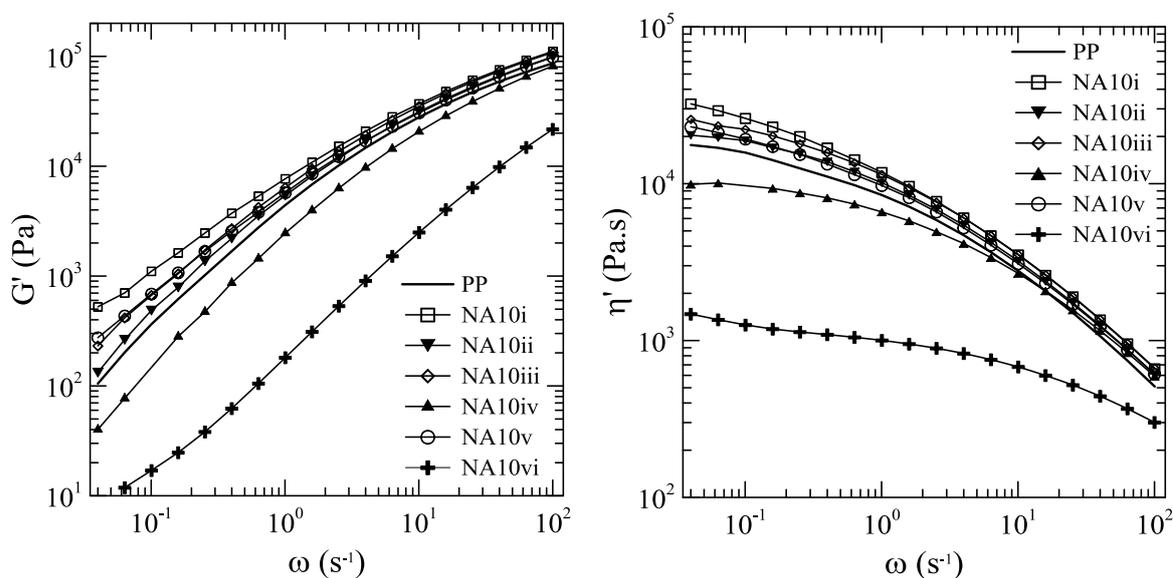


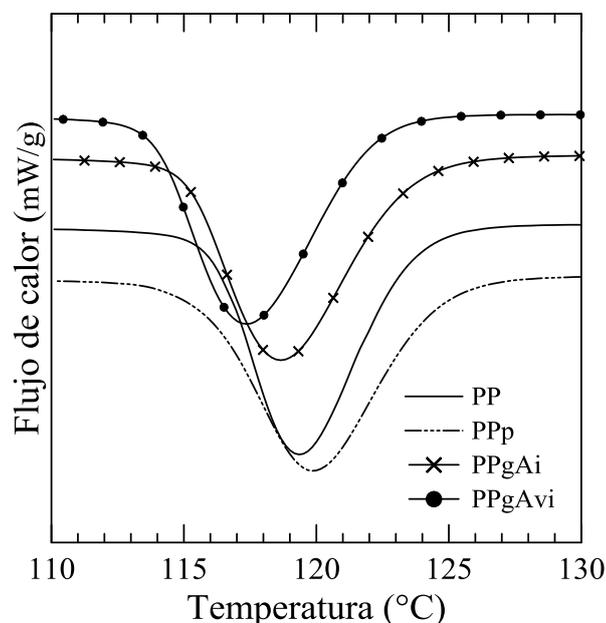
Figura 5.29 Módulo elástico (izquierda) y viscosidad dinámica (derecha) a  $180^{\circ}C$  de los compuestos preparados con 10%p/p de arcilla y 0.075%p/p de DBPH usando los seis procedimientos

## 5.5 CARACTERIZACIÓN TÉRMICA

### 5.5.1 Calorimetría Diferencial de Barrido

El comportamiento térmico del PP y algunos materiales fue estudiado mediante DSC de acuerdo a la descripción hecha en la Sección 4.3.5. Se presentan a continuación los termogramas obtenidos sobre muestras que fueron fundidas hasta  $200^{\circ}C$  para borrar la historia térmica, para luego proceder a la cristalización a  $10^{\circ}C/min$  y volver a fundir

también a 10°C/min. En primer lugar, la Figura 5.30 muestra las exotermas de cristalización de cuatro polímeros: PP, PPp, PPgAi y PPgAvi. Estas curvas, al igual que en las figuras siguientes, han sido desplazadas en la ordenada para su mejor visualización. La Tabla 5.6 reúne los valores de temperatura de cristalización,  $T_c$ , y de entalpía de cristalización,  $\Delta H_c$ , obtenidos a partir de los termogramas. Ellos corresponden a un promedio de al menos tres mediciones realizadas en diferentes muestras. Como se puede observar, las  $T_c$  de los cuatro polímeros se encuentran en un rango de 3°C, siendo los polímeros funcionalizados los que presentan temperaturas levemente inferiores. Por otro lado, los cuatro polímeros presentan el mismo valor de  $\Delta H_c$ . Trabajos de la literatura suelen reportar valores de 110-115°C para la  $T_c$  del PP isotáctico a la velocidad de enfriamiento considerada (Liu y Wu, 2001; Ding *et al.*, 2005; Li *et al.*, 2006; Ardanuy *et al.*, 2008; Baniasadi *et al.*, 2010; Dal Castel *et al.*, 2010; Berzin *et al.*, 2013). El valor de 119°C medido en este trabajo indicaría la presencia de algún aditivo o impureza en el PP con efecto nucleante. En cuanto a la  $T_c$  del polímero funcionalizado, se suelen encontrar valores en el rango 112-120°C, dependiendo del grado de injerto y peso molecular del PPgA (Seo *et al.*, 2000; Berzin *et al.*, 2013; Guapacha *et al.*, 2014). En cuanto a la entalpía de cristalización, en la bibliografía se encuentran valores similares a los que aquí se reportan (Berzin *et al.*, 2013; Guapacha *et al.*, 2014).



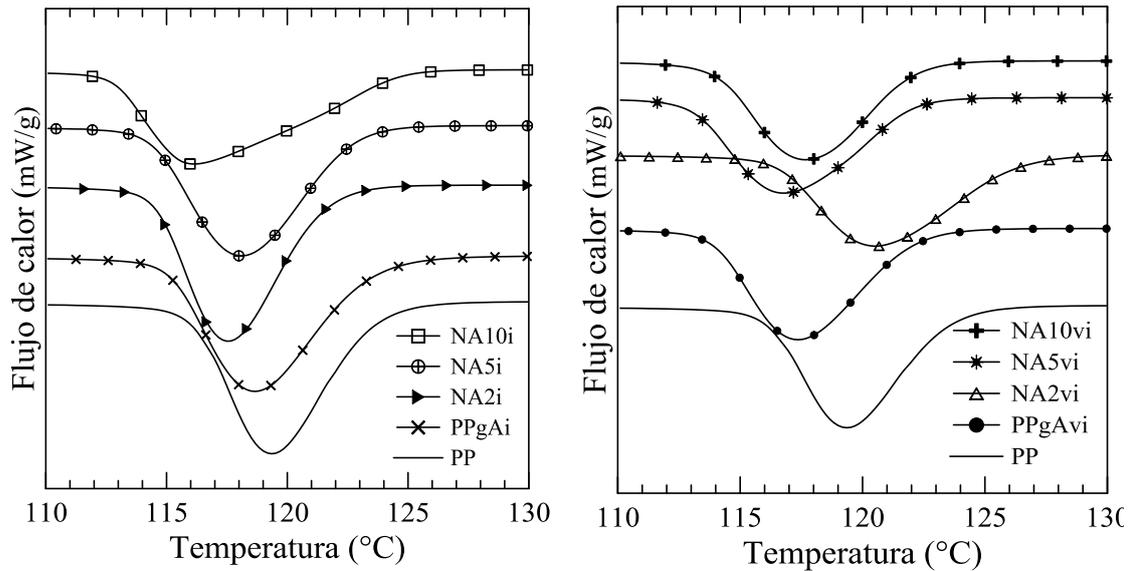
**Figura 5.30** Termogramas de cristalización del PP, el PPp y dos polímeros funcionalizados

**Tabla 5.6** Temperaturas y entalpías de cristalización y fusión

	$T_c$ (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)
<b>PP</b>	119	100	163	94
<b>PPp</b>	120	102	162	92
<b>PPgAi</b>	119	102	163	92
<b>PPgAvi</b>	117	101	161	91
<b>NA2i</b>	118	97	162	86
<b>NA5i</b>	119	92	163	82
<b>NA10i</b>	117	84	163	76
<b>NA2vi</b>	121	98	163	88
<b>NA5vi</b>	117	91	162	81
<b>NA10vi</b>	118	83	163	74
<b>NA10v</b>	116	82	162	74
<b>N10v</b>	115	84	160	74
<b>N10vi</b>	115	82	160	73

La Figura 5.31 presenta los termogramas de cristalización de los NCs preparados con distintas concentraciones de arcilla mediante los Procedimientos i y vi. Los valores de  $T_c$  y  $\Delta H_c$  de estos materiales se listan en la Tabla 5.6. Se observa que la cristalización de todos los materiales ocurre aproximadamente en un rango muy estrecho de temperatura, de no más de 4°C. Por su parte, la entalpía de cristalización disminuye progresivamente con la adición de la arcilla, llegando a ser unos 17 J/g inferior que en el PP. En los compuestos obtenidos por el Procesamiento vi se puede mencionar un leve efecto nucleante de la arcilla en NA2vi, si se la compara con el material que sería su matriz, PPgAvi. Sin embargo, esto no ocurre al aumentar la concentración de arcilla. En cuanto a los compuestos obtenidos por el Procesamiento i, se observa que a medida que aumenta la concentración de arcilla, el proceso de cristalización evoluciona un poco más lento, lo que se manifiesta en pendientes iniciales que decrecen levemente con la concentración de la carga.

Otros materiales que fueron caracterizados térmicamente son NA10v y los compuestos N10v y N10vi obtenidos sin agente funcionalizante, los que presentan comportamientos térmicos semejantes a los ya observados para los materiales antes analizados. Los valores de sus temperaturas y entalpías de cristalización se presentan en la Tabla 5.6. Estos resultados sugieren que, dentro del rango de composición considerado en esta tesis, la arcilla prácticamente no produce un efecto nucleante. Por el contrario, retrasa levemente la cristalización del PP reduciendo el nivel de cristalinidad.



**Figura 5.31** Termogramas de cristalización de los compuestos preparados usando el Procedimiento i (izquierda) y el Procedimiento vi (derecha)

Los trabajos de la literatura que analizan la cristalización no isotérmica de sistemas de PP/PPgA/o-MMT, coinciden en que la  $T_c$  de los NCs es similar o ligeramente inferior que la de mezclas PP/PPg equivalentes a las matrices (Perrin-Sarazin *et al.*, 2005b; Modesti *et al.*, 2006; Pérez y Alvarez, 2009; Zhu *et al.*, 2011) o incluso es levemente menor (Perrin-Sarazin *et al.*, 2005b; Lai *et al.*, 2009) o hasta tiene un aumento algo más marcado (Li *et al.*, 2006). Trabajos basados en otros sistemas, sin embargo, señalan un aumento de la temperatura de cristalización en los NCs respecto de la  $T_c$  del PP, para una dada velocidad de enfriamiento, adjudicándolo al efecto nucleante de las láminas y tactoides de silicato, y a los grupos funcionales del compatibilizante en algunos casos (Liu y Wu, 2001; Ding *et al.*, 2005; Baniyasi *et al.*, 2010; Dal Castel *et al.*, 2010).

En cuanto a la fusión, la Figura 5.32 presenta las endotermas de fusión de los materiales de la Figura 5.31. Los valores de temperatura,  $T_m$ , y entalpía de fusión,  $\Delta H_m$ , correspondientes a estos materiales se listan en la Tabla 5.6. Como se puede observar, la fusión de los materiales analizados ocurre en aproximadamente el mismo rango de temperatura que el PP que, por otra parte, es el rango típico que se reporta en la literatura para la fusión de PP y PPgA.

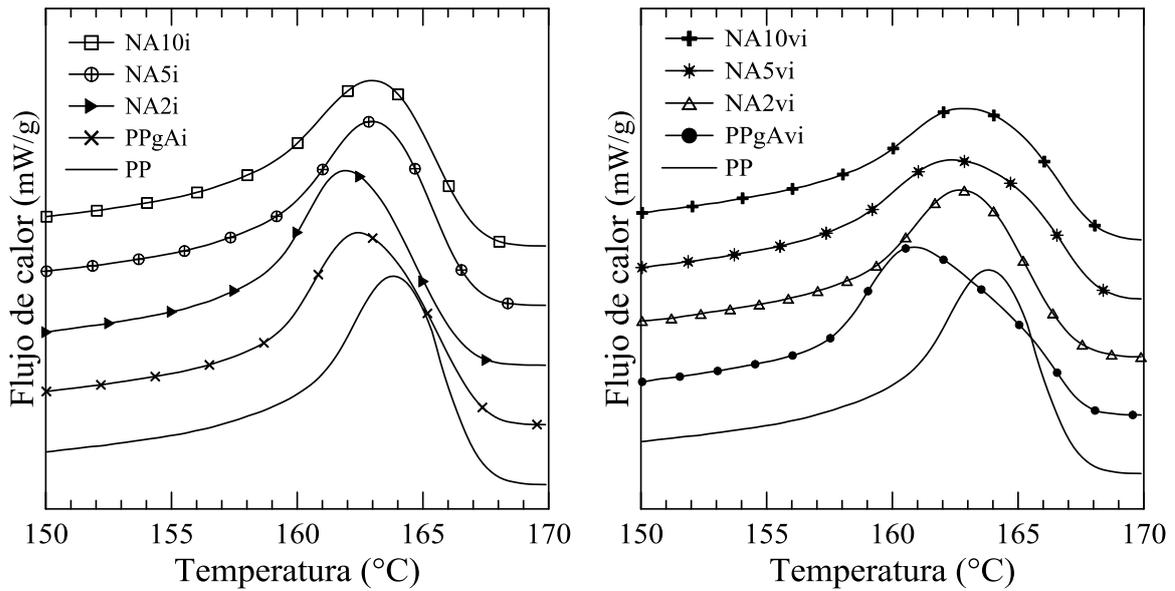


Figura 5.32 Endotermas de fusión de los materiales de la Figura 5.31

### 5.5.2 Termogravimetría

El estudio del comportamiento térmico de los materiales abarca el análisis de la estabilidad térmica mediante TGA en atmósfera de nitrógeno y, en algunos casos, de aire bajo las condiciones descritas en la Sección 4.3.6. La Figura 5.33 presenta las curvas de

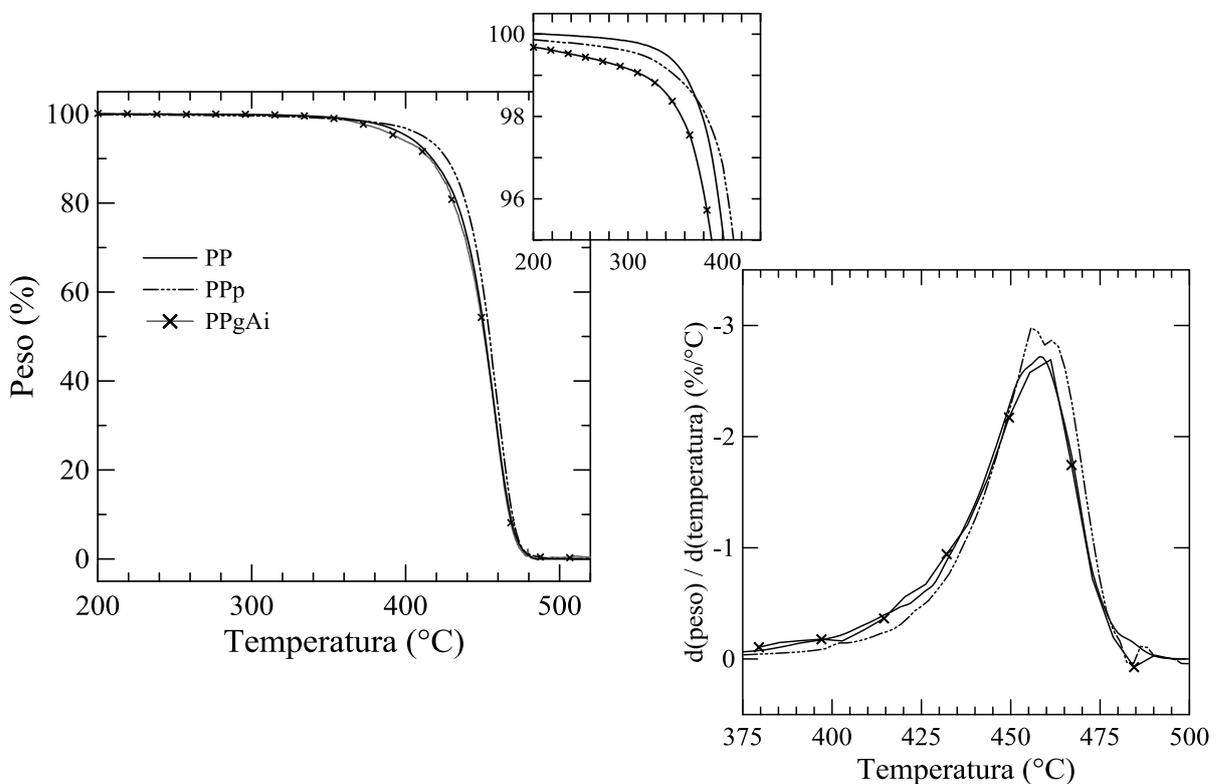


Figura 5.33 Pérdida de peso (izquierda) y derivada de pérdida de peso (derecha) en N<sub>2</sub> de PP, PPp y polímeros funcionalizados en función de la temperatura

pérdida de peso del PP, el PPp y uno de los polímeros funcionalizados (representativo del resto), obtenidas a 10°C/min. También se muestran las derivadas de estas curvas. El PP comienza a degradarse cerca de los 320°C alcanzando el 1% de pérdida de masa a los 360°C, y termina a ~480°C. El proceso de degradación del PPp es muy semejante al del PP, también alcanza el 1% de pérdida de masa a los 360°C y termina de degradarse a ~480°C. Por otra parte, el polímero funcionalizado con AM comienza a degradarse antes que el PP y el PPp, alcanzando el 1% de degradación a los 320°C. Sin embargo, a partir de entonces la degradación procede en forma equivalente y todos los materiales presentan velocidades de degradación muy similares, con prácticamente la misma velocidad de degradación máxima, de ~2.7%/°C. Esta velocidad máxima ocurre prácticamente a la misma temperatura en todos los materiales, ~460°C, la cual corresponde a una pérdida de masa de un 70%.

La descomposición térmica de la arcilla y los compuestos preparados con el Procedimiento i y vi usando 0.075%p/p de peróxido se muestra en las Figuras 5.34 y 5.35, respectivamente. Las figuras también incluyen las derivadas de pérdida de peso respecto de la temperatura. Las curvas de derivadas se presentan en dos gráficos, uno que abarca la primer etapa de degradación, de 200 a 410°C, y otro la etapa principal, hasta 500°C.

La o-MMT (que fue secada previamente), presenta dos etapas de pérdida de peso. La primera, que empieza a ~200°C, está asociada a la degradación del material orgánico, y la segunda, que no se muestra en las figuras, ocurre por encima de los 500°C. Esta se debe a la deshidroxilación de los aluminosilicatos (Modesti *et al.*, 2006; Rohlmann *et al.*, 2008). Al alcanzar los 500°C, la arcilla ha perdido un 37% de su masa. Este valor es la concentración de material orgánico en la o-MMT. Esta concentración equivale 1.04 meq de modificador por gramo de arcilla inorgánica. La comparación de este valor con 1.45 meq/g, que es el CEC de esta arcilla, indica que el modificador se encuentra en defecto cubriendo sólo el 70% de la superficie (Rohlmann *et al.*, 2008).

En cuanto a los compuestos preparados con el Procedimiento i, estos presentan una etapa inicial de degradación que comienza cerca de los 200°C y termina a ~400°C, que ocurre a muy baja velocidad (ver derivadas). A ella le sigue una degradación a mayor velocidad que termina cerca de los 450°C. La primera etapa de pérdida de masa se debe principalmente a la degradación del material orgánico de la arcilla, el que ocurre precisamente en ese rango de temperaturas. Se puede observar, de hecho, que a medida que aumenta la concentración de arcilla, la pérdida de masa inicial aumenta (esto se ve en el gráfico anexo de pérdida de peso y en el gráfico izquierdo de derivadas de pérdida de peso

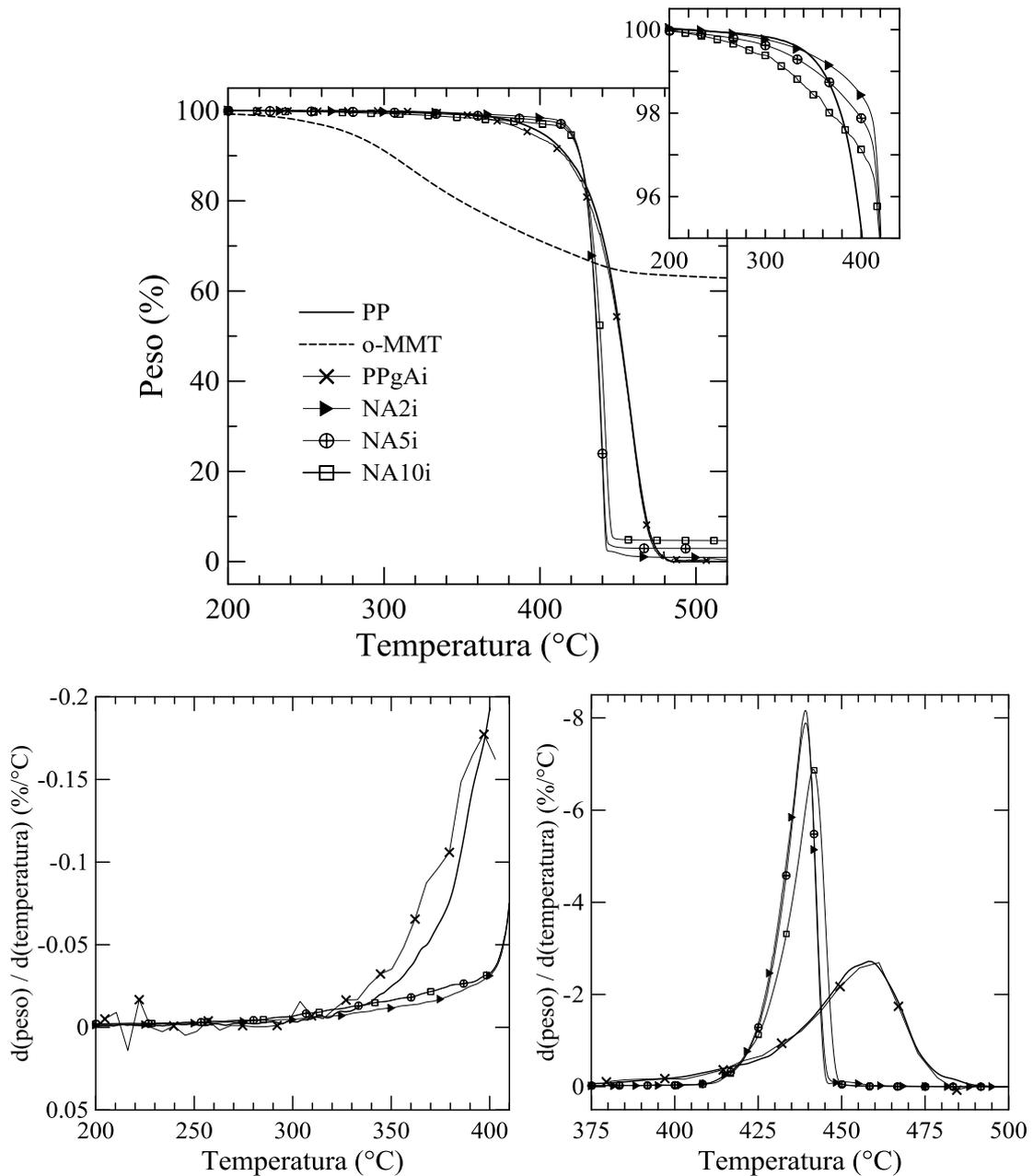
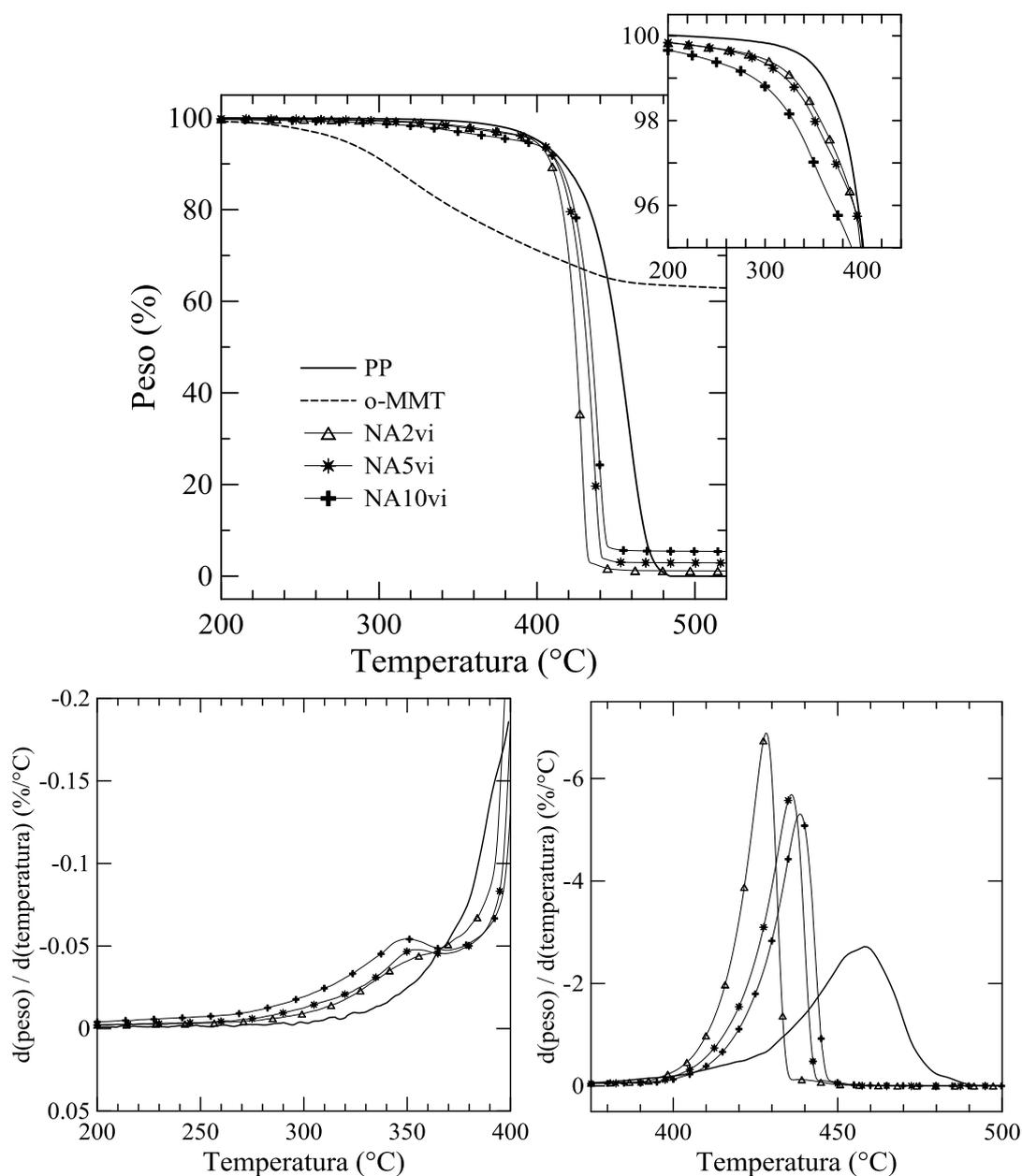


Figura 5.34 Termogramas de PP, o-MMT y compuestos preparados usando el Procedimiento i

de la Figura 5.34). Las cantidades de masa perdida que se registran en esta etapa son similares a las cantidades nominales de modificador orgánico de la arcilla en cada compuesto, esto es, 0.7, 1.7 y 3.2% p/p para los compuestos con 2, 5 y 10% de arcilla en base PP, respectivamente. Esto se complementa con la masa residual de los compuestos, la cual aumenta a medida que aumenta la concentración de arcilla, siendo los valores medidos similares a los nominales (1.2, 3.0 y 5.8% p/p para los compuestos con 2, 5 y 10% de arcilla en base PP, respectivamente).



**Figura 5.35** Termogramas de PP, o-MMT y compuestos preparados usando el Procedimiento vi

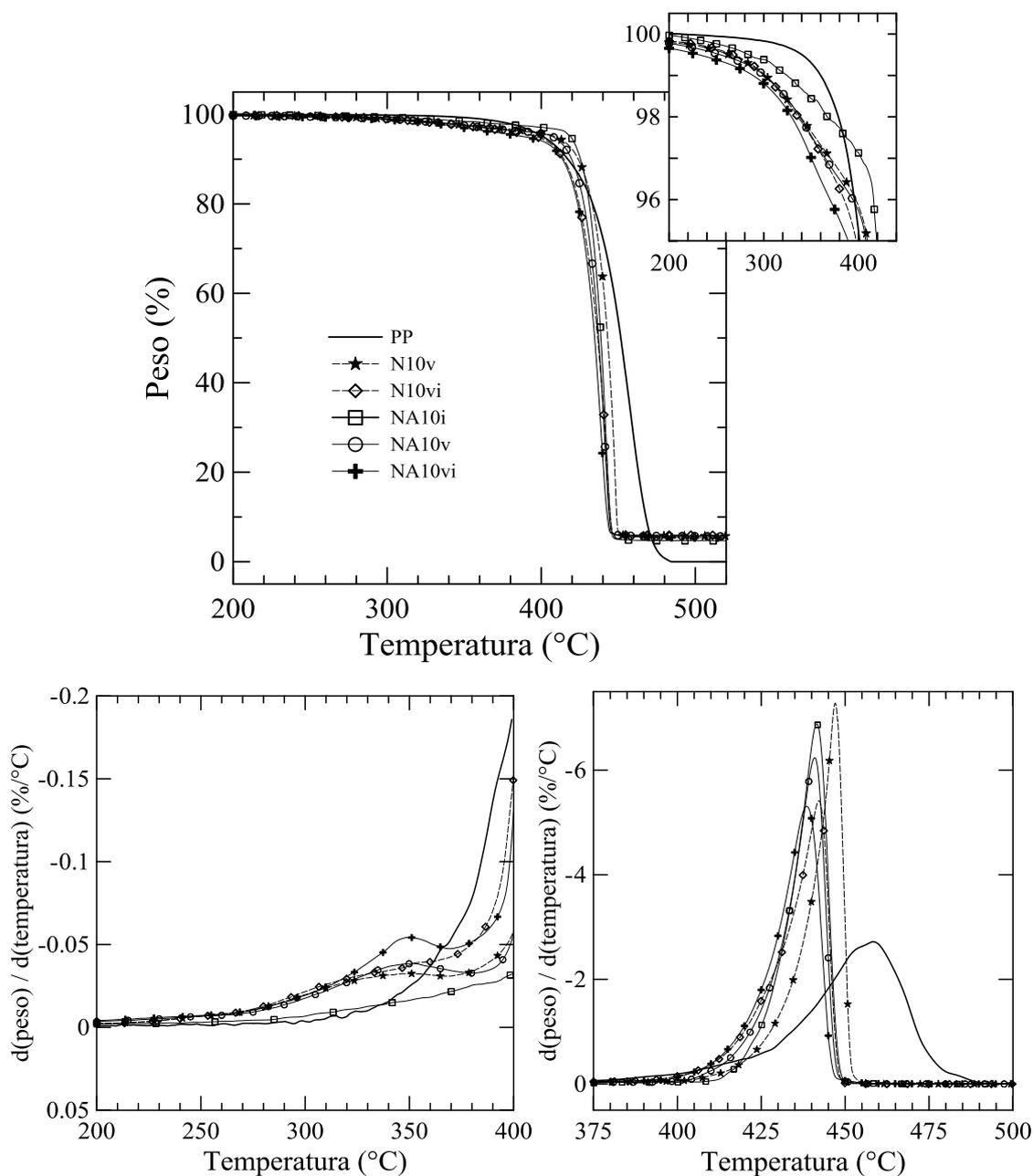
A  $\sim 400^\circ\text{C}$ , unos  $80^\circ\text{C}$  más tarde que el PP y el PPgAi, comienza la degradación de las matrices poliméricas. A partir de esa temperatura, el proceso luego procede a mayor velocidad finalizando unos  $40^\circ\text{C}$  antes que en el PP y el polímero funcionalizado. Se observa, además, que la velocidad de degradación máxima de los compuestos es  $\sim 3$  veces la del PP, y que ocurre unos  $15\text{-}20^\circ\text{C}$  antes que en el PP. Por otra parte, la temperatura a la cual se alcanza la velocidad de degradación máxima en los compuestos se da prácticamente al final del proceso de degradación. El Procedimiento i genera entonces, compuestos cuya degradación se ve retrasada respecto del PP, a la vez que ocurre más rápidamente.

En el caso de los compuestos producidos por el Procesamiento vi en presencia de AM, estos también inician su pérdida de masa a  $\sim 200^{\circ}\text{C}$ , experimentando en primer lugar la etapa de degradación correspondiente al material orgánico de la arcilla. En este caso, esta etapa finaliza cerca de  $380^{\circ}\text{C}$ , variando en cantidad de masa perdida de acuerdo a la concentración de arcilla involucrada, como en los compuestos del Procedimiento i. Por otra parte, si se compara la degradación de los compuestos con la de los polímeros se observa que si bien el proceso de degradación de las matrices poliméricas se retrasa (inicia a  $380\text{-}400^{\circ}\text{C}$ ), luego procede a mayor velocidad. En este caso, la temperatura de finalización del proceso de degradación se desplaza a temperaturas menores, ubicándose entre  $435$  y  $445^{\circ}\text{C}$  a medida que la concentración de arcilla aumenta de 2 a 10%p/p. Se observa, además, que la velocidad de degradación máxima de los compuestos es 2 a  $\sim 3$  veces la del PP, disminuyendo con la concentración de arcilla. La ubicación relativa de estas velocidades máximas es la misma que las de las temperaturas de finalización del proceso de degradación. En cuanto al proceso de descomposición térmica del material obtenido sin AM, el N10vi, éste es muy similar al del compuesto NA10vi. Se concluye entonces, que en el caso de los materiales producidos mediante el Procedimiento vi, la arcilla estaría causando una aceleración del proceso de degradación del polímero, sin afectar notablemente la temperatura de inicio del mismo.

La Figura 5.36 completa el análisis mostrando los resultados superpuestos de NA10i y NA10vi, junto a los de NA10v y los dos compuestos obtenidos sin AM con los Procedimientos v y vi. Todos ellos muestran procesos de degradación muy similares, siendo sólo el NA10i el que estaría produciendo un retraso extra del inicio de la pérdida de masa de la matriz polimérica. Esto se podría relacionar con la transformación del modificador de la arcilla en nuevos productos (en la figura con las derivadas se observa que el comportamiento entre  $200$  y  $400^{\circ}\text{C}$  de este material es cualitativamente diferente). En la etapa siguiente, se observa que la presencia de 10%p/p de arcilla siempre acelera el proceso de degradación del PP, que termina unos  $40^{\circ}\text{C}$  antes.

Resumiendo, en el caso del Procesamiento i, en el que la arcilla fue impregnada con AM antes de la mezcla con el resto de los materiales, dando lugar a la reacción del AM con el modificador de la o-MMT con escasa modificación del PP, se observa un retraso del inicio de la degradación de la matriz polimérica respecto del PP y el PPgA de unos  $80^{\circ}\text{C}$ , para luego proceder a mayor velocidad que en el polímero puro y terminar unos  $40^{\circ}\text{C}$  antes. En el Procedimiento vi, en cambio, en que el PP ha alcanzado cierto grado de funcionalización y la carga logra mayor exfoliación, también existe una aceleración del

proceso de degradación que termina unos 30-45°C antes pero el retraso en el inicio de la degradación de la matriz polimérica respecto del PP es menor, de unos 40°C.

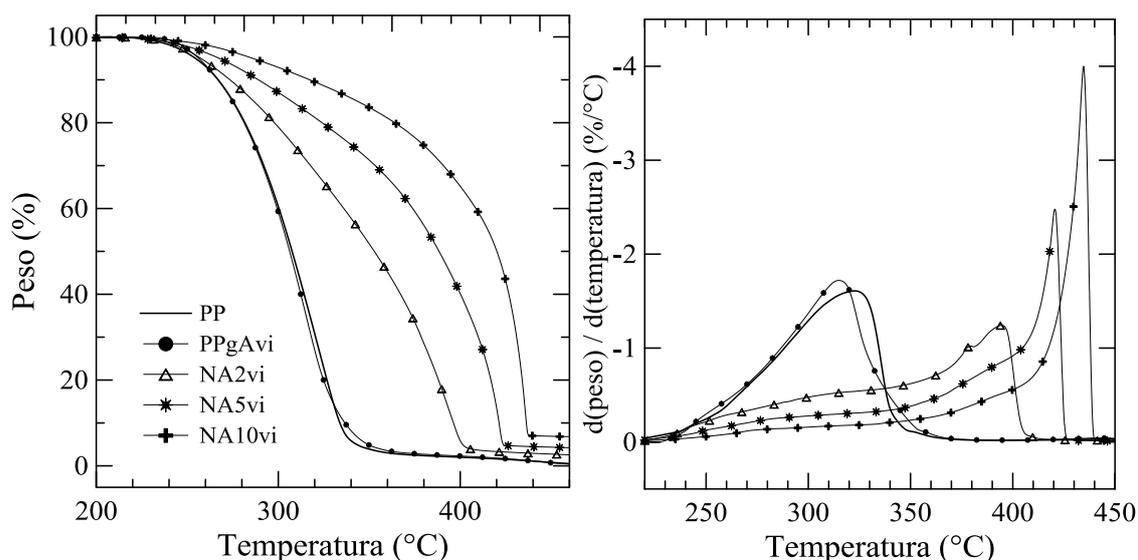


**Figura 5.36** Termogramas de PP, o-MMT y algunos compuestos preparados con 10%p/p de o-MMT

Los resultados que se encuentran en la bibliografía respecto de la degradación térmica en nitrógeno de compuestos de PP/o-MMT preparados con sin o con PPgA generalmente no hacen un estudio tan detallado del comportamiento, pero resultan cualitativamente similares en cuanto a rango de temperatura y velocidad de degradación (Zanetti *et al.*, 2001; Zhang *et al.*, 2004; Ding *et al.*, 2005; Gianelli *et al.*, 2005; Bertini *et al.*, 2006; Song

*et al.*, 2008; Lai *et al.*, 2009; Martinez *et al.*, 2014). De hecho, en aquellos trabajos en los que el PP tiene un comportamiento térmico similar al que se observa en esta tesis (inicio de degradación a  $\sim 380^{\circ}\text{C}$  y finalización a  $\sim 480^{\circ}\text{C}$ ), hay coincidencia sobre todo con los materiales obtenidos con el Procedimiento vi, en cuanto a que la arcilla afecta poco la temperatura de inicio de la pérdida de masa pero acelera el proceso degradativo (Zanetti *et al.*, 2001; Gianelli *et al.*, 2005; Bertini *et al.*, 2006; Song *et al.*, 2008). Sin embargo, aquellos trabajos basados en PPs que comienzan a degradarse a temperaturas relativamente bajas ( $\sim 300^{\circ}\text{C}$ ), informan que la arcilla retrasa el inicio de la degradación, dándole mayor estabilidad al polímero (Zhang *et al.*, 2004; Ding *et al.*, 2005; Lai *et al.*, 2009; Martinez *et al.*, 2014).

La Figura 5.37 presenta las curvas de pérdida de masa en aire del PP, el PPgAvi y los compuestos preparados con el Procedimiento vi. Como es de esperar, la degradación del PP en aire se inicia a menor temperatura que en nitrógeno. A partir de allí, la degradación ocurre en  $\sim 150^{\circ}\text{C}$ , rango que resulta aproximadamente  $50^{\circ}\text{C}$  mayor que en nitrógeno. En el caso de los NCs, estos inician su degradación a temperatura muy cercana a la del PP, y a partir de allí, el proceso se extiende por un rango mayor, finalizando a temperaturas cada vez más altas cuanto mayor es la concentración de arcilla, como ya se ha reportado en la literatura (Zanetti *et al.*, 2001; Gianelli *et al.*, 2005; Bertini *et al.*, 2006; Rosseaux *et al.*, 2010). El retraso de  $60^{\circ}\text{C}$  en la finalización del proceso de degradación oxidativa en NA2vi respecto del PP se amplía a  $100^{\circ}\text{C}$  en NA10vi. Esto se observa más claramente al analizar las derivadas de las curvas de pérdida de peso. El compuesto con 2%p/p de arcilla, por ejemplo, comienza a perder masa aproximadamente a la misma temperatura que el PP, pero luego su velocidad de degradación se hace más lenta, para terminar bruscamente al final del proceso, unos  $50^{\circ}\text{C}$  más tarde que el PP. El final de la degradación ocurre a aproximadamente  $405$ ,  $425$  y  $440^{\circ}\text{C}$  en NA2vi, NA5vi y NA10vi, respectivamente. Se observa, además, que la velocidad de degradación máxima aumenta gradualmente con la concentración. De hecho, los tres compuestos presentan su velocidad de degradación máxima al final del proceso. Es interesante notar que a la temperatura a la cual el PP alcanza su velocidad de degradación máxima (que corresponde al 70% de pérdida de masa), los compuestos NA2vi, NA5vi y NA10vi han alcanzado pérdidas de masa relativamente pequeñas, de aproximadamente 30, 18 y 10% respectivamente.



**Figura 5.37** Pérdida de peso en aire de PP, PPgAvi y compuestos preparados con el Procedimiento vi

## 5.6 PERMEABILIDAD

Siguiendo los lineamientos presentados en la Sección 4.3.7, en la Figura 5.38 se presentan las mediciones de permeabilidad al oxígeno de películas de algunos de los materiales analizados. De acuerdo con estas mediciones el PP presenta una permeabilidad de  $67 \text{ cm}^3 \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot \text{día} \cdot \text{atm}$  (1.02 barrer) que es similar a resultados que se encuentran en la bibliografía (Perrin-Sarazin *et al.*, 2005a, Mirzadeh y Kokabi, 2007; Mittal, 2008; Dominkovics *et al.*, 2011; Pannirselvam *et al.*, 2008; Horst *et al.*, 2012). Para comparación, en el gráfico se incluye el dato de un PPgA comercial (*Polybond 3200*) cuya permeabilidad es de  $54 \text{ cm}^3 \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot \text{día} \cdot \text{atm}$  (Horst *et al.*, 2012).

Los compuestos preparados con el Procedimiento i presentan permeabilidades que disminuyen gradualmente con la concentración de arcilla, llegando a ser un 15% menor en NA10i respecto del PP. Los compuestos preparados con el Procedimiento vi, por otra parte, alcanzan permeabilidades mucho menores, que en NA10vi llegan a ser un 30 y 43% más bajas que en PPgA y PP, respectivamente. El rango de valores de permeabilidad medidos para los NCs obtenidos por el Procedimiento vi es igual o menor al observado por otros autores en NCs de PP/PPgA/o-MMT preparados por mezclado en fundido con concentraciones equivalentes de arcilla y relaciones 3:1 o menores de PPgA/o-MMT (Perrin-Sarazin *et al.*, 2005a, Mirzadeh y Kokabi, 2007; Sirousazar *et al.*, 2007; Mittal, 2008; Dominkovics *et al.*, 2011; Pannirselvam *et al.*, 2008; Horst *et al.*, 2012). En el caso

de los NCs con 10%p/p de arcilla preparados con el resto de los procedimientos, estos presentan permeabilidades intermedias o similares a las de los dos compuestos ya comentados. De hecho, la ubicación relativa de los valores de permeabilidad de los seis compuestos prácticamente coincide con el grado de desagregación, y exfoliación observado por SEM.

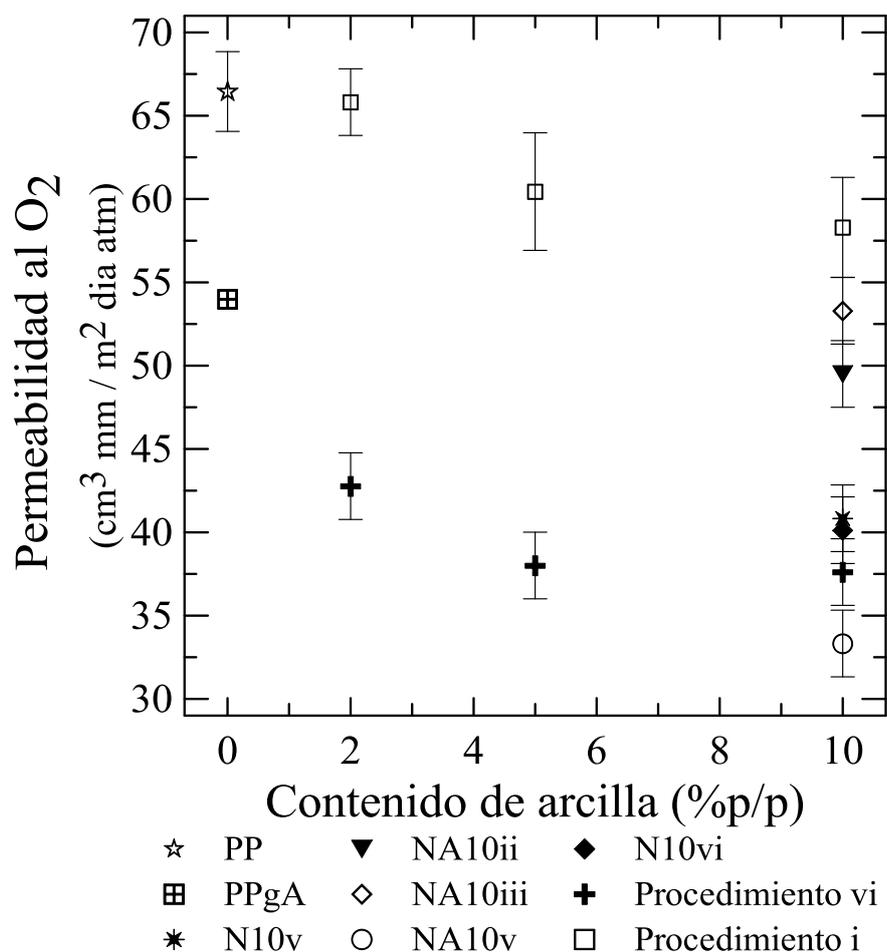


Figura 5.38 Permeabilidad al oxígeno de películas de PP, PP modificado y nanocompuestos en función del contenido de arcilla

## 5.7 CONCLUSIONES

Los resultados presentados en este Capítulo muestran que la preparación de NCs por funcionalización in-situ con AM es un proceso más complejo que lo esperado y, sobre todo, que lo que se sugiere en la escasa bibliografía que existe sobre el tema. La gran afinidad que existe entre el AM y el modificador de la o-MMT usada en este trabajo, el 2M2HTA, produce reacciones químicas que generan productos secundarios que

neutralizarían la acción del peróxido cuando todas las sustancias se hayan presentes simultáneamente. Indudablemente, es esta afinidad del AM con el 2M2HTA que ha hecho que el sistema PP/PPgA/o-MMT basado en arcillas organofílicas como la C15A, C20A, C6A, N44, etc., sea considerado el más exitoso y sea el más estudiado en la bibliografía. Aun así, ninguno de los trabajos que han intentado la funcionalización in-situ de PP/o-MMT con AM, y sólo unos muy pocos de los que han estudiado los compuestos compatibilizados con PPgA, han analizado en detalle la estructura química y han sugerido la posibilidad de reacciones químicas (Százdi *et al.*, 2005; Rohlmann *et al.*, 2006). En este sentido, los resultados aquí presentados son un avance muy importante en el entendimiento de este sistema.

Por otro lado, es interesante observar que las mejores propiedades de barrera las presentan los sistemas con buena exfoliación, y que ésta es posible usando una metodología secuencial en la que el PP se funde primero y se funcionaliza, al menos parcialmente, antes de agregar la arcilla. En el caso del Procesamiento vi, además, el polímero tendría peso molecular más bajo que el material de partida pero, por otro lado, tendría propiedades de flujo inferiores a las del PP, con propiedades térmicas semejantes. Esto tiene la ventaja adicional de evitar el problema típico de grandes aumentos de propiedades reológicas respecto del polímero base, que se da en NCs exfoliados preparados por compatibilización.

Por último, un resultado sorprendente ha sido la obtención de NCs intercalados/exfoliados con alta transparencia y muy buenas propiedades barrera por simple mezclado en fundido en presencia de peróxido mediante los Procesamientos v y vi. Esto sugiere que existe una alta afinidad entre el peróxido y/o los radicales generados con la arcilla o su modificador.

### **Referencias**

- Ardanuy, M., Velasco, J. I., Realinho, V., Arencón, D., & Martínez, A.B. (2008). Non-isothermal crystallization kinetics and activity of filler in polypropylene/Mg–Al layered double hydroxide nanocomposites. *Thermochimica Acta*, 479, 45–52.
- Baniasadi, H., Ramazani S. A., & Javan Nikkhah, S. (2010). Investigation of in situ prepared polypropylene/clay nanocomposites properties and comparing to melt blending method. *Materials and Design*, 31(1), 76–84.
- Bertini, F., Canetti, M., Audisio, G., Costa, G., Falqui, L. (2006). Characterization and thermal degradation of polypropylene–montmorillonite nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 91(3), 600–605.
- Berzin, F., Flat, J. J., & Vergnes, B. (2013) Grafting of maleic anhydride on polypropylene by reactive extrusion: effect of maleic anhydride and peroxide concentrations on reaction yield and products characteristics. *Journal of Polymer Engineering*, 33(8), 673–682.

- Cole, K. C., Perrin-Sarazin, F., & Dorval-Douville, G. (2005). Infrared spectroscopic characterization of polymer and clay platelet orientation in blown films based on polypropylene-clay nanocomposite. *Macromolecular Symposia*, 230(1), 1–10.
- Dal Castel, C., Bianchi, O., Oviedo, M. A. S., Liberman, S. A., Mauler, R. S., & Oliveira, R.V.B. (2009). The influence of interfacial agents on the morphology and viscoelasticity of PP/MMT nanocomposites. *Materials Science and Engineering C*, 29, 602–606
- Dal Castel, C., Pelegrini, T., Barbosa, R. V., Liberman, S. A., Mauler, R. S. (2010). Properties of silane grafted polypropylene/montmorillonite nanocomposites. *Composites: Part A*, 41, 185–191
- Dealy, J. M., & Wang, J. (2013). Melt Rheology and its Applications in the Plastics Industry. Melt Rheology and its Applications in the Plastics Industry
- 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.
- Dominkovics, Z., Hári, J., Fekete, E., & Pukánszky, B. (2011). Thermo-oxidative stability of polypropylene/layered silicate nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 96(4), 581–587.
- Galgali, G., Ramesh, C., & Lele, A. (2001). A rheological study on the kinetics of hybrid formation in polypropylene nanocomposites. *Macromolecules*, 34, 852–858.
- Gianelli, W., Ferrara, G., Camino, G., Pellegatti, G., Rosenthal, J., & Trombini, R. C. (2005). Effect of matrix features on polypropylene layered silicate nanocomposites. *Polymer*, 46, 7037–7046.
- González Fragua, F. (2012) Comunicación Personal.
- Graessley, W. W. (2004). Polymeric liquids & networks: Dynamic and rheology. Londres: Garland Science
- Guapacha, J., Failla, M. D., Vallés, E. M., & Quinzani, L. M. (2014). Molecular, rheological, and thermal study of long-chain branched polypropylene obtained by esterification of anhydride grafted polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*, 131(12), 40357.
- Han, C. D. (2007). Rheology and processing of polymeric materials, Vol.1: Polymer Rheology. Nueva York: Oxford Univ. Press.
- Horst, M. F., Tuckart, W., Del Blanco, L., Failla, M. D., & Quinzani, L. M. (2012). Effect of Clay Concentration on the Wear Behavior and Permeability of Polypropylene/Clay Nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 125, 495–502
- Kotek, J., Kelnar, I., Studenovský, M., & Baldrian, J. (2005). Chlorosulfonated polypropylene: Preparation and its application as a coupling agent in polypropylene-clay nanocomposites. *Polymer*, 46(13), 4876–4881.
- Lai, S. M., Chen, W. C., & Zhu, X. S. (2009). Melt mixed compatibilized polypropylene/clay nanocomposites: Part 1 - the effect of compatibilizers on optical transmittance and mechanical properties. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 40(6-7), 754–765.
- Lertwimolnun, W., & Vergnes, B. (2005). Influence of compatibilizer and processing conditions on the dispersion of nanoclay in a polypropylene matrix. *Polymer*, 46, 3462–3471.
- Li, J., Ton-That, M. T., & Tsai, S.J. (2006). PP-based nanocomposites with various intercalant types and intercalant coverages. *Polymer Engineering and Science*, 46, 1060–1068.
- Liu, X., & Wu, Q. (2001). PP/clay nanocomposites prepared by grafting-melt intercalation. *Polymer*, 42(25), 10013–10019.
- Martínez-Colunga, J. G., Sánchez-Valdés, S., Ramos-deValle, L. F., Muñoz-Jiménez, L., Ramírez-Vargas, E., Ibarra-Alonso, M. C., Lozano-Ramirez, T., Lafleur, P. G. (2014). Simultaneous polypropylene functionalization and nanoclay dispersion in PP/Clay nanocomposites using ultrasound. *Journal of Applied Polymer Science*, 131, 40631.
- Mirzadeh, A., & Kokabi, M. (2007). The effect of composition and draw-down ratio on morphology and oxygen permeability of polypropylene nanocomposite blown films. *European Polymer Journal*, 43, 3757–3765.
- Mittal, V. (2008). Mechanical and gas permeation properties of compatibilized polypropylene-layered silicate nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 107, 1350–1361.
- Modesti, M., Lorenzetti, Bon, D., & Besco, S. (2006). Thermal behaviour of compatibilised polypropylene nanocomposite: Effect of processing conditions. *Polymer Degradation and Stability*, 91(4), 672–680.
- Pannirselvam, M., Genovese, A., Jollands, M. C., Bhattacharya, S. N., & Shanks, R.A. (2008). Oxygen barrier property of polypropylene-polyether treated clay nanocomposite. *eXPRESS Polymer Letters*,

2(6), 429–439.

- Pascual, J., Fages, E., Fenollar, O., García, D., & Balart, R. (2009). Influence of the compatibilizer/nanoclay ratio on final properties of polypropylene matrix modified with montmorillonite-based organoclay. *Polymer Bulletin*, 62, 367–380.
- Passaglia, E., Bertoldo, M., Coiai, S., Augier, S., Savi, S., & Ciardelli, F. (2008). Nanostructured polyolefins / clay composites: role of the molecular interaction at the interface. *Polymers for Advanced Technologies*, 19(April), 560–568.
- Perez, C. J., & Alvarez, V. A. (2009). Overall crystallization behavior of polypropylene–clay nanocomposites; effect of clay content and polymer/clay compatibility on the bulk crystallization and spherulitic growth. *Journal of Applied Polymer Science*, 114, 3248–3260.
- Perrin-Sarazin, F., Dorval-Douville, G., & Cole, K. C. (2005a). Fabrication and properties of blown films based on polypropylene-clay nanocomposites. *Polymeric Materials: Science and Engineering*, 92, 75–76.
- Perrin-Sarazin, F., Ton-That, M. T., Bureau, M. N., & Denault, J. (2005b). Micro- and nano-structure in polypropylene/clay nanocomposites. *Polymer*, 46(25), 11624–11634.
- Rohlmann, C. O., Failla, M. D., & Quinzani, L. M. (2006). Linear viscoelasticity and structure of polypropylene–montmorillonite nanocomposites. *Polymer*, 47(22), 7795–7804.
- Rohlmann, C. O., Horst, M. F., Quinzani, L. M., & Failla, M. D. (2008). Comparative analysis of nanocomposites based on polypropylene and different montmorillonites. *European Polymer Journal*, 44(9), 2749–2760.
- Rosseaux, D. D. J., Sclavons, M., Godard, P., & Marchand-Brynaert, J. (2010). Carboxylateclays: A model study for polypropylene/clay nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 95, 1194–1204.
- Santos, K. S., Liberman, S. A., Oviedo, M. A. S., & Mauler, R.S. (2009). Optimization of the mechanical properties of polypropylene-based nanocomposite via the addition of a combination of organoclays. *Composites: Part A*, 40, 1199–1209
- Sclavons, M., Laurent, M., Devaux, J., & Carlier, V. (2005). Maleic anhydride-grafted polypropylene : FTIR study of a model polymer grafted by ene-reaction. *Polymer*, 46, 8062–8067.
- Seo, Y., Kim, J., Kim, K. U., & Kim, Y. C. (2000). Study of the crystallization behaviors of polypropylene and maleic anhydride grafted polypropylene. *Polymer*, 41, 2639–2646.
- Silvano, J. D. R., Rodrigues, S. a., Marini, J., Bretas, R. E. S., Canevarolo, S. V., Carvalho, B. D. M., & Pinheiro, L. a. (2013). Effect of reprocessing and clay concentration on the degradation of polypropylene/montmorillonite nanocomposites during twin screw extrusion. *Polymer Degradation and Stability*, 98(3), 801–808.
- Silverstein, R., & Webster, F. (1991). *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, Ed 5. New York: John Wiley and Sons.
- Sirousazar, M., Yari, M., Achachlouei, B. F., Arsalani, J., & Mansoori, Y. (2007). Polypropylene/montmorillonite Nanocomposites for Food Packaging. *e-Polymers*, 027.
- Song, P., Tong, L., & Fang, Z. (2008). Polypropylene/clay nanocomposites prepared by in situ grafting-melt intercalation with a novel cointercalating monomer. *Journal of Applied Polymer Science*, 110, 616–623.
- Százdi, L., Pukánszky, Jr. B., Földes, E., & Pukánszky, B. (2005). Possible mechanism of interaction among the components in MAPP modified layered silicate PP nanocomposites. *Polymer*, 46, 8001–10.
- Ton-That, M. T., Perrin-Sarazin, F, Cole, K. C., Bureau, M. N., & Denault, J. (2004). Polyolefin nanocomposites: Formulation and development. *Polymer Engineering & Science*, 44, 1212–1219.
- Wang, D., & Wilkie, C. A. (2003). In-situ reactive blending to prepare polystyrene–clay and polypropylene–clay nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 80, 171–182.
- Zanetti, M., Camino, G., Reichert, P., & Mulhaupt, R. (2001). Thermal behaviour of poly(propylene) layered silicate nanocomposites. *Macromolecular Rapid Communications*, 22, 176–80.
- Zhang, Y.-Q., Lee, J.-H., Rhee, J. M., & Rhee, K. Y. (2004). Polypropylene–clay nanocomposites prepared by in situ grafting-intercalating in melt. *Composites Science and Technology*, 64(9), 1383–1389.
- Zhu, S., Chen, J., Zuo, Y., Li, H., & Cao, Y. (2011). Montmorillonite/polypropylene nanocomposites: Mechanical properties, crystallization and rheological behaviors. *Applied Clay Science*, 52(1-2), 171–178.

## **CAPÍTULO 6**

# **PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE NANOCOMPUESTOS USANDO ACRILATO DE N-BUTILO COMO AGENTE FUNCIONALIZANTE**

En este capítulo se presentan las características de los materiales obtenidos por mezclado reactivo usando acrilato de n-butilo como agente funcionalizante. En la primera parte se describen las condiciones de procesamiento utilizadas y composiciones. Luego se muestran y describen los resultados obtenidos con cada una de las técnicas de caracterización empleadas. La caracterización química hace referencia a la espectroscopia de infrarrojo; la caracterización estructural se logra mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica; la caracterización reológica se refiere a la determinación del comportamiento viscoelástico lineal; la caracterización térmica incluye las técnicas de calorimetría diferencial de barrido y termogravimetría; y finalmente se presentan los resultados de permeabilidad al oxígeno.

## 6.1 MATERIALES Y MÉTODOS DE PREPARACIÓN

Como se mencionó en el Capítulo 4, y en función de los resultados obtenidos de la funcionalización in-situ usando AM (Capítulo 5), se decidió analizar la preparación de NCs de PP/MMT usando acrilato de n-butilo (BA) como agente funcionalizante. La decisión de usar BA se tomó a raíz de los resultados, en gran parte inesperados, del procesamiento con AM, con la intención de encontrar un agente de funcionalización que no se modifique químicamente en presencia de la arcilla organofílica.

En función de los resultados del estudio con AM, se decidió usar tres procedimientos de síntesis de los compuestos, etiquetados como i, v y vi, para seguir con la nomenclatura de los capítulos anteriores. Ellos se describen nuevamente en la Tabla 6.1.

**Tabla 6.1** Procedimientos de mezclado usados en la preparación de NCs con BA

Procedimiento	Descripción
i	Paso 1: la arcilla y el PP se impregnan <sup>(1)</sup> con el BA Paso 2: la arcilla y el PP impregnados se mezclan físicamente con el DBPH Paso 3: la mezcla anterior se adiciona a la mezcladora a 180°C y se procesa durante 20 min
v	Paso 1: el PP se funde en la mezcladora a 180°C (2 min aprox.) Paso 2: el DBPH, el BA y la arcilla s se adicionan en ese orden a la mezcladora y se procesa durante 20 min
vi	Paso 1: el PP se funde en la mezcladora a 180°C (2 min aprox.) Paso 2: el DBPH y el BA se adicionan simultáneamente a la mezcladora y se procesa durante 20 min Paso 3: se agrega la arcilla y se procesa durante otros 20 min

(1) el impregnado consiste en mezclar BA con PP y/o arcilla.

La Tabla 6.2 presenta nuevamente el conjunto de compuestos preparados usando BA, así como aquellos usados de referencia o para comparación, tal como se presentaron en la Tabla 4.11. En este caso los compuestos se identifican como *NBxz*, donde N y B hacen referencia a 'nanocompuestos' y 'BA' respectivamente, *x* representa el porcentaje en peso de arcilla relativo al PP, y *z* es el número romano que representa el procesamiento de mezclado. El efecto de la concentración de arcilla se analizó usando los métodos v y vi. El efecto del tipo de procedimiento usado y presencia de agente funcionalizante fue analizado, en particular, usando 10%p/p de arcilla. Además, se contempla el PP y el PPp (polipropileno y PP procesado con peróxido) que ya fueron presentados en el Capítulo 5. PPgBv y PPgBvi son muestras de PP procesadas con BA y DBPH en las condiciones de mezclado v y vi, respectivamente, sin arcilla. N10v y N10vi son compuestos preparados con 10%p/p de o-MMT, sin BA.

**Tabla 6.2** Listado de materiales analizados

	Peróxido (%p/p) <sup>(1)</sup>	BA (%p/p) <sup>(1)</sup>	o-MMT (%p/p) <sup>(1)</sup>	Procedi- miento	Tiempo de mezclado (min)
<b>PP</b>	---	---	---	---	20
<b>PPp</b>	0.075	---	---	~ i <sup>(2)</sup>	20
<b>PPgBv</b>	0.075	1	---	~ v <sup>(2)</sup>	20
<b>PPgBvi</b>	0.075	1	---	~ vi <sup>(2)</sup>	40
<b>NB10i</b>	0.075	1	10	i	20
<b>NB2v</b>	0.075	1	2	v	20
<b>NB5v</b>	0.075	1	5	v	20
<b>NB10v</b>	0.075	1	10	v	20
<b>N10v</b>	0.075	---	10	v	20
<b>NB2vi</b>	0.075	1	2	vi	40
<b>NB5vi</b>	0.075	1	5	vi	40
<b>NB10vi</b>	0.075	1	10	vi	40
<b>N10vi</b>	0.075	---	10	vi	40

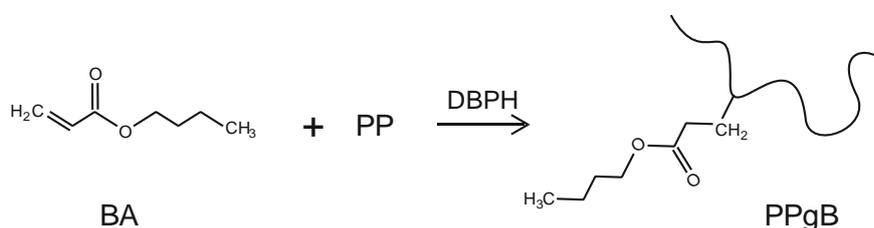
<sup>(1)</sup> las concentraciones reportadas son valores nominales basados en masa de PP; en el caso de la o-MMT, los valores de 2, 5 y 10 corresponden a 1.9, 4.7 y 9.1% de arcilla en los compuestos

<sup>(2)</sup> hace referencia al orden de incorporación de los componentes y el tiempo de mezclado, aun cuando no hay arcilla presente

A continuación se presentan y discuten los resultados obtenidos con las diferentes técnicas de caracterización.

## 6.2 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA

La modificación del PP con BA como agente funcionalizante procede usando un peróxido orgánico como iniciador. El mecanismo de reacción generalmente aceptado para el injerto es el mismo que el propuesto para AM o monómeros similares, que se comentara en la Sección 2.1.2 y que se muestra en la Figura 6.1. La reacción esperada incorpora grupos éster en el PP provenientes del injerto del BA. Este injerto podría darse también en el extremo de la cadena, y ser de monómeros de BA o de oligómeros. Para verificar esta reacción se usa el análisis de espectros de infrarrojo.



**Figura 6.1** Reacción de modificación del PP con BA como agente funcionalizante

La Figura 6.2 muestra dos regiones del espectro IR de la mayoría de los materiales. Las muestras usadas en todos los casos corresponden a materiales purificados, como se comentó en la Sección 4.3.1, excepto el que se señala como “PPgBvi mezc”, el cual corresponde al material tal como se obtiene de la mezcladora. La región entre 1900 y 1600  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a la zona donde se ubican las bandas de absorción asociadas a grupos carbonilo, mientras que la de 1200 a 900  $\text{cm}^{-1}$  incluye la banda de absorción a 1040  $\text{cm}^{-1}$  que es asociada a los grupos Si-O-Si de la arcilla. Cada espectro fue normalizado con la absorbancia de la banda ubicada a 2720  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponde a los grupos C-H de la cadena de PP. Además, los espectros están desplazados en el eje y para facilitar su visualización. Los espectros de PP y PPp son los mismos que se presentaron en el Capítulo 5. Como se comentara, el PPp presenta una banda a 1720  $\text{cm}^{-1}$  de baja absorbancia, que puede asociarse a la vibración de grupos carbonilo (de grupos carboxílicos o cetonas), seguramente producidos por oxidación durante el proceso reactivo.

El espectro de PPgBvi presenta una banda ancha que resulta de la combinación de aquellas a 1720 y 1740  $\text{cm}^{-1}$ . La primera es la misma que se observa en el PPp, mientras que la segunda, no presente en PP ni en PPp, se puede asociar a grupos carbonilos de ésteres provenientes del injerto de BA, verificando la funcionalización del PP. Esta misma

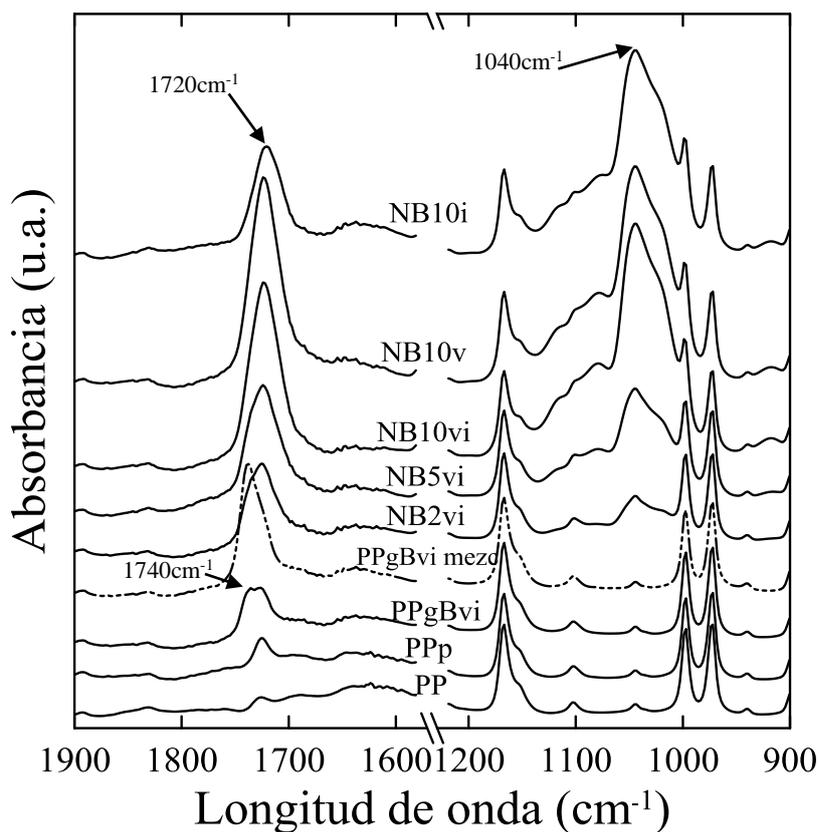


Figura 6.2 Regiones del espectro IR de varios materiales

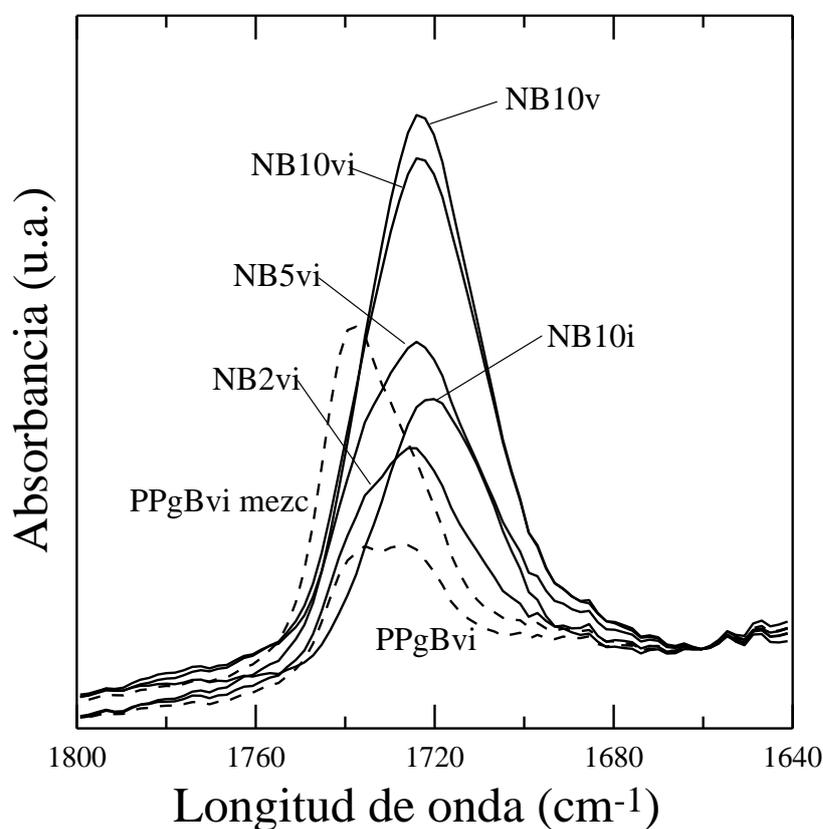
banda está presente con mayor intensidad en el material previo a la purificación, el PPgBvi-mezc. El cociente de los valores de las absorbancias a  $1740\text{ cm}^{-1}$  del PPgBvi y el PPgBvi-mezc, permite estimar la cantidad de BA injertada mediante la Ec. 6.1, si se asume que en PPgBvi-mezc está presente todo el BA usado en la reacción (1%p/p).

$$\text{cantidad de BA injertado} = \frac{A_{1740}(\text{PPgBvi})}{A_{1740}(\text{PPgBvi} - \text{mezc})} \times 1\% = 0.36\% \text{ p/p} \quad (6.1)$$

Los espectros de los NC muestran una banda ancha centrada a  $1040\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a los grupos Si-O-Si de la arcilla (Cole *et al.*, 2005). Como es de esperar, esta banda aumenta su intensidad con la concentración de arcilla, y es prácticamente la misma en todos los materiales con 10%p/p de o-MMT. Esto señala que en todos estos compuestos se ha incorporado la misma cantidad de arcilla, independientemente del procedimiento.

Los compuestos presentan, además, una banda a  $\sim 1720\text{ cm}^{-1}$ . La absorbancia de esta banda aumenta con la cantidad de arcilla ( $A_{1720}\text{ NB10vi} > A_{1720}\text{ NB5vi} > A_{1720}\text{ NB2vi}$ ) pero también es afectada por el procedimiento de mezclado ( $A_{1720}\text{ NB10i} < A_{1720}\text{ NB10v} \approx A_{1720}\text{ NB10vi}$ ). Esto se visualiza con más claridad en la Figura 6.3 que presenta nuevamente la región de las bandas de absorción de los grupos carbonilos pero ahora con los espectros

normalizados superpuestos. Se observa también que la banda de  $1720\text{ cm}^{-1}$  es más intensa en todos los compuestos que en el PP funcionalizado. Dado que la concentración de DBPH y BA usado en todos los casos es la misma, las observaciones anteriores estarían señalando la aparición de mayor cantidad de grupos carbonilo en los compuestos que en el polímero funcionalizado y que ellos dependen de la concentración de arcilla usada. Esto indicaría que la incorporación de arcilla favorece procesos oxidativos, y esto podría deberse a que con la arcilla se incorpora oxígeno al momento del mezclado o a reacciones secundarias en las que intervenga la arcilla o su modificador. La menor intensidad de la banda a  $1720\text{ cm}^{-1}$  en el compuesto NB10i respecto de los otros compuestos con 10%p/p de arcilla sugiere que el Procedimiento i daría lugar a un menor grado de funcionalización del PP y/o a menor degradación oxidativa.



**Figura 6.3** Espectros IR superpuestos de algunos materiales de la Figura 6.2 mostrando las bandas de absorción asociadas a grupos carbonilo

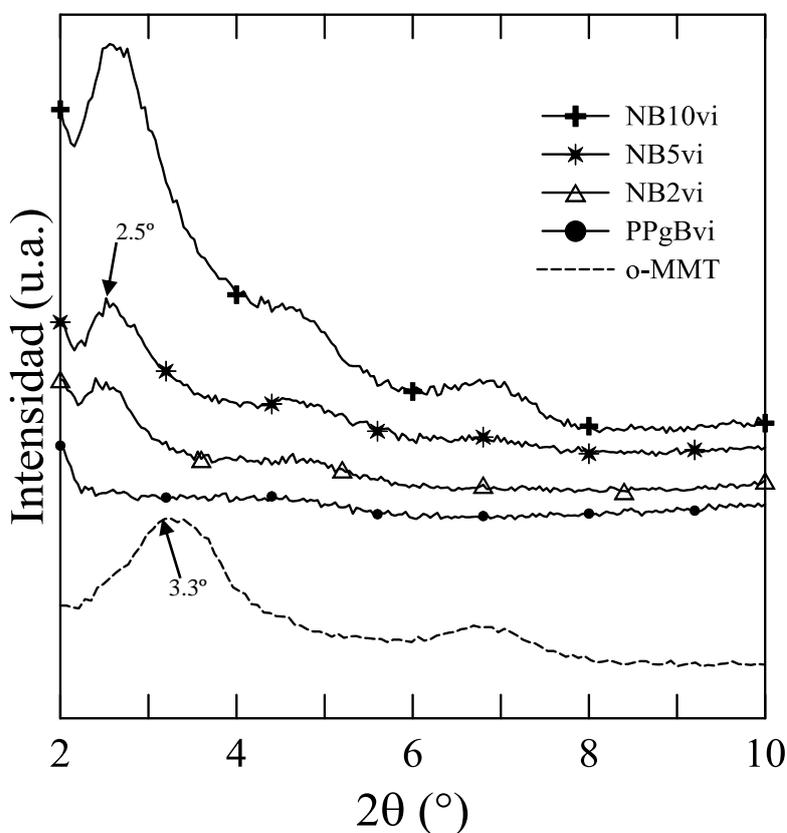
Con respecto a la banda a  $1740\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde a la vibración de carbonilos de los grupos éster provenientes del injerto de BA, ésta aparece como un hombro claro en NB2vi, menos nítido en NB5vi, y difícil de distinguir en NB10vi donde la mayor intensidad de la banda a  $1720\text{ cm}^{-1}$  podría estar enmascarándola. Lo mismo podría estar

ocurriendo en NB10v. Sin embargo, es interesante notar que no hay indicios de la existencia de esta banda en NB10i, lo que estaría indicando que en este procedimiento el grado de funcionalización es muy bajo.

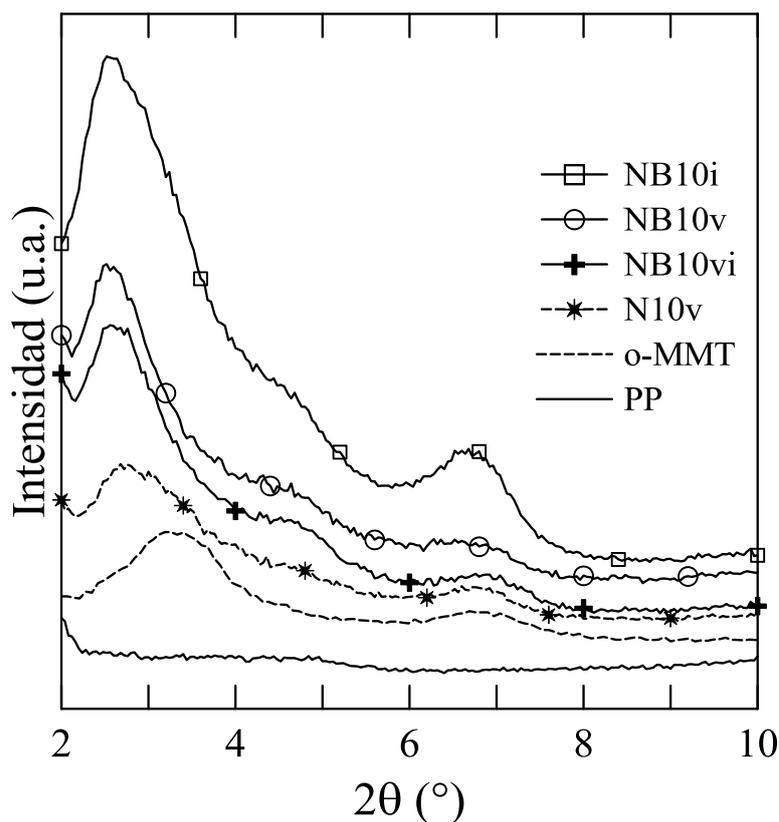
## 6.3 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

### 6.3.1 Difracción de Rayos-X

La caracterización estructural de los compuestos se realizó mediante DRX y SEM, bajo las condiciones y equipos descritos en el Capítulo 4. La Figura 6.4 exhibe los difractogramas de DRX de los NCs preparados con diferentes concentraciones de arcilla usando el Procedimiento vi y el del PP modificado, PPgBvi. Se incluye además, el difractograma de la o-MMT, ya descrito en el Capítulo 5. Por otra parte, la Figura 6.5 muestra los difractogramas de los NCs preparados con 10%p/p de arcilla mediante los tres procedimientos, el de N10v ya comentado en el capítulo anterior, así como los del PP y la o-MMT y, usados como referencia.



**Figura 6.4** Difractogramas de DRX de o-MMT, PP funcionalizado y NCs preparados con diferentes concentraciones de arcilla usando el Procedimiento vi



**Figura 6.5** Difractogramas de DRX de o-MMT, PP y NCs preparados con 10%p/p de arcilla usando los diferentes procedimientos de mezclado

Como se puede observar, la difracción correspondiente al plano (001) de la arcilla organofílica se desplaza, en todos los casos, a ángulos más pequeños, señalando un aumento del espaciado interlaminar. La Tabla 6.3 lista los valores del espaciado basal  $d_{001}$  calculados a partir de estos difractogramas. Estos valores resultan de un promedio de al menos tres mediciones realizadas en muestras distintas de cada material, mientras que los difractogramas de las Figuras 6.4 y 6.5 son representativos de cada muestra. El espaciado basal de la arcilla N44, de 2.6 nm, aumenta en los NC analizados a valores entre 3.4 y 3.7 nm, independientemente del procedimiento de mezclado y de la concentración de arcilla. Este resultado es similar al obtenido con el uso de AM (e incluso mayor en algunos procedimientos), y similar al observado en NCs intercalados/exfoliados de PP preparados por mezclado en fundido usando o-MMTs similares a la N44, según se viera en el Capítulo 5.

Las Figuras 6.4 y 6.5 permiten, además, observar que la intensidad del pico de difracción correspondiente al espaciado  $d_{001}$  de la arcilla aumenta con la concentración de arcilla, y que en los materiales con 10%p/p de o-MMT, esta difracción disminuye en intensidad de NB10i a NB10v y NB10vi. Este último resultado sugiere que los compuestos

preparados con los Procedimientos v y vi alcanzan mayor grado de exfoliación. Además, el comportamiento de N10v y de N10vi (no mostrado), sugieren que estos compuestos sin AF presentan una estructura menos intercalada que los compuestos con BA.

Se concluye, entonces, que todos los compuestos elaborados en la presencia de BA tienen una estructura intercalada similar, pero que los preparados usando los procedimientos de incorporación secuencial de reactivos y arcilla (Procedimientos v y vi) tienen una estructura más exfoliada que en el caso en que el PP se coloca en la mezcladora junto con las demás sustancias (Procedimiento i).

**Tabla 6.3** Espaciado basal de la arcilla y los compuestos analizados por DRX

	$d_{001}$ de MMT (nm)
<b>o-MMT</b>	2.6
<b>NB10i</b>	3.4
<b>NB2v</b>	3.5
<b>NB5v</b>	3.6
<b>NB10v</b>	3.5
<b>N10v</b>	3.3
<b>NB2vi</b>	3.7
<b>NB5vi</b>	3.5
<b>NB10vi</b>	3.5
<b>N10vi</b>	3.2

### 6.3.2 Microscopía Electrónica de Barrido

Para verificar las conclusiones y completar la caracterización hecha con DRX, se observaron superficies de los materiales por SEM, siguiendo la metodología descrita en la Sección 4.3.3. Las Figuras 6.6 a 6.8 muestran micrografías correspondientes a las estructuras de fases encontradas en los compuestos NB10i, NB10v y NB10vi, mientras que las Figuras 6.9 y 6.10 presentan las de NB5vi y NB2vi. En cada caso, las imágenes son representativas de las estructuras encontradas en 2 a 4 muestras analizadas de cada material, provenientes de los ensayos reológicos. No se incluyen aquí las imágenes de N10v y N10vi ya vistas y comentadas en el Capítulo 5.

En todos los materiales se observa una buena distribución de las partículas de arcilla, aunque con distintos grados de desagregación y exfoliación dependiendo de la concentración de arcilla y el procedimiento empleado. Además, en todos los casos se han encontrado partículas de aproximadamente 20  $\mu\text{m}$  (evidentes en las imágenes obtenidas con magnificación de 1000x). Dado que las partículas originales tienen un tamaño

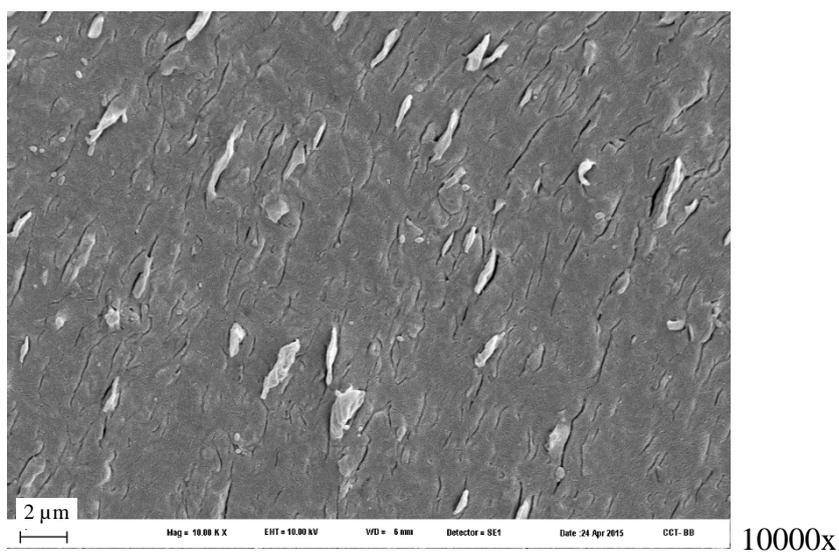
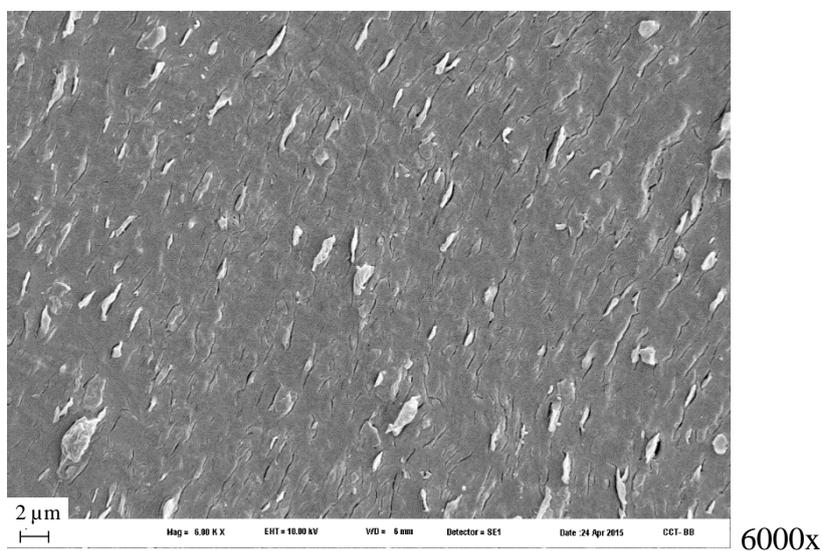
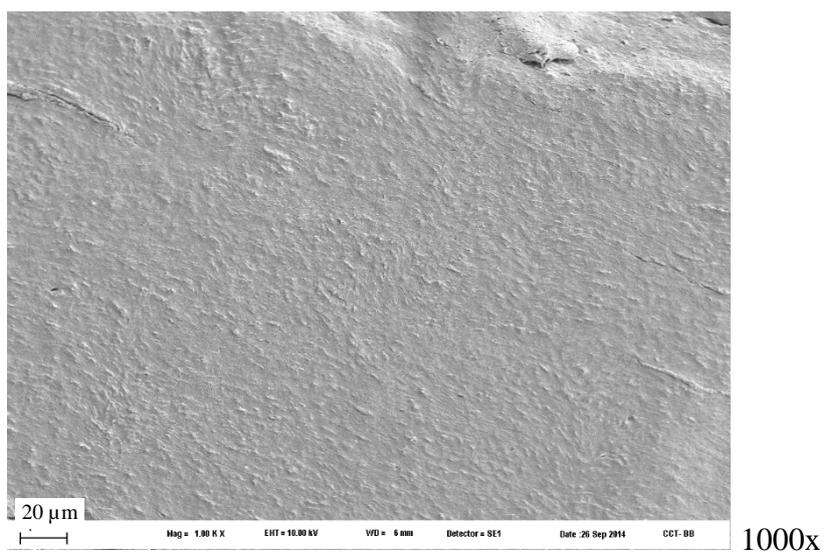
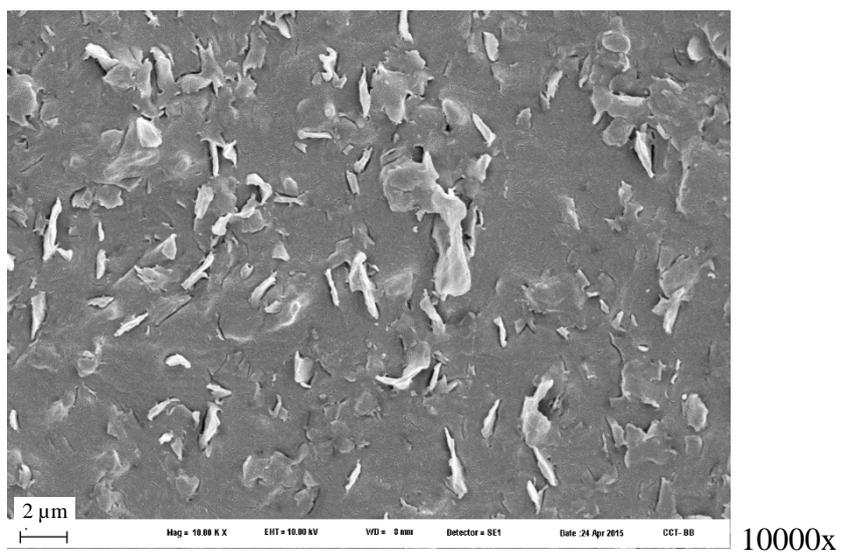
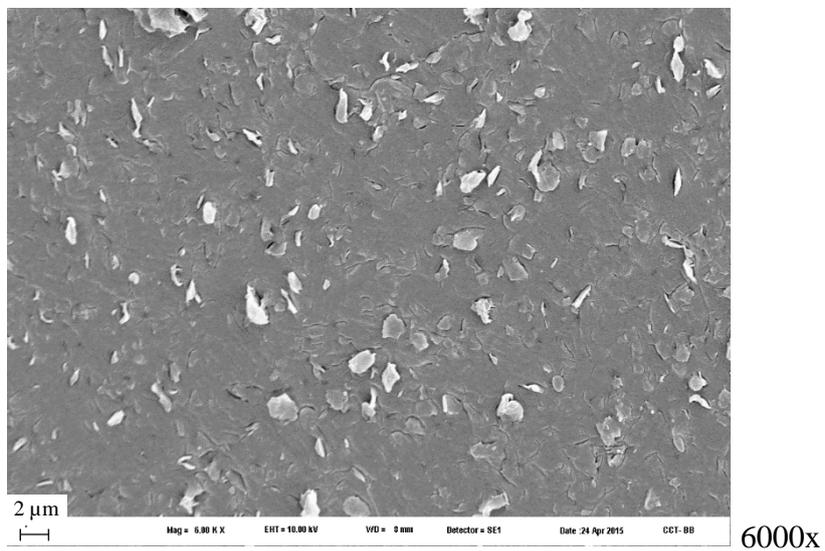
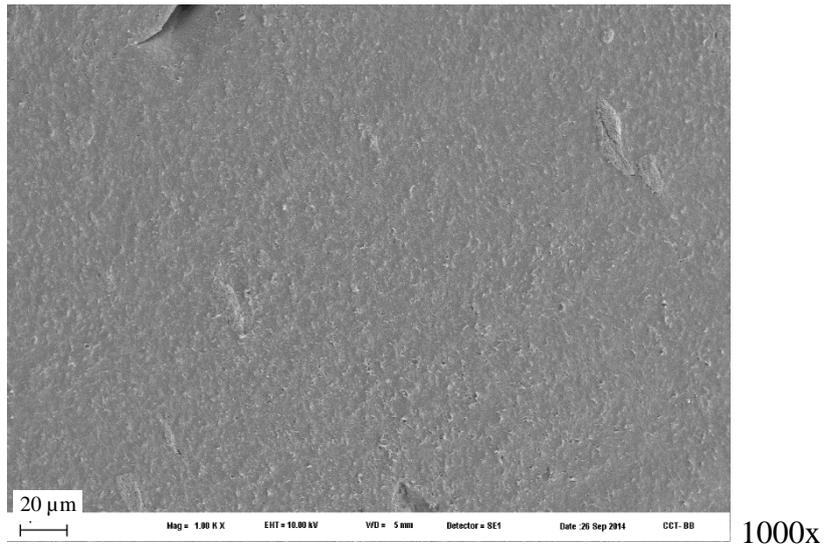
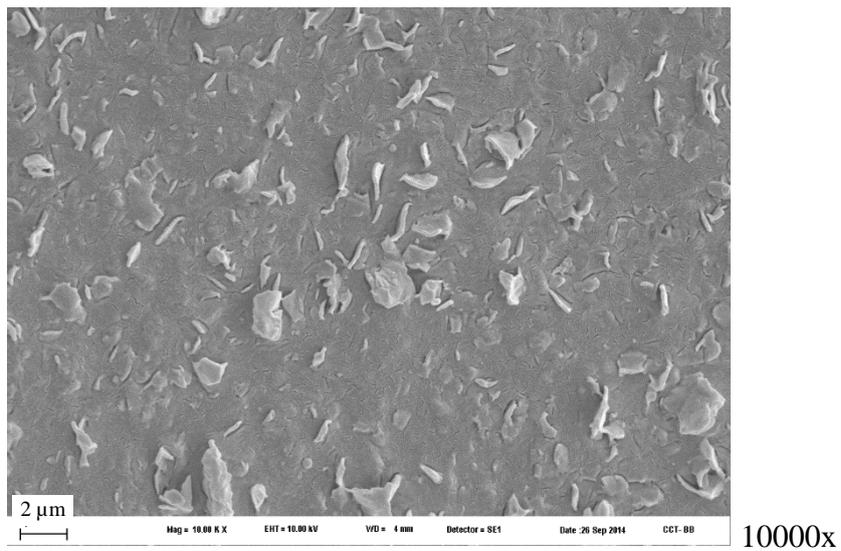
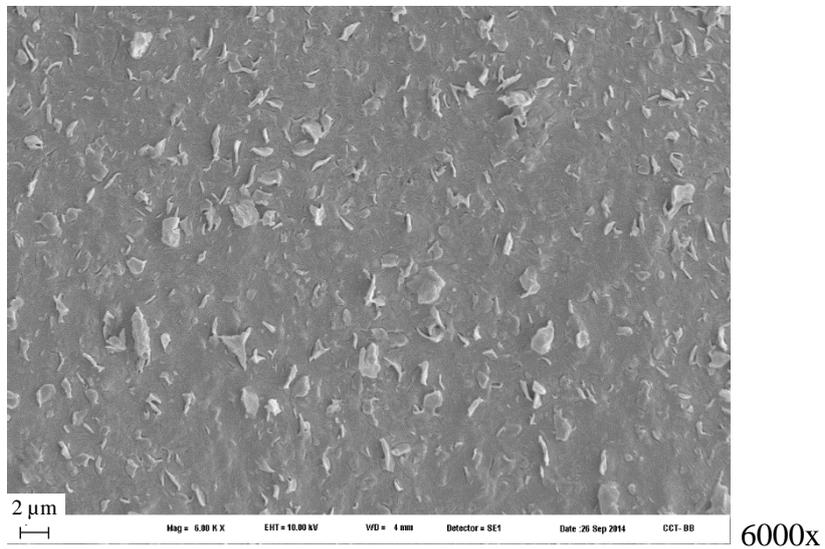
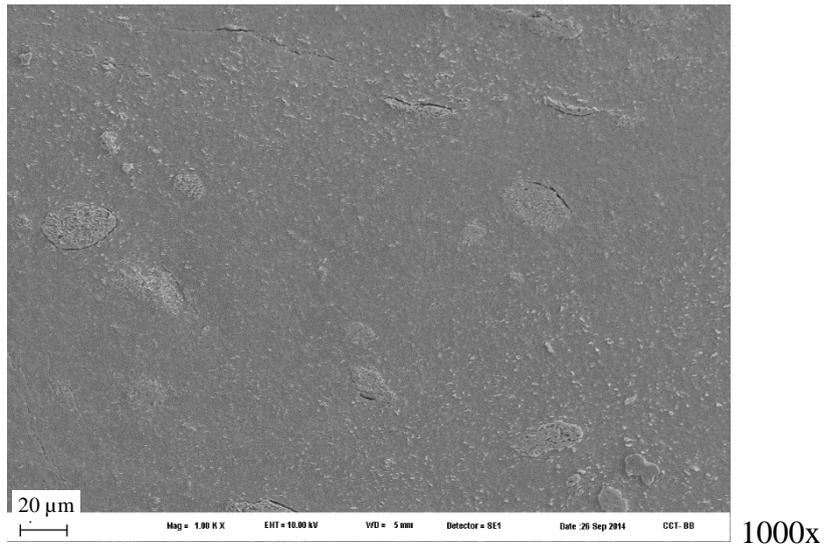


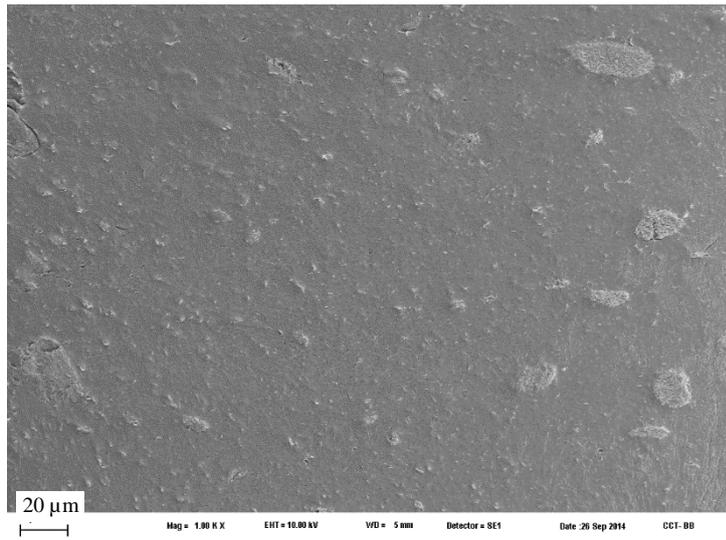
Figura 6.6 Micrografías SEM de NB10i obtenidas con distintas magnificaciones



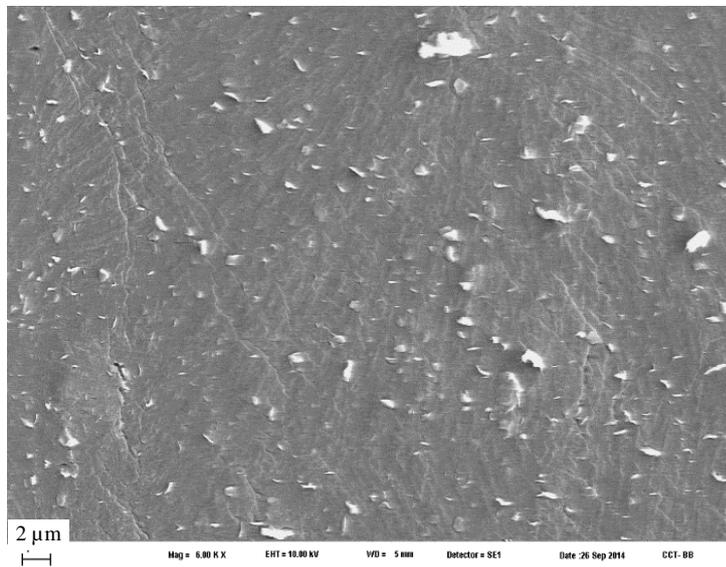
**Figura 6.7** Micrografías SEM de NB10v obtenidas con distintas magnificaciones



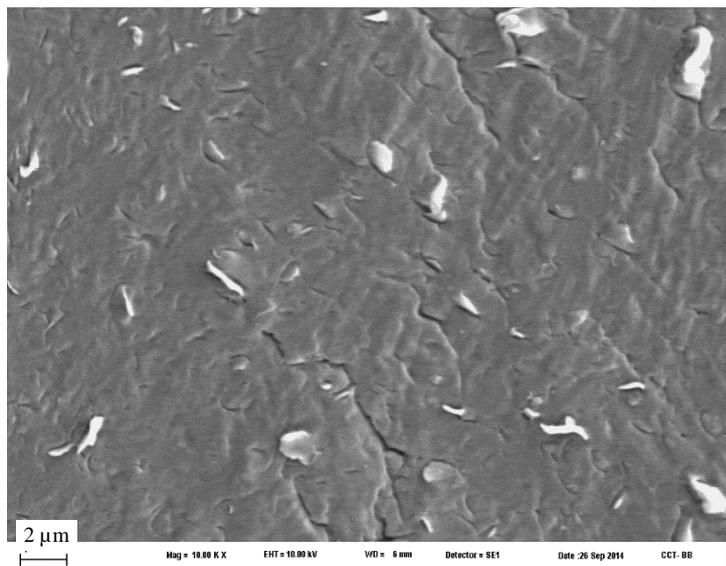
**Figura 6.8** Micrografías SEM de NB10vi obtenidas con distintas magnificaciones



1000x

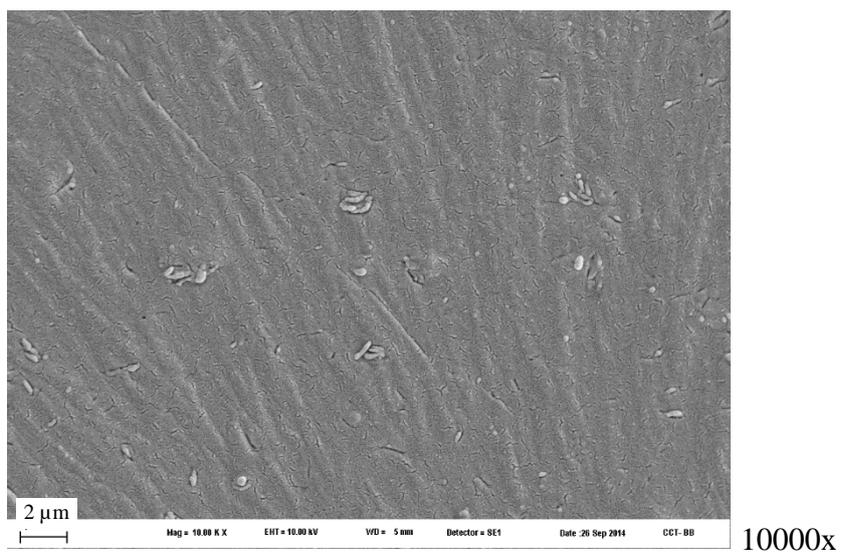
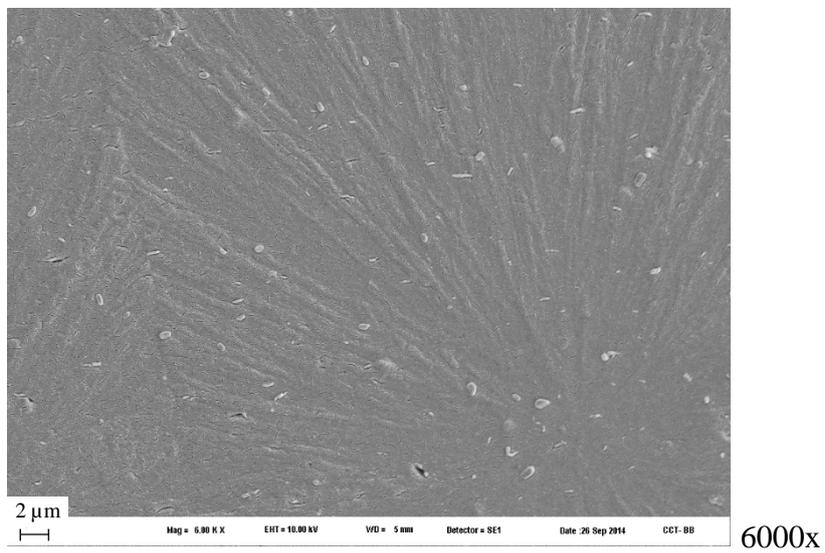
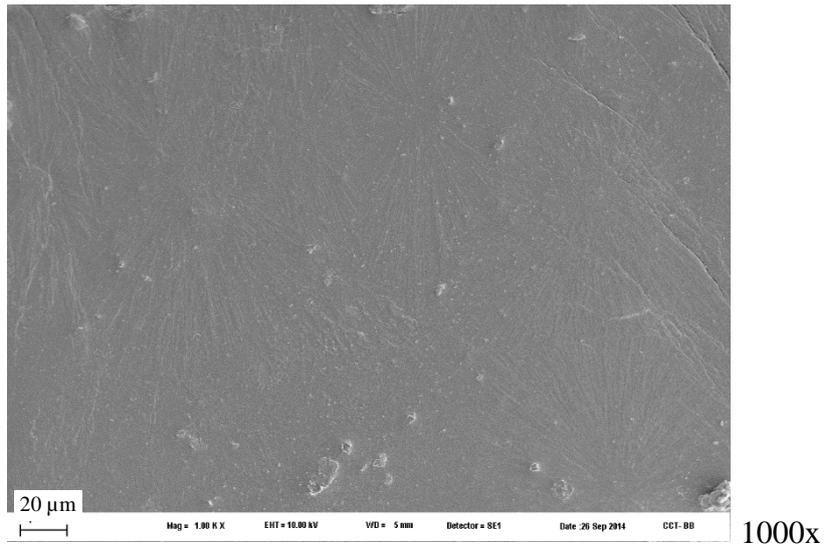


6000x



10000x

Figura 6.9 Micrografías SEM de NB5vi obtenidas con distintas magnificaciones

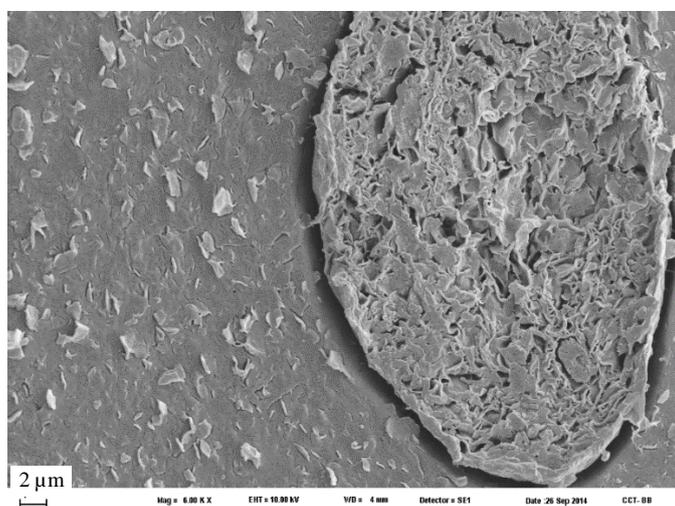


**Figura 6.10** Micrografías SEM de NB2vi obtenidas con distintas magnificaciones

promedio de 15 - 25  $\mu\text{m}$ , según la hoja técnica de la N44, éstas serían partículas no afectadas por el procesamiento. Entre los tres materiales basados en 10%p/p de arcilla, NB10vi presenta mayor cantidad de partículas sin desagregar que los otros dos, lo cual se puede relacionar con el hecho que en el Procedimiento vi la arcilla se agrega al final, luego de la modificación del PP, con el consecuente cambio de peso molecular. Este cambio, reduce la viscosidad del medio y afecta a las tensiones de corte generadas en el mezclado. Aun así, éste es el material que presenta mayor grado de exfoliación, con una distribución homogénea de un gran número de pequeñas partículas y tactoides delgados inmersos en la matriz polimérica. En NB10v también existe una distribución homogénea de pequeñas partículas y tactoides, aunque parecen ser un poco más grandes en tamaño que en NB10vi. En el caso de NB10i, la mayor parte de la arcilla se encuentra en forma de pequeños cúmulos que tendrían un espesor dominante de 100-400 nm. En este caso, prácticamente no se observan láminas y tactoides muy delgados como en los otros dos materiales. El tamaño dominante, en cambio, en NB10v y NB10vi es  $< 100$  nm.

Todos los materiales preparados con el Procedimiento vi (Figura 6.8 a 6.10) presentan pequeñas partículas y tactoides distribuidas en la matriz polimérica, acorde a la concentración de arcilla. Cabe notar que en NB2vi se aprecian claramente las esferulitas del PP, mostrando que este contenido de arcilla no afecta notoriamente la estructura esferulítica de la cristalización del polímero. En NB5vi, donde la cantidad de cúmulos y tactoides de arcilla es mayor, las esferulitas se distinguen menos.

Adicionalmente, la Figura 6.11 muestra otra micrografía de NB10vi, obtenida con una magnificación de 6000x, similar a la de la Figura 6.8. Esta imagen muestra una partícula sin desagregar (con el entramado de tactoides), y permite observar claramente los tactoides exfoliados que se distribuyen en toda la matriz polimérica.



**Figura 6.11** Micrografía SEM de NB10vi. Magnificación de 6000x

Los resultados de DRX y SEM indican que el procedimiento con mezclado secuencial (Procedimiento vi) produce la mayor cantidad de exfoliación de las partículas de arcilla en láminas y pequeños tactoides que son homogéneamente distribuidos en la matriz polimérica, aun cuando es el que deja más cantidad de partículas sin desagregar. Estas conclusiones se soportan también con los resultados de reología que se muestran en la Sección siguiente.

Para completar el trabajo de visualización de la estructura, al igual que en el Capítulo 5, se tomaron fotografías de películas delgadas (~130  $\mu\text{m}$ ) de varios de los compuestos. La Figura 6.12 permite ver el grado de transparencia y color de cada material. El primer



**Figura 6.12** Fotografías de películas delgadas (~130  $\mu\text{m}$ ) usadas en medición de permeabilidad. Los carteles están escritos en Times New Roman, tamaño 14

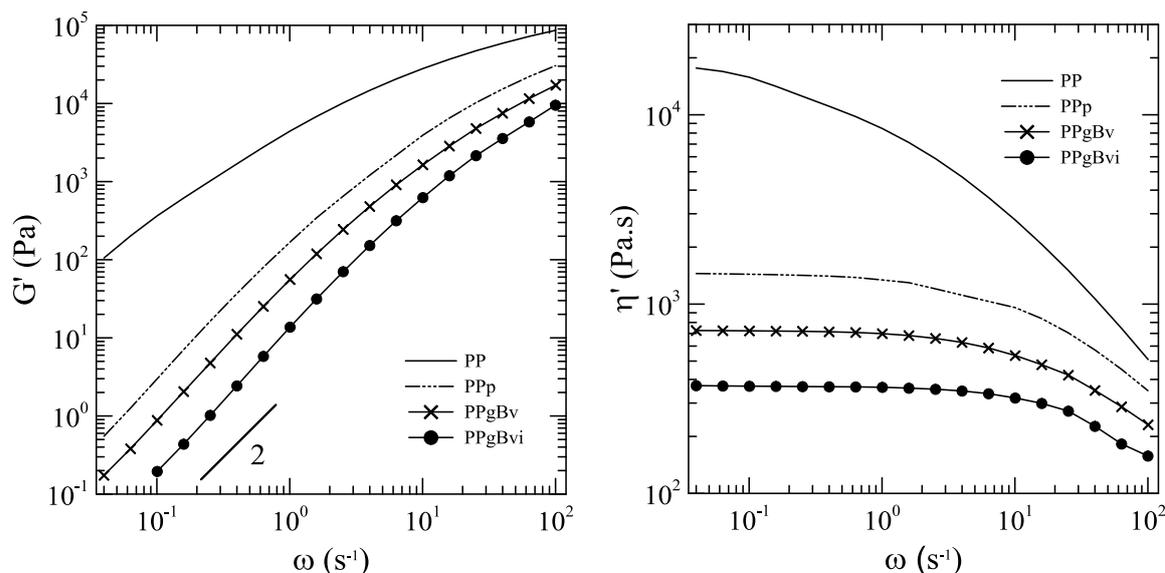
resultado que surge de estas imágenes es el alto grado de transparencia, sobre todo en comparación con el sistema de materiales obtenidos con AM. Allí las muestras de N10v y N10vi eran las únicas casi idénticas al PP, seguidas del NA10vi. El resto presentaba distintos grados de opacidad. En este caso, el NB10vi es el más transparente, seguido del NB10v, pero incluso el NB10i presenta un buen grado de transparencia.

## 6.4 CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA

---

En esta Sección se presentan las propiedades viscoelásticas lineales de todos los materiales, medidas usando las condiciones y equipamiento descritos en el Capítulo 4. Todas las propiedades fueron medidas a 180°C. La tensión usada en cada barrido de frecuencia de un dado material fue elegida en ensayos previos de barridos de tensión a frecuencia constante de manera de estar trabajando dentro del rango viscoelástico lineal.

La Figura 6.13 presenta el módulo elástico ( $G'$ ) y la viscosidad dinámica ( $\eta' = G''/\omega$ ) en función de la frecuencia de PP, PPp, PPgBv y PPgBvi. Los datos de PP y PPp son los mismos de la Figuras 5.23. Como ya se comentara en el Capítulo 5, la escisión de las cadenas que ocurre durante la modificación del PP con peróxido (PPp) produce la reducción de peso molecular que causa la disminución de las propiedades reológicas con respecto a las del PP. Por su parte, la funcionalización del PP con BA en presencia de DBPH usando el Procedimiento v (PPgBv), al contrario que en el sistema con AM, produce un material con módulos dinámicos aún más chicos. Esto sugiere una mayor reducción del peso molecular del PP en este proceso que al generar el PPp, para lo cual se procesa el PP previamente impregnado con peróxido (equivalente al Procedimiento i). Parte de esta diferencia en valores de los módulos dinámicos de PPp y PPgBv podría deberse a que son materiales de diferente naturaleza química que, por lo tanto, pueden tener distinta dinámica molecular. Sin embargo, el bajo grado de injerto de BA en PP y la reducción relativamente grande en las propiedades, sugieren que la causa dominante tiene que ser un aumento en el número de escisiones de cadenas. Esta reducción extra en peso molecular del PP al incorporar BA en el proceso reactivo podría ocurrir por dos motivos, que existan radicales activos durante más tiempo y/o que el Procedimiento v sea más eficiente frente al i, es decir, que fundir primero el polímero y luego agregar los reactivos



**Figura 6.13** Módulo elástico (izquierda) y viscosidad dinámica (derecha) en función de la frecuencia de los cuatro polímeros analizados.  $T = 180^{\circ}\text{C}$

sea más eficiente en funcionalizar el PP que procesar directamente el polímero previamente impregnado. Además, la Figura 6.13 muestra que el PPgBvi tiene módulos aún menores que los del PPgBv. Esto es coherente con el uso de un tiempo de reacción mayor en el Procedimiento vi (40 min).

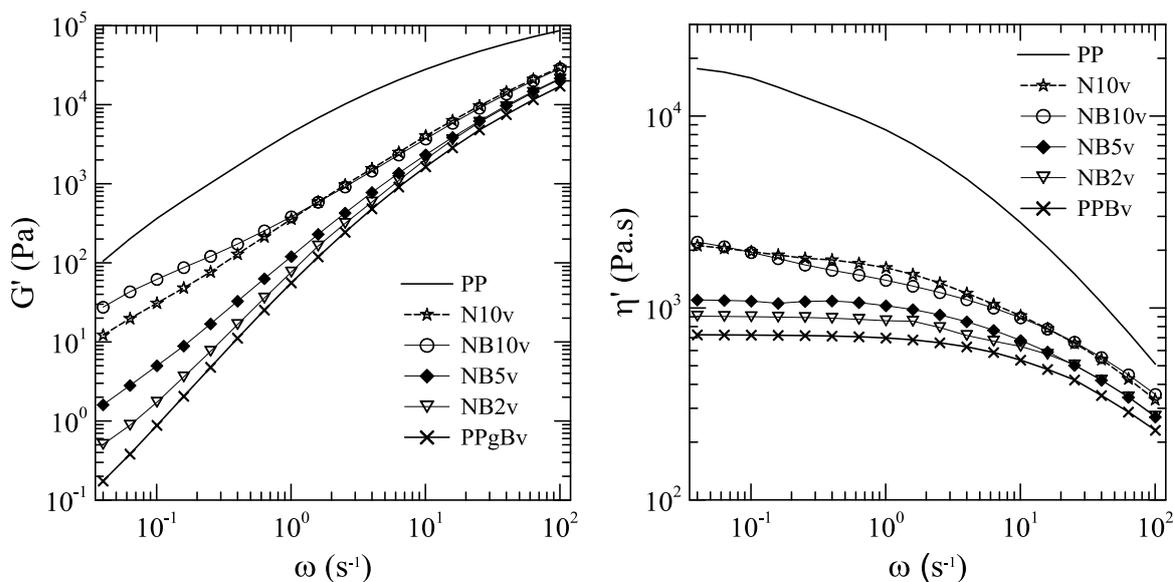
En cuanto a la forma de las curvas, se observa que la viscosidad dinámica de los PP funcionalizados, al igual que la del PPp, presentan una meseta Newtoniana a bajas frecuencias ( $\eta'$  constante), que continua con una región *shear thinning* a frecuencias mayores. Los valores de  $\eta'$  a bajas frecuencias permiten calcular los valores de viscosidades a velocidad de deformación de corte nula ( $\eta_0$ ) que se listan en la Tabla 6.4. Como se dijera en el Capítulo 5,  $\eta_0$  del PP se calcula por ajuste de la curva de  $\eta'$  al modelo de Carreau-Yasuda (Ec. (5.1)). El hecho que la frecuencia máxima hasta la que se extiende la meseta Newtoniana sea mayor en PPgBvi que en PPgBv, y a su vez que en PPp, es coherente con la disminución de peso molecular antes propuesta, que da lugar a materiales con tiempo de relajación terminal ( $\omega_c \sim 1/\lambda_0$ ) cada vez más pequeños. Cabe recordar que la respuesta reológica de los polímeros puros en la región terminal (a bajas frecuencias) responde a los procesos más lentos de relajación debidos a los movimientos reptantes de las moléculas completas (Graessley, 2008). La Tabla 6.4 también incluye los  $\lambda_0$  calculados con la Ec. (5.2) del Capítulo 5.

**Tabla 6.4** Propiedades a velocidad de deformación de corte nula y pesos moleculares estimados a partir de la relación  $\eta_0 \sim M_w^{3.4}$

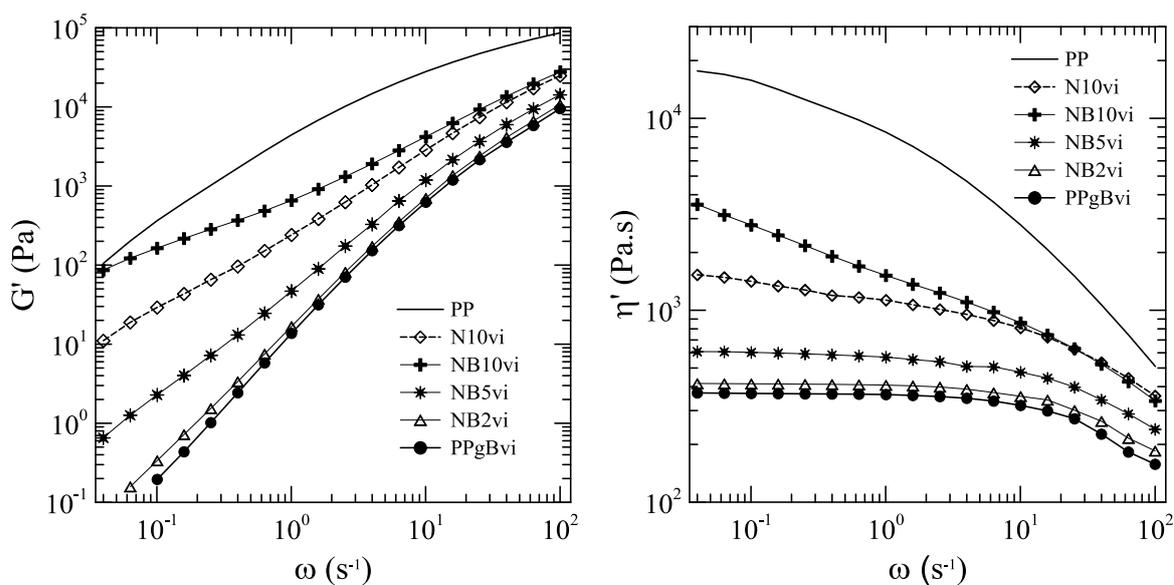
	$\eta_0$ (Pa.s)	$\lambda_0$ (s)	$M_w$ (kg/mol)
<b>PP</b>	25500	4.30	330
<b>PPp</b>	1430	0.24	141
<b>PPgBv</b>	720	0.13	116
<b>PPgBvi</b>	360	0.06	94

Por su parte,  $G'$  de los PP funcionalizados y de PPp resulta proporcional a  $\omega^2$  a bajas frecuencias. Este comportamiento, junto con el de la viscosidad, es típico de polímeros simples de baja polidispersión y bajo peso molecular. En particular,  $\eta_0$  permite estimar el cambio en peso molecular de los polímeros a partir de la relación  $\eta_0 \sim M_w^{3.4}$ , como se hiciera en el Capítulo 5. La Tabla 6.4 lista los valores de  $M_w$  calculados a partir del dato de  $M_w = 330$  kg/mol del PP.

Los módulos dinámicos de los NC preparados utilizando los Procedimientos v y vi se presentan en las Figuras 6.14 y 6.15, respectivamente. Cada figura incluye, además, los datos del PP y del PP funcionalizado correspondiente a cada procesamiento. Debe recordarse que todos los materiales aquí analizados fueron preparados usando la misma cantidad de peróxido (0.075%p/p) y de agente funcionalizante (1%p/p). Como se puede observar, los compuestos exhiben módulos que se ubican entre los del PP y el PP funcionalizado correspondiente. El hecho que ningún material presente propiedades por encima de las del PP (cosa que es de esperar al agregar una carga a un polímero) indica que el PP ha sido modificado en ambos procedimientos de mezclado, disminuyendo su peso molecular. De hecho, el agregado de la carga mínima de arcilla, 2%p/p, produce materiales que se comportan prácticamente como el PP funcionalizado, y a medida que aumenta el contenido de arcilla, los módulos dinámicos se incrementan gradualmente, siendo  $G'$  el más afectado, sobre todo a baja frecuencia. Cabe comentar que, en el caso eventual que el BA y el DBPH reaccionaran con el PP independientemente de la presencia de la arcilla, las matrices de los compuestos estarían constituidas por polímeros equivalentes a PPgBv y PPgBvi, según corresponda, y el comportamiento reológico de las respectivas matrices de los compuestos sería equivalente al de estos dos polímeros. En este sentido, la ubicación relativa de las curvas de los módulos dinámicos a altas frecuencias, donde la respuesta reológica es dominada por la matrices poliméricas y no por la presencia de la carga,



**Figura 6.14** Módulo elástico (izquierda) y viscosidad dinámica (derecha) de los NC preparados con diferentes concentraciones de arcilla usando el Procedimiento v en función de la frecuencia a 180°C



**Figura 6.15** Módulo elástico (izquierda) y viscosidad dinámica (derecha) de los NC preparados con diferentes concentraciones de arcilla usando el Procedimiento vi en función de la frecuencia a 180°C

sugieren que las matrices generadas en cada procedimiento son similares a los respectivos polímeros funcionalizados. Es más, el hecho que las propiedades de los compuestos no resultan inferiores a las de los correspondientes polímeros funcionalizados señala que el proceso de oxidación detectado por FTIR en los compuestos no produce una disminución notable de peso molecular del polímero, o que, de existir, sería pequeña y estaría compensada por el aumento en los parámetros reológicos producidos por la presencia de la arcilla.

Por otro lado, a bajas frecuencias, se observa una marcada disminución en la pendiente de  $G'$  a medida que aumenta la concentración de arcilla. Esto va acompañado de la desaparición gradual de la meseta Newtoniana en la viscosidad dinámica por la acción de una tensión de fluencia que se hace más notable con la mayor concentración de arcilla. Este es el típico comportamiento reológico de NCs en los que se ha logrado exfoliación de las partículas en piezas de gran relación de aspecto que llegan a interactuar entre sí. Se puede observar, además, que el cambio relativo de las propiedades con el agregado de arcilla es más notable en los materiales preparados por el Procedimiento vi.

Las Figuras 6.14 y 6.15 también incluyen las propiedades viscoelásticas lineales de N10v y N10vi, respectivamente, los compuestos preparados con 10%p/p de arcilla y sin BA. Similarmente a lo que se comentara respecto de los compuestos funcionalizados, en el caso eventual que el peróxido reaccionara con el PP independientemente de la presencia de la arcilla, las matrices de N10v y N10vi estarían constituidas por PPp, y los comportamientos reológicos de estos polímeros serían equivalentes. Observando nuevamente los datos a altas frecuencias, donde la respuesta reológica es dominada por las matrices poliméricas y no por la presencia de la carga, se ve que los módulos de N10v y N10vi coinciden con los del PPp (ver Figura 6.13). Curiosamente, también coinciden con los compuestos preparados con 10%p/p por funcionalización in-situ, pero esto es seguramente una coincidencia ya que no hay un motivo especial para que sea así. A bajas frecuencias, sin embargo, N10v y N10vi tienen propiedades más bajas que NB10v y NB10vi, respectivamente, indicando que el grado de delaminación de la arcilla es más bajo.

La Figura 6.16 vuelve a presentar los módulos dinámicos, pero ahora en la forma del "Diagrama de Han" (Han, 2007), en la que el módulo elástico se grafica en función del módulo viscoso, como se comentara en el Capítulo 5. Como se puede observar, las rectas que determinan los módulos del PPp y de los polímeros funcionalizados son prácticamente coincidentes, mientras que la del PP se ubica levemente por encima con una pendiente algo menor. Esto está de acuerdo con que los tres primeros tienen pesos moleculares más bajos y su comportamiento reológico, en el rango de frecuencias considerado, abarca la región terminal. La ubicación de los datos del PP, por otro lado, está de acuerdo con que éste tiene mayor peso molecular y, seguramente, una polidispersión algo mayor.

Por otro lado, los datos de los compuestos se desvían significativamente del comportamiento lineal, más cuanto mayor es la concentración de arcilla. Como ya se mencionara, esto está de acuerdo con que se trata de materiales cuyas morfologías de fase

sufren cambios graduales a medida que la concentración de tactoides aumenta (por aumento de interacciones entre partículas de arcilla). También se observa en estas figuras, que en el límite de módulos altos (altas frecuencias) el conjunto de datos de los compuestos tienden a coincidir con los de los polímeros funcionalizados y no con los del PP. Esto refuerza la observación ya hecha de que las matrices de los compuestos se asemejarían a los polímeros funcionalizados, al menos en su peso molecular. En cuanto a los módulos de los compuestos sin funcionalizar, éstos tienen la misma ubicación relativa ya vista en las figuras anteriores, y presentan módulos asintóticos (a altos valores) a las rectas formadas por los datos de los polímeros de bajo peso molecular (PPp y PP funcionalizados).

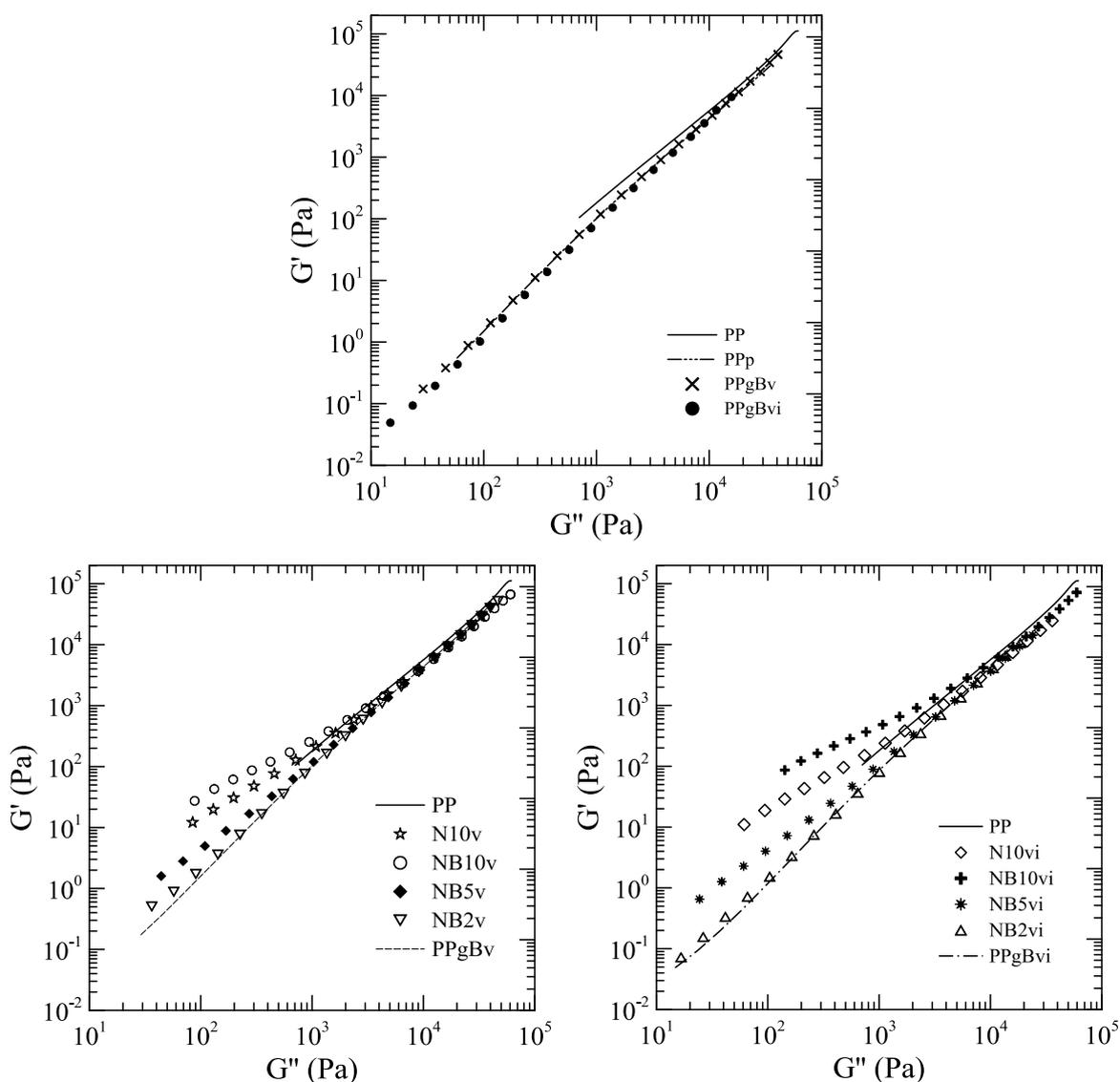
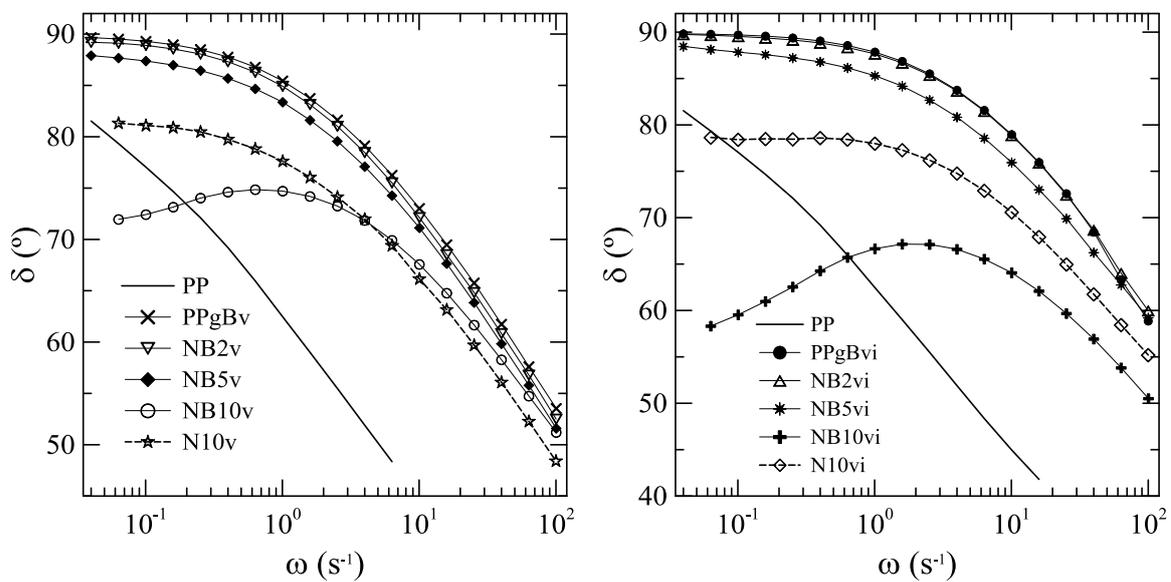


Figura 6.16 Representación de Han de los datos de las Figura 6.14 y 6.15

De manera similar, la Figura 6.17 muestra el ángulo de desfase,  $\delta = \tan^{-1}(G''/G')$ , en función de la frecuencia, calculado para ambos conjuntos de materiales de las Figuras 6.14 y 6.15. El ángulo de desfase del PP, los polímeros funcionalizados, y los compuestos con 2%p/p de arcilla, decrece monótonamente desde 90° a medida que la frecuencia aumenta. En el caso del PP, como ya se comentara respecto de las curvas de  $G'$  y  $\eta'$ , su alto peso molecular hace que no se llegue a la meseta Newtoniana (donde  $G' \sim \omega$ ,  $G'' \sim \omega^2$  y  $\delta \rightarrow 90^\circ$ ) en el rango de frecuencias de trabajo (ésta se encuentra a frecuencias más bajas). A medida que la concentración de arcilla aumenta,  $\delta$  disminuye, sobre todo a frecuencias bajas. Esto es resultado del aumento relativamente mayor que sufre el módulo elástico frente al que experimenta el módulo viscoso (visto en la viscosidad dinámica) debido a la contribución de las interacciones partícula-partícula. Se dice que un compuesto ha alcanzado un comportamiento casi-sólido cuando este parámetro alcanza valores cercanos a 45 grados ( $G' \sim G''$ ). En este caso, sólo NB10vi ha alcanzado esta condición o está cerca de ella, indicando la posible existencia de una red percolada de tactoides (Rohlmann *et al.*, 2006; 2008; Sinha Ray, 2013).

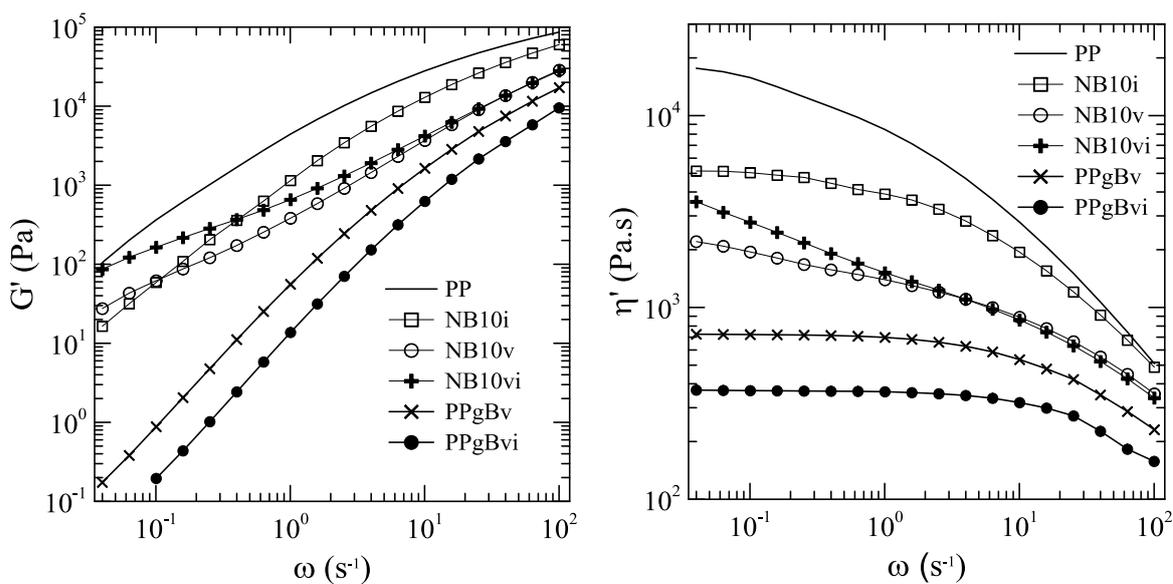


**Figura 6.17** Ángulo de desfase de los polímeros y compuestos de las Figuras 6.14 y 6.15 en función de la frecuencia

La Figura 6.18 presenta las propiedades reológicas de los compuestos con 10%p/p de arcilla preparados usando los tres procedimientos de mezclado y funcionalización in-situ. También se incluyen las propiedades del PP y de los PP funcionalizados, que sirven de referencia. Al considerar los datos obtenidos a altas frecuencias se observa que los

módulos de NB10v y NB10vi prácticamente se superponen, mientras que los del NB10i se ubican bastante por encima de ellos, aunque por debajo de los del PP. Esto sugiere que la matriz del NB10i es de menor peso molecular que el PP pero mayor que las de los otros dos compuestos. Es decir, esto señala que aunque el PP es modificado en todos los procedimientos, el de mezclado simultáneo (Procedimiento i) resulta mucho menos eficiente en exfoliar la arcilla. Esto concuerda con los resultados de IR que muestran que no existe prácticamente incorporación de BA en el polímero en este procedimiento y que existe degradación oxidativa aunque en menor grado que en NB10v y NB10vi.

Por otro lado, se ve que las curvas de  $G'$  y  $\eta'$  de NB10i no presentan punto de inflexión en su dependencia con la frecuencia. Es decir, NB10i presenta un comportamiento reológico similar al de un polímero simple o un microcompuesto con baja concentración de carga (poca interacción entre partículas). Esto también concuerda con los resultados de SEM.



**Figura 6.18** Módulo elástico (izquierda) y viscosidad dinámica (derecha) del PP, los PP funcionalizados y los NCs con preparados con 10%p/p de arcilla en función de la frecuencia

Además, la ubicación relativa de los módulos de NB10v y NB10vi, tal como se observa en la Figura 6.18, demuestra que el Procedimiento vi es el que genera el mayor grado de exfoliación de la o-MMT. Por ejemplo, si se comparan los valores de los módulos elásticos a  $0.04 \text{ s}^{-1}$ , resulta:

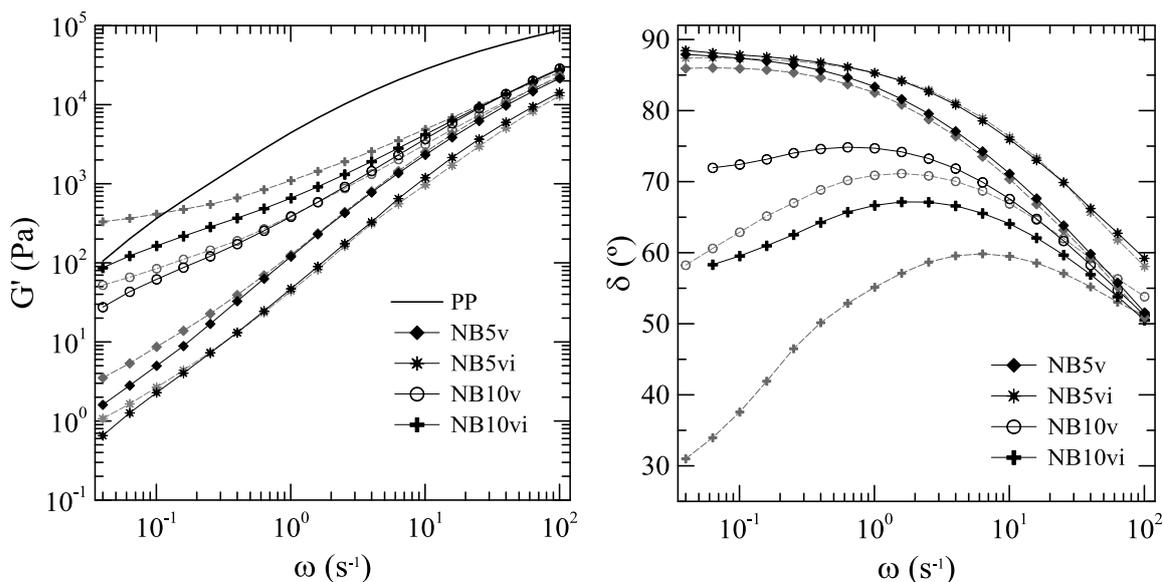
$$G'_{\text{NB10v}} \sim 160 G'_{\text{PPgBv}} \quad \text{y} \quad G'_{\text{NB10vi}} \sim 1700 G'_{\text{PPgBvi}}$$

Una comparación similar hecha a altas frecuencias, por ejemplo a  $100 \text{ s}^{-1}$  produce factores

de aproximadamente 1.7 y 2.8, respectivamente. Esto claramente ilustra el alto grado de interacciones de las partículas sólidas en NB10vi. Las mismas conclusiones se pueden obtener al analizar el cociente de  $G'/G''$  que, como ya se comentara, se aproxima a 1 cuando las partículas llegan a construir una estructura percolada. De hecho este comportamiento se usa indirectamente para medir el límite de percolación de los tactoides de arcilla en una matriz polimérica (Rohlmann *et al.*, 2006; 2008; Sinha Ray, 2013). Por ejemplo,  $G'/G'' (=G'/\eta'\omega)$  calculado a  $0.04s^{-1}$  para NB10i, NB10v y NB10vi, tiene un valor de  $\sim 0.07$ , 0.3 y 0.6, respectivamente.

Passaglia y colaboradores (2008) en su análisis del copolímero de propileno con bajo contenido de etileno, también encontraron que la aplicación de procedimientos de mezclado equivalentes a los Procedimientos v y vi utilizados en esta tesis, producen una reducción del peso molecular del polímero (lo que se deduce por la caída en el torque final durante el mezclado). Los autores también encontraron que el mezclado secuencial (equivalente al Procedimiento vi), produce una mayor reducción en el peso molecular y una mejor dispersión de las partículas de arcilla.

Adicionalmente, cómo se mencionó en la Sección 4.3.4, los materiales fueron sometidos a ensayos de añejamiento para analizar la estabilidad de la estructura de fases. En el caso del PP, los polímeros funcionalizados y los compuestos con 2%p/p de arcilla, no se observaron cambios sustanciales en las propiedades reológicas luego del añejamiento. La Figura 6.19 muestra el módulo elástico y el ángulo de desfasaje en función de la frecuencia de los materiales con mayor concentración de arcilla. Como se puede observar, el proceso de añejamiento, que consiste en mantener las muestras en estado fundido durante 1 hora a  $200^{\circ}C$ , produce cambios en la estructura de los compuestos que se traduce en un aumento de los módulos. Este aumento es mayor en el módulo elástico, a bajas frecuencias, y cuanto mayor es la concentración de arcilla. En particular, para el caso de NB10vi, que antes del añejamiento ya presenta indicios de un importante grado de interacciones partícula-partícula, luego del tratamiento llega a mostrar la existencia de una meseta gomosa en el módulo elástico y ángulos de desfasaje bien por debajo de  $45^{\circ}$ . En el caso de NB10v también hay un aumento en el grado de interacciones entre tactoides aunque no llega al mismo nivel que NB10vi. Esto indica que la organización de partículas y tactoides sufre cambios durante el añejamiento que lleva a un aumento de las interacciones entre tactoides, que en el caso de NB10v, y sobre todo NV10vi, llegan a presentar estructuras percoladas.



**Figura 6.19** Módulo elástico (izquierda) y ángulo de desfase (derecha) de compuestos con 5 y 10%*p/p* de arcilla, medidos a 180°C antes (líneas oscuras y continuas) y después (líneas claras y discontinuas) del proceso de añejamiento en el reómetro durante 1h a 200°C

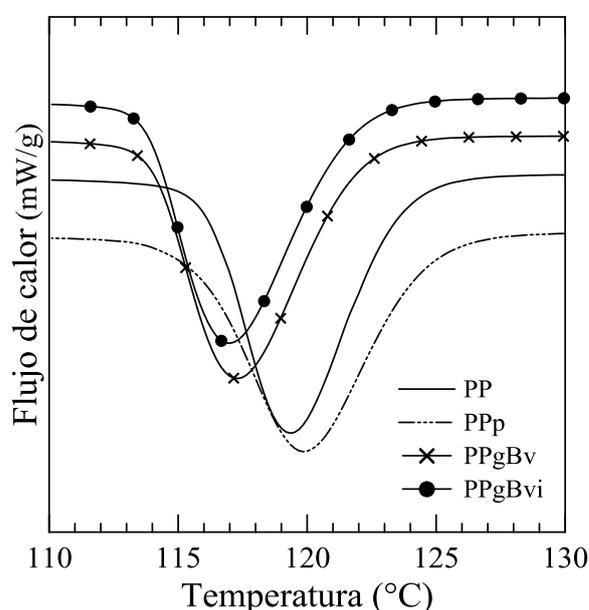
Esto ya ha sido visto por otros autores (Galgali *et al.*, 2001; Solomon *et al.*, 2001), y en particular, en trabajos previos del grupo basados en compuestos de PP obtenidos por mezclado en fundido usando concentraciones de arcilla similares (Rohlmann *et al.*, 2006, 2008). Este comportamiento se debe a una reorganización de la carga por movimiento Browniano durante el añejamiento en estado fundido. La movilidad de moléculas y partículas confiere al sistema una organización más en equilibrio de la que resulta de la solidificación del compuesto recién salido de la mezcladora. La gran anisotropía de los tactoides, que previene su libre rotación, causa entonces un aumento de las interacciones entre partículas.

## 6.5 CARACTERIZACIÓN TÉRMICA

### 6.5.1 Calorimetría Diferencial de Barrido

La cristalización no isotérmica de todos los materiales fue analizada por DSC de acuerdo a la descripción hecha en la Sección 4.3.5. En primer lugar se analizarán los datos que se obtuvieron sobre muestras que fueron fundidas hasta 200°C para borrar la historia térmica, para luego proceder a la cristalización a 10°C/min y volver a fundir también a 10°C/min. En primer lugar, la Figura 6.20 muestra las exotermas de cristalización de los cuatro polímeros. Estas curvas, al igual que en las figuras siguientes, han sido desplazadas

en la ordenada para su mejor visualización. Los valores de la temperatura de cristalización,  $T_c$ , y de la entalpía de cristalización,  $\Delta H_c$ , obtenidas a partir de los termogramas se listan en la Tabla 6.5. Estos valores corresponden a un promedio de al menos tres mediciones realizadas en diferentes muestras. Se puede observar que el rango de cristalización de los polímeros funcionalizados está levemente desplazado hacia temperaturas menores ( $\sim 2^\circ\text{C}$ ) respecto del PP y el PPp. Por otro lado, los cuatro polímeros presentan prácticamente el mismo valor de  $\Delta H_c$ . Como se comentara en el Capítulo 5, en la literatura se suelen reportar valores de  $110\text{-}115^\circ\text{C}$  para la  $T_c$  del PP isotáctico a la velocidad de enfriamiento considerada, por lo que el valor de  $119^\circ\text{C}$  medido en este trabajo indicaría la presencia de algún aditivo o impureza en el PP con efecto nucleante. En cuanto a la  $T_c$  del polímero funcionalizado, no hay trabajos en la literatura sobre PPgBA que permitan una comparación, pero frecuentemente los PP funcionalizados suelen presentar valores mayores de  $T_c$  que los PP. Por ejemplo, la  $T_c$  de PPgA suele estar en  $112\text{-}120^\circ\text{C}$ , dependiendo del grado de injerto y peso molecular (Seo *et al.*, 2000; Berzin *et al.*, 2013; Guapacha *et al.*, 2014). En cuanto a  $\Delta H_c$ , en la bibliografía se encuentran valores similares a los que aquí se reportan (Berzin *et al.*, 2013; Guapacha *et al.*, 2014).



**Figura 6.20** Termogramas de cristalización del PP, el PPp y los dos polímeros funcionalizados

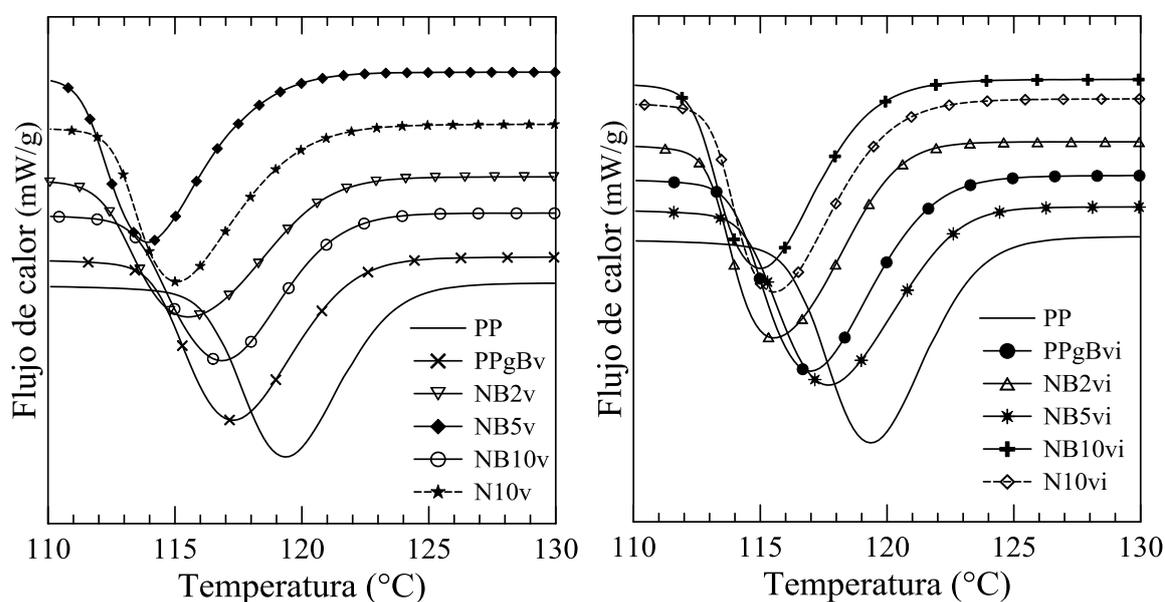
**Tabla 6.5** Temperaturas y entalpías de cristalización de PP, PPp y los dos polímeros funcionalizados

	$T_c$ ( $^\circ\text{C}$ )	$\Delta H_c$ (J/g)
<b>PP</b>	119	100
<b>PPp</b>	120	102
<b>PPgBv</b>	117	99
<b>PPgBvi</b>	117	100

La Figura 6.21 muestra los termogramas de cristalización de los NCs preparados con distintas concentraciones de arcilla mediante los Procedimientos v y vi. Los valores de  $T_c$  y  $\Delta H_c$  de estos materiales se listan en la Tabla 6.6 junto con los parámetros de NB10i. Se

observa que la cristalización de todos los materiales ocurre aproximadamente en el mismo rango de temperatura, que llega a ser unos 5°C por debajo que en el polímero original. Por su parte, la entalpía de cristalización disminuye progresivamente con la adición de la arcilla, llegando a ser entre 14 y 18 J/g menor para los materiales con 10%p/p de arcilla.

Estos resultados sugieren que, dentro del rango de composición considerado en esta tesis, la arcilla no produce un efecto nucleante. Por el contrario, retrasa levemente la cristalización del polímero reduciendo el nivel de cristalinidad (asumiendo estructuras cristalinas equivalentes en todas las matrices). Este es un resultado similar al encontrado en el sistema del AM.



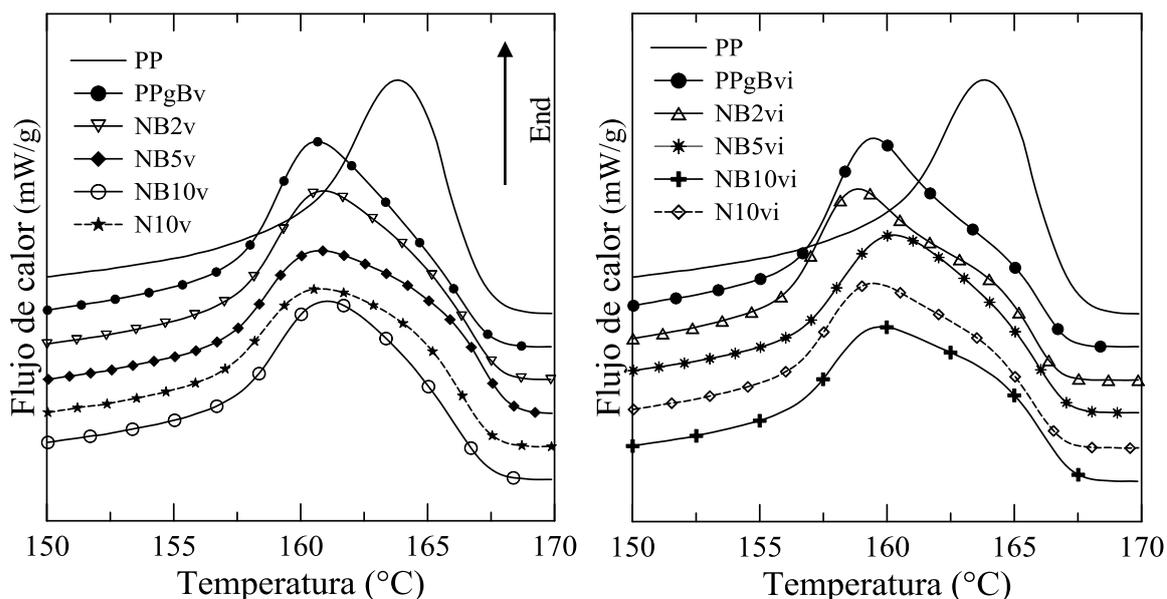
**Figura 6.21** Termogramas de cristalización de los NC preparados usando el Procedimiento v (izquierda) el Procedimiento vi (derecha)

**Tabla 6.6** Temperaturas y entalpías de cristalización de PP, NC preparados usando los Procedimiento v y vi

	$T_c$ (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)
<b>PP</b>	119	100
<b>NB10i</b>	118	86
<b>NB2v</b>	116	95
<b>NB5v</b>	114	89
<b>NB10v</b>	117	84
<b>N10v</b>	115	84
<b>NB2vi</b>	115	95
<b>NB5vi</b>	118	92
<b>NB10vi</b>	115	82
<b>N10vi</b>	115	82

Los trabajos de la literatura que analizan la cristalización no isotérmica de sistemas de PP/PPgA/o-MMT, coinciden en que la  $T_c$  de los NCs es similar o ligeramente inferior que la de mezclas PP/PPg equivalentes a las matrices (Perrin-Sarazin *et al.*, 2005b; Modesti *et al.*, 2006; Pérez y Alvarez, 2009; Zhu *et al.*, 2011) o incluso es levemente menor (Perrin-Sarazin *et al.*, 2005b; Lai *et al.*, 2009) o hasta tiene un aumento algo más marcado (Li *et al.*, 2006). Trabajos basados en otros sistemas, sin embargo, señalan un aumento de la temperatura de cristalización en los NCs respecto de la  $T_c$  del PP, para una dada velocidad de enfriamiento, adjudicándolo al efecto nucleante de las láminas y tactoides de silicato, y a los grupos funcionales del compatibilizante en algunos casos (Liu y Wu, 2001; Ding *et al.*, 2005; Baniyadi *et al.*, 2010; Dal Castel *et al.*, 2010). En estas comparaciones, se debe tener en cuenta que son muchas las variables que afectan el proceso de cristalización de estos compuestos, entre ellas, peso molecular del polímero, tipo de compatibilizante y grado de funcionalización, y el tipo de arcilla organofílica. En el caso del sistema con BA, la disminución del peso molecular podría ser una variable que está influyendo en el desplazamiento del proceso de cristalización hacia menores temperaturas.

La Figura 6.22 muestra las endotermas de fusión del PP, los polímeros funcionalizados y los compuestos obtenidos con los Procedimientos v y vi. Los valores de la temperatura de fusión,  $T_m$ , y de la entalpía de fusión,  $\Delta H_m$ , correspondientes a cada material y promediados de diferentes ensayos, se listan en la Tabla 6.7. Como se puede observar, la fusión de todos los materiales ocurre aproximadamente en el mismo rango de temperatura, que es el rango típico que se reporta en la literatura para la fusión de PP y PPgA (Berzin *et al.*, 2013; Guapacha *et al.*, 2014). En todos los casos, excepto en el PP, es evidente que la fusión resulta un proceso complejo que responde a la superposición de poblaciones de cristales que funden a temperaturas ligeramente diferentes. Estas poblaciones son características de la fase  $\alpha$ . El primer pico de fusión, a más baja temperatura, es asociable a los cristales creados durante el enfriamiento, mientras que el segundo está relacionado a cristales creados durante la re-cristalización y reorganización de cristales metaestables (Berzin *et al.*, 2013). Por otra parte, la entalpía de fusión presenta un comportamiento equivalente al de la entalpía de cristalización, donde  $\Delta H_m$  prácticamente no cambia al funcionalizar el PP y disminuye gradualmente con la adición de arcilla siendo NB10vi el material con menor entalpía de fusión.



**Figura 6.22** Exotermas de fusión obtenidas a 10°C/min de los materiales cristalizados a la misma velocidad

**Tabla 6.7** Temperaturas y entalpías de fusión

	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)
<b>PP</b>	163	94
<b>PPp</b>	162	92
<b>PPg10i</b>	163	76
<b>PPgBv</b>	161	91
<b>NB2v</b>	161	90
<b>NB5v</b>	161	80
<b>NB10v</b>	161	76
<b>N10v</b>	160	74
<b>PPgBvi</b>	160	90
<b>NB2vi</b>	159	85
<b>NB5vi</b>	160	81
<b>NB10vi</b>	160	72
<b>N10vi</b>	160	73

Los compuestos obtenidos con el Procedimiento vi, así como aquellos preparados con 10%p/p de arcilla y el PP fueron ensayados a distintas velocidades de enfriamiento ( $\phi$ ): 2.5, 5, 10 y 20 °C/min. Las correspondientes endotermas se muestran en la Figura 6.23 y los parámetros calculados a partir de estas curvas en la Tabla 6.8. En cada velocidad de enfriamiento, el comportamiento térmico es equivalente al ya observado y comentado para 10°C/min. Para cada material la temperatura de cristalización disminuye al aumentar la velocidad de enfriamiento ( $\sim 10^\circ\text{C}$  de 2.5 a 20°C/min) y  $\Delta H_c$  también disminuye, pero muy

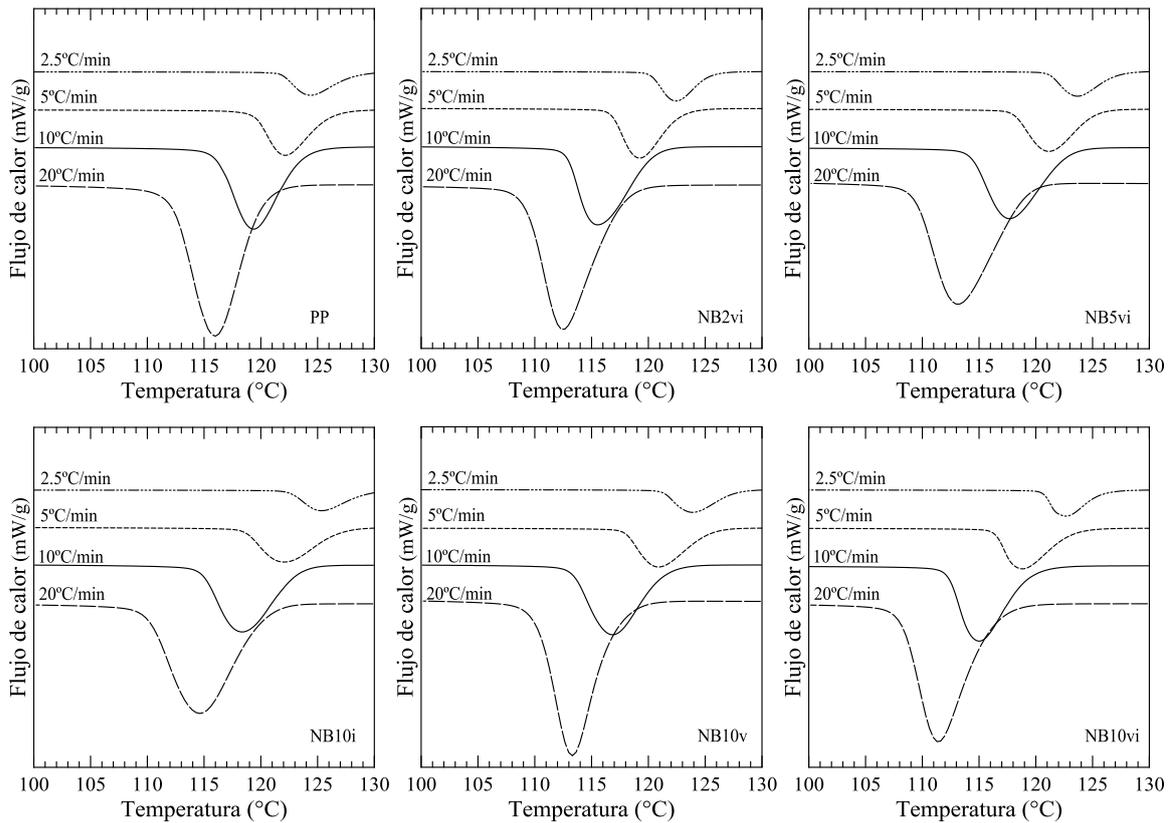


Figura 6.23 Termogramas de cristalización obtenidos a diferentes velocidades de enfriamiento

levemente (~5 J/g de 2.5 a 20°C/min). Este fenómeno es típicamente observado en cristalización de polímeros y se debe a que, cuanto mayor es la velocidad de enfriamiento, la formación de los núcleos cristalinos ocurre cada vez a menor temperatura acompañada de un aumento en la velocidad de cristalización.

La influencia de la presencia de las nanopartículas en el proceso de cristalización se puede analizar a través de la “energía de activación de cristalización”,  $\Delta E_{\alpha}$ . En la literatura aparecen varios métodos propuestos para estimar esta variable térmica. Por ejemplo, el método de Kissinger (Xu *et al.*, 2002; Yuan *et al.*, 2006; Pérez y Alvarez, 2012) es uno muy usado, aunque se ha verificado que los resultados no son adecuados cuando se aplica en procesos de cristalización no isotérmicos (Vyazovkin y Sbirrazzuoli, 2003). En este sentido, un método más confiable es el isoconversional sugerido por Vyazovkin y Sbirrazzuoli (2003, 2006) que fue aplicado con éxito en la determinación de  $\Delta E_{\alpha}$  de NC por Lonkar y colaboradores (2009). De acuerdo a esta técnica se tiene

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\alpha} = cte - \frac{\Delta E_{\alpha}}{RT_{\alpha}} \tag{6.2}$$

**Tabla 6.8** Temperatura y entalpía de cristalización de varios materiales obtenidas a diferentes velocidades de enfriamiento

Muestra	$\varphi$ (°C/min)	$T_c$ (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)
<b>PP</b>	2.5	124	103
	5	122	101
	10	119	102
	20	116	99
<b>NB2vi</b>	2.5	122	98
	5	119	99
	10	115	95
	20	113	93
<b>NB5vi</b>	2.5	124	92
	5	121	90
	10	118	92
	20	113	88
<b>NB10vi</b>	2.5	122	83
	5	119	84
	10	115	82
	20	111	79
<b>NB10v</b>	2.5	124	85
	5	121	83
	10	117	83
	20	113	79
<b>NB10i</b>	2.5	125	85
	5	122	84
	10	118	85
	20	115	82

donde  $(d\alpha/dt)_\alpha$  y  $T_\alpha$  son la velocidad de cambio de la cristalinidad relativa y la temperatura a la que se alcanza una dada cristalinidad relativa,  $\alpha$ , respectivamente. La energía de activación de cristalización se puede obtener de la pendiente de los datos de  $(d\alpha/dt)_\alpha$  en función de  $1/T_\alpha$ .  $\Delta E_\alpha$  se puede considerar que está compuesta por la contribución de la energía de activación de formación del núcleo cristalino (nucleación) y la del transporte de segmentos moleculares al cristal. La primera toma valores absolutos menores a medida que la temperatura disminuye, mientras que la segunda aumenta. Esto puede dar origen a un cambio de signo de la  $\Delta E_\alpha$  de un material al variar la temperatura, cuando pasa a dominar el mecanismo de transporte sobre el de nucleación.

La Figura 6.24 muestra, como ejemplo, los datos de  $(d\alpha/dt)_\alpha$  en función de  $1/T_\alpha$  del PP y dos NCs, todas ellas a una cristalinidad relativa de 0.4. Los datos han sido ajustados usando líneas rectas de cuyas pendientes se calculan las energías de activación de cristalización. La Figura 6.25 presenta los valores de  $\Delta E_\alpha$  calculados para todos los

materiales analizados en función de  $\alpha$ .

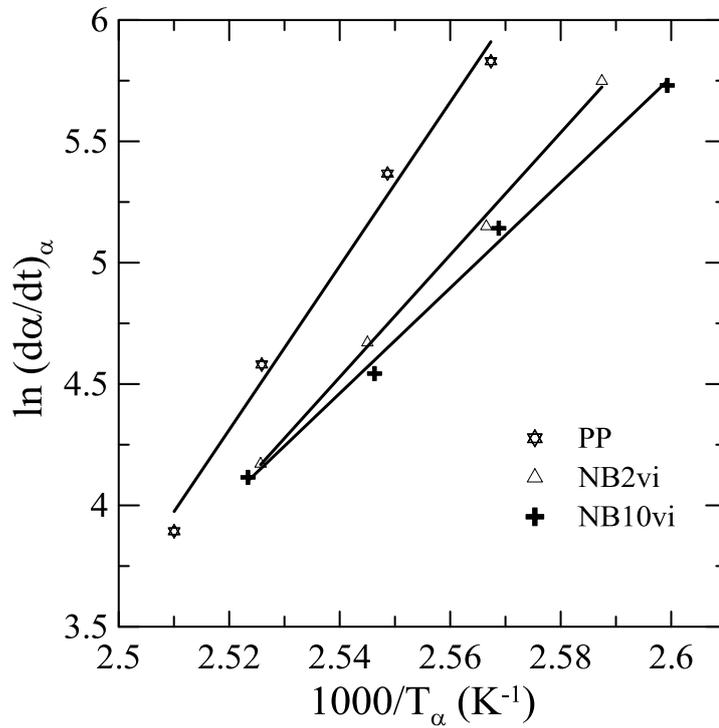


Figura 6.24 Representación de la velocidad de cristalización en función de la temperatura a la que se alcanza una cristalinidad relativa de 0.4

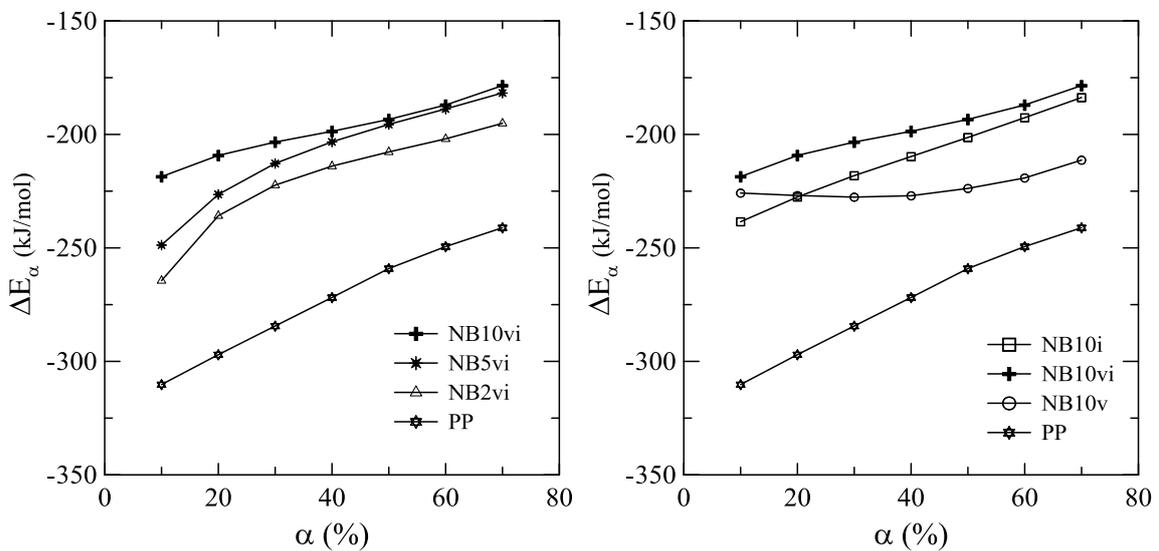


Figura 6.25 Energía de activación de cristalización en función de la cristalinidad relativa del PP, los compuestos preparados mediante el Procedimiento vi y aquellos con 10%p/p de arcilla preparados con los otros dos procedimientos

El valor negativo de la energía de activación surge del planteo de la Ec. (6.2) y refleja el incremento de la velocidad instantánea con el descenso de la temperatura. Para cada material se observa un aumento de  $\Delta E_{\alpha}$  con el incremento de  $\alpha$ , debido a que la movilidad

de las macromoléculas resulta más restringida a mayores niveles de cristalización (temperaturas menores). El PP es el que presenta los menores valores de  $\Delta E_\alpha$ , lo que significa que es el que cristaliza más fácilmente. El valor negativo de  $\Delta E_\alpha$  indica que la cristalización está dominada por el fenómeno de nucleación. Además, la variación hacia valores cada vez mayores a medida que aumenta la cristalinidad relativa (disminución de la temperatura) indica que el mecanismo de transporte va cobrando cada vez mayor importancia relativa. En la literatura se reportan valores de entre -180 y -217 kJ/mol a  $\alpha=0.2$  (Tian *et al.*, 2007; Ardanuy *et al.*, 2008; Lonkar *et al.*, 2009) para PP isotácticos de distintos pesos moleculares. El mayor valor absoluto, de aproximadamente 300 kJ/mol, medido a  $\alpha=0.2$  para el PP en este trabajo está de acuerdo con el comentario ya hecho al analizar la temperatura de cristalización, de que el PP podría contener algún aditivo o impureza que favorece la nucleación.

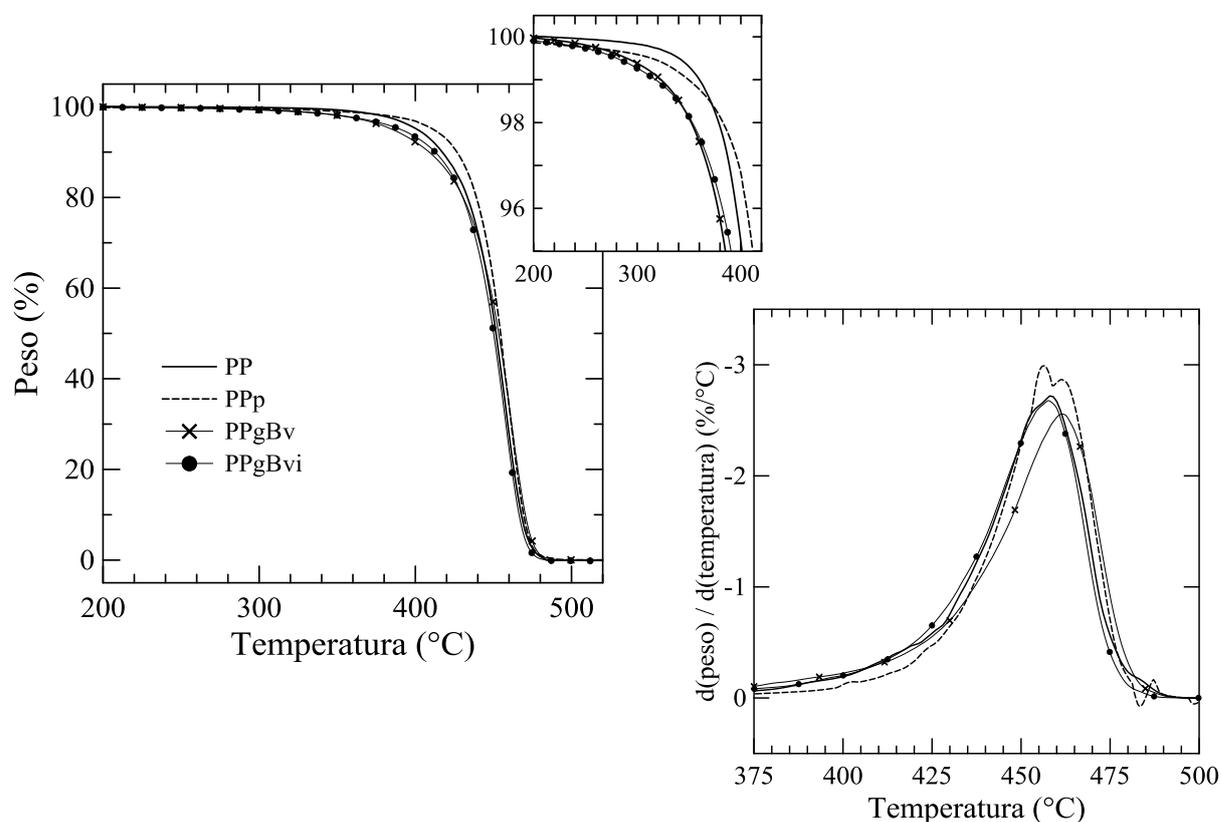
Para los materiales producidos con el Procedimiento vi se observa un aumento de  $\Delta E_\alpha$  con el contenido de arcilla y una leve disminución de la pendiente de  $\Delta E_\alpha$  con  $\alpha$ . Coincidiendo con lo observado en la temperatura de cristalización, la presencia de la arcilla no introduce un efecto nucleante (que causaría una disminución de la energía de activación). Es más, cuanto mayor es la concentración de arcilla, mayor es  $\Delta E_\alpha$ . Esto señala que la difusión de las macromoléculas pasa a tener mayor importancia relativa en el proceso de cristalización, siendo su transporte cada vez más impedido. Esto también influye en el cambio de pendiente de  $\Delta E_\alpha$  con  $\alpha$ . Por otra parte, los valores de  $\Delta E_\alpha$  de los NC con 10%p/p de arcilla muestran que la energía de activación de cristalización aumenta con el grado de exfoliación, lo que es equivalente a aumentar la concentración de arcilla en el Procedimiento vi.

No se ha encontrado en la bibliografía trabajos basados en NCs de PP/MMT que determinen la energía de activación de cristalización usando métodos isoconversionales, sólo algún trabajo que lo aplica en compuestos de PP y otras cargas (Lonkar *et al.*, 2009) y unas pocas referencias que utilizan el método de Kissinger para estimar una energía de activación, aunque con resultados discrepantes (Xu *et al.*, 2002; Li *et al.*, 2003; Pérez y Alvarez, 2009)

### 6.5.2 Termogravimetría

El comportamiento térmico de los materiales se completó analizando la descomposición térmica mediante TGA en atmósfera de nitrógeno. El estudio también incluye el análisis de

la estabilidad térmica de algunos materiales usando atmósfera de aire. La Figura 6.26 muestra las curvas de pérdida de peso del PP, el PPp y los polímeros funcionalizados obtenidas a 10°C/min. También se muestran las derivadas de estas curvas. Como se puede observar, los polímeros funcionalizados con BA comienzan a degradarse antes que el PP y el PPp, alcanzando el 1% de degradación a los 320°C, unos 40°C antes que los otros dos polímeros. Sin embargo, a partir de entonces la degradación procede en forma equivalente y los cuatro materiales presentan velocidades de degradación muy similares, con prácticamente la misma velocidad de degradación máxima, de ~2.7%/°C. En este sentido, los polímeros presentan un comportamiento equivalente a los funcionalizados con AM, alcanzando el 70% de pérdida de masa a ~460°C, cuando ocurre la velocidad máxima de degradación.



**Figura 6.26** Pérdida de peso (izquierda) y derivada de pérdida de peso (derecha) en  $N_2$  de PP, PPp y polímeros funcionalizados en función de la temperatura

Las Figuras 6.27 y 6.28 presentan la evolución de la pérdida de peso de los NC preparados con el Procedimiento v y vi, respectivamente, usando en todos los casos calentamientos de 10°C/min. Las figuras también incluyen las derivadas de pérdida de peso respecto de la temperatura, así como los datos de PP y o-MMT, ya analizados en el

Capítulo 5. Por una cuestión de escalas, las curvas de derivadas se presentan en dos gráficos, uno que abarca una primer etapa de degradación, de 200 a 400°C, y otro la etapa principal, de 400 a 500°C.

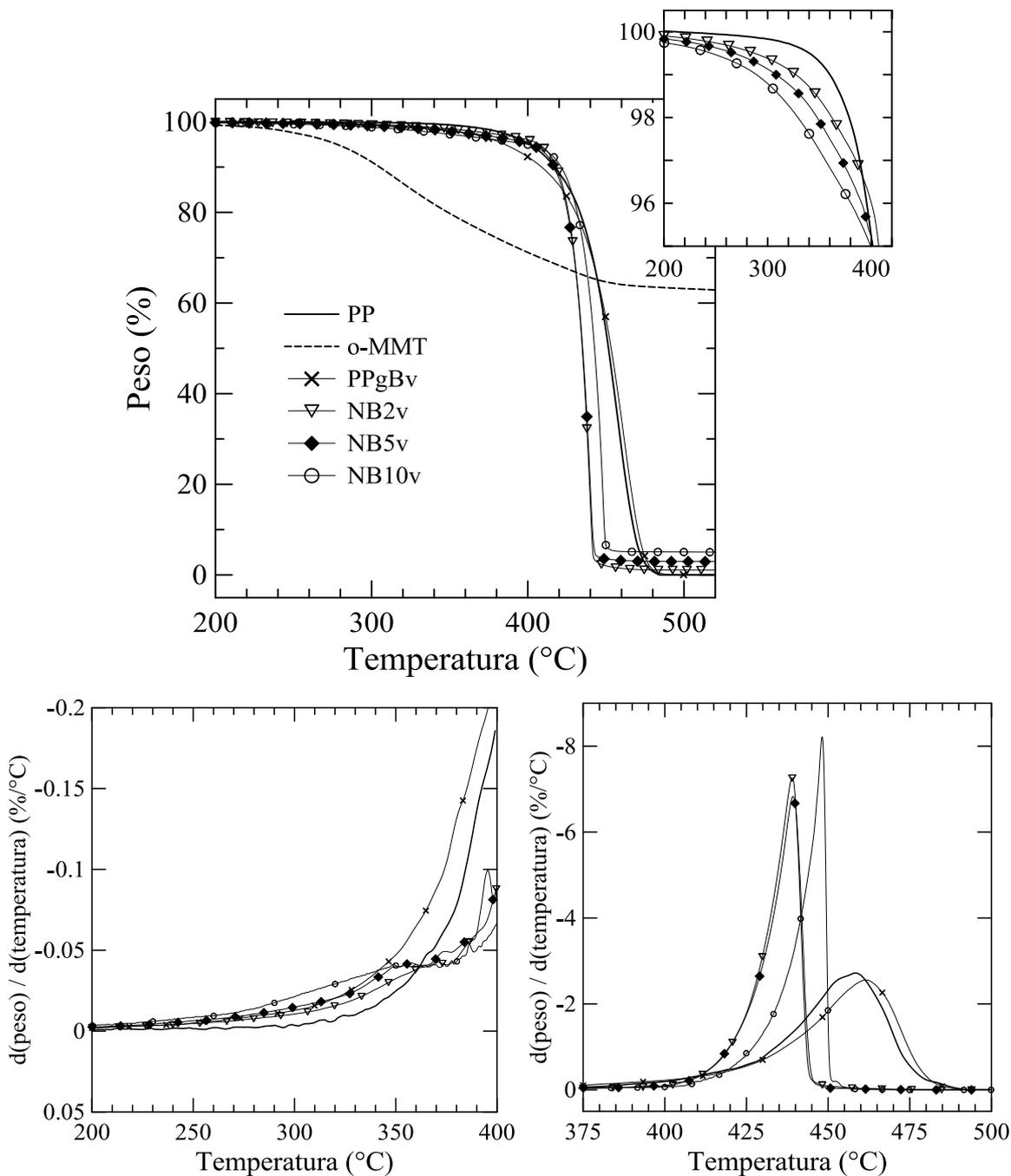
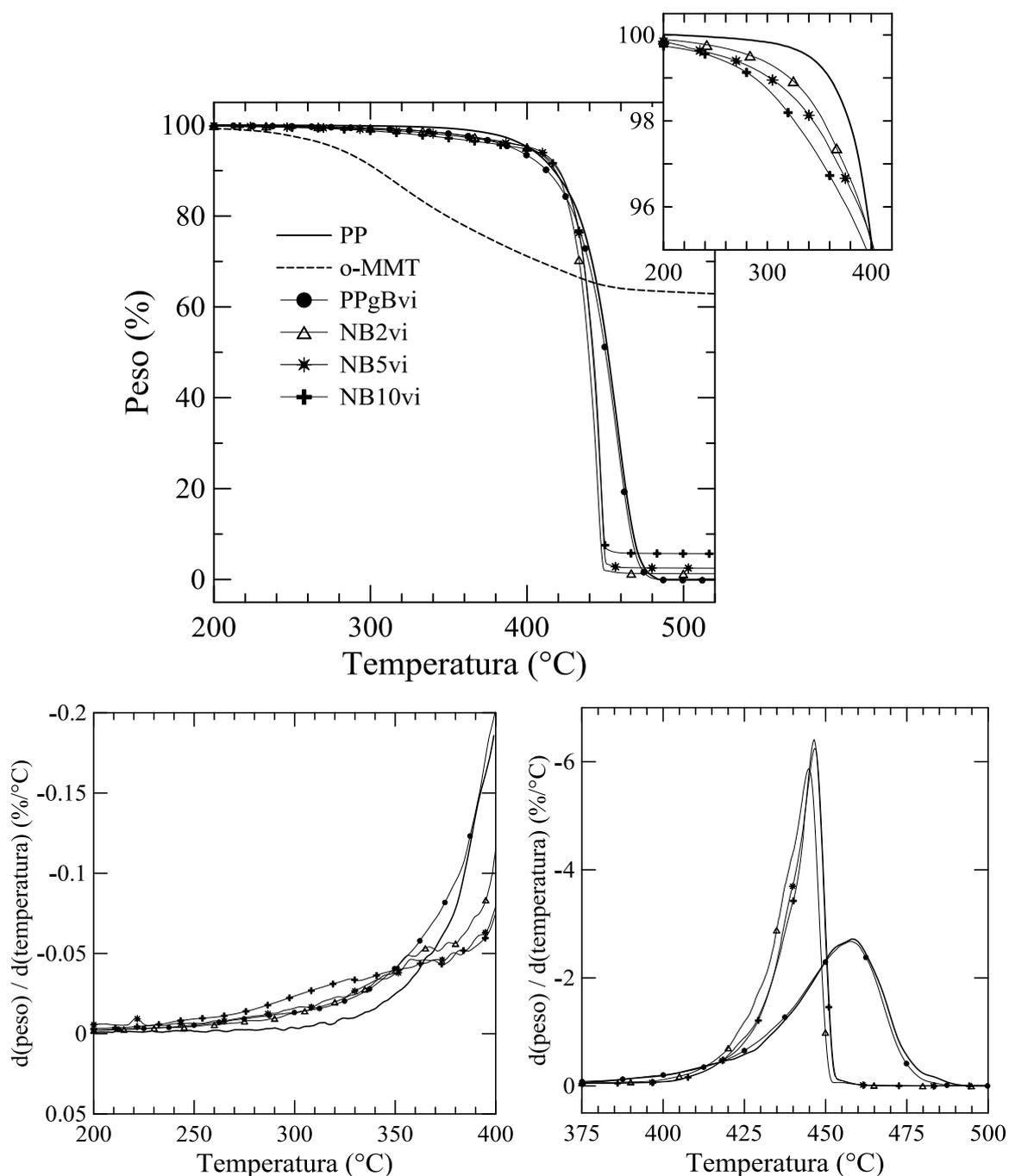


Figura 6.27 Pérdida de peso (arriba) y derivada de la pérdida de peso (abajo) en N<sub>2</sub> de los compuestos preparados usando el Procedimiento v



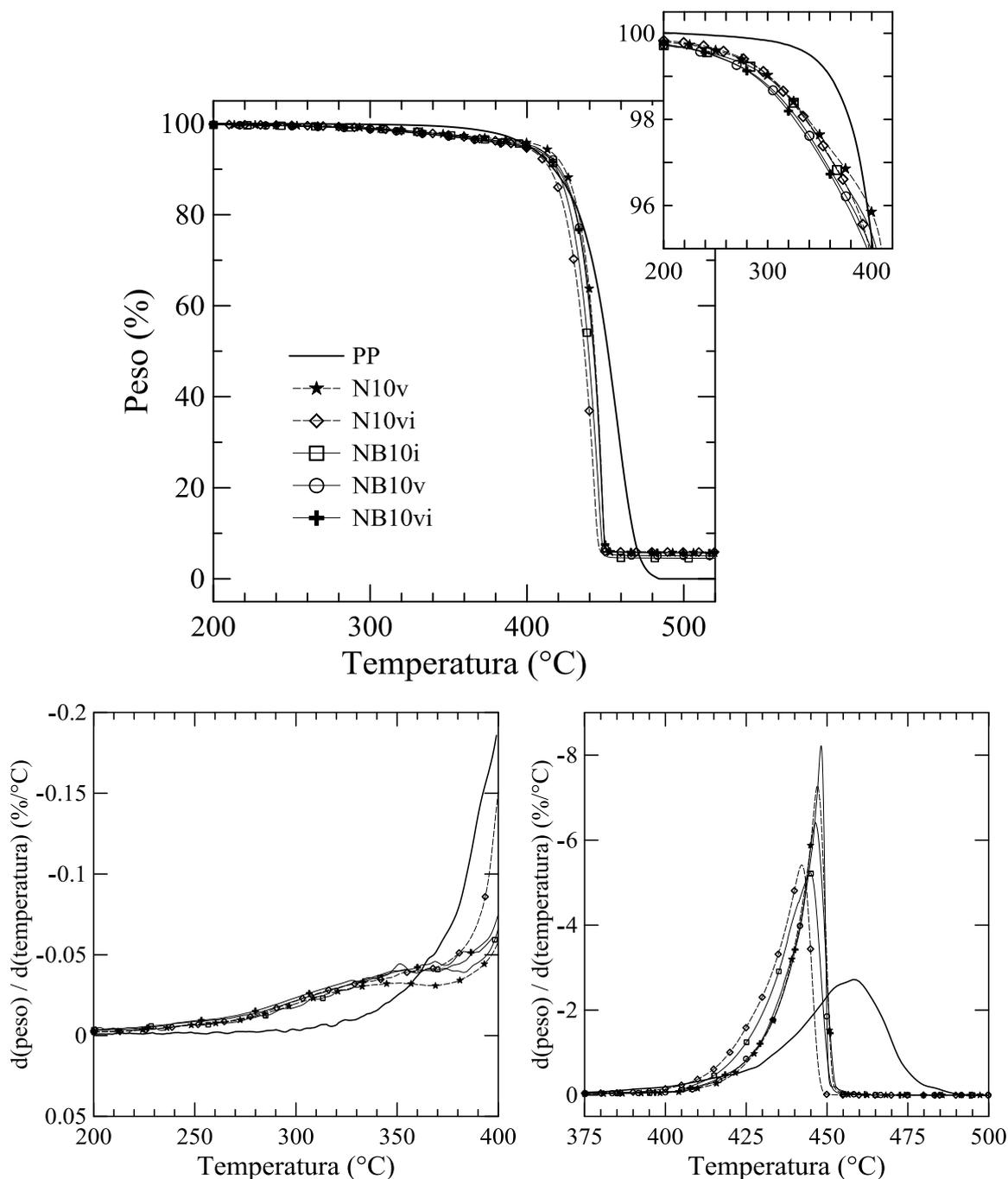
**Figura 6.28** Pérdida de peso (arriba) y derivada de la pérdida de peso (abajo) en  $N_2$  de los compuestos preparados usando el Procedimiento vi

Los NC comienzan su pérdida de masa a  $\sim 200^\circ\text{C}$ , experimentando una etapa inicial de degradación que termina cerca de  $380^\circ\text{C}$ , a la que sigue una degradación a mayor velocidad que termina cerca de los  $450^\circ\text{C}$ . Como se describiera en el Capítulo 5, la etapa inicial corresponde a la degradación del modificador de la arcilla. Por ello, a medida que aumenta la concentración de arcilla, la pérdida de peso inicial aumenta (esto se ve en el gráfico anexo de pérdida de peso y en el gráfico izquierdo de derivadas de pérdida de peso de las Figuras 6.27 y 6.28). De hecho, las pérdidas de masa registradas en esta etapa son similares

a la cantidad nominal de modificador orgánico de la arcilla en cada compuesto, esto es, 0.7, 1.7 y 3.2%p/p para los compuestos con 2, 5 y 10% de arcilla en base PP, respectivamente. Por otra parte, el peso residual de los compuestos aumenta a medida que aumenta la concentración de arcilla, siendo los valores medidos muy similares a los nominales (1.2, 3.0 y 5.8%p/p para los compuestos con 2, 5 y 10% de arcilla en base PP, respectivamente).

Si se compara la degradación de los compuestos con la de los polímeros, se observa que si bien el proceso de degradación de las matrices poliméricas se retrasa (inicia a  $\sim 400^{\circ}\text{C}$ ), luego procede a mayor velocidad finalizando unos  $30^{\circ}\text{C}$  antes que en el PP y los polímeros funcionalizados. Se observa, además, que la velocidad de degradación máxima de los compuestos es  $\sim 2.5$  veces la del PP, y que ocurre unos  $15\text{-}20^{\circ}\text{C}$  antes que en el PP. Por otra parte, la temperatura a la cual se alcanza la velocidad de degradación máxima en los compuestos se da cuando la mayor parte de la masa se ha perdido (80-90%). Es decir, al igual que en el sistema de AM (sobre todo cuando se logra modificar el PP, Procedimiento vi), se estaría produciendo una aceleración del proceso de degradación del polímero, sin afectar notablemente la temperatura de inicio del mismo.

La Figura 6.29 reúne las curvas de pérdida de peso de todos los compuestos preparados con 10%p/p de arcilla, así como sus derivadas. Como se puede observar, las etapas de degradación de todos ellos resultan equivalentes y ocurren en rangos de temperaturas muy similares, y en forma prácticamente independiente de que se haya usado BA o no. Es decir, el proceso de degradación estaría dominado por la presencia de la arcilla, y sería independiente del grado de exfoliación alcanzado. En particular, la etapa inicial de degradación es prácticamente igual en todos los compuestos. Ellos alcanzan el 1% de pérdida de masa en un intervalo de sólo  $5^{\circ}\text{C}$ , y las derivadas son muy similares. Este es un comportamiento esperado ya que todos los materiales tienen prácticamente la misma concentración de carga, y en esta etapa se degrada el modificador de la arcilla. En la etapa de degradación del material polimérico, N10vi estaría comenzando su degradación unos  $15^{\circ}\text{C}$  antes que el resto, seguido de NB10i. Sus velocidades máximas son también levemente menores y se dan unos  $5^{\circ}\text{C}$  antes. De todas maneras, las diferencias son pequeñas y son sólo cuantitativas.



**Figura 6.29** Pérdida de peso (arriba) y derivada de la pérdida de peso (abajo) en N<sub>2</sub> de los compuestos preparados usando 10%p/p de arcilla

Se concluye, entonces, que el comportamiento de degradación térmica en nitrógeno de los compuestos preparados con BA, determinado por el rango de temperatura en la que se produce la degradación y la velocidad a la que ocurre, resulta muy similar al de los compuestos de PP/o-MMT que se encuentran en la literatura (Zanetti *et al.*, 2001; Zhang *et al.*, 2004; Ding *et al.*, 2005; Gianelli *et al.*, 2005; Bertini *et al.*, 2006; Song *et al.*, 2008; Lai *et al.*, 2009; Martinez *et al.*, 2014). Como ya se comentara en el Capítulo 5, la coincidencia se da sobre todo con aquellos trabajos que usan PPs que tienen un comportamiento térmico

similar al que se observa en esta tesis (inicio de degradación a  $\sim 380^{\circ}\text{C}$  y finalización a  $\sim 480^{\circ}\text{C}$ ). Esto es, se observa que poco cambio en la temperatura de inicio de la pérdida de masa con aceleración del proceso degradativo (Zanetti *et al.*, 2001; Gianelli *et al.*, 2005; Bertini *et al.*, 2006; Song *et al.*, 2008). Sin embargo, aquellos trabajos basados en PPs que comienzan a degradarse a temperaturas relativamente bajas ( $\sim 300^{\circ}\text{C}$ ), informan que la arcilla retrasa el inicio de la degradación, dándole mayor estabilidad al polímero (Zhang *et al.*, 2004; Ding *et al.*, 2005; Lai *et al.*, 2009; Martinez *et al.*, 2014).

La Figura 6.30 presenta las curvas de degradación en aire de PP y los compuestos preparados con el Procedimiento vi. Como Los NCs inician su degradación a una temperatura muy cercana a la del PP, y a partir de allí, el proceso se extiende por un rango mayor, finalizando a temperaturas cada vez más altas cuanto mayor es la concentración de arcilla, como ya se ha reportado en la literatura y como se viera en el sistema basado en AM (Zanetti *et al.*, 2001; Gianelli *et al.*, 2005; Bertini *et al.*, 2006; Rosseaux *et al.*, 2010). Esto se observa más claramente al analizar las derivadas de las curvas de pérdida de peso. El compuesto con 2%p/p de arcilla comienza comportándose como el PP, luego su velocidad de degradación se hace más lenta, para terminar bruscamente al final del proceso. Los tres materiales parecen presentar dos procesos superpuestos de degradación (visibles en las curvas de derivada) que determinan dos regiones levemente diferentes. El límite entre estas zonas está alrededor de los  $370$ ,  $340$  y  $320^{\circ}\text{C}$  en NB2vi, NB5vi y NB10vi respectivamente. Se observa, además, que la velocidad de degradación máxima aumenta gradualmente desde  $320^{\circ}\text{C}$  en PP hasta la del NB10vi, que se da al final del proceso de degradación. De hecho, los tres compuestos presentan su velocidad de degradación máxima al final del proceso. Es interesante notar que a la temperatura a la cual el PP alcanza su velocidad de degradación máxima (que corresponde al 70% de pérdida de masa), los compuestos NB2vi, NB5vi y NB10vi han alcanzado aproximadamente 50, 35 y 20% de pérdida de masa, respectivamente.

Por otro lado, la Figura 6.31 muestra los resultados correspondientes a los compuestos funcionalizados preparados con los distintos Procedimientos. Como se observa, los tres materiales se comportan de manera muy similar, indicando que el grado de exfoliación no afecta el proceso de degradación oxidativa.

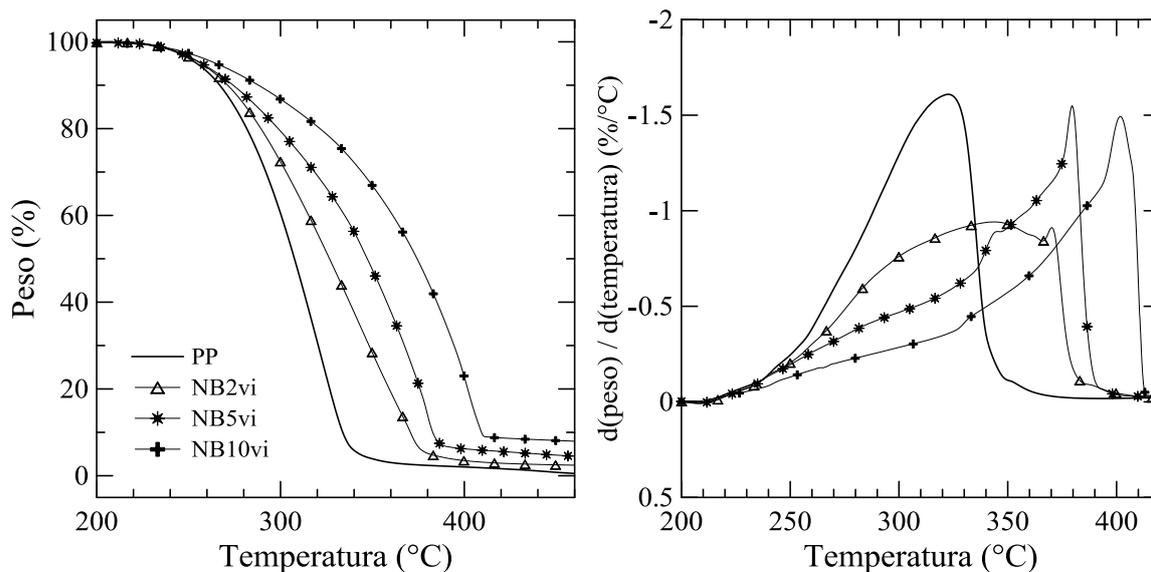


Figura 6.30 Pérdida de peso en aire de PP y compuestos preparados con el Procedimiento vi

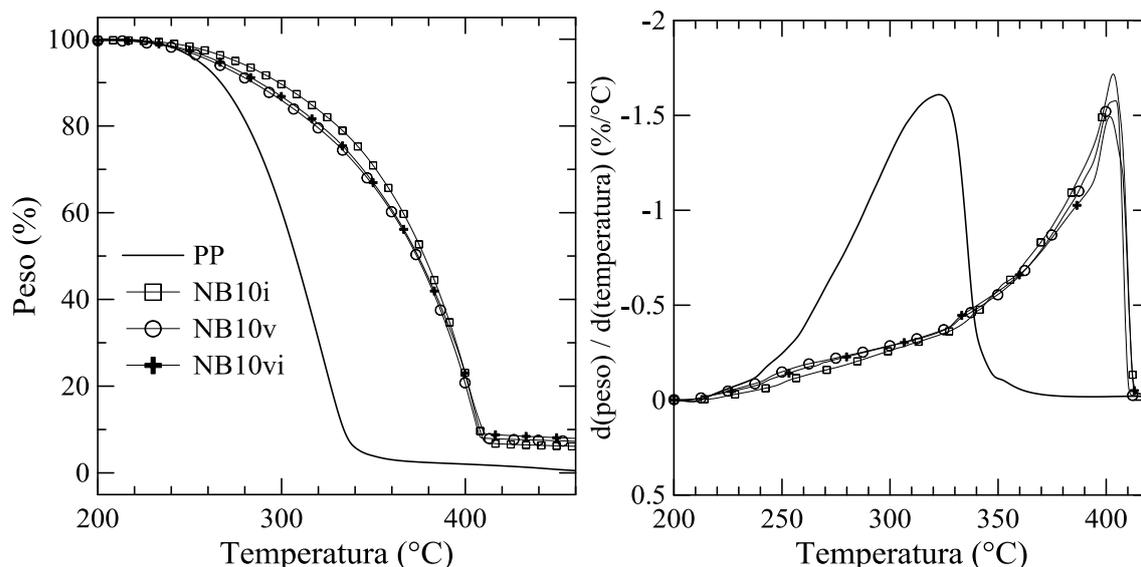


Figura 6.31 Pérdida de peso en aire de PP y los compuestos preparados con los tres procedimientos

Comparando los comportamientos en atmósfera de aire y nitrógeno, se observa que en el primer caso la presencia de arcilla lleva a reducir marcadamente la velocidad de degradación, mientras que en nitrógeno produce un leve retardo del inicio de la pérdida de masa y una posterior aceleración. Esto se puede justificar en base al papel que juega el modificador de la arcilla. El surfactante, al degradarse, dejaría sitios protonados altamente ácidos en la arcilla que, a su vez, actuarían como catalizador de la degradación del polímero (Zanetti *et al.*, 2001; Gianelli *et al.*, 2005). Como se vio, en el caso de la atmósfera no-oxidativa, el modificador de la arcilla prácticamente se termina de degradar

antes que comience la degradación del polímero, por lo que la arcilla estaría actuando como catalizador, haciendo que la reacción de degradación del polímero ocurra más rápido. El leve retraso del inicio de la degradación del polímero podría deberse a la adsorción fisicoquímica en la arcilla de los primeros productos volátiles de la degradación y/o el retraso de la volatilización por el efecto laberíntico de los tactoides y partículas de arcilla dispersos en el compuesto. Por otro lado, el hecho que el grado de exfoliación de la arcilla no afecte notoriamente las etapas de degradación posteriores estaría indicando que la tortuosidad de la trayectoria de difusión de los gases no sería una etapa limitante en el mecanismo de descomposición térmica de los compuestos en atmósfera de nitrógeno, la que procedería muy rápido y en toda la masa simultáneamente.

Por otro lado, en atmósfera de aire, la degradación del polímero y del modificador están ocurriendo en paralelo, por lo que el papel catalizador de la arcilla, de existir, se diluye, y la capa de arcilla colapsada por degradación del material de la superficie de la muestra (que sería el primero en degradarse) tendría un papel fundamental (Gianelli *et al.*, 2005; Rosseaux *et al.*, 2010). Esta capa se formaría antes cuanto más arcilla tiene el compuesto y retrasaría la difusión de los productos de descomposición, así como la del oxígeno hacia el interior de la masa.

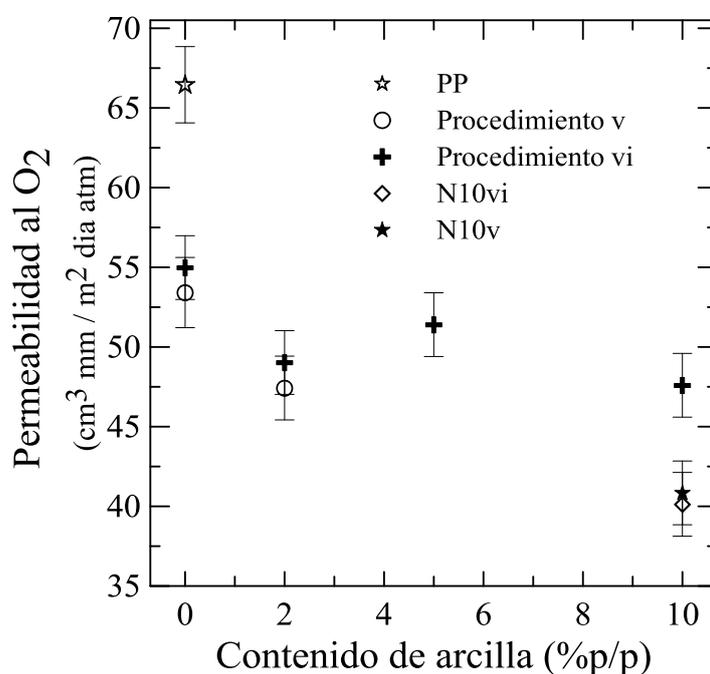
## 6.6 PERMEABILIDAD

---

La Figura 6.32 muestra los resultados de permeabilidad, medidos de acuerdo a las condiciones descritas en la Sección 4.3.7, para el PP, los polímeros funcionalizados, y algunos NCs. La permeabilidad del PP, como ya se reportara, es de  $67 \text{ cm}^3 \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot \text{día} \cdot \text{atm}$  ( $= 1.02$  barrer), y se reduce a  $\sim 54 \text{ cm}^3 \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot \text{día} \cdot \text{atm}$  en los PP funcionalizados con BA. Este valor es muy similar al de PPgAs de peso molecular y grado de funcionalización similares (Horst *et al.*, 2012).

El agregado de arcilla produce una disminución de esta propiedad barrera que, en el caso de NB10vi, llega a ser 14 y 29% más baja que en PPgBvi y PP, respectivamente. El rango de valores de permeabilidad medidos en los NCs es similar al observado por otros autores en compuestos de PP/PPgA/o-MMT preparados por mezclado en fundido con concentraciones equivalentes de arcilla y relaciones 3:1 o menores de PPgA/o-MMT (Perrin-Sarazin *et al.*, 2005a, Mirzadeh y Kokabi, 2007; Sirousazar *et al.*, 2007; Mittal, 2008; Dominkovics *et al.*, 2011; Pannirselvam *et al.*, 2008; Horst *et al.*, 2012).

Como se ha comentado en capítulos previos, la difusión de gases en películas de unos 100 micrones de espesor (que equivale a unas 5 partículas originales de arcilla apiladas) se vería impedida por la presencia de arcilla delaminada, que fuerza a caminos tortuosos de difusión, pero también estaría favorecida por la presencia de micro-orificios que se pueden formar en la superficie de las partículas de arcilla (por ejemplo, al solidificar el PP, que reduce su volumen) como se ve en la imagen de SEM de la Figura 6.11. En este sentido el sistema basado en AM parece presentar mejor adhesión arcilla-matriz, lo que seguramente constituye un factor importante en la determinación de esta propiedad en los compuestos basados en AM.



**Figura 6.32** Permeabilidad al oxígeno de películas de PP, PP modificados y nanocompuestos en función del contenido de arcilla

## 6.7 CONCLUSIONES

Los resultados presentados en este Capítulo muestran que es posible lograr el injerto de BA en PP durante la preparación de compuestos con o-MMT generando a la vez NCs con estructura intercalada/exfoliada. De los procedimientos ensayados, el que involucra un mezclado secuencial de componentes, comenzando por la fusión del PP y finalizando con el agregado de la arcilla (Procedimiento vi), es el que da lugar a un mayor grado de exfoliación de la o-MMT, aun cuando parece presentar mayor proporción de partículas no

desagregadas. Además, este método es el que produce la mayor reducción en el peso molecular del PP y la mayor disminución de permeabilidad. La reducción de peso molecular es una consecuencia no necesariamente deseada de esta metodología pero que, a la vez podría ser la causa del buen grado de exfoliación logrado. Además, la reducción del peso molecular de la matriz, hace que las propiedades de flujo de los compuestos no superen, o sean similares, a las del PP de partida, al menos en el rango de concentraciones considerado en este trabajo. Esto se debe a que la disminución de las propiedades por efecto de la disminución del peso molecular se compensa con el aumento generado por las interacciones entre los tactoides de silicato. Esto representaría una ventaja desde el punto de vista del procesamiento dado que materiales con propiedades finales mejoradas pueden ser obtenidos sin afectar negativamente las condiciones de flujo, cosa que ocurre con compuestos exfoliados generados por mezclado en fundido. Además, otro beneficio es que el rango de cristalización de los NCs obtenidos con BA es similar al del PP, lo que haría que los tiempos de procesamiento no se alteren significativamente.

### **Referencias**

- Ardanuy, M., Velasco, J. I., Realinho, V., Arencón, D., & Martínez, A.B. (2008). Non-isothermal crystallization kinetics and activity of filler in polypropylene/Mg–Al layered double hydroxide nanocomposites. *Thermochimica Acta*, 479, 45–52.
- Baniasadi, H., Ramazani S. A., & Javan Nikkhah, S. (2010). Investigation of in situ prepared polypropylene/clay nanocomposites properties and comparing to melt blending method. *Materials and Design*, 31(1), 76–84.
- Bertini, F., Canetti, M., Audisio, G., Costa, G., Falqui, L. (2006). Characterization and thermal degradation of polypropylene–montmorillonite nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 91(3), 600–605.
- Berzin, F., Flat, J. J., & Vergnes, B. (2013) Grafting of maleic anhydride on polypropylene by reactive extrusion: effect of maleic anhydride and peroxide concentrations on reaction yield and products characteristics. *Journal of Polymer Engineering*, 33(8), 673–682.
- Cole, K. C., Perrin-Sarazin, F., & Dorval-Douville, G. (2005). Infrared spectroscopic characterization of polymer and clay platelet orientation in blown films based on polypropylene-clay nanocomposite. *Macromolecular Symposia*, 230(1), 1–10.
- Dal Castel, C., Pelegrini, T., Barbosa, R. V., Liberman, S. A., Mauler, R. S. (2010). Properties of silane grafted polypropylene/montmorillonite nanocomposites. *Composites: Part A*, 41, 185–191
- 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.
- Dominkovics, Z., Hári, J., Fekete, E., & Pukánszky, B. (2011). Thermo-oxidative stability of polypropylene/layered silicate nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 96(4), 581–587.
- Galgali, G., Ramesh, C., & Lele, A. (2001). A rheological study on the kinetics of hybrid formation in polypropylene nanocomposites. *Macromolecules*, 34, 852–858.
- Gianelli, W., Ferrara, G., Camino, G., Pellegatti, G., Rosenthal, J., & Trombini, R. C. (2005). Effect of matrix features on polypropylene layered silicate nanocomposites. *Polymer*, 46, 7037–7046.
- Graessley, W. W. (2004). *Polymeric liquids & networks: Dynamic and rheology*. Londres: Garland Science

- Guapacha, J., Failla, M. D., Vallés, E. M., & Quinzani, L. M. (2014). Molecular, rheological, and thermal study of long-chain branched polypropylene obtained by esterification of anhydride grafted polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*, 131(12), 40357.
- Han, C. D. (2007). Rheology and processing of polymeric materials, Vol.1: Polymer Rheology. Nueva York: Oxford Univ. Press.
- Horst, M. F., Tuckart, W., Del Blanco, L., Failla, M. D., & Quinzani, L. M. (2012). Effect of Clay Concentration on the Wear Behavior and Permeability of Polypropylene/Clay Nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 125, 495–502
- Lai, S. M., Chen, W. C., & Zhu, X. S. (2009). Melt mixed compatibilized polypropylene/clay nanocomposites: Part 1 - the effect of compatibilizers on optical transmittance and mechanical properties. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 40(6-7), 754–765.
- Li, J., Zhou, C., & Gang, W. (2003). Material behaviour study on nonisothermal crystallization of maleic anhydride grafted polypropylene/montmorillonite nanocomposite. *Polymer Testing*, 22, 217–223.
- Li, J., Ton-That, M. T., & Tsai, S.J. (2006). PP-based nanocomposites with various intercalant types and intercalant coverages. *Polymer Engineering and Science*, 46, 1060-1068.
- Liu, X., & Wu, Q. (2001). PP/clay nanocomposites prepared by grafting-melt intercalation. *Polymer*, 42(25), 10013–10019.
- Lonkar, S. P., Morlat-Therias, S., Caperaa, N., Leroux, F., Gardette, J. L., & Singh, R. P. (2009). Preparation and nonisothermal crystallization behavior of polypropylene/layered double hydroxide nanocomposites. *Polymer*, 50(6), 1505–1515.
- Martínez-Colunga, J. G., Sánchez-Valdés, S., Ramos-deValle, L. F., Muñoz-Jiménez, L., Ramírez-Vargas, E., Ibarra-Alonso, M. C., Lozano-Ramirez, T., Lafleur, P. G. (2014). Simultaneous polypropylene functionalization and nanoclay dispersion in PP/Clay nanocomposites using ultrasound. *Journal of Applied Polymer Science*, 131, 40631.
- Mirzadeh, A., & Kokabi, M. (2007). The effect of composition and draw-down ratio on morphology and oxygen permeability of polypropylene nanocomposite blown films. *European Polymer Journal*, 43, 3757–3765.
- Mittal, V. (2008). Mechanical and gas permeation properties of compatibilized polypropylene-layered silicate nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 107, 1350–1361.
- Modesti, M., Lorenzetti, Bon, D., & Besco, S. (2006). Thermal behaviour of compatibilised polypropylene nanocomposite: Effect of processing conditions. *Polymer Degradation and Stability*, 91(4), 672–680.
- Pannirselvam, M., Genovese, A., Jollands, M. C., Bhattacharya, S. N., & Shanks, R.A. (2008). Oxygen barrier property of polypropylene-polyether treated clay nanocomposite. *eXPRESS Polymer Letters*, 2(6), 429–439.
- Passaglia, E., Bertoldo, M., Coiai, S., Augier, S., Savi, S., & Ciardelli, F. (2008). Nanostructured polyolefins / clay composites: role of the molecular interaction at the interface. *Polymers for Advanced Technologies*, 19(April), 560–568.
- Perez, C. J., & Alvarez, V. A. (2009). Overall crystallization behavior of polypropylene-clay nanocomposites; effect of clay content and polymer/clay compatibility on the bulk crystallization and spherulitic growth. *Journal of Applied Polymer Science*, 114, 3248–3260.
- Perrin-Sarazin, F., Dorval-Douville, G., & Cole, K. C. (2005a). Fabrication and properties of blown films based on polypropylene-clay nanocomposites. *Polymeric Materials: Science and Engineering*, 92, 75-76.
- Perrin-Sarazin, F., Ton-That, M. T., Bureau, M. N., & Denault, J. (2005b). Micro- and nano-structure in polypropylene/clay nanocomposites. *Polymer*, 46(25), 11624–11634.
- Rohlmann, C. O., Failla, M. D., & Quinzani, L. M. (2006). Linear viscoelasticity and structure of polypropylene-montmorillonite nanocomposites. *Polymer*, 47(22), 7795–7804.
- Rohlmann, C. O., Horst, M. F., Quinzani, L. M., & Failla, M. D. (2008). Comparative analysis of nanocomposites based on polypropylene and different montmorillonites. *European Polymer Journal*, 44(9), 2749–2760.
- Rosseaux, D. D. J., Sclavons, M., Godard, P., & Marchand-Brynaert, J. (2010). Carboxylateclays: A model study for polypropylene/clay nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 95, 1194- 1204.
- Seo, Y., Kim, J., Kim, K. U., & Kim, Y. C. (2000). Study of the crystallization behaviors of polypropylene and maleic anhydride grafted polypropylene. *Polymer*, 41, 2639–2646.

- Sinha Ray, S. (2013). Clay-containing polymer nanocomposites. Great Britain: Elsevier B.V.
- Sirousazar, M., Yari, M., Achachlouei, B. F., Arsalani, J., & Mansoori, Y. (2007). Polypropylene/montmorillonite Nanocomposites for Food Packaging. *e-Polymers*, 027.
- Solomon, M. J., Almusallam, A. S., Seefeldt, K. F., Somwangthanaroj, A., & Varadan, P. (2001). Rheology of polypropylene/clay hybrid materials. *Macromolecules*, 34, 1864–1872.
- Song, P., Tong, L., & Fang, Z. (2008). Polypropylene/clay nanocomposites prepared by in situ grafting-melt intercalation with a novel cointercalating monomer. *Journal of Applied Polymer Science*, 110, 616–623.
- Tian, J., Yu, W., & Zhou, C. (2007). Crystallization behaviors of linear and long chain branched polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*, 104, 3592–3600.
- Vyazovkin, S., & Sbirrazzuoli, N. (2003) Isoconversional analysis of calorimetric data on nonisothermal crystallization of a polymer melt. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(3), 882–888.
- Vyazovkin, S., & Sbirrazzuoli, N. (2006). Isoconversional kinetic analysis of thermally stimulated processes in polymers. *Macromolecular Rapid Communications*, 27(18), 1515–1532.
- Xu, W., Ge, M., & He, P. (2002). Nonisothermal crystallization kinetics of polypropylene/montmorillonite nanocomposites. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 40(5), 408–414.
- Yuan, Q., Awate, S., & Misra, R. D. K. (2006). Nonisothermal crystallization behavior of polypropylene-clay nanocomposites. *European Polymer Journal*, 42(9), 1994–2003.
- Zanetti, M., Camino, G., Reichert, P., & Mulhaupt, R. (2001). Thermal behaviour of poly(propylene) layered silicate nanocomposites. *Macromolecular Rapid Communications*, 22, 176–80.
- Zhang, Y.-Q., Lee, J.-H., Rhee, J. M., & Rhee, K. Y. (2004). Polypropylene–clay nanocomposites prepared by in situ grafting-intercalating in melt. *Composites Science and Technology*, 64(9), 1383–1389.
- Zhu, S., Chen, J., Zuo, Y., Li, H., & Cao, Y. (2011). Montmorillonite/polypropylene nanocomposites: Mechanical properties, crystallization and rheological behaviors. *Applied Clay Science*, 52(1-2), 171–178.

## **CAPÍTULO 7**

## **CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO**

## 7.1 ANÁLISIS COMPARATIVO DE RESULTADOS

---

En este trabajo se prepararon nanocompuestos de PP y o-MMT mediante mezclado reactivo utilizando dos agentes funcionalizantes (AF): anhídrido maleico (AM) y acrilato de n-butilo (BA). Se utilizaron seis procedimientos diferentes para la elaboración de NCs a partir de AM, de los cuales se escogieron tres para hacer el análisis utilizando BA. Básicamente los procedimientos contemplan:

- i) mezcla de DBPH con PP y arcilla previam. impregnados con AF; procesado 20 min
- ii) mezcla de PP, arcilla, AF y DBPH ; procesado 20 min
- iii) mezcla de PP, arcilla, AF y DBPH ; procesado 30 min
- iv) PP se funde con DBPH 2 min; se añade arcilla previam. impregnada con AF; procesado 20 min
- v) PP se funde 2 min; se añade DBPH, AF y arcilla; procesado 20 min
- vi) PP se funde 2 min; se añade DBPH y AF; procesado 20 min; se añade arcilla; procesado 20 min

En la mayoría de los casos la concentración de AF y del peróxido orgánico 2,5-dimetil 2,5-diterbutil peroxi hexano (DBPH) empleada fue de 1 y 0.075%p/p, respectivamente. Las concentraciones de o-MMT usadas son 2, 5 y 10%p/p. Todas las concentraciones se dan en base PP.

A continuación se presenta un análisis comparativo por técnica de caracterización de los principales resultados ya analizados en los Capítulos 5 y 6.

### **Espectroscopia de infrarrojo (IR)**

La técnica de IR permitió verificar que el PP puede ser modificado por injerto tanto de AM como de BA. En el caso del uso de 1%p/p de AM se lograron injertos de ~0.11 y 0.13%p/p al usar concentraciones de DBPH de 0.05 y 0.075%p/p respectivamente. Por otro lado, al usar 1%p/p de BA se lograron injertos de ~0.36%p/p al usar 0.075%p/p de DBPH. El grado de injerto obtenido en el caso de BA es típico de los procesos de funcionalización del PP usando peróxidos orgánicos como iniciador. El grado de injerto relativamente bajo calculado para AM se debe en parte a que no contempla la concentración de GA que se hallan hidrolizados. Los espectros de IR de estos materiales presentan evidencia de bandas de absorción características de grupos ácidos, pero que resultan difíciles de cuantificar.

En el caso de los compuestos obtenidos con AM, los espectros de IR no presentan evidencia de las bandas de absorción asociadas a GA, excepto en el caso del Procedimiento vi en que el PP es funcionalizado en una primer etapa antes de la incorporación de la arcilla. Esto indica que, o bien no se produce el injerto de AM en PP en la mayoría de los procedimientos de mezclado (y el AM es consumido en otras reacciones), o que luego de injertarse, los GA reaccionan con el modificador de la arcilla y/o los grupos oxidrilo de los silicatos. Por otra parte, comparando la absorbancia de la banda a  $1792\text{ cm}^{-1}$  de los compuestos preparados con 2, 5 y 10% p/p de o-MMT mediante el Procedimiento vi con la correspondiente a la del PPgA<sub>vi</sub>, se puede estimar que ellos presentan aproximadamente 25, 45 y 60% menos de GA. Esto demuestra que el consumo de AM y/o de GA en el mezclado reactivo de PP y o-MMT estaría ocurriendo en todos los procedimientos de mezclado.

Además, los espectros de los NCs preparados con AM, presentan una banda de absorción ubicada a  $1710\text{ cm}^{-1}$ , visible como un hombro de aquella a  $1720\text{ cm}^{-1}$  (de oxidación), otra a  $1770\text{ cm}^{-1}$ , y una banda ancha que aparece entre  $1680$  y  $1570\text{ cm}^{-1}$ , todas contribuciones posibles de grupos carbonilos de ácidos, amidas, imidas y carboxilatos. La presencia de estas bandas también soporta la conclusión de que el AM reacciona con la arcilla y/o su modificador.

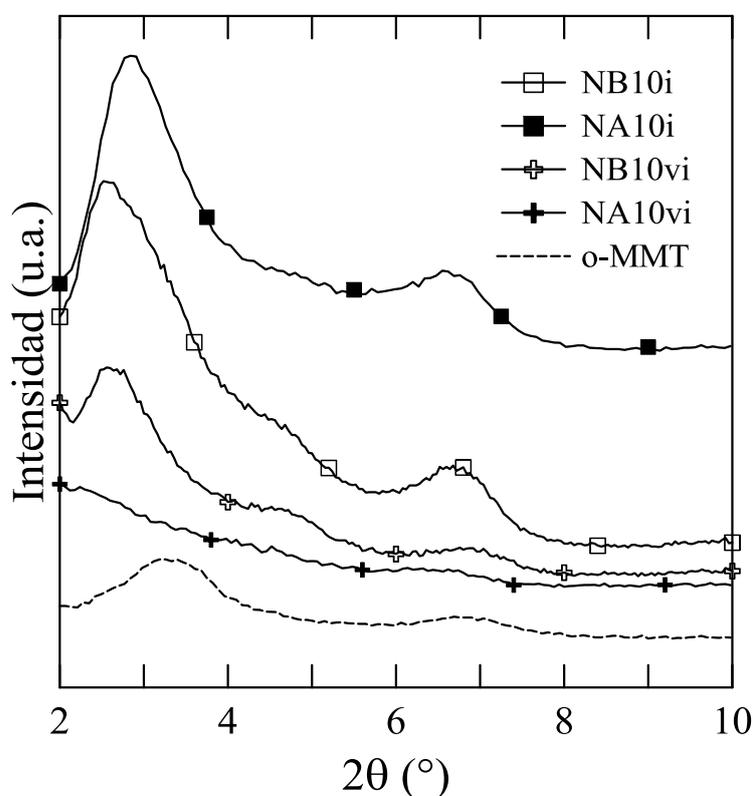
En los compuestos obtenidos con BA usando el Procedimiento vi, los espectros de IR muestran una banda de absorción a  $1740\text{ cm}^{-1}$ , más nítida cuanto menor es la concentración de arcilla, que corresponde a grupos carbonilos de éster. Esta banda, que aparece solapada con una a  $1720\text{ cm}^{-1}$ , confirma la funcionalización del PP con BA. Lo mismo estaría ocurriendo en el Procedimiento v. Sin embargo, es interesante notar que no hay indicios de la existencia de esta banda en NB10i, lo que estaría indicando que en este procedimiento el grado de funcionalización es muy bajo.

Todos los compuestos, tanto los preparados con AM como con BA, presentan, en mayor o menor medida, la banda de absorción a  $1720\text{ cm}^{-1}$ , que señala la ocurrencia de reacciones de oxidación. La absorbancia de esta banda aumenta con la cantidad de arcilla y es afectada por el procedimiento de mezclado. El efecto de la arcilla puede deberse a que con ella se incorpora oxígeno al momento del mezclado, o a que se favorecen reacciones secundarias.

### Caracterización estructural

De acuerdo con los resultados de DRX, todos los compuestos, tanto los preparados con AM como con BA, presentan estructura intercalada, sin embargo los resultados combinados de DRX y SEM muestran que el grado de desagregación y exfoliación de la nano-carga es muy dependiente del procedimiento. En el caso de los compuestos preparados usando AM, el procedimiento también afecta la expansión interlaminar (que resulta de 0.3-0.6 nm en los Procedimientos i a iii, 0.7-1.0 nm en los Procedimientos iv y v, y  $\geq 1.4$  en el Procedimiento vi), mientras que no parece tener un efecto notable al usar BA (la expansión interlaminar es de 0.8-1.1 nm en los tres procedimientos considerados). Cabe señalar que la concentración de arcilla no afecta el grado de intercalación en ninguna de las dos familias de compuestos.

Como ejemplo, la Figura 7.1 compara los difractogramas de los NC producidos mediante los Procedimientos i y vi con ambos AF para los materiales con 10%p/p de arcilla. En ellos se puede ver que los difractogramas de los materiales preparados con el Procedimiento vi tienen menor intensidad que aquellos elaborados con el Procedimiento i,



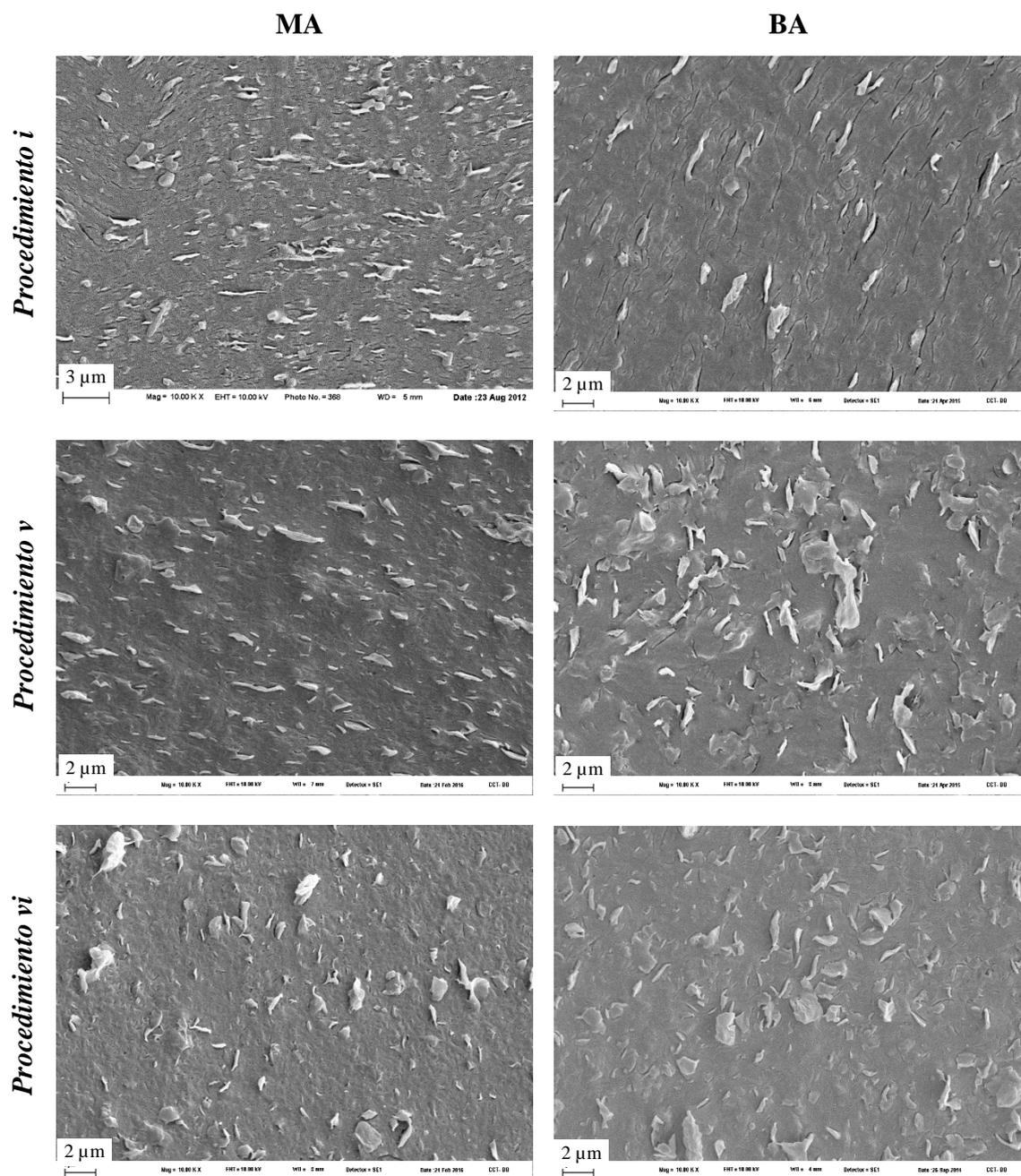
**Figura 7.1** Difractogramas de DRX de o-MMT y NC con 10%p/p de arcilla preparados mediante Procedimientos i y vi para los dos agentes funcionalizantes.

lo cual, sumado al corrimiento del pico de difracción del plano (001) a valores menores de  $2\theta$ , indicaría la formación de estructuras más intercaladas y más exfoliadas. Es más, NA10vi parece presentar una estructura muy intercalada y/o muy exfoliada ya que prácticamente no se aprecian picos de difracción. Lo mismo ocurre con 2 y 5%p/p de arcilla.

Por otro lado, las imágenes de contraste de fases obtenidas por SEM revelan que el grado de desagregación y exfoliación logrado depende fuertemente del procedimiento utilizado y, aunque en menor medida, también del AF. En este sentido, en el Procedimiento i, en el que la arcilla se impregna primero con el AF aumentando su espaciado interlaminar, se obtienen compuestos con alto grado de desagregación de los aglomerados (son pocos los aglomerados y partículas de o-MMT de tamaño original) pero con baja exfoliación en tactoides. Por otro lado, los Procedimientos v y vi dejan un importante número de partículas de tamaño original sin desagregar (aunque no cúmulos) pero producen los mayores grados de exfoliación. Estos comportamientos relativos se dan a todas las concentraciones, incluso con 2%p/p de o-MMT. Cabe mencionar que los Procedimientos ii y iii, sólo usados con AM, producen resultados similares al i, mientras que el Procedimiento iv, no logra prácticamente desagregar los aglomerados y partículas, los que se pueden observar a simple vista.

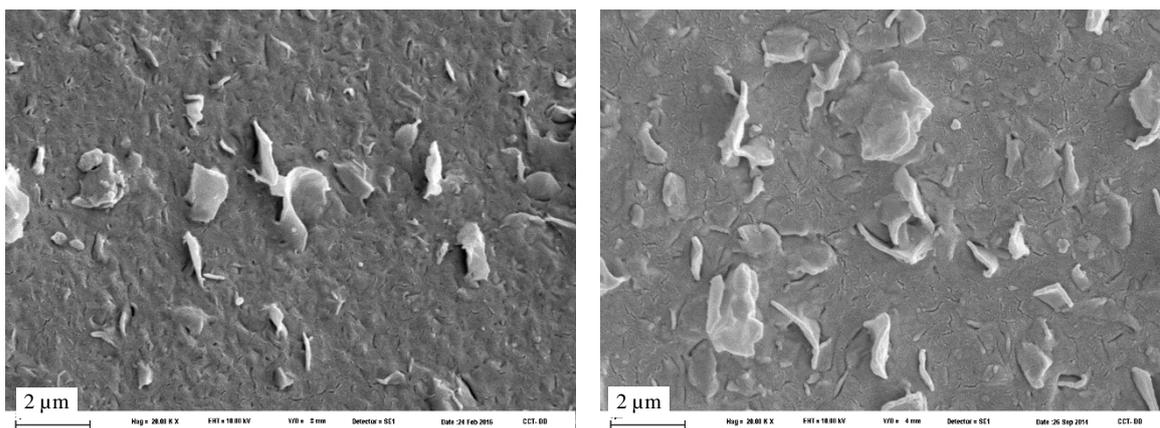
La Figura 7.2 presenta una comparación de las estructuras que se observan con una magnificación de 10000x de los compuestos obtenidos con los Procedimientos i, v y vi usando ambos AF. Allí se visualizan los comentarios antes realizados, pudiendo observar partículas pequeñas en ambos materiales obtenidos por el Procedimiento i y láminas y tactoides delgados en los otros dos casos. De hecho, el Procedimiento vi parece mostrar mayor grado de exfoliación en tactoides más delgados.

Reuniendo esta información con la obtenida de DRX, resulta claro entonces que el Procedimiento vi, y en menor medida el v, es el más eficiente en la formación de NCs, aun cuando ambos dejan una fracción importante de partículas de arcilla de tamaño original. Esta incompleta desagregación de partículas tal vez ocurra por el aumento de las propiedades de flujo a medida que se produce la exfoliación simultáneamente con la disminución de las propiedades de las matrices al bajar el peso molecular del PP. La Figura 7.3 agrega imágenes de NA10vi y NB10vi obtenidas a 20000x. Aquí es claro que los tactoides y laminillas de arcilla son más delgados y flexibles en el compuesto basado en AM. Es más, la Figura 7.4 agrega imágenes obtenidas a 6000x de partículas sin desagregar

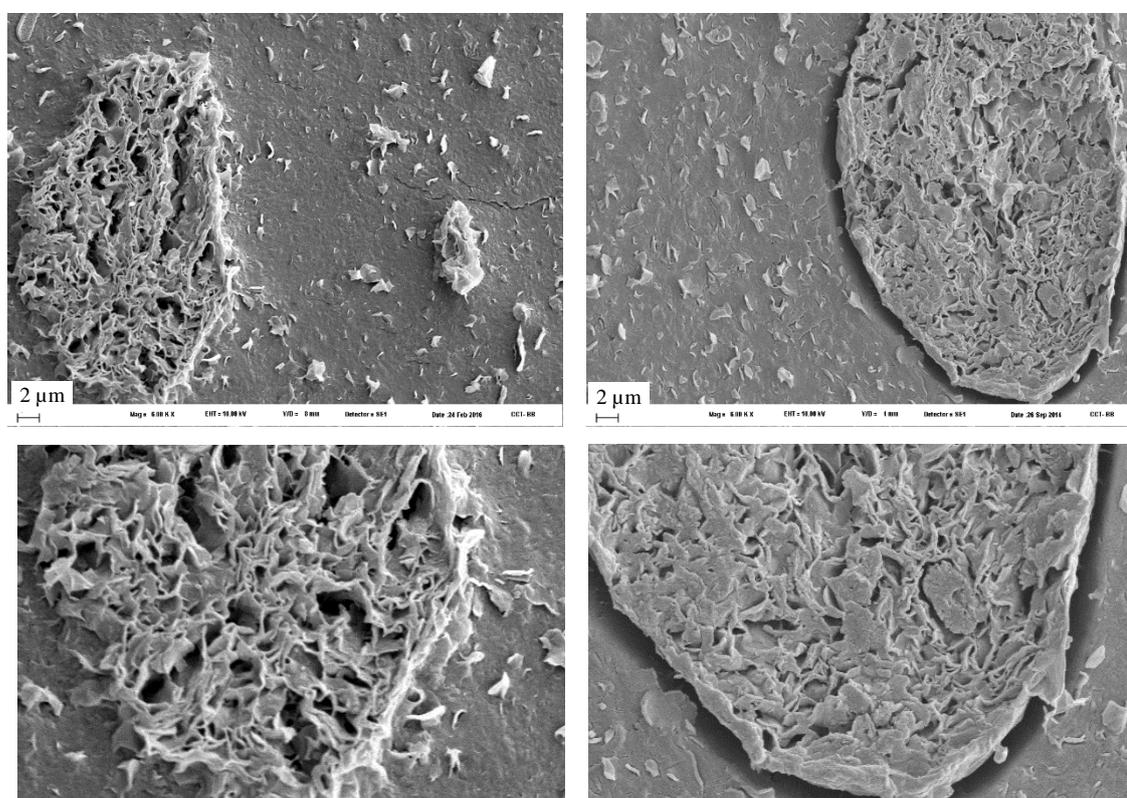


**Figura 7.2** Micrografías SEM de compuestos preparados con 10%p/p de o-MMT usando los Procedimientos i, v y vi. A la izquierda los correspondientes a AM y a la derecha los de BA

(con un detalle ampliado a 12000x de cada una). Claramente se ve que la partícula en NA10vi tiene una densidad mucho más baja que aquella de NB10vi. Indudablemente las partículas del tratamiento con AM han sufrido una gran expansión, con gran separación entre láminas y tactoides, lo que explica los patrones de difracción observados en este tipo de compuestos (ver Figura 7.1).



**Figura 7.3** Micrografías SEM de NA10vi (izquierda) y NB10vi (derecha) obtenidas con una magnificación de 20000x



**Figura 7.4** Micrografías SEM de NA10vi (izquierda) y NB10vi (derecha) obtenidas con una magnificación de 6000x, con detalles a 12000x

El conjunto de resultados obtenidos de la caracterización estructural muestra que el grado de intercalación que se produce al modificar el PP con BA es similar en todos los procedimientos, y que el grado de exfoliación depende del procedimiento, siendo mayor en el Procedimiento vi, secundado por el Procedimiento v. En cambio, el AM al tener gran afinidad con la arcilla organofílica y reaccionar con su modificador, no llega a injertarse prácticamente en el PP (excepto en el Procedimiento vi) por lo que genera grados de intercalación muy distintos en los diferentes procedimientos. Aun así, es el uso de AM con

el Procedimiento vi es el que produce el máximo grado de intercalación obtenido en este trabajo con láminas muy separadas aun cuando están formando parte de partículas.

### Caracterización reológica

La modificación de PP usando ambos AF, en presencia de DBPH, da lugar a materiales cuyas propiedades reológicas son muy similares, e inferiores en valor que las del PP, e incluso que las del PP modificado con peróxido (PPp). La Tabla 7.1 resume los valores de viscosidad a velocidad de deformación de corte nula ( $\eta_0$ ), tiempo de relajación terminal ( $\lambda_0$ ) y peso molecular estimado a partir del valor de  $\eta_0$ , para el PP, el PP modificado con 0.075%p/p de peróxido y los dos polímeros funcionalizados con 1%p/p de ambos AF. Los valores listados reafirman los comentarios anteriores. Se puede ver, además, que el peso molecular del PP se reduce ~2.5 veces al modificarlo con peróxido, y ~3 veces al modificarlo en presencia de los AFs.

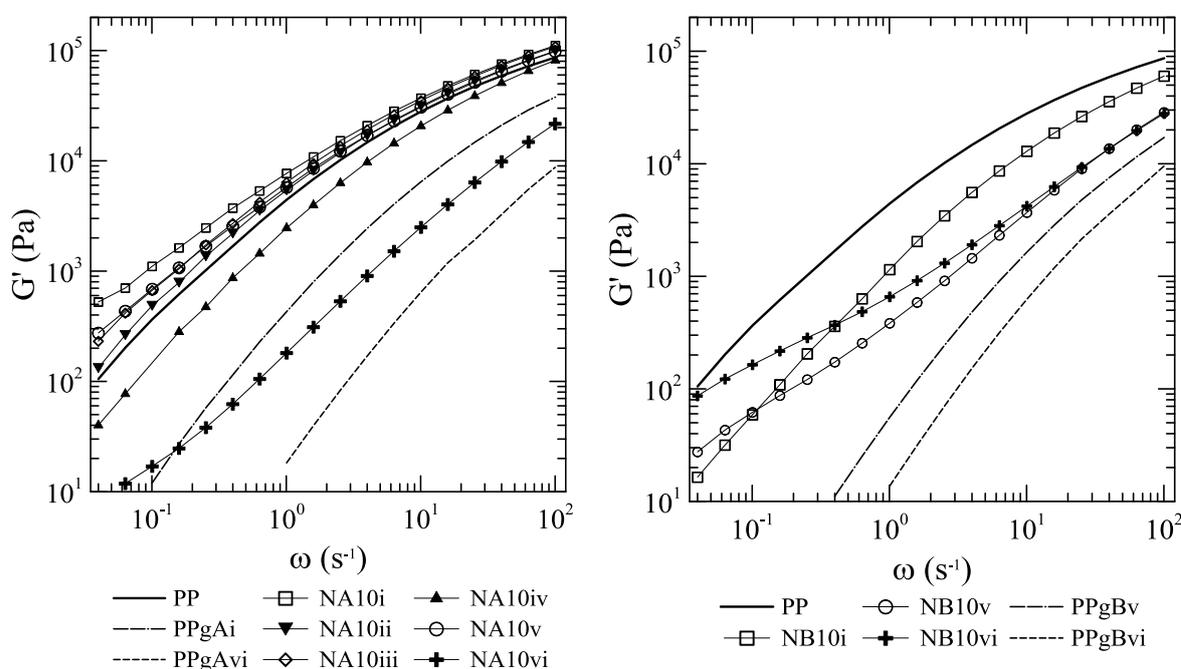
**Tabla 7.1** Propiedades terminales de algunos de los polímeros y pesos moleculares estimados a partir de la relación  $\eta_0 \sim M_w^{3.4}$

	$\eta_0$ (Pa.s)	$\lambda_0$ (s)	$M_w$ (kg/mol)
<b>PP</b>	25500	4.30	330
<b>PPp</b>	1430	0.24	141
<b>PPgBvi</b>	360	0.06	94
<b>PPgAvi</b>	350	0.07	94

La presencia de la arcilla altera el proceso de modificación del PP cuando el AF usado es AM, pero no así cuando se trata de BA. La Figura 7.5 muestra el módulo elástico de todos los compuestos preparados con 10%p/p de o-MMT por mezclado reactivo. Se seleccionó el módulo elástico ya que resalta más los efectos de la estructura que el módulo viscoso, que es cualitativamente equivalente. Como se puede observar, en el caso del uso de AM, los Procedimientos i, ii, iii y v generan materiales que, a altas frecuencias, se comportan de manera muy similar y en forma semejante al PP. Dado que la respuesta reológica de esta zona está dominada por la matrices poliméricas y no tanto por la presencia de la carga (ya que a estas frecuencias se refleja el efecto de tiempos de relajación pequeños) se concluye que todos estos materiales tendrían matrices poliméricas muy parecidas entre sí y al PP. A este punto, cabe considerar los resultados previos de caracterización química y estructural que han permitido concluir que el AM reacciona con

el modificador de la arcilla y no quedan GA injertados en estos materiales. Por lo tanto, el conjunto de resultados de las diferentes técnicas de caracterización estaría indicando que, de alguna manera, los productos secundarios de las reacciones de AM con el modificador orgánico estarían consumiendo o neutralizando los radicales libres producto de la descomposición del peróxido, por lo que el peróxido prácticamente no ataca el PP. Además, a bajas frecuencias, donde la dinámica del flujo queda principalmente determinada por los tiempos de relajación grandes asociados a movimientos globales de moléculas y carga, se observa un leve aumento relativo del módulo de los cuatro compuestos, sobre todo en el caso de NA10i. De hecho, como lo muestra la Tabla 7.2, los valores de  $G'$  se mantienen por debajo de los de  $G''$  señalando un claro comportamiento tipo-líquido.

En el caso del Procedimiento iv, se observa el efecto de la leve disminución de peso molecular de la matriz generado por el hecho que el PP se funde en primera instancia en presencia del DBPH. Sin embargo, los datos a bajas frecuencias no muestran indicios de interacciones entre partículas. El efecto a altas frecuencias se ve enfatizado en NA10vi debido al menor peso molecular de la matriz. Aun así, el Procedimiento vi es el único que, desde el punto de vista reológico, muestra mayor efecto de la arcilla a bajas frecuencias.



**Figura 7.5** Módulos elásticos a 180°C de los compuestos con 10%p/p de arcilla preparados con los dos agentes funcionalizante

**Tabla 7.2** Módulos dinámicos medidos a  $0.04s^{-1}$  de los compuestos preparados con 10%p/p de arcilla y valores de  $G'$  relativos a los de los polímeros funcionalizados equivalentes

	$G'$	$\eta'$	$G''$	$G'/G'_m$
<b>Pp</b>	100	17000	680	---
<b>NA10i</b>	530	32000	1280	5.3 <sup>(1)</sup>
<b>NA10ii</b>	140	20500	820	1.4 <sup>(1)</sup>
<b>NA10iii</b>	230	25000	1000	2.3 <sup>(1)</sup>
<b>NA10iv</b>	40	10000	400	---
<b>NA10v</b>	270	23000	920	2.7 <sup>(1)</sup>
<b>NA10vi</b>	8	1500	60	133 <sup>(2)</sup>
<b>NB10i</b>	17	5200	208	~8.5 <sup>(3)</sup>
<b>NB10v</b>	28	2200	88	156 <sup>(4)</sup>
<b>NB10vi</b>	87	3500	140	2900 <sup>(5)</sup>
<b>PPgAi</b>	2			
<b>PPgAvi</b>	0.07			
<b>PPgBv</b>	0.18			
<b>PPgBvi</b>	0.03			

<sup>(1)</sup>  $G'_m = G'_{PP}$ ; <sup>(2)</sup>  $G'_m = G'_{PPgAvi}$ ; <sup>(3)</sup>  $G'_m = G'_{PPgAi}$ ; <sup>(4)</sup>  $G'_m = G'_{PPgBv}$ ;

<sup>(5)</sup>  $G'_m = G'_{PPgBvi}$

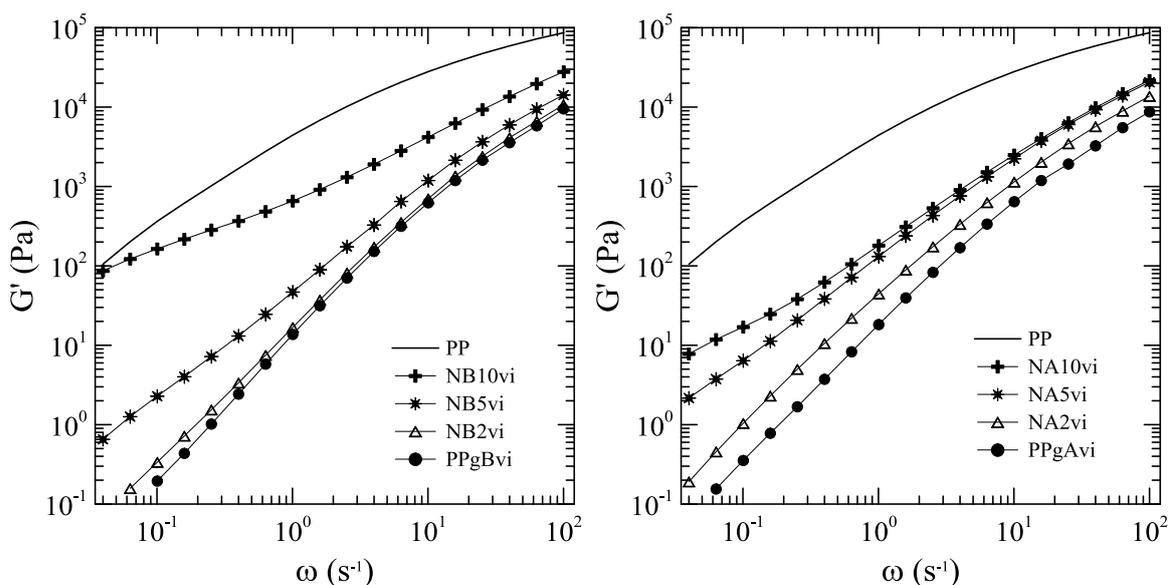
Estos comentarios se reflejan, además, en los valores relativos de módulo elástico de los compuestos respecto de los polímeros que constituirían sus matrices. Así, el cociente de  $G'$  de NA10vi respecto de PPgAvi a, por ejemplo,  $0.04 s^{-1}$ , es de 133, y es mayor que el resto de los cocientes estimados para el conjunto de compuestos reparados con AM.

En cuanto a los compuestos obtenidos con BA, los valores de los módulos a altas frecuencias reflejan la existencia de matrices de menor peso molecular que los compuestos equivalentes preparados con AM. En particular, NB10i tendría una matriz de menor peso molecular que el PP pero mayor que las de los otros dos compuestos. Es decir, esto señala que aunque el PP es modificado en todos los procedimientos, el de mezclado simultáneo (Procedimiento i) resulta menos eficiente en exfoliar la arcilla. Esto concuerda con los resultados de IR que muestran que no existe prácticamente incorporación de BA en el polímero en este procedimiento y que existe degradación oxidativa aunque en menor grado que en NB10v y NB10vi. Por otro lado, al analizar los datos a bajas frecuencias (ver también Tabla 7.2) se ve que sólo los Procedimientos v y vi han dado lugar a estructuras con suficientes interacciones entre partículas como para llegar a generar un comportamiento que se aproxima a uno tipo-sólido.

Además, si se comparan los módulos, sobre todo a bajas frecuencias, de los dos tipos de compuestos preparados con los Procedimientos v y vi, se observa que la modificación con BA ha logrado generar estructuras con mayores interacciones entre partículas. Esto se

refleja en la Tabla 7.2 donde las relaciones de  $G'$  de los compuestos respecto del correspondiente módulo de los polímeros funcionalizados a  $0.04\text{s}^{-1}$  alcanzan el valor máximo en NB10vi.

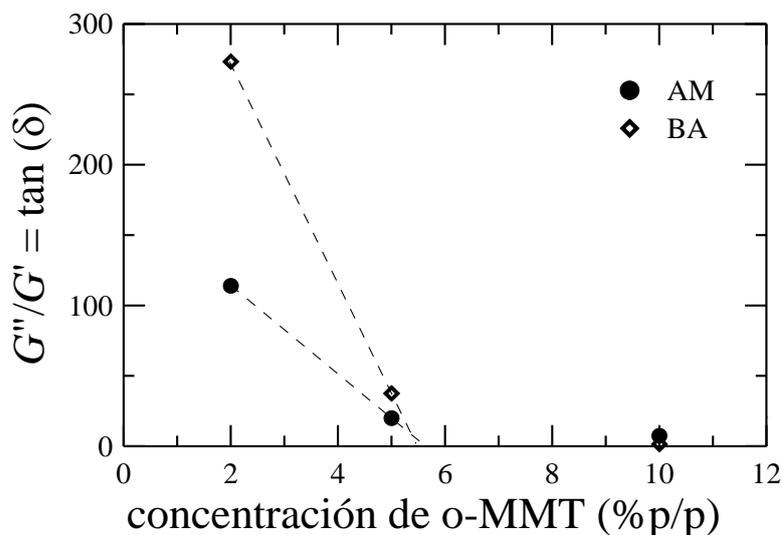
Para completar la comparación de resultados, la Figura 7.6 presenta las curvas de módulo elástico de los compuestos preparados con el procedimiento vi usando distintas concentraciones de arcilla y  $0.075\%$ p/p de ambos AFs. Como se puede observar, ambos conjuntos de compuestos presentan módulos por debajo de los del PP pero por encima del respectivo PP modificado. Esto indica que el PP ha sido modificado en estos compuestos durante el procedimiento de mezclado, disminuyendo su peso molecular. Este comportamiento es esperable ya que en este caso, el agregado de arcilla se hace 20 min luego de iniciado el proceso de funcionalización. Sin embargo para el caso del AM, aún el uso de la carga mínima de  $2\%$ p/p de arcilla, no llega a producir un polímero con las características del PP funcionalizado. Esto significa que la introducción de la arcilla (con su modificador) a los 20 min de iniciada la reacción llega a inhibir al menos parcialmente la degradación del PP. Además, el uso de 5 y  $10\%$ p/p de arcilla produce mayor neutralización de los radicales libres existentes en el sistema al momento de incorporar la arcilla, generando matrices poliméricas muy similares entre si y de mayor peso molecular que en NA2vi. Por otra parte, para los NC con BA, el agregado de la carga mínima de arcilla,  $2\%$ p/p, produce un material que se comportan prácticamente como el PP funcionalizado, y a medida que aumenta el contenido de arcilla, los módulos dinámicos se



**Figura 7.6** Módulos elásticos a  $180^{\circ}\text{C}$  de los compuestos preparados con los dos agentes funcionalizante mediante el Procedimiento vi usando diferentes concentraciones de arcilla y  $0.075\%$  p/p de DBPH

incrementan gradualmente, siendo  $G'$  el más afectado, sobre todo a baja frecuencia. Adicionalmente, cabe comentar que, la ubicación relativa de las curvas de los módulos dinámicos a altas frecuencias, donde la respuesta reológica es dominada por las matrices poliméricas y no por la presencia de la carga sugieren que la matriz generada con el Procedimiento vi es similar al respectivo polímero funcionalizado. Es más, el hecho que las propiedades de los compuestos no resultan inferiores a las del polímero funcionalizado señala que el proceso de oxidación detectado por FTIR en los compuestos no produce una disminución notable de peso molecular del polímero, o que, de existir, sería pequeña y estaría compensada por el aumento en los parámetros reológicos producidos por la presencia de la arcilla.

Un método que ha sido usado previamente en NCs de PE para inferir la concentración crítica de percolación consiste en graficar los valores del módulo elástico y/o  $\tan \delta$  en función de la concentración de arcilla (Durmus *et al.*, 2007; Horst *et al.*, 2014). Esta representación de los datos permite determinar una concentración crítica a la cual ocurre el pasaje del comportamiento tipo-líquido al tipo-sólido, a través de un cambio brusco en la pendiente. La Figura 7.7 muestra los valores de  $\tan \delta = G''/G'$  correspondientes a una frecuencia de  $0.04 \text{ s}^{-1}$  para los NCs preparados con el Procedimientos vi. En este caso sólo existen tres concentraciones de arcilla, dos que estarían por debajo de la concentración crítica (módulos pequeños y ángulos de desfasaje grandes) y una por encima. Sin embargo, los datos de  $\tan \delta$  sugieren que la concentración crítica de inicio de interacciones partícula-partícula correspondiente a una red percolada de arcilla estaría cerca de 6%p/p para ambos tipos de modificador. Es más, en un trabajo previo del grupo (Rohlmann *et al.*, 2006) se encontró que, para NCs de estos mismos PP y o-MMT preparados por mezclado en fundido usando PPgA con 0.74%p/p de GA, las concentraciones de PPgA y o-MMT que inducen percolación de la arcilla son de aproximadamente 1.5, 8 y 15-20%p/p de PPgA para 12, 8 y 5%p/p de o-MMT, respectivamente. Siendo así, se podría inferir que el grado de exfoliación logrado con el Procedimiento vi es equivalente a haber agregado alrededor de 12%p/p de PPgA a la mezcla PP/o-MMT. Esta concentración correspondería a ~0.1%p/p de GA en la masa de la matriz polimérica, valor que es del orden de la concentración de GA estimada en los polímeros funcionalizados usando este procedimiento.



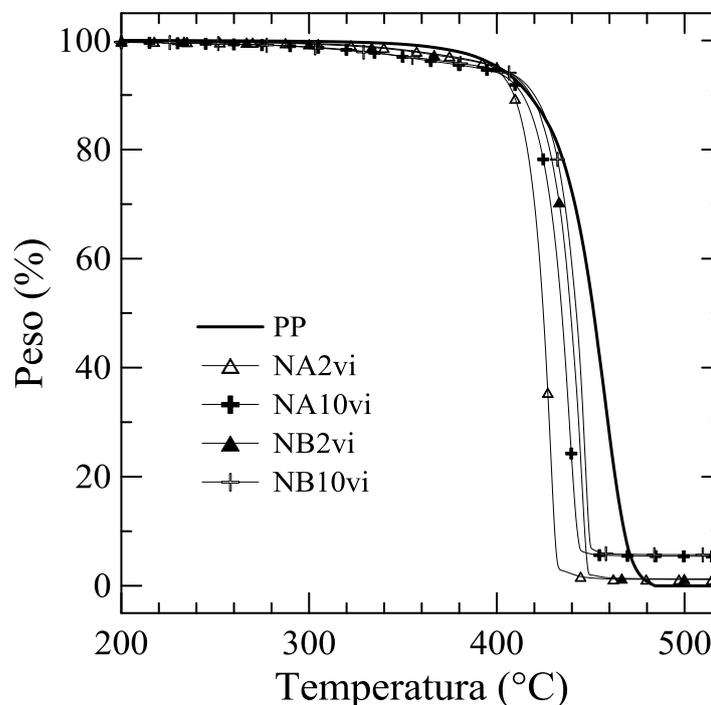
**Figura 7.7** Cociente de módulo viscoso sobre módulo elástico en función de la concentración de arcilla para compuestos preparados con los dos agentes funcionalizante mediante el Procedimiento vi

### Caracterización térmica

El análisis del comportamiento térmico realizado mediante calorimetría ha mostrado que ni el tipo de agente funcionalizante ni el método de mezclado afectan significativamente los procesos de cristalización o fusión del PP. Esto señala que, dentro del rango de composiciones considerado en esta tesis y para el PP utilizado, la arcilla no tiene un efecto nucleante. Por el contrario, retrasa levemente su cristalización reduciendo el nivel de cristalinidad.

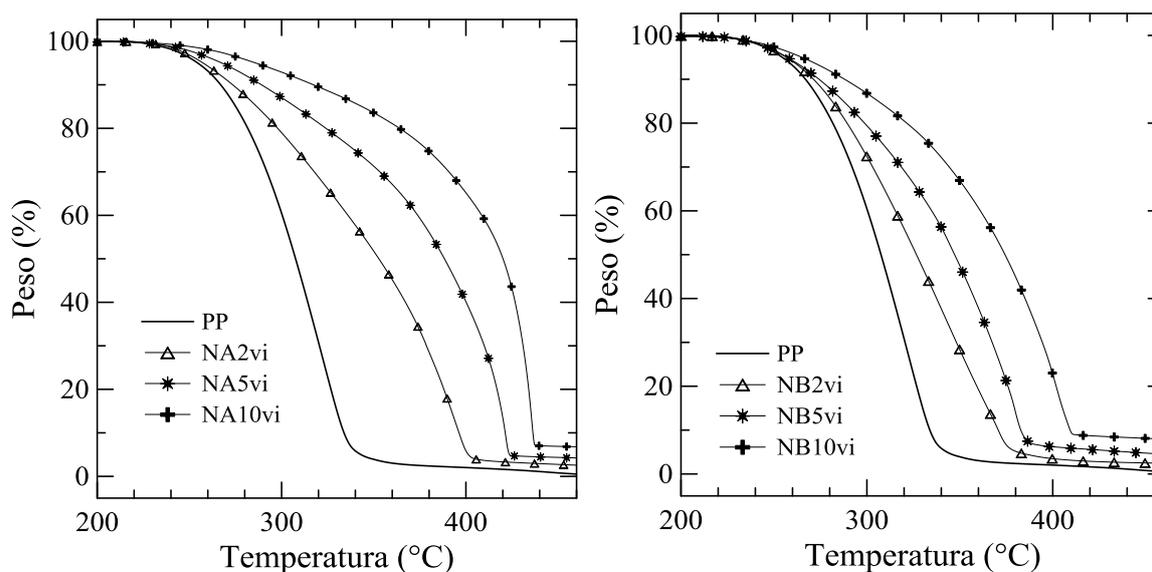
Respecto de la estabilidad térmica de los materiales en atmósfera de nitrógeno se ha encontrado que la modificación de PP con peróxido y su funcionalización con ambos AF no altera prácticamente su velocidad de degradación que alcanza un valor máximo de  $\sim 2.7\%/^{\circ}\text{C}$  a  $\sim 460^{\circ}\text{C}$ , correspondiendo a una pérdida de masa de un 70%. La funcionalización, sin embargo, adelanta el inicio de la degradación del PP en  $\sim 40^{\circ}\text{C}$  si se compara a una pérdida de masa de 1%. La presencia de arcilla produce en todos los casos un aumento significativo de la velocidad de degradación de la matriz polimérica, cuyo valor máximo pasa a ser de 5 a  $8\%/^{\circ}\text{C}$  y ocurre cuando la mayor parte de la masa se ha perdido (80-90%). Esto hace que el proceso de degradación termine aproximadamente  $30-45^{\circ}\text{C}$  antes que en PP. Por otra parte, en todos los compuestos se observa una pérdida de masa inicial debida a la degradación del material orgánico de la arcilla. Transcurrida esta etapa, se observa que la degradación de la matriz polimérica se retrasa  $\sim 40^{\circ}\text{C}$  respecto del PP en los compuestos basados en AM preparados con el Procedimiento vi, y hasta  $\sim 30^{\circ}\text{C}$  al usar BA. La Figura 7.8 muestra, como ejemplo comparativo, las curvas de pérdida de

masa en atmósfera de nitrógeno de los compuestos preparados con 2 y 10%p/p de arcilla mediante el Procedimiento vi usando AM y BA.



**Figura 7.8** Termogramas de PP y compuestos preparados usando el Procedimiento vi con dos agentes funcionalizantes

La arcilla tiene un efecto más notable en la degradación oxidativa del PP como se muestra en la Figura 7.9. De hecho, en el Procedimiento vi que se analizó, las dos familias de compuestos inician su degradación en aire a temperatura muy cercana a la del PP, y a partir de allí, el proceso se extiende por un rango mayor, finalizando a temperaturas cada vez más altas cuanto mayor es la concentración de arcilla. Para los materiales con AM se encuentra que hay un retraso de 60°C en la finalización del proceso de degradación oxidativa al usar 2%p/p de o-MMT, que se amplía a 100°C en NA10vi. En cuanto a los materiales preparados con BA, se observa un retraso menor, de entre 40 y 70°C al aumentar la concentración de arcilla de 2 a 10%p/p. Se observa, además, que la temperatura a la cual ocurre la máxima velocidad de degradación aumenta gradualmente con la concentración de arcilla en ambos conjuntos de materiales, pasando de 330°C en PP hasta 435 y 400°C en NA10vi y NB10vi, respectivamente. De hecho, al alcanzar los 330°C, el PP ha perdido el 70% de su masa, mientras que los compuestos preparados con AM han alcanzado 30, 18 y 10% de masa perdida al aumentar la concentración de arcilla, respectivamente, y los preparados con BA aproximadamente el doble que aquellos.

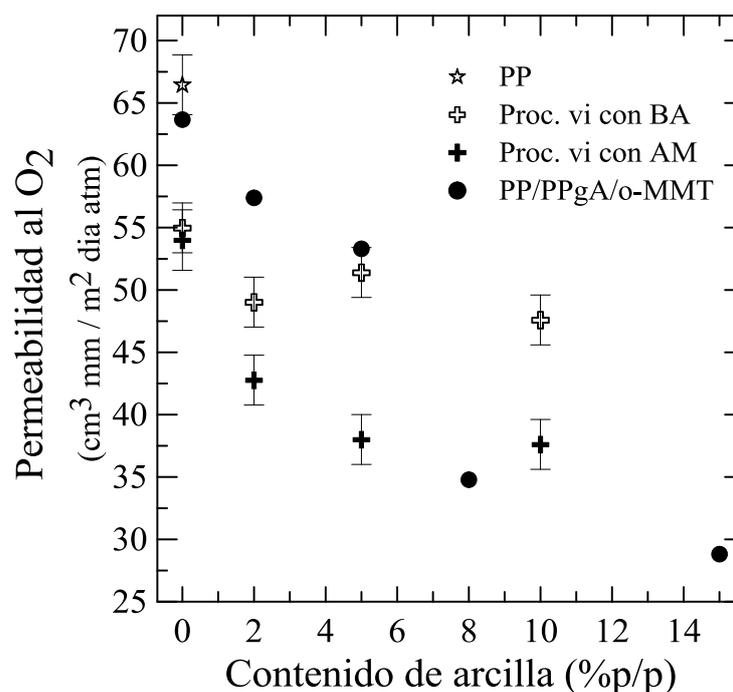


**Figura 7.9** Pérdida de peso en aire de PP y los compuestos preparados con el Procedimiento vi en base a AM (izquierda) y BA (derecha)

Cabe señalar que en atmósfera de aire, la degradación del polímero y del modificador están ocurriendo en paralelo, por lo que el papel catalizador de la arcilla, de existir, se diluye, y la capa de arcilla colapsada por degradación del material de la superficie de la muestra (que sería el primero en degradarse) tiene un papel fundamental retrasando la difusión de los productos de descomposición, así como la del oxígeno hacia el interior de la masa. Por otro lado, en los compuestos con AM, se presentan los productos secundarios resultantes de la reacción entre el AM y el modificador de la arcilla que, así como se ha deducido que estarían neutralizando la acción del peróxido, también podrían interferir con las etapas iniciales de degradación oxidativa que involucran radicales libres. Esto concuerda con la disminución de la velocidad de degradación en la etapa inicial cuando se compara los comportamientos de los materiales obtenidos con AM y con BA.

### Permeabilidad

Todos los compuestos analizados, preparados tanto con AM como con BA, presentan menor permeabilidad al oxígeno que el PP. Globalmente, el Procedimiento vi resultó ser en ambos casos el más efectivo en disminuir la permeabilidad, coincidiendo con el hecho de que es el procedimiento que produce mayor grado de exfoliación. Por ello, la comparación de resultados que se presenta en la Figura 7.10, se realiza en base a los resultados de este procedimiento. Se incluyen, además, los valores correspondientes a los NCs de PP y o-MMT obtenidos en el grupo usando PPgA como compatibilizante (Horst *et al.*, 2012).



**Figura 7.10** Permeabilidad al oxígeno en función del contenido de arcilla de películas de PP y de nanocompuestos producidos mediante el Procedimiento vi con los dos agentes funcionalizantes. Se incluyen datos del sistema PP/PPgA/o-MMT reportado por Horst y colaboradores (2012)

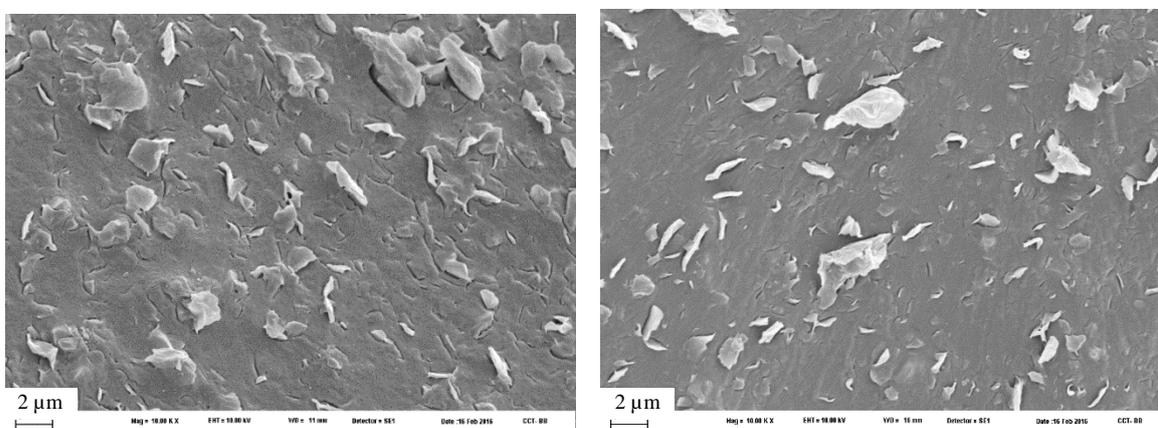
Como se puede observar, bajas concentraciones de arcilla en los compuestos obtenidos por funcionalización in-situ tienen un importante efecto barrera a la permeabilidad de oxígeno, lográndose valores de permeabilidad que llegan a ser un 30% inferiores a los obtenidos en los compuestos compatibilizados al usar AM. Es más, si se comparan los valores de permeabilidad que se obtienen de usar tan sólo un 2%p/p de o/MMT se obtienen disminuciones de 25 y 35% al usar BA y AM, respectivamente, frente a un 11% observado en el compuesto compatibilizado con 6%p/p de PPgA (relación 3.1). Cabe señalar que la presencia de PPgA no afecta la permeabilidad del PP (Horst *et al.*, 2012).

Además, al analizar la permeabilidad de los NCs obtenidos por mezclado reactivo debe considerarse el hecho de que la cristalinidad de las matrices poliméricas baja al aumentar la concentración de arcilla. Esto afecta negativamente a la permeabilidad ya que la misma depende del volumen de la fracción amorfa de polímero. Por otro lado, es de esperar que el efecto barrera disminuya ante la presencia de huecos o espacios libres. En este sentido, es probable que uno de los motivos por los que los resultados de permeabilidad de los compuestos preparados con BA sean mayores que los del sistema con AM sea la menor adhesión que parece existir entre las partículas de arcilla y la matriz polimérica en ese caso, como se observa en la Figura 7.4

### **Compuestos obtenidos por mezclado reactivo sin agente funcionalizante**

Dados los resultados obtenidos con los materiales preparados con 10%p/p de arcilla elaborados con los Procedimientos v y vi sin usar agente funcionalizante, se decidió comentarlos en un apartado separado.

Estos materiales, N10v y N10vi, que se prepararan en presencia de 0.075%p/p de peróxido, presentan una alta transparencia y estructuras intercaladas que, al igual que sus análogos preparados con AF, incluyen partículas de tamaño original y un buen grado de exfoliación, como se puede ver en la Figura 7.11. Esto estaría sugiriendo que la modificación in-situ del PP con DBPH parece ser suficiente para lograr un muy buen grado de desagregación, e incluso exfoliación, de la arcilla.



**Figura 7.11** Micrografías SEM de N10v (izquierda) y N10vi (derecha) obtenidas con una magnificación de 10000x

Coincidiendo con estas observaciones, las propiedades viscoelásticas lineales de los dos compuestos muestran el típico efecto de interacciones entre partículas que aumentan el valor de los módulos, sobre todo del módulo elástico y a bajas frecuencias. De hecho, tomando como base el PP modificado con peróxido (PPp), que constituiría la matriz de estos compuestos, se observa que el cociente entre  $G'$  de N10v y N10vi respecto de PPp, a  $0.04 \text{ s}^{-1}$ , es de 24. Valor que es indicativo de la presencia de interacciones entre partículas y que resulta mayor que el de NA10v pero inferior que los de NA10vi, NB10v y NB10vi (ver Tabla 7.2).

Además, otro resultado a destacar es que estos materiales presentan muy baja permeabilidad al oxígeno, con valores que llegan a ser inclusive menores que el de NB10vi, aunque están por encima del de NA10vi.

Cabe señalar que estudios previos en los que se han analizado mezclas de PP y o-MMT demuestran que la arcilla no sufre cambios durante el procesado, obteniéndose microcompuestos. Indudablemente en el mezclado reactivo existe una interacción entre la arcilla o su modificador y los radicales que se forman en el medio, que llevan a la desagregación e incluso exfoliación de la arcilla. Este interesante resultado debe ser aun explorado para poder incluso explotarlo en la preparación de NCs de PP.

## 7.2 CONCLUSIONES

---

Los resultados obtenidos en este trabajo de tesis demuestran que:

- es posible obtener nanocompuestos de PP y arcilla por funcionalización in-situ usando tanto AM como BA;
- el procedimiento por mezclado secuencial, en el que se funde el PP y se agrega la arcilla a la mitad del tiempo total de procesado reactivo, es el procedimiento que genera mayor intercalación y/o grado de exfoliación de la arcilla tanto al usar AM como BA;
- el procedimiento secuencial produce materiales en los que la permeabilidad al oxígeno y la velocidad de degradación oxidativa del PP son disminuidas significativamente sin afectar de manera notable la transparencia del polímero o sus procesos de cristalización y fusión;
- la disminución del peso molecular de la matriz polimérica en el procedimiento secuencial hace que las propiedades de flujo de los compuestos obtenidos no superen las del PP, al menos en el rango de condiciones cubiertas en este trabajo;
- existe una gran afinidad entre el AM y el modificador de la o-MMT usada en este trabajo, el 2M2HTA, que da lugar a reacciones químicas que afectan el proceso de funcionalización y de generación de nanocompuestos; y
- es posible obtener NCs intercalados/exfoliados con alta transparencia y muy buenas propiedades barrera por simple mezclado en fundido en presencia de peróxido.

El conjunto de resultados obtenidos demuestra, además, que el proceso de funcionalización in-situ es una alternativa viable para la preparación de NCs de PP y arcilla, que permitiría obtener NCs con estructuras de fase exfoliadas en muy delgados

tactoides y con algunas propiedades físicas que incluso superan a las obtenidas por mezclado en fundido usando compatibilizante.

### 7.3 TRABAJO FUTURO

---

En función de los resultados obtenidos, se plantean algunas líneas de trabajo futuro posibles que permitirían afianzar las conclusiones obtenidas y ampliar el conocimiento logrado. Se propone,

- completar la evaluación de los compuestos obtenidos mediante la determinación de las propiedades extensionales del estado fundido y del comportamiento mecánico del estado sólido (actividad que se encuentra en desarrollo en relación con la respuesta en tracción de los compuestos funcionalizados con AM);
- explorar el efecto de variables de proceso en el Procedimiento secuencial y de concentraciones de AF y DBPH, con la idea de optimizar la formulación que permita tener compuestos con alta exfoliación, baja concentración de partículas originales, buena transparencia y baja permeabilidad;
- extender el estudio analizando, en particular de compuestos preparados con bajas concentraciones de arcilla (del orden de la concentración de percolación estimada);
- explorar el uso de otros monómeros polares como agentes funcionalizantes; y
- adaptar los mecanismos más exitosos de producción de NCs en escala laboratorio a una producción continua en un extrusor.

#### Referencias

- Durmus, A., Kasgoz, A., & Macosko, C. W. (2007). Linear low density polyethylene (LLDPE)/clay nanocomposites. Part I: Structural characterization and quantifying clay dispersion by melt rheology, *Polymer*, 48, 4492-4502.
- Horst, M. F., Tuckart, W., Del Blanco, L., Failla, M. D., & Quinzani, L. M. (2012). Effect of clay concentration on the wear behavior and permeability of polypropylene/clay nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 125, E495-E502.
- Horst, M. F., Quinzani, L. M., & Failla, M. D. (2014). Rheological and barrier properties of nanocomposites of HDPE and exfoliated montmorillonite. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 106-125.
- Rohlmann, C. O., Failla, M. D., & Quinzani, L. M. (2006). Linear viscoelasticity and structure of polypropylene-montmorillonite nanocomposites. *Polymer*, 47(22), 7795-7804.