



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

TESIS DE DOCTOR EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE
LOS MATERIALES

**Desarrollo de copolímeros de propileno-etileno
con resistencia a la decoloración y capacidad de
espumado mediante la generación de
nanocompuestos**

Dahiana Ximena Haure

BAHÍA BLANCA

ARGENTINA

2024

PREFACIO

Esta Tesis se presenta como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Doctor en Ciencia y Tecnología de los Materiales, 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 durante el período comprendido entre el 1 de junio del 2018 y el 31 de julio del 2024, bajo la dirección de la Doctora en Ingeniería Química Lidia María Quinzani y el Doctor en Ingeniería Química Marcelo Daniel Failla.

Dahiana Ximena Haure



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.

A mis directores, Lidia y Marcelo, por su paciencia constante a lo largo de todos estos años, sobre todo durante los últimos meses. Gracias por su gran apoyo, por enriquecerme con tantos conocimientos y por hacerme sentir parte de un grupo tan lindo de trabajo.

Gracias a mi familia, a mis hermanos, mis abuelos, y en especial a mi mamá y mi papá, que con su sacrificio hicieron posible que estudiara durante tantos años y lo siga haciendo. Papá, sé que desde el cielo me seguís cuidando y guiando siempre.

Gracias a toda la comunidad PLAPIQUI, un lugar donde siempre me sentí cómoda y acompañada. Quiero agradecer en especial a mis compañeros de trabajo, Jorge y Lucía por brindarme ayuda siempre que lo necesité. Y gracias a mis compañeras de la ofi, Dai y Mai, que más que compañeras se convirtieron en amigas. Hacen que los días de trabajo sean más divertidos y motivadores.

Agradezco a mi compañero de vida, Lucho, quién me incentiva cada día a ser mejor persona y a luchar por mis objetivos. Gracias por ser mi sostén durante todo este tiempo.

Y por último y no menos importante, gracias hijo. Gracias Feli por ser mi guía desde que naciste, por enseñarme que con esfuerzo y dedicación todo se puede lograr, por acompañarme en cada proyecto, en cada paso. Sos la fuerza que me impulsa cada día.

A todos, MUCHAS GRACIAS!!

Dahi

RESUMEN

El polipropileno (PP) y sus copolímeros resultan de marcado interés comercial debido a su bajo costo y buenas propiedades físicas, mecánicas y térmicas. Aun así, las limitaciones que poseen para algunas aplicaciones hacen que resulte atractivo intentar generales nuevas y mejores propiedades para extender su rango de uso. Son varias las estrategias que se usan para ello. Por un lado, se realiza el mezclado con pequeñas cantidades de otros polímeros (como polietileno, poliamidas, etc.) para mejorar propiedades de uso final. Por otro, se mezclan con diversos sistemas inorgánicos (como arcillas, talco, etc.) que permita generar compuestos y nanocompuestos. Otra estrategia es la síntesis en presencia de comonómeros, generando copolímeros como el copolímero propileno-etileno (CPE), con mejoras significativas de flexibilidad, resistencia al impacto y transparencia respecto del PP. Los CPE tienen una amplia gama de aplicaciones, principalmente en las industrias de envasado, textil y automotriz. Otros métodos de transformación que también se usan involucran la modificación química, ya sea para producir PP funcionalizados que poseen mayor afinidad con sistemas polares y/o para modificar la estructura molecular para, por ejemplo, introducir ramificaciones largas. Cambiar la estructura lineal a una con ramas largas mejora la resistencia en fundido del PP, propiedad que resulta importante, por ejemplo, en procesos de espumado e hilado.

Una falencia del PP, y también de los CPE, es que son materiales difíciles de colorear. La coloración de estas poliolefinas se hace por diversos métodos que básicamente implican la adición de pigmentos o colorantes. Los colorantes serían mejores que los pigmentos por poder disolverse o dispersarse en medios líquidos, ser menos dañinos para el medioambiente, y tener coloración que permite incorporar colores brillantes en un amplio espectro. Por otro lado, la mayoría de los colorantes no se disuelven en las POs, tienden a migrar fuera de las piezas finales, y muestran estabilidad térmica y a la luz más pobre que la mayoría de los pigmentos.

En tal sentido, el objetivo global del presente proyecto de tesis es *“obtener CPE con buena resistencia a la decoloración mediante la preparación de nanocompuestos (NC) con alto grado de desagregación de montmorillonita organofílica (oMt) usando Rodamina 6G (RA) como colorante, sin afectar significativamente las características del polímero”*. Este objetivo se plantea ante las hipótesis: que la montmorillonita tiene alta capacidad de absorción de sustancias como los colorantes catiónicos, que se conoce el mecanismo para lograr su desagregación/exfoliación en POs, y que, por lo tanto, bajas concentraciones de oMt daría lugar a alta concentración de láminas y tactoides de arcilla que protegerían el colorante y mejorarían la solidez del color del CPE. Además, es de interés analizar el uso de CPE con estructura molecular de ramas largas ya que la introducción de estas ramificaciones otorga resistencia en fundido e

introduce puntos de polaridad que mejorarían la interacción del polímero con el colorante y la arcilla.

Durante el desarrollo del trabajo de tesis se obtuvieron: a) CPE lineales coloreados con RA a partir de la incorporación de hasta 3 %p/p de oMt usando un CPE funcionalizado con AM como compatibilizante; b) CPE ramificados (Cr) coloreados a partir de la incorporación de hasta 3 %p/p de oMt; y c) CPE coloreados por mezclado de un masterbatch (MB) preparado por mezclado de Cr y 20 %p/p de oMt/RA con CPE lineal. En particular, se ha analizado el efecto de la incorporación del colorante y de bajas concentraciones de arcilla en la estructura química y de fases y en las propiedades de flujo de los polímeros, al igual que la resistencia a la decoloración de polímeros y NCs por exposición a radiación UV y a solventes.

Globalmente, los resultados muestran que es posible colorear CPE usando un colorante orgánico con poca afinidad al polímero mediante la formación de NCs basados en pequeñas cantidades de oMt. La incorporación de tan sólo 1 %p/p de arcilla otorga una mejora notable en la solidez del color del polímero que pasa de perder casi toda su coloración en 24 horas de exposición a radiación UV a experimentar cambios mínimos en al menos 96 horas. Por otro lado, se demuestra que la tecnología de mezclado de MB y polímero lineal da lugar a materiales con mejor desagregación/exfoliación de la arcilla sin presencia de aglomerados macroscópicos, en relación a aquellos NCs basados en el copolímero ramificado. Este método, que a su vez no afecta la excelente mejora en la solidez del color de los compuestos, resulta promisorio desde el punto de vista de su aplicabilidad industrial.

ABSTRACT

Polypropylene (PP) and its copolymers are polymers of marked commercial interest due to their low cost and good physical, mechanical and thermal properties. Even so, they display some limitations for given applications. Hence the appeal of trying to generate new and better properties for these materials to expand their range of use. Several strategies are used in that sense. One is the mixing with small quantities of other polymers (such as polyethylene, polyamides, etc.) to improve the end-use properties. The mixing with various inorganic systems (such as clays, talc, etc.) is also used, allowing the generation of composites and nanocomposites. Another strategy is to perform the synthesis in the presence of comonomers, generating copolymers such as propylene-ethylene copolymers (CPE), with improved flexibility, impact resistance and transparency in comparison to PP. CPEs have a wide range of applications, mainly in the packaging, textile and automotive industries. Other transformation methods that are also used involve chemical modification, either to produce functionalized PPs that have greater affinity with polar systems and/or to modify the molecular structure by, for example, introducing long-chain branches. Changing the linear structure of PP and CPE to one with long-chain branches improves the melt strength of these polymers, a property that is important, for example, in foaming and spinning processes.

Another shortcoming of PP, and also of CPE, is that they are difficult to dye. The coloring of these polyolefins is done by various methods that basically involve the addition of pigments or dyes. Dyes are better than pigments because they can dissolve or disperse in liquid media, are less harmful to the environment, and they allow to introduce bright colors in a wide spectrum. However, most dyes do not dissolve in POs, tend to migrate out of the final pieces, and show poorer thermal and light stability than most pigments.

Accordingly, the overall objective of this thesis project is “to obtain CPE with good color resistance through the preparation of nanocomposites (NC) with high degree of disaggregation of organophilic montmorillonite (oMt) using Rhodamine 6G (RA) as dye, without significantly affecting the characteristics of the polymer.” This objective is based on the hypotheses: that montmorillonite has a high absorption capacity of substances such as cationic dyes, that the mechanism to achieve its disaggregation/exfoliation into POs is known, and that, therefore, low concentrations of oMt would result at high concentration of clay tactoids that would protect the dye and improve the color fastness of CPE. Furthermore, it is of interest to analyze the use of CPE with long-chain branches in its molecular structure since the introduction of long-chain branches gives melt strength and introduces a degree of polarity to the polymer that would improve its interaction with dye and clay.

During the development of the thesis work, the following materials were obtained and studied: a) RA colored linear CPEs from the incorporation of up to 3 %w/w of oMt using a CPE functionalized with AM as a compatibilizer; b) RA colored branched CPEs (Cr) from the incorporation of up to 3 %w/w of oMt; and c) colored CPE prepared by mixing a masterbatch (MB) based in Cr and 20 %w/w oMt/RA with linear CPE. In particular, the effect of dye incorporation and low clay concentrations on the chemical and phase structure and flow properties of the polymers was analyzed, as well as the resistance to discoloration of polymers and NCs due to exposure to UV radiation and solvents.

Globally, the results show that it is possible to color CPE using an organic dye with low affinity to the polymer through the formation of NCs based on small amounts of oMt. The incorporation of just 1 %w/w of clay provides a notable improvement in the color fastness of the polymer, which goes from losing almost all of its color in 24 hours of exposure to UV radiation to experiencing minimal changes in at least 96 hours. On the other hand, it is demonstrated that the technology of mixing the MB with linear polymer instead of preparing the NC by directly mixing the branched copolymer with oMt/RA gives rise to materials with better disaggregation/exfoliation of the clay without the presence of macroscopic agglomerates. This method, which in turn does not affect the excellent improvement in the color fastness of the compounds, is promising from the point of view of its industrial applicability.

ÍNDICE

Resumen	I
Abstract	III
Índice	V
Índice de Figuras	VIII
Índice de Tablas	XIII

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Referencias	6
-------------	---

CAPÍTULO 2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1. Polipropileno y Copolímeros al azar de Propileno	8
2.1.1. Modificación Química y Ramificación	10
2.2. Arcillas	13
2.2.1. Montmorillonita (Mt)	15
2.3. Nanocompuestos Poliméricos	17
2.4. Nanocompuestos de PP y CPE con arcilla	20
2.4.1. Caracterización y propiedades de NCs de PP y CPE	24
2.5. Coloración de Poliolefinas y sus Nanocompuestos	30
2.6. Espumado de Poliolefinas	33
Referencias	36

CAPÍTULO 3. MATERIALES, PROCEDIMIENTOS Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES

3.1. Materiales	43
3.1.1. Copolímeros	43
3.1.2. Compatibilizante: Copolímero Orevac CA100 (Cg)	44
3.1.3. Arcilla	44
3.1.4. Colorante	45
3.1.5. Otros	46
3.2. Materiales sintetizados	48
3.2.1. Funcionalización de CPE4 (C4g)	49
3.2.2. Ramificación de C4g (Cr)	51

3.2.3. Preparación de NCs y mezclas de polímeros	52
3.3. Técnicas de Caracterización	55
3.3.1. Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)	55
3.3.2. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	56
3.3.3. Difracción de Rayos X (DRX)	58
3.3.4. Reología	61
3.3.5. Envejecimiento por radiación ultravioleta (UV)	69
3.3.6. Migración de Colorante	70
3.3.7. Espectroscopia UV-visible (UV-VIS)	71
3.3.8. Análisis Colorimétrico	72
3.4. Espumado de Materiales Poliméricos	74
Referencias	77

CAPÍTULO 4. NANOCOMPUESTOS COLOREADOS BASADOS EN CPE LINEAL

4.1. Introducción	79
4.2. Caracterización de Estructura Química	80
4.3. Caracterización Estructural	83
4.3.1. Microscopía Electrónica de Barrido	83
4.3.2. Difracción de Rayos X	87
4.4. Caracterización Reológica	89
4.4.1. Propiedades Viscoelásticas Lineales	89
4.5. Resistencia a la Decoloración	93
4.5.1. Degradación mediante Radiación Ultravioleta	94
4.5.2. Migración de Colorante	102
Referencias	104

CAPÍTULO 5. NANOCOMPUESTOS COLOREADOS BASADOS EN CPE RAMIFICADO

5.1. Introducción	106
5.2. Caracterización de Estructura Química	107
5.3. Caracterización Estructural	110
5.3.1. Microscopía Electrónica de Barrido	110
5.3.2. Difracción de Rayos X	113

5.4. Caracterización Reológica	115
5.4.1. Propiedades Viscoelásticas Lineales	115
5.4.2. Viscosidad Elongacional Transitoria	123
5.5. Resistencia a la Decoloración	126
5.5.1. Degradación mediante Radiación Ultravioleta	126
5.5.2. Migración de Colorante	134
Referencias	136

CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO

6.1. Introducción	139
6.2. Trabajo Futuro	143

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Demanda mundial de PP (Ceresana, 2021).	1
Figura 1.2. Demanda de plásticos presentada por polímero y segmento del mercado (PlasticsEurope, 2017).	2
Figura 2.1. Esquema mostrando los isómeros de polipropileno.	8
Figura 2.2. Arriba: viscosidad intrínseca en función de peso molecular de PP ramificados usando distintas concentraciones de glicerol (G), 1,4-butanodiol (B), fenilendiamina (P) y la resina epoxi bisfenol-A (E). Abajo: viscosidad dinámica en función de la frecuencia de PP ramificados usando una concentración similar de los mismos agentes entrecruzantes (~0.4 moles de AE/mol de grupos -anhídrido en el PPg). Datos extraídos de Guapacha et al (2018).	12
Figura 2.3. Microestructura laminar de las arcillas.	13
Figura 2.4. Estructuras básicas de las láminas arcillas: a) capa tetraédrica, y b) capa octaédrica.	14
Figura 2.5. Estructura final de lámina de arcilla tipo 1:1 (a) y de arcilla tipo 2:1 (b).	14
Figura 2.6. Esquema mostrando las láminas de arcilla y posición de los cationes intercambiables.	15
Figura 2.7. Posibles configuraciones de los iones alquilamonio dentro de las galerías de oMt.	16
Figura 2.8. Imagen TEM de una partícula de la oMt Nanomer I.44P. La micrografía corresponde a una zona de ~38×25 nm.	16
Figura 2.9. Ejemplos de partículas precursoras de nanocompuestos.	17
Figura 2.10. Estructuras posibles de nanocompuestos de polímero/arcilla.	19
Figura 2.11. Micrografías TEM de NCs preparados con 5 %p/p de oMt y PP de bajo (a) y alto (b) peso molecular (Kim et al., 2001).	21
Figura 2.12. Módulo elástico y viscosidad compleja de NCs de PP/PPg/oMt con composición 65/30/5 preparados por mezclado en fundido a diferentes velocidad de tornillos en una mezcladora tipo batch (Lertwimolnun y Vergnes 2005).	24
Figura 2.13. Evolución en el tiempo de espectros de IR de un CPE con 4 %p/p de etileno (C4), el mismo polímero luego de extraído con xileno (C4s), el NC de C4, C4g y 5 %p/p de oMt (N-C4), y el mismo NC extraído con xileno (N-C4s), sometidos a irradiación UV (Riechert et al., 2023).	25
Figura 2.14. Difractogramas de seis oMt y los correspondientes NCs de PP usando PPg como compatibilizante. Se incluyen Cloisites C10, C15, C30 y C93, Nanocor I.44P (N44) y una arcilla preparada en el laboratorio a partir de una bentonita natural y octadecilamina (B18) (Rohlmann et al., 2008).	26
Figura 2.15. Imágenes de NC de PP y 3 %p/p de nanocarga obtenidas por SEM (izq.) y TEM (der.) (Ferdinand et al., 2023).	27
Figura 2.16. Micrografía SEM de NC de PP y oMt obtenida con una magnificación de 40,000x (Merchan Sandoval et al., 2024).	27
Figura 2.17. Ángulo de fase ($\tan \delta$) de polímeros y compuestos en función de la frecuencia a 180 °C (Riechert et al., 2023).	28
Figura 2.18. Viscosidad extensional transitoria del terpolímero de propileno-etileno-butileno y NCs con 2 a 8 %p/p de oMt y relación 3:1 de compatibilizante/oMt a 150°C y diferentes velocidades de deformación.	29

Figura 2.19. Cambio global del color de películas de PP con Rodamina B (izquierda) y nanopartículas de Mt con Rodamina B (derecha) en función del tiempo de exposición a irradiación UV (Raha et al., 2009).	32
Figura 2.20. Estructuras de celdas típicas de espumas poliméricas.	33
Figura 2.21. Datos de relación de expansión de espumas de PP lineal (izq.) y PP con ramas largas (der.), usando hasta 20%p/p de butano como agente espumante. (datos de Naguib et al., 2002).	35
Figura 2.22. Imágenes SEM de espuma de PP (a) y del NC basado en este PP, 3 %p/p de oMt y 8 %p/p de PPg (b). Datos de Chaudhary y Jayaraman (2011).	36
Figura 3.1. Molécula de Rodamina 6G y su conformación 3D (derecha).	45
Figura 3.2. Estructura molecular del Anhídrido Maleico.	46
Figura 3.3. Estructura química de la m-xililendiamina (XDA).	47
Figura 3.4. Estructura química del DBPH.	47
Figura 3.5. Fotografía de extrusor Göttfert de simple tornillo usado para sintetizar el C4g.	50
Figura 3.6. Imagen de un cúmulo de pellets de C4g obtenidos por extrusión reactiva de CPE4 en presencia de DBPH y AM.	50
Figura 3.7. Esquema de reacción de ramificación de C4g esperada mediante el mezclado reactivo en presencia de XDA.	51
Figura 3.8. Mezcladora de laboratorio Brabender Plastograph.	52
Figura 3.9. Espectrómetro de infrarrojo Nicolet Nexus.	56
Figura 3.10. Prensa utilizada para la elaboración de películas y discos de sistemas poliméricos.	56
Figura 3.11. Representación esquemática del funcionamiento del microscopio electrónico de barrido.	57
Figura 3.12. Microscopio electrónico de barrido utilizado para el análisis de los materiales.	58
Figura 3.13. Representación simplificada del proceso de difracción de un haz de rayos X.	59
Figura 3.14. Movimiento relativo de partículas materiales en flujos de corte y extensional.	61
Figura 3.15. Representación esquemática del comportamiento de los módulos dinámicos en función de la frecuencia para polímeros homogéneos simples formados por cadenas flexibles.	64
Figura 3.16. Reómetro rotacional AR-G2 con geometría de platos paralelos.	65
Figura 3.17. Comportamiento típico de la viscosidad elongacional transitoria de materiales poliméricos.	67
Figura 3.18. Accesorio SER anexo al motor de rotación del reómetro AR-G2 y detalle de tambores con muestra en ensayo de estiramiento.	68
Figura 3.19. Representación esquemática de una cámara de envejecimiento acelerado por exposición a radiación UV.	69
Figura 3.20. Curvas de calibración de intensidad de la absorbancia de soluciones de RA en diferentes solventes.	71
Figura 3.21. Espectro electromagnético.	71
Figura 3.22. Espectro de absorción de una película de Rodamina 6G de 100 m de espesor depositada sobre vidrio (extraído de Kruglenko et al., 2023).	72
Figura 3.23. Esquema mostrando el espacio de color tridimensional CIE-L*a*b*, con los tres ejes del sistema: L*: Luminosidad, a*: tonalidad de verde a rojo, y b*: tonalidad de amarillo a azul.	74

Figura 3.24. Recipiente de acero inoxidable con tapa roscada y sello de teflón donde se coloca el portamuestras.	75
Figura 3.25. Probeta utilizada donde se colocan las muestras a ser espumadas.	75
Figura 3.26. Sistema utilizado para la elaboración de las espumas poliméricas.	76
Figura 3.27. Balanza de laboratorio con accesorios para medir densidad.	77
Figura 4.1. Regiones de interés de los espectros FTIR de polímeros y sistemas poliméricos basados en CPE3. Las líneas de trazos corresponden a espectros de materiales con RA.	80
Figura 4.2. Región de los espectros de CPE3 y Cg con bandas de absorción utilizadas en el cálculo de contenido de etileno.	83
Figura 4.3. Imágenes de SEM de los NCs preparados sin (izquierda) y con (derecha) RA. Las fotografías fueron obtenidas con magnificación de 1000x. Ellas corresponden a sectores de 310 x 230 μm .	85
Figura 4.4. Imágenes de SEM de los NCs preparados sin (izquierda) y con (derecha) RA. Las fotografías corresponden a sectores de 31 x 23 μm . Magnificación usada: 10,000x.	86
Figura 4.5. Imagen SEM de Cg obtenida con una magnificación de 10,000x.	87
Figura 4.6. Imagen SEM de la mezcla B3. Magnificación: 10,000x.	87
Figura 4.7. Difractogramas de rayos X de la montmorillonita organofílica (oMt) y NCs basados en 1 y 3 %p/p de oMt. Se presentan resultados para materiales sin RA y con RA.	88
Figura 4.8. Módulo elástico y viscosidad dinámica de CPE3, CPE3-R y Cg en función de la frecuencia a 180°C.	90
Figura 4.9. Módulo elástico y viscosidad dinámica de las mezclas CPE3/Cg en función de la frecuencia a 180°C. Se incluyen los datos de CPE3 y Cg como referencia.	91
Figura 4.10. Módulo elástico y viscosidad dinámica de los NCs sin y con RA en función de la frecuencia a 180°C. Los datos de CPE3 y B3 se incluyen como referencia.	92
Figura 4.11. Módulo elástico de los NCs relativos a los de las mezclas correspondientes en función de la frecuencia a 180°C.	92
Figura 4.12. Fotografías de especímenes de 0.5 mm de espesor de varios de los materiales. Los textos sobre los que se colocaron los ejemplares fueron escritos en hoja blanca en Times New Roman 40.	93
Figura 4.13. Espectros FT-IR de CPE3-R, B1-R y los NCs coloreados antes (líneas sólidas) y después de 24 horas (líneas discontinuas) de tratamiento UV. El recuadro contiene los datos de N3 antes y después del tratamiento y duplica el espectro inicial de N3-R como referencia. Todos los espectros han sido desplazados arbitrariamente a lo largo del eje-y.	95
Figure 4.14. Índice de carbonilo de materiales en la Figura 4.13 en función de la concentración de arcilla. Se incluyen datos extraídos de Riechert et al. (2023) (x) y ajuste exponencial de IC de NCs (línea de rayas).	97
Figura 4.15. Difractogramas de rayos X de la Figura 4.7 a los que se han añadido aquellos de los NCs coloreados después de 24 horas de tratamiento UV.	98
Figura 4.16. Espectros UV-visible de películas de 0.5 mm de espesor antes y después de 24 horas de irradiación UV.	99
Figura 4.17. Fotografías de especímenes de 0.5 mm de espesor de materiales antes y después de 24 h de exposición a radiación UV. Los ejemplares se colocaron sobre textos en Times New Roman 40 y hoja blanca.	100

Figura 4.18. Variación en los parámetros de color de los materiales de la Figura 4.17 con el tiempo de exposición (cada valor se refiere al del parámetro en el tiempo correspondiente de exposición relativo al del material original).	101
Figura 4.19. Diferencia global de color $\Delta E^* = (\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})^{1/2}$ respecto de la condición inicial de cada material de la Figura 4.17 en función del tiempo de exposición a radiación UV.	102
Figura 5.1. Espectros de infrarrojo de los NCs basados en Cr y de los polímeros CPE4, C4g y Cr.	108
Figura 5.2. Espectros de infrarrojo de los NCs basados en masterbatch y de MB y las mezclas Br1 y Br3. Se incluyen los espectros de CPE4 y Cr como referencia.	110
Figura 5.3. Micrografías SEM de los cuatro NCs obtenidas a 1000x.	111
Figura 5.4. Micrografías SEM de los cuatro NCs obtenidas a 10000x.	112
Figura 5.5. Microscopías de barrido láser confocal de Nr1-R (izq.) y NM1-R (der.).	112
Figura 5.6. Difractogramas de los cuatro NCs y de la arcilla original. En líneas de trazos delgados se muestran las líneas de base de los picos de difracción a bajo ángulo trazadas por ajuste con polinomios, y en la figura anexa (izq.) se muestra la diferencia de los difractogramas respecto de las líneas de base.	113
Figura 5.7. Módulo elástico y viscosidad dinámica de CPE4 (con y sin RA), C4g y Cr en función de la frecuencia a 180°C.	115
Figura 5.8. Módulo elástico y viscosidad dinámica de los NCs basados en Cr y el MB en función de la frecuencia a 180°C. Se incluyen los datos de Cr como referencia.	117
Figura 5.9. Módulo elástico de los NCs relativos a los correspondientes sistemas poliméricos de referencia, presentados en función de la frecuencia a 180°C.	118
Figura 5.10. Módulo elástico y viscosidad dinámica en función de la frecuencia a 180°C de NCs basados en MB y mezclas de Cr y CPE4.	119
Figura 5.11. Gráfica de van Gorp-Palmen en que se presenta el ángulo de desfase de todos los materiales basados en CPE4 en función del módulo complejo.	120
Figura 5.12. Gráfica de van Gorp-Palmen en que se presenta el ángulo de desfase de todos los materiales basados en CPE4 en función del módulo complejo.	122
Figura 5.13. Viscosidad elongacional transitoria en función del tiempo de CPE4, Cr y sistemas basados en 1 %p/p de carga, medida a diferentes velocidades de deformación elongación a 180°C.	124
Figura 5.14. Viscosidad elongacional transitoria en función del tiempo de CPE4, Cr y sistemas basados en 3 %p/p de carga, medida a diferentes velocidades de deformación elongación a 180°C.	125
Figura 5.15. Fotos de películas de 0.5 mm de espesor sometidas a tratamiento UV con mitad izquierda enmascarada. Los especímenes se colocaron sobre hoja blanca con texto en TNR40.	127
Figura 5.16. Fotografías de películas de 0.5 mm de espesor de los cuatro NCs luego de 96 h de irradiación UV con la mitad izquierda enmascarada. Los especímenes se colocaron sobre hoja blanca con texto en TNR40.	128
Figura 5.17. Diferencia global de color $\Delta E^* = (\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})^{1/2}$ respecto de la condición inicial de cada material de acuerdo a los valores de la Tabla 5.5 en función del tiempo de exposición a radiación UV.	130
Figura 5.18. Fotografía de una película de ~0.12 mm de espesor de NM1-R sometida a 120 h de exposición a irradiación UV en su mitad derecha.	131
Figura 5.19. Espectros de infrarrojo de especímenes de CPE4-R, Br1-R y los dos NCs basados en MB antes y después de 96 h de tratamiento con irradiación UV.	132

Figura 5.20. Espectros de infrarrojo de muestras de los dos NCs basados en Cr antes y después de 96 h de tratamiento con irradiación UV.	132
Figura 5.21. Espectros UV-vis de películas de 0.12 mm de espesor antes y después de 24 y 96 h de irradiación.	133
Figura 5.22. Fotografía con trozos películas de 0.12 mm de espesor antes (orig.) y después del tratamiento de 96 horas de extracción con agua destilada (AD) y metil-etil-cetona (MEK).	135

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3.1. <i>Propiedades más relevantes de la oMt Nanomer® I.44P</i>	45
Tabla 3.2. <i>Propiedades más importantes del RA.</i>	46
Tabla 3.3. <i>Propiedades más importantes del AM.</i>	46
Tabla 3.4. <i>Propiedades más relevantes de la XDA.</i>	47
Tabla 3.5. <i>Principales propiedades del DBPH.</i>	48
Tabla 3.6. <i>Características más relevantes del Irganox® 1010.</i>	48
Tabla 3.7. <i>Composición de los sistemas poliméricos estudiados basados en CPE3.</i>	53
Tabla 3.8. <i>Composición de los sistemas poliméricos estudiados basados en CPE4.</i>	54
Tabla 4.1. <i>Composición de los sistemas poliméricos estudiados basados en CPE3.</i>	79
Tabla 4.2. <i>Valores de espaciado basal d_{001}, tamaño mínimo promedio de tactoides (L) y números de láminas de arcilla (N) de compuestos con 1 y 3 %p/p de oMt.</i>	89
Tabla 4.3. <i>Parámetros de color de las piezas presentadas en la Figura 4.12.</i>	94
Tabla 4.4. <i>Concentración de colorante en los solventes de extracción: agua destilada (AD), etanol (Et) y metiletilcetona (MEK), determinada mediante espectroscopia UV y las curvas de calibración en la Figura 3.20.</i>	103
Tabla 4.5. <i>Absorbancia en espectros UV-VIS determinada en películas antes y después de la extracción con solventes en longitud de onda características.</i>	104
Tabla 5.1. <i>Composición de los sistemas poliméricos estudiados basados en CPE4.</i>	106
Tabla 5.2. <i>Valores de espaciado basal d_{001}, tamaño mínimo promedio de tactoides (L) y números de láminas de arcilla (N) de compuestos basados en polímero ramificado.</i>	114
Tabla 5.3. <i>Viscosidad a velocidad de deformación de corte nula (η_0) y tiempo de relajación terminal (λ_0) calculados por ajuste de los módulos dinámicos a la Ec. (5.1) y frecuencia y módulo de cruce experimentales.</i>	122
Tabla 5.4. <i>Parámetros de color de los materiales con Rodamina en función del tiempo de exposición.</i>	129
Tabla 5.5. <i>Variación de los parámetros de color de los materiales con Rodamina en función del tiempo de exposición calculados respecto de material original (0 h).</i>	129
Tabla 5.6. <i>Concentración de RA en los solventes después de la extracción.</i>	134
Tabla 5.7. <i>Absorbancia en espectros UV-VIS determinada en películas antes y después de la extracción con solventes en longitud de onda características.</i>	135
Tabla 6.1 - <i>Imágenes de muestras originales de algunos materiales junto a las de muestras espumadas (izq.), y cortes delgados observados en microscopio óptico (centro) y mediante lupa (der.)</i>	144

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Las poliolefinas (PO) que comprenden los polímeros y copolímeros basados en etileno, propileno y α -olefinas mayores constituyen la principal familia de polímeros de consumo mundial, cubriendo más del 40% del volumen de plásticos producidos por año. Esto se debe al excelente balance que existe entre sus propiedades y el costo de producción (Gahleitner y Paulik, 2017). En particular, el polipropileno (PP), que se ha producido y utilizado en grandes cantidades desde 1957, es el segundo polímero commodity más importante después de los polietilenos (PE). El PP es el polímero que ha mostrado la mayor pendiente de crecimiento de la historia de los plásticos y hoy en día los ingresos anuales de esta industria son de casi 150 billones de dólares manteniendo un crecimiento sostenido de 4.9% por año (Ceresana, 2021).

Este fenómeno se debe a las buenas propiedades físicas, mecánicas y térmicas del PP, que lo hacen compatible con muchas tecnologías de procesamiento, y a su alta relación desempeño/costo. De hecho, el análisis del mercado realizado por la Consultora Ceresana en 2021 previó un consumo de 92 millones de toneladas de PP para el 2024 (67% del cual lo constituyen los homopolímeros) y que se alcanzarían 122 millones de toneladas en 2029, con un crecimiento de los ingresos del 5,6 % anual en ese período. La **Figura 1.1** muestra la demanda de PP a nivel mundial sectorizada por continentes (Ceresana, 2021). Las cinco principales empresas productoras de este polímero poseen alrededor del 35% de la cuota de mercado mundial en términos de capacidad de producción. Algunos de estos actores incluyen China Petroleum Chemical Corporation (SINOPEC), Lyondell-Basell Industries Holdings BV (Países Bajos), Borealis AG (Austria), Braskem (Brasil) y Reliance Industries Limited (India).

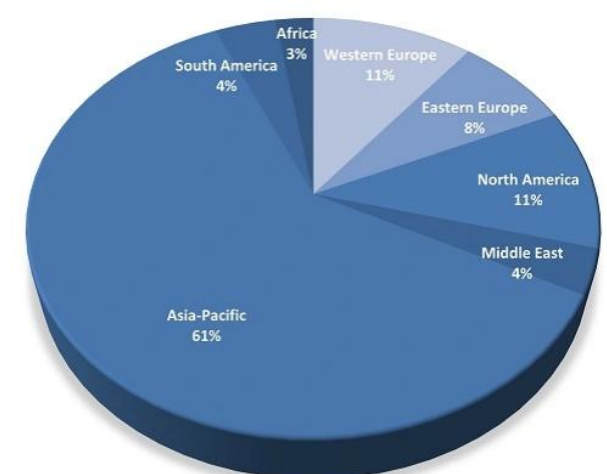


Figura 1.1. Demanda mundial de PP (Cerasana, 2021).

La versatilidad del PP se origina en su estructura molecular única, que consiste en monómeros de propileno unidos en una cadena no ramificada. Esta configuración lineal ofrece varios beneficios, incluyendo alta cristalinidad, altas propiedades mecánicas específicas, buena resistencia química, y alta resistencia a la fatiga. Estas características hacen que el PP sea apto para muy diversas aplicaciones (ver [Figura 1.2](#)), en particular embalaje, productos para el consumidor, elementos de la industria automotriz y dispositivos médicos (Hossain *et al.*, 2024).

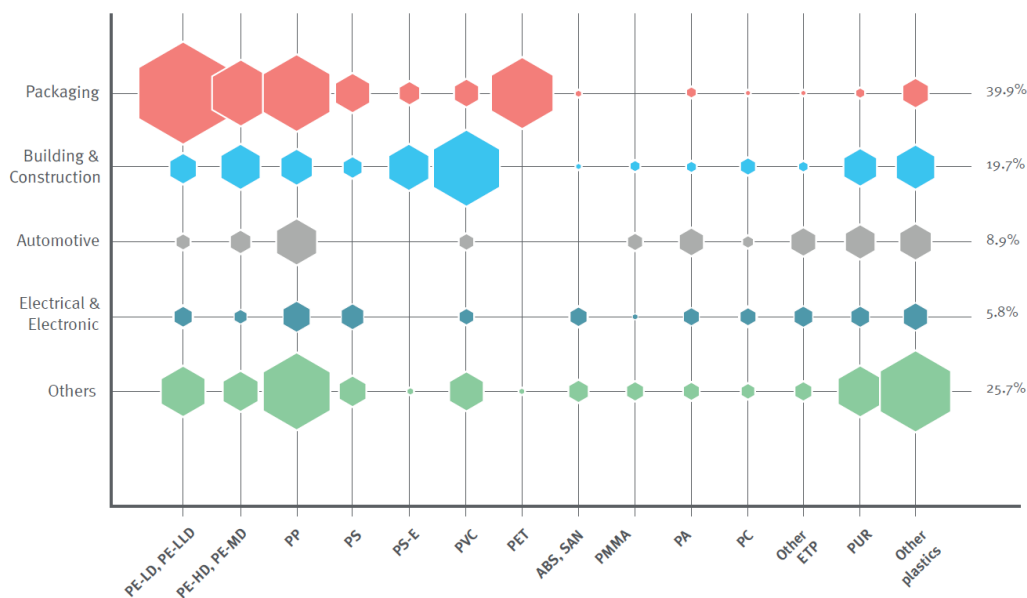


Figura 1.2. Demanda de plásticos presentada por polímero y segmento del mercado (PlasticsEurope, 2017).

Sin embargo, el PP posee algunas limitaciones para determinadas aplicaciones, como baja resistencia al impacto a temperatura ambiente y relativamente pobre transparencia. Estas limitaciones hacen que resulte atractivo intentar generarle nuevas y mejores propiedades. En este sentido, son varias las estrategias que se usan (Gahleitner y Paulik, 2017; Karger-Kocsis y Bárány, 2019). Una es el mezclado con pequeñas cantidades de otros polímeros (como PE, poliamidas, etc.) y/o con diversas cargas inorgánicas (como arcillas, talco, etc.) para mejorar las propiedades de uso final. Otra estrategia es la polimerización de propileno en presencia de bajas concentraciones de comonómeros con propiedades de impacto mejoradas. También se utiliza la modificación química por funcionalización con moléculas polares pequeñas, como el anhídrido maleico (AM) o el ácido acrílico, lo que produce PP funcionalizados (PPg) que poseen mayor afinidad con sistemas polares. Finalmente, otro método es la modificación química de PP, que está formado por macromoléculas altamente lineales, introduciéndole ramas largas. Además, varias de estas estrategias se usan en forma simultánea.

Como se mencionara, la copolimerización de propileno con bajas concentraciones de comonómero, generando copolímeros como el copolímero al azar de propileno-etileno (CPE), es uno de los métodos empleados para mejorar las propiedades del PP (Karger-Kocsis y Bárány, 2019). En particular, los CPE presentan flexibilidad y resistencia al impacto significativamente mejoradas respecto del PP. Además, el comonómero actúa como un defecto molecular que altera la estructura cristalina del PP, resultando en un material más transparente. Los CPE tienen una amplia gama de aplicaciones, principalmente en las industrias de envasado, textil y automotriz, debido a su bajo costo, alta resistencia y tenacidad, y buena resistencia química (Gahleitner y Paulik, 2017).

Otra estrategia es incorporar ramificaciones largas a la estructura molecular lineal del PP y sus copolímeros. Esto les confiere mejores propiedades elongacionales en flujo: aumento en la resistencia en fundido (*melt strength*) y endurecimiento por deformación (*strain hardening*) (Dealy y Wang, 2013). Estas características son necesarias para un adecuado comportamiento del material en procesos o flujos donde las deformaciones extensionales son el fenómeno dominante, como es el caso del espumado o el hilado (Guapacha *et al.*, 2018, 2020; Li *et al.*, 2021).

PP y CPE admiten el mezclado con una gran variedad de cargas y nanocargas para modificar sus propiedades (Pandey *et al.*, 2014; Hossain *et al.*, 2024). En particular, en las últimas décadas se han realizado muchos estudios que contemplan la preparación de nanocompuestos (NC) de PP y arcilla con aplicación en paneles de construcción, componentes estructurales y para electrónica, paletas rotantes, etc. La arcilla más usada es la montmorillonita organofílica (oMt) que, en general, requiere de la adición de un material compatibilizante (como una PO modificada con anhídrido maleico) para su buena desagregación/exfoliación. Los NCs de PP o CPE y oMt preparados por mezclado en fundido presentan propiedades mecánicas, térmicas y de barrera mejoradas, aumento de las propiedades viscoelásticas lineales debido a interacciones partícula-partícula, y cambios poco notorios en el grado de cristalinidad, aunque todas estas propiedades resultan muy dependientes del tipo y concentración de oMt y compatibilizantes usados, al estado y distribución logrado en la arcilla, y de las propiedades de la matriz polimérica (Rholmann *et al.*, 2008; Dal Castel *et al.*, 2009; Pascual *et al.*, 2009; Akbari *et al.*, 2012; Zhu *et al.*, 2014; Arunachalam *et al.*, 2015; Ben Hadj Salah *et al.*, 2016; Laguna-Gutierrez *et al.*, 2016; Riechert *et al.*, 2018, 2023; Leontiadis *et al.*, 2024; Merchan *et al.*, 2024).

Una falencia del PP y sus copolímeros no mencionada anteriormente es que son materiales difíciles de colorear. La coloración de estas POs se hace por diversos métodos que básicamente implican la adición de pigmentos o colorantes (Shamey, 2017). Los pigmentos, tanto inorgánicos como orgánicos, son los más usados. Ellos son sistemas particulados que, según su composición y características físicas de las partículas, pueden alterar sustancialmente las propiedades del

polímero e incluso incorporar metales pesados. Por otro lado, los colorantes, que en general pueden disolverse o dispersarse en medios líquidos, tienen propiedades de coloración que dependen casi por completo de su química, lo que permite incorporar colores brillantes en un amplio espectro. En cualquier caso, los pigmentos y colorantes deben ser estables a la luz y al calor, y no migrar tanto durante el procesamiento como durante la vida útil de las piezas fabricadas. El uso extensivo de pigmentos en la coloración de POs se debe al hecho de que la mayoría de los colorantes no se disuelven en estos polímeros y pueden migrar fuera de las piezas finales. Además, los colorantes muestran una estabilidad térmica y a la luz más pobre que la mayoría de los pigmentos. Estos factores limitan su uso en la coloración de POs aun cuando su uso tendría ventajas importantes frente a los pigmentos, como ya se mencionara. Un método que reduciría las deficiencias de los colorantes frente a los pigmentos es su incorporación a través de nano-pigmentos híbridos de colorante/arcilla, es decir, nano-cargas modificadas con colorantes (Raha *et al.*, 2009, 2012; Smitha *et al.*, 2011; Mahmoodi *et al.*, 2017; Teepakakorn *et al.*, 2022; Mohan *et al.*, 2023). En particular, la Mt, con su alta capacidad de intercambio de cationes, es una nano-carga ideal para actuar como portadora de colorante.

Un grupo importante de tinturas es la familia de los xantenos, conocida por su brillo y fluorescencia. En esta familia se encuentran las Rodaminas, entre las cuales se puede citar la Rodamina 6G (RA) que se utiliza en gran escala en la industria textil para teñir seda, algodón, lana, fibras, papel, cuero, plástico, entre otros, y como sensor químico en bioquímica y química analítica. Las Rodaminas tienen la particularidad de absorberse o intercambiarse con cierta facilidad en la Mt (Raha *et al.*, 2009, 2012; Kruglenko *et al.*, 2023). De hecho, esta capacidad puede aprovecharse para reducir la migración que estos colorantes experimentan de los materiales cuando son expuestos a la radiación UV (Slanina y Oberschmid, 2018).

Los comentarios realizados son motivación del **objetivo global** de esta tesis, que es:

*obtener CPE con buena resistencia a la decoloración mediante la
preparación de NCs con alto grado de desagregación de oMt
usando RA como colorante, y sin afectar significativamente
las características del polímero*

Por otro lado, resulta interesante contar con materiales que no sólo presenten alta resistencia a la decoloración sino también buenas propiedades extensionales en fundido, especialmente pensados para aplicaciones como el espumado.

De esta manera se plantean los siguientes **objetivos específicos**:

- obtener CPE lineales coloreados con RA a partir de la incorporación de bajas concentraciones de oMt,
- obtener CPE ramificados (Cr) coloreados a partir de la incorporación de bajas concentraciones de oMt,
- explorar la metodología del uso de masterbatch (MB) para la preparación de NCs de CPE coloreados,
- analizar el efecto de la incorporación del colorante y de las bajas concentraciones de arcilla en las estructura y propiedades de flujo de los polímeros, y
- analizar la resistencia a la decoloración de los polímeros y NCs por exposición a radiación UV y a solventes.

Los materiales base seleccionados para el estudio son dos CPE con bajo contenido de etileno, una montmorillonita organofílica comercial, y Rodamina 6G. La modificación química y física de los polímeros se realiza por mezclado en fundido en una mezcladora de termoplásticos de laboratorio. La caracterización de la estructura química se realiza mediante espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier, mientras que las propiedades de la microestructura de los compuestos se hace a través de microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos-X. Se analizan en particular las propiedades viscoelásticas lineales y de flujo extensional, y se usan las técnicas de colorimetría y espectroscopia UV-VIS para analizar la solidez del color de los sistemas poliméricos.

La presente tesis doctoral se ha estructurado en seis capítulos. Luego de este capítulo introductorio, se describen las características y propiedades más importantes de los materiales usados en la tesis, así como un análisis de los fundamentos y estado del arte de las principales áreas temáticas involucradas. En el Capítulo 3 se presentan las principales características de los diferentes materiales empleados, así como las de los procedimientos de preparación de mezclas y compuestos. También se describen las técnicas de caracterización utilizadas y las condiciones experimentales aplicadas en cada caso. En los Capítulos 4 y 5 se presentan los resultados obtenidos. El primero está dedicado al sistema basado en el CPE lineal, mientras que el Capítulo 5 abarca los resultados asociados al sistema basado en el CPE ramificado. Las conclusiones y lineamientos de trabajo futuro se presentan en el Capítulo 6.

REFERENCIAS

- Akbari, B., & Bagheri, R. (2012). Influence of compatibilizer and processing conditions on morphology, mechanical properties, and deformation mechanism of PP/clay nanocomposite. *Journal of Nanomaterials*, 2012(1), 810623.
- Arunachalam, S., Battisti, M.G., Vijayakumar, C.T., & Friesenbichler, W. (2015). An investigation of mechanical and thermal properties of polypropylene clay nanocomposites containing different nanoclays. *Macromolecular Materials and Engineering*, 300(10), 966-976.
- Ben Hadj Salah, H., Ben Daly, H., Denault, J., & Perrin, F. (2016). UV degradation of clay-reinforced polypropylene nanocomposites. *Polymer Engineering & Science*, 56(4), 469-478.
- Ceresana Market Intelligence Consulting. "Market study: Polypropylene" (2021). Extraído de <http://www.ceresana.com/en/market-studies/plastics/polypropylene/>.
- Dal Castel, C., Bianchi, O., Oviedo, M.A.S., Liberman, S.A., Santos Mauler, R., & 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(2), 602-606.
- Dealy, J. M., & Wang, J. (2013). *Melt rheology and its applications in the plastics industry*. Springer Science & Business Media.
- Gahleitner, M., & Paulik, C. (2017). Polypropylene and other polyolefins. En *Brydson's plastics materials* (pp. 279-309). Butterworth-Heinemann.
- Guapacha, J., Barbosa, J., Vallés, E. M., Quinzani, L. M., & Failla, M. D. (2020). Improving melt strength of polypropylene by minimal branching and blending. *Journal of Applied Polymer Science*, 137(26), 48845.
- Guapacha, J., Vallés, E. M., Failla, M. D., & Quinzani, L. M. (2018). Efficiency of different chain-linking agents in the synthesis of long-chain branched polypropylene: molecular, thermal, and rheological characterization. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 57(12), 1209-1224.
- Hossain, M. T., Shahid, M. A., Mahmud, N., Habib, A., Rana, M. M., Khan, S. A., & Hossain, M. D. (2024). Research and application of polypropylene: a review. *Discover Nano*, 19(1), 1-21.
- Karger-Kocsis, J., & Bárány, T. (2019). Polypropylene handbook. *Switzerland: Springer Nature*.
- Kruglenko, I., Burlachenko, J., & Snopok, B. (2023). Interaction of the fluorescent cell-labeling dye Rhodamine 6G with low-molecular-weight compounds: A comparative QCM study of adsorption capacity of Rh6G for gaseous analytes. *Engineering Proceedings*, 58(1), 115.
- Laguna-Gutierrez, E., Lopez-Gil, A., Saiz-Arroyo, C., Van Hooghten, R., Moldenaers, P., & Rodríguez-Perez, M.A. (2016). Extensional rheology, cellular structure, mechanical behavior relationships in HMS PP/montmorillonite foams with similar densities. *Journal of Polymer Research*, 23(12), 251-267.
- Leontiadis, K., Theodoratou, K., Tsiptsias, C., & Tsivintzelis, I. (2024). Properties Optimization of Polypropylene/Montmorillonite Nanocomposite Drawn Fibers. *Nanomaterials*, 14(2), 223.
- Li, Y., Yao, Z., Qiu, S., Zeng, C., & Cao, K. (2021). Influence of molecular structure on the rheological properties and foamability of long chain branched polypropylene by "one-pot" reactive extrusion. *Journal of Cellular Plastics*, 57(4), 433-449.
- Mahmoodi, A., Ebrahimi, M., Khosravi, A., & Mohammadloo, H. E. (2017). A hybrid dye-clay nano-pigment: Synthesis, characterization and application in organic coatings. *Dyes and Pigments*, 147, 234-240.
- Merchán Sandoval, J., Failla, M. D., & Quinzani, L. M. (2024). Polypropylene nanocomposites produced by in-situ grafting of maleic anhydride using different mixing procedures. *Polymer Composites*, 45(5), 4636-4649.
- Mohan, C., Kumari, N., Jeandet, P., Kumari, P., & Negi, A. (2023). Synthesis of Nano Pigments Using Clay Minerals and Organic Dyes and Their Application as Colorants in Polymer Matrix. *Micromachines*, 14(5), 1087.
- Pandey J.K., Reddy, K.R., Mohanty, A.K., & Misra, M. (2014). *Handbook of polymer nanocomposites. Processing, performance and application*. Vol. A: *Layered silicates*, Springer-Verlag.
- Pandey J.K., Reddy, K.R., Mohanty, A.K., & Misra, M. (2014). *Handbook of polymer nanocomposites. Processing, performance and application*. Vol. A: *Layered silicates*, Springer-Verlag.
- 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(3), 367-380.

PlasticsEurope - Plastics the Facts. Informe 2017.

Raha, S., Ivanov, I., Quazi, N. H., & Bhattacharya, S. N. (2009). Photo-stability of rhodamine-B/montmorillonite nanopigments in polypropylene matrix. *Applied Clay Science*, 42(3-4), 661-666.

Raha, S., Quazi, N., Ivanov, I., & Bhattacharya, S. (2012). Dye/Clay intercalated nanopigments using commercially available non-ionic dye. *Dyes and Pigments*, 93(1-3), 1512-1518.

Riechert, V. M., Ferrofino, A. G., Quinzani, L. M., & Failla, M. D. (2023). Rheological properties and UV photo-oxidation of montmorillonite-filled random propylene–ethylene copolymers. *Polymer Bulletin*, 80(4), 3981-4004.

Riechert, V., Quinzani, L. M., & Failla, M. D. (2018). Linear viscoelasticity, extensional viscosity, and oxygen permeability of nanocomposites based on propylene copolymer and organoclay. *Journal of Applied Polymer Science*, 135(6), 45840.

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.

Shamey, R. (2017). Improving the coloration/dyeability of polyolefin fibres. In Polyolefin fibres, Ugbohue, S.C.O. (Ed.), Elsevier, 359-388.

Slanina, T., & Oberschmid, T. (2018). Rhodamine 6G radical: A spectro (fluoro) electrochemical and transient spectroscopic study. *ChemCatChem*, 10(18), 4182-4190.

Smitha, V. S., Manjumol, K. A., Ghosh, S., Brahmakumar, M., Pavithran, C., Perumal, P., & Warriar, K. G. (2011). Rhodamine 6g intercalated montmorillonite nanopigments–polyethylene composites: Facile synthesis and ultravioletstability study. *Journal of the American Ceramic Society*, 94(6), 1731-1736.

Teepakakorn, A., Hayakawa, T., & Ogawa, M. (2022). Remarkable stability of dye in polymer-clay nanocomposite film. *Applied Clay Science*, 218, 106405.

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), 171-178.

CAPÍTULO 2

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Este Capítulo incluye la descripción de las características y propiedades más importantes de los materiales base considerados en esta tesis, esto es, los polímeros polipropileno (PP) y copolímeros de propileno-etileno (CPE) y la arcilla montmorillonita (Mt). Luego se realiza un análisis de los fundamentos y estado del arte de las principales áreas temáticas involucradas en el estudio desarrollado, esto es, nanocompuestos (NC), coloreado de poliolefinas (PO) y, en menor profundidad, espumado de POs, ya que es la aplicación seleccionada para los materiales generados.

2.1. POLIPROPILENO Y COPOLÍMEROS AL AZAR DE PROPILENO

Una PO es un polímero producido a partir de una olefina o alqueno como monómero. Un alqueno u olefina es una molécula química insaturada que contiene al menos un enlace doble carbono-carbono. En particular, las α -olefinas tienen un doble enlace al principio de la cadena carbonada. La vía de síntesis industrial más común para los alquenos es el craqueo del petróleo crudo. Hay diversas clases de POs entre las cuales se pueden nombrar al PP, los polietilenos (PE), polibuteno, etc. (Posch, 2011).

El PP es una PO que se sintetiza a partir de la polimerización del propileno. El propileno es un compuesto gaseoso obtenido por el craqueo térmico de etano, propano, butano y la fracción de nafta del petróleo. Su estructura química es $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$. Bajo la acción de catalizadores de polimerización, el doble enlace puede romperse y un gran número de moléculas de propileno se enlazan para formar el polímero (Hossain *et al.*, 2024). Tras la polimerización, el PP puede formar tres isómeros, según la posición relativa del grupo metilo y el átomo de hidrógeno (ver [Figura 2.1](#)). En el PP isotáctico (iPP), los grupos metilo están situados en el mismo lado del plano definido por la cadena polimérica. Esta disposición ordenada de los grupos metilo resulta en un PP semi-cristalino y con buenas propiedades mecánicas (tenacidad, rigidez y resistencia al impacto), características que hacen que este tipo de PP sea el más empleado en la industria. Los otros dos isómeros son el PP sindiotáctico y el atáctico, los que tienen los grupos metilo alternando en ambos lados del esqueleto polimérico o distribuidos aleatoriamente, respectivamente.

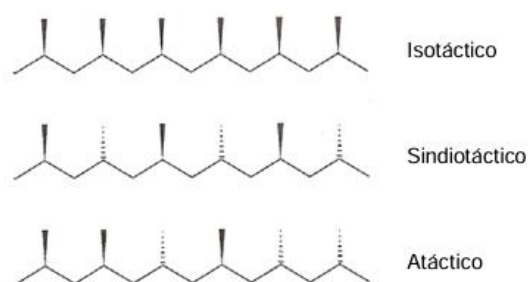


Figura 2.1. Esquema mostrando los isómeros de polipropileno.

El peso molecular promedio en peso de los PP comerciales suele estar entre 10^5 y 10^6 g/mol, con valores de índice de fluidez (MFI) entre 0.3 y 40 dg/min (230°C/2.16 kg). Este espectro de valores determina un amplio rango de aplicaciones. Los PP con bajos valores de MFI (<2) son empleados normalmente en procesos de extrusión que requieren alta resistencia en fundido, como es el moldeo por soplado. Los PP con valores intermedios de MFI (2-8) se emplean generalmente en la elaboración de películas y fibras, mientras que los restantes (MFI entre 8 y 40) son utilizados en la fabricación de laminados, piezas delgadas producidas por moldeo por inyección, o de fibras delgadas (Gahleitner y Paulik, 2017; Karger-Kocsis y Bárány, 2019). En particular, el PP es ampliamente utilizado en las industrias del envasado, textil y automotriz. Esto se debe a sus excelentes propiedades físicas, mecánicas y térmicas a temperatura ambiente. El PP es relativamente rígido y tenaz, y tiene alto punto de fusión y baja densidad, aunque posee baja resistencia al impacto a temperatura ambiente, y presenta una transparencia pobre. Sus propiedades, sin embargo, se pueden variar alterando la tacticidad y/o la longitud promedio de cadena, incorporando un comonomero, o agregando otros componentes o modificadores al polímero.

La incorporación de pequeñas cantidades de un comonomero que se inserta en forma aleatoria en la cadena polimérica de PP da lugar a copolímeros al azar de propileno (CP) (Gahleitner *et al.*, 2019). La presencia de estas unidades de comonomero produce la ruptura de la estructura cristalina del PP teniendo un efecto similar a aumentar su atacticidad. La gran ventaja que estos copolímeros presentan frente al PP es la transparencia y el descenso de la temperatura de fusión, características que resultan deseables en la fabricación de películas delgadas (*films*). La disminución de la temperatura de fusión lleva a una disminución de los ciclos de procesado ya que la película sella a menor temperatura y en menor tiempo. Por otro lado, la transparencia que se consigue al interrumpir la estructura cristalina, permite el uso de estos polímeros tanto en extrusión (aplicación típica del PP) como en productos de inyección con requerimientos estéticos.

Los CP se producen agregando una α -olefina (generalmente no más de 7 %p/p) al reactor durante la polimerización del propileno (Gahleitner *et al.*, 2019; Karger-Kocsis y Bárány, 2019). Las unidades de comonomero pueden aparecer en la cadena polimérica en forma simple (aproximadamente 75%) o en secuencias de dos o más unidades. Sin embargo, dependiendo del catalizador empleado, las condiciones bajo las que se lleva a cabo la polimerización, y la reactividad del comonomero en comparación con el propileno, dicha distribución puede verse modificada. La α -olefina más utilizada es el etileno, dando lugar a los copolímeros de propileno-etileno (CPE), y en menor medida el 1-buteno o 1-hexeno. A veces se usa etileno y 1-buteno simultáneamente dando lugar a los terpolímeros de propileno-etileno-1-buteno (CPEB).

En general, los CP presentan menor cristalinidad que el PP ya que las unidades de comonomero resultan defectos para las regiones cristalinas. Cuando el comonomero es una α -olefina de pequeña longitud, puede entrar a formar parte de los cristales en mayor o menor grado, co-cristalizando con las unidades de PP. Simultáneamente con una menor cristalinidad, los CP presentan menor punto de fusión y gravedad específica, así como rigidez más baja y mayor transparencia y mejor resistencia al impacto y flexibilidad. Por ejemplo, el punto de fusión baja hasta 120°C con el agregado al azar de 7 %p/p de etileno, mientras que la presencia de sólo 3 %p/p de etileno puede incrementar en 250% la resistencia al impacto del PP y reducir la resistencia a la tracción máxima en una proporción similar. Como se mencionara, la transparencia aumenta en los CP. Así, con el agregado de sólo un 5 %p/p de etileno se reduce la turbidez (haze) del PP a la mitad. Esto es porque las regiones cristalinas presentan menor índice de refracción debido a las irregularidades que introducen en los cristales las unidades de comonomero (Gahleitner *et al.*, 2019).

Dadas sus características, los CP son principalmente utilizados en la fabricación de películas y de productos basados en moldeo por soplado y por inyección que requieren alta transparencia, buena resistencia al impacto a bajas temperaturas, cierta rigidez, y buena barrera a la humedad (Caveda, 2012; Caveda *et al.*, 2017; Gahleitner *et al.*, 2019; Pereira *et al.*, 2021). Mediante moldeo por soplado pueden obtenerse, por ejemplo, botellas para envasado en caliente y envases para la industria alimenticia y farmacéutica que requieran refrigeración. Por soplado se obtienen también películas. Aquellas no orientadas se utilizan en envoltorios termo sellados para alimentos y ropa, o bien como una capa en la elaboración de pañales descartables dada su buena resistencia. Las películas orientadas proveen, además de buena resistencia, una alta transparencia y brillo a la pieza final, por lo que suelen utilizarse como envoltorios retráctiles para diversos productos donde esta característica es deseable, como en alimentos o juguetes. Cabe señalar que, la menor temperatura de fusión de los CP (<140°C) frente al PP permite trabajar a una mayor velocidad en las líneas de procesado, lo que lleva a una reducción de los costos operativos. Estas resinas pueden ser recicladas con mínima pérdida de resistencia y transparencia.

2.1.1. Modificación Química y Ramificación

Tanto el PP como los CP que se comercializan están constituidos por macromoléculas lineales, por lo que estos materiales presentan relativamente baja *resistencia en fundido* (“melt strength”) (Gahleitner y Paulik, 2017). La resistencia en fundido se define como la fuerza máxima a la cual un polímero fundido puede ser estirado sin romperse (Dealy y Wang, 2013). Una alta resistencia en fundido resulta ser una condición necesaria para un adecuado comportamiento del

material en procesos o flujos donde las deformaciones extensionales son el fenómeno dominante, como es el caso del espumado o el hilado (Nam *et al.*, 2005; Li *et al.*, 2021). La resistencia en fundido se puede mejorar aumentando el peso molecular promedio del polímero, mezclándolo con otro polímero (por ej., polietileno) y/o incorporando ramificaciones largas en las macromoléculas. La introducción de ramas largas en la estructura básica de una poliolefina es el método más eficaz para mejorar esta propiedad (Nam *et al.*, 2005; Li *et al.*, 2011, 2021; Guapacha *et al.*, 2018, 2020).

Existen diversas estrategias para la ramificación de poliolefinas, las que pueden dividirse en dos grupos. Por un lado están aquellos procesos que simultáneamente polimerizan y ramifican el material en un reactor, y por otro aquellos procesos que modifican el material después de la polimerización, los que se conocen como métodos *post-reactor*. Los primeros, aunque no fácilmente aplicables, serían los métodos que proporcionarían un mayor control sobre la estructura molecular. Entre las estrategias de ramificación post-reactor, la más frecuentemente utilizada y conveniente desde el punto de vista industrial es el procesamiento reactivo por ataque químico en presencia de un entrecruzante (Nam *et al.*, 2005; Mabrouk *et al.*, 2009; Passaglia *et al.*, 2009; Wan *et al.*, 2012; Guapacha *et al.*, 2018, 2020; Dashti y Ahmadi, 2024).

El método de procesamiento reactivo suele involucrar el ataque químico de las macromoléculas mediante un iniciador (generalmente un peróxido orgánico como el peróxido de dicumilo y el 2,5-dimetil-2,5-di(ter-butil)peroxi hexano, DBPH) y un agente entrecruzante (AE), frecuentemente monómeros polifuncionales como los acrilatos. El proceso comienza con el iniciador que, al descomponerse a la temperatura de procesamiento, da lugar a radicales libres que forman macro-radicales en el esqueleto del polímero. Estos macro-radicales pueden participar en diversas reacciones, incluyendo aquella con el AE. La reacción del AE con más de un macro-radical resulta en la formación de estructuras moleculares ramificadas (Mohebbi *et al.*, 2015; Cao *et al.*, 2016). La otra metodología de procesamiento reactivo de PP y sus copolímeros involucra dos etapas. La primera es la de funcionalización, en la que se injerta un agente funcionalizante (como el anhídrido maleico, AM) en el polímero. Se obtienen así, por ejemplo, PP y CPE funcionalizados con AM (PPg, CPEg). En una segunda etapa, el polímero funcionalizado es ramificado al procesarlo con un AE (por ejemplo, diaminas). Esta metodología se puede aplicar a poliolefinas comerciales funcionalizadas que sólo necesitan mezclarse en fundido con un monómero polifuncional u oligómero para generar ramificaciones (Tang *et al.*, 2008; Li *et al.*, 2009; Cao *et al.*, 2011; Guapacha *et al.*, 2014, 2018, 2020; Li *et al.*, 2021).

El grupo de polímeros con el que desarrollé esta tesis viene trabajando en ramificación de PP y CPE desde hace más de una década utilizando el último método descrito de procesamiento en dos etapas (Guapacha *et al.*, 2014, 2017, 2018, 2020; Schmidt *et al.*, 2023). Para ello se ha

partido de PPg comercial y también se ha funcionalizado PP y CPE en el laboratorio por mezclado y por extrusión reactivos usando AM. Para la etapa de ramificación se han considerado diferentes AE, habiendo sido las aminas como la xililendiamina (XDA) y la fenilendiamina (FDA) las que han mostrado mejor desempeño. Ellas permiten el uso de las menores concentraciones de agente para similares grados de ramificación, distribuciones más homogéneas de estructuras moleculares, y mayores mejoras relativas en la resistencia en fundido del polímero. Como ejemplo, la **Figura 2.2** muestra resultados extraídos de Guapacha *et al.* (2018). Allí se comparan resultados de viscosidad intrínseca, $[\eta]$, en función de peso molecular para PP ramificados usando

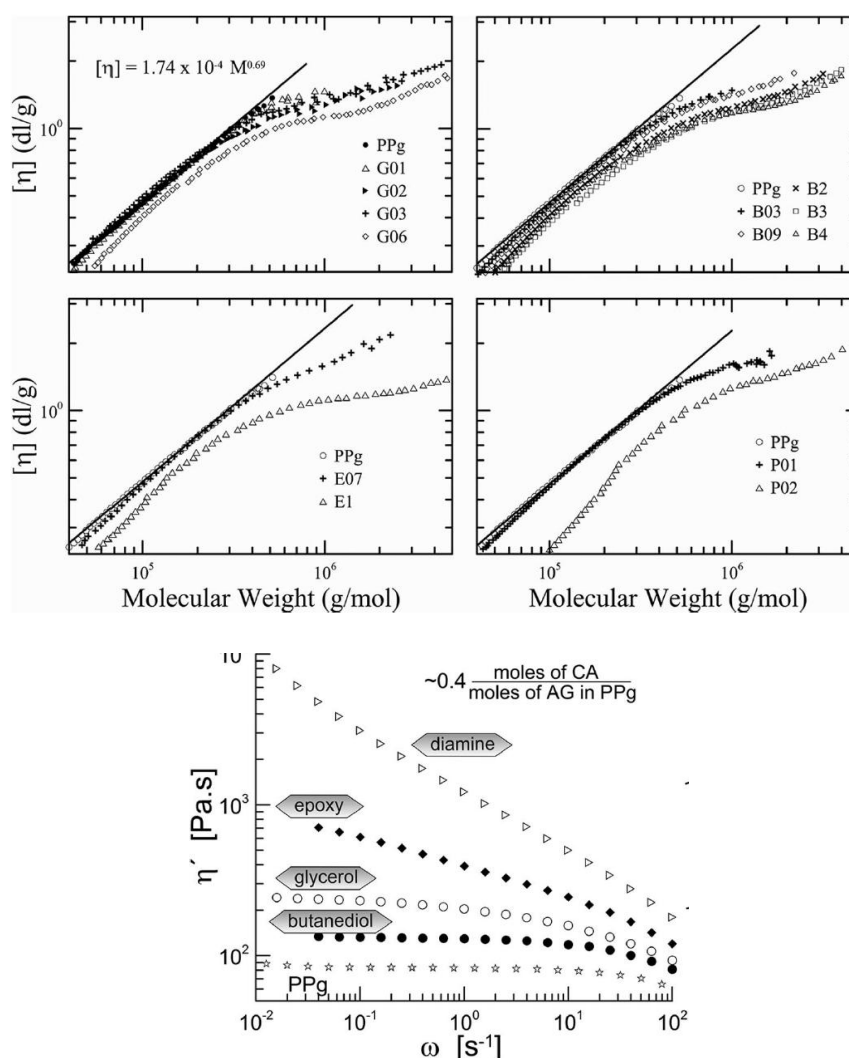


Figura 2.2. Arriba: viscosidad intrínseca en función de peso molecular de PP ramificados usando distintas concentraciones de glicerol (G), 1,4-butanodiol (B), fenilendiamina (P) y la resina epoxi bisfenol-A (E). Abajo: viscosidad dinámica en función de la frecuencia de PP ramificados usando una concentración similar de los mismos agentes entrecruzantes (~ 0.4 moles de AE / mol de grupos anhídrido en el PPg). Datos extraídos de Guapacha *et al* (2018).

glicerol (G), 1,4-butanodiol (B), fenilendiamina (P) y la resina epoxi bisfenol-A (E) en concentraciones desde 0.1 a 4 %p/p (los números en los nombres de los materiales señalan la concentración, por ejemplo P01 es un PP ramificado usando 0.1 %p/p de fenilendiamina). El alejamiento de los datos de $[\eta]$ respecto del comportamiento lineal típico de polímeros lineales es señal del grado de ramificación logrado. Como se puede observar para obtener el grado de ramificación que se logra con 0.1 %p/p de fenilendiamina se necesita ~ 0.3 % de glicerol o ~ 1 % p/p de butanodiol o 0.7 %p/p de la epoxi. La Figura 2.2 también muestra los datos de viscosidad dinámica de PP ramificados, pero en este caso usando una concentración similar de los AE (~ 0.4 moles de AE / mol de grupos anhídrido en el PPg original).

2.2. ARCILLAS

En su aspecto primario las partículas de arcilla se componen de la asociación de varias láminas apiladas, las cuales forman arreglos irregulares. A gran escala, cada lámina posee una elevada relación de aspecto, alrededor de 100 a 200 nm de longitud y 1 nm de espesor, tal como se muestra en la [Figura 2.3](#) (Utracki *et al.*, 2007; Pandey *et al.*, 2014). Esta relación de aspecto y gran área superficial, hace que las arcillas sean materiales muy absorbentes y con alta actividad química superficial. La longitud conformada por el espesor de una lámina más el espaciado interlaminar o galería se denomina *espacio basal*. Por otra parte, el plano que conforma la superficie de las láminas de arcilla perpendicular a dicho espaciado se denomina plano basal.

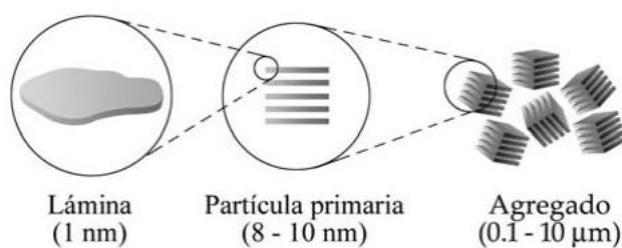


Figura 2.3. Microestructura laminar de las arcillas.

Las láminas de las arcillas presentan una estructura molecular basada en el apilamiento de capas. La primera capa está conformada por cristales regulares cuya unidad básica es el tetraedro de silicio y oxígeno como se muestra en la [Figura 2.4a](#). La segunda capa está constituida por octaedros, de magnesia o alúmina, cuyos vértices están conformados por oxígenos (ver [Figura 2.4b](#)). La disposición de ambas capas puede comprenderse mejor si es representada a través de planos atómicos, como se esquematiza en la [Figura 2.5a](#). Un plano corresponde al plano basal de la capa tetraédrica. Los átomos de silicio se ubican en un segundo plano ocupando parte del

espacio que deja la cara basal de cada tetraedro. En el tercer plano se encuentran los oxígenos sin compartir, que se sitúan por encima del silicio. No todos los vértices del plano basal octaédrico se comparten con los átomos de silicio contenidos en los tetraedros, por lo que para compensar su carga se unen a un hidrógeno (H), con lo cual se forman grupos hidroxilo (OH), como se representa en la [Figura 2.4c](#). El cuarto plano se encuentra constituido por la disposición de iones Mg^{2+} y/o Al^{3+} octaédricos, los cuales se sitúan en los pequeños espacios libres que dejan los oxígenos y OH. Finalmente, en el quinto plano está el plano superior de los octaedros. Si la estructura termina en este plano, las arcillas estarían conformadas por dos capas, una tetraédrica (T) y otra octaédrica (O), con una estructura denominada T:O o también conocida como *estructura 1:1*. En otros casos existe otra capa tetraédrica formando una estructura básica T:O:T, también denominada *estructura 2:1*, tal como se muestra en la [Figura 2.5b](#). La lámina 1:1 tiene un espesor de 0,7 nm, mientras que la lámina de 2:1 posee un espesor de ~0,9 nm.

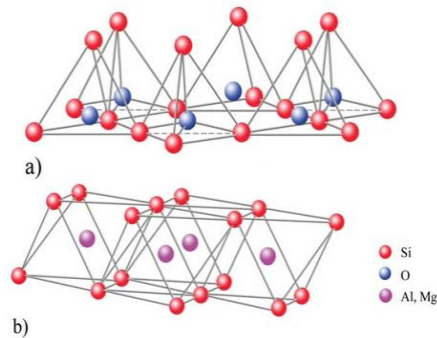


Figura 2.4. Estructuras básicas de las láminas arcillas: a) capa tetraédrica, y b) capa octaédrica.

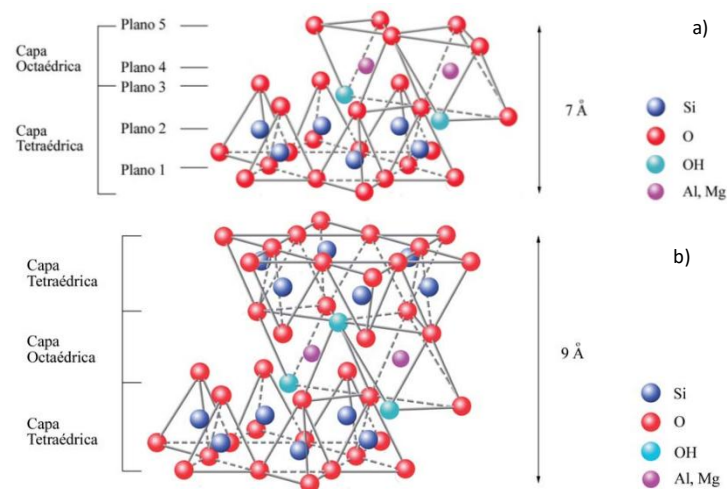


Figura 2.5. Estructura final de lámina de arcilla tipo 1:1 (a) y de arcilla tipo 2:1 (b).

Las láminas de arcilla no son eléctricamente neutras, ellas presentan un exceso de carga negativa que hace que absorban cationes con facilidad. La capacidad de una arcilla de absorber

una cantidad determinada de cationes y retenerlos en un estado intercambiable es conocida como la *capacidad de intercambio catiónico* (CEC). Esta se expresa generalmente en términos de miligramos equivalentes de hidrógeno por 100 g de arcilla (meq/100g) (Utracki *et al.*, 2007). Los cationes se ubican en el espacio interlamina, como se esquematiza en la **Figura 2.6**. Entre los cationes interlaminares más frecuentes en las arcillas naturales se puede citar a Na^+ , K^+ y Mg^{2+} .

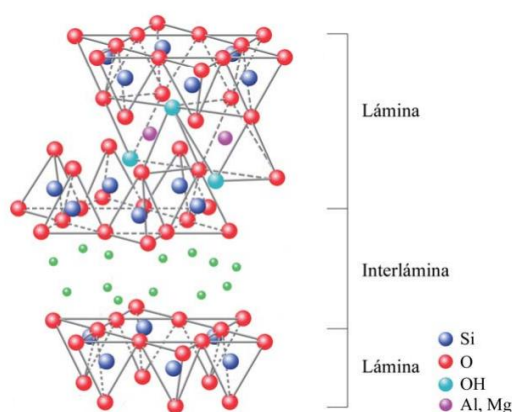


Figura 2.6. Esquema mostrando las láminas de arcilla y posición de los cationes intercambiables.

En esta tesis se hace uso de una arcilla en particular, la *montmorillonita* (Mt), la que pertenece al grupo de las arcillas esmécticas con estructura tipo 2:1. La Mt es una de las arcillas más comúnmente utilizadas en la síntesis de NCs poliméricos debido a su gran disponibilidad, bajo costo, elevada área superficial y alta capacidad de modificación. Esta última característica permite incorporarle con relativa facilidad sustancias que luego otorguen propiedades especiales al polímero, tales como color, aroma, propiedades biocida, etc.

2.2.1. Montmorillonita (Mt)

El nombre de Mt fue propuesto por Damour and Salvétat en 1847 para un material arcilloso encontrado en Montmorillon, Francia, de fórmula química $8\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 28\text{H}_2\text{O}$. La Mt se extrae de la bentonita mediante un proceso de sedimentación en agua, y se le efectúa un intercambio de los iones naturales presentes entre las capas por iones sodio (Na^+) para mejorar su capacidad de hinchamiento. La Mt típicamente presenta valores de CEC de 0.9-1.2 meq/g y un área superficial de 80-300 m^2/g . Ambos son rangos de valores que resultan máximos entre las arcillas. Dependiendo de su composición, el color de la Mt varía desde rojo ladrillo (debido a Fe^{3+}) a amarillo u ocre pálido.

La Mt sódica puede tratarse por intercambio catiónico para reemplazar sus iones interlaminares por otros que le den otorguen otras propiedades. Es típico, por ejemplo, el uso de

surfactantes orgánicos para darle un carácter más hidrofóbico y ayudar a su dispersión en matrices poliméricas (Utracki *et al.*, 2007). Las Mt organofílicas (oMt) más comunes son aquellas que se obtienen usando iones de alquilamonio. El uso de estos iones ayuda, además, a aumentar el espaciado interlaminar dado su tamaño. El valor típico de espaciado interlaminar (d_{001}) de Mt es de 1.2-1.4 nm, aunque este varía con el estado de hidratación de la arcilla. Dependiendo de la densidad de empaque, la temperatura y longitud de las cadenas alquílicas utilizadas en el intercambio catiónico, los cationes adoptan diversas posiciones dentro de las galerías formando una monocapa paralela a las láminas de silicato, bicapas paralelas, o monocapas o bicapas tipo parafina (inclinadas), tal como se esquematiza en la [Figura 2.7](#) (Utracki *et al.*, 2007). En el caso de organización en monocapa tipo parafina, el espaciado interlaminar aumenta en alrededor de 1 nm. Este es el caso de la oMt *Nanomer I.44P* de *Nanocor* que se halla modificada con di-metil di-sebo hidrogenado de amonio (2M2HTA) y posee un espaciado basal de 2.6 nm. Una imagen de microscopía electrónica de transmisión de una partícula de esta arcilla se muestra en la [Figura 2.8](#). En ella se puede apreciar claramente la estructura de apilamientos de láminas de la Mt.

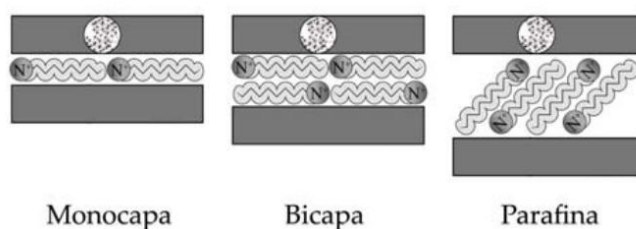


Figura 2.7. Posibles configuraciones de los iones alquilamonio dentro de las galerías de oMt.

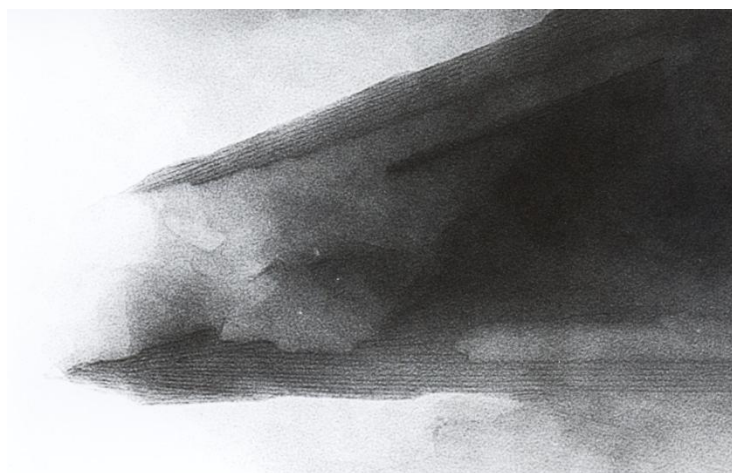


Figura 2.8. Imagen TEM de una partícula de la oMt Nanomer I.44P.
La micrografía corresponde a una zona de $\sim 38 \times 25$ nm.

2.3. NANOCOMPUESTOS POLIMÉRICOS

Los NCs poliméricos son materiales que se preparan con bajas concentraciones de partículas con dimensiones que alcanzan la escala del nanómetro en al menos una de las direcciones. Debido a estas dimensiones, las propiedades físicas y mecánicas de los polímeros, como temperatura de distorsión térmica, resistencia a la llama, resistencia mecánica, propiedades barrera y estabilidad dimensional, suelen verse muy mejoradas usando una pequeña cantidad de nano-carga (Utracki *et al.*, 2004; Pandey *et al.*, 2014). Esto se logra sin aumentar prácticamente la densidad del polímero y sin que su reciclabilidad o sus propiedades ópticas cambien significativamente. Las partículas habitualmente utilizadas como precursoras de nanocompuestos poliméricos pueden tener una, dos o incluso las tres dimensiones en escala nanométrica, como se esquematiza en la [Figura 2.9](#). Aquellas que poseen una sola dimensión en escala nanométrica presentan forma de placa o lámina, teniendo la dimensión lateral en el rango micrométrico. La Mt es un ejemplo de este tipo de nanopartícula.



Figura 2.9. Ejemplos de partículas precursoras de nanocompuestos.

El término "nanocompuestos" fue introducido por investigadores de Toyota a finales de 1985 al fabricar correas para automóviles basadas en nylon y Mt. Ellos descubrieron que con pequeñas cantidades del material inorgánico se obtenía una sustancial mejora de las propiedades. Desde entonces han sido muchos los estudios publicados sobre NCs poliméricos que incluso han dado lugar a varios libros y reviews. Entre los últimos destacan: Utracki *et al.*, 2004; Mittal, 2009; Pandey *et al.*, 2014; Ali *et al.*, 2016; Fu *et al.*, 2019; Paszkiewicz *et al.*, 2020; Hussain, 2020; Kamal *et al.*, 2022. La demanda de mejora continua en el rendimiento de los materiales poliméricos ha llevado a la aparición de estas nuevas tecnologías. Hoy en día, el desarrollo de NCs poliméricos es una de las áreas de desarrollo de nanomateriales más activas. Sin embargo, la tecnología de NCs no ha alcanzado una evolución importante en aplicaciones o productos que involucren polímeros commodity (Fu *et al.*, 2019; Chaudhry *et al.*, 2020; Paszkiewicz *et al.*, 2020). La falta de afinidad que existe entre la mayoría de las nanocargas y este tipo de polímeros hace que sea difícil la distribución homogénea de fase a nivel nanométrico usando los sistemas de procesamiento

típicos, como la extrusión. De hecho, es aún un reto la fabricación masiva de piezas de NCs basados en polímeros commodity.

Las arcillas son las nanocargas más ampliamente utilizadas como relleno en la elaboración de NCs poliméricos debido a su gran disponibilidad en la naturaleza y su bajo costo relativo, además de su buena capacidad de desagregación y exfoliación y su capacidad de modificación química, como se comentara en la Sección 2.2. Para conseguir la desagregación de la arcilla en pequeños tactoides y/o su exfoliación en la matriz polimérica, especialmente en el caso de las POs, es necesario (Pandey *et al.*, 2014):

- aumentar previamente el espaciado interlaminar mediante la modificación por intercambio catiónico, y
- mejorar la afinidad entre polímero y arcilla.

Existen tres estrategias para la preparación de NCs de polímero-arcilla: el *mezclado en solución*, en el que las arcillas modificadas y el polímero se disuelven en un solvente mejorando la interacción interfacial; la *polimerización in-situ*, en que la arcilla se dispersa inicialmente en la solución que contiene el monómero a polimerizar; y el *mezclado en fundido*, en el que la arcilla se mezcla con el polímero a una temperatura superior a la de su fusión. Esta última es la técnica más atractiva para preparar NCs poliméricos a escala industrial, ya que se basa en el tipo de equipamiento más frecuentemente utilizado en los procesos de transformación de polímeros, sobre todo de poliolefinas, como son las mezcladoras y extrusores. Además, esta técnica resulta más flexible y menos contaminante del medioambiente que las anteriores, ya que no involucra el uso de solventes.

En el mezclado en fundido, los altos esfuerzos de corte que se generan en cada punto de la masa permiten desagregar los aglomerados originales de arcilla rompiéndolos en apilamientos más pequeños o tactoides que se dispersan en la matriz polimérica. Además, durante este proceso, algunas macromoléculas difunden entre las láminas de arcilla, ayudando a su exfoliación. El éxito de esta última etapa depende fundamentalmente de la afinidad química entre el polímero y la arcilla (Pandey *et al.*, 2014; Passador *et al.*, 2017).

Esta metodología, por otro lado, suele involucrar el uso de un compatibilizante (incluso cuando se usan arcillas modificadas) en el caso de tratarse de polímeros no polares o de baja polaridad. Los compatibilizantes suelen ser sistemas poliméricos con un adecuado balance hidrofóbico/hidrofílico que reducen la tensión interfacial y mejoran las interacciones entre la matriz polimérica y el refuerzo. La cantidad y tipo de compatibilizante a utilizar depende del surfactante usado en la arcilla modificada y del polímero base, aunque normalmente oscila entre 1 y 10 %p/p. Algunos de los materiales no polares en los que es frecuente el uso de compatibilizantes son las poliolefinas.

Dependiendo del tipo de polímero utilizado, de la arcilla seleccionada y su surfactante (si se tratara de una organoarcilla), así como del método de elaboración empleado para obtener un NC, pueden obtenerse diferentes microestructuras. Estas pueden clasificarse idealmente en tres tipos, en función del grado de dispersión alcanzado por las partículas y láminas de arcilla en la matriz polimérica (Pandey *et al.*, 2014; Passador *et al.*, 2017), las que se esquematizan en la **Figura 2.10**.

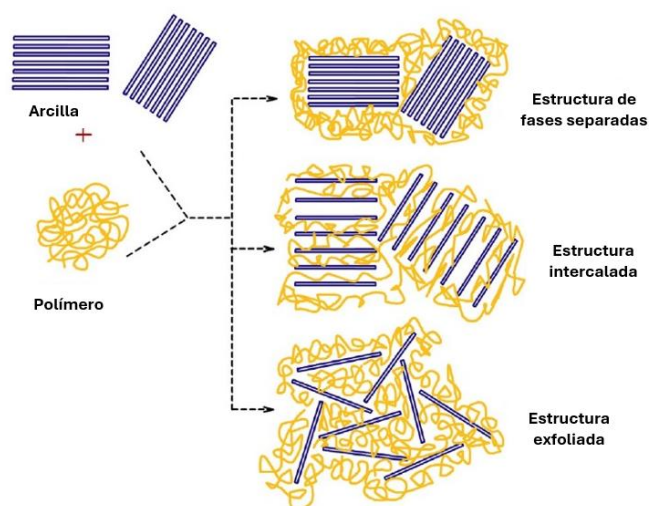


Figura 2.10. Estructuras posibles de nanocompuestos de polímero/arcilla.

Estructura de fases separadas: cuando las partículas originales de arcilla se mantienen como tales, sin desagregarse. Este tipo de estructura compuesta se produce si la interacción entre polímero y material arcilloso es pobre. Las macromoléculas no logran superar las fuerzas electrostáticas entre las láminas de aluminosilicato y por lo tanto no consiguen entrar en sus galerías. En este caso se estaría obteniendo un microcompuesto y no NC.

Estructura intercalada: cuando las cadenas poliméricas logran penetrar, al menos parcialmente, en las galerías de la arcilla aumentando el espaciado entre sus láminas, pero el grado de desagregación en láminas y/o tactoides pequeños es mínimo.

Estructura exfoliada: cuando se logran dispersar la mayoría de las láminas de arcilla en la matriz polimérica, perdiendo los arreglos su periodicidad de apilamiento.

En la práctica, la mayoría de los NCs presentan microestructuras que son combinación de las anteriores. Para una misma cantidad de carga, los cambios en las propiedades del polímero son más notorios cuanto mayor es el grado de desagregación/exfoliación alcanzado.

2.4. NANOCOMPUESTOS DE PP y CPE CON ARCILLA

PP y CPE presentan la ventaja frente a otras PO que admiten el mezclado con una gran variedad de cargas y nanocargas para modificar sus propiedades (Hossain *et al.*, 2024). En particular, en las últimas décadas se han realizado muchos estudios que contemplan la preparación de NCs de PP y arcilla con aplicación en paneles de construcción, componentes estructurales y para electrónica, paletas rotantes, etc. Los primeros trabajos reportados sobre NCs de PP y arcilla por mezclado en fundido datan de la década de 1990 y se basan en el uso de PP oligómero funcionalizado con grupos OH (Usuki *et al.*, 1997) o con anhídrido maleico (PPg) (Kawasumi *et al.*, 1997; Hasegawa *et al.*, 1998) como compatibilizante. A éstos trabajos le han sucedido un número muy importante de publicaciones sobre NCs de PP y nanoarcillas, obtenidos por mezclado en fundido. Sin embargo, son aun escasos los trabajos publicados en los que se utiliza CPE como matriz polimérica.

A continuación se hace un análisis del efecto que tienen distintas variables (matriz, arcilla, compatibilizante, condiciones de procesamiento) sobre la microestructura final de NCs de PP o CPE y nano-arcilla elaborados por mezclado en fundido, en base a los trabajos publicados hasta el momento.

Influencia de las características de la matriz polimérica

El PP y CPE pueden tener pesos moleculares muy variados. En general, se ha visto que el aumento en el peso molecular del polímero favorece la desagregación de las partículas originales de arcilla en tactoides cada vez más pequeños, dado que mayor viscosidad del polímero en estado fundido aporta mayores tensiones de corte durante el proceso de preparación del NC (Kim *et al.*, 2001; Gianelli *et al.*, 2005). Sin embargo, en ocasiones se señala que macromoléculas más grandes tienen mayor dificultad para difundir entre las láminas de arcilla, generando NCs con la carga menos exfoliada (Gianelli *et al.*, 2005). Es decir, la etapa de difusión de las macromoléculas entre las láminas no se ve favorecida al aumentar el peso molecular del polímero.

La **Figura 2.11** muestra micrografías TEM obtenida por Kim y colaboradores (2001) de NCs basados en PP y 5 %p/p de oMt (*Cloisite C20A*). La micrografía (a) corresponde a un NC preparado con PP de bajo peso molecular (MFI=820 dg/min, 190°C, 2.16kg), mientras que en la (b) se empleó un PP de alto peso molecular (MFI=60 dg/min, 190°C, 2.16kg). Se ve claramente que el tamaño promedio de tactoides disminuye al utilizar PP de mayor peso molecular. Los autores señalan que esto es producto de los mayores esfuerzos de corte ejercidos sobre la arcilla durante la preparación de los NCs, como consecuencia de la mayor viscosidad en estado fundido del PP utilizado.

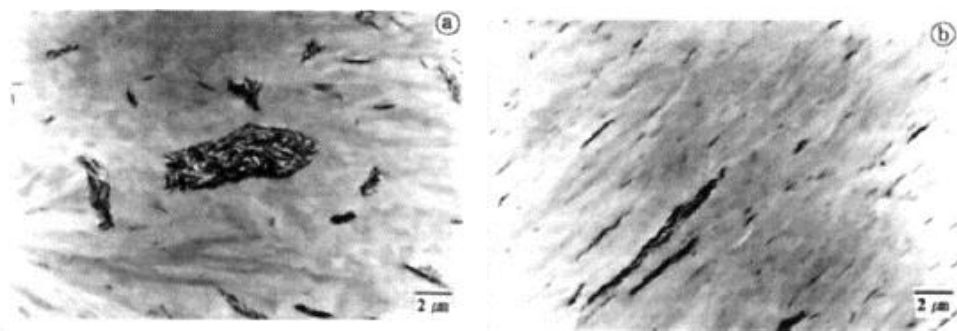


Figura 2.11. Micrografías TEM de NCs preparados con 5 %p/p de oMt y PP de bajo (a) y alto (b) peso molecular (Kim *et al.*, 2001).

Influencia de las características de la arcilla

Como ya se dijera, la oMt es la arcilla más utilizada para preparar NCs de PP. Los resultados que se encuentran en la bibliografía, que comparan el uso de distintas Mts, muestran que el uso de Mt organofílica (oMt) es fundamental en la preparación de los NCs, y que utilizar una arcilla con mayor CEC y con surfactante de moléculas voluminosas y sin grupos polares favorece la obtención de NCs con buena desagregación/exfoliación de la carga (García-López *et al.*, 2003; Arunachalam *et al.*, 2015; Hossain *et al.*, 2024). Mayor CEC permite que la arcilla contenga mayor cantidad de surfactante entre sus láminas. Por otra parte, un surfactante voluminoso incrementa el espaciado entre las láminas de arcilla, lo que reduce las fuerzas atractivas entre ellas y favorece la difusión de las macromoléculas en las galerías de la arcilla (Reichert *et al.*, 2000; Solomon *et al.*, 2001, Arunachalam *et al.*, 2015). Por último, y para facilitar la difusión de las macromoléculas entre las láminas, es importante que la afinidad entre el polímero y el surfactante sea relativamente superior a la afinidad entre el surfactante y la arcilla (Ton-That *et al.*, 2004; Perrin-Sarazin *et al.*, 2005; Rohlmann *et al.*, 2008). Por otra parte, que el surfactante se encuentre en exceso, defecto o en su cantidad justa en la arcilla en relación a su CEC no afectaría el resultado final (Li *et al.*, 2006; Rohlmann *et al.*, 2008; Santos *et al.*, 2009).

Algunos pocos autores han estudiado NCs elaborados directamente por mezclado de PP y oMt (Xu *et al.*, 2002; Yuan *et al.*, 2006), mientras que la mayoría han utilizado diversos agentes compatibilizantes a fin de aumentar la afinidad entre polímero y arcilla.

Influencia de las características del compatibilizante

La mayoría de los trabajos publicados utilizan PPg como agente compatibilizante, o alguna otra poliolefina funcionalizada con AM. Sin embargo, también se han reportado estudios donde se emplean otros compatibilizantes, como por ejemplo, PP modificado con ácido acrílico (Kim *et al.*, 2001; Silvano *et al.*, 2013), PP modificado con polietilen-glicol (Zhu *et al.*, 2014), copolímero etileno-vinilacetato o polietilen-vinil-alcohol (Dal Castel *et al.*, 2009), copolímero de etileno y butil-

acrilato (Jafrey y Panneerselvam, 2016), entre otros.

Los factores analizados en aquellos trabajos que contemplan el uso de PPg y CPEg son básicamente tres: el grado de funcionalización o contenido de grupos anhídrido (GA), la cantidad utilizada relativa a la concentración de oMt, y su peso molecular. En general, se ha visto que un mayor contenido de GA favorece la obtención de NCs con estructura cada vez más desagregada (Perrin-Sarazin *et al.*, 2005; Riechert *et al.*, 2017), dado que son dichos grupos los responsables de aumentar la afinidad entre el PP y la arcilla. Por otra parte, en la bibliografía se han encontrado relaciones de porcentaje en peso compatibilizante:arcilla muy diversas, desde 35:1 (Devendra *et al.*, 2006) hasta 1:8 (Rohlmann *et al.*, 2006). En general, cuanto menor cantidad de GA tenga el compatibilizante, mayor será la cantidad del mismo necesaria para alcanzar un determinado grado de desagregación/exfoliación de la carga (Marchant y Jayaraman, 2002), y por lo tanto, cuanto mayor sea la cantidad relativa de compatibilizante empleado respecto de la oMt, se obtendrán NCs con mejor desagregación/exfoliación de la carga (Lertwimolnun y Vergnes 2005; Rohlmann *et al.*, 2006; Chrissopoulou *et al.*, 2008; Pascual *et al.*, 2009; Dong y Bhattacharyya, 2010; Riechert *et al.*, 2017, 2018), aunque algunos trabajos han encontrado una relación de concentraciones óptima que no fue la mayor (Horst *et al.*, 2014). En cuanto a la contribución del peso molecular promedio del compatibilizante, son dos los aspectos a analizar. Por un lado, varios autores proponen que a mayor peso molecular el desempeño del compatibilizante mejora, atribuyendo esto a un aumento en los esfuerzos de corte generados durante la elaboración del NC, lo que permite obtener tactoides de menor tamaño (Marchant y Jayaraman, 2002; Ton-That *et al.*, 2004; Perrin-Sarazin *et al.*, 2005). Sin embargo, en algunos trabajos se destaca además que cuanto más pequeñas sean las macromoléculas del compatibilizante (menor peso molecular), más fácil será que éstas difundan entre las láminas de arcilla promoviendo su separación y por lo tanto favoreciendo la exfoliación de los tactoides de arcilla (Svoboda *et al.*, 2002; Wang *et al.*, 2005, 2006).

Influencia de las condiciones de procesamiento

Las condiciones de procesamiento son otro factor que debe ser tenido en cuenta al elaborar NCs. Los equipos normalmente usados para tal fin son cámaras de mezclado batch (proceso discontinuo) (Morawiec *et al.*, 2005; Rohlmann *et al.*, 2006; Bertini *et al.*, 2006; Horst *et al.*, 2014; Riechert *et al.*, 2017, 2018, 2023) y extrusores (proceso continuo). El extrusor permite generar diferentes condiciones de mezclado cambiando la configuración de el/los tornillos, y variando además el perfil de temperaturas a lo largo del tambor de mezclado (Dennis *et al.*, 2001; Santos *et al.*, 2013). Por otra parte, algunos autores elaboran los NCs en un solo paso, mientras que otros preparan primero un “masterbatch” (mezcla polímero-arcilla) por mezclado en fundido (García-López *et al.*, 2003; Morawiec *et al.*, 2005; Perrin-Sarazin *et al.*, 2005; Chrissopoulou *et al.*, 2008),

que luego incorporan al resto de los componentes en una segunda etapa de mezclado buscando obtener una mejor dispersión de la carga en el compuesto final.

Dentro de las condiciones de procesamiento deben tenerse en cuenta: la temperatura, la velocidad de mezclado, el tiempo de mezclado en la cámara discontinua o, lo que es equivalente, la velocidad de alimentación en el extrusor. Cada sistema de materiales tendrá sus condiciones de mezclado óptimas, las cuales deben ser encontradas realizando diversas pruebas. Sin embargo, pueden numerarse algunas generalidades en base a los trabajos realizados por diversos autores sobre el tema. En cuanto a la temperatura, ésta debe ser lo suficientemente alta como para permitir la difusión de las macromoléculas entre las láminas de arcilla, aunque debe tenerse en cuenta que a mayor temperatura la viscosidad del polímero descende, por lo que se generan menores esfuerzos de corte y por lo tanto la desagregación/exfoliación alcanzada es menor (Lertwimolnun y Vergnes 2005; Modesti *et al.*, 2006). Además, si se trabaja con organoarcillas, nunca se debe superar la temperatura de descomposición del surfactante. Por otra parte, es necesaria una velocidad de mezclado mínima para que comience a suceder el proceso de desagregación. Por lo tanto, el aumento de dicha velocidad es, en general, favorable dado que aumenta los esfuerzos de corte en la masa polimérica, contribuyendo a una mayor desagregación/exfoliación (Lertwimolnun y Vergnes 2005; Modesti *et al.*, 2006; Akbari *et al.*, 2012). Sin embargo, se ha visto que cuando estos esfuerzos son excesivos pueden ser contraproducentes, generando el colapso de las láminas de arcilla (Dennis *et al.*, 2001; Libório *et al.*, 2017). Nuevamente, debe encontrarse un valor óptimo de velocidad de mezclado. Por último, debe considerarse que, cuanto menores son los esfuerzos de corte generados durante el mezclado, se necesita mayor tiempo de residencia del material dentro del equipo empleado para alcanzar un mismo grado de desagregación (Dennis *et al.*, 2001). De manera equivalente, aumentar el tiempo de residencia permitirá alcanzar NCs con mayor grado de desagregación/exfoliación de la arcilla, aunque luego de un valor óptimo no habrá cambios en la estructura obtenida (Lertwimolnun y Vergnes 2005; Akbari *et al.*, 2012).

A modo de ejemplo, la [Figura 2.12](#) muestra curvas de módulos dinámicos obtenidas por Lertwimolnun y Vergnes (2005) para una serie de NCs de PP/PPg/oMt con relación de concentraciones 65/30/5 preparados por mezclado batch. Durante la preparación se mantiene la temperatura (180°C) y el tiempo de mezclado (10min) constantes y se varía la velocidad de rotación de tornillos. El incremento de los módulos dinámicos de los NCs con el aumento de la velocidad de mezclado indica que, la mayor velocidad de rotación de los tornillos contribuye a una mejor desagregación de la arcilla, lo que los autores atribuyen a mayores esfuerzos de corte generados en la masa polimérica que darían lugar a tactoides cada vez menores. Sin embargo, velocidades mayores a 100 rpm ya no tendrían efecto en la estructura.

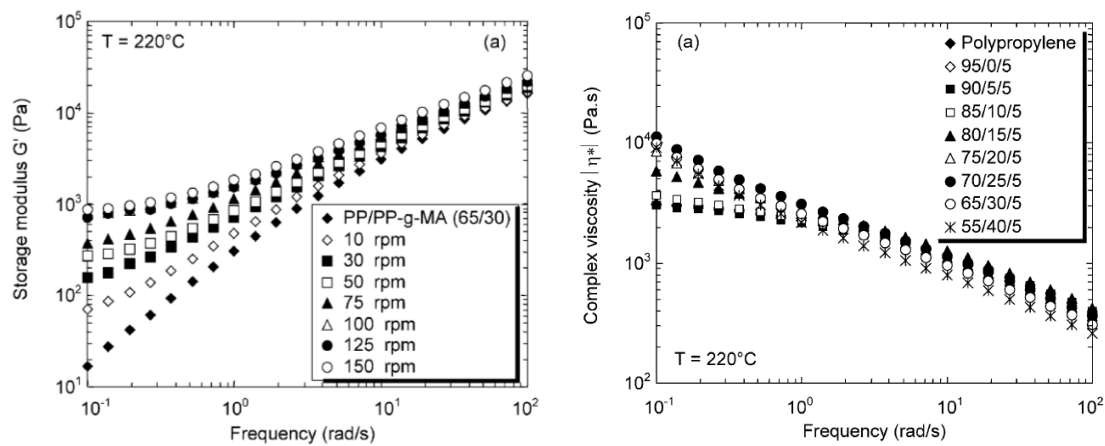


Figura 2.12. Módulo elástico y viscosidad compleja de NCs de PP/PPg/oMt con composición 65/30/5 preparados por mezclado en fundido a diferentes velocidad de tornillos en una mezcladora tipo batch (Lertwimolnun y Vergnes 2005).

2.4.1. Caracterización y propiedades de NCs de PP y CPE

En esta sección se analizan las diferentes características y propiedades de los NCs de PP o CPE y arcilla que son de más interés para la tesis.

Caracterización química

La espectroscopia infrarroja (FT-IR) se utiliza para identificar las bandas asociadas a los modos vibracionales de los grupos funcionales tanto de las cadenas poliméricas como de las partículas de relleno. Es una técnica útil para realizar seguimientos cuando se producen cambios químicos en los materiales. Varios trabajos de la literatura reportan resultados de FT-IR que demuestran que la presencia de compatibilizante basado en AM durante la preparación de NCs de PP y oMt da lugar a interacciones con el surfactante y/o la arcilla misma (Rohlmann *et al.*, 2006, 2008; Merchan *et al.*, 2015, 2024; Riechert *et al.*, 2017, 2018, 2023 (y referencias en ellos)). De hecho, los GA del compatibilizante reaccionarían con el surfactante y/o la arcilla ayudando a la desagregación/exfoliación de la oMt.

Por otra parte, esta técnica también es utilizada para analizar procesos de degradación oxidativa inducida térmicamente y por diversas radiaciones (Ben Hadj Salah *et al.*, 2016; Riechert *et al.*, 2023). Por ejemplo, Riechert y colaboradores (2023) analizaron la foto-oxidación por radiación UV durante 96 horas de diferentes CPE y sus NCs basados en oMt y CPEg. La degradación fue analizada siguiendo la evolución de grupos carbonilo e hidropéroxido por FT-IR. Se concluye que el mecanismo de foto-degradación del polímero no se ve afectado por la composición química del CPE ni por la presencia de arcilla/compatibilizante aunque la nanocarga promueve la foto-degradación de la matriz polimérica (ver [Figura 2.13](#)).

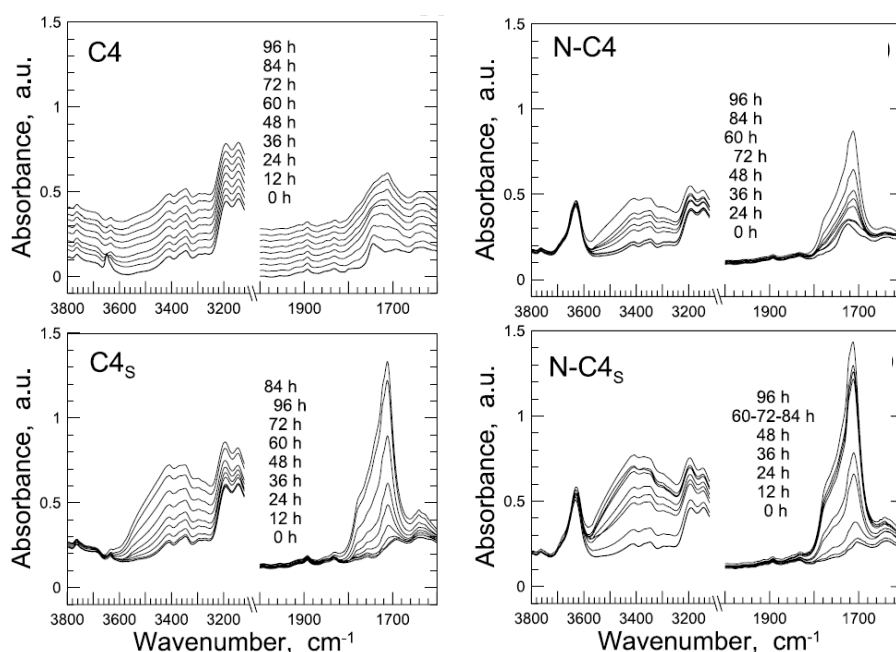


Figura 2.13. Evolución en el tiempo de espectros de IR de un CPE con 4 %p/p de etileno (C4), el mismo polímero luego de extraído con xileno (C4s), el NC de C4, C4g y 5 %p/p de oMt (N-C4), y el mismo NC extraído con xileno (N-C4s), sometidos a irradiación UV (Riechert et al., 2023).

Caracterización estructural

Una parte esencial de la caracterización de los NCs es la relacionada con su estructura de fases. Las técnicas más utilizadas en este sentido son la difracción de rayos-X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM). DRX se usa principalmente para determinar la distancia promedio entre las láminas de arcilla y analizar si los NCs sintetizados tienen una estructura intercalada y/o exfoliada (Ben Hadj Salah *et al.*, 2016; Laguna-Gutierrez *et al.*, 2016; Riechert *et al.*, 2017, 2018, 2023; Ferdinand *et al.*, 2023; Ślusarczyk, 2023; Leontiadis *et al.*, 2024; Merchan *et al.*, 2024). El proceso de preparación de NCs de PP o CP con oMt por mezclado en fundido da lugar generalmente a compuestos parcialmente intercalados/exfoliados que se detectan por un corrimiento en la difracción correspondiente al espaciado basal d_{001} de la arcilla hacia ángulos menores (mayor espaciado) y/o disminución de la intensidad del pico de difracción. Por ejemplo, la [Figura 2.14](#) muestra difractogramas de NCs de un mismo PP y compatibilizante usando diversas arcillas organofílicas. Los resultados demuestran la importancia que tiene el tipo y características de la oMt seleccionada en la morfología de fases del NC obtenido, pudiendo verse casos de colapso de las láminas de arcilla (con *Cloisites C10* y *C30*) y de intercalación (con *Cloisite C15*, *Nanomer I.44P* y oMt preparada en el laboratorio B18).

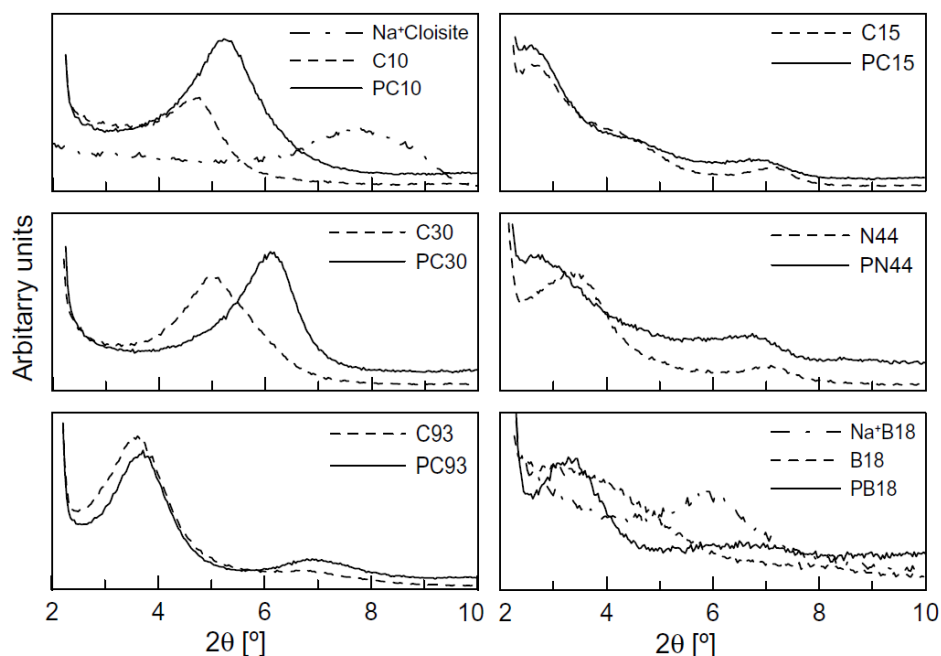


Figura 2.14. Difractogramas de seis oMt y los correspondientes NCs de PP usando PPg como compatibilizante. Se incluyen Cloisites C10, C15, C30 y C93, Nanocor I.44P (N44) y una arcilla preparada en el laboratorio a partir de una bentonita natural y octadecilamina (B18) (Rohlmann et al., 2008).

Sin embargo, la técnica de DRX no es suficiente para poder determinar la distribución espacial de láminas y tactoides de silicato en el NC. Ella debe complementarse con técnicas de microscopía para contar con información de la morfología de fases. Dados los tamaños de las partículas de arcilla (en la escala de decenas de μm) y de sus láminas (de $\sim 1 \mu\text{m}$ de diámetro), la técnica de SEM es ideal para el estudio de morfología de fase y la de TEM para espesor de tactoides. Por ejemplo, Ferdinand y colaboradores (2023) prepararon NCs de PP homopolímero y una nanocarga híbrida comercial (compuesta por sepiolita y laponita, silicatos de la misma familia que la Mt) y mediante SEM pudieron observar buena distribución de partículas pequeñas en la matriz de polímero (Figura 2.15, izq.) y mediante TEM que los tactoides presentaban distribución de tamaños (Figura 2.15, der.). Por otro lado, la técnica de SEM combinada con corte en crio-ultramicrotomo y tratamiento superficial ha permitido alcanzar el mismo tipo de información que se obtiene con TEM (ver Figura 2.16).

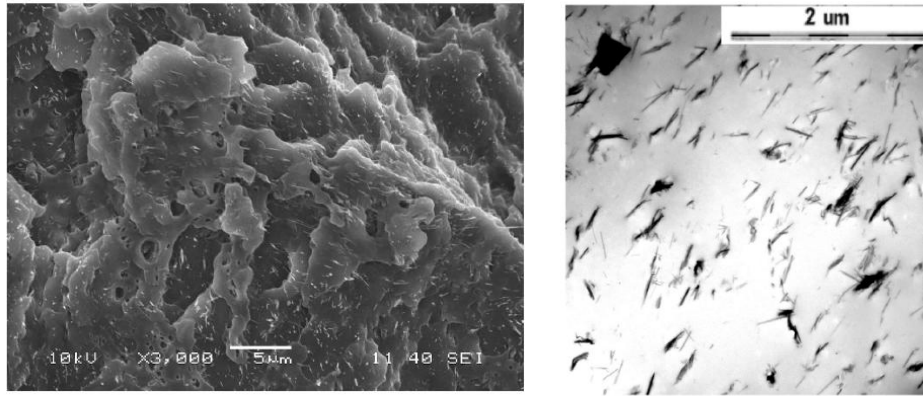


Figura 2.15. Imágenes de NC de PP y 3 %p/p de nanocarga obtenidas por SEM (izq.) y TEM (der.) (Ferdinand et al., 2023).

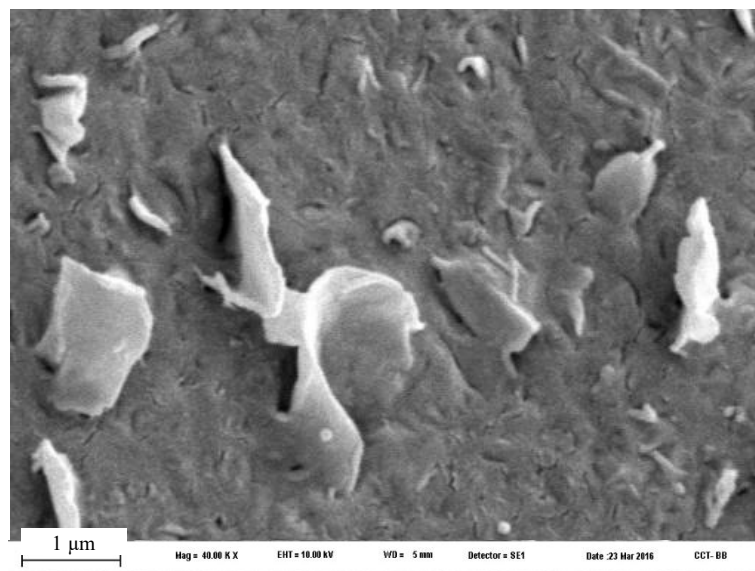


Figura 2.16. Micrografía SEM de NC de PP y oMt obtenida con una magnificación de 40,000x (Merchan Sandoval et al., 2024).

Caracterización reológica

La viscoelasticidad lineal es una herramienta muy útil para detectar incluso diferencias pequeñas en organización y características moleculares de materiales poliméricos cuando se encuentran en estado fundido. Por esta razón, la mayoría de los trabajos sobre NCs poliméricos utilizan la caracterización reológica para complementar la caracterización estructural. En este sentido, todos los autores coinciden en que la incorporación de arcilla en la matriz de PP o CPE conlleva a un aumento en los módulos dinámicos a bajas velocidades de deformación, debido a la interacción entre partículas de arcilla. Este aumento es más notable en el módulo elástico (G') que en el viscoso (G''). Por ejemplo, Riechert y colaboradores (2023) analizaron las propiedades viscoelásticas lineales de diferentes CPE y sus NCs usando los CPE funcionalizados con AM como compatibilizantes. Ellos prepararon NCs por mezclado en fundido a 180°C utilizando 5 %p/p de

oMt y 15 %p/p de compatibilizante. En todos los casos se obtuvieron compuestos con una estructura intercalada parcialmente exfoliada con distribución homogénea de pequeños tactoides. Coincidiendo con comentarios realizados en Secciones previas respecto del efecto del peso molecular de la matriz polimérica, los autores observaron que cuanto mayor es el peso molecular del polímero, mayor es el grado de desagregación logrado en la arcilla. Además, encontraron que los módulos dinámicos de los NCs sufren un notable incremento, principalmente en el caso del módulo elástico a bajas frecuencias. Esto se observa claramente en la **Figura 2.17** donde se muestran resultados del mencionado trabajo donde se observa la importancia relativa del comportamiento viscoso con respecto al elástico a través de $\tan \delta$ ($= G''/G'$) en función de la frecuencia, de todos los polímeros y sus NCs. En la Figura 2.17 también se incluye un NC sin compatibilizante (C-T3) que exhibe un comportamiento muy diferente a aquel compatibilizado (N-T3), casi similar al polímero puro (T3). Este comportamiento es típico de micro-compuestos donde el efecto de la presencia de una baja concentración de partículas de arcilla es débil.

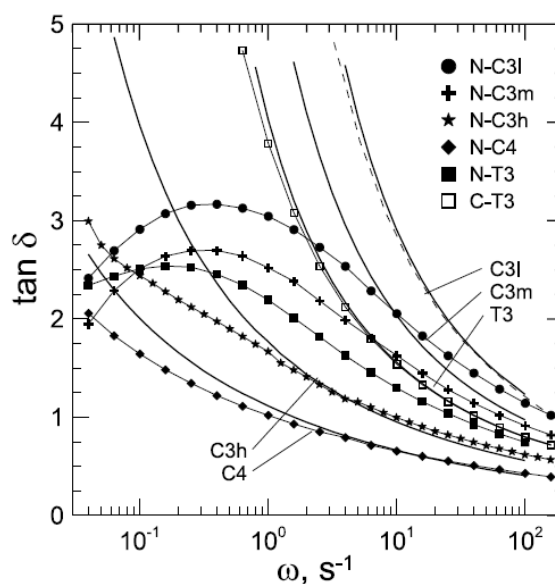


Figura 2.17. Ángulo de fase ($\tan \delta$) de polímeros y compuestos en función de la frecuencia a 180 °C (Riechert et al., 2023).

Por otra parte, la reología de flujo extensional es otra técnica interesante de utilizar, ya que operaciones de procesamiento de materiales poliméricos están dominadas por este flujo (soplado, termoformado, hilado, espumado, etc.). Sin embargo, no se han encontrado demasiadas publicaciones que estudien el comportamiento de NCs bajo flujo extensional. En general se ha observado que las nanopartículas inducen un aumento en el endurecimiento por deformación (*strain hardening*) y en la resistencia en fundido del polímero (Park et al., 2006; Lee et al., 2007; Bhattacharya et al., 2009; Botta et al., 2010). Por otro lado, algunos autores han informado una

disminución de la resistencia en fundido de PP y CPE (Lee *et al.*, 2007; Li *et al.*, 2012; Laguna-Gutierrez *et al.*, 2016; Riechert *et al.*, 2018). Esto se adjudica a una orientación de las partículas en la dirección de flujo disminuyendo sus interacciones y/o a la generación de flujo de corte localizado en la vecindad de la nano-carga. La **Figura 2.18** muestra resultados de Riechert *et al.* (2018) ejemplificando esta última situación. Los autores sintetizaron NCs basados en un terpolímero de propileno (PEBC) y montmorillonita organofílica mediante mezclado en fundido, utilizando PEBC modificado con anhídrido maleico (PEBCg) como compatibilizante. Ellos consideraron concentraciones de arcilla de 2, 5 y 8 %p/p (N2, N5 y N8, respectivamente). El NC con la menor concentración de arcilla muestra endurecimiento por deformación a todas las velocidades de deformación. Por otro lado, el aumento en la concentración de arcilla lleva a una disminución cada vez más notable de la viscosidad extensional.

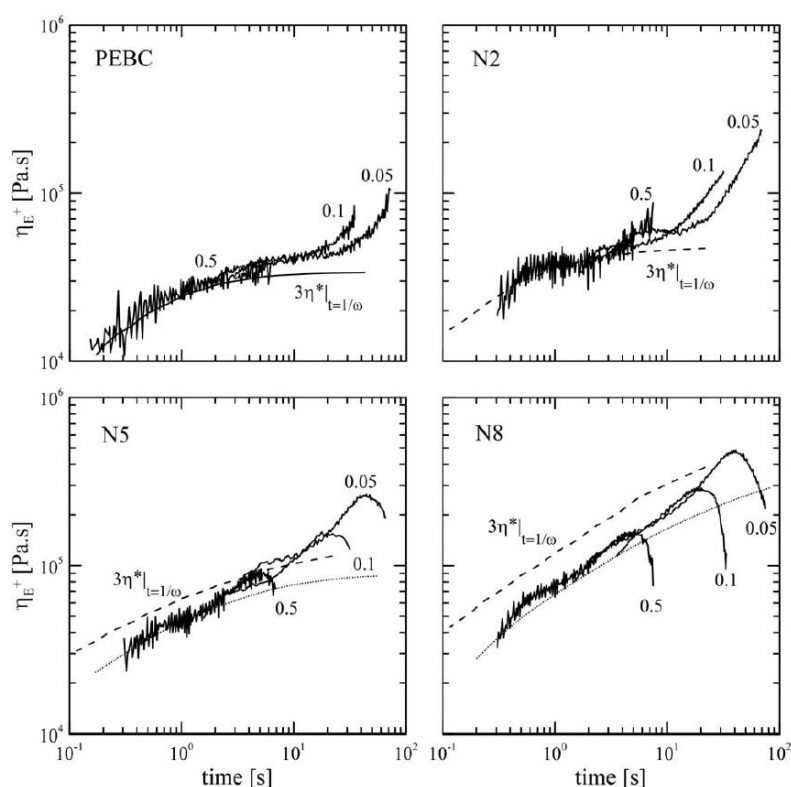


Figura 2.18. Viscosidad extensional transitoria del terpolímero de propileno-etileno-butileno y NCs con 2 a 8 %p/p de oMt y relación 3:1 de compatibilizante/oMt a 150°C y diferentes velocidades de deformación.

Resistencia a la decoloración

En las últimas décadas, varios trabajos han reportado sobre el efecto de incorporar arcilla para mejorar la capacidad de teñido del PP. En la mayoría de ellos se afirma que las partículas de nanoarcilla proporcionan sitios dentro de la matriz de polímero (*dye sites*) capaces de unirse química y/o físicamente a determinados colorantes, lo que es muy importante para un

procedimiento de coloración eficaz (Toshniwal *et al.*, 2007; Razafimahefa *et al.*, 2008; Yu *et al.*, 2009; Ataefard *et al.*, 2012, 2016; Rabiei *et al.*, 2012). En general se observa que los NCs coloreados exhiben buena solidez del color ante el lavado y la luz. Lo mismo ocurre en el caso que de colorantes orgánicos incorporados a la arcilla por intercambio catiónico formando lo que se conoce como nanopigmentos (NP) (Raha *et al.*, 2009; Mohan *et al.*, 2023). Los autores atribuyen este comportamiento a la capacidad de adsorción de la arcilla debido a su gran área superficial y fuerzas de Van der Waals, así como a interacciones hidrofóbicas e iónicas con los colorantes dispersos. Realizando estudios de extracción con solventes e irradiación UV los autores coinciden en que la presencia de arcilla reduce la migración del colorante y mejora la foto-estabilidad del color como se comenta en más detalle en la próxima Sección.

2.5. COLORACIÓN DE POLIOLEFINAS Y SUS NANOCOMPUESTOS

Una de las características importantes que los productos plásticos deben cumplir en la actualidad en muchas aplicaciones tiene que ver con el color y la durabilidad del mismo, es decir, la “solidez del color”. En telas y piezas sólidas, esto es la capacidad de conservar su aspecto de origen sin decolorarse cuando es mojada, lavada o expuesta a la luz. En las últimas décadas, la coloración de poliolefinas (POs) ha sido examinada exhaustivamente considerando métodos que implican copolimerización, incorporación de grupos funcionales, adición de fracciones de polímeros teñibles y coloración en masa a través de pigmentación (Shamey, 2017; Shamey y Kuehni, 2020).

La coloración en un sistema polimérico se otorga generalmente a través de pigmentos y tintes o tinturas (*dyes*), de origen orgánico e inorgánico.

- Los pigmentos son materiales particulados y cristalinos, insolubles en el medio al que se incorporan. Ellos difieren de las tinturas en que permanecen en forma de partículas en la aplicación, teniendo las partículas primarias entre 0.02 to 0.50 μm (o mayor en el caso de los pigmentos inorgánicos) con formas cúbica, de lámina, aguja o irregular, y con tendencia a formar agregados. Las características en cuanto al color de los pigmentos se relacionan en gran medida con las características físicas de las partículas.
- Las tinturas (también llamados tintes o, a veces, colorantes)¹ son sustancias solubles o que se disuelven durante el procesamiento. Las propiedades del color de las tinturas son

¹ En general la palabra Colorante engloba todos los medios que otorgan color a un material (sean pigmentos o tinturas), sin embargo, a veces se usa como sinónimo de tinte. De hecho, más adelante, en los capítulos de resultados de este tesis, la palabra Colorante se usa para hacer referencia específica a la tintura elegida, la Rodamina 6G.

función casi completamente de su estructura química, en función de sus grupos cromóforos, al absorber en cierta longitud de onda.

En comparación con los pigmentos, el uso de tinturas da lugar a técnicas de coloración más sencillas y flexibles, y con menos problemas al momento de la reproducibilidad del color (Shamey, 2017; Shamey y Kuehni, 2020). Globalmente, las tinturas tienen, además, menos efectos sobre las propiedades ópticas de brillo y transparencia de las piezas poliméricas, prácticamente no afectan las propiedades de flujo del polímero y resultan menos nocivas desde el punto de vista medioambiental (considerando sobre todo que gran parte de los pigmentos incluyen metales pesados). Sin embargo, las tinturas no resultan en general apropiadas para colorear POs, básicamente por dos motivos: porque las POs no son buen solvente de las tinturas, y porque ellas tienden a migrar fuera de las piezas poliméricas dando lugar a lo que se conoce como “sangrado” (blooming) y/o la deposición de color en la superficie de las piezas.

Cabe agregar que en el caso de PP, además de los requisitos mencionados en relación con el uso de tinturas y pigmentos en POs, también debe mencionarse el impacto de los colorantes en el proceso de nucleación. Los aditivos que aumentan la frecuencia de nucleación resultan en el desarrollo de tensiones internas y cambios en la morfología del polímero, con el consecuente efecto sobre la estabilidad dimensional en la pieza final coloreada (Suzuki y Mizuguchi, 2004; Janostik *et al.*, 2023). Dado que la mayoría de los trabajos sobre coloreado de PP se enfocan principalmente en extrudado de fibras, este fenómeno no se analiza en particular. Sin embargo, él resulta particularmente importante en moldeado por inyección, donde el cumplimiento de dimensiones son un requisito en las piezas finales.

Por los motivos mencionados en los párrafos anteriores, lo que mayoritariamente se usa en la actualidad para colorear POs son pigmentos (Janostik *et al.*, 2023). Sin embargo, el uso de pigmentos requiere que los mismos sean estables a las temperaturas de procesamiento, que se dispersen uniformemente sin aglomerarse, y que no afecten adversamente la estabilidad térmica del polímero durante el procesamiento afectando sus propiedades mecánicas. Cabe señalar que los pigmentos pueden afectar otras propiedades del polímero, como transparencia, brillo y propiedades de flujo. Estas deficiencias pueden superarse mediante el uso de nano-pigmentos híbridos de colorante/arcilla, es decir, nano-cargas modificadas con colorantes. Esta técnica alternativa se viene usando en los últimos años, sobre todo a partir del desarrollo de los NCs (Raha *et al.*, 2009, 2012; Mahmoodi *et al.*, 2017; Amiri *et al.*, 2020; Teepakakorn *et al.*, 2022; Mohan *et al.*, 2023; Szadkowski *et al.*, 2023). El uso de la arcilla como portador de la tintura haría que ésta se distribuya no sólo en la zonas amorfas de la matriz polimérica (donde normalmente se

ubicarían las moléculas de tinte) sino también alrededor y en las galerías de las partículas de arcilla, con quien podría tener fuertes interacciones.

Así, por ejemplo, los estudios de Raha y colaboradores (2009, 2012) contemplaron la síntesis de nano-pigmentos de Mt con varias tinturas (entre ellas la Rodamina B) para incorporar a PP. Los resultados de estos trabajos muestran que dependiendo del colorante, se obtienen grados variables de intercalación o adsorción de los mismos en la arcilla. En el caso de la Rodamina B los autores determinaron un aumento del espaciado basal de la arcilla que indica la intercalación del colorante, y observaron que la arcilla juega un papel protector del colorante en cuanto a su estabilidad y solidez del color frente a la radiación UV (ver [Figura 2.19](#)), y en cuanto a la migración al someter a piezas de compuesto a ensayos de extracción con trementina. Smitha y colaboradores (2011), por su parte, desarrollaron nano-pigmentos basados en Mt intercalada con Rodamina 6G para colorear PE. Se demuestra que el colorante se intercala en la Mt y que el nano-pigmento presenta estabilidad UV a largo plazo. De hecho, la variación de color de los compuestos disminuye con la concentración de arcilla coloreada. Estos son resultados en los que coinciden otros autores (Mahmoodi *et al.*, 2017; Mohan *et al.*, 2023; Szadkowski *et al.*, 2023).

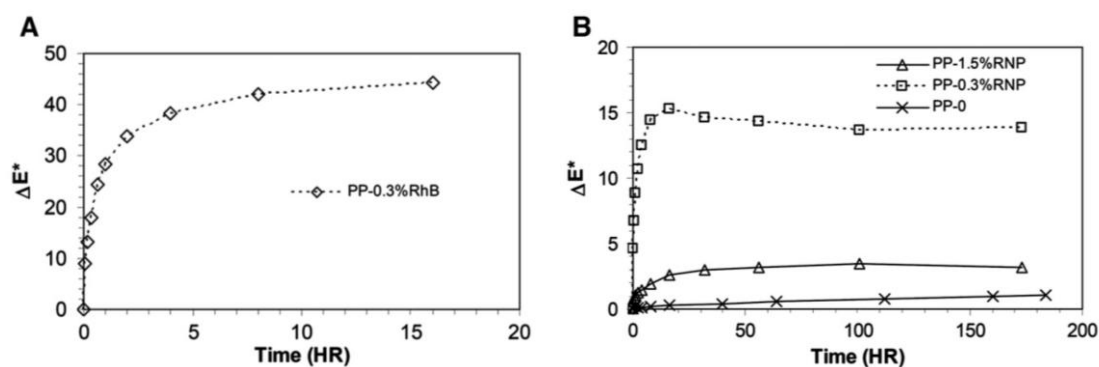


Figura 2.19. Cambio global del color de películas de PP con Rodamina B (izquierda) y nano-partículas de Mt con Rodamina B (derecha) en función del tiempo de exposición a irradiación UV (Raha *et al.*, 2009).

En un trabajo más reciente, Teepakakorn y colaboradores (2022) prepararon películas de polivinilpirrolidona (PVP) sin y con Rodamina 6G (RA) y/o bentonita (B) agregadas en solución acuosa. Las películas fueron calentadas sobre una placa de cerámica usando rampas desde 25 a 300°C a razón de 2°C/min y sometidas a irradiación UV a 150°C. Los autores observaron que el sistema PVP-B/RA es estable tanto al tratamiento térmico como al de irradiación, sin mostrar cambios del color, mientras que la arcilla y el polímero coloreado fueron menos estable y mostraron degradación.

2.6. ESPUMADO DE POLIOLEFINAS

Un material plástico espumado consiste en una fase sólida, formada por el polímero, que contiene una fase gaseosa distribuida en forma de pequeñas burbujas o celdas. Las espumas poliméricas pueden tener geometría de celdas abiertas o de celdas cerradas, como se muestra en la **Figura 2.20** (Lee, 2016). En un caso la mayoría de las celdas están interconectadas (por lo que un fluido puede filtrar a través de la pieza) mientras que en el otro son unidades independientes. Una espuma polimérica se caracteriza por su densidad, tamaño promedio de celda y grosor medio de pared. Las espumas poliméricas son ampliamente utilizadas sobre todo en materiales de empaquetamiento, por ser livianas, tener alta relación resistencia a peso, y ser muy buenas aislantes y absorbentes de energía. Las espumas de celda abierta resultan más flexibles, por lo que se utilizan en la fabricación de piezas que requieran deformación, como colchones, asientos de automóviles, etc. Por otro lado, las de celda cerrada son estructuras más rígidas por lo que resultan adecuadas para el aislamiento térmico y piezas de la industria automotriz y aeroespacial que requieran baja densidad y forma definida (Mills, 2007; Lee, 2016).

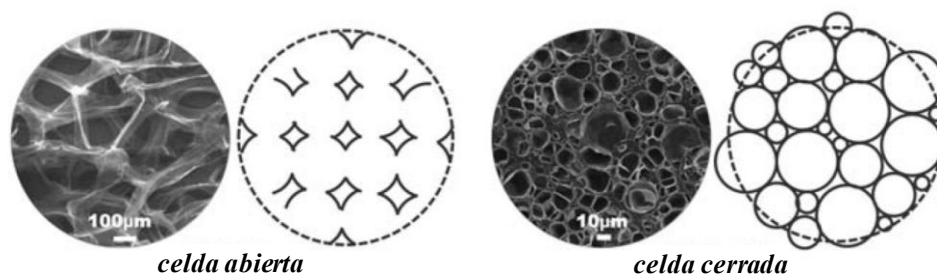


Figura 2.20. Estructuras de celdas típicas de espumas poliméricas.

La producción de espumas poliméricas comenzó hace aproximadamente un siglo. A lo largo de este tiempo, los desarrollos se han enfocado en optimizar los métodos de control de estructura de celda y en mejorar los procesos de producción, sobre todo continuos, y extender su aplicación a una gran variedad de polímeros, incluyendo los termoplásticos. Las espumas poliméricas se pueden obtener usando varios métodos. En el caso de las basadas en termoplásticos, ellas se producen comercialmente usando tres técnicas (Ray, 2013; Lee, 2016):

- extrusión directa, en que el material se procesa conjuntamente con un agente espumante como CO_2 o N_2 y la espuma se genera directamente a la salida de la boquilla por descompresión súbita,
- procesamiento batch, en que un gas se disuelve dentro de la masa de polímero al colocar el material dentro en un autoclave a temperatura y alta presión durante el tiempo

suficiente como para que el gas difunda al interior del polímero; luego la espuma se genera por descompresión súbita, y

- moldeado, en que la espuma se genera durante el llenado del molde, generalmente mediante el uso de agentes químicos, sea por moldeado por compresión o inyección, aplicando temperatura y presión simultáneamente.

Cualquiera sea la técnica utilizada, es importante que la espuma obtenida sea del tipo de celda cerrada con paredes delgadas de polímero recubriendo cada celda. Para obtener espumas con estructura de celda cerrada, el crecimiento de las celdas necesita de un buen control de tanto la temperatura como la velocidad de descomposición del agente químico, si este es el caso, como de la concentración y distribución del agente espumante, y de la viscosidad del polímero. Si la temperatura es excesivamente alta, la resistencia en fundido del polímero será baja y las celdas sufrirán colapso y/o coalescencia. Por otro lado, si la temperatura es excesivamente baja, la resistencia en fundido del polímero será alta restringiendo el crecimiento de las celdas.

En particular, las aplicaciones y volumen de producción de espumas de PP se ha expandido notablemente en los últimos años (Chaudhary y Jayaraman, 2011; Saiz Arroyo *et al.*, 2012; Laguna-Gutierrez *et al.*, 2016; Lee, 2016; Wang *et al.*, 2016; Morton *et al.*, 2020; Mendoza-Cedeno *et al.*, 2023; Caliskan y Lekesizcan, 2024; Jili *et al.*, 2024). Las espumas de PP ofrecen mejor resistencia mecánica que las de PE y mejor resistencia a la compresión que las de poliestireno. Las espumas de PP también proveen mayor rango de temperatura de uso y buena estabilidad térmica en comparación con las de otras PO, junto con una buena resistencia química y a la abrasión.

Sin embargo, el espumado de PP y CP presenta un obstáculo, que es su relativamente baja resistencia en fundido y elasticidad en fundido² dada la estructura lineal de las moléculas de PP (Lee, 2016). Esto hace que el rango de temperatura de espumado sea relativamente pequeño y que las celdas colapsen fácilmente. Por lo tanto, resulta importante modificar el PP para mejorar su resistencia y elasticidad en fundido, con el fin de usarlo en espumado. Como se comentara en la Sección 2.1.1, la introducción de ramas largas en la estructura lineal del PP o CPE, puede subsanar las falencias mencionadas logrando que los materiales sean competitivos para aplicaciones como el espumado

En 1994, Dow comercializó la primera placa fabricada con PP con ramas largas (Suh *et al.*, 2000) y desde entonces el uso de PP de alta resistencia en fundido o de mezclas de PP lineal con ramificado para la producción de materiales espumados se ha generalizado. Varios autores han demostrado que la utilización de estos polímeros lleva a la producción de materiales de relativo

² Elasticidad en fundido se refiere a la relación “módulo elástico a módulo viscoso” de un material. En general una mejora de la resistencia en fundido (ver definición en Sección 2.1.1) conlleva una mejora también de la elasticidad en fundido.

menor peso y mayor densidad de celdas debido a una menor coalescencia y un menor porcentaje de celdas abiertas, además de distribuciones de celda más homogéneas que cuando se utilizan PP lineales (Naguib *et al.*, 2002; Nam *et al.*, 2005; Liu *et al.*, 2006; Stange *et al.*, 2006; Antunes *et al.*, 2009, 2010; Laguna-Gutierrez *et al.*, 2016; Lee, 2016; Morton *et al.*, 2020; Jili *et al.*, 2024). Por ejemplo, Naguib y colaboradores (2002) compararon el comportamiento en espumado por extrusión de dos PP de MFI similares, uno ramificado y otro lineal, usando butano como agente espumante. La **Figura 2.21** muestra resultados de relación de expansión (definida como la densidad del polímero dividida por la densidad de la espuma) para distintas concentraciones de butano. Como se puede observar, la presencia de ramas largas en el PP permite obtener materiales de menor densidad (mayor relación de expansión) para igual cantidad de agente espumante.

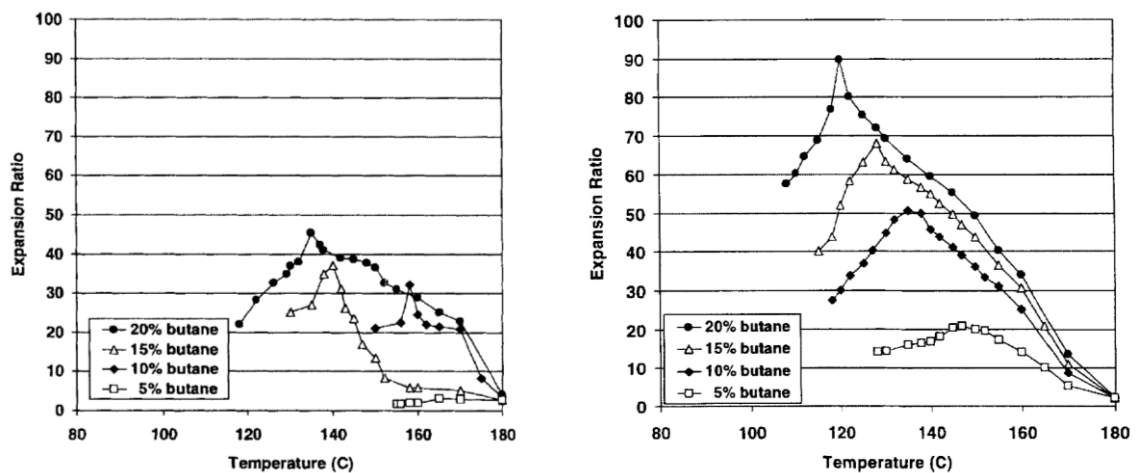


Figura 2.21. Datos de relación de expansión de espumas de PP lineal (izq.) y PP con ramas largas (der.), usando hasta 20%p/p de butano como agente espumante. (datos de Naguib *et al.*, 2002).

Como se comentara, las propiedades de las espumas poliméricas dependen no sólo de las propiedades intrínsecas del polímero, sino también de la morfología de la espuma misma, como densidad de celda, tamaño y distribución de las mismas, y grado de interconectividad. Por lo tanto, uno de los objetivos en el estudio de espumado de polímeros, y de termoplásticos en particular, es el intentar mejorar la resistencia mecánica de la espuma sin afectar su baja densidad. Esto se puede lograr de dos maneras. Uno es disminuyendo el tamaño promedio de celda sin disminuir la densidad de la espuma. El otro es usar nano-cargas para reforzar la matriz polimérica. Además, la nano-carga actuaría también como nucleante por lo que se lograría simultáneamente disminuir el tamaño de celda (Lee *et al.*, 2005; Chen *et al.*, 2013; Lee, 2016). En particular, los NCs de polímero/arcilla de estructura altamente desagregada/exfoliada no sólo afectarían las características de la espuma y el grado de expansión de la estructura de celdas cerradas sino

también daría lugar a celdas globalmente más isotrópicas y pequeñas al mejorar las propiedades termomecánicas de la matriz polimérica con respecto al polímero puro (Okamoto *et al.*, 2001; Nam *et al.*, 2002; Antunes *et al.*, 2009, 2010; Chaudhary y Jayaraman, 2011; Ren *et al.*, 2015; Laguna-Gutierrez *et al.*, 2016; Wang *et al.*, 2016; Girginer Ozunlu *et al.*, 2022; Kumar *et al.*, 2022). Por ejemplo, Chaudhary y Jayaraman, en su trabajo de 2011, estudian el efecto de la presencia de distintas cantidades de oMt y PPg en la estructura celular de espumas de un PP lineal usando una azodicarbonamida como agente espumante. La **Figura 2.22** muestra, como ejemplo, fotografías SEM de espumas extrudadas del PP y del NC basado en este PP, 3 %p/p de arcilla y relación 4:1 de PPg/oMt. La presencia de la nano-carga produciría espumas con menor tamaño promedio de celda, reduciendo la coalescencia de celdas.

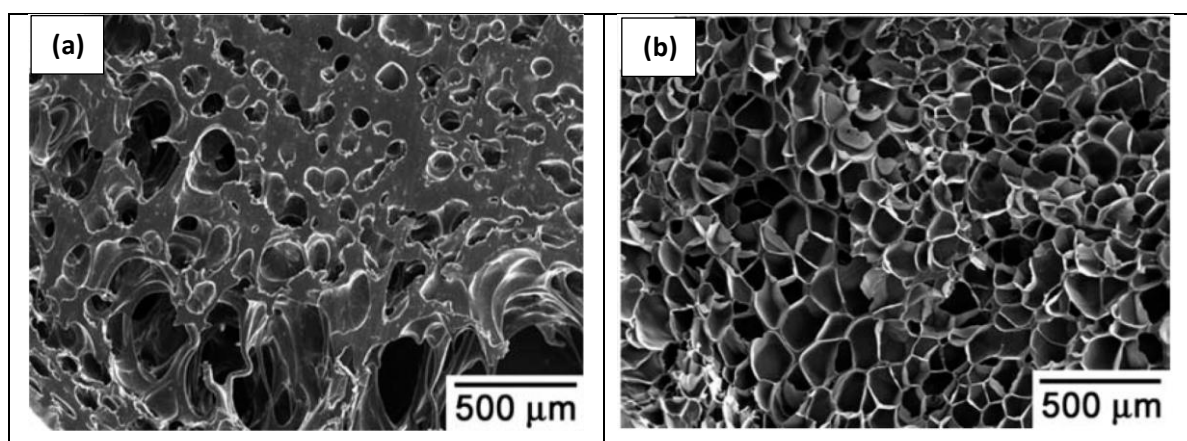


Figura 2.22. Imágenes SEM de espuma de PP (a) y del NC basado en este PP, 3 %p/p de oMt y 8 %p/p de PPg (b). Datos de Chaudhary y Jayaraman (2011).

REFERENCIAS

- Akbari, B., & Bagheri, R. (2012). Influence of compatibilizer and processing conditions on morphology, mechanical properties, and deformation mechanism of PP/clay nanocomposite. *Journal of Nanomaterials*, 2012(1), 810623.
- Ali, F., Ullah, H., Ali, Z., Rahim, F., Khan, F., & Rehman, Z. U. (2016). Polymer-clay nanocomposites, preparations and current applications: A review. *Current Nanomaterials*, 1(2), 83-95.
- Amiri, M., Ebrahimi, M., & Ataefard, M. (2020). A review on clay based hybrid nano-Pigments studies. *Journal of Studies in Color World*, 10(1), 29-44.
- Antunes, M., Realinho, V., & Velasco, J. I. (2010). Foaming behaviour, structure, and properties of polypropylene nanocomposites foams. *Journal of Nanomaterials*, 2010, 1-11.
- Antunes, M., Velasco, J. I., Realinho, V., & Solorzano, E. (2009). Study of the cellular structure heterogeneity and anisotropy of polypropylene and polypropylene nanocomposite foams. *Polymer Engineering & Science*, 49(12), 2400-2413.
- Arunachalam, S., Battisti, M.G., Vijayakumar, C.T., & Friesenbichler, W. (2015). An investigation of mechanical and thermal properties of polypropylene clay nanocomposites containing different nanoclays. *Macromolecular Materials and Engineering*, 300(10), 966-976.
- Ataefard, M., & Moradian, S. (2012). Investigation the effect of various loads of organically modified

- montmorillonite on dyeing properties of polypropylene nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 125(S1), E214-E223.
- Ataefard, M., Mohseni, M., & Moradian, S. (2016). Polypropylene/clay nanocomposite: kinetic and thermodynamic of dyeing with various disperse dyes. *The Journal of The Textile Institute*, 107(2), 182-190.
- Bhattacharyya, S., Gupta, R.K., Jollands, M., & Bhattacharya, S.N. (2009). Foaming behavior of high-melt strength polypropylene/clay nanocomposites. *Polymer Engineering & Science*, 49(10), 2070-2084.
- Botta, L., Scaffaro, R., La Mantia, F.P., & Dintcheva, N.T. (2010). Effect of different matrices and nanofillers on the rheological behavior of polymer-clay nanocomposites. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 48(3), 344-355.
- Ben Hadj Salah, H., Ben Daly, H., Denault, J., & Perrin, F. (2016). UV degradation of clay-reinforced polypropylene nanocomposites. *Polymer Engineering & Science*, 56(4), 469-478.
- 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.
- Caliskan, U., & Lekeşizcan, E. (2024). Experimental investigation on impact and after-impact compression (AIC) behavior of foam core composite panels. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 43(3-4), 129-148.
- Cao, J., Zheng, Y., & Lin, T. (2016). Synergistic toughening effect of β -nucleating agent and long chain branching on polypropylene random copolymer. *Polymer Testing*, 55, 318-327.
- Cao, K., Li, Y., Lu, Z. Q., Wu, S. L., Chen, Z. H., Yao, Z., & Huang, Z. M. (2011). Preparation and characterization of high melt strength polypropylene with long chain branched structure by the reactive extrusion process. *Journal of Applied Polymer Science*, 121(6), 3384-3392.
- Caveda, S. (2012). Copolímeros y terpolímeros de polipropileno. Influencia de la estructura molecular, las condiciones de cristalización y la adición de un β -nucleante en las propiedades macroscópicas. *Tesis Doctoral*, Universidad Rey Juan Carlos.
- Caveda, S., Pérez, E., Blázquez-Blázquez, E., Peña, B., van Grieken, R., Suárez, I., & Benavente, R. (2017). Influence of structure on the properties of polypropylene copolymers and terpolymers. *Polymer Testing*, 62, 23-32.
- Chaudhary, A. K., & Jayaraman, K. (2011). Extrusion of linear polypropylene-clay nanocomposite foams. *Polymer Engineering & Science*, 51(9), 1749-1756.
- Chaudhry, A. U., Mabrouk, A. N., & Abdala, A. (2020). Thermally enhanced polyolefin composites: fundamentals, progress, challenges, and prospects. *Science and Technology of Advanced Materials*, 21(1), 737-766.
- Chen, L., Rende, D., Schadler, L. S., & Ozisik, R. (2013). Polymer nanocomposite foams. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(12), 3837-3850.
- Chrissopoulou, K., Altintzi, I., Andrianaki, I., Shemesh, R., Retsos, H., Giannelis, E.P., & Anastasiadis, S.H. (2008). Understanding and controlling the structure of polypropylene/layered silicate nanocomposites. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 46(24), 2683-2695.
- Dal Castel, C., Bianchi, O., Oviedo, M.A.S., Liberman, S.A., Santos Mauler, R., & 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(2), 602-606.
- Dashti, A., & Ahmadi, M. (2024). Recent Advances in Controlled Production of Long-Chain Branched Polyolefins. *Macromolecular Rapid Communications*, 2300746.
- Dennis, H., Hunter, D.L., Chang, D., Kim, S., White, J.L., Cho, J.W., & Paul, D.R. (2001). Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites. *Polymer*, 42(23), 9513-9522.
- Devendra, R., Hatzikiriakos, S.G., & Vogel, R. (2006). Rheology of metallocene polyethylene-based nanocomposites: influence of graft modification. *Journal of Rheology*, 50(4), 415-434.
- Dong, Y., & Bhattacharyya, D. (2010). Dual role of maleated polypropylene in processing and material characterization of polypropylene/clay nanocomposites. *Materials Science and Engineering: A*, 527(6), 1617-1622.
- Ferdinánd, M., Várdai, R., Lummerstorfer, T., Pretschuh, C., Gahleitner, M., Móczó, J., & Pukánszky, B. (2023).

- Comparison of the effect and efficiency of two impact modification approaches in polypropylene. *Express Polymer Letters*, 17(8).
- Fu, S., Sun, Z., Huang, P., Li, Y., & Hu, N. (2019). Some basic aspects of polymer nanocomposites: A critical review. *Nano Materials Science*, 1(1), 2-30.
- Gahleitner, M., & Paulik, C. (2017). Polypropylene and Other Polyolefins. M. Gilbert (Ed.). Brydson's Plastics Materials, 8va. Ed., Oxford, Elsevier.
- Gahleitner, M., Tranninger, C., & Doshev, P. (2019). Polypropylene copolymers. En *Polypropylene handbook: Morphology, blends and composites*, Karger-Kocsis, J., & Bárány, T. (Ed.), Switzerland: Springer Nature, 295-355.
- García-López, D., Picazo, O., Merino, J.C., & Pastor, J.M. (2003). Polypropylene-clay nanocomposites: effect of compatibilizing agents on clay dispersion. *European Polymer Journal*, 39(5), 945-950.
- 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(18), 7037-7046.
- Girginer Ozunlu, B., & Guner, F. S. (2022). An Industrial Case for Polypropylene Nanocomposite Foams: Lightweight, Soundproof Exterior Automotive Parts. *Polymers*, 14(6), 1192.
- 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).
- Guapacha, J., Vallés, E. M., Quinzani, L. M., & Failla, M. D. (2017). Long-chain branched polypropylene obtained using an epoxy resin as crosslinking agent. *Polymer Bulletin*, 74, 2297-2318.
- Guapacha, J., Vallés, E. M., Failla, M. D., & Quinzani, L. M. (2018). Efficiency of different chain-linking agents in the synthesis of long-chain branched polypropylene: molecular, thermal, and rheological characterization. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 57(12), 1209-1224.
- Guapacha, J., Barbosa, J., Vallés, E. M., Quinzani, L. M., & Failla, M. D. (2020). Improving melt strength of polypropylene by minimal branching and blending. *Journal of Applied Polymer Science*, 137(26), 48845.
- 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(1), 87-92.
- 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*, 27(1), 106-125.
- Hossain, M. T., Shahid, M. A., Mahmud, N., Habib, A., Rana, M. M., Khan, S. A., & Hossain, M. D. (2024). Research and application of polypropylene: A review. *Discover Nano*, 19(1), 1-21.
- Hussain, C. M. (Ed.). (2020). *Handbook of polymer nanocomposites for industrial applications*. Elsevier.
- Jafrey Daniel, D., & Panneerselvam, K. (2016). Modeling of tensile properties, dispersion studies, and hardness evaluation of Cloisite 30B in polypropylene with Elvaloy AC 3427 as compatibilizer. *Journal of Composite Materials*, 50(23), 3219-3227.
- Janostik, V., Senkerik, V., Manas, L., Stanek, M., & Cvek, M. (2023). Injection-molded isotactic polypropylene colored with green transparent and opaque pigments. *International Journal of Molecular Sciences*, 24(12), 9924.
- Jili, C., Lu, J., Lu, H., & Miao, Z. (2024). Research on Energy Absorption Characteristics of Polypropylene Foam Concrete Buffer Layer in High Ground Stress Soft Rock Tunnel. *Applied Sciences*, 14(4), 1544.
- Kamal, A., Ashmawy, M., S, S., Algazzar, A. M., & Elsheikh, A. H. (2022). Fabrication techniques of polymeric nanocomposites: A comprehensive review. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science*, 236(9), 4843-4861.
- Karger-Kocsis, J., & Bárány, T. (Ed.) (2019). *Polypropylene handbook: Morphology, blends and composites*, Switzerland: Springer Nature.
- Kawasumi, M., Hasegawa, N., Kato, M., Usuki, A., & Okada, A. (1997). Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids. *Macromolecules*, 30(20), 6333-6338.
- Kim, K.N., Kim, H., & Lee, J.W. (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(11), 1963-1969.

- Kumar, A., Patham, B., Mohanty, S., & Nayak, S. K. (2022). Polyolefinic nanocomposite foams: Review of microstructure-property relationships, applications, and processing considerations. *Journal of Cellular Plastics*, 58(1), 59-102.
- Laguna-Gutierrez, E., Lopez-Gil, A., Saiz-Arroyo, C., Van Hooghten, R., Moldenaers, P., & Rodríguez-Perez, M.A. (2016). Extensional rheology, cellular structure, mechanical behavior relationships in HMS PP/montmorillonite foams with similar densities. *Journal of Polymer Research*, 23(12), 251-267.
- Lee, H. S., Cho, E., & Ryou, J. (2007). Rheological behavior of polypropylene/layered silicate nanocomposites prepared by melt compounding in shear and elongational flows. *Journal of Applied Polymer Science*, 103(6), 3506-3515.
- Lee, L. J., Zeng, C., Cao, X., Han, X., Shen, J., & Xu, G. (2005). Polymer nanocomposite foams. *Composites science and technology*, 65(15-16), 2344-2363.
- Lee, S. T. (Ed.). (2016). *Polymeric foams: Innovations in processes, technologies, and products*. CRC Press.
- Leontiadis, K., Theodoratou, K., Tsiptsias, C., & Tsivintzelis, I. (2024). Properties Optimization of Polypropylene/Montmorillonite Nanocomposite Drawn Fibers. *Nanomaterials*, 14(2), 223.
- Lertwimolnun, W., & Vergnes, B. (2005). Influence of compatibilizer and processing conditions on the dispersion of nanoclay in a polypropylene matrix. *Polymer*, 46(10), 3462-3471.
- Li, J., Ton-That, M.T., & Tsai, S.J. (2006). PP-based nanocomposites with various intercalant types and intercalant coverages. *Polymer Engineering & Science*, 46(8), 1060-1068.
- Li Q., Yang Q., Huang Y., Chen G., Lv Y. (2012). Effect of compatibilizer content on shear and extensional rheology of polypropylene/clay nanocomposites. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, 51(9), 1776-1793.
- 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.
- Li, Y., Yao, Z., Chen, Z. H., Cao, K., Qiu, S. L., Zhu, F. J., & Huang, Z. M. (2011). Numerical simulation of polypropylene foaming process assisted by carbon dioxide: Bubble growth dynamics and stability. *Chemical Engineering Science*, 66(16), 3656-3665.
- Li, Y., Yao, Z., Qiu, S., Zeng, C., & Cao, K. (2021). Influence of molecular structure on the rheological properties and foamability of long chain branched polypropylene by "one-pot" reactive extrusion. *Journal of Cellular Plastics*, 57(4), 433-449.
- Libório, P., Oliveira, V.A., & Marques, M.D. (2017). Preparation of nanocomposites of polypropylene/alkylaluminum-modified clay: Effect of polymer grade, amount of clay, and screw speed. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 56(2), 123-130.
- Liu, C., Wei, D., Zheng, A., Li, Y., & Xiao, H. (2006). Improving foamability of polypropylene by grafting modification. *Journal of Applied Polymer Science*, 101(6), 4114-4123.
- Mabrouk, K., 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.
- Mahmoodi, A., Ebrahimi, M., Khosravi, A., & Mohammadloo, H. E. (2017). A hybrid dye-clay nano-pigment: Synthesis, characterization and application in organic coatings. *Dyes and Pigments*, 147, 234-240.
- Marchant, D., & Jayaraman, K. (2002). Strategies for optimizing polypropylene-clay nanocomposite structure. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41(25), 6402-6408.
- Mendoza-Cedeno, S., Embabi, M., Chang, E., Kweon, M. S., Shivokhin, M., Pehlert, G., & Lee, P. (2023). Influence of molecular weight on high- and low-expansion foam injection molding using linear polypropylene. *Polymer*, 266, 125611.
- Merchan Sandoval, J., Quinzani, L. M., & Failla, M. D. (2015). Polypropylene nanocomposites produced by in situ grafting of n-butyl acrylate. *Journal of Applied Polymer Science*, 132(39), 42585-42595.
- Merchán Sandoval, J., Failla, M. D., & Quinzani, L. M. (2024). Polypropylene nanocomposites produced by in-situ grafting of maleic anhydride using different mixing procedures. *Polymer Composites*, 45(5), 4636-4649.
- Mills, N. (2007). *Polymer foams handbook: engineering and biomechanics applications and design guide*. Elsevier.
- Mittal, V. (2009). Polymer layered silicate nanocomposites: a review. *Materials*, 2(3), 992-1057.

- Modesti, M., Lorenzetti, A., Bon, D., & Besco, S. (2006). Thermal behaviour of compatibilised polypropylene nanocomposite: effect of processing conditions. *Polymer Degradation and Stability*, 91(4), 672-680.
- Mohan, C., Kumari, N., Jeandet, P., Kumari, P., & Negi, A. (2023). Synthesis of Nano Pigments Using Clay Minerals and Organic Dyes and Their Application as Colorants in Polymer Matrix. *Micromachines*, 14(5), 1087.
- Mohebbi, K., & Ebrahimi, N. G. (2015). Preparation and rheology characterization of branched polypropylene during reactive extrusion process. *Iranian Polymer Journal*, 24(4), 309-316.
- Morawiec, J., Pawlak, A., Slouf, M., Galeski, A., Piorkowska, E., & Krasnikowa, N. (2005). Preparation and properties of compatibilized LDPE/organo-modified montmorillonite nanocomposites. *European Polymer Journal*, 41(5), 1115-1122.
- Morton, D. T., Reyes, A., Clausen, A. H., & Hopperstad, O. S. (2020). Mechanical response of low density expanded polypropylene foams in compression and tension at different loading rates and temperatures. *Materials Today Communications*, 23, 100917.
- Naguib, H. E., Park, C. B., Panzer, U., & Reichelt, N. (2002). Strategies for achieving ultra low-density polypropylene foams. *Polymer Engineering & Science*, 42(7), 1481-1492.
- Nam, G. J., Yoo, J. H., & Lee, J. W. (2005). Effect of long-chain branches of polypropylene on rheological properties and foam-extrusion performances. *Journal of Applied Polymer Science*, 96(5), 1793-1800.
- Nam, P. H., Maiti, P., Okamoto, M., Kotaka, T., Nakayama, T., Takada, M., & Okamoto, H. (2002). Foam processing and cellular structure of polypropylene/clay nanocomposites. *Polymer Engineering & Science*, 42(9), 1907-1918.
- Okamoto, M., Nam, P. H., Maiti, P., Kotaka, T., Nakayama, T., Takada, M., & Okamoto, H. (2001). Biaxial flow-induced alignment of silicate layers in polypropylene/clay nanocomposite foam. *Nano letters*, 1(9), 503-505.
- Pandey J.K., Reddy, K.R., Mohanty, A.K., & Misra, M. (2014). *Handbook of polymer nanocomposites. Processing, performance and application*. Vol. A: *Layered silicates*, Springer-Verlag.
- Park, J.U., Kim, J.L., Kim, D.H., Ahn, K.H., Lee, S.J., & Cho, K.S. (2006). Rheological behavior of polymer/layered silicate nanocomposites under uniaxial extensional flow. *Macromolecular Research*, 14(3), 318-323.
- 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(3), 367-380.
- Passador, F. R., Ruvoilo-Filho, A., & Pessan, L. A. (2017). Nanocomposites of polymer matrices and lamellar clays. In *Nanostructures* (pp. 187-207). William Andrew Publishing.
- Passaglia, E., Coiai, S., & Augier, S. (2009). Control of macromolecular architecture during the reactive functionalization in the melt of olefin polymers. *Progress in Polymer Science*, 34(9), 911-947.
- Paszkiwicz, S., Pypec, K., Irska, I., & Piesowicz, E. (2020). Functional polymer hybrid nanocomposites based on polyolefins: A review. *Processes*, 8(11), 1475.
- Pereira, J. R. D., Bernardes, G. P., Silva, J. A. P., Bönnmann, V. C., Calcagno, C. I. W., & Santana, R. M. C. (2021). Structure-property correlation of an impact-modified random polypropylene copolymer. *Journal of Elastomers & Plastics*, 53(5), 450-468.
- Perrin-Sarazin, F., Ton-That, M.T., Bureau, M.N., & Denault, J. (2005). Micro- and nano-structure in polypropylene/clay nanocomposites. *Polymer*, 46(25), 11624-11634.
- Posch, W. (2011). Polyolefins. In: *Applied Plastics Engineering Handbook* (pp. 23-48). William Andrew Publishing.
- Rabiei, N., Kish, M. H., Amirshahi, S. H., & Radjabian, M. (2012). The kinetic and thermodynamic parameters of dyeing of polypropylene/clay composite fibers using disperse dye. *Dyes and Pigments*, 94(3), 386-392.
- Raha, S., Ivanov, I., Quazi, N. H., & Bhattacharya, S. N. (2009). Photo-stability of rhodamine-B/montmorillonite nanopigments in polypropylene matrix. *Applied Clay Science*, 42(3-4), 661-666.
- Raha, S., Quazi, N., Ivanov, I., & Bhattacharya, S. (2012). Dye/Clay intercalated nanopigments using commercially available non-ionic dye. *Dyes and Pigments*, 93(1-3), 1512-1518.
- Razafimahefa, L., Chlebicki, S., Vroman, I., & Devaux, E. (2008). Effect of nanoclays on the dyeability of polypropylene nanocomposite fibres. *Coloration Technology*, 124(2), 86-91.

- Reichert, P., Nitz, H., Klink, 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(1), 8-17.
- Ren, W., Chaudhary, A. K., & Jayaraman, K. (2015). Processing polypropylene nanocomposites with silylated organoclays: coupling at edges versus gallery faces. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54(16), 4264-4273.
- Riechert, V., Failla, M.D., & Quinzani, L.M. (2017). Effect of montmorillonite on the crystallization and thermal degradation of poly (propylene-co-ethylene-co-1-butene) nanocomposites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 30(6), 741-761.
- Riechert, V., Quinzani, L.M., & Failla, M.D. (2018). Linear viscoelasticity, extensional viscosity, and oxygen permeability of nanocomposites based on propylene copolymer and organoclay. *Journal of Applied Polymer Science*, 135(6), 45840.
- Riechert, V.M., Ferrofino, A.G., Ressa, J.A., Failla, M.D., & Quinzani, L.M. (2019). Modification of propylene- α -olefin copolymers by maleic anhydride grafting and blending. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 24(4), 355-373.
- Riechert, V., Ferrofino, A., Quinzani, L.M., & Failla, M.D. (2023). Rheological properties and UV photo-oxidation of montmorillonite-filled random propylene-ethylene copolymers. *Polymer Bulletin*, 80(4), 3981-4004.
- 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.
- Saiz-Arroyo, C., de Saja, J. A., Velasco, J. I., & Rodríguez-Pérez, M. Á. (2012). Moulded polypropylene foams produced using chemical or physical blowing agents: Sstructure-properties relationship. *Journal of materials science*, 47, 5680-5692.
- Santos, K., Demori, R., Santos Mauler, R., Liberman, S.A., & Oviedo, M.A. (2013). The influence of screw configurations and feed mode on the dispersion of organoclay on PP. *Polímeros*, 23(2), 175-181.
- Santos, K.S., Liberman, S.A., Oviedo, M.A.S., & Santos Mauler, R. (2009). Optimization of the mechanical properties of polypropylene-based nanocomposite via the addition of a combination of organoclays. *Composites. A: Applied Science and Manufacturing*, 40(8), 1199-1209.
- Schmidt, L. N., Guapacha, J., Quinzani, L. M., & Failla, M. D. (2023). Coloration and branching of polypropylene by reactive processing. *Journal of Applied Polymer Science*, 140(33), e54293.
- Shamey, R. (2017). Improving the coloration/dyeability of polyolefin fibres. In *Polyolefin fibres*, Ugbole, S.C.O. (Ed.), Elsevier, 359-388.
- Shamey, R., & Kuehni, R. G. (2020). *Pioneers of Color Science*. Springer.
- Silvano, J.D.R., Rodrigues, S. A., Marini, J., Bretas, R.E., 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.
- Ślusarczyk, C. (2023). X-ray study on crystalline morphology in iPP/MMT nanocomposite fibers. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 545, 165126.
- Smitha, V. S., Manjumol, K. A., Ghosh, S., Brahmakumar, M., Pavithran, C., Perumal, P., & Warriar, K. G. (2011). Rhodamine 6g intercalated montmorillonite nanopigments-polyethylene composites: Facile synthesis and ultravioletstability study. *Journal of the American Ceramic Society*, 94(6), 1731-1736.
- Solomon, M.J., Almusallam, A.S., Seefeldt, K.F., Somwangthanaroj, A., & Varadan, P. (2001). Rheology of polypropylene/clay hybrid materials. *Macromolecules*, 34(6), 1864-1872.
- Stange, J., & Münstedt, H. (2006). Effect of long-chain branching on the foaming of polypropylene with azodicarbonamide. *Journal of Cellular Plastics*, 42(6), 445-467.
- Suh, K. W., Park, C. P., Maurer, M. J., Tusim, M. H., Genova, R. D., Broos, R., & Sophiea, D. P. (2000). Light weight cellular plastics. *Advanced Materials*, 12(23), 1779-1789.]
- Svoboda, P., Zeng, C., Wang, H., Lee, L.J., & Tomasko, D.L. (2002). Morphology and mechanical properties of

- polypropylene/organoclay nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 85(7), 1562-1570.
- Szadkowski, B., Kuśmierek, M., Kozanecki, M., Nowakowska, J., Rogowski, J., Maniukiewicz, W., & Marzec, A. (2023). Ecological hybrid pigments with improved thermal, light, and chemical stability based on purpurin dye and different minerals for applications in polymer materials. *Dyes and Pigments*, 217, 111430.
- Tang, H., Dai, W., & Chen, B. (2008). A new method for producing high melt strength polypropylene with reactive extrusion. *Polymer Engineering & Science*, 48(7), 1339-1344.
- Teepakorn, A., Hayakawa, T., & Ogawa, M. (2022). Remarkable stability of dye in polymer-clay nanocomposite film. *Applied Clay Science*, 218, 106405.
- 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(7), 1212-1219.
- Toshniwal, L., Fan, Q., & Ugbolue, S. C. (2007). Dyeable polypropylene fibers via nanotechnology. *Journal of applied polymer science*, 106(1), 706-711.
- Usuki, A., Kato, M., Okada, A., & Kurauchi, T. (1997). Synthesis of polypropylene-clay hybrid. *Journal of Applied Polymer Science*, 63(1), 137-138.
- Utracki, L. A. (2004). *Clay-containing polymeric nanocomposites* (Vol. 1). Rapra Publishing.
- Utracki, L. A., Sepehr, M., & Boccaleri, E. (2007). Synthetic, layered nanoparticles for polymeric nanocomposites (PNCs). *Polymers for advanced technologies*, 18(1), 1-37.
- Wan, D., Ma, L., Zhang, Z., Xing, H., Wang, L., Jiang, Z., & Tang, T. (2012). Controlling degradation and branching reactions of polypropylene by different heteroaromatic ring derivatives. *Polymer Degradation and Stability*, 97(1), 40-48.
- Wang, K., Liang, S., Deng, J., Yang, H., Zhang, Q., Fu, Q., Dong X., Wang D., & Han, C.C. (2006). The role of clay network on macromolecular chain mobility and relaxation in isotactic polypropylene/organoclay nanocomposites. *Polymer*, 47(20), 7131-7144.
- Wang, M., Xie, L., Qian, B., Ma, Y., & Zhou, N. (2016). Extrusion foaming behavior of a polypropylene/nanoclay microcellular foam. *Journal of Applied Polymer Science*, 133(41).
- Wang, Y., Chen, F. B., & Wu, K.C. (2005). Effect of the molecular weight of maleated polypropylenes on the melt compounding of polypropylene/organoclay nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 97(4), 1667-1680.
- Xu, W., Ge, M., & He, P. (2002). Nonisothermal crystallization kinetics of polypropylene/ montmorillonite nanocomposites. *Journal of Polymer Science. B: Polymer Physics*, 40(5), 408-414.
- Yu, C., Jiang, C., Chen, L., & Chen, Y. (2009). Fine disperse dyeable polypropylene fiber from polypropylene/polystyrene nano-ceria blends. *Journal of applied polymer science*, 113(3), 1953-1958.
- Yuan, Q., Awate, S., & Misra, R.D.K. (2006). Nonisothermal crystallization behavior of polypropylene-clay nanocomposites. *European Polymer Journal*, 42(9), 1994-2003.
- 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), 171-178.

CAPÍTULO 3

**MATERIALES, PROCEDIMIENTOS Y
TÉCNICAS EXPERIMENTALES**

En este capítulo se presentan las principales características de los diferentes materiales empleados para la elaboración de los NCs, así como las de los procedimientos de preparación de mezclas y compuestos. También se describen aquí las técnicas de caracterización utilizadas y las condiciones experimentales aplicadas en cada caso.

3.1. MATERIALES

3.1.1. Copolímeros

Los polímeros base seleccionados para el desarrollo de la tesis son dos copolímeros lineales comerciales de propileno con bajo contenido de etileno (CPE), ambos proporcionados por *Petrocuyo, Mendoza*, en forma de pellets. A continuación se describen sus propiedades y aplicaciones más relevantes según la descripción del proveedor.

Copolímero 3240H (CPE3)

Este material se emplea principalmente en procesos de soplado y extrusión. Es un copolímero indicado para la producción de envases soplados altamente transparentes utilizados en envasado de agua, jugos, aceites, productos cosméticos, entre otros. También es apto para la extrusión de láminas destinadas al termoformado, caños, flejes y rafia. El CPE3 destaca por su muy buena transparencia, estabilidad durante la fusión, resistencia térmica para el envasado en caliente y muy buen balance de rigidez-impacto a temperatura ambiente.

De acuerdo a su ficha técnica, el CPE3 tiene un contenido de etileno de 3 %p/p, índice de fluencia de 1.5 g/10min (a 230°C/2.16 kg), módulo de elasticidad en flexión de 1100 MPa, y esfuerzo de tracción en fluencia de 26 MPa. Por otro lado, de acuerdo a la caracterización realizada en nuestro laboratorio usando un equipo *Viscotek 350* de *Malvern Instruments*, el CPE3 posee pesos moleculares promedio en número (M_n) y en peso (M_w) de 120 y 350 kg/mol, respectivamente (Riechert *et al.*, 2019). En cuanto al contenido de etileno, éste fue verificado en 3.0 %p/p a partir del espectro de FT-IR de este polímero usando las absorbancias a 720-730 y 1155–1170 cm^{-1} correspondientes a grupos etileno y propileno, respectivamente (Riechert *et al.*, 2019; Norma ASTM D3900-17).

Copolímero SP311 (CPE4)

El *Cuyotec®* SP311 es un copolímero al azar con excelente resistencia al ensayo de presión sostenida (Hoop Stress) y muy buena resistencia al impacto. El CPE4 se usa especialmente en extrusión de tubos para termofusión y en inyección de accesorios. Es un material especialmente aditivado para resistir la extracción por agua caliente.

De acuerdo a su ficha técnica, el CPE4 tiene 4 %p/p de etileno, un índice de fluencia de 0.3 g/10min (a 230°C/2.16 kg), módulo de elasticidad en flexión de 830 MPa, y esfuerzo de tracción en fluencia de 25 MPa, datos que resultan consistentes con un material de mayor peso molecular que el CPE3. De hecho, en nuestro laboratorio se estimaron valores de 127 y 695 kg/mol para M_n y M_w de CPE4, respectivamente (Riechert *et al.*, 2019). La concentración de etileno estimada desde el espectro de FT-IR, como se hiciera con el CPE3, resulta en 3.9 %p/p, que es muy cercana a la reportada por el productor (Riechert *et al.*, 2019; Norma ASTM D3900-17).

3.1.2. Compatibilizante: Copolímero Orevac CA100 (Cg)

Para la preparación de NCs de CPE3 y arcilla se usó como compatibilizante un copolímero de propileno-etileno funcionalizado con anhídrido maleico (AM) comercial, el *Orevac CA100* (que se designará como Cg en esta tesis). Éste fue oportunamente proporcionado por *Arkema Argentina* y es actualmente producido por *SK Functional Polymer*. La presencia de grupos anhídrido (GA) en este copolímero le induce polaridad y le otorga buenas propiedades de adhesión. De hecho el Cg se ofrece como agente de acople entre resinas de PP o PA y fibras de vidrio y naturales y cargas minerales.

De acuerdo al proveedor, el Cg es un PP funcionalizado con AM con índice de fluencia de 10 g/10min (a 190°C/0.325Kg), un módulo de elasticidad en flexión de 880 MPa y esfuerzo de tracción en fluencia de 22 MPa. En la literatura se dice que el Cg poseería 1 %p/p de etileno y $M_w \approx 94$ kg/mol (Correa *et al.*, 2007).

Cabe señalar que como resultado de la caracterización química y estructural realizada a este copolímero durante el estudio de los NCs de CPE3/Cg/oMt, el mismo resultó un material bastante más complejo que lo que el proveedor menciona, tratándose en realidad de un copolímero heterofásico con alto contenido de etileno. Detalles de su caracterización se presentan en el [Capítulo 4](#).

3.1.3. Arcilla

La arcilla utilizada para preparar los nanocompuestos es una montmorillonita organofílica (oMt) comercial, la *Nanomer® I.44P* de *Nanocor*. Esta oMt es elaborada mediante intercambio catiónico, empleando halogenuro de di-metil di-sebo hidrogenado de amonio (2M2HTA) como surfactante. La [Tabla 3.1](#) lista las principales características de esta arcilla, según se listan en su ficha técnica. Por otro lado, en nuestro laboratorio se determinó que esta oMt presenta un 70% de la superficie de sus láminas cubiertas con surfactante (surfactante en defecto) y se verificó el espaciado basal en 2.6 nm, un 37 %p/p de pérdida de masa a 700°C, y temperaturas de inicio de

descomposición y de pérdida de 5 % de peso a los 200 y 265°C, respectivamente (Rohlmann *et al.*, 2008).

Tabla 3.1. Propiedades más relevantes de la oMt Nanomer® I.44P.

Propiedad	Valor
Contenido de surfactante	34-36 %p/p
Densidad (bulk density)	250-300 kg/m ³
Tamaño de partícula	15-25 µm
Gravedad específica	1.7
Espaciado basal (d_{001})	2.4-2.6 nm
Temperatura de uso en procesamiento de poliolefinas	< 240°C
Contenido de humedad	≤ 3%

3.1.4. Colorante

El material utilizado para conferir color a polímeros y compuestos es la Rodamina 6G (RA), adquirida a *Sigma-Aldrich* (grado de pureza >99%). RA es un colorante catiónico también conocido con el nombre de *Basic Red 1* cuya fórmula es $C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$ (ver [Figura 3.1](#)) que resulta térmicamente estable hasta ~230°C (Smitha *et al.*, 2011). La [Tabla 3.2](#) resume algunas de sus propiedades.

RA se presenta en forma de polvo de color púrpura rojizo (n° de índice de color: 45160) con absorción en la región visible del espectro electromagnético a los 525 nm. Este colorante se utiliza a gran escala en la industria textil para teñir seda, algodón, lana, fibras, papel, cuero, plástico, entre otros, y como sensor químico en bioquímica y química analítica por ser un material fluorescente. Esto se debe a la presencia del grupo cromóforo dibenzopireno (xanteno), el que se ubica en un plano perpendicular al grupo aromático con un grupo éster (ver [Figura 3.1](#)).

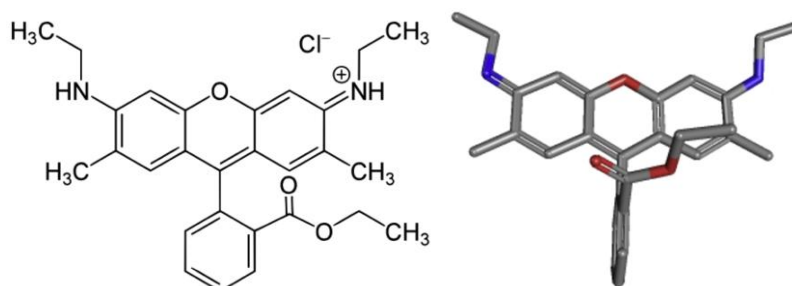


Figura 3.1. Molécula de Rodamina 6G y su conformación 3D (derecha).

Tabla 3.2. Propiedades más importantes del RA.

Propiedad	Valor
Masa molar	479,02 g/mol
Densidad	1.26 g/cm ³
Solubilidad en agua a 25 °C	20 g/L
Solubilidad en etanol a 25 °C	8 g/L

3.1.5. Otros

Anhídrido Maleico (AM)

El AM se utilizó en esta tesis para injertar GAs en CPE4 como se describirá en la [Sección 3.2.1](#). El AM es un compuesto orgánico de fórmula C₂H₄O₃ que a temperatura ambiente es un sólido cristalino blanco con olor acre, irritante y muy corrosivo. La [Figura 3.2](#) presenta un esquema de la molécula de AM, mientras que la [Tabla 3.3](#) resume las principales propiedades físicas de este material. La molécula de AM es altamente polar, con dos grupos carbonilos ácidos y un doble enlace, lo que lo convierte en un material muy reactivo y, por ende, útil para muchas aplicaciones industriales. En esta tesis, se utilizó un AM de YPF S.A.

**Figura 3.2.** Estructura molecular del Anhídrido Maleico.**Tabla 3.3.** Propiedades más importantes del AM.

Propiedad	Valor
Masa molar	98.06 g/mol
Densidad a 20°C	1.48 g/cm ³
pH (H ₂ O, 550 g/l, 20°C, hidrólisis)	8
Rango de fusión	51-53°C
Punto de ebullición a 1.014 hPa	200°C
Temperatura media de descomposición	290°C
Punto de inflamabilidad	103°C

m-Xililendiamina (XDA)

La XDA (fórmula química: $C_6H_4(CH_2NH_2)_2$) es un compuesto químico que pertenece a la familia de las diaminas. Como se muestra en la [Figura 3.3](#), su molécula tiene dos grupos amino en posiciones meta de un anillo bencénico. La XDA (adquirida a *Sigma-Aldrich*) se utilizó en este trabajo para entrecruzar el polímero CPE4 previamente funcionalizado con AM (ver [Sección 3.2.1](#)). La [Tabla 3.4](#) resume las principales propiedades de la XDA.

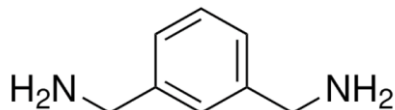


Figura 3.3. Estructura química de la m-xililendiamina (XDA).

Tabla 3.4. Propiedades más relevantes de la XDA.

Propiedad	Valor
Masa molar	136.19 g/mol
Densidad a 25°C	1.032 g/cm ³
Presión de vapor a 145°C	15 mmHg

Peróxido (DBPH)

La reacción de injerto de AM en una PO requiere del uso de un agente iniciador. En esta tesis se ha usado el peróxido orgánico 2,5-dimetil-2,5-di(ter-butil)peroxi hexano (DBPH) de *Akzo Nobel*, comercializado con el nombre *Trigonox 101*. Este peróxido bifuncional (ver [Figura 3.4](#)) es muy usado para entrecruzar goma natural y sintética, así como POs. La [Tabla 3.5](#) lista sus principales propiedades.

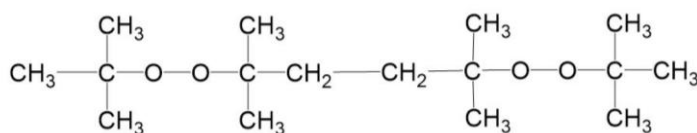


Figura 3.4. Estructura química del DBPH.

Tabla 3.5. Principales propiedades del DBPH.

Propiedad	Valor
Masa molar	290.44 g/mol
Punto de fusión	6°C
Tiempo de vida media a distintas temperaturas	10h (119°C); 1h (138°C); 1 min (185°C)
Densidad a 20°C	0.870 g/cm ³

Antioxidante

El antioxidante usado en esta tesis es el *Irganox® 1010* de *Sigma-Aldrich*. Este es un compuesto ampliamente conocido por su eficacia en la protección de polímeros contra la degradación oxidativa. Se trata de un antioxidante fenólico con sustituyentes que protegen estéricamente el grupo OH (fenoles blindados). La **Tabla 3.6** presenta algunas de las características del Irganox® 1010.

Una muy pequeña cantidad (0.01 %p/p) de Irganox 1010 (que es provisto en forma de polvo muy fino) se incorporó a todos los materiales procesados (inclusive los polímeros puros) un par de minutos antes de finalizar el procesamiento con el fin de prevenir su degradación por oxidación en el tiempo y durante la manipulación para caracterizarlos.

Tabla 3.6. Características más relevantes del Irganox® 1010.

Propiedad	Valor
Masa molar	1178 g/mol
Rango de fusión	110-125°C
Densidad a 20°C	1.15 g/cm ³
Densidad del polvo	0.53-0.63 g/cm ³
Punto de inflamabilidad	297°C

3.2. MATERIALES SINTETIZADOS

Para esta tesis se sintetizaron dos polímeros por modificación reactiva del CPE4. Uno es el CPE4 funcionalizado con AM en presencia de DBPH mediante extrusión reactiva (C4g) y otro un polímero ramificado obtenido por entrecruzamiento del C4g con XDA (Cr) por mezclado reactivo. A continuación se describen las técnicas de obtención de ambos.

3.2.1. Funcionalización de CPE4 (C4g)

El CPE4 fue funcionalizado con AM (C4g) mediante extrusión reactiva para utilizarlo como precursor de copolímeros ramificados. Este trabajo fue realizado en el grupo de manera de contar con material para distintas líneas de investigación. Para ello, 30 kg de CPE4 fueron impregnados con 1 p/p% de AM previamente disuelto en metiletilcetona (MEK). La solución se vertió sobre el CPE4 colocado en una mezcladora de sólidos y se mezcló suavemente. Los pellets mojados se colocaron luego en una corriente de aire para su secado. A continuación se añadió el DBPH también previamente disuelto en MEK y se mezcló enérgicamente. Una vez eliminado el disolvente en una corriente de aire, los pellets de CPE4 impregnados se introdujeron en la extrusora para su procesado. La cantidad de DBPH usada, 300 μ L, corresponden a 0.048 %p/p en base a la masa de polímero.

Dado que la reacción dominante en el proceso de injerto de GAs en una PO con alto contenido de propileno involucra la rotura de cadenas (Passaglia *et al.*, 2009; Riechert *et al.*, 2019), la concentración seleccionada de DBPH tiene el doble fin de no producir una reducción muy grande del peso molecular del CPE4 durante su funcionalización y a la vez generar un copolímero con bajo contenido de GAs. Esto último se hace para contar con un material funcionalizado que, al ser entrecruzado, de lugar a un polímero con baja concentración de ramas largas y propiedades de flujo de corte no muy distintas al polímero de partida. Por otro lado, se espera que el peso molecular del material funcionalizado no dependa de la concentración inicial de MA sino sólo del contenido de DBPH (De Roover *et al.*, 1995; Berzin *et al.*, 2013; Riechert *et al.*, 2019). Sin embargo, la eficiencia de esta reacción es baja. De hecho, según Berzin y colaboradores (2013), concentraciones de 0.5 %p/p de DBPH y 1 %p/p de AM resultan en un injerto de aproximadamente 0.15 %p/p de grupos anhídrido. Por este motivo la concentración de AM elegida es relativamente alta, para asegurar la eficiencia del injerto.

Equipamiento usado: Extrusor Göttfert

El procesamiento reactivo del CPE4 se realizó en un extrusor de tornillo simple (Göttfert, diámetro de tornillo: 30 mm, longitud: 25D) que incluye una sección de tornillo mezclador (Figura 3.5). Este equipo tiene una boquilla cilíndrica con ocho orificios de 4 mm de diámetro, por donde sale el material extrudado.

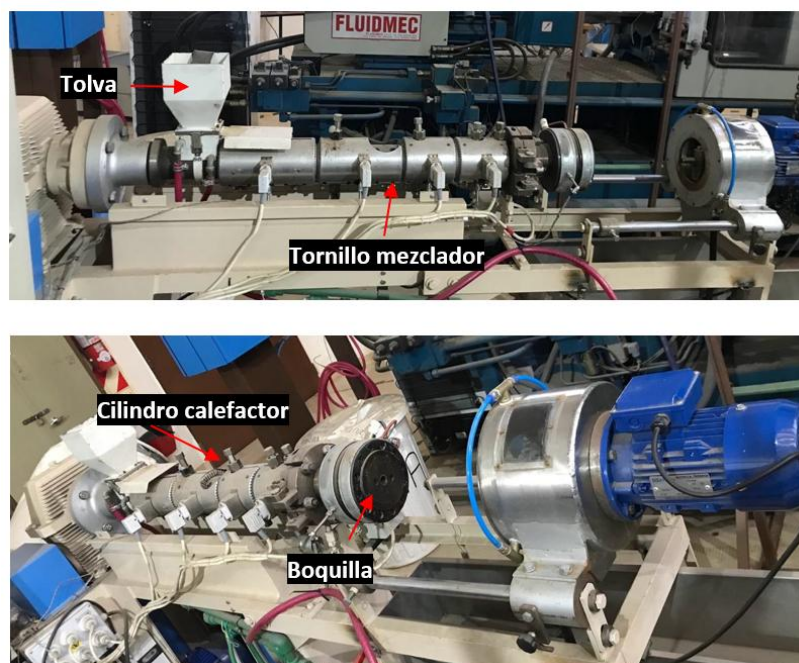


Figura 3.5. Fotografía de extrusor Göttfert de simple tornillo usado para sintetizar el C4g.

El perfil de temperatura utilizado para sintetizar el C4g fue 160–190–200–200–160°C desde la tolva hasta la matriz con un caudal de 1 kg/h. Este caudal se seleccionó para proporcionar un tiempo de residencia del material en el extrusor de aproximadamente 15 minutos. Al comienzo de la extrusión se añadió 0.01 %p/p de Irganox 1010. Del material generado se separaron 5 kg, de los cuales se seleccionaron muestras aleatorias que se caracterizaron reológicamente para verificar la homogeneidad del material seleccionado, el cual se identifica en la tesis como C4g. La [Figura 3.6](#) muestra una foto de un cúmulo de pellets de C4g.



Figura 3.6. Imagen de un cúmulo de pellets de C4g obtenidos por extrusión reactiva de CPE4 en presencia de DBPH y AM.

3.2.2. Ramificación de C4g (Cr)

Una fracción de C4g fue entrecruzada en la mezcladora de termoplásticos para obtener un polímero con ramas largas (Cr) según se comentara en el [Capítulo 2 \(Sección 2.1.1\)](#). Para ello se impregnaron 45 g de C4g con una solución de XDA en MEK de forma de contar con una concentración de 1,4 %p/p de agente entrecruzante con respecto al polímero seco. Estas condiciones de procesamiento se corresponden con las de trabajos previos del grupo (Guapacha *et al.*, 2018, 2020) y corresponden al uso de ~1 mol de agente entrecruzante por mol de AM.

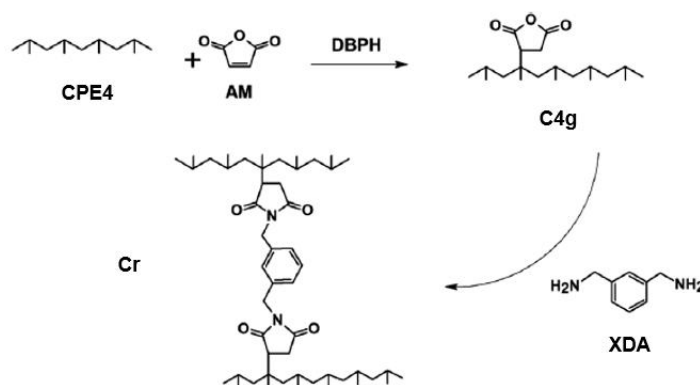


Figura 3.7. Esquema de reacción de ramificación de C4g esperada mediante el mezclado reactivo en presencia de XDA.

Equipamiento usado: Mezcladora Brabender

El mezclado reactivo del C4g y XDA se realizó en una mezcladora *Brabender® Plastograph* bajo flujo de nitrógeno, mezclando durante 20 min a 180 °C con velocidad de rotación de los tornillos de 30 rpm. El estabilizante se agrega a la mezcla un par de minutos antes de finalizar el proceso. Transcurrido los veinte minutos, el material se extrae del equipo de forma manual utilizando dos espátulas de bronce, aún en estado fundido, e inmediatamente se comprime en una prensa manual *Carl Zeiss* (antes de que se enfríe y/o se degrade por el contacto con el oxígeno) hasta obtener especímenes de aproximadamente 3 mm de espesor. Luego, este material se corta manualmente en forma de pellets y se almacena para su posterior utilización en la elaboración de los NCs.

La mezcladora de termoplásticos se utiliza en esta tesis para el procesamiento de todos los materiales. Una fotografía de la misma se muestra en la [Figura 3.8](#). Sus componentes básicos consisten en una cámara calefaccionada con dos tornillos mezcladores en su interior que son accionados y rotados a velocidad constante por un motor. La capacidad máxima de polímero de

este equipo de operación discontinua es de ~ 45 g. El material en forma de pellets o polvo, se coloca en una tolva que se encuentra en la parte superior del equipo, mientras los tornillos giran a una determinada velocidad y la cámara ya se encuentra seteada a la temperatura de trabajo. Este proceso puede llevarse a cabo bajo una atmósfera de nitrógeno controlada, con el fin de evitar la degradación del polímero durante el mezclado. Durante el procesamiento, es posible registrar el torque generado por los esfuerzos de corte. Todos los sistemas poliméricos se sintetizaron mediante el método de mezclado en fundido.

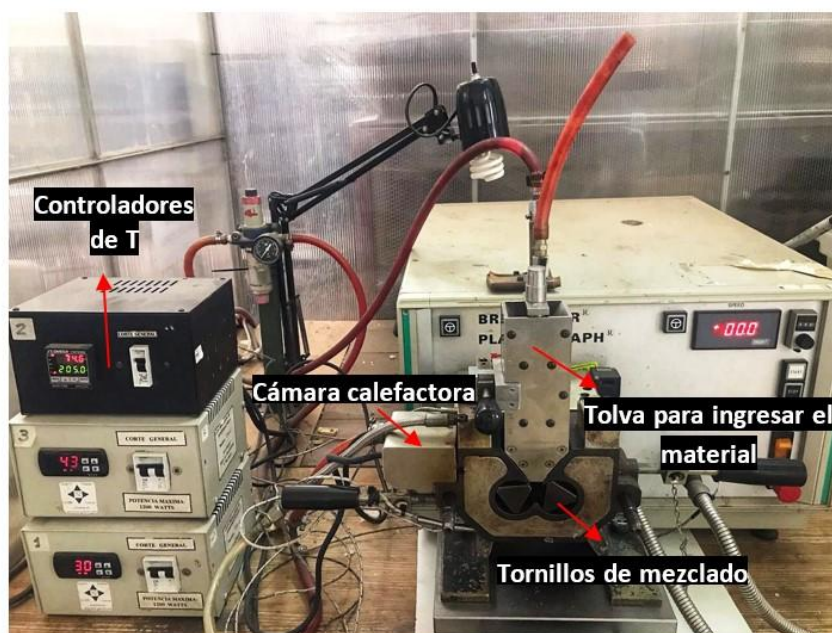


Figura 3.8. Mezcladora de laboratorio Brabender Plastograph.

3.2.2. Preparación de NCs y mezclas de polímeros

Con excepción del polímero C4g, el resto de los materiales, mezclas y compuestos se prepararon usando la mezcladora de termoplásticos *Brabender Plastograph* antes descrita (ver Figura 3.8). En todos los casos se trabajó a una temperatura de 180°C y mezclando durante 20 min con una velocidad de rotación de tornillos de 30 rpm y atmósfera de nitrógeno. El estabilizante (0.01 %p/p de *Irganox 1010*) se agrega un par de minutos antes de finalizar el proceso. Cabe señalar que la temperatura seleccionada es inferior a la temperatura de inicio de descomposición tanto de los polímeros como de la arcilla.

En el caso de los NCs, primero se incorpora el/los polímeros a la mezcladora. Cuando el material ha fundido completamente (luego de aproximadamente 4 minutos, cuando se observa un torque constante) se añade la arcilla. La cámara calefactora se cierra entonces y el material se mezcla por 20 minutos totales, para luego ser retirado del equipo con ayuda de dos espátulas

metálicas para su posterior prensado y guardado. Cuando se trata de mezclas de polímeros (lleven o no arcilla), sus pellets son mezclados físicamente antes de incorporarlos a la mezcladora.

Los polímeros y mezclas poliméricas coloreados se prepararon añadiendo la RA a la mezcladora a los 4 minutos de iniciado el proceso. En el caso de compuestos, el colorante se incorpora juntamente con la arcilla.

Las [Tablas 3.7 y 3.8](#) resumen todos los materiales preparados y estudiados en esta tesis. Como se puede observar se han contemplado concentraciones de oMt de hasta 3 %p/p respecto de la masa total. La decisión de utilizar concentraciones pequeñas se tomó en base a experiencia previa del grupo (Rohlmann *et al.*, 2006, 2008; Riechert *et al.*, 2019, 2022) pretendiendo optimizar la desagregación de la oMt y no afectar demasiado las propiedades de flujo de los polímeros.

Tabla 3.7. Composición de los sistemas poliméricos estudiados basados en CPE3.

	CPE3 (%p/p)	Cg (%p/p)	oMt (%p/p)	RA (%p/p)
CPE3	100	---	---	---
CPE3-R	99.9	---	---	0.1
N1	96	3	1	---
N1-R	95.9	3	1	0.1
N2	92	6	2	---
N2-R	91.9	6	2	0.1
N3	88	9	3	---
N3-R	87.9	9	3	0.1
B1	96.9	3.1	---	---
B1-R	96.8	3.1	---	0.1
B2	93.5	6.5	---	---
B2-R	93.4	6.5	---	0.1
B3	89.8	10.2	---	---
B3-R	89.7	10.2	---	0.1

En el caso de materiales basados en CPE3, se prepararon tres NCs basados en 1, 2 y 3 %p/p de oMt y relación Cg/oMt constante de 3:1. Esta es la relación compatibilizante/arcilla más frecuentemente utilizada en NCs de POs por brindar los mejores grados de desagregación del tipo de oMt usado en esta tesis (Rohlmann *et al.*, 2008; Riechert *et al.*, 2017). Como referencia se prepararon también mezclas de CPE3/Cg con composiciones equivalentes a las que estos polímeros tendrían en las matrices poliméricas de los NCs. Los materiales coloreados (identificados adicionando “-R” al código de identificación) se prepararon utilizando en todos los casos una concentración de 0.1 %p/p de RA. Esta concentración corresponde a relaciones molares de RA/2M2HTA (surfactante de oMt) de aproximadamente 1:3, 1:6 y 1:9 en N1, N2 y N3, respectivamente, si se considera que la oMt tiene un 35 %p/p de 2M2HTA.

En cuanto al sistema de materiales basados en CPE4, el objetivo, como ya se comentara en Capítulos previos, ha sido estudiar el efecto de polímero con ramas largas. Por ello se prepararon NCs en base a Cr y a mezclas CPE4/Cr. Una consecuencia adicional de usar una PO funcionalizada/ramificada es que los puntos de entrecruzamiento le otorgan polaridad al polímero, por lo que no sería necesario la inclusión de un material compatibilizante al preparar los NCs. Vale mencionar que, dado que el efecto de la presencia de RA con respecto a las propiedades de la matriz polimérica es algo que se estudia en el sistema basado en CPE3, en este caso se decidió preparar directamente materiales coloreados y prescindir de materiales equivalentes y sin color. Los materiales coloreados se prepararon utilizando arcilla previamente impregnada con RA (oMt-R). Esta arcilla se preparó por impregnación de 25 g de oMt con una solución de RA en etanol (2,5 g de RA en 10 ml de etanol) y posterior evaporación del solvente. La oMt-R tendría, entonces, una relación 10:1 de oMt/RA. Dado que este proceso produce aglomeración de la arcilla una vez evaporado el solvente, se utilizó un mortero de cuarzo para disminuir el tamaño de las partículas.

Tabla 3.8. Composición de los sistemas poliméricos estudiados basados en CPE4.

	CPE4 (%p/p)	Cr (%p/p)	oMt (%p/p)	RA (%p/p)	MB (%p/p)
CPE4	100	---	---	---	---
CPE4-R	99.9	---	---	0.1	---
Cr	---	100	---	---	---
Nr1-R	---	98.9	1	0.1	---
Nr3-R	---	96.9	3	0.3	---
MB	---	78	20	2	---
NM1-R	95	(3.9)	(1)	(0.1)	5
NM3-R	85	(11.7)	(3)	(0.3)	15
Br1	96	4	---	---	---
Br1-R	95.9	4	---	0.1	---
B3	87.9	12.1	---	---	---

Como se puede observar en la [Tabla 3.8](#), se prepararon dos tipos de NCs. Unos están basados directamente en Cr, el Nr1-R y el Nr3-R, que contienen 1 y 3 %p/p de oMt-R, respectivamente. Ellos tendrían, entonces, 0.1 y 0.3 %p/p de RA. Por otro lado, para analizar el efecto “diluido” de las ramas largas de Cr, se prepararon otros dos NCs basado en una mezcla concentrada de Cr/arcilla (masterbatch, MB) y copolímero lineal. El MB se preparó mezclando Cr y oMt-R en relación 80/20 en peso. Luego, fracciones de este material fueron mezcladas con CPE4 en proporciones que permitan obtener NCs con 1 y 3 %p/p de arcilla. Dado que aquí la matriz

polimérica contiene dos polímeros, también se prepararon las mezclas CPE4/Cr en composiciones equivalentes a las que estos polímeros tienen en los correspondientes NCs.

3.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

3.3.1. Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

FTIR es una técnica espectroscópica eficaz para caracterizar la estructura de los polímeros e identificar los grupos funcionales presentes en sus moléculas. Su principio de funcionamiento se basa en el bombardeo de radiación infrarroja sobre una muestra. Ésta, absorbe la luz y crea varios modos de vibración. Esta absorción se relaciona precisamente con la naturaleza de los enlaces en la molécula. El espectro generado, que se interpreta comúnmente como transmitancia/absorbancia en función del número de onda (cm^{-1}), resulta en una huella molecular de la muestra. Dado que cada material es una combinación única de átomos, no hay dos compuestos que produzcan el mismo espectro infrarrojo. Por lo tanto, esta técnica espectroscópica permitiría identificar (análisis cualitativo) cada tipo diferente de material (Khan *et al.*, 2018).

La técnica de FTIR se utilizó en esta tesis para analizar principalmente los cambios químicos que se producen en los polímeros durante el procesamiento y cuantificar GA. Los espectros de todos los materiales se registraron en la región media del espectro infrarrojo $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ con una resolución de 2 cm^{-1} en un espectrómetro *Nexus 520* de *Nicolet* (Figura 3.9) en modo de transmisión. Se utilizaron películas de unos $150\text{ }\mu\text{m}$ de espesor que se prepararon mediante moldeo por compresión a 180°C usando la prensa hidráulica con platos calefaccionados que se muestra en la Figura 3.10. Cada espectro de FTIR se generó realizando al menos 64 barridos. Para normalizar los espectros de los sistemas poliméricos, y eliminar así las diferencias debido a la variación de espesor de las películas, se utilizó como referencia el área de la banda de absorbancia a 2720 cm^{-1} , correspondiente a la vibración de los grupos metilo ($-\text{CH}_3$) de las macromoléculas (Silverstein *et al.*, 1991). Se obtuvieron los espectros de al menos tres especímenes de cada material buscando la coincidencia necesaria para otorgar confiabilidad a los resultados.



Figura 3.9. Espectrómetro de infrarrojo Nicolet Nexus.



Figura 3.10. Prensa utilizada para la elaboración de películas y discos de sistemas poliméricos.

3.3.2. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Existen dos grandes grupos de técnicas microscópicas para caracterización de materiales: la microscopía óptica y la microscopía electrónica. En la primera, los microscopios utilizan fotones de luz para amplificar las muestras, mientras que, en la segunda, las imágenes se generan por la interacción entre electrones y las diferentes sustancias. Al emplear elementos de menor longitud de onda, la microscopía electrónica tiene mayor poder de resolución que la óptica (Pease, 2013).

Una de las técnicas de microscopía electrónica más utilizada es la de barrido (SEM) que se basa en la generación de un haz de electrones que es desplazado recorriendo una muestra (ver [Figura 3.11](#)). Los electrones que se producen son acelerados a un voltaje de aceleración

especificado (1 a 40 keV generalmente) y guiados a través de lentes condensadoras y aperturas para formar un haz de muy pequeño diámetro (típicamente de <1 a 20 nm) que es enfocado en la superficie de la muestra. Los electrones secundarios, electrones retrodispersados y rayos X generados al chocar el haz de electrones con la muestra son captados por detectores apropiados y la imagen resultante visualizada en una pantalla. Esta imagen, generada en escala de grises en tiempo real, incluye información morfológica, cristalográfica, topográfica y de composición de los materiales en una escala de nanómetros (nm) a micrómetros (μm) dependiendo de la magnificación usada.

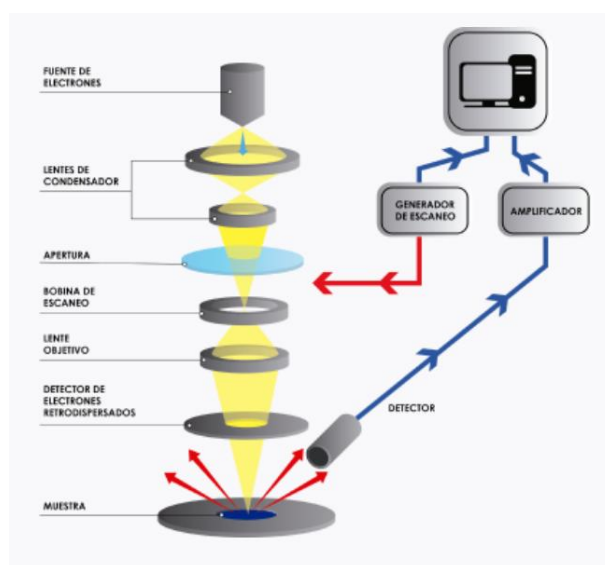


Figura 3.11. Representación esquemática del funcionamiento del microscopio electrónico de barrido.

La caracterización por SEM de los compuestos en esta tesis se realizó utilizando el equipo LEO EVO-40 XVP de Carl Zeiss A.G. que se muestra en la [Figura 3.12](#), a 15 kV. Los ejemplares analizados se obtuvieron utilizando un crio-ultra-micrótomo a -120°C (UCT EM-EFS de Leica) equipado con cuchilla de diamante. Las superficies planas se obtuvieron a partir de pequeñas piezas triangulares cortadas de piezas circulares previamente utilizadas en caracterización reológica. De esta manera se pretende conocer la morfología en equilibrio de materiales multifásicos, ya que las muestras como se obtienen de la mezcladora suelen presentar orientación y tensiones remanentes.

Las superficies estudiadas por SEM son tratadas químicamente para mejorar el contraste entre arcilla y matrices poliméricas y visualizar así con mayor claridad la fase inorgánica. El tratamiento consiste en sumergir las muestras en una solución al 0.2 %v/v de permanganato de

potasio y ácido sulfúrico concentrado (98 %p/p) durante 5 minutos bajo agitación constante, y luego lavarlas repetidamente con una solución diluida de ácido sulfúrico y agua destilada. Finalmente, las muestras se lavan con peróxido de hidrógeno al 10 %v/v y etanol varias veces. Este tratamiento químico se basa en el procedimiento originalmente propuesto por Olley y Bassett (1982) y adaptado por el grupo de trabajo para estudiar la estructura de mezclas y compuestos de polímeros (Horst *et al.*, 2014; Merchan Sandoval *et al.*, 2015; Riechert *et al.*, 2019, 2022).



Figura 3.12. Microscopio electrónico de barrido utilizado para el análisis de los materiales.

3.3.3. Difracción de Rayos X (DRX)

La técnica de difracción de rayos X (DRX) se utiliza para estudiar las propiedades estructurales de materiales cristalinos a escala atómica. Los rayos X (RX) son una radiación electromagnética de la misma naturaleza que la luz visible pero de mucho menor longitud de onda (λ), en el rango de 0.1 a 10 nm, que se corresponde con las distancias interatómicas de los componentes de las redes cristalinas (Stanjek y Häusler, 2004). Un compuesto cristalino presenta una agrupación periódica y ordenada de átomos. Por ello, cuando es alcanzado por un haz de radiación cuya longitud de onda es de magnitud similar a la distancia interatómica, éste difunde dando lugar a diferentes tipos de interferencias que son constructivas en ciertas direcciones. Por ello, la intensidad del haz difractado depende de la disposición geométrica de los átomos y de la clase de átomos presentes. Esto hace que cada sustancia cristalina presente su propio espectro de difracción y éste sea característico del mismo.

La ley de Bragg proporciona una manera relativamente sencilla de comprender las condiciones para las cuales se produce el fenómeno de difracción y cómo se relaciona con la

estructura cristalina del material. Para ello se puede imaginar la difracción como una reflexión de los rayos originada por "espejos" imaginarios formados por planos de átomos de la red cristalina (como sería el caso de la línea horizontal que pasa por los átomos, esquematizados con círculos azules, en la **Figura 3.13**). Debido a la naturaleza repetitiva del cristal, estos planos estarían separados entre sí por distancias constantes d . Así, dos haces de rayos X, de longitud de onda λ y ángulo de incidencia θ , que inciden en fase sobre sendos "espejos" imaginarios separados por una distancia d , forman un frente de ondas (línea verde de la izquierda en la Figura 3.12). Para que exista reflexión constructiva es necesario que tras la reflexión ambos haces sigan estando en fase (línea verde de la derecha), situación que sólo ocurrirá si la diferencia de caminos recorridos por los frentes de onda OF y OH (frentes de onda, antes y después de la reflexión) corresponde a un número entero de veces la longitud de onda ($n\lambda$) de la radiación incidente. Esa condición equivale a decir, que la suma de los segmentos FG y GH es igual a $n\lambda$, siendo $FG = GH$ y $\sin \theta = FG/d$. Así se obtiene la bien conocida *Ley de Bragg*:

$$d_{00n} = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} \quad (3.1)$$

Cuando ángulos de incidencia de los rayos que no cumplen la ley de Bragg, los haces emergentes no están en fase y se anulan entre sí, por lo que no se observa intensidad reflejada.

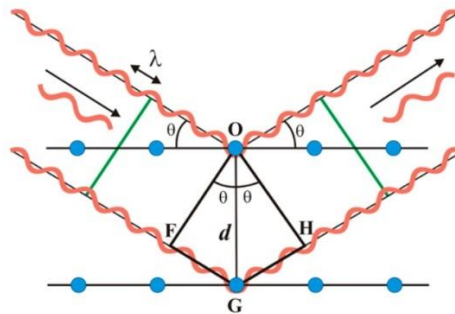


Figura 3.13. Representación simplificada del proceso de difracción de un haz de rayos X.

En particular, en el estudio de polímeros, DRX se suele aplicar en dos regiones de interés. Una abarca desde ángulos 2θ de unos pocos grados ($2-3^\circ$) hasta $30-50^\circ$, conocida como ángulos grandes (*wide angle*), y la otra comprende ángulos pequeños (*small angle*) que van desde unos pocos segundos de arco hasta 1° . En este trabajo, se examinaron los patrones de difracción de los materiales en la región de ángulos grandes, especialmente entre 2 y 10° .

En particular, en esta tesis resulta de interés la difracción asociada al plano cristalográfico (001) de la arcilla. La información más relevante a obtener es el espaciado basal de la arcilla d_{001} (distancia comprendida por el espesor de una lámina y un espacio interlaminar), dado por la ubicación del máximo del pico de difracción, y también de la distribución y/o grado de delaminación/desagregación, dado por el ancho e intensidad de este pico. Estos valores en los NCs permiten analizar cambios respecto de la arcilla original o comparar compuestos. El corrimiento hacia ángulos menores indica un aumento en el espaciado basal de la arcilla, como se puede deducir de la Ec. (3.1), mientras que la disminución de la intensidad está asociada a la desagregación de las partículas de arcilla en apilamientos o tactoides de menor tamaño.

De hecho, en un pico de difracción del plano (001) bien definido y relativamente angosto, se puede estimar el tamaño (espesor) mínimo promedio de tactoides (L) de arcilla en un medio usando la ecuación de Scherrer (Warren, 1990; Sepehr *et al.*, 2005),

$$L = \frac{k \lambda}{\beta_{1/2} \cos \theta_B} \quad (3.2)$$

donde $\beta_{1/2}$ es el ancho del pico (en rad) a la mitad de la intensidad máxima ($I_{\max}/2$), $\beta_{1/2} = \theta_{\max} - \theta_{\min}$, θ_B es el ángulo medio de la reflexión (001), $\theta_B = (\theta_{\max} + \theta_{\min})/2$, y k una constante ($k \cong 0.94$). Esta ecuación es una herramienta ampliamente utilizada para calcular el tamaño promedio de nanocristales a partir de información de DRX, que permite la estimación de L en este caso. De acuerdo a la Ec. (3.2), L es inversamente proporcional al ancho de la difracción pero es poco dependiente de su ubicación ya que θ_B es de unos pocos grados. Por lo tanto, para una dada ubicación de la difracción, cuanto más ancho es el pico, más pequeño es el tamaño mínimo de tactoide y menos representativo de los tactoides promedio. Inversamente, cuanto más angosto es el pico, L es relativamente más grande y más cercano al tamaño promedio de los tactoides.

Determinado el tamaño mínimo promedio de tactoides (L), se puede calcular el número de láminas (N) en ese tactoide promedio mínimo, mediante la sencilla relación

$$N = 1 + \frac{L}{d_{001}} \quad (3.3)$$

La información de DRX que se presenta en esta tesis se obtuvo a partir de dos equipos. Uno es el difractómetro *D8 Advanced* de *Bruker* con radiación Cu-K α ($\lambda = 0.154$ nm) operado a 40 kV y 30 mA usando filtro de níquel y detector lineal SSD (*LYNXEYE*). El escaneo se realizó en un rango

de 2θ de $2-10^\circ$, con un tamaño de paso de 0.02° y un tiempo de paso de 4 s. El otro equipo es el difractómetro *Empyrean 3* de *PANalytical* equipado con fuente de radiación Cu-Ka ($\lambda = 0.154$ nm) y detector *PIXcel3D*. Este equipo fue operado a 45 kV y 40 mA en un rango 2θ de $1-10^\circ$, con pasos de 0.01313° a una velocidad de $0.33^\circ/\text{min}$. Las muestras estudiadas son especímenes de 2 mm de grosor obtenidos mediante moldeo por compresión a 180°C , escaneándose ambos lados.

3.3.4. Reología

La reología es básicamente la ciencia que estudia la relación entre deformación y flujo de materiales sometidos a fuerzas externas. En concreto, analiza la relación existente entre las tensiones (τ_{ij}), deformación (γ_{ij}), velocidad de deformación ($\dot{\gamma}_{ij}$) y tiempo (t) en cada punto de un material (Dealy y Wang, 2013). En particular, en el caso de los sistemas poliméricos, la caracterización reológica resulta una herramienta muy poderosa dada su sensibilidad a pequeños cambios estructurales del material.

Los polímeros, al estar constituidos por macromoléculas largas y flexibles, tienen un comportamiento en flujo que es distinto al de los materiales de moléculas pequeñas y simples. Existen dos tipos de flujo estándar conocidos en la caracterización de materiales poliméricos en estado fundido. Estos son, los *flujos de corte* y los *flujos extensionales*. El movimiento relativo de las partículas en estos dos tipos de flujo es diferente y permiten obtener información reológica distinta y complementaria. La [Figura 3.14](#) esquematiza ambas deformaciones puras. En corte, planos materiales se deslizan unos respecto de otros, mientras que en flujo extensional las partículas materiales se acercan o se separan entre si dependiendo del plano observado.

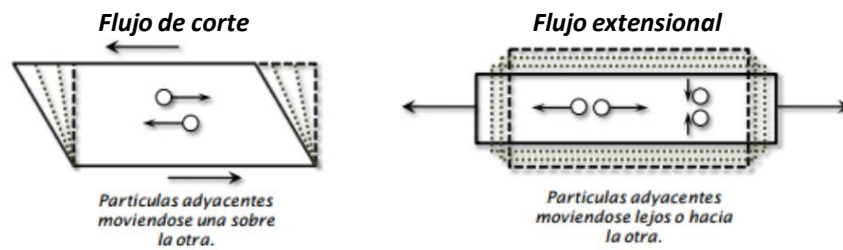


Figura 3.14. Movimiento relativo de partículas materiales en flujos de corte y extensional.

Matemáticamente, un flujo de corte puro es descrito por:

$$v_1 = \dot{\gamma} x_2 ; \quad v_2 = v_3 = 0 \quad (3.4)$$

mientras que el extensional por:

$$v_1 = \dot{\epsilon} x_1 ; \quad v_2 = -\frac{1}{2}\dot{\epsilon}(1+\kappa)x_2 ; \quad v_3 = -\frac{1}{2}\dot{\epsilon}(1-\kappa)x_3 \quad (3.5)$$

donde $\dot{\gamma}$ (llamada $\dot{\epsilon}$ en el caso de flujos extensionales) es la velocidad de deformación aplicada, que puede ser función del tiempo, y κ es un número que define los flujos extensionales uniaxial o biaxial ($\kappa = 0$) y planar ($\kappa = 1$).

Los fluidos poliméricos se caracterizan por presentar propiedades reológicas (parámetros asociados a los distintos flujos de caracterización) no lineales (es decir, dependientes de la intensidad del flujo, si no del tiempo) y de carácter viscoelástico (intermedio entre el carácter viscoso puro de los fluidos *Newtonianos* y el elástico de los sólidos que obedecen la Ley de *Hooke*). En esta tesis son de particular interés el flujo de corte oscilatorio de pequeña amplitud y el flujo extensional uniaxial (también llamado elongacional). El primero define coeficientes con alta sensibilidad a la estructura y composición de los materiales ya que es un flujo que prácticamente no involucra deformación por flujo de las moléculas, y el segundo, que sí involucra deformación por flujo de las macromoléculas, caracteriza la respuesta de los sistemas poliméricos en procesos de alto interés industrial.

Flujo de corte oscilatorio de pequeña amplitud

Este ensayo consiste en someter a una muestra a una deformación sinusoidal de frecuencia ω y muy pequeña amplitud (γ_0), de manera que las macromoléculas y/o las estructuras de fases prácticamente no se alejan de su conformación de equilibrio. De esta manera, la tensión generada también oscilará sinusoidalmente a la misma frecuencia (con una respuesta dentro del rango viscoelástico lineal del material). Sin embargo, dado el carácter viscoelástico del material, la tensión no estaría en fase con la deformación (como sería en el caso del sólido ideal) ni con la velocidad de deformación (como sería en un fluido Newtoniano). La tensión presentará un ángulo de desfase (δ) respecto a la deformación. Es decir, el flujo oscilatorio de pequeña amplitud queda definido por:

$$\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t) ; \quad \dot{\gamma} = \gamma_0 \omega \cos(\omega t) ; \quad \tau = \tau_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (3.6)$$

La expresión de la tensión se puede separar en dos términos, uno en fase ($\sim \sin(\omega t)$) y otro fuera de fase ($\sim \cos(\omega t)$) con la deformación. La relación de estos términos con la deformación y la

velocidad de deformación describen, entonces, coeficientes que caracterizan la respuestas elástica y viscosa, respectivamente, del material. Esto es, la tensión medida sería

$$\tau = G' \gamma_0 \sin(\omega t) + G'' \gamma_0 \cos(\omega t) \quad (3.7)$$

El coeficiente G' , llamado **módulo elástico**, mide la importancia de la respuesta en fase con la deformación (equivaldría al módulo G de los sólidos puramente elásticos). Por otro lado, G'' , denominado **módulo viscoso**, la importancia de la respuesta en fase con la velocidad de deformación (equivaldría a la viscosidad de líquidos Newtonianos expresada como $\mu\omega$). El ángulo de desfase entre la deformación aplicada y la tensión de corte se obtiene relacionando las Ecs. (3.6) y (3.7), resultando:

$$\delta = \tan^{-1}(G'' / G') \quad (3.8)$$

Como se puede observar, δ tiene un valor que varía entre 0 (que corresponde a un sólido puramente elástico, con $G'' = 0$) y 90° (correspondiente a un líquido puramente viscoso, para el que $G' = 0$). Los materiales viscoelásticos presentan una respuesta intermedia entre estos extremos, $0 < \delta < 90^\circ$. Otros parámetros también muy usados son la **viscosidad dinámica**, η' , y la **rigidez dinámica**, η'' , así como el módulo complejo, G^* , y la viscosidad compleja, η^* , que se definen como:

$$\eta' = G'' / \omega \quad \eta'' = G' / \omega \quad G^* = (G'^2 + G''^2)^{1/2} \quad \eta^* = G^* / \omega \quad (3.9)$$

Todas estas propiedades reológicas varían con respecto al fluido considerado y a la temperatura, además de la frecuencia. La [Figura 3.15](#) esquematiza el comportamiento típico de los módulos dinámicos y la viscosidad dinámica para polímeros líquidos simples formados por cadenas flexibles homogéneas (Dealy y Wang, 2013).

En la región de bajas frecuencias, o “región terminal”, los polímeros simples de estructura lineal y baja polidispersión presentan un comportamiento típico en que el módulo elástico varía proporcionalmente con el cuadrado de la frecuencia, $G' \sim \omega^2$, y el viscoso con la frecuencia, $G'' \sim \omega$, lo que corresponde a una viscosidad dinámica constante. Este valor, denominado “viscosidad a velocidad de deformación de corte nula”, η_0 , se corresponde con la viscosidad constante de fluidos Newtonianos. Es por eso que a esta de respuesta reológica también se la suele denominar coloquialmente “meseta Newtoniana”. Sin embargo, los materiales viscoelásticos también tienen

una respuesta elástica en esta zona. De hecho, la respuesta del material en la región terminal de flujos pequeños y muy lentos está asociada a las estructuras más grandes (macromoléculas grandes, fases, etc.) que responden con tiempos de relajación grandes (procesos lentos). De allí la gran importancia del uso de este flujo, y de la región de frecuencias chicas en particular.

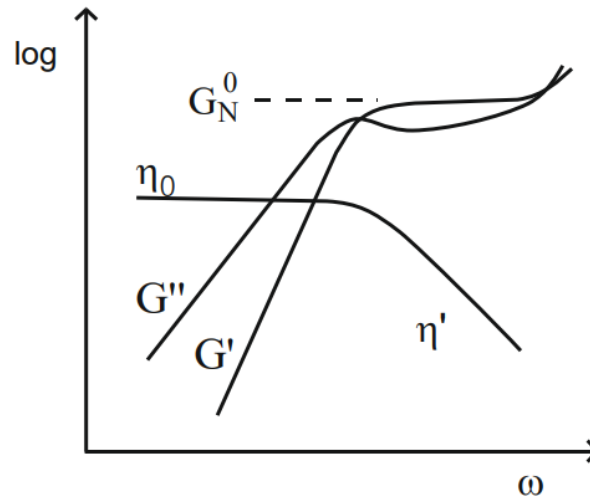


Figura 3.15. Representación esquemática del comportamiento de los módulos dinámicos en función de la frecuencia para polímeros homogéneos simples formados por cadenas flexibles.

Pasada la zona terminal, en la llamada “región de transición”, el módulo elástico de un polímero simple de moléculas flexibles alcanza un valor constante mientras que el módulo viscoso pasa por un máximo y un mínimo antes de seguir aumentando a muy altas frecuencias (ver Figura 3.15). La meseta que presenta G' es llamada “meseta gomosa” y el valor del módulo elástico en esta meseta se conoce como *módulo de plateau*, G_N^0 . La extensión de esta zona es mayor cuanto mayor es el peso molecular del material. Su valor, sin embargo, no depende del peso molecular sino del peso molecular entre entrecruzamientos, M_e . Dada las definiciones de η' y η'' , ellas decrecen abruptamente con la frecuencia en esta zona (con distintas pendientes). De hecho, es conocido el comportamiento de tipo potencial de la viscosidad dinámica y de la viscosidad compleja, la que se ve poco afectada por la contribución de la rigidez dinámica en esta zona.

Cabe señalar que, así como la región terminal está dominada por los procesos de relajación más lentos de los materiales (determinados por movimientos globales de las moléculas y estructuras grandes), la región de transición es afectada por los procesos de relajación relativamente más rápidos (correspondientes a movimientos de moléculas pequeñas o secciones de moléculas). 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. Por ejemplo, el

ensanchamiento de la distribución de pesos moleculares disminuye las pendientes de los módulos dinámicos en la región terminal, mientras que el aumento del contenido de ramas largas aumenta el ancho de la transición entre la región terminal y la zona del plateau. A su vez, La adición de una carga (como la arcilla) a la matriz polimérica aumenta los módulos a bajas frecuencias, siendo el módulo elástico el que más se ve afectado.

En esta tesis se determinó el comportamiento viscoelástico lineal de todos los materiales mediante la medición de los módulos dinámicos G' y G'' a 180°C. Para ello se utilizó el reómetro rotacional AR-G2 de TA Instruments (Figura 3.16) con cámara calefaccionada y atmósfera de nitrógeno. Los barridos dinámicos de frecuencia se realizaron en el rango entre 0.04 y 100 s⁻¹ bajo tensión constante utilizando geometría de platos paralelos de 25 mm de diámetro. La tensión aplicada se seleccionó dentro de la respuesta viscoelástica lineal de cada material a partir de barridos dinámicos de tensión realizados inicialmente a una frecuencia de 10 s⁻¹. Para este estudio, se utilizaron discos de materiales poliméricos con un diámetro de 25 mm y un espesor de 1.5 mm preparados mediante moldeo por compresión a 180°C.

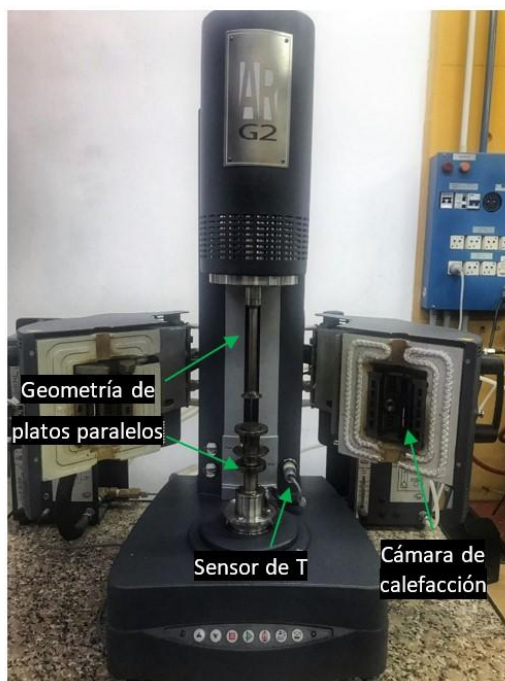


Figura 3.16. Reómetro rotacional AR-G2 con geometría de platos paralelos.

Flujo extensional uniaxial

Las mediciones de propiedades fuera del rango viscoelástico lineal son importantes porque caracterizan los materiales en condiciones más cercanas a las de procesamiento. En cuanto a las

propiedades de corte, sobre todo las de estado estacionario, sin embargo, existen reglas empíricas que permiten estimarlas a partir de las propiedades dinámicas, como son la “regla de Cox-Merz” para la viscosidad de estado estacionario, $\eta(\dot{\gamma}) = \eta^* \big|_{\omega=\dot{\gamma}}$, la “regla de Laun” para el primer coeficiente de tensiones normales, $\Psi_1(\dot{\gamma}) = (2G' / \omega^2)(1 + (G' / G'')^2)^{0.7} \big|_{\omega=1/\dot{\gamma}}$, y las “relaciones espejo de Gleissle” para los transitorios a baja velocidad de deformación, $\eta^+(t) = \eta(\dot{\gamma}) \big|_{t=1/\dot{\gamma}}$ y $\Psi_1^+(t) = \Psi_1(\dot{\gamma}) \big|_{\omega=1/\dot{\gamma}}$ (Dealy y Wang, 2013). Estas reglas resultan muy útiles en el caso de fluidos relativamente simples pero deben aplicarse con cuidado en el caso de fluidos estructuralmente complejos, sobre todo en los multifásicos.

Los flujos extensionales, por otro lado, que dada su naturaleza deforman mucho más las conformaciones de equilibrio de macromoléculas y fases, resultan importantes de caracterizar por su importancia en muchos procesos. Muchas técnicas de procesamiento, como el hilado de fibras, termoconformado, moldeo por soplado y espumado, involucran una importante deformación extensional del polímero en estado fundido, sobre todo de tipo uniaxial y biaxial.

Entre los flujos extensionales usados en caracterización, uno de los más frecuentemente utilizados es el extensional uniaxial, también llamado elongacional, definido por $\kappa = 0$ y $\dot{\epsilon} > 0$ en la Ec. (3.5). Este flujo consiste en estirar el fluido a velocidad de deformación extensional constante ($\dot{\epsilon}_0$) y medir la tensión en la dirección de estiramiento en función del tiempo. Sin embargo, este es un flujo muy difícil de implementar, excepto en el caso que se cuente con muestras de forma definida (por ejemplo, piezas rectangulares) que, aunque fluyan se vean poco afectadas por fuerzas externas, como la gravedad, y básicamente lo hagan sólo debido a la fuerza de extensión aplicada. En este caso, la información reológica resulta relativamente sencilla de extraer. Consiste sólo en medir la fuerza realizada para estirar la muestra, $F(t)$, la cual define la tensión elongacional en cada instante, $\sigma_E = F(t)/A(t)$, siendo $A(t)$ el área de la sección del material, la cual disminuirá en el tiempo. Este flujo define la **viscosidad elongacional transitoria**, η_E^+ , que se calcula, entonces, como:

$$\eta_E^+ = \frac{\sigma_E}{\dot{\epsilon}_0} \quad (3.10)$$

Cabe señalar que, una velocidad de deformación constante corresponde a deformación que varía linealmente con el tiempo y a una pieza cuya longitud aumenta exponencialmente en el tiempo (si se asume que la pieza de largo $L(t)$ y área $A(t)$ se deforma homogéneamente desde largo inicial L_0 y área A_0). Es decir:

$$\dot{\varepsilon}_0 = \frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{L} \frac{dL}{dt} = \text{const.} \rightarrow \varepsilon = \dot{\varepsilon}_0 t \text{ y } L / L_0 = e^{\dot{\varepsilon}_0 t} \quad (3.11)$$

lo que lleva a un área que disminuye exponencialmente en el tiempo al ser el volumen constante. Esta manera de calcular la deformación, relativa al tamaño inicial, se conoce como deformación de Hencky (*Hencky strain*) (Dealy y Wang, 2013).

La **Figura 3.17** esquematiza el comportamiento típico de la viscosidad elongacional transitoria de líquidos poliméricos. A deformaciones pequeñas (tiempos y/o velocidades de deformación chicos), los valores de η_{E+} son monótonamente crecientes en el tiempo y resultan independientes de la velocidad de deformación aplicada. Esto se debe a que el tiempo en todo momento es mucho menor al tiempo de relajación terminal, es decir, se está en el rango de respuesta viscoelástica lineal del polímero, en el que las moléculas están prácticamente en equilibrio dinámico. El valor de estado estacionario de esta curva envolvente de viscosidad elongacional transitoria es la viscosidad a velocidad de deformación elongacional cero, η_{E0} . Se espera que este parámetro valga tres veces la viscosidad a velocidad de deformación de corte nula del material, es decir, que $\eta_{E0} = 3 \eta_0$. Esta relación que se conoce como "relación de Trouton".

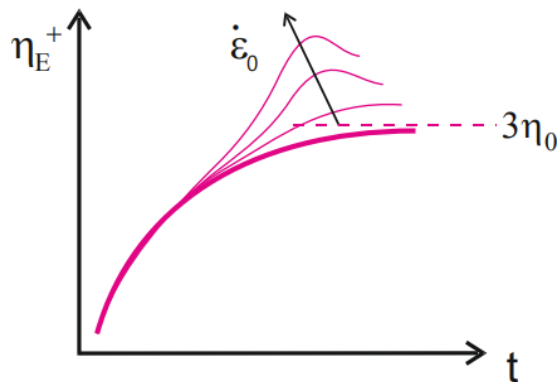


Figura 3.17. Comportamiento típico de la viscosidad elongacional transitoria de materiales poliméricos.

Por otro lado, a medida que la deformación aumenta, aparecen efectos no-lineales debido a la deformación por flujo de la conformación de las moléculas, y la viscosidad elongacional transitoria se aleja de la envolvente lineal. Cuando la viscosidad elongacional presenta un aumento marcado en el tiempo para una dada velocidad de deformación elongacional, se dice que el material presenta "strain hardening" o endurecimiento por deformación. Contrariamente,

cuando la viscosidad elongacional disminuye en el tiempo, el comportamiento se conoce como “strain softening”.

En esta tesis se estudió el comportamiento reológico en flujo elongacional de materiales basados en Cr, que contienen macromoléculas con ramas largas. La viscosidad elongacional transitoria se determinó en el reómetro AR-G2 equipado con un sistema *Sentmanat Extension Rheometer (SER)* de *Xpansion Instruments* operando a 180°C y velocidades de deformación extensional de 0.01, 0.03, 0.1 y 0.3 s⁻¹. La **Figura 3.18** muestra una imagen del accesorio SER (izquierda) y del accesorio con una muestra coloreada instalada (derecha). El SER consta de dos pequeños tambores de 10.3 mm de diámetro (D_c) en los que se sujeta la muestra rectangular (de ~18 mm de longitud, 10 mm de ancho y 0.7 mm de espesor) mediante grampas. El movimiento contra-rotante de los tambores, logrado al girar el eje superior de la geometría del reómetro, produce el estiramiento de la muestra.

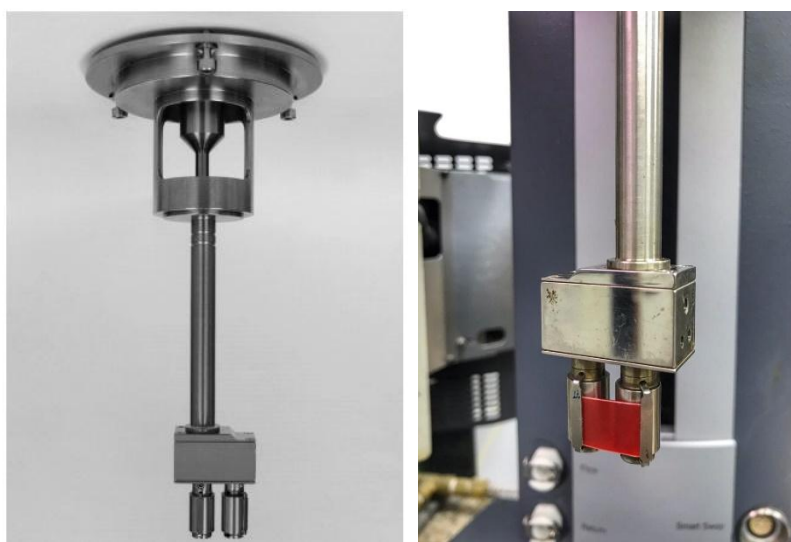


Figura 3.18. Accesorio SER anexas al motor de rotación del reómetro AR-G2 y detalle de tambores con muestra en ensayo de estiramiento.

Dado el diseño del SER, existe una deformación posible máxima para la validez de los resultados, que está dada por momento en que, al girar los tambores, la grampa de sujeción y/o el reborde que pudiera tener la muestra choca con la muestra que está siendo estirada. El manual de operación del accesorio SER recomienda como deformación máxima un valor cercano a 3.8, el cual corresponde a ~3/4 del giro total de los cilindros. El giro total corresponde a $\epsilon = 5$. Un $\epsilon_{\max} = 3.8$ da lugar a un tiempo máximo de medición $t_{\max} = \epsilon_{\max}/\dot{\epsilon}_0$. Por ejemplo, para $\dot{\epsilon}_0 = 0.01$ s⁻¹, se tendría $t_{\max} = 380$ s, pero tan sólo 12.7 s para una velocidad elongacional de 0.3 s⁻¹. La existencia

de un reborde de muestra a los lados de las grampas hace que $\epsilon_{\max}$ sea $\sim 5\%$ menor al recomendado.

Por otro lado, para lograr mediciones confiables, la probeta de material fundido debe tener la forma rectangular esperada y mantener su forma inicial durante los minutos iniciales de estabilización de temperatura de la cámara. En este sentido, el efecto de la fuerza de gravedad es algo a considerar ya que la posición horizontal del sistema de estirado tiende a producir el pandeo del espécimen. Por ello, la aplicación de esta técnica tiene otra recomendación, y es que se opere con materiales cuya viscosidad de corte nulo sea mayor a ~ 3000 Pa·s. En el caso de materiales con viscosidades no mucho mayores a este valor, se realizó un pequeño preestiramiento (consistente en someter la muestra a una velocidad de deformación pequeña (0.003 s $^{-1}$) durante un período corto de tiempo (10 s) y luego dejarla durante otros 10 s sin deformación) antes del ensayo. Los ensayos fueron repetidos en al menos tres muestras de cada material.

3.3.5. Envejecimiento por radiación ultravioleta (UV)

Como se comentara en el [Capítulo 2](#), uno de los mecanismos que llevan a la decoloración de una pieza polimérica es por exposición a radiación UV. La resistencia a la decoloración (*fade resistance*) por radiación UV se realiza por exposición de materiales a una dada radiación en condiciones controladas de laboratorio (ver esquema en [Figura 3.19](#)). De esta manera se puede analizar el efecto de diferentes longitudes de onda así como intensidad y duración de la exposición. Los cambios en la apariencia visual, la opacidad, la pérdida de brillo y otros parámetros se pueden medir y analizar para evaluar la resistencia a la decoloración de los polímeros.

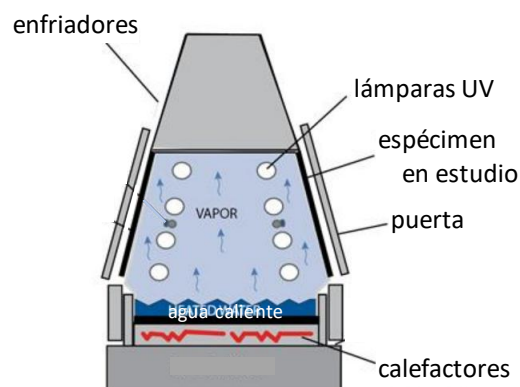


Figura 3.19. Representación esquemática de una cámara de envejecimiento acelerado por exposición a radiación UV.

En este trabajo, la resistencia a la decoloración por radiación UV se evaluó en muestras de 0.5 mm de espesor que fueron sometidas a envejecimiento acelerado continuo mediante la exposición a radiación UVA de 340 nm en una cámara *Accelerated QUV/Spray Weathering tester* (de *Q-Lab Corp.*) siguiendo la norma *ASTM D4329*. Las lámparas fluorescentes de la cámara QUV simulan la crítica radiación UV de ondas cortas y reproducen de manera realista el daño a las propiedades físicas causado por la luz solar. Varias piezas de cada material fueron sometidas a una intensidad de irradiación de 0.83 W/m² a 50°C, para luego ir retirando de la cámara al menos dos especímenes de cada uno a las 6, 12 y 24 horas de exposición (en ambos lados del material). Los ejemplares fueron identificados y guardados en un lugar oscuro para su posterior caracterización por colorimetría y espectroscopia FT-IR y UV-visible.

3.3.6. Migración de Colorante

Como se comentara en el Capítulo previo, un requisito muy importante que los colorantes deben cumplir a la hora de incorporarlos en los materiales poliméricos, es que sean térmicamente estables y no migren, tanto durante el procesado como durante la vida útil de las piezas fabricadas. La solidez del color es una propiedad muy importante en muchas aplicaciones, que ha dado lugar a un constante interés en el desarrollo de mecanismos de teñido o coloración (Shamey, 2017; Shamey y Kuehni, 2020).

Para analizar el efecto que la arcilla tiene en la solidez del color, se sumergieron películas de las muestras coloreadas en diferentes solventes durante 24 horas en oscuridad y reposo. Se utilizaron películas de 10x40x0.15 mm que se sumergieron en 10 ml de solvente. Los solventes empleados fueron: agua destilada (AD), etanol (Et) y metiletilcetona (MEK). Ellos se eligieron por ser disolventes de la RA. La caracterización de las muestras se hizo mediante espectroscopia UV-visible (ver Sección siguiente), obteniendo el espectro de cada película antes y después del tratamiento, y determinando la concentración de RA en los solventes de extracción. Esto último también se hizo por espectroscopia UV-visible a partir de curvas de calibración obtenidas en base a soluciones de RA en los solventes de concentraciones conocidas. La [Figura 3.20](#) presenta las tres curvas obtenidas en base a la intensidad del pico de absorbancia típico de la RA.

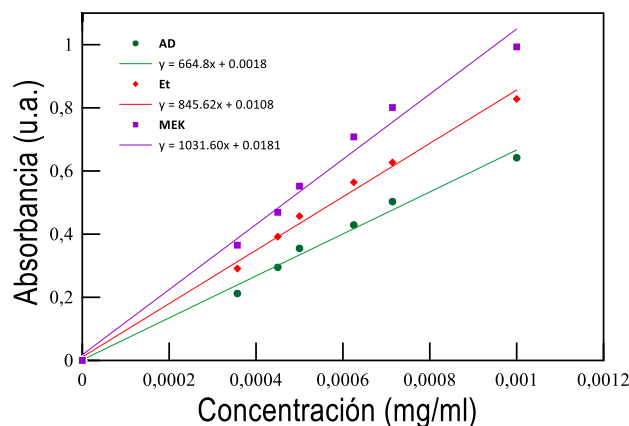


Figura 3.20. Curvas de calibración de intensidad de la absorbancia de soluciones de RA en diferentes solventes.

3.3.7. Espectroscopia UV-visible (UV-VIS)

La espectroscopia UV-VIS es una técnica analítica ampliamente utilizada para estudiar la absorción de luz UV y visible por parte de diferentes sustancias, incluidos los polímeros. La región espectral correspondiente a UV cubre longitudes de onda de 10 a 200 nm (UV lejano) y de 200 a 400 nm (UV cercano), mientras que la del visible se extiende de 400 a 800 nm, como se esquematiza en la [Figura 3.21](#).

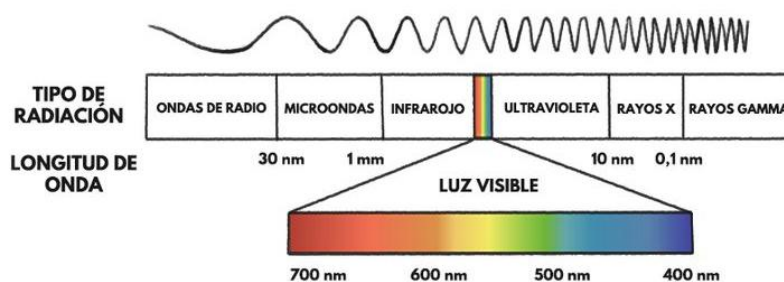


Figura 3.21. Espectro electromagnético.

Esta técnica permite analizar varios aspectos de los sistemas poliméricos, y en particular la presencia de grupos cromóforos y los efectos del entorno sobre el mismo. Un cromóforo consiste en una agrupación de átomos que forma parte de una molécula y es responsable de su color. Desde el punto de vista químico, los cromóforos se identifican como conjuntos de átomos o radicales positivos que intensifican la actividad de otros grupos de átomos insaturados presentes en una molécula de una sustancia química, lo cual contribuye a que esta tenga color. Los grupos cromóforos más importantes son los grupos azo ($N=N$), carbonilo ($C=O$), metilo ($-CH_3$) y nitro (NO_2) (Christie, 2001).

Las sustancias pueden exhibir absorción de luz en diferentes longitudes de onda, debido a las transiciones electrónicas que ocurren dentro de las moléculas, lo que resulta una característica particular de cada una. La **Figura 3.22** presenta el espectro de absorción UV-VIS de la RA (Kruglenko *et al.*, 2023), colorante utilizado en esta tesis. Como se muestra allí, RA presenta una banda importante de absorción en la región visible del espectro, a 545 nm, que es un corrimiento hacia mayores longitudes de onda (*bathochromic shift*) de la absorción típica de 520-530 nm de RA en solución, debido a la interacción entre moléculas en el sólido. También se observa un pico de absorción a 514 nm (corrimiento del que ocurre a 498 nm en solución) con un hombro alrededor de 475 nm que ocurriría debido a transiciones electrónicas en la zona del anillo cromóforo (Kruglenko *et al.*, 2023) y/o agregados u ordenamiento de estos anillos (Grauer *et al.*, 1984; Sasai *et al.*, 2004).

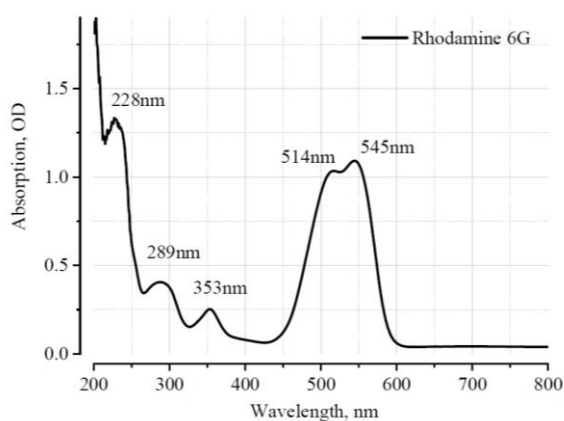


Figura 3.22. Espectro de absorción de una película de Rodamina 6G de 100 m de espesor depositada sobre vidrio (extraído de Kruglenko *et al.*, 2023).

En este trabajo, se obtuvieron los espectros UV de las películas usadas en los ensayos de envejecimiento por radiación UV y en películas sometidas a extracción con solvente (ensayo de migración). El equipo utilizado es un espectrofotómetro *T60 UV-VIS* de *PG Instruments*, operando en el rango 300-700 nm. Esta técnica también se utilizó para obtener los espectros de absorción de los solventes usados en los ensayos de migración.

3.3.8. Análisis Colorimétrico

La percepción del color de un material involucra tres factores:

- la *fente de luz*, que proporciona la energía espectral necesaria para ver el color. Las fuentes de luz comúnmente utilizadas para evaluar el color de un objeto son la luz del sol, la luz interior o de tungsteno, y la luz fluorescente. Dado que a cada una de estas fuentes les

corresponde un amplio conjunto de distribuciones de energía en el espectro electromagnético, la CIE (*Comission Internationale de l'Eclairage* o Comisión Internacional de Iluminación) ha desarrollado iluminantes estandarizados para la evaluación del color por observadores humanos o la medición mediante instrumentos. Cada iluminante tiene una composición diferente de longitudes de onda de luz visible.

- el *objeto* en sí mismo, que modifica la energía espectral de la fuente de luz. Los colores afectan la luz de maneras distintas. Por ejemplo, los objetos rojos modifican la luz de manera diferente a los objetos verdes.
- el *observador*, quien percibe el color y la apariencia. El observador normalmente es el ojo humano, pero esto no resulta preciso ya que existe variabilidad en la capacidad humana para realizar una evaluación consistente. Por ello, para contar con evaluaciones objetivas, se utilizan observadores estándares. La CIE ha establecido varios observadores estándar para representar las características de la visión humana en diferentes condiciones. Dichos observadores, son modelos matemáticos que describen cómo percibe el ojo humano diferentes longitudes de onda de luz y se basan en datos recopilados de un grupo de observadores humanos durante experimentos realizados por los físicos John Guild y David Wright en 1931 (Shamey, 2020).

En esta tesis, se utilizó el colorímetro *Hunterlab Ultrascan XE* para determinar el color de los materiales basados en CPE3, sobre todo de las películas usadas en los ensayos de envejecimiento por radiación UV y en los ensayo de migración. Más adelante en el desarrollo de la tesis, el color de los materiales basados en CPE4 fue determinado mediante un equipo portable *NR110 Precision* adquirido por el grupo. Ambos equipos usan geometría con ángulo de observación de difusión de 8° y fuente de luz D65. Ambos equipos generan información en la escala CIE-L*a*b*, basada en un espacio tridimensional de color uniforme ([Figura 3.23](#)) que describe el color por medio de tres variables: L* que mide la claridad o luminosidad; y a* y b* que son coordenadas de cromaticidad, donde a* representa el eje rojo-verde y b* el amarillo-azul. La coordenada L* va de 0 (negro absoluto) a 100 (blanco perfecto), mientras que a* y b* van de -128 a +128. Este espacio de color es recomendado por la CIE para su uso en la industria textil, de pinturas y de plásticos (Muasher y Sain 2006).

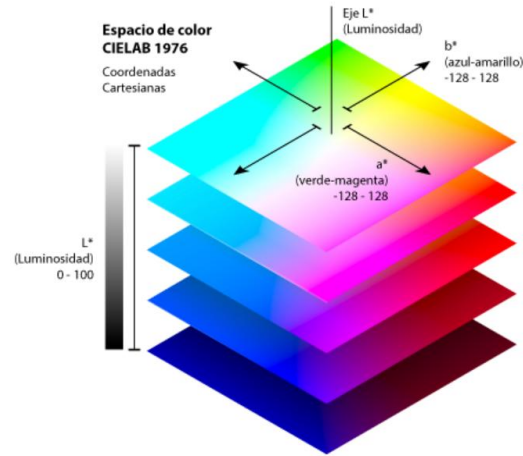


Figura 3.23. Esquema mostrando el espacio de color tridimensional CIE-L*a*b*, con los tres ejes del sistema: L*: Luminosidad, a*: tonalidad de verde a rojo, y b*: tonalidad de amarillo a azul.

Un cambio o diferencia de color se suele medir empleando el parámetro ΔE^* que se calcula mediante:

$$(\Delta E^*)^2 = (\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2 \quad (3.12)$$

donde ΔL^* , Δa^* , y Δb^* representan las diferencias entre un estado o una muestra y otro. Por ejemplo, en el ensayo de envejecimiento sería entre la muestra antes de irradiar y luego de 24 horas de tratamiento. Valores positivos de ΔL^* , Δa^* y Δb^* señalan que el color final es más claro/luminoso, más rojizo (menos verde) y más amarillo (menos azul) que el color de la de referencia. El parámetro ΔE^* , sin embargo, no distingue entre aumento o disminución, solo contempla los valores absolutos de los cambios de los parámetros. Para este análisis, los parámetros de color se obtuvieron de un promedio de diez mediciones por material.

3.4. ESPUMADO DE MATERIALES POLIMÉRICOS

Las espumas poliméricas se generan por descompresión súbita de un polímero fundido o sólido en el que se ha incorporado un agente espumante. Por ejemplo, en el espumado continuo por extrusión, la espuma se genera automáticamente a la salida de la boquilla cuando el agente espumante, disuelto en el polímero, se nuclea formando burbujas (Nam *et al.*, 2005).

En esta tesis se utilizó un método discontinuo basado en un recipiente de acero inoxidable de 280 cm³ al que se le ingresa butano (agente espumante) hasta alcanzar la presión deseada. Este recipiente tiene una tapa roscada con seis tornillos y un sello de teflón (Figura 3.24) y dentro de él se coloca un portamuestras que contiene cuatro compartimentos que se enroscan uno con

otro, de modo que cuatro materiales pueden espumarse en simultáneo. Como se observa en la [Figura 3.25](#), cada uno de dichos compartimentos posee un orificio de 5 mm de diámetro para asegurar que todas las muestras se encuentren a la misma presión. Los especímenes poliméricos que se colocan en ellos tienen ~10 mm de lado y 1 mm de espesor, los cuales se cortan de piezas obtenidas mediante moldeo por compresión a 180°C.



Figura 3.24. Recipiente de acero inoxidable con tapa roscada y sello de teflón donde se coloca el portamuestras.



Figura 3.25. Probeta utilizada donde se colocan las muestras a ser espumadas.

Un ensayo comienza colocando los especímenes poliméricos dentro del recipiente, el cual es llevado a 180°C mediante una placa calefactora con un controlador de temperatura, y 12 bar. En la [Figura 3.26](#) se muestra un esquema del sistema usado para elaborar las espumas. Estas condiciones se mantienen durante 1.5 horas. Luego, la temperatura se reduce a 135°C y mantenida durante 1 hora. La presión en este paso es de 8 bar. Finalmente, el recipiente se despresuriza súbitamente y se enfría sumergiéndolo en un baño de agua a 5°C. Esta técnica de

procesamiento, con condiciones similares, ya ha sido utilizada en espumas de PP (Guapacha *et al.*, 2020).

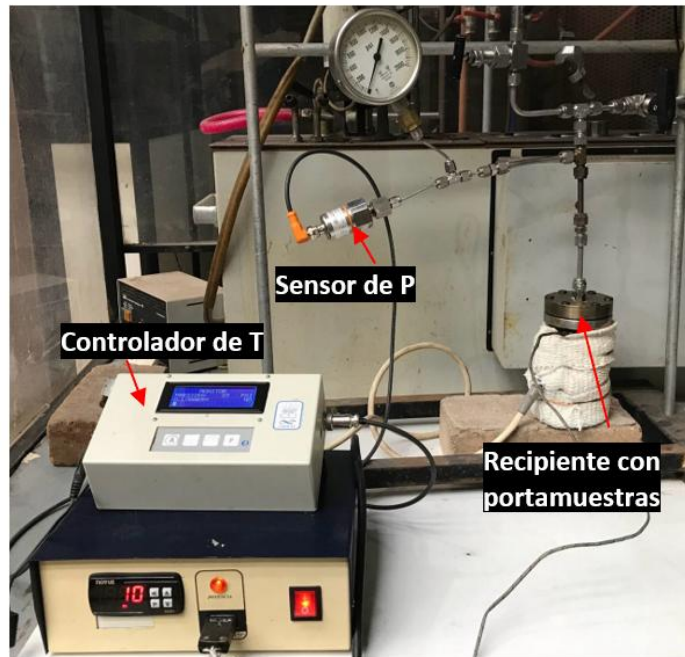


Figura 3.26. Sistema utilizado para la elaboración de las espumas poliméricas.

Las piezas espumadas se caracterizan midiendo su densidad antes y después del procesado, utilizando una balanza de laboratorio con un accesorio integrado a la balanza, como se esquematiza en la [Figura 3.27](#). Las medidas se basan en el *principio de Arquímedes*. La densidad de la pieza sólida se determina con ayuda de un líquido de densidad ρ_0 (en este caso agua). El agua se coloca dentro de un recipiente sobre la balanza, con un termómetro. En primera instancia, la pieza de material se coloca en la parte superior del accesorio (ver Figura 3.27-aire) para registrar su peso (medida A). Luego, se sumerge en el líquido colocándolo debajo del accesorio para tal fin. Así se registra una fuerza que equivale a la diferencia entre el empuje y el peso del material (medida B). La densidad del material (ρ) se calcula mediante:

$$\rho = \frac{A}{A - B} \rho_0 \quad (3.13)$$

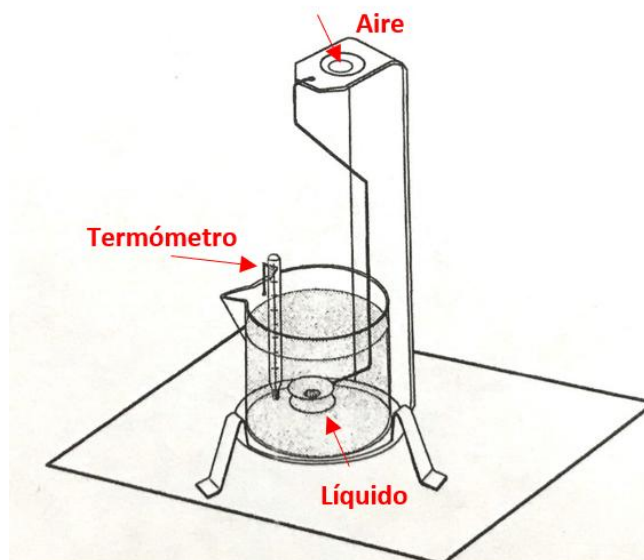


Figura 3.27. Balanza de laboratorio con accesorios para medir densidad.

Por otro lado, la estructura de celda de las piezas espumadas se caracterizó mediante imágenes de microscopía óptica de superficies obtenidas por corte en frío con nitrógeno líquido.

REFERENCIAS

- 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.
- Christie, R.M. (2001). *Colour Chemistry*, pp 26-28. Royal Society of Chemistry, Gran Bretaña.
- Correa, C. A., Razzino, C. A., & Hage Jr, E. (2007). Role of maleated coupling agents on the interface adhesion of polypropylene—wood composites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 20(3), 323-339.
- 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(5), 829-842.
- Dealy, J. M., & Wang, J. (2013). *Melt rheology and its applications in the plastics industry*. Springer Science & Business Media.
- Ferry, J. D. (1980). *Viscoelastic Properties of Polymer*, 3 ed. Nueva York: John Wiley & Sons.
- Grauer, Z., Avnir, D., & Yariv, S. (1984). Adsorption characteristics of rhodamine 6G on montmorillonite and laponite, elucidated from electronic absorption and emission spectra. *Canadian journal of chemistry*, 62(10), 1889-1894.
- Guapacha, J., Vallés, E. M., Failla, M. D., & Quinzani, L. M. (2018). Efficiency of different chain-linking agents in the synthesis of long-chain branched polypropylene: molecular, thermal, and rheological characterization. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 57(12), 1209-1224.
- Guapacha, J., Barbosa, J., Vallés, E. M., Quinzani, L. M., & Failla, M. D. (2020). Improving melt strength of polypropylene by minimal branching and blending. *Journal of Applied Polymer Science*, 137(26), 48845.
- 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*, 27(1), 106-125.
- Khan, S. A., Khan, S. B., Khan, L. U., Farooq, A., Akhtar, K., & Asiri, A. M. (2018). Fourier transform infrared

- spectroscopy: fundamentals and application in functional groups and nanomaterials characterization. En *Handbook of materials characterization*, 317-344.
- Kruglenko, I., Burlachenko, J., & Snopok, B. (2023). Interaction of the Fluorescent Cell-Labeling Dye Rhodamine 6G with Low-Molecular-Weight Compounds: A Comparative QCM Study of Adsorption Capacity of Rh6G for Gaseous Analytes. *Engineering Proceedings*, 58(1), 115.
- Kubin, R. F., & Fletcher, A. N. (1982). Fluorescence quantum yields of some rhodamine dyes. *Journal of Luminescence*, 27(4), 455-462.
- Merchan Sandoval, J., Quinzani, L. M., & Failla, M. D. (2015). Polypropylene nanocomposites produced by in situ grafting of n-butyl acrylate. *Journal of Applied Polymer Science*, 132(39).
- Muasher, M., & Sain, M. (2006). The efficacy of photostabilizers on the color change of wood filled plastic composites. *Polymer degradation and stability*, 91(5), 1156-1165.
- Nam, G. J., Yoo, J. H., & Lee, J. W. (2005). Effect of long-chain branches of polypropylene on rheological properties and foam-extrusion performances. *Journal of Applied Polymer Science*, 96(5), 1793-1800.
- Norma ASTM D3900-17 (2017). Standard test methods for rubber-determination of ethylene units in ethylene-propylene copolymers (EPM) and in ethylene-propylene-diene terpolymers (EPDM) by Infrared Spectrometry.
- Passaglia, E., Coiai, S., & Augier, S. (2009). Control of macromolecular architecture during the reactive functionalization in the melt of olefin polymers. *Progress in Polymer Science*, 34(9), 911-947.
- Pease, D. C. (2013). *Histological techniques for electron microscopy*. Elsevier.
- Reinicker, R. (2017). *Pigments and Colorants for Polyethylene. Handbook of Industrial Polyethylene and Technology: Definitive Guide to Manufacturing, Properties, Processing, Applications and Markets*, 985-1032.
- Riechert, V. M., Ferrofino, A. G., Ressa, J. A., Failla, M. D., & Quinzani, L. M. (2019). Modification of propylene- α -olefin copolymers by maleic anhydride grafting and blending. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 24(4), 355-373.
- Riechert, V., Ferrofino, A., Quinzani, L. M., & Failla, M. D. (2023). Rheological properties and UV photo-oxidation of montmorillonite-filled random propylene-ethylene copolymers. *Polymer Bulletin*, 80(4), 3981-4004.
- 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.
- Sasai, R., Iyi, N., Fujita, T., Arbeloa, F. L., Martínez, Takagi, K., & Itoh, H. (2004). Luminescence properties of rhodamine 6G intercalated in surfactant/clay hybrid thin solid films. *Langmuir*, 20(11), 4715-4719.
- Sepehr, M., Utracki, L. A., Zheng, X., & Wilkie, C. A. (2005). Polystyrenes with macro-intercalated organoclay. Part II. Rheology and mechanical performance. *Polymer*, 46(25), 11569-11581.
- Shamey, R. (2017). Improving the coloration/dyeability of polyolefin fibres. In *Polyolefin fibres*, Ugbohue, S.C.O. (Ed.), Elsevier, 359-388.
- Shamey, R., & Kuehni, R. G. (2020). *Pioneers of Color Science*. Springer.
- Silverstein, R. M., & Bassler, G. C. (1962). Spectrometric identification of organic compounds. *Journal of Chemical Education*, 39(11), 546.
- Smitha, V.S., K.A. Manjumol, S. Ghosh, M. Brahmakumar, C. Pavithran, P. Perumal & K.G. Warriew (2011). Rhodamine 6G Intercalated Montmorillonite Nanopigments-Polyethylene Composites: Facile Synthesis and Ultraviolet Stability Study. *J. Am. Ceram. Soc.*, 94, 1731-1736.
- Stanjek, H., & Häusler, W. J. H. I. (2004). Basics of X-ray Diffraction. *Hyperfine interactions*, 154, 107-119.
- Warren, B.E., 1990. *X-ray Diffraction*, Dover Publications.

CAPÍTULO 4

**NANOCOMPUESTOS COLOREADOS
BASADOS EN CPE LINEAL**

4.1 INTRODUCCIÓN

En este capítulo se analiza la solidez del color de compuestos basados en el copolímero lineal de propileno-etileno, el CPE 3240H (al que denominamos CPE3) contemplando el efecto que una baja concentración de la montmorillonita organofílica N44 tiene en esta propiedad. El colorante es la Rodamina 6G (RA). La **Tabla 4.1**, que es copia de la **Tabla 3.7**, resume todos los materiales contemplados en esta parte del estudio, los que, junto con los procedimientos y técnicas experimentales, fueron descritos en el **Capítulo 3**. Los NCs, que se basan en concentraciones de arcilla de 1, 2 y 3 %p/p, se identifican como N1, N2 y N3, respectivamente. El compatibilizante, un copolímero de propileno-etileno comercial (Cg) se usa en relación Cg/oMt de 3:1. Como referencia, también se prepararon mezclas de CPE/Cg con proporciones equivalentes a las de los polímeros en los NCs correspondientes. Ellas se identifican como B1, B2 y B3, respectivamente. Los materiales coloreados se identifican añadiendo "-R" a su código de identificación correspondiente.

Tabla 4.1. Composición de los sistemas poliméricos estudiados basados en CPE3.

	CPE3 (%p/p)	Cg (%p/p)	oMt (%p/p)	RA (%p/p)
CPE3	100	---	---	---
CPE3-R	99.9	---	---	0.1
N1	96	3	1	---
N1-R	95.9	3	1	0.1
N2	92	6	2	---
N2-R	91.9	6	2	0.1
N3	88	9	3	---
N3-R	87.9	9	3	0.1
B1	96.9	3.1	---	---
B1-R	96.8	3.1	---	0.1
B2	93.5	6.5	---	---
B2-R	93.4	6.5	---	0.1
B3	89.8	10.2	---	---
B3-R	89.7	10.2	---	0.1

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

4.2 CARACTERIZACIÓN DE ESTRUCTURA QUÍMICA

La caracterización química de los materiales se realizó analizando los espectros obtenidos por FTIR bajo las condiciones especificadas en la [Sección 3.3.1](#). Los resultados se presentan en la [Figura 4.1](#). Todos los espectros se han normalizado con el área de la banda de absorción a 2720 cm^{-1} , característica de los grupos metilo ($-\text{CH}_3$), a fin de independizar los resultados del espesor de las películas utilizadas. La figura incluye las dos regiones de interés de los espectros. La región de $1900\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ permite identificar bandas de absorción asociadas a grupos carbonilo ($\text{C}=\text{O}$). En particular, el estiramiento simétrico y asimétrico de carbonilos del GA da lugar a bandas de absorción a 1790 y 1860 cm^{-1} , respectivamente. De manera similar, los carbonilos de los grupos carboxilo producen una banda centrada en 1720 cm^{-1} . Estos grupos pueden provenir, por ejemplo, del ácido carboxílico formado por la hidrólisis de GA (Sclavons *et al.*, 2000). La otra región que aparece en la Figura 4.1 es la de $1150\text{--}900\text{ cm}^{-1}$, que incluye bandas superpuestas centradas en 1040 cm^{-1} correspondientes a los grupos Si-O-Si de la arcilla (el espectro de IR de la oMt se incluye en esta región de longitud de onda).

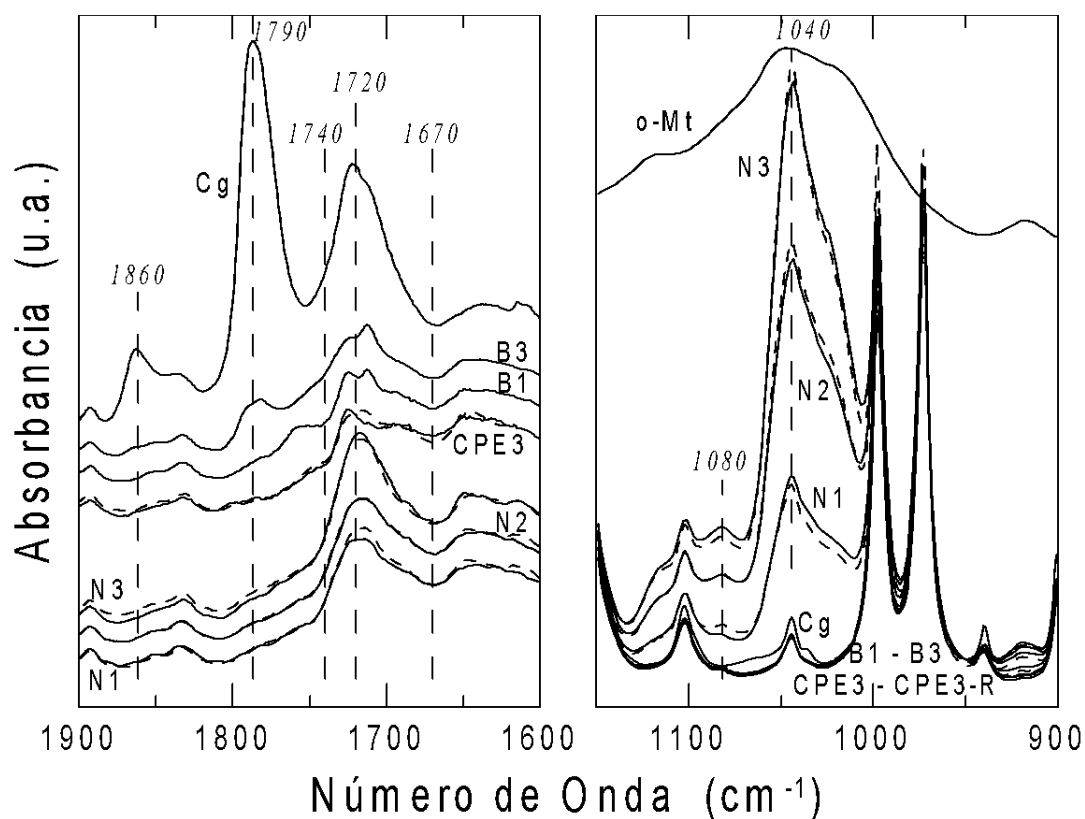


Figura 4.1. Regiones de interés de los espectros FTIR de polímeros y sistemas poliméricos basados en CPE3. Las líneas de trazos corresponden a espectros de materiales con RA.

El espectro de CPE3 corresponde a una muestra que ha sido procesada en la mezcladora Brabender bajo las mismas condiciones que las mezclas y los compuestos. En este caso, se puede

distinguir una pequeña banda de absorción en $\sim 1720\text{ cm}^{-1}$, que puede asociarse a grupos carbonilo del antioxidante. Los espectros de CPE3 sin y con colorante resultan prácticamente indistinguibles. La RA presenta bandas de absorción en $724\text{ y }1647\text{ cm}^{-1}$ correspondientes a vibración de flexión de CH y estiramiento del grupo carbonilo, respectivamente (Smitha *et al.*, 2011), pero ellas resultan indistinguibles al superponerse con el espectro de CEP3 y considerando la baja concentración de RA.

En el caso del compatibilizante, Cg, el material utilizado para la caracterización de IR fue previamente disuelto en xileno caliente, precipitado usando metiletilcetona y finalmente secado al vacío para eliminar posible AM presente no reaccionado. Como es de esperar, Cg muestra bandas en $1790\text{ y }1860\text{ cm}^{-1}$ correspondientes a la absorción de grupos carbonilo del GA provenientes del AM injertado. También se observa una banda centrada en 1720 cm^{-1} , que puede atribuirse a carbonilos de grupos ácidos provenientes de la hidrólisis de anhídridos. Estas dos bandas, las de $1790\text{ y }1720\text{ cm}^{-1}$, fueron por ende usadas para estimar el contenido máximo de GA en Cg, mediante la ecuación:

$$\%p/p\text{ GA} = 1.3 \left(\frac{A_{1790} + \kappa A_{1720}}{A_{2720}} \right) \quad (4.1)$$

con $\kappa = 1.1$, de acuerdo al valor relativo de las absorptividades molares de los correspondientes grupos carbonilos (De Roover *et al.*, 1995). El factor que relaciona las absorbancias con la concentración de GA fue obtenido previamente midiendo la absorbancia de mezclas físicas de anhídrido succínico con PP en concentraciones de 0.2 a 2 %p/p (Riechert *et al.*, 2017, 2019). De esta manera se calculó un 0.7 %p/p de GA en Cg, que resulta cercano al valor del 1 %p/p informado por el proveedor (Correa *et al.*, 2007).

La Figura 4.1 también muestra los espectros de las mezclas con concentración mínima y máxima de Cg, las que equivaldrían a las matrices poliméricas de N1 y N3. Como es de esperar, la banda asociada a los grupos carbonilo del antioxidante está presente en todas ellas, mientras que aquellas a $1790\text{ y }1720\text{ cm}^{-1}$ aumentan en intensidad con el contenido de Cg.

Los NCs muestran bandas de absorción centradas en 1720 cm^{-1} pero no en $1790\text{ y }1860\text{ cm}^{-1}$. La ausencia de estas bandas, incluso en N3 donde el contenido de Cg es el mayor, sugiere que los GAs de Cg son consumidos durante el mezclado. Esto está en acuerdo con observaciones previas realizadas durante la síntesis de NCs basados en PP y CPE en los que se ha utilizado la misma nano-carga (Rohlmann *et al.*, 2006; Coiai *et al.*, 2013; Riechert *et al.*, 2017, 2023). Se estima que el compatibilizante reaccionaría con el surfactante de amonio en la arcilla o con la propia arcilla. Esto

daría lugar a nuevos grupos químicos, los que se aprecian en la banda que aparece en la vecindad de 1720 cm^{-1} . De hecho, si se calcula el área del conjunto de bandas superpuestas en $1670\text{--}1740\text{ cm}^{-1}$, ésta resulta aproximadamente un 16% mayor en N1 que en B1, y un 44% mayor en N3 que en B3, lo que es un cambio proporcional a las concentraciones de oMt y Cg presentes en estos NCs. Cabe señalar que los espectros de los NCs con y sin RA resultan prácticamente coincidentes, lo que sugiere que la presencia del colorante no afecta a la mencionada interacción entre Cg y la oMt.

Los NCs también muestran un conjunto de bandas de absorción centradas en 1040 cm^{-1} , las que están asociadas a los grupos Si-O-Si de la arcilla. Como es de esperar, la intensidad de esta banda aumenta con la concentración de arcilla. Por otro lado, se ha afirmado en la literatura que la forma del conjunto de bandas de absorción entre 1150 y 950 cm^{-1} cambia en función de la calidad de la intercalación/exfoliación de la arcilla en la matriz polimérica (Cole, 2008; Bokobza, 2017). De hecho, se ha propuesto que, a medida que el grado de exfoliación de la arcilla aumenta, las bandas en 1080 y 1040 cm^{-1} adquieren mayor intensidad, haciéndose más definidas, con picos más distinguibles. Los espectros en la Figura 4.1 sugieren, por lo tanto, que todos los NCs tendrían un grado similar y considerable de desagregación/intercalación de la arcilla, independientemente de la presencia de RA. El colorante parece no interferir en la estructura final de los NCs.

Como se comentara en el Capítulo III, el contenido de etileno del CPE3 fue verificado a partir del espectro de FT-IR, usando las absorbancias a $720\text{--}730$ y 900 ó $1155\text{--}1170\text{ cm}^{-1}$ correspondientes a grupos etileno y propileno, respectivamente. Esta región se muestra en la Figura 4.2 para CPE3 (PEC en la figura) y el Cg. La concentración de propileno se calcula a partir de (Skaare *et al.*, 1992; Norma ASTM D3900-17):

$$\frac{A_{730-720}}{A_{1170-1155}} = -1.59 + 1.59 \left(\frac{1}{x_{PP}} \right) \quad \frac{A_{730-720}}{A_{900}} = -13.8 + 13.7 \left(\frac{1}{x_{PP}} \right) \quad (4.2)$$

donde x_{PP} es la concentración molar de propileno. Las relaciones de absorbancias anteriores permiten determinar un contenido de $3.0 \pm 0.3\text{ \%p/p}$ de etileno en el caso de CPE3, coincidiendo con lo reportado por la empresa. Por otro lado, el uso de estas relaciones en el caso de Cg da por resultado un $12.0 \pm 0.3\text{ \%p/p}$ de etileno. El alto contenido de etileno de Cg, junto con resultados de SEM y de viscoelasticidad lineal que se muestran más adelante, sugieren que, de hecho, Cg es un copolímero heterofásico de propileno-etileno (Jahani *et al.*, 2015).

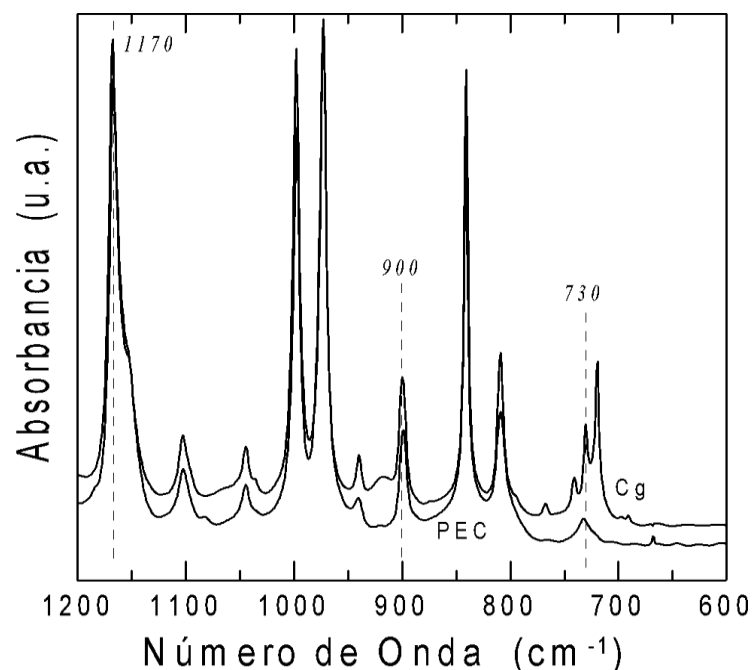


Figura 4.2. Región de los espectros de CPE3 y Cg con bandas de absorción utilizadas en el cálculo de contenido de etileno.

4.3 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

La caracterización estructural de los compuestos se realizó mediante microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos-X.

4.3.1 Microscopía Electrónica de Barrido

Las micrografías de SEM de los compuestos que se muestran en este capítulo corresponden a muestras de materiales que fueron preparadas y sometidas a un tratamiento térmico de acuerdo a lo descrito en la [Sección 3.3.2](#). Como se comentara allí, las muestras fueron cortadas de especímenes previamente usados en los ensayos reológicos. De esta manera se pretende asegurar que el análisis se realiza sobre materiales que han alcanzado una organización de fase en equilibrio termodinámico, ya que las muestras obtenidas de la mezcladora poseen estructuras determinadas por el flujo y las condiciones de mezclado (que resultan inestables en el reposo). De todas las imágenes SEM obtenidas a distintas magnificaciones, se han elegido mostrar aquellas tomadas con magnificaciones de 1000x y 10,000x que sean representativas de las estructuras observadas. Aquellas tomadas a mayor distancia permiten analizar la morfología global de los materiales y el grado de homogeneidad de la arcilla distribuida en la matriz polimérica, así como el detalle de la estructura de fases. Las imágenes obtenidas a 10,000x, por otro lado, permiten apreciar el tamaño promedio de los tactoides, grado de delaminación, grado de adhesión entre polímero y carga, etc.

La **Figura 4.3** muestra imágenes de SEM obtenidas a 1000x de superficies de los NCs con y sin colorante. En todas las imágenes se observa la presencia de muy pequeñas partículas de arcilla (gris claro) distribuidas homogéneamente en la matriz polimérica (gris más oscuro). No se visualizan cúmulos de tamaño original (15-25 μm) ni diferencias notables entre las imágenes de los materiales sin y con RA. La **Figura 4.4**, por su parte, muestra imágenes de los mismos especímenes pero obtenidas con una magnificación de 10,000x. En todos los casos se observan tactoides de arcilla muy pequeños bien dispersos en las matrices poliméricas que, como es de esperar, aumentan en número de N1 a N3. El tamaño promedio de los tactoides es, sin embargo, muy similar en todos ellos, lo que implica que la desagregación de la arcilla es equivalente en todas las concentraciones. De hecho, el pequeño tamaño de las partículas en la Figura 4.4, en comparación con el tamaño promedio de las partículas originales (15-25 μm), indica que se logra un muy alto grado de desagregación/exfoliación de la arcilla en las tres concentraciones. La oMt usada, con el tipo de surfactante que posee y su ya alto espaciado interlaminar, así como las fuertes interacciones entre Cg y la nanocarga, son las principales causas del excelente grado de desagregación obtenido para el tipo de mezclado utilizado.

En cuanto a la RA, las imágenes de SEM al igual que los resultados de IR sugieren que la presencia del colorante no afecta la estructura de fase de los NCs de una manera notoria. El análisis por difracción de rayos X que se describirá más adelante también respalda este comentario.

Mediante SEM también se analizó la posible estructura heterofásica del Cg, sugerida por la importante concentración de etileno encontrada por FTIR. Para ello se prepararon superficies de muestras de Cg siguiendo la metodología empleada para los NCs. La **Figura 4.5** muestra una imagen de una superficie tratada de Cg obtenida con una magnificación de 10,000x. En ella se observa claramente la presencia de una fase dispersa con dominios cuasi-esféricos en una matriz lisa. Esta imagen es similar a las de los copolímeros propileno-etileno heterofásicos (generalmente basados en 8 a 16 %p/p de etileno) en que existe una fase continua rica en polipropileno y una dispersa formada por polietileno y copolímero propileno-etileno propiamente dicho (De La Torre *et al.*, 2007). Esta estructura heterofásica no se llega a apreciar en los NCs (ver Figura 4.4) debido a las relativamente bajas concentraciones de Cg (3, 6 y 9 %p/p) y porque el Cg es un copolímero funcionalizado por lo que resulta afín a la arcilla y es de esperar que se distribuya en su vecindad, ayudando a su delaminación. En el caso de las mezclas, sin embargo, la heterogeneidad se mantiene, como se puede apreciar en la **Figura 4.6** para el caso de la mezcla B3, que contiene aproximadamente un 10 %p/p de Cg.

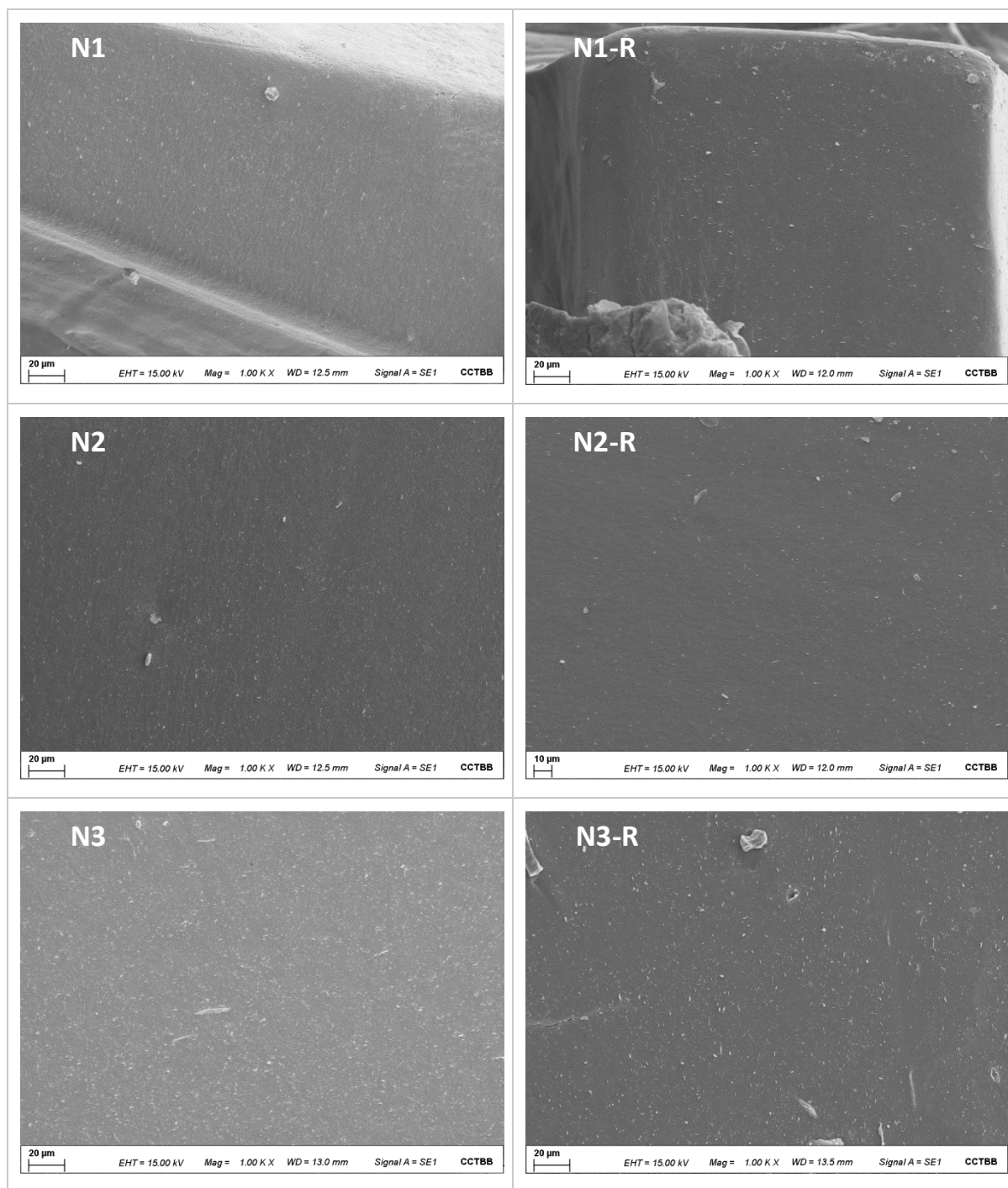


Figura 4.3. Imágenes de SEM de los NCs preparados sin (izquierda) y con (derecha) RA. Las fotografías fueron obtenidas con magnificación de 1000x. Ellas corresponden a sectores de 310 x 230 μ m.

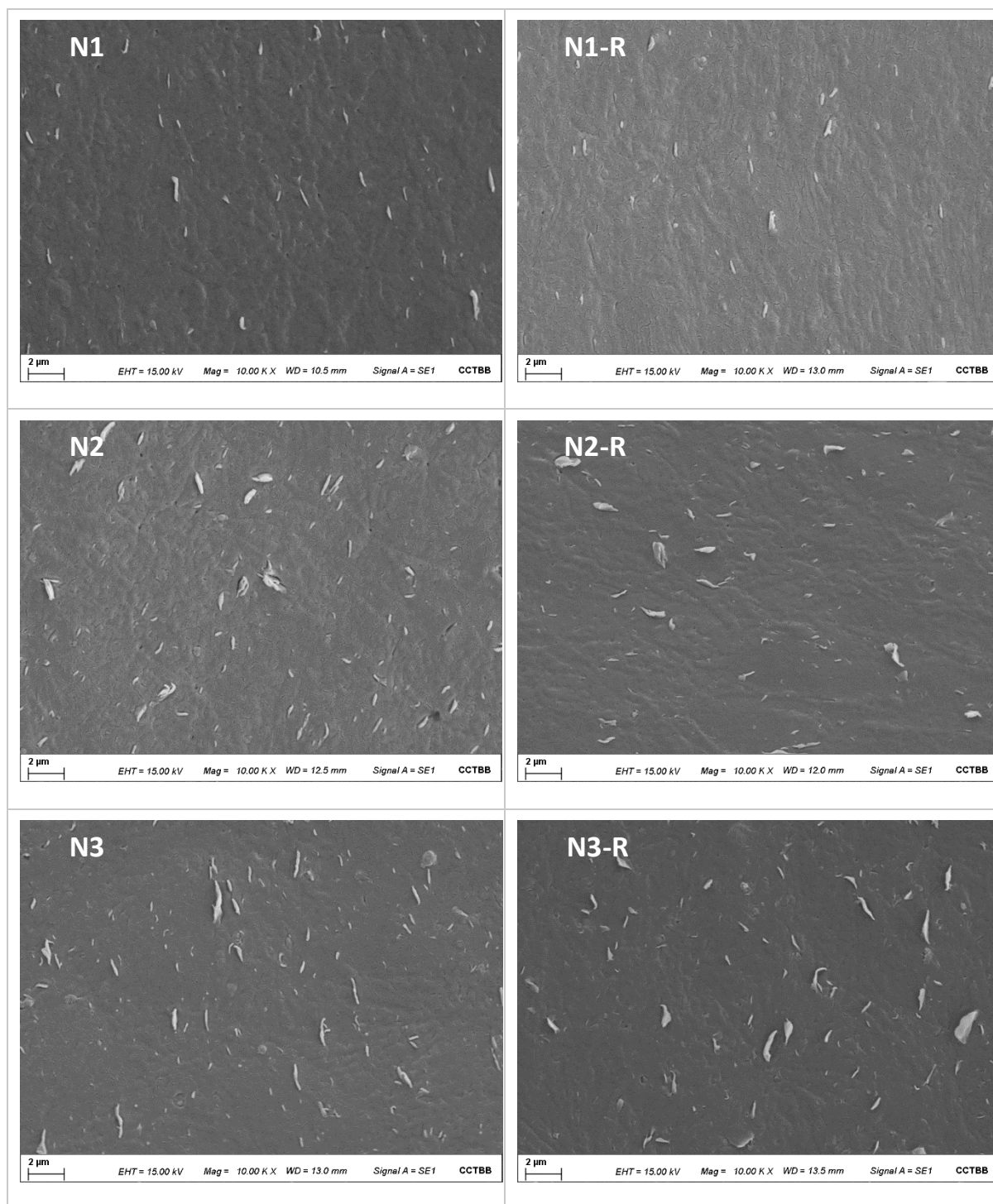


Figura 4.4. Imágenes de SEM de los NCs preparados sin (izquierda) y con (derecha) RA. Las fotografías corresponden a sectores de 31 x 23 µm. Magnificación usada: 10,000x.

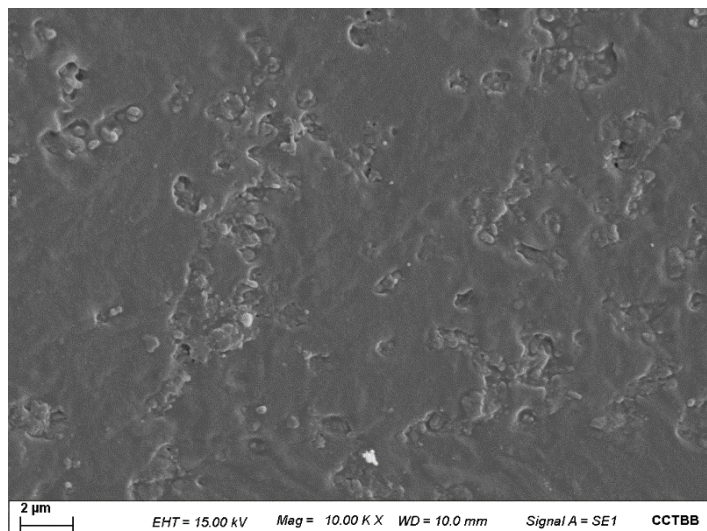


Figura 4.5. Imagen SEM de Cg obtenida con una magnificación de 10,000x.

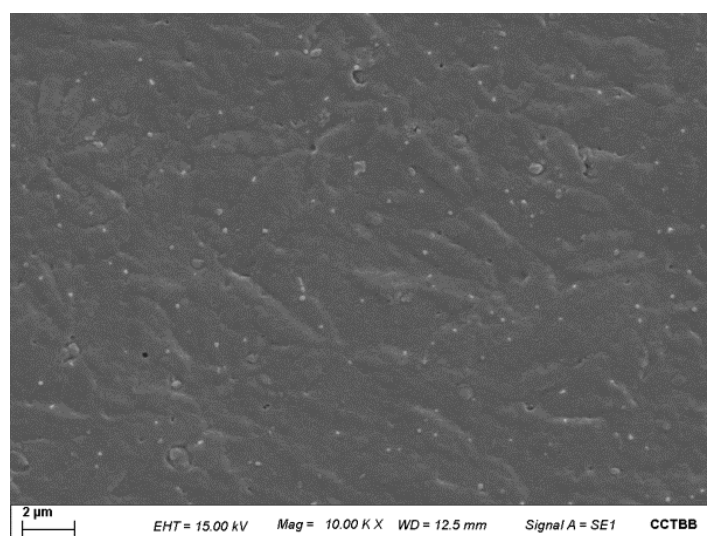


Figura 4.6. Imagen SEM de la mezcla B3. Magnificación: 10,000x.

4.3.2 Difracción de Rayos X

El estudio de la estructura de fases de los NCs se completó mediante su caracterización por DRX siguiendo la metodología comentada en la [Sección 3.3.3](#). La [Figura 4.7](#) presenta el difractograma de la oMt y los de dos de los NCs, sin y con RA. Los resultados mostrados son representativos de los varios obtenidos para cada material. El pico de difracción característico de la oMt correspondiente al plano (001) se encuentra en $2\theta \cong 3.4^\circ$, 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. Todos los NCs presentan la reflexión 001 en posiciones muy similares, 2θ E 2.5-2.6°, cerca de 1° por debajo de la reflexión correspondiente a la oMt.

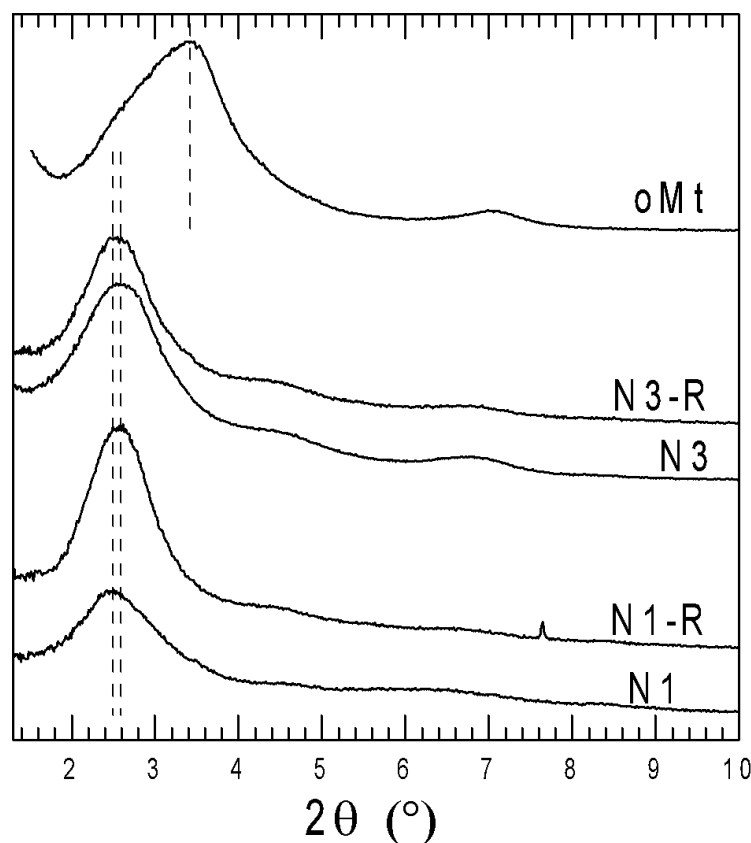


Figura 4.7. Difractogramas de rayos X de la montmorillonita organofílica (oMt) y NCs basados en 1 y 3 %p/p de oMt. Se presentan resultados para materiales sin RA y con RA.

La [Tabla 4.2](#) lista los valores de espaciado basal d_{001} de la arcilla pura y en los compuestos sin y con RA, calculados a partir del ángulo de difracción correspondiente al plano cristalográfico (001) en cada difractograma usando la Ley de Bragg, Ec. (3.1). Los cuatro NCs analizados, independientemente de la presencia de RA, tienen un valor d_{001} similar, que señala un aumento de aproximadamente 0.8 nm en la separación de las láminas de arcilla respecto de la oMt original. Esto significa que la estructura de la arcilla está similarmente intercalada en todos los compuestos. El valor de la reflexión 001 de los NCs está de acuerdo con resultados previos para NCs de PP y CPE basados en la misma oMt (Rohlmann *et al.*, 2008; Riechert *et al.*, 2018, 2023).

La Tabla 4.2 también incluye los valores de tamaño mínimo promedio de los tactoides (L) de los compuestos N1 y N3 con y sin RA calculados con la Ecuación de Scherrer, Ec. (3.2), y el número de láminas de arcilla por apilamiento mínimo promedio, Ec. (3.3). Todos los NCs muestran un grosor mínimo promedio de tactoides muy similar, alrededor de 19 nm, con anchos de picos muy similares,

$\beta_{1/2} = 0.42 \pm 0.02^\circ$, por lo que los tactoides son pequeños y presentan una distribución de tamaños similar en todos los NCs. El valor de L calculado corresponde a un promedio de unas 7 láminas por tactoide mínimo. El tamaño muy pequeño de los tactoides de arcilla está de acuerdo con las observaciones de SEM.

Tabla 4.2. Valores de espaciado basal d_{001} , tamaño mínimo promedio de tactoides (L) y números de láminas de arcilla (N) de compuestos con 1 y 3 %p/p de oMt.

Material	d_{001} (nm)	L (nm)	N
oMt	2.6 ± 0.05	---	---
N1	3.4 ± 0.15	19.6 ± 0.4	6.8 ± 0.1
N1-R	3.5 ± 0.05	20.4 ± 0.2	6.8 ± 0.1
N3	3.4 ± 0.05	17.8 ± 0.4	6.2 ± 0.1
N3-R	3.5 ± 0.05	19.6 ± 0.6	6.6 ± 0.2

En conjunto, los datos de IR, SEM y DRX demuestran la excelente desagregación de la arcilla lograda y el éxito del método de procesamiento por mezclado en fundido para preparar los NCs.

4.4 CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA

4.4.1 Propiedades viscoelásticas lineales

Tal como se comentara en la [Sección 3.3.4](#), el ensayo reológico básico realizado a todos los materiales consiste en la medición a 180°C de los módulos dinámicos en régimen viscoelástico lineal. Para ello se realizaron ensayos de barrido de frecuencia a tensión constante, usando una tensión que, en cada material, fue seleccionada previamente a partir de barridos de tensión a una frecuencia de 10 s^{-1} .

La [Figura 4.8](#) muestra el módulo elástico (G') y la viscosidad dinámica ($\eta' = G'' / \omega$) en función de la frecuencia a 180°C del CPE3 y Cg. El copolímero base tiene un comportamiento reológico típico de una poliolefina lineal, como se comentara en el Capítulo 3. Ese no es el caso de Cg. Este copolímero muestra módulos relativamente grandes a bajas frecuencias con un punto de inflexión en las curvas antes de la disminución y el aumento monótonos esperados en η' y G' a mayores frecuencias. Este comportamiento es acorde a la naturaleza heterofásica de Cg, en que la deformación de la interfase resulta un proceso relativamente lento (tiene asociados tiempos de relajación grandes) que afectan principalmente el comportamiento reológico a bajas frecuencias. En cuanto a la presencia de RA, en el caso de CPE3, ésta no parece afectar el comportamiento viscoelástico lineal del copolímero.

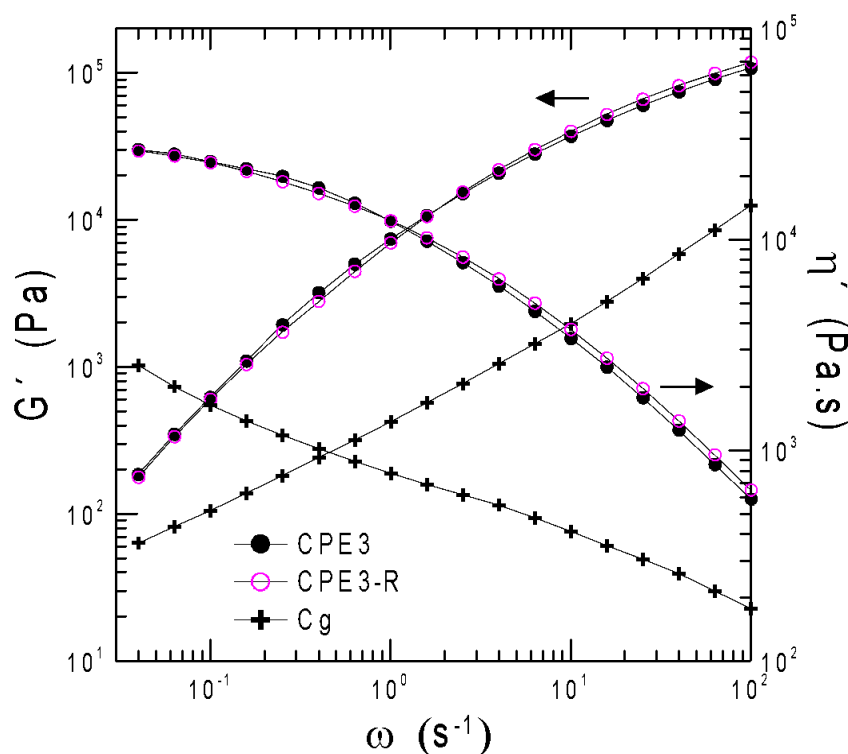


Figura 4.8. Módulo elástico y viscosidad dinámica de CPE3, CPE3-R y Cg en función de la frecuencia a 180°C.

La [Figura 4.9](#), por su parte, muestra los resultados de las tres mezclas CPE3/Cg con concentraciones similares a las de las matrices poliméricas de los NCs. Los módulos dinámicos de las mezclas son más bajos que los de CPE3, disminuyendo con la concentración de Cg. Se observa, sin embargo que, a bajas frecuencias, la presencia de la interfase de la fase dispersa pierde su efecto con respecto al comportamiento en Cg, debido a la baja concentración, no llegando a observarse un punto de inflexión en los módulos en el rango de frecuencias cubierto ni en el caso de B3. De hecho, como se puede observar, B3 llega a tener módulos elásticos inferiores a los de Cg a las menores frecuencias, aún conteniendo un 90% de CPE3. Esta disminución relativa de los módulos en relación con la composición, se extiende aún a frecuencias altas. Por ejemplo, el módulo elástico de B3 a 40 s^{-1} vale 48000 Pa, mientras que su estimación mediante una regla de mezclado logarítmica predice 63400 Pa considerando los valores de los módulos de CPE3 y Cg a esta frecuencia. Esto corresponde a una desviación negativa respecto de una regla de mezclado, que también se observa en la viscosidad, principalmente a bajas frecuencias.

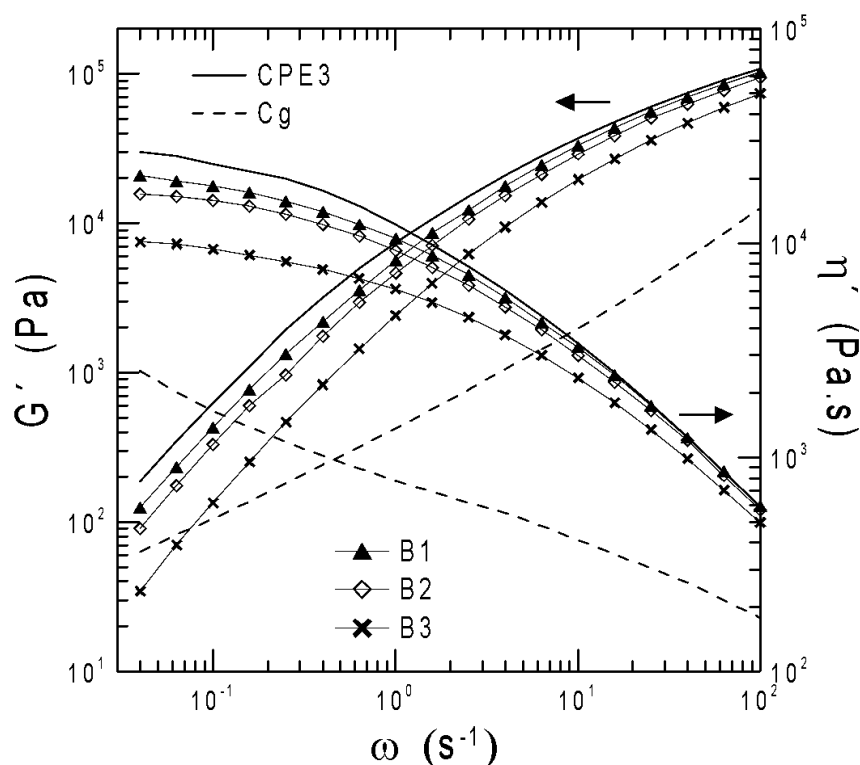


Figura 4.9. Módulo elástico y viscosidad dinámica de las mezclas CPE3/Cg en función de la frecuencia a 180°C. Se incluyen los datos de CPE3 y Cg como referencia.

Los datos de los NCs se presentan en la [Figura 4.10](#). Los tres NCs tienen propiedades reológicas entre las de CPE3 y las mezclas. Como ejemplo se han incluido los datos de B3 en forma de línea de trazos, pudiéndose observar claramente que las propiedades de N3 se ubican entre las de CPE3 y B3. De hecho, todos los NCs tienen propiedades similares a las del CPE3 a altas frecuencias. Para apreciar en más detalle el comportamiento de los NCs, en la [Figura 4.11](#) se presentan los módulos elásticos de los tres NCs relativos a los de las correspondientes mezclas. Como se puede observar, cuanto mayor es la concentración de arcilla, mayor es el aumento relativo de G' respecto al de la mezcla (que podría considerarse similar a la matriz del NC). Este efecto es más notable a bajas frecuencias donde la interacción entre las partículas de arcilla y la dinámica relativamente lenta de las partículas mismas afectan el sistema en su conjunto. El gran efecto que una concentración muy pequeña de arcilla tiene en los módulos dinámicos es consistente con el excelente grado de desagregación observado por SEM.

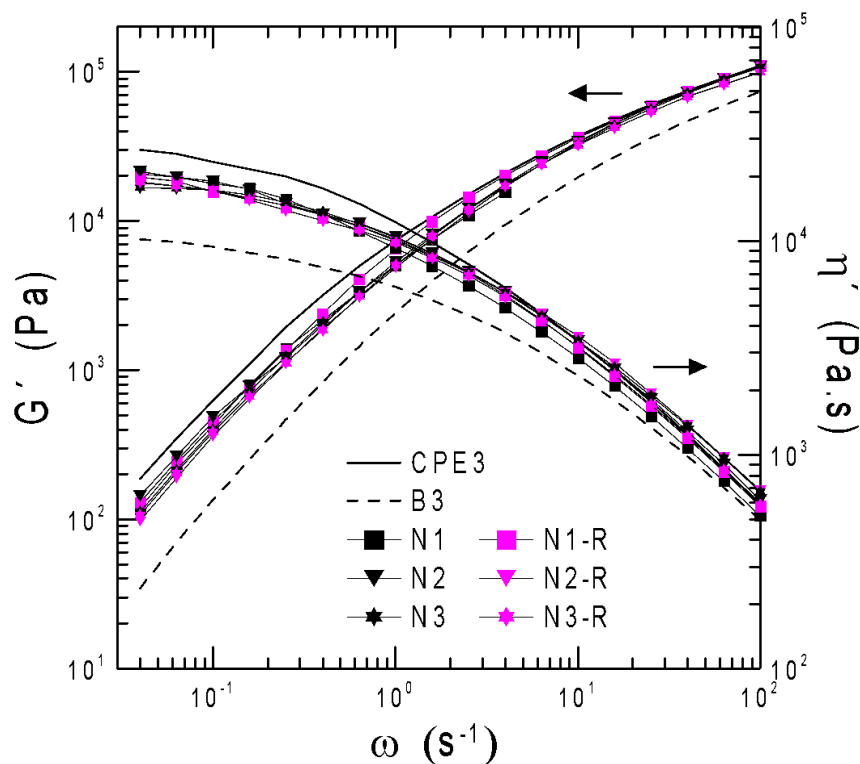


Figura 4.10. Módulo elástico y viscosidad dinámica de los NCs sin y con RA en función de la frecuencia a 180°C. Los datos de CPE3 y B3 se incluyen como referencia.

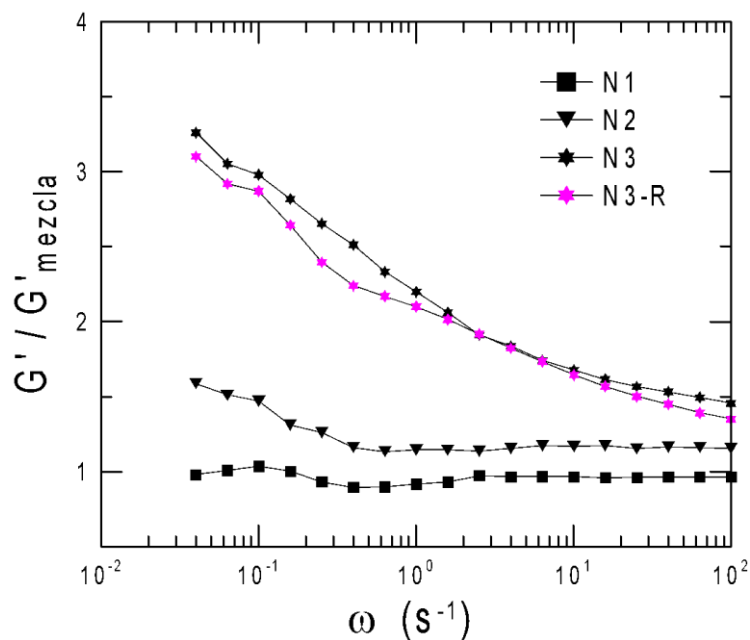


Figura 4.11. Módulo elástico de los NCs relativos a los de las mezclas correspondientes en función de la frecuencia a 180°C.

Nuevamente, en cuanto a la presencia de RA, la similitud en el comportamiento viscoelástico lineal de mezclas y NCs sin y con colorante que se puede observar en las [Figura 4.10](#) y [Figura 4.11](#)

demuestran que la adición de RA no afecta a la organización estructural ni, por ende, a las propiedades de flujo analizadas.

4.5. RESISTENCIA A LA DECOLORACIÓN

La resistencia a la decoloración de los materiales coloreados con RA y el papel de la arcilla en este comportamiento se analiza por exposición de los materiales a radiación UV y por extracción con solventes. Las características de los materiales antes y después de los tratamientos se analizan mediante colorimetría y espectroscopia UV, así como FT-IR y DRX en el caso de materiales irradiados.

La [Figura 4.12](#) muestra fotografías de piezas de aproximadamente $6.0 \times 6.0 \times 0.05$ cm de CPE3-R, B1-R y los NCs coloreados que se usaron en el estudio de resistencia a la decoloración. Se incluyen como referencia CPE3, N1, N2 y N3 sin colorear. B1-R fue seleccionada como representante de las tres mezclas coloreadas. Todas las imágenes corresponden a especímenes que se colocaron sobre una hoja de papel blanco (de resma de 80 g) cubriendo parcialmente texto escrito en “Times New Roman” tamaño 40.

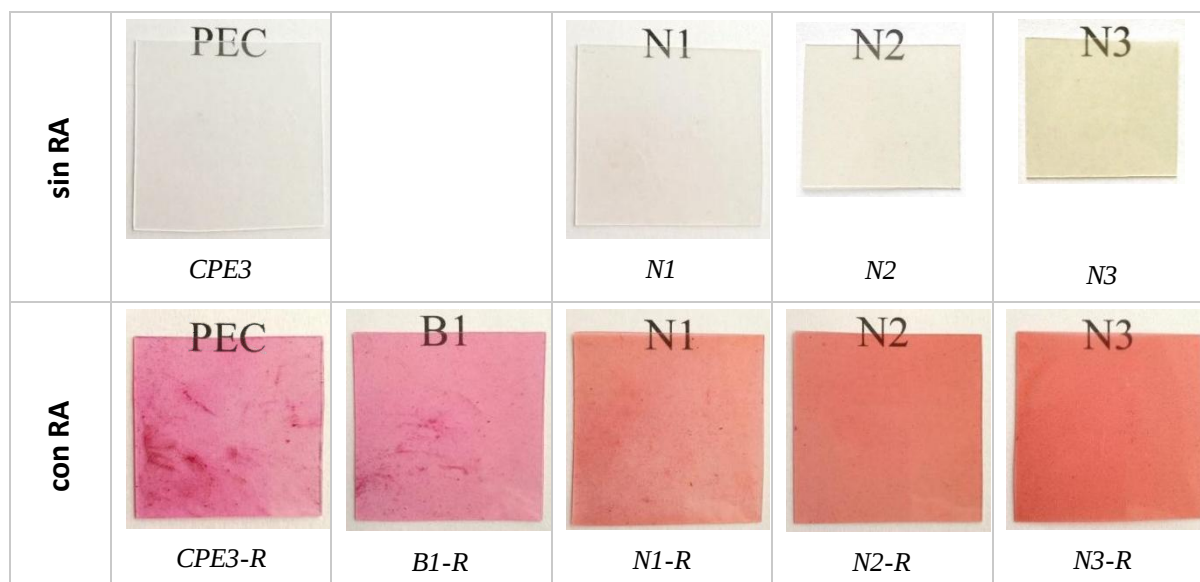


Figura 4.12. Fotografías de especímenes de 0.5 mm de espesor de varios de los materiales. Los textos sobre los que se colocaron los ejemplares fueron escritos en hoja blanca en Times New Roman 40.

La buena definición del texto cubierto por los ejemplares poliméricos demuestra la excelente transparencia de todos ellos. El espécimen de CPE3 tiene el color y transparencia esperados para este tipo de poliolefina. La adición de arcilla al polímero le confiere un color ocre, que se puede apreciar aún en el caso de N1 aunque la cantidad de oMt es pequeña. La [Tabla 4.3](#) lista los valores de los parámetros de color según la escala CIE-L*a*b* (ver [Sección 3.3.8](#)) de los ejemplares de la

Figura 4.12. Como se puede observar, los parámetros correspondientes a los NC sin colorear señalan una leve disminución de luminosidad respecto de CPE3 y con el aumento de la concentración de arcilla y un tinte que cambia hacia el rojizo y el verde (hacia el ocre).

Tabla 4.3. Parámetros de color de las piezas presentadas en la Figura 4.12. ⁽¹⁾

	L*	a*	b*
CPE3	90.2	0.001	-0.017
N1	89.5	0.2	1.8
N2	85.2	0.6	6.5
N3	81.3	1.7	10.1
CPE3-R	84.6	12.4	-3.3
B1-R	84.5	15.6	-4.1
N1-R	84.3	14.6	0.7
N2-R	80.7	21.3	3.2
N3-R	78.4	24.9	4.8

⁽¹⁾ Los valores reportados de L*, a* y b* corresponden a un promedio de diez mediciones, con desviaciones estándar máximas de 0.4, 1 y 6%, respectivamente.

Por otro lado, CPE3-R y B1-R tienen el color "rojo-púrpura" característico de la Rodamina 6G. Además, se puede apreciar que estos ejemplares presentan partículas aglomeradas de RA, lo que indica que el colorante no se dispersa bien cuando se adiciona como polvo al polímero fundido. Las imágenes de los NCs coloreados muestran, por su parte, que la presencia de arcilla adiciona una coloración ocre al color rojo-púrpura debido a la RA, y lo que es más importante, que ella ayuda a dispersar el colorante. De hecho, las pocas partículas de RA que se pueden ver a simple vista, parecen disminuir con el aumento de oMt, lo que estaría en relación con la disminución de la relación de concentraciones RA/oMt. La luminosidad, L*, tiene un valor relativamente grande (~84.5 en una escala de 0 a 100) en CPE-R, B1-R e incluso N1-R. Pero luego, a medida que aumenta la concentración de arcilla, este parámetro disminuye gradualmente de acuerdo con una menor luminosidad de los especímenes. Simultáneamente, tanto las coordenadas a* como b* aumentan a medida que lo hace la concentración de arcilla, señalando que el color se inclina hacia los componentes rojo y amarillo (percepción más anaranjada).

4.5.1 Degradación mediante radiación ultravioleta

Como se comentara en la [Sección 3.3.5](#), especímenes de los materiales se sometieron a envejecimiento acelerado con una radiación de 340 nm. Al menos dos ejemplares de cada material se retiraron después de 6, 12 y 24 horas (en cada lado) para su análisis. Como es sabido, la radiación UV induce la foto-oxidación en materiales poliméricos. En el caso de polímeros basados en

propileno, el proceso involucra un mecanismo de radicales libres que da lugar a radicales alcoxi y peroxi que a su vez generan diferentes especies de carbonilo en las macromoléculas y algo de escisión de cadenas (François-Heude *et al.*, 2015; Riechert *et al.*, 2023). La **Figura 4.13** presenta los espectros IR de las películas de CPE3-R y los NCs, antes (0 h) y luego de 24 h de tratamiento. Se incluye B1-R como ejemplo del comportamiento de las mezclas. Las regiones de los espectros mostradas son las mismas que en la Figura 4.1. Típicamente, la intensidad de las bandas asociadas a los grupos carbonilo (a $1720\text{--}1740\text{ cm}^{-1}$) aumenta con el tiempo de exposición después de un período que puede asociarse a la pérdida de actividad del estabilizador. En el caso de CPE3 procesado y estabilizado con un 0.01 %p/p de Irganox® 1010, este período es de alrededor de 60 horas (Riechert *et al.*, 2023). Por esta razón, el espectro de CPE3 después de 24 horas de irradiación es similar al de la muestra no irradiada. Por otro lado, los NCs también experimentan oxidación durante la radiación UV pero con un tiempo de inducción reducido. La presencia de oMt/compatibilizante acelera la foto-degradación de los polímeros (Mailhot *et al.*, 2003; Ben Hadj Salah *et al.*, 2016; Riechert *et al.*, 2023). Esto se puede apreciar en la Figura 4.13, donde las bandas superpuestas de carbonilo de los espectros de los NCs después de 24 horas son notablemente más grandes que en las muestras no irradiadas y aumentan con la concentración de arcilla.

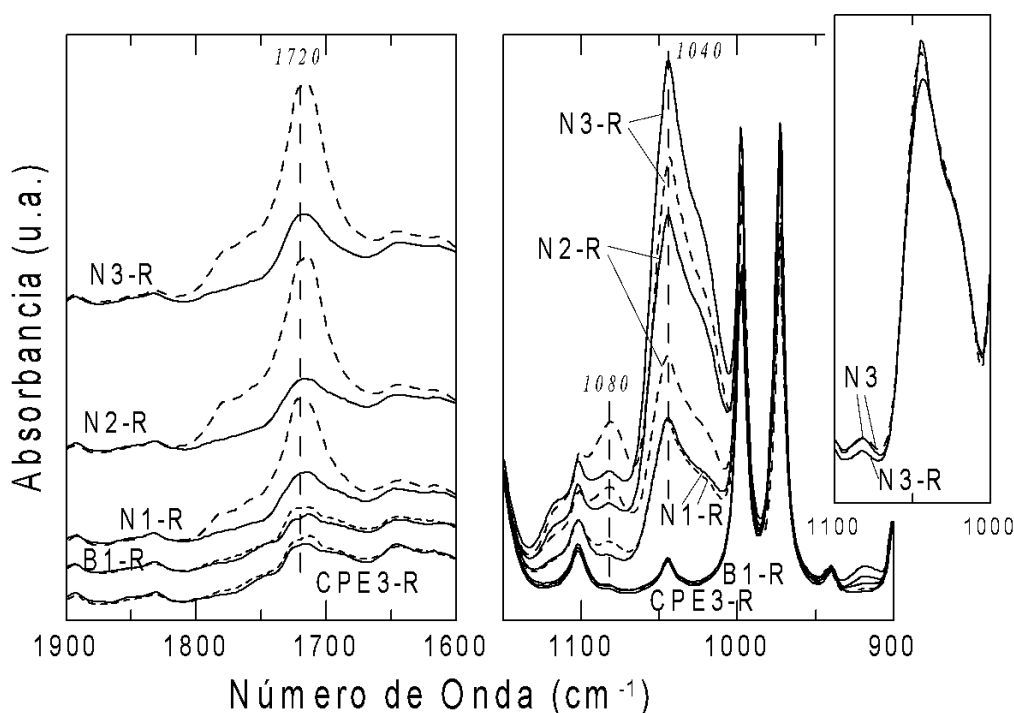


Figura 4.13. Espectros FT-IR de CPE3-R, B1-R y los NCs coloreados antes (líneas sólidas) y después de 24 horas (líneas discontinuas) de tratamiento UV. El recuadro contiene los datos de N3 antes y después del tratamiento y duplica el espectro inicial de N3-R como referencia. Todos los espectros han sido desplazados arbitrariamente a lo largo del eje-y.

Para cuantificar los resultados se puede definir el índice de carbonilo (IC) como:

$$IC = \frac{A_{1670-1800}^{24} - A_{1670-1800}^0}{A_{2720}} \quad (4.2)$$

donde $A_{1670-1800}^{24}$ y $A_{1670-1800}^0$ corresponden al área de las bandas de absorción superpuestas centradas en 1720 cm^{-1} a las 24 y 0 horas de tiempo de exposición, respectivamente. La [Figura 4.14](#) muestra los valores de IC correspondientes a los materiales en la Figura 4.13. De acuerdo a lo ya comentado, el CPE3-R tiene un IC muy pequeño (~ 0.02), similar al de B1-R. El ejemplar de CPE3 extraído con xileno (teóricamente sin antioxidante) presenta como es de esperar un mayor IC (este dato se extrajo de Riechert et al. (2023)). La adición de sólo un 1 %p/p de nanocarga produce un aumento notable del índice de carbonilo que, como es de esperar, aumenta con la concentración de arcilla (Ben Hadj Salah *et al.*, 2016). La Figura 4.14 también incluye el IC de un NC tratado con UV basado en el mismo CPE y 5 %p/p de oMt (N5) de Riechert et al. (2023). Los IC de los cuatro NCs muestran una clara tendencia correspondiente a un comportamiento exponencial,

$$IC = 0.30 e^{0.31c} \quad (4.3)$$

donde c es la concentración de arcilla en %p/p. En la citada publicación de Riechert y colaboradores se mostró que la arcilla promueve la foto-degradación de los polímeros principalmente al reducir el tiempo de inducción de oxidación debido a la pérdida de la acción protectora del estabilizador, sin afectar al mecanismo de degradación en sí mismo. Dado que la arcilla está inhibiendo la acción protectora del estabilizador, la extrapolación a una concentración nula de arcilla señala el nivel de oxidación esperado de la matriz polimérica después de 24 horas de exposición (con C_g también tendiendo a concentración 0). El valor relativamente alto obtenido ($IC = 0.3$) indica que la oxidación del polímero ya ha comenzado en el tiempo analizado. De hecho, el valor de IC del CPE3 sin estabilizador añadido muestra que el tiempo de inducción de este polímero es de menos de ~ 24 horas (Riechert *et al.*, 2023).

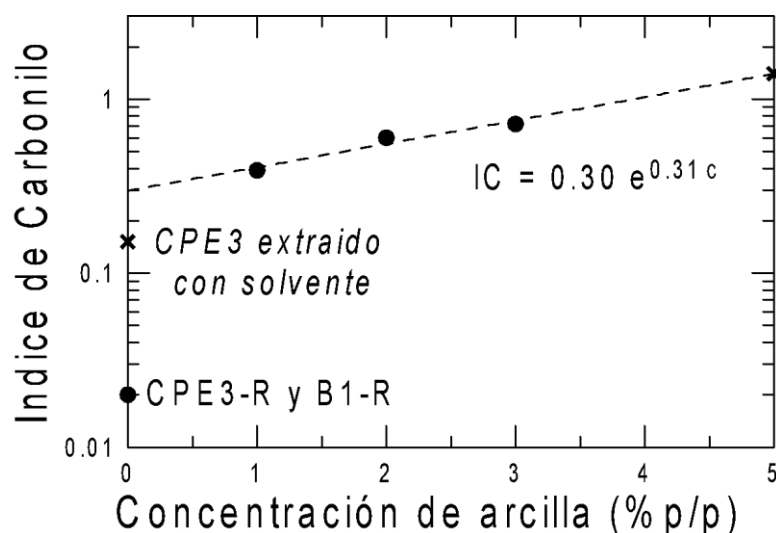


Figure 4.14. Índice de carbonilo de materiales en la Figura 4.13 en función de la concentración de arcilla. Se incluyen datos extraídos de Riechert et al. (2023) (x) y ajuste exponencial de IC de NCs (línea de rayas).

Otro resultado interesante del tratamiento UV de los NC coloreados se puede obtener al analizar la región de $900\text{--}1150\text{ cm}^{-1}$ de los espectros en la Figura 4.13. Como se puede observar, la banda de absorción centrada en 1040 cm^{-1} , asociada al estiramiento del grupo Si-O-Si en el plano, disminuye después del tratamiento UV, mientras que la banda en 1080 cm^{-1} , correspondiente al estiramiento fuera de plano, se vuelve más notable. Por otro lado, los espectros de N3 antes y después del tratamiento UV (mostrados en el recuadro anexo de la Figura 4.13) son prácticamente coincidentes, sin diferencias significativas en las absorbancias a 1040 y 1080 cm^{-1} . NC similares preparados sin RA analizados en un trabajo previo tampoco presentaron cambios notorios (Riechert et al., 2023). Al analizar la intercalación y exfoliación de la arcilla en NC de PP y PE utilizando espectroscopia IR, Cole (2008) comentó sobre la sensibilidad de la absorbancia a 1080 cm^{-1} en relación con el estado de intercalación/exfoliación de la Mt y con el agente compatibilizante. Este autor también relacionó el desplazamiento detectado y el crecimiento de esta banda de estiramiento con el observado en relación con el hinchamiento de Mt en agua (Yan et al., 1996; Cole, 2008). Los espectros presentados en la Figura 4.13 sugieren entonces que, cuando está presente la RA, el tratamiento UV estaría dando lugar a cambios en la intercalación/exfoliación de la oMt y/o en las interacciones químicas entre RA, Cg y arcilla, que a su vez contribuirían a cambios en la intercalación/exfoliación de la arcilla.

Por otro lado, los espectros de DRX de N1-R y N3-R después de 24 h de tratamiento UV (ver Figura 4.15) no muestran cambios significativos respecto de aquellos previos al tratamiento. Es decir que el valor de espaciado basal d_{001} y el tamaño mínimo de tactoide de los NCs tratados son prácticamente coincidentes con los que se listan en la Tabla 4.2 de los materiales antes del tratamiento UV. Este resultado refuerza la hipótesis de que los cambios observados en los espectros

IR se deben a interacciones entre RA, Cg y arcilla durante la irradiación, aunque no descartan la posibilidad de cambios en el estado de intercalación/exfoliación de los tactoides de arcilla ya que es muy difícil correlacionar los datos de DRX e IR.

De hecho, la prueba de la existencia de interacciones aparece en los espectros UV-VIS de la **Figura 4.16** correspondientes a CPE3-R, B1-R y N1-R (sistema con menor concentración de arcilla) antes y después de las 24 horas de irradiación UV. CPE3-R y B1-R muestran la banda principal típica de la RA ubicada en aproximadamente 530 nm (ver **Sección 3.3.7**) correspondiente a su absorción monomérica, con una segunda banda en longitudes de onda menores (en ~ 500 nm), que aparece casi como hombro de la primera, que está asociada a su dímero. N1-R, por su parte, presenta una banda en 470-490 nm además de aquella a 530 nm. Como se comentara en el **Capítulo III**, esta banda se puede asociar a agregados de RA adsorbidos en la arcilla, probablemente entre sus láminas, con ordenamiento de sus grupos cromóforos y/o transiciones electrónicas en la zona de este anillo (Grauer *et al.*, 1984; Sasai *et al.*, 2004; Kruglenko *et al.*, 2023).

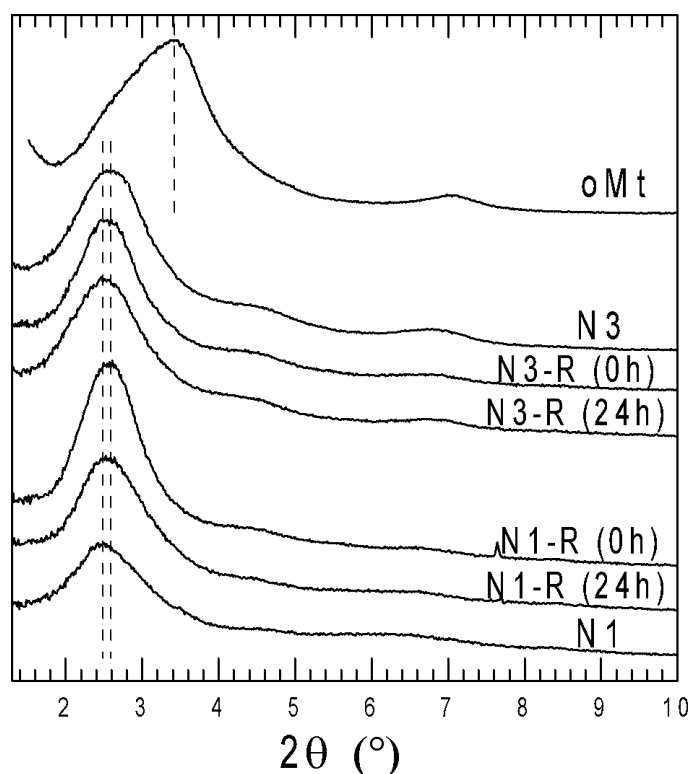


Figura 4.15. Difractogramas de rayos X de la Figura 4.7 a los que se han añadido aquellos de los NCs coloreados después de 24 horas de tratamiento UV.

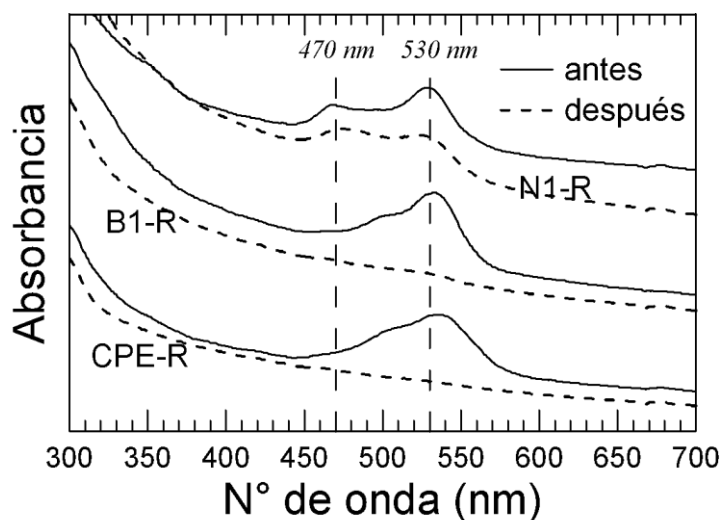


Figura 4.16. Espectros UV-visible de películas de 0.5 mm de espesor antes y después de 24 horas de irradiación UV.

La Figura 4.16 también incluye los espectros UV-VIS de los tres materiales luego de estar expuestos a 24 horas de irradiación UV. Como se puede observar, la banda a 530 nm ha prácticamente desaparecido en CPE3-R y B1-R debido a la foto-degradación de la RA. En el caso de N1-R, la intensidad de esta banda se reduce en aproximadamente 38% mientras que la de 470-490 nm sólo experimenta un 12% de reducción. Los resultados combinados de FT-IR y UV-VIS no sólo demuestran el papel protector de la arcilla en la degradación de la RA sino también que los cambios que sufre la RA durante 24 horas de irradiación UV afectan a la interacción oMt/polímero. Es más, los datos de IC de los NCs coloreados (Figure 4.14) sugieren que aun si RA interactúa con la oMt, no jugaría un papel especial en la foto-degradación del polímero.

El análisis colorimétrico de las muestras tratadas resulta muy importante. La [Figura 4.17](#) muestra fotografías de piezas de CPE3-R, B1-R y los NCs coloreados antes del tratamiento (indicados como "originales" y ya presentadas en la Figura 4.12) y luego de 24 horas de tratamiento. Las fotografías de los materiales tratados se obtuvieron bajo las mismas condiciones que las de los materiales no irradiados. Como se puede observar, CPE3-R y B1-R pierden la mayor parte de su coloración mientras que los NCs presentan buena solidez del color presentando un fuerte tono rojo-anaranjado. La RA experimenta un proceso de "foto-blanqueo" (foto-bleaching) durante la exposición a los rayos UV relacionado con cambios en los enlaces conjugados insaturados cromóforos de su estructura molecular (Slanina y Oberschmidt, 2018; Silva *et al.*, 2018). Sin embargo, este cambio está siendo afectado por la presencia de la oMt.

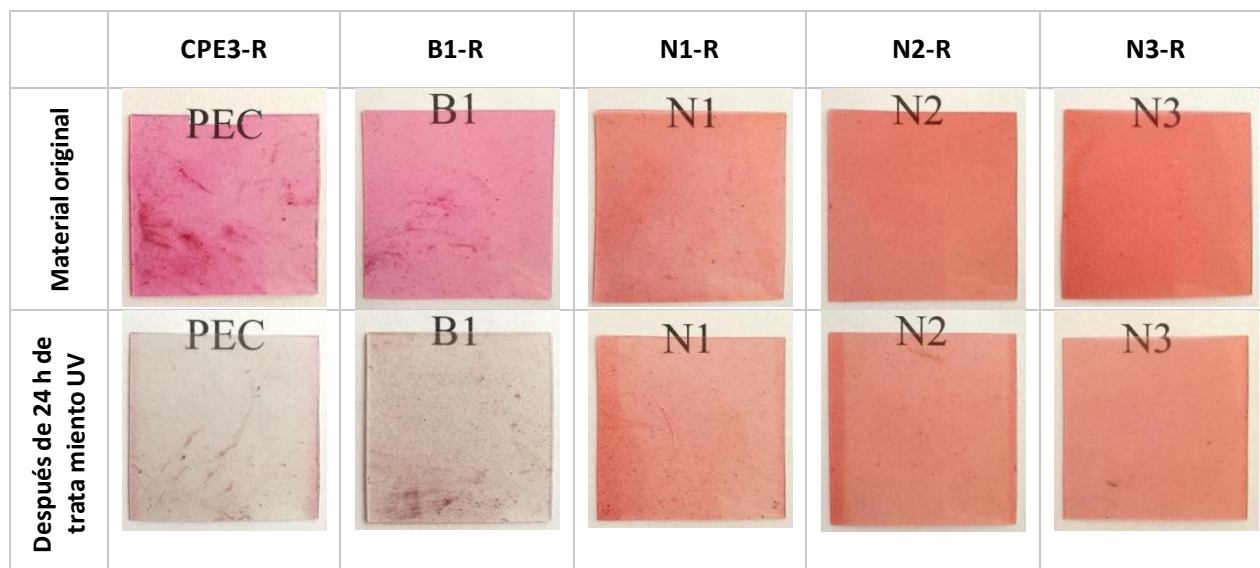


Figura 4.17. Fotografías de especímenes de 0.5 mm de espesor de materiales antes y después de 24 h de exposición a radiación UV. Los ejemplares se colocaron sobre textos en Times New Roman 40 y hoja blanca.

Para ayudar en el análisis se usó colorimetría y se midieron los cambios de los parámetros de color de los materiales con RA en función del tiempo de exposición a la radiación UV. El cambio gradual de las tres coordenadas de color, L^* , a^* y b^* , se muestra mediante gráficos de barras en la **Figura 4.18**. Las barras representan los valores de los parámetros medidos a las 6, 12 y 24 h de exposición respecto del valor de la muestra antes del tratamiento (0 h). Globalmente, todas las muestras experimentan un aumento de luminosidad ($\otimes L^* > 0$ y creciente), disminución del tono rojo ($\otimes a^* < 0$ y creciente) y aumento del tono amarillo ($\otimes b^* > 0$ y mayormente creciente). CPE3-R y B1-R muestran los mayores cambios, sobre todo en la coordenada rojo-verde (con reducción de a^*), con el tiempo de exposición. En particular, CPE3-R experimenta el mayor cambio de color durante las primeras 6 horas de tratamiento. Los valores de los tres parámetros de CPE3-R en el tiempo sugieren un cambio de tipo logarítmico, en concordancia con los resultados de Raha y colaboradores (2009) para PP con 0.3 %p/p de Rodamina B. Utilizando una lámpara de arco de xenón (765 W/m^2) y muestras de 2 mm de grosor, estos autores observan un comportamiento prácticamente lineal durante los primeros 30 minutos seguido de una disminución gradual en la velocidad de degradación. En el caso de la mezcla coloreada 97:3 de CPE3/Cg (B1-R), el cambio se da principalmente en el brillo y en la coordenada azul-amarillo, pero parece ocurrir a una velocidad más baja que en CPE3-R. Los NCs experimentan cambios más pequeños en el color que los polímeros aumentando gradualmente la tonalidad verde y amarillo durante el tratamiento.

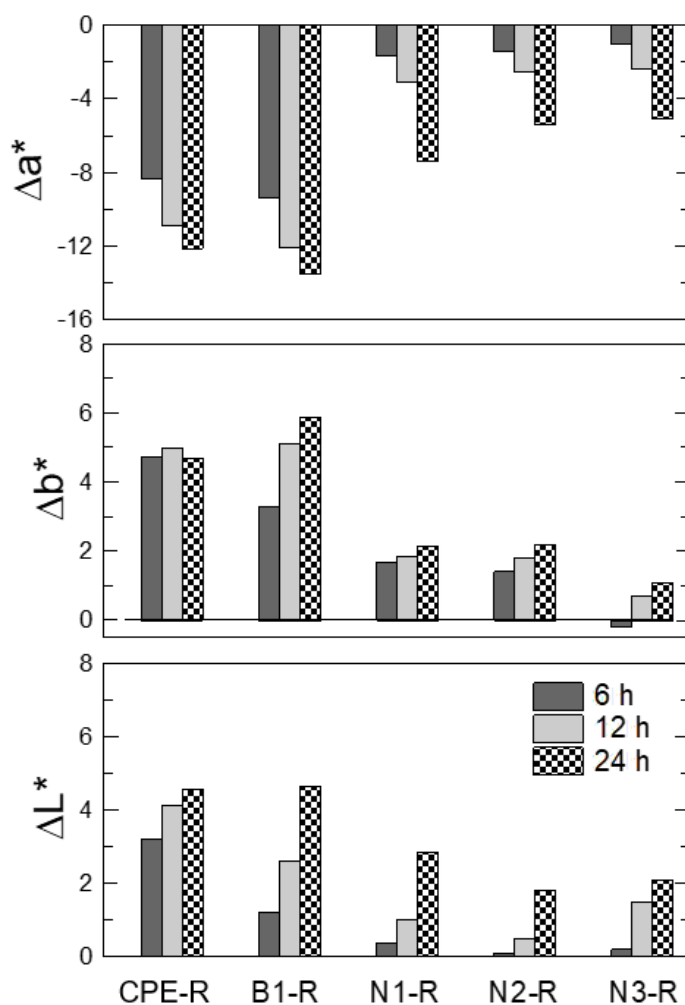


Figura 4.18. Variación en los parámetros de color de los materiales de la Figura 4.17 con el tiempo de exposición (cada valor se refiere al del parámetro en el tiempo correspondiente de exposición relativo al del material original).

La [Figura 4.19](#) presenta el cambio global en el color de las muestras, medido a través del parámetro ΔE^* en función del tiempo de exposición. CPE-R y B1-R presentan un cambio muy similar y significativo en el parámetro ΔE^* con el tiempo debido a la contribución dominante de Δa^* . De hecho, los resultados de CPE-R y B1-R pueden ajustarse con la ecuación logarítmica que se muestra en la figura. De acuerdo con este modelo, ambos materiales alcanzan aproximadamente el 50% del valor final de ΔE^* dentro de las primeras tres horas (un octavo del tiempo de exposición). Como ya se ha comentado, Raha y colaboradores (2009) observaron un comportamiento similar al analizar la foto-degradación del PP teñido con Rodamina B. Ellos determinaron un valor máximo de $\Delta E^* = 44$ después de 16 horas de exposición.

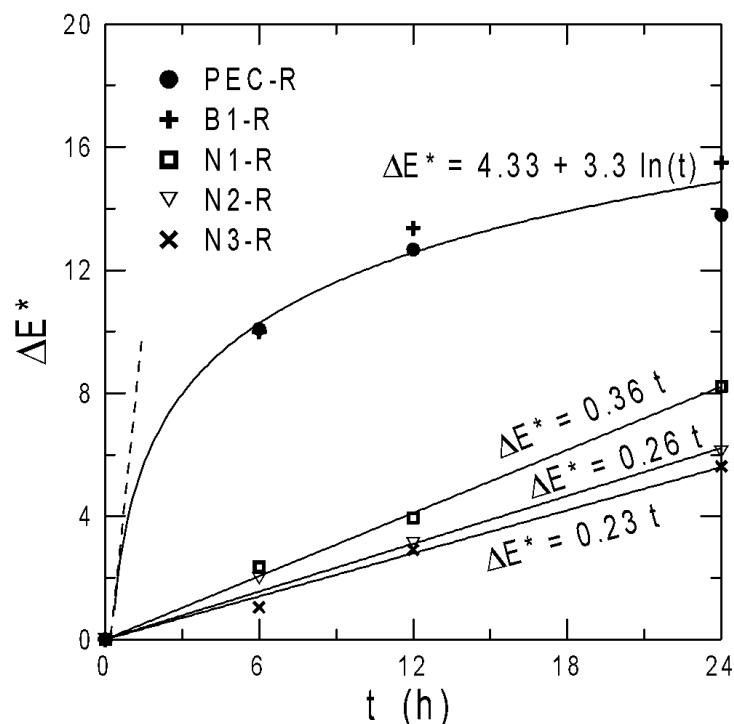


Figura 4.19. Diferencia global de color $\Delta E^* = (\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})^{1/2}$ respecto de la condición inicial de cada material de la Figura 4.17 en función del tiempo de exposición a radiación UV.

Los resultados en la Figura 4.19 muestran claramente que la pérdida global de color por exposición a radiación UV se reduce notablemente por la presencia de arcilla. De hecho, la adición de solo un 1 %p/p de oMt reduce tanto el cambio de color que 24 horas de exposición a la radiación UV producen un ΔE^* similar al logrado en CPE3 después de 3 horas de exposición. Además, como se puede ver en la [Figura 4.19](#), la velocidad de foto-bleaching de los NCs sigue un comportamiento lineal con una pendiente que disminuye con la concentración de arcilla. De hecho, el comportamiento inicial (al inicio de la exposición) de CPE3-R y B1-R podría también muy bien seguir un comportamiento lineal (como sugirieron Raha et al. (2009)). En este caso, la pendiente inicial del ajuste logarítmico mostrado en la Figura 4.19 (indicada con una línea punteada) es aproximadamente 20 veces mayor que la de N1-R.

4.5.2 Migración de colorante

Como se describió en la [Sección 3.3.6](#), la resistencia a la decoloración de sistemas coloreados también se realizó sometiendo películas de materiales seleccionados (CPE3-R, B1-R y N1-R) a extracción durante 24 horas con tres solventes: agua destilada (AD), etanol (Et) y metiletilcetona (MEK). Los solventes fueron caracterizados mediante espectroscopia UV de manera de estimar la concentración de RA remanente en ellos por comparación con las curvas de calibrado de la [Figura 3.20](#). La [Tabla 4.4](#) lista las concentraciones obtenidas. Como se puede observar, todos los valores

son relativamente pequeños. De hecho, si se considera que se muestras de 10×40×0.15 mm se sumergen en 10 ml de solvente, se puede estimar la concentración máxima extraíble de RA es de 55×10^{-4} mg/ml. Es decir que las cantidades extraídas son del orden o menores al 1% de la RA disponible en la muestras. Comparando los solventes, se ve que AD extrae la menor cantidad de colorante en todos los materiales mientras que MEK extrae la mayor. Pero, lo que es más importante, el CPE3 es el material con la peor resistencia a la decoloración. La mezcla 96:3 CPE3/Cg tiene mejor solidez del color que CPE3, observándose la presencia de prácticamente la mitad de la concentración de RA en todos los solventes. La presencia de Cg introduce aproximadamente 0.02 %p/p de GA en esta mezcla, lo que corresponde a una relación molar de aproximadamente 1:1 entre GA y R. La interacción entre estos grupos seguramente es la causa del aumento en la resistencia a la decoloración del polímero. La incorporación de arcilla mejora aún más la preservación del color. De hecho, la concentración de RA todos los disolventes disminuye aproximadamente 10 veces al agregar tan sólo un 1 %p/p de arcilla al polímero. Esto seguramente se debe a que parte del RA puede estar adsorbido en la oMt y a que la difusión del colorante se torna más difícil al tener que hacerse a través de caminos tortuosos determinados por la arcilla altamente desagregada.

Tabla 4.4. Concentración de colorante en los solventes de extracción: agua destilada (AD), etanol (Et) y metiletilcetona (MEK), determinada mediante espectroscopia UV y las curvas de calibración en la Figura 3.20.

	concentración RA ⁽¹⁾ (10 ⁻⁴ mg/ml)		
	AD	Et	MEK
CPE3-R	0.36	0.44	0.46
B1-R	0.19	0.20	0.22
N1-R	0.003	0.026	0.067

⁽¹⁾ Las concentraciones reportadas corresponden a un promedio de tres mediciones, y presentan una desviación máxima del 10%.

Además de los solventes de extracción, también se analizaron las películas extraídas usando espectroscopia UV-visible. Los espectros obtenidos son equivalentes a aquellos presentados en la Figura 4.16 correspondientes a los materiales originales, con mínimas diferencias de intensidad. La **Tabla 4.5** lista los valores de las absorbancias a 530 nm correspondientes a los espectros de CPE3-R, B1-R y N1-R antes y después de la extracción. En todos los casos se aprecia una disminución de las intensidades en las muestras extraídas. Como ocurriera con los resultados correspondientes a los solventes (Tabla 4.4), globalmente AD da lugar a las reducciones más pequeñas y MEK a las más

grandes. Una vez más, B1-R muestra reducciones de absorbancia más pequeñas que CPE3-R. La presencia de sólo un 1 %p/p de arcilla restringe la migración de RA fuera de las películas, siendo el agua el disolvente más pobre. Es interesante observar que la intensidad de la banda de 470 nm prácticamente no cambia durante 24 horas de extracción con solvente, lo que indicaría que el colorante adsorbido en la arcilla es mayoritariamente retenido durante este tratamiento. Por otro lado, la intensidad de la banda de 530 nm en N1-R experimenta cambios similares a los sistemas poliméricos.

Tabla 4.5. Absorbancia en espectros UV-VIS determinada en películas antes y después de la extracción con solventes en longitud de onda características.

	antes de extracción	AD	Et	MEK
	Absorbancia a 530 nm ⁽¹⁾			
CPE3-R	0.068	0.052	0.030	0.035
B1-R	0.078	0.064	0.047	0.037
N1-R	0.066	0.060	0.055	0.031
	Absorbancia a 470 nm ⁽¹⁾			
N1-R	0.030	0.026	0.025	0.025

⁽¹⁾ Las concentraciones reportadas corresponden a un promedio de tres mediciones, y presentan una desviación máxima del 10%.

REFERENCIAS

- Ben Hadj Salah, H., Ben Daly, H., Denault, J., & Perrin, F. (2016). UV degradation of clay-reinforced polypropylene nanocomposites. *Polymer Engineering & Science*, 56(4), 469-478.
- Bokobza, L. (2017). Spectroscopic techniques for the characterization of polymer nanocomposites: A review. *Polymers*, 10(1), 7.
- Coiai, S., Prevosto, D., Bertoldo, M., Conzatti, L., Causin, V., Pinzino, C., & Passaglia, E. (2013). Chemistry of interfacial interactions in a LDPE-based nanocomposite and their effect on the nanoscale hybrid assembling. *Macromolecules*, 46(4), 1563-1572.
- Cole, K.C. (2008). Use of infrared spectroscopy to characterize clay intercalation and exfoliation in polymer nanocomposites. *Macromolecules* 41, 834-843.
- Correa, C.A., Razzino, C. A., & Hage Jr, E. (2007). Role of maleated coupling agents on the interface adhesion of polypropylene—wood composites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 20(3), 323-339.
- De La Torre, V., Fris, J. A. R., Failla, M. D., & Quinzani, L. M. (2007). Effect of melt annealing on the phase structure and rheological behavior of propylene—ethylene copolymers. *Polymer Engineering & Science*, 47(6), 912-921.
- 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(5), 829-842.
- François-Heude, A., Richaud, E., Desnoux, E., & Colin, X. (2015). A general kinetic model for the photothermal

- oxidation of polypropylene. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 296, 48-65.
- Grauer, Z., Avnir, D., & Yariv, S. (1984). Adsorption characteristics of rhodamine 6G on montmorillonite and laponite, elucidated from electronic absorption and emission spectra. *Canadian journal of chemistry*, 62(10), 1889-1894.
- Jahani, Y., Farahani, M., Arabi, H., & Ahmadjo, S. (2015). The Influence of Copolymerization Condition on Rheology, Morphology and Thermal Behavior of Polypropylene Heterophasic Copolymers. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 52(7), 532-539.
- Kruglenko, I., Burlachenko, J., & Snopok, B. (2023). Interaction of the Fluorescent Cell-Labeling Dye Rhodamine 6G with Low-Molecular-Weight Compounds: A Comparative QCM Study of Adsorption Capacity of Rh6G for Gaseous Analytes. *Engineering Proceedings*, 58(1), 115.
- Mailhot, B., Morlat, S., Gardette, J. L., Boucard, S., Duchet, J., & Gérard, J. F. (2003). Photodegradation of polypropylene nanocomposites. *Polymer Degradation and stability*, 82(2), 163-167.
- Norma ASTM D3900-17 (2017). Standard test methods for rubber-determination of ethylene units in ethylene-propylene copolymers (EPM) and in ethylene-propylene-diene terpolymers (EPDM) by infrared spectrometry.
- Raha, S., Ivanov, I., Quazi, N.H., & Bhattacharya, S.N. (2009). Photo-stability of rhodamine-B/montmorillonite nanopigments in polypropylene matrix. *Applied Clay Science*, 42(3-4), 661-666.
- Riechert, V., Failla, M. ., & Quinzani, L.M. (2017). Effect of montmorillonite on the crystallization and thermal degradation of poly (propylene-co-ethylene-co-1-butene) nanocomposites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 30(6), 741-761.
- Riechert, V., Quinzani, L.M., & Failla, M.D. (2018). Linear viscoelasticity, extensional viscosity, and oxygen permeability of nanocomposites based on propylene copolymer and organoclay. *Journal of Applied Polymer Science*, 135(6), 45840.
- Riechert, V.M., Ferrofino, A.G., Ressia, J.A., Failla, M.D., & Quinzani, L.M. (2019). Modification of propylene- α -olefin copolymers by maleic anhydride grafting and blending. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 24(4), 355-373.
- Riechert, V., Ferrofino, A., Quinzani, L.M., & Failla, M.D. (2023). Rheological properties and UV photo-oxidation of montmorillonite-filled random propylene-ethylene copolymers. *Polymer Bulletin*, 80(4), 3981-4004.
- 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.
- Sasai, R., Iyi, N., Fujita, T., Arbeloa, F.L., Martínez, Takagi, K., & Itoh, H. (2004). Luminescence properties of rhodamine 6G intercalated in surfactant/clay hybrid thin solid films. *Langmuir*, 20(11), 4715-4719.
- Sclavons, M., Franquinet, P., Carlier, V., Verfaillie, G., Fallais, I., Legras, R., Laurent, M., & Thyron, F.C. (2000). Quantification of the maleic anhydride grafted onto polypropylene by chemical and viscosimetric titrations, and FTIR spectroscopy. *Polymer*, 41(6), 1989-1999.
- Silva, L.C., Barrocas, B., Jorge, M.M., & Sério, S. (2018, January). Photocatalytic degradation of Rhodamine 6G using TiO₂/WO₃ bilayered films produced by reactive sputtering. In *Photooptics*, 334-340.
- Skaare, L.E., Klaeboe, P., Nielsen, C.J., & Gundersen, G. (1992). Spectroscopic studies of ethylene-propylene copolymers in the near-and mid-infrared regions. *Vibrational spectroscopy*, 3(1), 23-33.
- Slanina, T., & Oberschmid, T. (2018). Rhodamine 6g radical: A spectro (fluoro) electrochemical and transient spectroscopic study. *ChemCatChem*, 10(18), 4182-4190.
- Smitha, V.S., Manjumol, K.A., Ghosh, S., Brahmakumar, M., Pavithran, C., Perumal, P., & Warriar, K.G. (2011). Rhodamine 6g intercalated montmorillonite nanopigments-polyethylene composites: Facile synthesis and ultravioletstability study. *Journal of the American Ceramic Society*, 94(6), 1731-1736.
- Yan, L., Roth, C.B., & Low, P.F. (1996). Changes in the Si- O vibrations of smectite layers accompanying the sorption of interlayer water. *Langmuir*, 12(18), 4421-4429.

CAPÍTULO 5

**NANOCOMPUESTOS COLOREADOS
BASADOS EN CPE RAMIFICADO**

5.1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se exponen los resultados asociados al sistema de materiales basados en el copolímero CPE SP311 (que se identifica como CPE4), polímero que se modifica incorporándole ramas largas (Cr). La ramificación se realiza por procesamiento reactivo en dos pasos: funcionalización con AM por extrusión reactiva (C4g) en una primera etapa usando 0.0048 %p/p de DBPH y 1 p/p% de AM, y posterior ramificación con 1.4 %p/p de m-xililendiamina (XDA) por mezclado reactivo batch para obtener Cr. Este proceso, que se detalla en la [Sección 3.2.2](#). Se prepararon compuestos coloreados siguiendo dos protocolos: En uno se procedió al mezclado directo de Cr con 1 y 3 %p/p de arcilla coloreada con Rodamina 6G (oMt-R), y en el otro se sintetizó en primera instancia un masterbatch (MB) de Cr y 20 %p/p de oMt-R. Todos los materiales sintetizados y analizados se listan en la [Tabla 5.1](#), ya presentada en el [Capítulo 3](#). Como se lista en la Tabla, también se prepararon mezclas CPE4/Cr con proporciones equivalentes a las de los polímeros en los NCs basados en MB. Los procesos y condiciones de procesamiento utilizados para la preparación de todos estos materiales están descritas en el [Capítulo 3](#). Al igual que en el sistema basado en CPE3, el uso de “-R” en el código de identificación de un material hace referencia a que éste incluye Rodamina 6G (RA).

Tabla 5.1. Composición de los sistemas poliméricos estudiados basados en CPE4.

	CPE4 (%p/p)	Cr (%p/p)	oMt (%p/p)	RA (%p/p)	MB (%p/p)
CPE4	100	---	---	---	---
CPE4-R	99.9	---	---	0.1	---
Cr	---	100	---	---	---
Nr1-R	---	98.9	1	0.1	---
Nr3-R	---	96.9	3	0.3	---
MB	---	78	20	2	---
NM1-R	95	(3.9)	(1)	(0.1)	5
NM3-R	85	(11.7)	(3)	(0.3)	15
Br1	96	4	---	---	---
Br1-R	95.9	4	---	0.1	---
Br3	87.9	12.1	---	---	---

El objetivo principal del estudio que se presenta en el este Capítulo es analizar el uso de un polímero ramificado en la preparación del NC. De esta manera, el material contaría con mejores propiedades extensionales en comparación con el uso de un polímero similar lineal, y evitaría el uso de compatibilizante al contar el polímero con grupos químicos que mejorarían la interacción con la arcilla. El motivo del uso de CPE4, en lugar de CPE3, para realizar este análisis es que CPE4 posee mayor peso molecular (prácticamente el doble que el CPE3), por lo que es más apropiado

para ser funcionalizado (etapa que le disminuye el peso molecular) y luego entrecruzado, y contar con materiales con propiedades adecuadas para analizar la resistencia en fundido (Dashti y Ahmadi, 2024). A la vez, en este Capítulo se analiza la dilución del grado de ramificación de la matriz polimérica preparando un MB de polímero/arcilla que luego se diluye con polímero lineal. Por otro lado, habiendo concluido a partir de los resultados del [Capítulo 4](#) que la presencia de RA no afecta la morfología ni las propiedades de los NCs, aquí se contemplan directamente materiales coloreados y sólo en pocos casos se comparan las propiedades de sistemas sin y con RA.

5.2. CARACTERIZACIÓN DE ESTRUCTURA QUÍMICA

Los materiales se caracterizaron mediante espectroscopia infrarroja (FT-IR) de acuerdo a las condiciones detalladas en la [Sección 3.3.1](#). La [Figura 5.1](#) muestra los espectros de infrarrojo de los NCs basados en Cr junto a los de CPE4, C4g y Cr. Todos los espectros han sido normalizados con la intensidad de la banda de absorción ubicada a 2720 cm^{-1} característica de los grupos metilo ($-\text{CH}_3$), y desplazados verticalmente en forma arbitraria para facilitar la comparación. Como se hiciera en el Capítulo anterior, la Figura presenta sólo las regiones de interés de los espectros, esto es, el rango de $1900\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ que corresponde a la región donde absorben los carbonilos de grupos anhídrido (GA), y el rango de $1200\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ donde aparecen las bandas de absorción características del grupo Si-O-Si de la arcilla.

En la región de $1900\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$, el espectro de CPE4, que como el de CPE3 corresponde a una muestra que ha sido procesada bajo las mismas condiciones que las mezclas y compuestos, muestra sólo una pequeña banda de absorción en $\sim 1745\text{ cm}^{-1}$, que puede asociarse a grupos carbonilo del antioxidante. En el caso del material funcionalizado por extrusión reactiva, C4g, para verificar el injerto de GA, se purificó una fracción del mismo mediante disolución en xileno caliente, precipitación con MEK y posterior evaporación en vacío. Esto se hizo para eliminar posible AM restante y productos secundarios de reacción. Como era de esperar, el espectro de este material presenta la típica banda de absorción en 1790 cm^{-1} que indica la presencia de GAs. Además, aparece una banda centrada en 1715 cm^{-1} que se puede asociar a carbonilos de grupos carboxílicos resultantes de la hidrólisis parcial de GAs. La presencia de estas bandas demuestran que el injerto de AM en CPE4 por extrusión reactiva ha sido exitoso. Como ya se viera en el [Capítulo 4](#), el espectro de IR permite estimar la concentración de GA injertados a través de la Ec. (4.1). De esta manera se determinó una concentración de GA en C4g de 0.26 %p/p (que aproximadamente se duplica si se asume que toda la banda de 1715 cm^{-1} resulta de GAs hidrolizados). A partir de este cálculo se puede estimar la incorporación de ~ 3 GA por molécula promedio de CPE4 original (siendo $M_n = 127\text{ kg/mol}$). Sin embargo, el proceso de funcionalización reduce el peso molecular del polímero, por lo que la concentración de GAs por molécula promedio de C4g es menor.

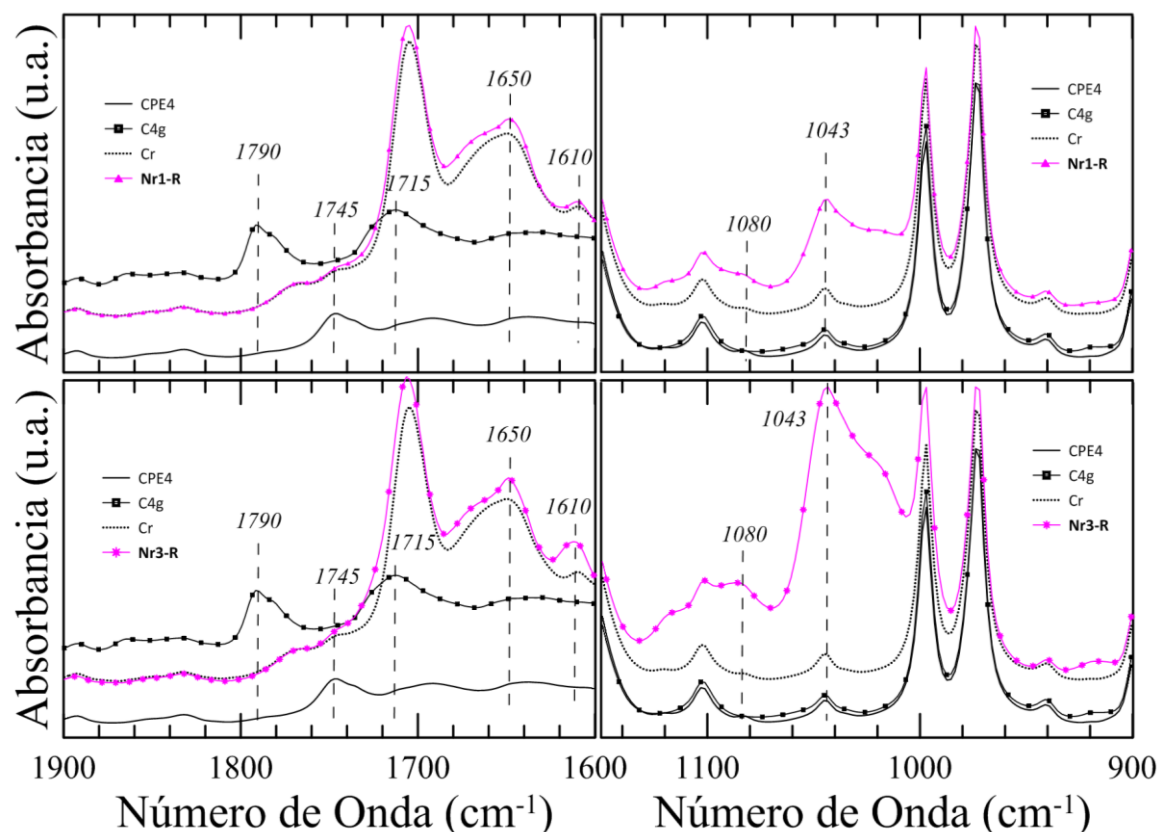


Figura 5.1. Espectros de infrarrojo de los NCs basados en Cr y de los polímeros CPE4, C4g y Cr.

Las bandas mencionadas típicas de los GA en C4g ya no se aprecian en Cr. Esto verifica la reacción de C4g con el agente entrecruzante XDA. De hecho, las bandas de absorción centradas en 1705 y 1650 cm^{-1} que presenta Cr corresponden a grupos imida que se forman en la reacción de anhídridos con aminas (Guapacha *et al.*, 2020). Cabe mencionar que la reacción comentada puede involucrar no sólo los GAs injertados en CPE4 sino también AM no reaccionado presente en C4g dado que el entrecruzamiento se realiza usando el polímero funcionalizado como sale del extrusor. Globalmente, los resultados sugieren que se ha generado entrecruzamiento y que se habría obtenido un polímeros con ramas largas.

Los NCs coloreados basados en Cr son dos, Nr1-R y Nr3-R. Cr constituye la matriz polimérica de ambos NCs, que contienen 1 y 3 %p/p de oMt, respectivamente. Como en este sistema polimérico se usa arcilla previamente coloreada, la cantidad de RA en los NCs también varía, siendo de 0.1 y 0.3 %p/p en Nr1-R y Nr3-R, respectivamente. Como es de esperar, los NCs presentan espectros que en la región de 1900-1600 cm^{-1} , resultan prácticamente idénticos al de Cr. Una pequeña diferencia aparece en $\sim 1610 \text{ cm}^{-1}$ y otra aún más pequeña en 1648 cm^{-1} , que son más notables en Nr3-R. Ellas se deberían a la presencia de RA (Salleres *et al.*, 2009; Smitha *et al.*, 2011), como se volverá a mencionar más adelante en esta Sección. Donde se hace notable la presencia de

la arcilla es en la región de 1200 a 900 cm^{-1} . Los NCs presentan en esta zona una notoria banda centrada en $\sim 1040 \text{ cm}^{-1}$ debida a los grupos Si-O-Si, cuya intensidad aumenta con la concentración de arcilla. La banda más pequeña a $\sim 1080 \text{ cm}^{-1}$ también se halla presente en Nr1-R y Nr3-R, con intensidades similares a N1 y N3, respectivamente, aunque levemente desplazada hacia mayores números de onda, como ocurre con la de 1040 cm^{-1} . Como ya se ha comentado en el [Capítulo 4](#), esta banda aparece cuando se logra un buen grado de desagregación/exfoliación de la arcilla.

Los espectros de infrarrojo de los NCs basados en el MB se presentan en la [Figura 5.2](#) junto con los de CPE4, Cr, las mezclas Br1 y Br3, y el propio MB. Las mezclas de Cr y CPE4 presentan espectros acordes a sus componentes. El espectro del MB, que se presenta sólo en la zona de 1900-1600 cm^{-1} ya que las bandas de Si-O-Si quedan fuera de escala, se presenta en una escala que ha sido multiplicada por 1/2 (es decir, las intensidades son el doble de las que se leen en la Figura). Este espectro presente tres bandas más notorias centradas en aproximadamente 1705, 1650 y 1610 cm^{-1} . La primera de ellas coincide con la banda de grupos imida que presenta el polímero base, C4. Sin embargo su intensidad es $\sim 60\%$ mayor, lo que sugiere que el mezclado de C4, tal como sale de la mezcladora, con 20 %p/p de oMt coloreada da lugar a nuevos grupos por interacción entre aquellos de la arcilla (como oxidrilos) y/o la Rodamina con los que se encuentran en el polímero (como aminas y carbonilos). Respecto de las bandas de absorción en ~ 1650 y $\sim 1610 \text{ cm}^{-1}$, su intensidad está en relación con la concentración de RA en el MB, que es 20 y ~ 7 veces más grande que en Nr1-R y Nr3-R, respectivamente.

La Figura 5.2 también presenta los espectros de NM1-R y NM3-R, materiales que resultan de mezclar MB con el polímero lineal, CPE4. En la región 1900-1600 cm^{-1} , los espectros de estos compuestos resultan proporcionales a los de los materiales mezclados. En cuanto a la zona donde se ubican las bandas de absorción de la arcilla, y si se analiza sobre todo los compuestos con 3 %p/p de arcilla, se observa que la banda a $\sim 1080 \text{ cm}^{-1}$ es de menor intensidad que en Nr3-R y N3-R mientras que la de 1040 cm^{-1} es algo mayor. Esto sugiere una organización de tactoides y/o desagregación/exfoliación de la arcilla algo distinta (Merchán Sandoval *et al.*, 2024) respecto de aquellos basados por mezclado directo con el polímero, sea lineal o ramificado.

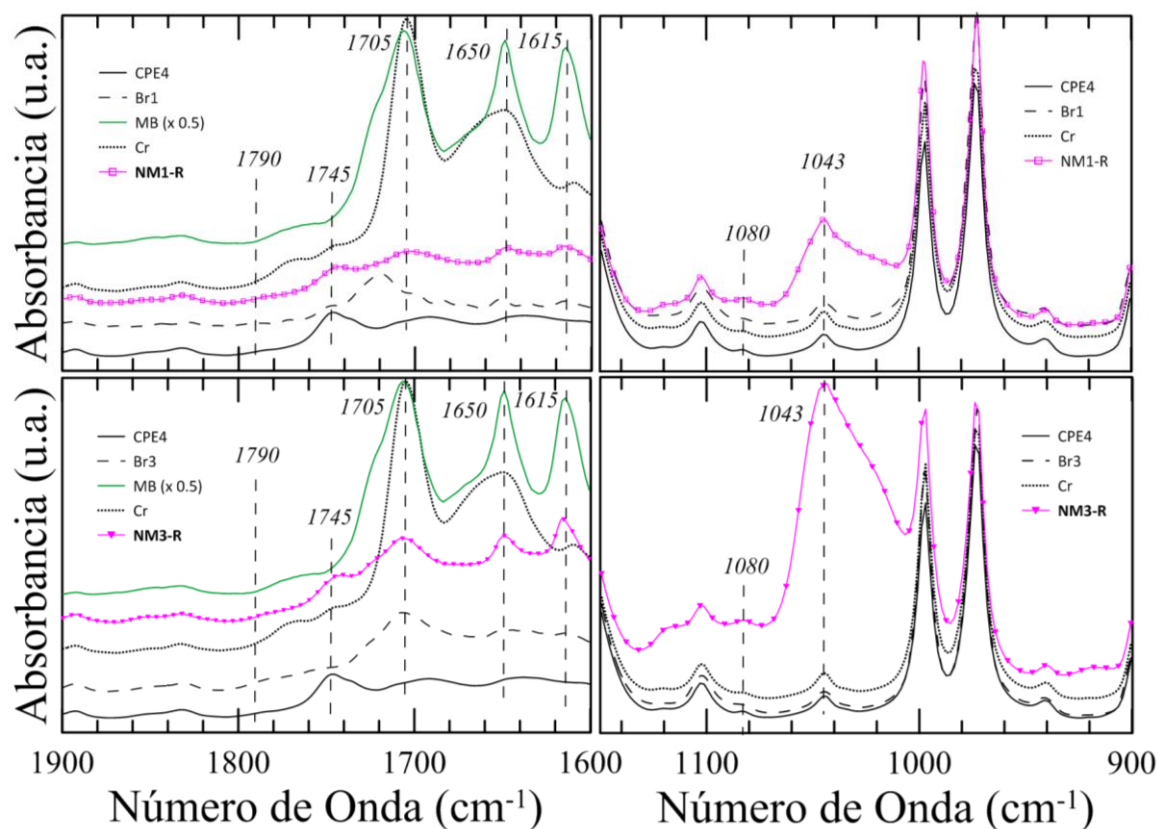


Figura 5.2. Espectros de infrarrojo de los NCs basados en masterbatch y de MB y las mezclas Br1 y Br3. Se incluyen los espectros de CPE4 y Cr como referencia.

5.3. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

5.3.1. Microscopía Electrónica de Barrido

La **Figura 5.3** muestra micrografías de SEM de todos los NCs coloreados usando una amplificación de 1000x. Ellas corresponden a especímenes preparados siguiendo los lineamientos descritos en la **Sección 3.3.2**. Las imágenes seleccionadas son representativas de la estructura de cada uno de los materiales. Ambos tipos de NCs presentan distribución homogénea de partículas en las matrices poliméricas con relativamente pocas partículas de tamaño original. Sin embargo, los NCs basados en Cr muestran mayor número de partículas de mayor tamaño que en los basados en MB. En este último caso, los tactoides parecen ser más pequeños que en aquellos basados en Cr. De hecho, la magnificación de 10,000x refuerza esta observación como se puede observar en las micrografías de la **Figura 5.4**. Las imágenes de NM1-R y NM3-R muestran tactoides algo más pequeños y/o delgados que las de Nr1-R y Nr3-R, aunque a esta escala las diferencias no son significativas.

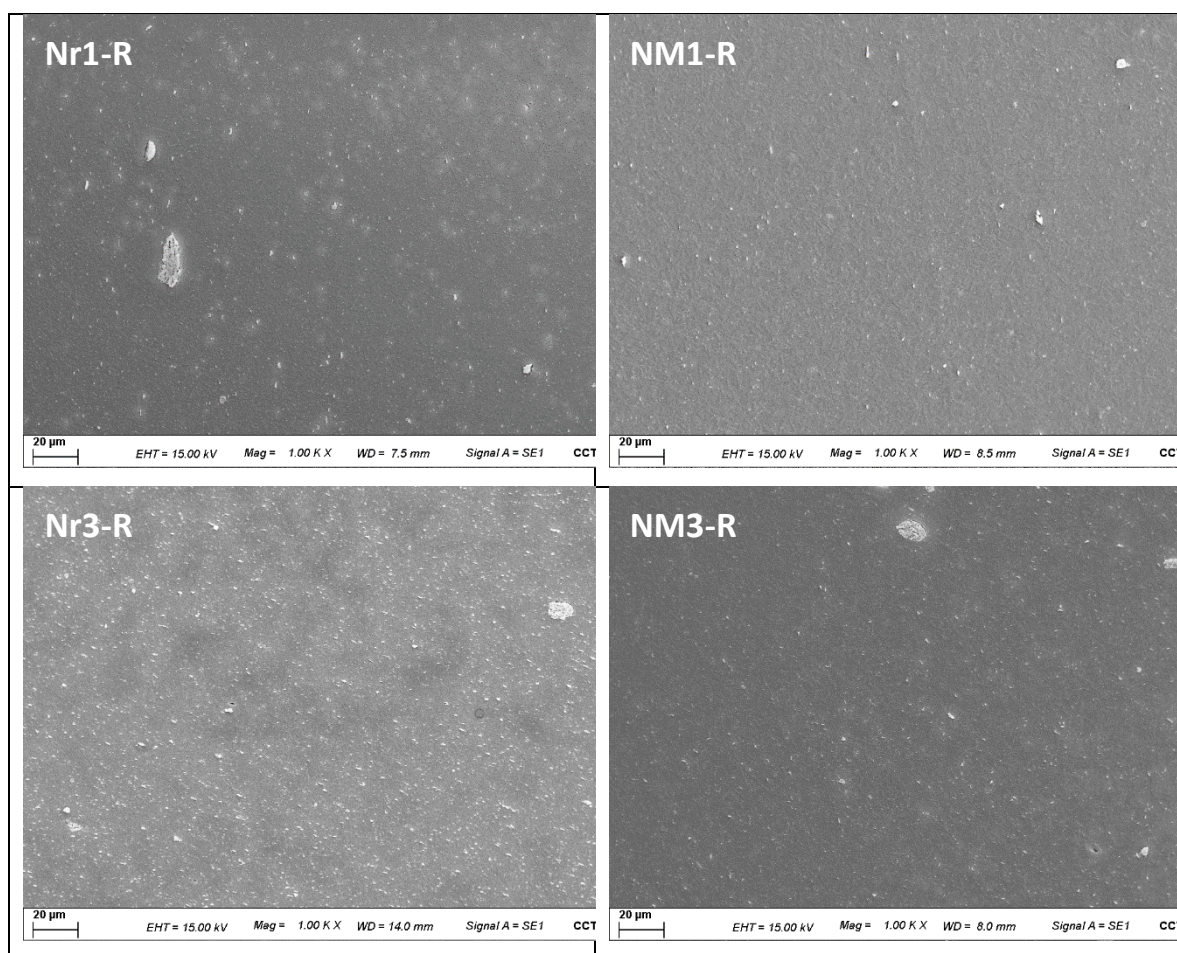


Figura 5.3. Micrografías SEM de los cuatro NCs obtenidas a 1000x.

Adicionalmente, muestras de los dos NCs coloreados basados en 1 %p/p de oMt se observaron en el microscopio de barrido láser confocal Zeiss modelo *LSM 900* usando un láser de estado sólido de 561 nm y un objetivo 20x/0.50. Esta técnica permite analizar regiones de aproximadamente 0.5x0.5 mm de una muestra, con una profundidad de $\sim 30 \mu\text{m}$. La [Figura 5.5](#) presenta imágenes representativas de los dos NCs. La Rodamina, que se visualiza en color rojo intenso, permite inferir la posición de las partículas de arcilla, su distribución y tamaño. Como se puede observar, en el caso de Nr1-R existe un número importante de partículas de hasta 10-20 μm de diámetro promedio, lo que coincide con el tamaño de las partículas originales de oMt. Junto con ellas se observan también partículas más pequeñas que dan a la imagen un aspecto de nebulosa. En el caso de NM1-R, las partículas son mayoritariamente pequeñas formando una nebulosa en la microscopía. Estos resultados refuerzan las observaciones hechas por SEM.

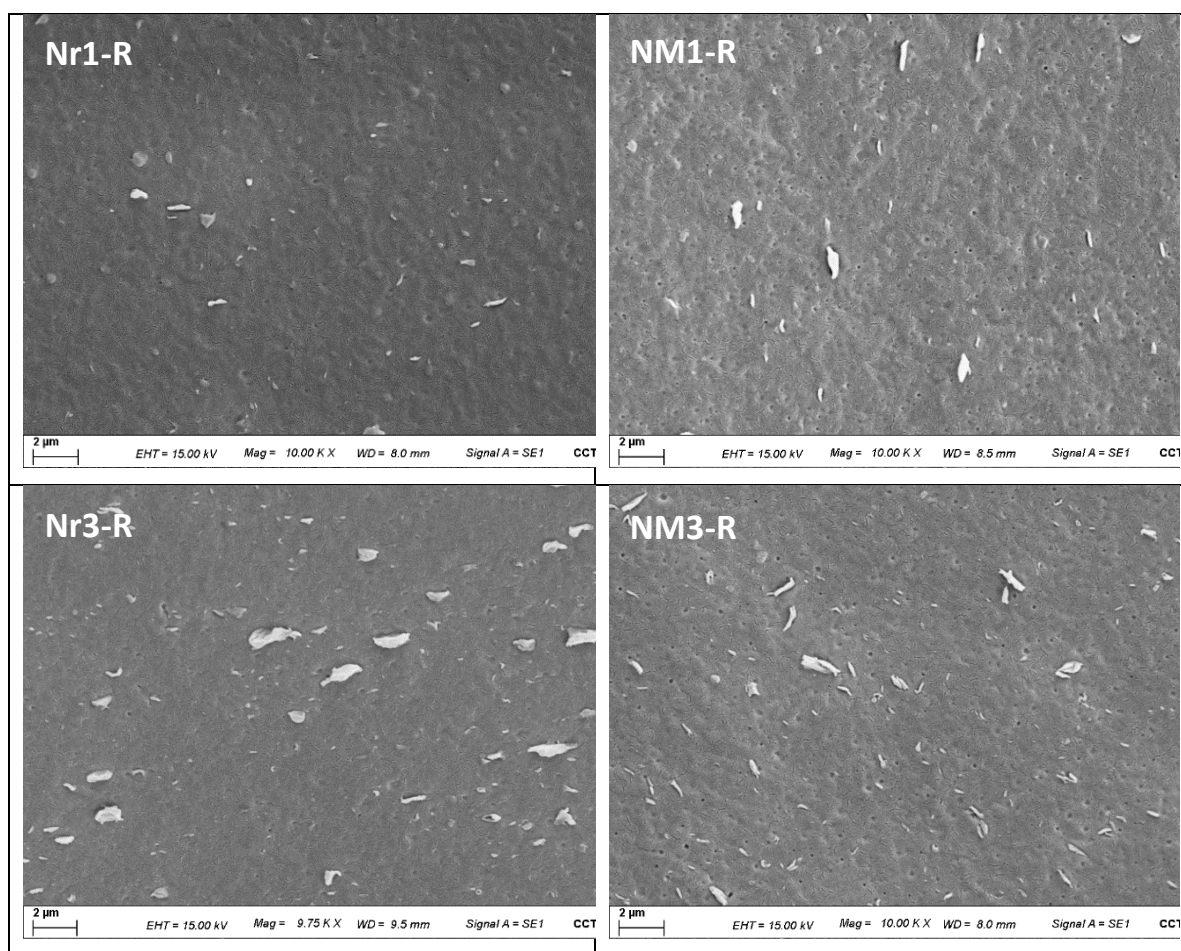


Figura 5.4. Micrografías SEM de los cuatro NCs obtenidas a 10000x.

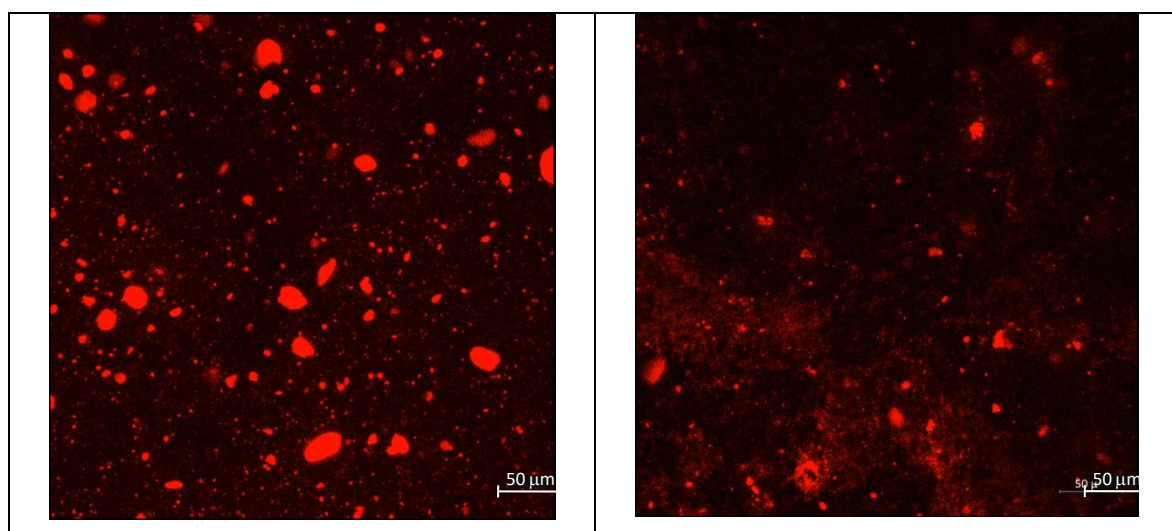


Figura 5.5. Microscopías de barrido láser confocal de Nr1-R (izq.) y NM1-R (der.).

5.3.2. Difracción de Rayos X

Como se hiciera en el Capítulo anterior, el estudio de la estructura de fases de los NCs se completó mediante DRX usando el difractómetro *D8 Advanced* de *Bruker*. en el rango de 2θ de 2-10°. La **Figura 5.6** muestra los difractogramas de los cuatro NCs coloreados y el de la oMt como referencia. Los NCs basados en C4 presentan un pico de difracción en $2\theta \cong 2.5^\circ$, lo que corresponde a un corrimiento de $\sim 0.9^\circ$ hacia ángulos menores respecto de la arcilla. En ambos materiales, la difracción es de relativa baja intensidad. La **Tabla 5.2** lista los valores de espaciado basal d_{001} calculados usando la Ley de Bragg, Ec. (3.1). La arcilla en Nr1-R y Nr3-R presenta un espaciado basal de ~ 3.5 nm, lo que corresponde a un aumento de 0.9 nm en la separación de las láminas de la oMt original. Este resultado, que está de acuerdo con resultados previos para NCs compatibilizados de PP y CPE basados en la misma oMt y con los resultados de los NCs basados en CPE3 del Capítulo previo, sugiere que el mezclado del copolímero ramificado con oMt coloreada da lugar a NCs del tipo intercalado/exfoliado sin la necesidad de uso de compatibilizante.

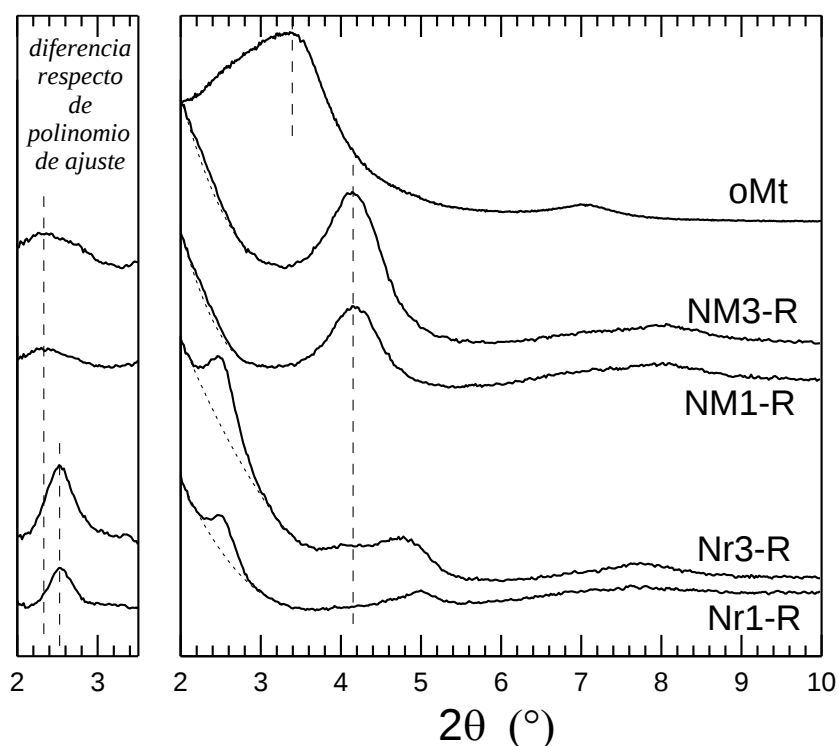


Figura 5.6. Difractogramas de los cuatro NCs y de la arcilla original. En líneas de trazos delgados se muestran las líneas de base de los picos de difracción a bajo ángulo trazadas por ajuste con polinomios, y en la figura anexa (izq.) se muestra la diferencia de los difractogramas respecto de las líneas de base.

En cuanto al tamaño de los tactoides, la Tabla 5.2 muestra que el tamaño mínimo promedio que resulta de la difracción de Nr1-R y Nr3-R, es de 42-50 nm, es decir, de unas 13-15 láminas apiladas. Este tamaño resulta aproximadamente el doble del obtenido en los NCs de CPE3 pero en

el rango de valores sugeridos por estudios de DRX y reológicos en NCs de poliolefina y la misma oMt (Rholmann *et al.*, 2008; Riechert *et al.*, 2017). De hecho, como se comentara en el Capítulo 3, ya que la ubicación de la difracción es similar, un valor doble de L es básicamente obtenido porque el ancho medio de pico es la mitad del de los NCs basados en CPE3. Es decir, el espesor mínimo de tactoide es mayor en los NCs basados en Cr que en aquel caso pero también más cercano al valor promedio, por lo que se trataría de distribuciones más homogéneas de tamaños de tactoides.

Tabla 5.2. Valores de espaciado basal d_{001} , tamaño mínimo promedio de tactoides (L) y números de láminas de arcilla (N) de compuestos basados en polímero ramificado.

Material	d_{001} (nm)	L (nm)	N
oMt	2.6±0.05	---	---
Nr1-R	3.5±0.05	51±0.5	15±0.7
Nr3-R	3.5±0.1	42.5±0.5	13±0.5
NM1-R	~3.9	~37	~10
	2.15±0.1	24.5±0.5	12.5±0.5
NM3-R	~3.8	~36	~10
	2.15±0.1	21.5±0.5	11.0±0.5

Respecto de los NCs basados en MB y CPE4, los difractogramas de la Figura 5.6 permiten observar la existencia de un pico de difracción de relativa alta intensidad en $2\theta \cong 4.2^\circ$ y otro más pequeño en ángulos muy chicos, $2\theta \cong 2-2.3^\circ$. Esto se visualiza mejor en el gráfico anexo a la Figura 5.6 donde se presentan las difracciones en $2\theta < 3.5^\circ$ de los cuatro NCs relativos a sus respectivas líneas de base. Esta difracción en el caso de NM1-R y NM3-R está sólo insinuada por los datos obtenidos. Al no contar con datos en $2\theta < 2^\circ$, no se tiene certeza sobre la ubicación de la línea de base y sólo es posible hacer una estimación de intensidad y ancho mínimo de esta difracción. Aun así, las ubicaciones e intensidades de los picos de difracción de NM1-R y NM3-R sugieren que habría dos poblaciones de partículas en estos NCs. Una más importante formada por partículas que presentarían colapso de sus láminas ($d_{001} \cong 2.15$ nm) respecto de la oMt original (con un espaciado 0.45 nm menor) y otra más pequeña de tactoides intercalados con espaciado basal $> 3.8-3.9$ nm (lo que representa un aumento de d_{001} de más de 1.2 nm). Sin embargo, ambas poblaciones parecen tener cantidades de láminas similares es sus tactoides más pequeños ($N \cong 10-12$).

Los resultados sugieren que el mezclado de oMt impregnada con RA con un polímero de relativo alto peso molecular y estructura ramificada (más compleja que la lineal de CPE4 y con grupos polares) da lugar a interacciones oMt-R/Cr y, más probablemente, surfactante/RA que produciría intercambio catiónico reduciendo el espaciado basal de la arcilla. De hecho, Nr3-R,

basado en 3 %p/p de oMt y Cr, posee una difracción incipiente en $2\theta \equiv 4.2^\circ$ que correspondería a tactoides con espaciado basal colapsado respecto de la oMt. Cabe señalar, que Smitha y colaboradores (2011) midieron un espaciado basal de 1.6 nm cuando prepararon una Mt sódica modificada con Rodamina 6G.

En conjunto, los datos de IR, microscopía y DRX sugieren que hay diferencias significativas en las estructuras de fase de los dos tipos de compuestos. Aunque ambos presentan distribución homogénea de partículas y tactoides pequeños, los NCs basados en Cr tienen mayor número de partículas relativamente grandes mientras que los basados en MB presentan dos poblaciones, siendo mayoritaria la que tiene espaciado basal menor a la de la oMt original.

5.4. CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA

5.4.1. Propiedades viscoelásticas lineales

Los módulos dinámicos de los NCs basados en el copolímero CPE4 se midieron utilizando flujo de corte oscilatorio de pequeña amplitud bajo los lineamientos detallados en la [Sección 3.3.4](#). La [Figura 5.7](#) muestra las curvas de módulo elástico (G') y viscosidad dinámica ($\eta' = G'' / \omega$) en función de la frecuencia a 180°C de los tres polímeros: CPE4, C4g y Cr. También se incluyen CPE4-R.

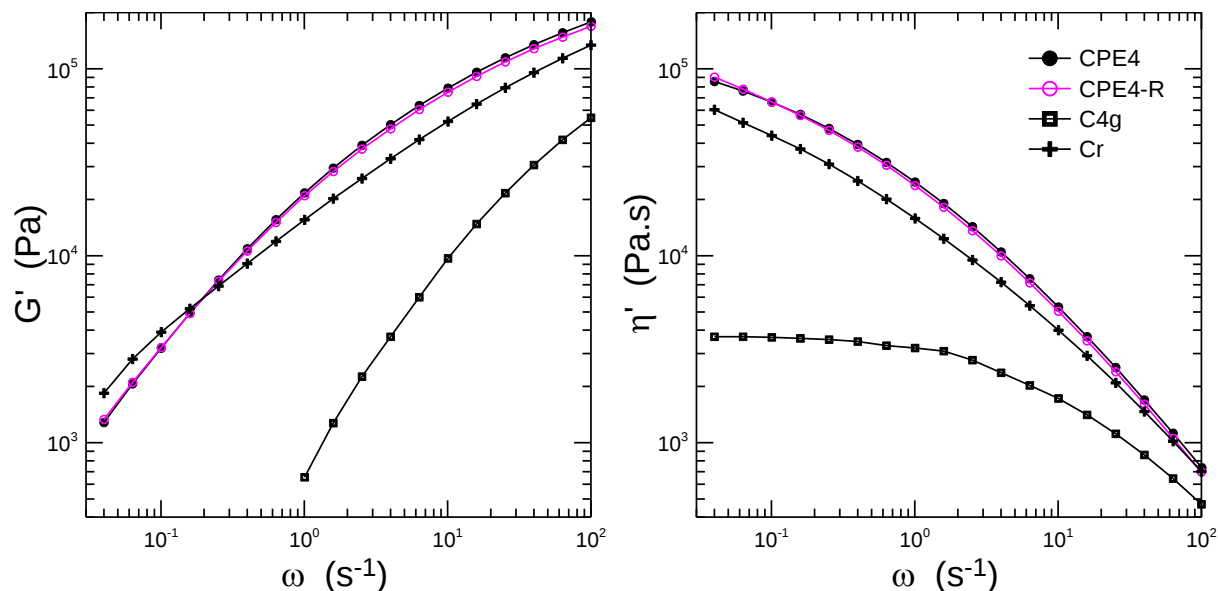


Figura 5.7. Módulo elástico y viscosidad dinámica de CPE4 (con y sin RA), C4g y Cr en función de la frecuencia a 180°C .

El polímero base, CPE4, presenta módulos mayores a los de CPE3, acordes a su peso molecular. De hecho, los valores de M_w de estos polímeros lineales de naturaleza muy semejante (listados en el Capítulo 3) permiten estimar que sus viscosidades a velocidad de deformación nula,

η_0 , guardan una relación: $\eta_{0,CPE4}/\eta_{0,CPE3} \approx 5.8$, si se considera que $\eta_0 \sim M_w^a$ con $a \cong 3.5$ (Dealy y Wang, 2013). Es decir, $\eta_{0,CPE4}$ valdría aproximadamente 170,000 Pa.s si se considera que en CPE3 vale $\sim 30,000$ Pa.s. La curva de viscosidad dinámica obtenida para CPE4 está de acuerdo con este valor. Por otro lado, como ocurriera al comparar CPE3 con el corresponde material coloreado, en este caso también se observa que las propiedades del polímero y su correspondiente material coloreado son muy similares, confirmando que la RA no tiene un efecto notorio en las propiedades de flujo de los polímeros al menos en la concentración considerada.

En cuanto al polímero funcionalizado, C4g, éste presenta módulos inferiores a los del polímero original. Este descenso se debe a la disminución del peso molecular del material propia del método de modificación reactiva utilizado. Como se comentara en el Capítulo 3, el método de funcionalización utiliza un peróxido orgánico para iniciar la reacción. A la temperatura de reacción el peróxido se descompone dando lugar radicales libres que al atacar las macromoléculas generan macro-radicales. Estos macro-radicales son muy inestables a altas temperaturas y en el caso de PP y sus copolímeros da lugar preferentemente a reacciones de escisión de cadena (Berzin *et al.*, 2013; Riechert *et al.*, 2019). Si se comparan por ejemplo los propiedades viscoelásticas a 0.04 s^{-1} , se observa que el módulo elástico de C4g (calculado por extrapolación) es más de 3 órdenes de magnitud menor que el de CPE4 y que la viscosidad es ~ 20 veces menor, llegando incluso a observarse claramente la meseta Newtoniana en η' a bajos valores de frecuencia. De hecho, si se considera $\eta_{0,CPE4} = 170,000 \text{ Pa.s}$, el valor de $\eta_{0,C4g} = 3700 \text{ Pa.s}$ permitiría estimar una reducción de ~ 3 veces en peso molecular del copolímero, es decir, $M_{w,C4g} \approx 200,000$.

La Figura 5.7 presenta también las propiedades reológicas de Cr. El procesamiento de C4g en presencia de XDA da lugar a un polímero con módulos dinámicos notoriamente más altos, sobre todo en la región terminal. Esto está de acuerdo con que durante el procesamiento el polímero se entrecruza aumentando su peso molecular y seguramente incorporando ramificaciones largas. La movilidad de los puntos de entrecruzamiento lleva asociado tiempos de relajación grandes por lo que su efecto resulta más notorio a bajas frecuencias (Dealy y Wang, 2013; Guapacha *et al.*, 2018). El aumento de los módulos, que es mayor a bajas frecuencias, confirma entonces la existencia de estructuras moleculares más grandes y también más complejas que las lineales, con tiempos de relajación grandes propios de ramificaciones largas.

La Figura 5.8 presenta los módulos dinámicos de Nr1-R y Nr3-R junto con los de su polímero base, Cr. Los NCs presentan módulos muy similares a los del polímero a altas frecuencias, que presentan un aumento relativo respecto de Cr a medida que la frecuencia disminuye. Este efecto es más notorio en G' que en la viscosidad. Este comportamiento reológico es coherente con la existencia de interacciones partícula-partícula de arcilla desagregada/exfoliada (Pandey *et al.*,

2014). Estas interacciones son procesos relativamente lentos por lo que afectan sobre todo a frecuencias bajas, y son sobre todo de naturaleza elástica, por lo que afectan principalmente al módulo elástico. Cabe señalar que, dada las bajas concentraciones de arcilla utilizadas, el aumento relativo de los módulos es destacable, y sugiere una muy buena desagregación de la oMt, como ya lo sugirieran los resultados de microscopía y DRX. Como se hiciera en el Capítulo 3, el efecto de la presencia de la nano-carga sobre el comportamiento elástico resulta más fácil de contemplar si se analiza el módulo elástico de los compuestos en forma relativa al de la matriz polimérica, que en este caso es Cr. Este resultado se presenta en la **Figura 5.9**. Como se puede observar, Nr3-R alcanza un aumento del 75% en su módulo elástico a la mínima frecuencia medida. Este aumento parece ser menor que en el caso de CPE3 pero debe tenerse en cuenta que en este caso se están contemplando propiedades reológicas de valores mayores, con tiempos de relajación asociados más grandes, por lo que los cambios relativos resultan menores. Dicho de otra manera, cambios similares a los vistos en CPE3 se verían también en CPE4 si se pudiera llegar a frecuencias más bajas en el ensayo reológico.

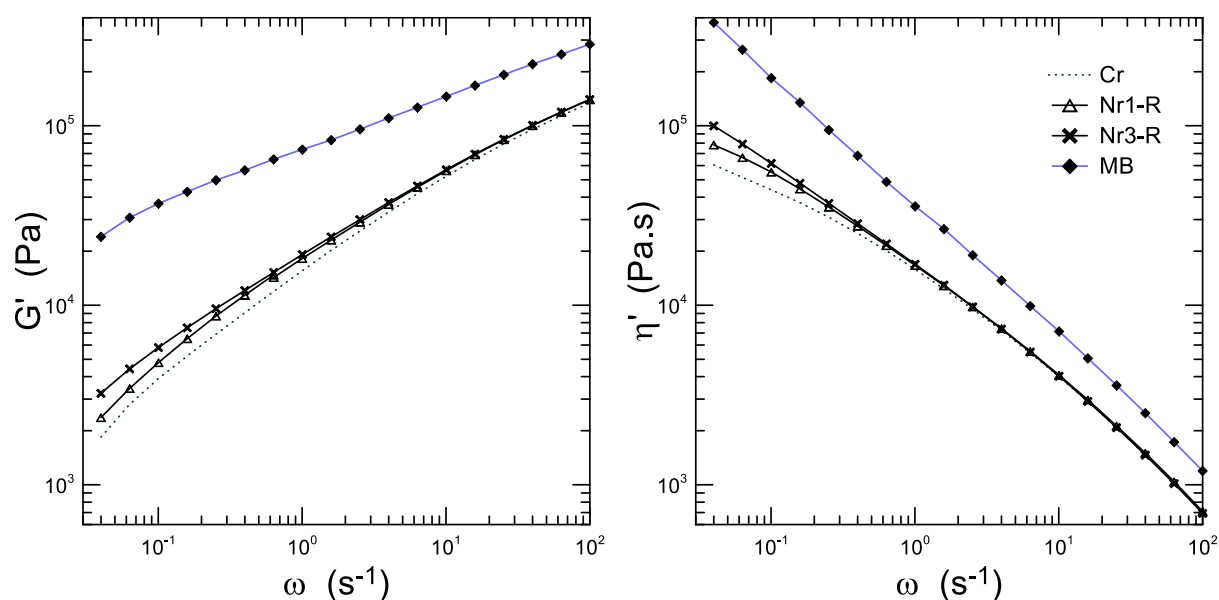


Figura 5.8. Módulo elástico y viscosidad dinámica de los NCs basados en Cr y el MB en función de la frecuencia a 180°C. Se incluyen los datos de Cr como referencia.

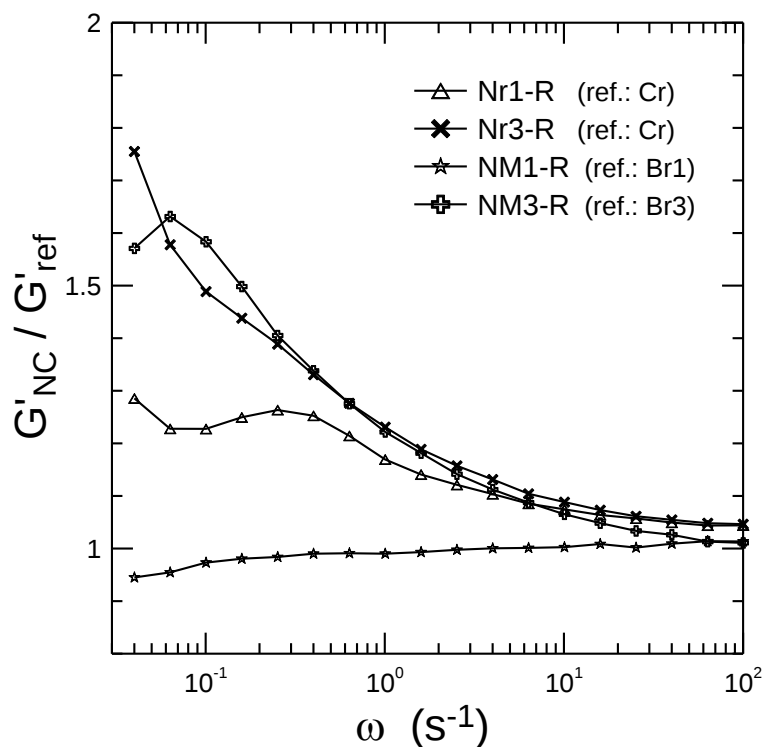


Figura 5.9. Módulo elástico de los NCs relativos a los correspondientes sistemas poliméricos de referencia, presentados en función de la frecuencia a 180°C.

La Figura 5.8 también incluye los módulos dinámicos del masterbatch, MB. El comportamiento de este sistema es típico de un material con mucha carga inorgánica, en el que la interacción partícula-partícula da lugar a alta viscosidad y elasticidad. Es de esperar que este material presente una tensión de fluencia a muy bajas velocidades de deformación que se traduciría en una viscosidad que tiende a infinito cuando la velocidad de deformación tiende a cero.

La **Figura 5.10** exhibe el comportamiento viscoelástico lineal de los NCs elaborados a partir de CPE4 y el masterbatch Cr/oMt-R (NM1-R y NM3-R) así como de las mezclas CPE4/Cr con proporciones equivalentes a las de los polímeros en los NCs correspondientes. Se incluyen también los datos de CPE4, Cr y MB como referencia. La dilución del MB con 85-95 %p/p de polímero lineal da lugar a compuestos con propiedades similares a las de este último. A altas frecuencias hay prácticamente coincidencia tanto en G' como en η' , mientras que a baja frecuencia los módulos resultan crecientes con la concentración de arcilla, sin diferenciarse demasiado de CPE4. En el caso de las mezclas, la viscosidad toma valores intermedios entre las de Cr y CPE4, aunque con cierta desviación negativa a bajas frecuencias respecto de una regla de mezclado. Esto se enfatiza en el módulo elástico donde G' de las mezclas es inferior al de ambos componentes. Ahora bien, si los datos de los compuestos se comparan con los de las mezclas (ver Figura 5.10) se observa que los módulos de NM3-R están por encima de los de Br3 mientras que los de NM1-R son más similares a los de Br1. La diferencia máxima se da en NM3-R a frecuencias bajas donde el módulo elástico llega

a ser un 65% más alto que el de Br3. Cabe señalar que, dada la historia de preparación en dos etapas de los NCs basados en MB, es posible que las propiedades reológicas de las mezclas no sean totalmente representativas de aquellas de las matrices de esos NCs como sí lo fue Cr en el caso de los otros dos NCs.

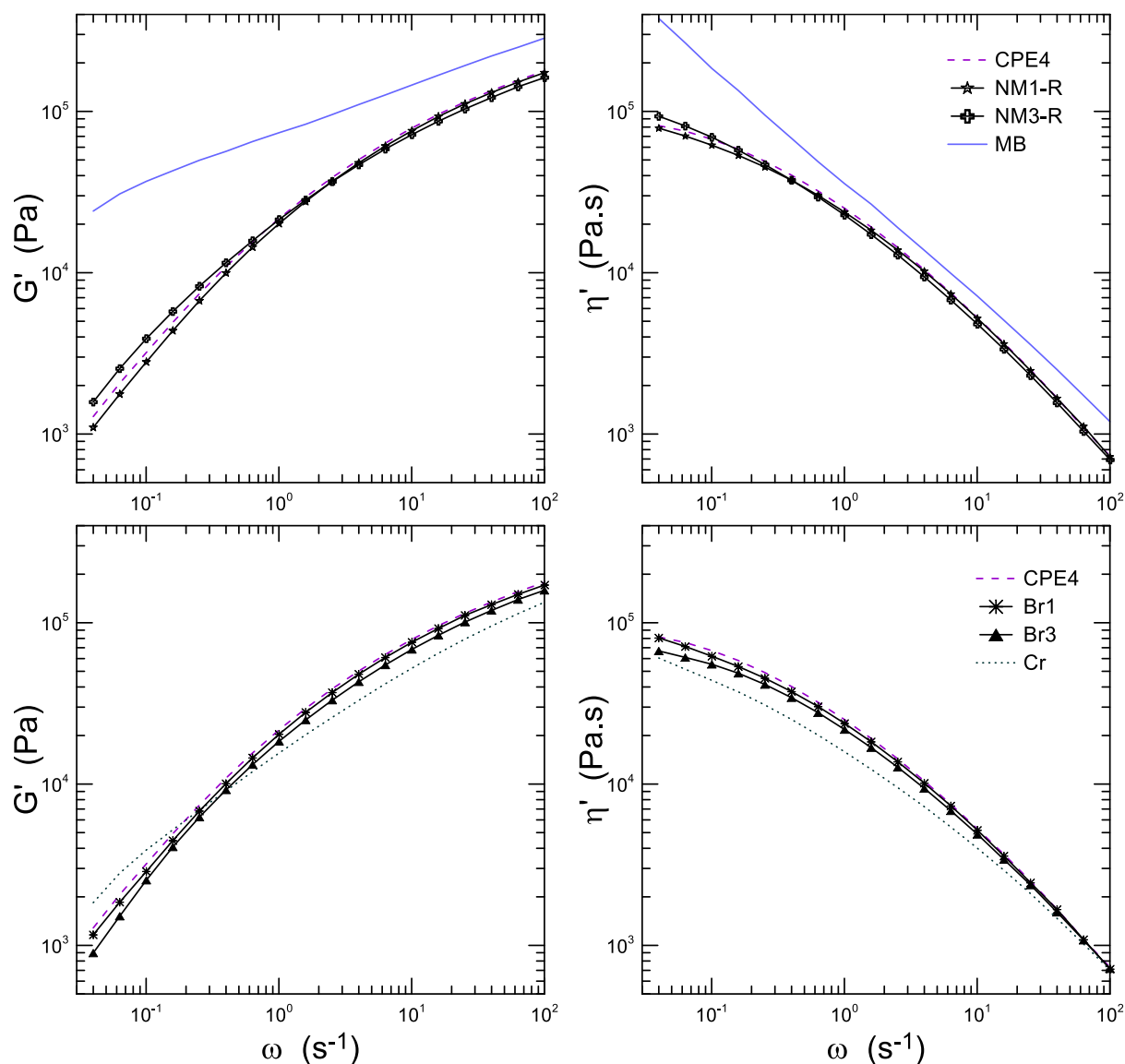


Figura 5.10. Módulo elástico y viscosidad dinámica en función de la frecuencia a 180°C de NCs basados en MB y mezclas de Cr y CPE4.

Otra manera de presentar los datos de viscoelasticidad lineal que enfatiza las diferencias en estructuras moleculares de los polímeros es a través de la denominada *gráfica de van Gorp-Palmen* (Dealy y Wang, 2013). Esta consiste en presentar el ángulo de fase $\delta = \tan^{-1}(G''/G')$ en función del módulo complejo, $G^* = (G'^2 + G''^2)^{1/2}$ en lugar de hacerlo simplemente en función de la frecuencia. Esta manera de representar los datos sería invariante con el peso molecular del material

(para una dada estructura) pero muy sensible a la polidispersión y la presencia de ramificaciones largas. La **Figura 5.11** presenta la gráfica de van Gurp-Palmen para CPE4, Cr, MB, las mezclas y todos los NCs, tanto los basados en Cr como MB. Los polímeros simples homogéneos presentan valores de δ que decrecen monótonamente desde 90° en la región terminal (a frecuencias pequeñas o módulos bajos) donde $G' \ll G''$, pasando por 45° en el punto de cruce de las curvas de G' y G'' ($\tan \delta = 1$). Este es el caso de C4g, material lineal de relativo bajo peso molecular que, como se viera en la **Figura 5.7**, los módulos dinámicos tienen valores en la región terminal y de transición.

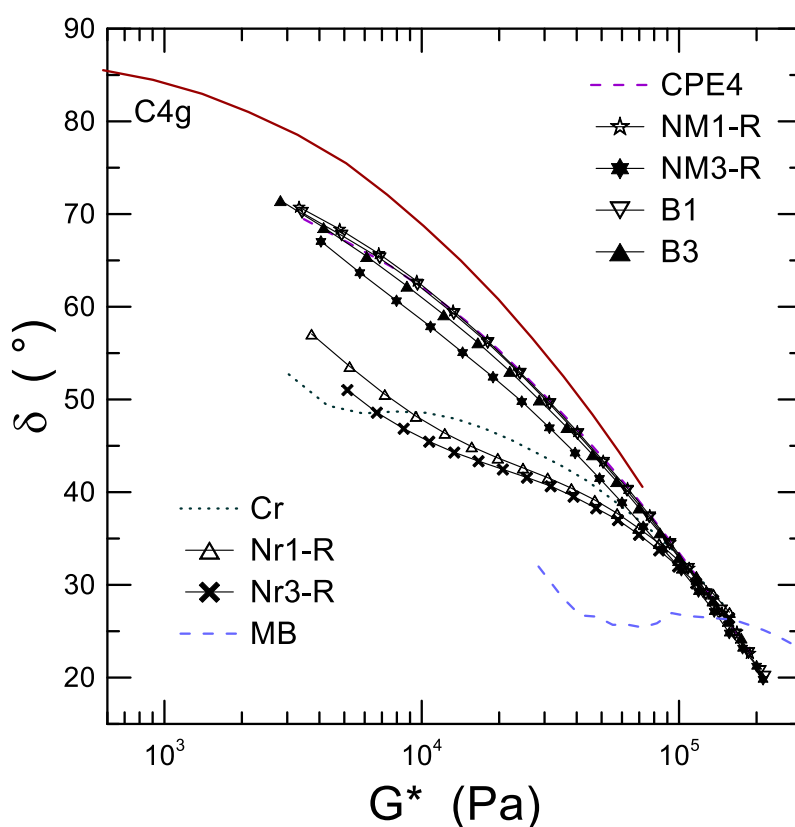


Figura 5.11. Gráfica de van Gurp-Palmen en que se presenta el ángulo de desfase de todos los materiales basados en CPE4 en función del módulo complejo.

Estructuras complejas con ramas largas presentan valores de δ que también disminuyen con la frecuencia (en este caso, el módulo complejo) pero de forma no lineal, presentando puntos de inflexión en la curva reológica. La representación de van Gurp-Palmen hace más notorios estos efectos. En el presente caso, al tratarse de materiales de relativo alto peso molecular, que en el rango de frecuencias cubierto en los ensayos se encuentran en la región de transición, por encima de la región terminal, las curvas de δ inician en ángulos menores a 90° . El polímero original, Br1 (en el gráfico, B1) y NM1-R, que poseen una alta proporción de polímero lineal, poseen curvas de ángulo de desfase prácticamente indistinguibles, con descenso monótono de δ . El polímero

ramificado, por su lado, presenta un claro comportamiento no-lineal, que se replica en los compuestos Nr1-R y Nr3-R, basados en Cr, y en el MB. De hecho, el MB, con su alta concentración de arcilla en Cr, presenta la misma no-linealidad pero con ángulos de desfasaje muy pequeños (propio de sistemas cuasi-sólidos, con δ muy bajos en todo el rango de medición). La mezcla Br3 (en el gráfico, B3), con 12 %p/p de Cr presenta valores de ángulo de desfasaje que se separa de la curva de CPE4 mostrando no-linealidad incipiente. Este efecto es más notorio en NM3-R por efecto sumado de la presencia de arcilla y Cr.

El comportamiento viscoelástico lineal se suele caracterizar con diversos parámetros, siendo los más usados: la viscosidad a velocidad de deformación nula, η_0 , el tiempo de relajación terminal, λ_0 , y la frecuencia, ω_c , y/o módulo de cruce, G_c , (punto donde $G' = G''$). Los dos primeros caracterizan la región terminal y los últimos la de transición. Todos ellos, pero principalmente los de la región terminal, son muy afectados por la presencia de ramificaciones largas en las macromoléculas. Dado que en el rango de frecuencias cubierto no se logra caracterizar la región terminal de casi ninguno de los materiales, para determinar η_0 y λ_0 se aplicó el modelo de Carreau-Yasuda (Dealy y Wang, 2013; Guapacha *et al.*, 2020) a la viscosidad dinámica y al coeficiente elástico η''/ω (que tiene un comportamiento con la frecuencia similar a una curva de viscosidad). Esto es:

$$\eta' = \eta_0 \left[1 + (\lambda' \omega)^{a'} \right]^{(n'-1)/a'} \quad \frac{\eta''}{\omega} = \Psi_{10} \left[1 + (\lambda'' \omega)^{a''} \right]^{(n''-1)/a''} \quad (5.1)$$

donde además de los parámetros que caracterizan el límite a frecuencia nula (η_0 , y Ψ_{10}), se tiene tiempos de relajación característicos del cambio de la región terminal a la de transición (λ' y λ''), coeficientes que caracterizan la zona de la ley de potencia (n' y n'') y parámetros que caracterizan cuan brusco es el cambio de la región terminal a la de transición (a' y a''). Los parámetros se calculan a partir del ajuste de los datos de las Figuras 5.7, 5.8 y 5.10 a las ecuaciones en Ec. (5.1) usando ajuste por regresión lineal. De todos estos, como ya se mencionara, los de interés son η_0 y el tiempo de relajación máximo o terminal, λ_0 , el cual se calcula a partir de $\lambda_0 = \Psi_{10}/\eta_0$. La **Tabla 5.3** lista los valores calculados de η_0 y λ_0 , así como los valores medidos de ω_c y el módulo de cruce, G_c . Cabe señalar que, cuanto más lejos se hallan los datos de la región terminal, menos precisión tiene el cálculo de los parámetros terminales, sobre todo el parámetro elástico. Los cuatro parámetros se grafican en la **Figura 5.12**.

Como es de esperar, C4g presenta los valores mínimos de η_0 y λ_0 , mientras que el polímero original, CPE4, de mayor peso molecular, presenta valores mayores. Por otro lado, los materiales que contienen alta concentración de CPE4 tienen valores cercanos de η_0 y λ_0 que reflejan la desviación negativa ya comentada en el caso de las mezclas y el efecto de la arcilla. Esta manera de

presentar los datos enfatiza el cambio en comportamiento reológico entre CPE4 y Cr. La presencia de complejidad molecular produce un aumento mucho mayor en la elasticidad del material que en su viscosidad. Como se puede ver, $\eta_{0,Cr}$ es sólo un 15% mayor que el de CPE4 mientras que $\lambda_{0,Cr}$ es cerca de un orden de magnitud mayor. La presencia de arcilla afecta ambos parámetros terminales, que aumentan respecto de los de la matriz polimérica. En cuanto al punto

Tabla 5.3. Viscosidad a velocidad de deformación de corte nula (η_0) y tiempo de relajación terminal (λ_0) calculados por ajuste de los módulos dinámicos a la Ec. (5.1) y frecuencia y módulo de cruce experimentales.

	η_0 (Pa.s)	λ_0 (s)	ω_c (s ⁻¹)	G_c (Pa)
CPE4	165,000	300	1.8	31,700
C4g	3750	0.77	59	39,500
Cr	190,000	~2900	1.2	17,300
Nr1-R	245,000	~3300	0.68	15,300
Nr3-R	~400,000	~5000	0.19	8,200
NM1-R	125,000	280	2.0	31,600
NM3-R	195,000	510	1.4	26,000
Br1	130,000	320	1.9	31,100
Br3	96,000	230	2.2	30,000

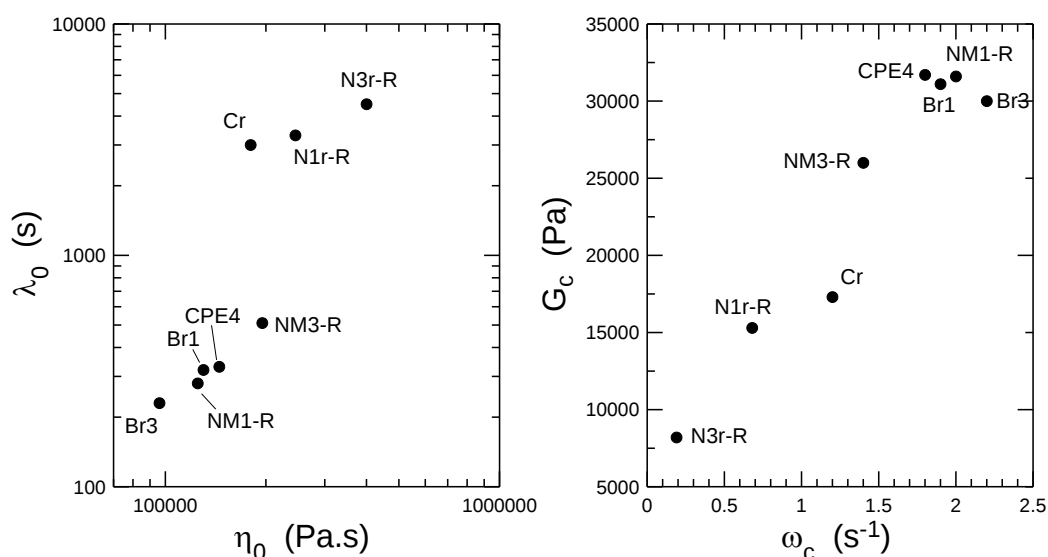


Figura 5.12. Gráfica de van Gurp-Palmen en que se presenta el ángulo de desfase de todos los materiales basados en CPE4 en función del módulo complejo.

de cruce de las curvas de módulos dinámicos, el comportamiento es el inverso pero con cambios menos notables en los valores de los parámetros. El polímero original y los materiales con alta concentración de CPE4 presentan puntos de cruce similares, a relativas altas frecuencias. En el polímero ramificado, por su parte, el punto de cruce ocurre a aproximadamente la mitad de la frecuencia que en aquellos con un valor de módulo de casi la mitad. Las interacciones que introduce la arcilla afectan principalmente el módulo elástico, como ya se mencionara, por lo que el cruce se produce antes que en Cr y a un módulo gradualmente menor.

5.4.2. Viscosidad elongacional transitoria

Las mediciones de la viscosidad extensional son importantes para diseñar condiciones de procesamiento y modelar el comportamiento del material. Los procesos a menudo involucran flujos mixtos, con contribuciones de corte y extensionales que compiten. En comparación con las funciones materiales de corte, la viscosidad extensional es más sensible a la estructura molecular, en particular a la presencia de ramas largas. Materiales ramificados suelen presentar endurecimiento por deformación (*strain hardening*) como se comentara en el [Capítulo 3](#). Siguiendo los lineamientos planteados en la [Sección 3.3.4](#), se midió la viscosidad elongacional transitoria, $\eta_E^+(\dot{\epsilon}_0, t)$, de CPE4, las mezclas Br1 y Br3, y los cuatro NCs coloreados. Las mediciones se hicieron a 180°C a cuatro velocidades de deformación elongacional ($\dot{\epsilon}_0 = 0.01, 0.03, 0.1$ y 0.3 s^{-1}). Se utilizaron probetas de aproximadamente 15 x 10 x 1 mm y se realizaron al menos tres ensayos de cada material a las distintas velocidades para su análisis.

Las curvas de viscosidad elongacional transitoria obtenidas se presentan en las [Figuras 5.13](#) y [5.14](#) para los materiales basados en 1 y 3 %p/p de arcilla, respectivamente. Los datos de CPE4 y Cr se añaden en ambas figuras como referencia. El polímero de base, CPE4, como suele ocurrir con los polímeros lineales, no presenta indicios de endurecimiento por deformación. Los datos básicamente caen sobre una envolvente de comportamiento monótonamente creciente, tendiente a $3\eta_0$ (495,000 Pa.s) a tiempos muy grandes, cumpliendo la Regla de Trouton (Dealy y Wang, 2013). De hecho, los materiales constituidos mayoritariamente por polímero lineal (Br1 y NM1-R) tienen envolventes cuyo valor límite es similar a $3\eta_0$ (ver [Tabla 5.3](#)). Los datos de η_E^+ de Cr, por otro lado, sugieren una envolvente cuyo valor límite a tiempos grandes supera ampliamente al valor de $3\eta_0$ de la Tabla 5.3 (>1000 kPa.s frente a 570 kPa.s). Los materiales basados en Cr también tienen envolventes de valores mayores a los sugeridos por el comportamiento viscoelástico lineal de corte, siendo el alejamiento prácticamente proporcional a la concentración de Cr en el material.

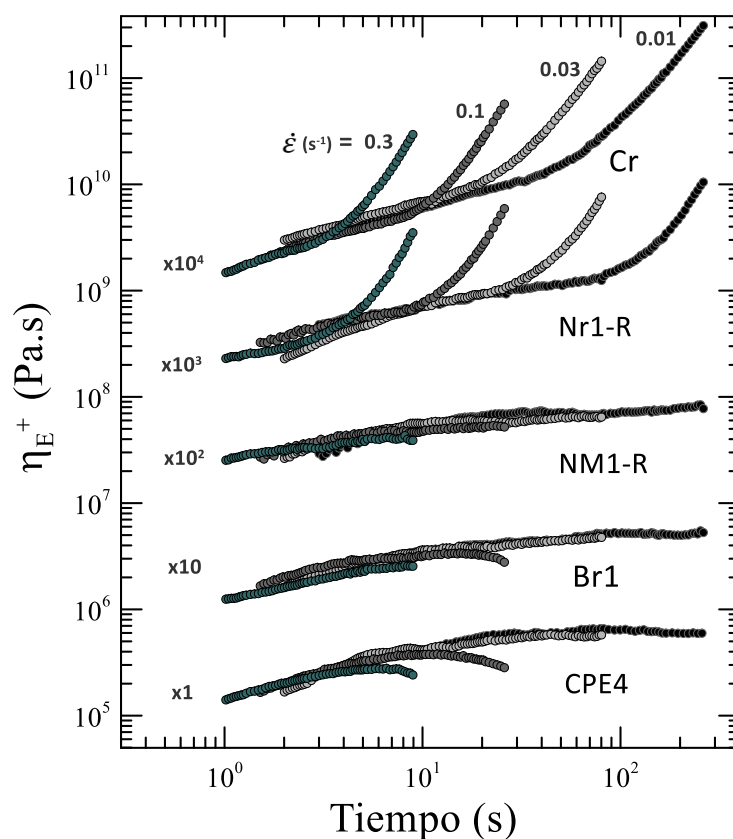


Figura 5.13. Viscosidad elongacional transitoria en función del tiempo de CPE4, Cr y sistemas basados en 1%p/p de carga, medida a diferentes velocidades de deformación elongación a 180°C.

El material ramificado, por otro lado, presenta curvas de viscosidad elongacional transitoria que aumentan marcadamente en el tiempo, a todas las velocidades de deformación extensional. Esto confirma la existencia de ramificaciones largas en Cr (Dealy y Wang, 2013). De hecho, éste es “el resultado” dentro de los obtenidos en esta tesis que realmente confirma la presencia de ramificaciones largas en el material. Se puede observar también que, a igual deformación máxima ($\epsilon_{\max} = \dot{\epsilon}_0 t_{\max}$), el valor de viscosidad elongacional transitoria disminuye con el aumento de la velocidad de deformación. Como los ensayos en el equipo usado no permiten alcanzar el estado estacionario (en que η_E^+ sería constante en el tiempo), el resultado comentado sólo indica que cuanto más rápido es el ensayo, más chicos son los tiempos de relajación que llegan a afectarse (procesos de relajación más rápidos).

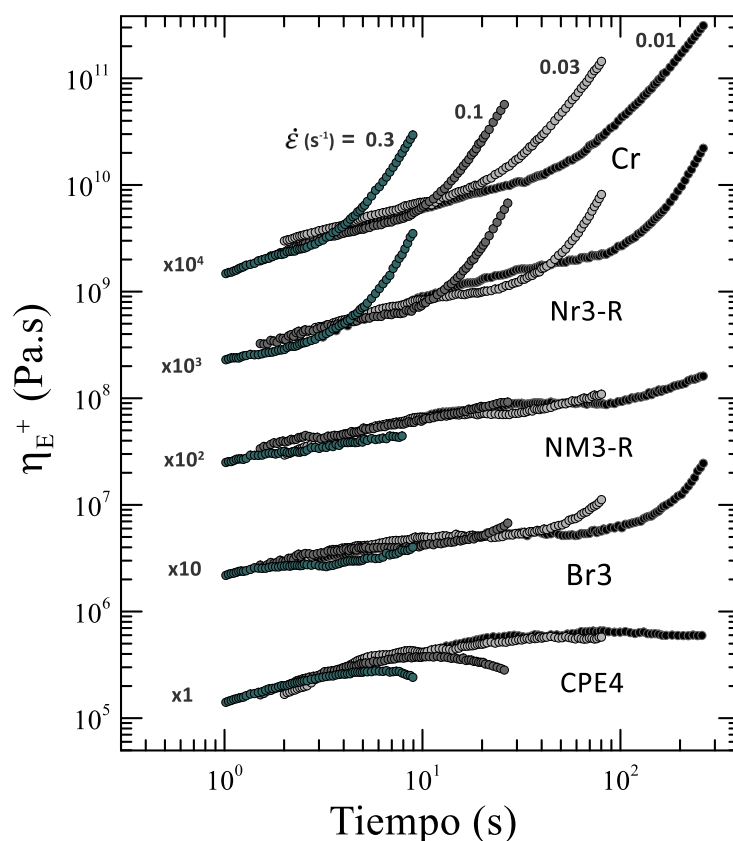


Figura 5.14. Viscosidad elongacional transitoria en función del tiempo de CPE4, Cr y sistemas basados en 3%p/p de carga, medida a diferentes velocidades de deformación elongación a 180°C.

Las mezclas de Cr y CPE4 presentan comportamiento extensional semejante al del polímero lineal en el caso de Br1, y con leve endurecimiento por deformación en el caso de Br3. Estos comportamientos son acordes a los contenidos de 4 y 12 %p/p de material ramificado que contienen (Tabatabaei *et al.*, 2009). El comportamiento del compuesto NM1-R se asemeja al de Br1 y CPE4, sin observarse influencia notable de la carga. NM3-R, por otro lado, presenta menor endurecimiento por deformación que Br3. La presencia de 3 %p/p de arcilla sería la causante de este efecto. Los pequeños tactoides de arcilla desagregada interactuarían menos entre sí a medida que el flujo extensional los orienta, además de que en la vecindad de los tactoides el flujo podría estar imponiendo un flujo de corte localizado, disminuyendo la viscosidad elongacional a altas deformaciones (Riechert *et al.*, 2018).

En cuanto a los NCs basados en Cr, éstos presentan alto endurecimiento por deformación, semejante al de su matriz polimérica. Sin embargo, si se analiza el endurecimiento a alta deformación respecto de la envolvente lineal de cada material (coeficiente de endurecimiento por deformación, $ED = \eta_E^+ / \eta_{E,env}^+$ a $\epsilon_{max} = 2.5$) se observa que, por ejemplo, a $\dot{\epsilon}_0 = 0.01$, el ED alcanzado por Cr, Nr1-R y Nr3-R es de aproximadamente 15, 8 y 7, respectivamente, mientras que a $\dot{\epsilon}_0 = 0.03$, es de aproximadamente 12, 6 y 4, respectivamente. Como ya se dijera, se ha propuesto que este

efecto estuviera ocurriendo por una combinación de reducción de interacciones entre tactoides y por generación de zonas localizadas en la vecindad de los tactoides con flujo de corte localizado, por lo que el efecto aumentaría con la concentración de arcilla (Li *et al.*, 2012; Laguna-Gutierrez *et al.*, 2016; Riechert *et al.*, 2018)

5.5. RESISTENCIA A LA DECOLORACIÓN

En esta sección se presenta el estudio del efecto de la arcilla en los procesos de degradación por exposición a radiación UV y de migración de colorante que sufren los polímeros y compuestos coloreados. Para analizar el cambio de color de los materiales durante estos ensayos se utilizaron técnicas de colorimetría y espectroscopia UV. También se incluyen espectros de FT-IR para analizar los cambios producidos por la foto-oxidación de los polímeros al ser sometidos a radiación UV.

5.5.1. Degradación mediante radiación ultravioleta

Como se hiciera con el sistema de polímeros y compuestos basados en CPE3, piezas de aproximadamente $6.0 \times 6.0 \times 0.05$ cm fueron sometidas a envejecimiento acelerado continuo mediante exposición a radiación UVA. Especímenes de CPE4-R, Br1-R (en representación de las mezclas) y los NCs se colocaron en la cámara cubriéndoles la mitad de la superficie con lámina de aluminio. De esta manera se puede analizar el efecto de la radiación directamente en cada ejemplar. Se retiraron muestras luego de 12, 24, 48 y 96 h de exposición (mitad del tiempo de cada lado).

La [Figura 5.15](#) presenta fotografías de muestras de CPE4-R, Br1-R y NM1-R luego de 48 h de exposición (24 h de cada lado). La mitad izquierda de cada una corresponde a la parte cubierta con el aluminio. Para la fotografía, los ejemplares se dispusieron sobre una hoja de papel blanco cubriendo parcialmente texto con el nombre de cada compuesto escrito en Times New Roman 40. La claridad del texto evidencia la excelente transparencia de todas las películas. Tanto la muestra de CPE4-R como la de Br1-R tienen originalmente el color "rojo-púrpura" característico de la RA. Además, como ocurriera en CPE3, en el caso del polímero se aprecian aglomerados de RA. No así en la mezcla de Cr y CPE4, donde a simple vista no aparecen aglomerados. La presencia de polímero ramificado con cierto grado de polaridad ayudaría a la dispersión del colorante. La presencia de tan sólo un 1 %p/p de arcilla coloreada confiere al polímero un cierto color ocre. Además, se evidencia que el mezclado de oMt-R con Cr al producir el MB da lugar a una muy buena dispersión tanto de la arcilla como del colorante que se mantiene aún al mezclar luego el MB con polímero lineal.

En cuanto al efecto del tratamiento de envejecimiento, se puede observar que tanto CPE4-R como Br1-R pierden casi toda su coloración rojiza luego de 48 h de exposición, mientras que el NC

parece mantener casi toda su coloración original. Como se analizara en el Capítulo anterior, la RA experimenta un proceso de foto-blanqueo durante la exposición a rayos UV que no estaría ocurriendo en el caso de NM1-R. La RA, en parte ubicada entre las láminas de arcilla y en parte absorbida en ella no estaría sufriendo una notable foto-degradación en 48 h al ser protegida por la nano-carga.

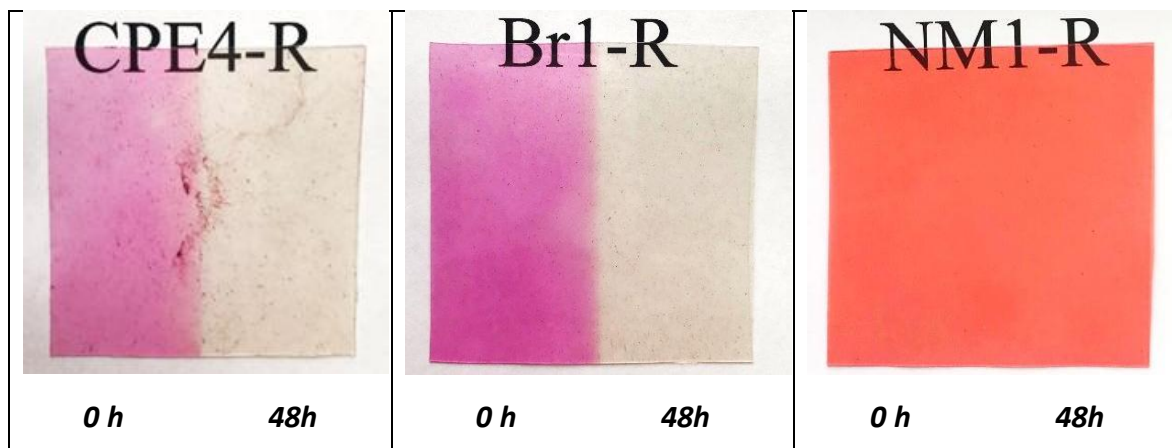


Figura 5.15. Fotos de películas de 0.5 mm de espesor sometidas a tratamiento UV con mitad izquierda enmascarada. Los especímenes se colocaron sobre hoja blanca con texto en TNR40.

Para comparar los NCs, la [Figura 5.16](#) presenta imágenes de especímenes sometidos a 96 h de exposición a tratamiento UV (48 h en cada cara). Como en el caso anterior, la mitad izquierda de todas las muestras ha sido enmascarada con lámina de aluminio. El primer hecho a destacar es que los materiales basados en Cr presentan una notable cantidad de partículas y aglomerados y menor transparencia en la lectura del texto sobre el que se ubican las muestras. Dado que en este caso, la RA se introduce a través de la oMt-R, las partículas que se observan serían de nano-carga. Esto corrobora los resultados de microscopia de la Sección 5.3. Por otro lado, independientemente de la morfología de fases, se observa que todos los NCs presentan buena solidez del color luego de 96 horas de tratamiento, siendo los compuestos basados en MB los que muestran menor cambio en su coloración. Es notable el efecto protector que juega una baja concentración de arcilla desagregada en el foto-blanqueo de la RA.

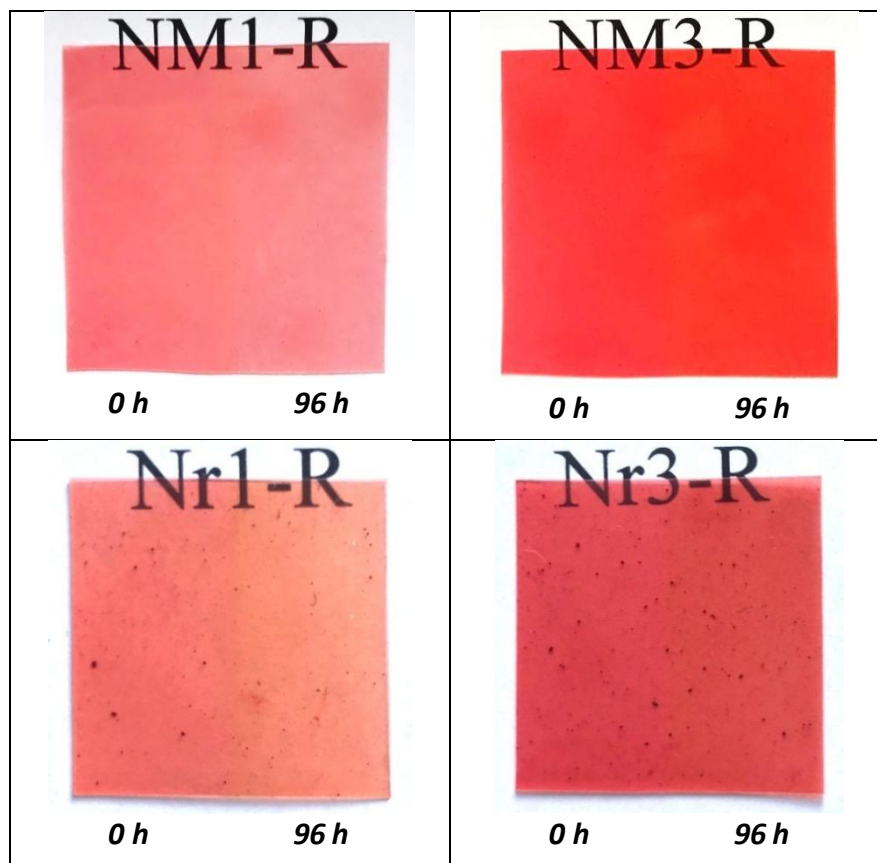


Figura 5.16. Fotografías de películas de 0.5 mm de espesor de los cuatro NCs luego de 96 h de irradiación UV con la mitad izquierda enmascarada. Los especímenes se colocaron sobre hoja blanca con texto en TNR40.

La [Tabla 5.4](#) presenta los valores de los parámetros L^* , a^* y b^* de los materiales coloreados a distintos tiempos de exposición a la radiación UV. El parámetro luminosidad, L^* , tiene su valor máximo en el polímero y disminuye con la presencia de arcilla y su concentración. Por otro lado, el añejamiento produce un leve aumento de luminosidad (L^* creciente) en el caso de los materiales que pierden más color, esto es CPE4-R y Br1-R, y en menor medida en Nr1-R, y no produce un cambio destacable en los otros NCs, sobre todo en las primeras 48 h. En cuanto a los parámetros de color, a^* y b^* , estos reflejan un aumento en las componente roja y amarilla (ambos parámetros crecientes) con la presencia de arcilla y con su concentración. La exposición a la radiación UV produce una disminución del valor de a^* (cambio de tonalidad de rojo hacia verde) y aumento de b^* (cambio de azul a amarillo), sobre todo en los materiales sin carga, reflejando los cambios ya expuestos en relación con las imágenes de las películas irradiadas. Los cambios comentados se observan mejor en la [Tabla 5.5](#), donde se presentan las diferencias entre los valores de los parámetros a los distintos tiempos de exposición y los medidos a tiempo 0 para todos los materiales.

Tabla 5.4. Parámetros de color de los materiales con Rodamina en función del tiempo de exposición.

		0 h	12 h	24 h	48 h	96 h
CPE4-R	$L^* =$	79.2	82.6	83.3	86.0	
	$a^* =$	20.7	13.1	7.6	3.2	
	$b^* =$	-10.2	-6.1	-3.7	2.1	
Br1-R	$L^* =$	76.8	77.7	79.9	81.5	
	$a^* =$	23.8	16.9	12.9	6.1	
	$b^* =$	-12.4	-9.1	-4.3	1.7	
NM1-R	$L^* =$	68.5	67.9	66.6	65.3	70.4
	$a^* =$	36.1	35.7	34.5	33.9	25.9
	$b^* =$	9.6	11.5	13.1	16.8	18.5
NM3-R	$L^* =$	55.5	55.0	54.7	54.1	57.3
	$a^* =$	51.1	50.9	50.3	50.0	45.2
	$b^* =$	27.8	28.9	29.8	31.8	33.7
Nr1-R	$L^* =$	61.0	62.8	64.2	64.5	71.8
	$a^* =$	35.9	34.6	32.8	30.3	20.7
	$b^* =$	23.7	23.0	22.9	22.1	24.3
Nr3-R	$L^* =$	48.7	48.1	46.4	45.0	47.2
	$a^* =$	46.6	46.2	45.1	43.8	41.5
	$b^* =$	33.5	33.8	34.1	34.9	30.9

Tabla 5.5. Variación de los parámetros de color de los materiales con Rodamina en función del tiempo de exposición calculados respecto de material original (0 h).

		12 h	24 h	48 h	96 h
CPE4-R	$\Delta L^* =$	3.4	4.1	6.8	
	$\Delta a^* =$	-7.6	-13.1	-17.5	
	$\Delta b^* =$	4.1	6.5	12.3	
Br1-R	$\Delta L^* =$	0.9	3.1	4.7	
	$\Delta a^* =$	-6.9	-10.9	-17.7	
	$\Delta b^* =$	3.3	8.1	14.1	
NM1-R	$\Delta L^* =$	-0.6	-1.9	-3.2	1.9
	$\Delta a^* =$	-0.4	-1.6	-2.2	-10.2
	$\Delta b^* =$	1.9	3.5	7.2	8.9
NM3-R	$\Delta L^* =$	-0.5	-0.8	-1.4	1.8
	$\Delta a^* =$	-0.2	-0.8	-1.5	-5.9
	$\Delta b^* =$	1.1	2	4	5.9
Nr1-R	$\Delta L^* =$	1.8	3.2	3.5	10.8
	$\Delta a^* =$	-1.3	-3.1	-5.6	-15.2
	$\Delta b^* =$	-0.7	-0.8	-1.6	0.6
Nr3-R	$\Delta L^* =$	-0.6	-1.7	-3.7	-1.5
	$\Delta a^* =$	-0.4	-1.5	-2.8	-5.1
	$\Delta b^* =$	-0.3	0.6	1.4	2.6

Los parámetros de la Tabla 5.5 permiten el cálculo del cambio global en el color, dado por el parámetro ΔE^* , el cual se muestra en la **Figura 5.17**. Se observa que el polímero y la mezcla presentan cambios globales similares en la intensidad del color, con una variación que asemeja a cambio logarítmico de ΔE^* en las 48 h de medición. Inicialmente $\Delta E^* \sim 0.7t$. Los compuestos, por su parte, presentan cambios menores, con valores de ΔE^* que decrecen con la concentración de arcilla. En cuanto al comportamiento en el tiempo, sólo en el caso de NM3-R todos los valores del rango de tiempo cubierto se ajustan a un comportamiento lineal (con la menor pendiente, de tan solo 0.09). En el caso de Nr3-R, la pendiente es muy similar pero sólo los datos hasta 48 h presentan comportamiento lineal. Los materiales basados en 1 %p/p de arcilla presentan valores de ΔE^* que cambian el doble de rápido en el tiempo que los basados en 3 %p/p de oMt-R, siendo el rango de comportamiento lineal de ~ 24 -48 h.

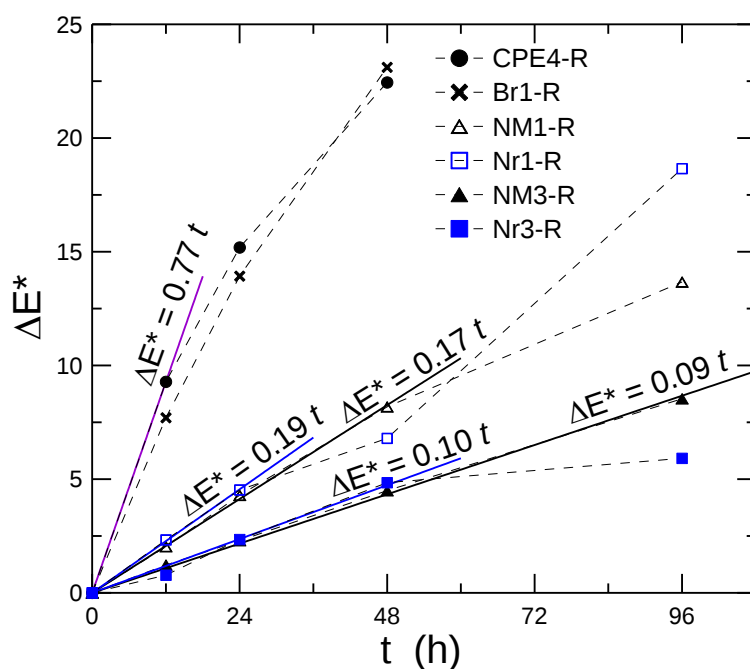


Figura 5.17. Diferencia global de color $\Delta E^* = (\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})^{1/2}$ respecto de la condición inicial de cada material de acuerdo a los valores de la Tabla 5.5 en función del tiempo de exposición a radiación UV.

Como es de esperar, la irradiación UV da lugar a la foto-degradación de los sistemas poliméricos. Para ello resulta útil analizar los espectros de IR de las materiales antes y después del añejamiento, ya que el proceso oxidativo de los polímeros introduce diferentes especies carbonilo en las macromoléculas. En el caso de CPE4, la foto-oxidación recién comienza a hacerse más notable luego de ~ 60 horas de tratamiento (Riechert *et al.*, 2023). El antioxidante original remanente luego de procesar este polímero en la mezcladora y el Irganox añadido hacen que el tiempo de protección sea más extenso que en CPE3. Por ello se ha elegido 96 horas de tratamiento para el estudio.

Tiempos mayores generan materiales muy frágiles, difíciles de manipular. Como ejemplo, la [Figura 5.18](#) muestra un ejemplar de película de NM1-R de ~ 0.12 mm de espesor que fue sometido a 120 h de tratamiento (60 h en cada cara). Al retirarlo de la cámara, el sector expuesto de la película se fracturó con facilidad.

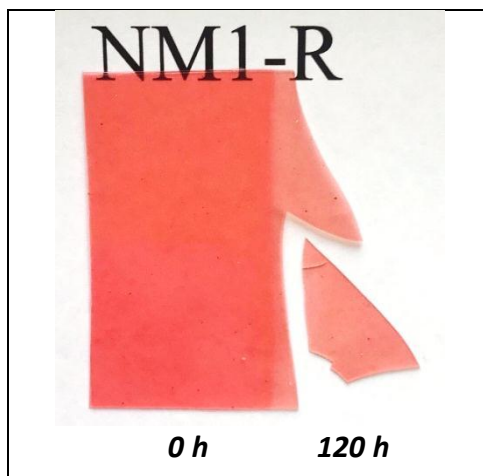


Figura 5.18. Fotografía de una película de ~ 0.12 mm de espesor de NM1-R sometida a 120 h de exposición a irradiación UV en su mitad derecha.

Las [Figuras 5.19](#) y [5.20](#) presentan los espectros de IR de películas de CPE4, Br1-R y los cuatro NCs, antes y después de 96 h de exposición a radiación UV (48 h en cada cara). Se presentan las mismas regiones de los espectros que en la Sección de caracterización estructural. Para mayor claridad, los espectros se desplazaron arbitrariamente sobre el eje de ordenadas. En este caso se utilizaron películas de ~ 0.12 mm de espesor para poder obtener espectros de calidad en el equipo FT-IR. Se puede observar que en todos los materiales la intensidad del conjunto de bandas solapadas centradas en 1712 cm^{-1} aumenta notoriamente luego de 96 h de exposición. Esto es causado por la formación de grupos carbonilo como producto del proceso de fotooxidación del polímero. De hecho, el índice de carbonilos que se estima utilizando la Ec. (4.2) vale 0.9, 1.1, 1.6 y 2.1 para CPE4-R, Br1-R, NM1-R y NM3-R, respectivamente. Los NCs presentan mayor aumento en la intensidad de las bandas de absorción de carbonilos que el polímero y la mezcla, que aumenta con la concentración de arcilla. Esto está de acuerdo con los resultados de Riechert y colaboradores, según los cuales la arcilla acelera la foto-degradación de los polímeros (Riechert *et al.*, 2019, 2023). En el caso de los NCs basados en Cr, un IC calculado entre 1620 y 1800 cm^{-1} debido a las bandas existentes en los materiales antes de ser tratados, da lugar a valores de 3.3 y 3.7. Esto señala que la foto-degradación del Cr estaría ocurriendo a una velocidad levemente mayor que la del polímero lineal.

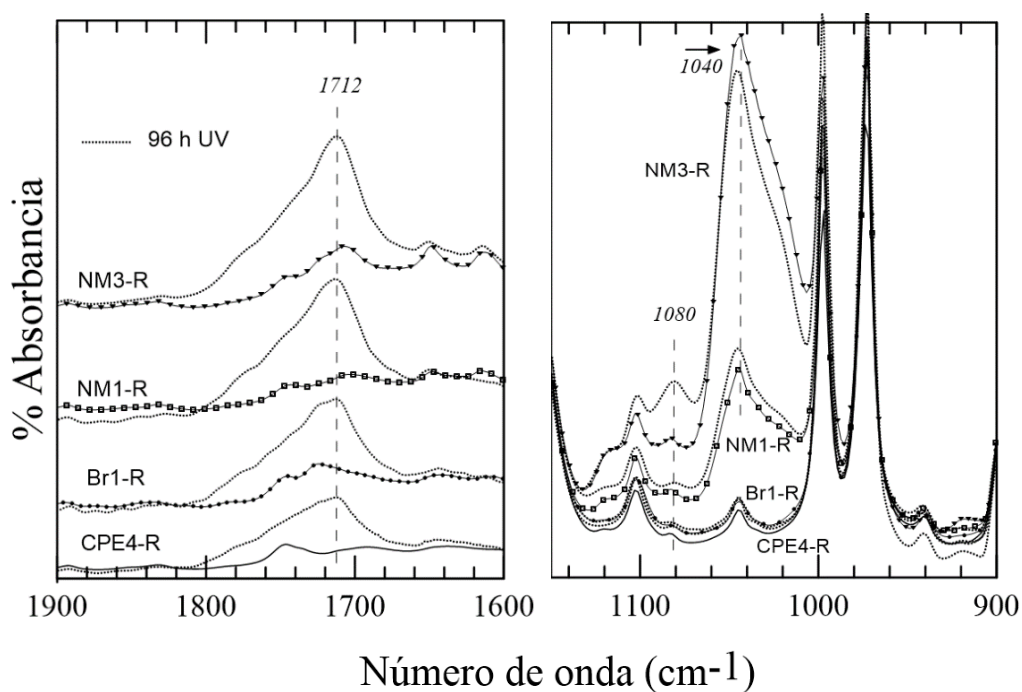


Figura 5.19. Espectros de infrarrojo de especímenes de CPE4-R, Br1-R y los dos NCs basados en MB antes y después de 96 h de tratamiento con irradiación UV.

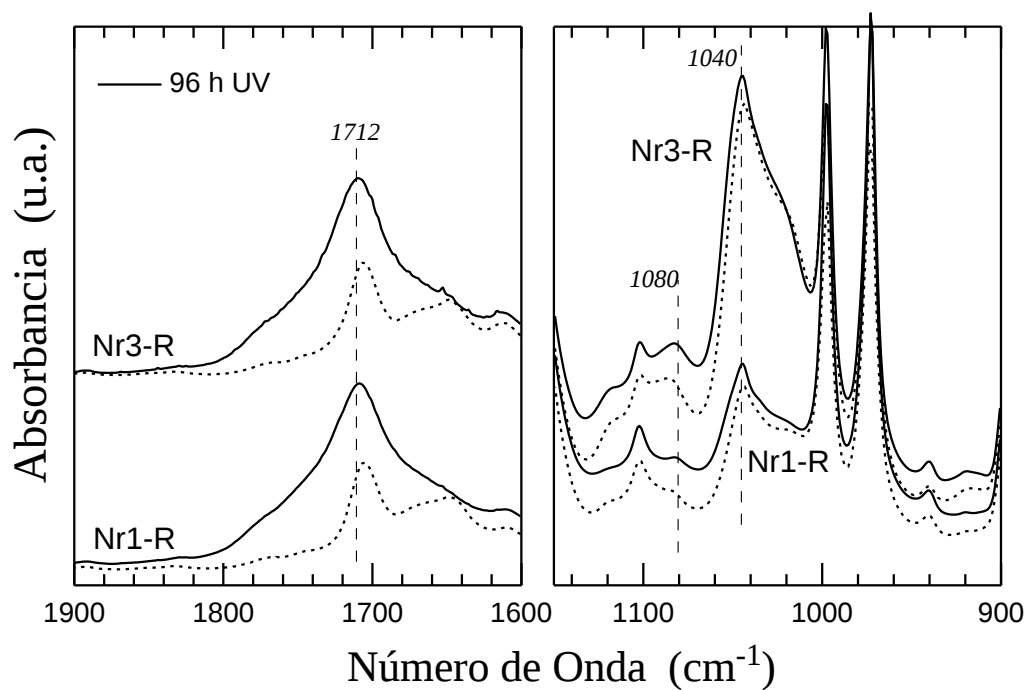


Figura 5.20. Espectros de infrarrojo de muestras de los dos NCs basados en Cr antes y después de 96 h de tratamiento con irradiación UV.

Las Figuras 5.19 y 5.20 también exhiben la región comprendida entre 1200-900 cm^{-1} donde se observa que la banda de absorción a $\sim 1040 \text{ cm}^{-1}$ disminuye levemente en intensidad, sobre todo en los NCs basados en 3 %p/p de arcilla, luego del tratamiento UV. Simultáneamente, la banda a

1080 cm^{-1} aumenta, sobre todo en los materiales basados en MB. Esto mismo fue discutido en el Capítulo anterior en relación con el añejamiento de compuestos coloreados de CPE3, donde se sugirió que interacciones químicas entre RA y la arcilla y/o el polímero con grupos polares estaría dando lugar a cambios en la intercalación/exfoliación de la oMt.

La **Figura 5.21** presenta los espectros UV-VIS de los materiales considerados en el Figura 5.19 antes y después de ser sometidos a 24 y 96 horas de irradiación UV. Los materiales antes de ser irradiados presentan la banda típica a 530 nm correspondiente a la absorción de la Rodamina 6G mientras que, como ocurriera con los NCs basados en CPE3, los compuestos NM1-R y NM3-R presentan una banda adicional centrada en 470 nm. Como se comentara en la **Sección 3.3.7** y en el **Capítulo 4**, esta banda se puede asociar a agregados de RA que estarían absorbidos en la arcilla con ordenamiento de sus grupos cromóforos. La relativa alta intensidad de esta banda en relación con los compuestos basados en CPE3, que aumenta notablemente con la concentración de arcilla, refuerza el concepto de que en este sistema de compuestos el colorante se encuentra absorbido/intercalado entre las láminas de arcilla.

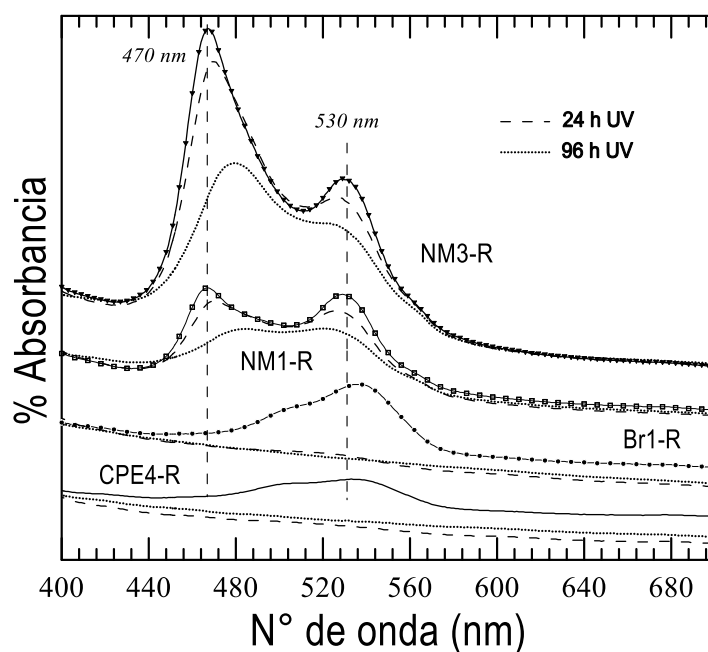


Figura 5.21. Espectros UV-vis de películas de 0.12 mm de espesor antes y después de 24 y 96 h de irradiación.

Luego de 24 horas de irradiación UV, los espectros de CPE4-R y Br1-R ya casi no presentan las bandas de absorción asociadas a RA. En el caso de los NCs, sin embargo, la intensidad de las bandas disminuye gradualmente, manteniendo altas intensidades aún a las 96 h de irradiación, en

concordancia con las mediciones de coloración realizadas. Esto es debido al papel protector que juega la arcilla en la degradación del colorante.

5.5.2. Migración de colorante

El estudio de resistencia a la decoloración de los materiales se completó con el análisis de extracción de colorante de muestras de CPE4-R, Br1-R, NM1-R y NM3-R sumergidas en agua destilada (AD) y metil-etil-cetona (MEK) durante 96 horas, tal como se describiera en la [Sección 3.3.6](#). La caracterización UV de los solventes permitió estimar la concentración de RA remanente en los viales utilizando las curvas de calibrado de la Figura 3.19. Los valores obtenidos se listan en la [Tabla 5.6](#). Como se puede observar las cantidades extraídas disminuyen con 4%p/p de Cr (Br1-R), este material presenta mejor solidez del color que el polímero original seguramente debido a interacciones entre el colorante y el polímero ramificado. La incorporación de arcilla mejora aún más la preservación del color. Todas las concentraciones de RA extraído son muy pequeñas, sobre todo si se comparan con la cantidad de RA disponible en las muestras que, como se estimara en el Capítulo 4, es de 55×10^{-4} mg/ml en el caso de los materiales basados en 0.1 %p/p de RA y de 165×10^{-4} mg/ml en el caso de NM3-R. Las cantidades extraídas corresponden a ~1.5% o menos del RA disponible, estando en el límite de detección de la técnica en el caso de NM1-R y NM3-R con AD.

Tabla 5.6. Concentración de RA en los solventes después de la extracción.

	concentración RA ⁽¹⁾ (10^{-4} mg/ml)	
	AD	MEK
CPE4-R	0.60	0.75
Br1-R	0.35	0.35
NM1-R	0.025	0.20
NM3-R	0.03	0.10

⁽¹⁾ Las concentraciones reportadas corresponden a un promedio de tres mediciones, y presentan una desviación máxima del 15%.

Los resultados antes descriptos concuerdan con los mínimos cambios en la intensidad de color que experimentan las películas tratadas. La [Figura 5.22](#) presenta una fotografía con especímenes de CPE4-R y los dos NCs basados en MB coloreados, antes y después del tratamiento de extracción con AD y MEK. Todas las piezas presentan excelente transparencia (en la imagen se puede observar claramente la textura de la hoja debajo de las películas) y colores que resultan prácticamente indistinguibles entre piezas tratadas o no tratadas. Estas muestras fueron caracterizadas por espectroscopia UV-Vis. La [Tabla 5.7](#) lista los valores de las absorbancias

características de RA medidas. En el caso CPE4-R, la pobre distribución del colorante (ver fotos en Figura 5.15 y 5.22) aumentan la dispersión de valores obtenidos. Se observa que la absorbancia disminuye en todos los materiales luego de 96 horas de extracción, sobre todo en el caso de los

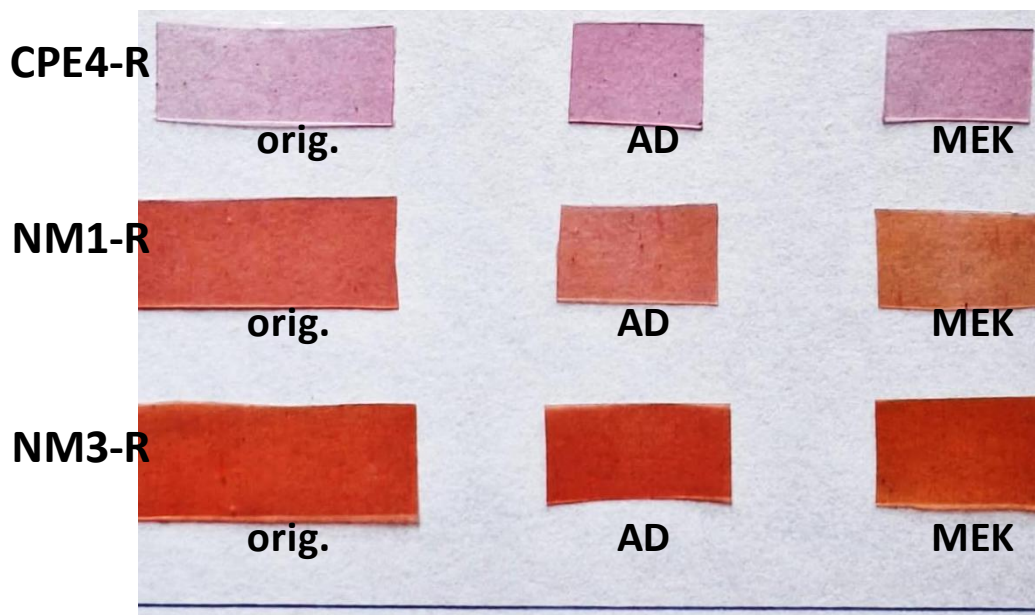


Figura 5.22. Fotografía con trozos películas de 0.12 mm de espesor antes (orig.) y después del tratamiento de 96 horas de extracción con agua destilada (AD) y metil-etil-cetona (MEK).

Tabla 5.7. Absorbancia en espectros UV-VIS determinada en películas antes y después de la extracción con solventes en longitud de onda características.

	antes de extracción	AD	MEK
	Absorbancia a 530 nm ⁽¹⁾		
CPE3-R	0.13	0.057	0.047
B1-R	0.24	0.058	0.040
NM1-R	0.23	0.074	0.058
NM3-R	0.25	0.21	0.18
	Absorbancia a 470 nm ⁽¹⁾		
NM1-R	0.22	0.12	0.083
NM3-R	0.46	0.33	0.35

⁽¹⁾ Las concentraciones reportadas corresponden a un promedio de tres mediciones, y presentan una desviación máxima del 15% (25% en CPE4-R).

materiales extraídos con MEK. Globalmente, NM3-R es el que presenta los menores cambios, con una disminución de absorbancia de aproximadamente 33 y 36% cuando se usa AD y MEK, respectivamente. En el caso de CPE4-R, Br1-R y NM1-R, las disminuciones globales son de 56, 76 y 42% para AD y de 64, 83 y 52% para MEK, respectivamente. Se observa, además, que la banda de 470 nm en los NCs experimenta en promedio un cambio menor que la de 530 nm luego de 96 horas de extracción con solvente. Esto concuerda con el resultado obtenido en los NCs basados en CPE3, que señalan que el colorante adsorbido en la arcilla es preferentemente retenido durante este tratamiento.

REFERENCIAS

- 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.
- Dashti, A., & Ahmadi, M. (2024). Recent Advances in Controlled Production of Long-Chain Branched Polyolefins. *Macromolecular Rapid Communications*, 2300746.
- Dealy, J. M., & Wang, J. (2013). *Melt rheology and its applications in the plastics industry*. Springer Science & Business Media.
- Guapacha, J.A., E.M. Vallés, M.D. Failla y L.M. Quinzani (2018). Efficiency of different chain-linking agents in the synthesis of long-chain branched polypropylene. Molecular, thermal and rheological characterization. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 57(12), 1209-1224.
- Guapacha, J., Barbosa, J., Vallés, E. M., Quinzani, L. M., & Failla, M. D. (2020). Improving melt strength of polypropylene by minimal branching and blending. *Journal of Applied Polymer Science*, 137(26), 48845.
- Karlsson, S., & Albertsson, A. C. (2002). Techniques and mechanisms of polymer degradation. In *Degradable Polymers: Principles and Applications* (pp. 51-69). Dordrecht: Springer Netherlands.
- Laguna-Gutierrez, E., Lopez-Gil, A., Saiz-Arroyo, C., Van Hooghten, R., Moldenaers, P., & Rodriguez-Perez, M. A. (2016). Extensional rheology, cellular structure, mechanical behavior relationships in HMS PP/montmorillonite foams with similar densities. *Journal of Polymer Research*, 23, 1-16.
- Li, Q., Yang, Q., Huang, Y., Chen, G., & Lv, Y. (2012). Effect of compatibilizer content on the shear and extensional rheology of polypropylene/clay nanocomposites. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 51(9), 1776-1793.
- Merchán Sandoval, J., Failla, M. D., & Quinzani, L. M. (2024). Polypropylene nanocomposites produced by in-situ grafting of maleic anhydride using different mixing procedures. *Polymer Composites*, 45(5), 4636-4649.
- Pandey J.K., Reddy, K.R., Mohanty, A.K., & Misra, M. (2014). *Handbook of polymer nanocomposites. Processing, performance and application. Vol. A: Layered silicates*, Springer-Verlag.
- Riechert, V., Failla, M., & Quinzani, L.M. (2017). Effect of montmorillonite on the crystallization and thermal degradation of poly (propylene-co-ethylene-co-1-butene) nanocomposites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 30(6), 741-761.
- Riechert, V., Quinzani, L.M., & Failla, M.D. (2018). Linear viscoelasticity, extensional viscosity, and oxygen permeability of nanocomposites based on propylene copolymer and organoclay. *Journal of Applied Polymer Science*, 135(6), 45840.
- Riechert, V.M., Ferrofino, A.G., Ressa, J.A., Failla, M.D., & Quinzani, L.M. (2019). Modification of propylene- α -olefin copolymers by maleic anhydride grafting and blending. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 24(4), 355-373.

- Riechert, V., Ferrofino, A., Quinzani, L.M., & Failla, M.D. (2023). Rheological properties and UV photo-oxidation of montmorillonite-filled random propylene–ethylene copolymers. *Polymer Bulletin*, 80(4), 3981-4004.
- Salleres, S., Arbeloa, F. L., Martínez, V., Corcóstegui, C., & Arbeloa, I. L. (2009). Effect of surfactant C12TMA molecules on the self-association of R6G dye in thin films of laponite clay. *Materials Chemistry and Physics*, 116(2-3), 550-556.
- Tabatabaei, S. H., Carreau, P. J., & Ajji, A. (2009). Rheological and thermal properties of blends of a long-chain branched polypropylene and different linear polypropylenes. *Chemical Engineering Science*, 64(22), 4719-4731.
- Zhao, W., Huang, Y., Liao, X., & Yang, Q. (2013). The molecular structure characteristics of long chain branched polypropylene and its effects on non-isothermal crystallization and mechanical properties. *Polymer*, 54(4), 1455-1462.

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO

6.1. CONCLUSIONES

Como se estableciera en el Capítulo 1, el objetivo global del presente plan de tesis ha sido desarrollar copolímeros de propileno-etileno coloreados con tintes orgánicos que presenten buena resistencia a la decoloración y resistencia en fundido. Para ello se prepararon nanocompuestos (NC) coloreados por mezclado en fundido a partir de dos copolímeros de propileno-etileno (CPE) con distinto contenido de etileno. La nano-carga usada es *Nanomer 144.P*, una montmorillonita organofílica (oMt) modificada con halogenuro de di-metil di-sebo hidrogenado de amonio, y el tinte es *Basic Red 1*, un colorante catiónico conocido como Rodamina 6G (RA). Los polímeros base para la preparación de los NCs son: un CPE lineal con 3 %p/p de etileno (CPE3), un CPE lineal con 4%p/p de etileno (CPE4) y un CPE ramificado (Cr) obtenido a partir de CPE4 por procesamiento reactivo de funcionalización con AM seguido de entrecruzamiento con m-xililendiamina (XDA). Se prepararon NCs coloreados de:

- CPE3 con 1, 2 y 3 %p/p de oMt, un copolímero de propileno-etileno comercial (Cg) en relación 3:1 de Cg/oMt, y 0.1 %p/p de RA,
- Cr con 1 y 3 %p/p de oMt y relación 10:1 de oMt/RA, y
- masterbach de Cr con oMt coloreada en relación 4:1 que se mezcló con CPE4 hasta tener NCs con 1 y 3 %p/p de oMt y relación 10:1 de oMt/RA.

A continuación se presentan las principales observaciones y conclusiones que se obtienen del análisis de resultados, primero para cada sistema polimérico, y luego globalmente.

Sistema CPE3/Cg/oMt

- ❖ Tanto el polímero como las mezclas CPE3/Cg y los NCs sintetizados presentan alta transparencia teniendo el tinte "rojo-púrpura" característico de la Rodamina 6G en el caso de los polímeros y la tonalidad "rojo-ocre" en el caso de los NCs.
- ❖ La arcilla cumple un papel fundamental en mejorar la dispersión de la RA en la matriz polimérica ya que el colorante no se dispersa bien cuando se adiciona como polvo al polímero fundido.
- ❖ El CPE3 y las mezclas CPE3/Cg coloreados pierden la mayor parte de su coloración luego de 24 horas de exposición a radiación UV, mientras que los NCs presentan buena solidez del color mostrando un fuerte tono rojo-anaranjado al final del proceso. El tiempo considerado equivaldría a una exposición de aproximadamente un mes y medio a la luz solar en época estival.

- ❖ La adición de tan solo un 1 %p/p de oMt reduce el cambio de color al punto que 24 horas de exposición a la radiación UV producen un ΔE^* en el compuesto que es similar al logrado en CPE3 después de 3 horas de exposición.
- ❖ La velocidad de foto-blanqueo de los NCs sigue un comportamiento lineal en las 24 horas consideradas para el estudio, con una pendiente que disminuye con la concentración de arcilla.
- ❖ Simultáneamente al proceso de foto-blanqueo, la matriz polimérica sufre degradación oxidativa que se ve acelerada por la disminución del tiempo de inducción a la oxidación inducido por la presencia de oMt/compatibilizante. De hecho, el índice de carbonilo del polímero aumenta exponencialmente con la concentración de arcilla, independientemente de la presencia de RA.
- ❖ La presencia de RA durante el tratamiento UV da lugar interacciones entre RA, Cg y arcilla que contribuyen a cambios en el estado de la intercalación/exfoliación de la arcilla.
- ❖ Todos los NCs presentan un grado similar y considerable de desagregación/intercalación de la arcilla homogéneamente distribuida, independientemente de la presencia de RA.
- ❖ Los resultados de DRX señalan que la arcilla aumenta en ~ 0.8 nm su espaciado basal al estar formando parte de los NCs, con tactoides de tamaño promedio muy similar, independientemente de la concentración de oMt.
- ❖ La pequeña concentración de colorante utilizada no interfiere en las características de la morfología final de los NCs ni en su comportamiento en flujo.
- ❖ El uso de compatibilizante funcionalizado con AM en la preparación de NCs de CPE3 da lugar a interacciones fuertes con la arcilla y/o su surfactante que favorecen la desagregación/exfoliación de la arcilla.
- ❖ El comportamiento viscoelástico lineal de los NCs es consistente con el excelente grado de desagregación observado por SEM, al presentar aumento de los módulos (principalmente del módulo elástico y a bajas frecuencias) como resultado de interacciones entre partículas
- ❖ Las cantidades de RA extraídas de películas delgadas de CPE3-R, B1-R y N1-R sumergidas en diferentes solventes durante 24 horas no superan el $\sim 1\%$ de la cantidad de RA disponible. Tanto las interacciones entre RA y los GA del Cg como la arcilla actúan como barrera a la difusión del colorante al medio. De hecho, la concentración de RA en todos los disolventes disminuye aproximadamente 10 veces al agregar tan sólo un 1 %p/p de arcilla al polímero seguramente debido a que parte del RA está adsorbida en la oMt y a que la difusión del colorante se torna más difícil al tener que hacerse a través de caminos tortuosos determinados por la arcilla altamente desagregada.

Sistema CPE4/oMt

- ❖ El proceso de modificación de CPE4 a través de su funcionalización con AM y posterior entrecruzamiento con XDA dio lugar a un polímero ramificado (Cr) con viscosidad de corte similar al polímero de partida y viscosidad extensional que refleja alta resistencia en fundido. De hecho, esta característica demuestra la existencia de una estructura molecular compleja con ramas largas en Cr.
- ❖ Tanto CPE4 como las mezclas de CPE4 y Cr y los NCs basados en Cr y en el MB presentan alta transparencia, teniendo cada uno los tintes "rojo-púrpura" o "rojo-ocre" típico de la presencia de RA o oMt-R.
- ❖ El polímero lineal presenta pobre dispersión del colorante, la cual mejora notablemente con la incorporación de Cr (en las mezclas CPE4/Cr) y, sobre todo, con el agregado de arcilla.
- ❖ El mezclado de oMt-R con Cr al producir el MB da lugar a una muy buena dispersión tanto de la arcilla como del colorante que se mantiene aún al mezclar el MB con polímero lineal. Por otro lado, la incorporación directa de oMt-R en Cr produce un material con menor transparencia y una notable cantidad de partículas y aglomerados.
- ❖ El CPE4 y su mezcla con Cr pierden la mayor parte de su coloración luego de 48 horas de exposición a radiación UV, mientras que los NCs conservan casi toda su coloración original en ese tiempo. De hecho, independientemente de la morfología de fases, todos los NCs presentan buena solidez del color luego de 96 horas de tratamiento, siendo los compuestos basados en MB los que muestran menor cambio en su coloración. Este tiempo equivaldría a una exposición de ~6 meses a la luz solar intensa.
- ❖ La adición de tan solo un 1 %p/p de oMt reduce el cambio de color de manera tal que se alcanza el mismo valor promedio de ΔE^* en los compuestos luego de 96 horas de tratamiento que el logrado en CPE4 después de 24 horas de exposición. Una baja concentración de arcilla desagregada/exfoliada produce un notable efecto protector en el foto-blanqueo de la RA.
- ❖ La velocidad de foto-blanqueo de los NCs sigue un comportamiento lineal con una pendiente que disminuye con la concentración de arcilla.
- ❖ La matriz polimérica de los NCs experimenta degradación oxidativa durante la exposición a radiación UV que se ve acelerada por la presencia de oMt.
- ❖ Todos los NCs presentan un grado similar y considerable de desagregación/intercalación de la arcilla homogéneamente distribuida, independientemente de la presencia de RA.

- ❖ Ambos tipos de NCs presentan distribución homogénea de partículas en las matrices poliméricas siendo los NCs basados en MB los que presentan mejor desagregación/exfoliación de la arcilla.
- ❖ Los NCs basados en Cr presentan tactoides con espaciado basal ~ 0.9 nm mayor que en la oMt original. Los NCs basados en MB y CPE4, tendrían dos poblaciones de partículas, una más importante formada por partículas que presentarían colapso de sus láminas respecto de la oMt original (espaciado basal ~ 0.45 nm menor) y otra más pequeña de tactoides intercalados con alto espaciado basal (espaciado basal ~ 1.2 nm mayor).
- ❖ El comportamiento viscoelástico lineal de los NCs es consistente con el excelente grado de desagregación observado por SEM, al presentar aumento de los módulos (principalmente del módulo elástico y a bajas frecuencias) como resultado de interacciones entre partículas
- ❖ El endurecimiento por deformación que presenta la viscosidad extensional de los NCs aumenta con la concentración de Cr presente en la matriz, y experimenta una disminución relativa a altas deformaciones cuanto mayor es el contenido de arcilla
- ❖ Las cantidades de RA extraídas de películas delgadas de CPE4-R y la mezcla CPE4/Cr son $\sim 1.5\%$ de la cantidad de RA disponible cuando se sumergen 96 horas en agua destilada o MEK. La presencia de arcilla en los NCs basados en MB reduce a $1/3$ y $1/30$ la cantidad de RA extraída en el caso de MEK y agua destilada, respectivamente.

Globalmente...

...los resultados del trabajo realizado muestran que ***es posible colorear copolímeros de propileno-etileno usando un colorante orgánico con poca afinidad con el polímero***. Esto se logra mediante la formación de nanocompuestos basados en pequeñas cantidades de montmorillonita organofílica.

Los resultados también indican que la solidez del color resulta superior en el caso de los sistemas basados en el copolímero de mayor peso molecular. De hecho, la velocidad de cambio global de color en los NCs de CPE4 es la mitad que en los NCs de CPE3.

En el rango de concentraciones de arcilla considerado, 1% p/p resulta óptimo para otorgar resistencia a la decoloración ya que una concentración baja de arcilla es conveniente para reducir a un mínimo su efecto en acelerar la foto-degradación del polímero y a la vez 1% p/p está teniendo un efecto notable en mejorar la solidez del color, dispersar el colorante, y reducir la concentración de compatibilizante necesaria para lograr un NC de buena calidad cuando se usa un copolímero lineal.

Si se comparan los resultados correspondientes a NCs coloreados basados en el copolímero ramificado (Cr) con los de aquellos sintetizados por mezclado de un masterbatch y polímero lineal, se observa que esta última metodología da lugar a los materiales con la mejor desagregación/exfoliación de la arcilla y sin presencia de aglomerados macroscópicos, al menor efecto sobre las propiedades de flujo respecto del polímero, y a la menor aceleración de la degradación del polímero inducida por radiación UV. Por otro lado, estos materiales presentan las menores resistencia en fundido. La solidez del color no resulta afectada por el método utilizado.

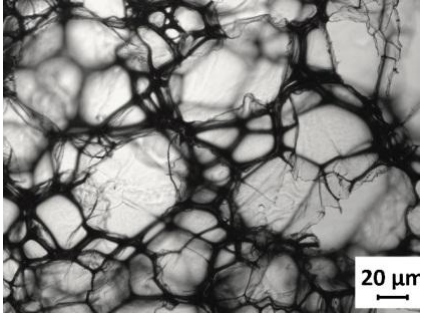
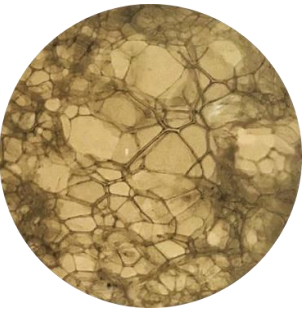
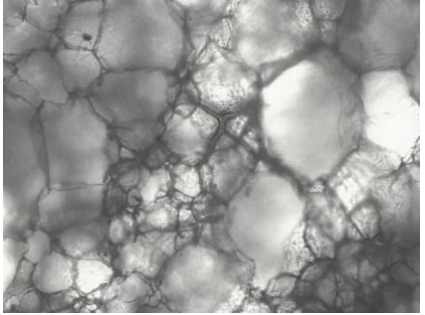
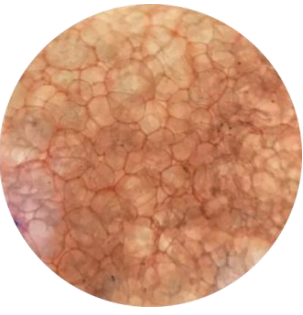
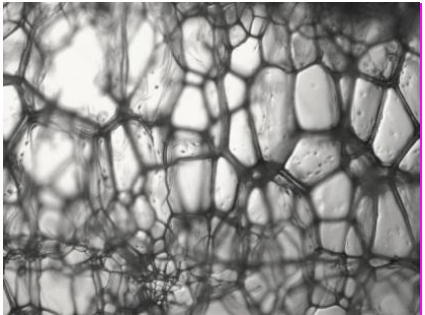
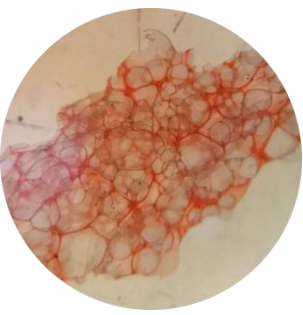
Resultados preliminares de espumado se muestran en la [Tabla 6.1](#). Piezas de aproximadamente $10 \times 10 \times 1$ mm de CPE4, NM1-R y NM3-R fueron procesadas en el equipo mostrado en las [Figuras 3.24 y 3.25](#) bajo las condiciones que se describen en la [Sección 3.4](#). La Tabla incluye una foto de una muestra original junto a otra espumada de cada material, e imágenes de un corte delgado obtenidas en un microscopio óptico y mediante una lupa. Las imágenes del microscopio son de 0.29×0.22 mm. De acuerdo a estos resultados la espuma de CPE4 presenta celdas con mayor dispersión de tamaños con signo de colapso y espacios interconectados. El material que presentaría celdas de tamaño más uniforme y menor colapso sería NM3-R, que es el sistema polimérico que tiene mayor resistencia en fundido de los tres analizados debido a la concentración de Cr que contiene. La densidad de las espumas está de acuerdo con las características mencionadas de las celdas. Estos resultados preliminares sugieren que una proporción baja de polímero ramificado puede inducir mejoras en la calidad de las espumas, y refuerza la conclusión previa de que la metodología basada en masterbatch y polímero lineal resulta prometedora.

6.2. TRABAJO FUTURO

En base a los resultados obtenidos, y las conclusiones antes listadas, se proponen las siguientes líneas como trabajo futuro.

- Completar el estudio de espumado de CPE lineales y ramificados y sus NCs coloreados tanto ampliando el rango de materiales como profundizando la caracterización de las espumas obtenidas.
- Extender el estudio de NCs basados en mezcla de MB y CPE4 para obtener sistemas con 0.1-0.5 %p/p de oMt coloreada, principalmente en relación con la solidez del color, y utilizando

Tabla 6.1 - Imágenes de muestras originales de algunos materiales junto a las de muestras espumadas (izq.), y cortes delgados observados en microscopio óptico (centro) y mediante lupa (der.)

CPE4 $(\rho = 27 \text{ kg/m}^3)$			
NM1-R $(\rho = 40 \text{ kg/m}^3)$			
NM3-R $(\rho = 44 \text{ kg/m}^3)$			

distintos paquetes de estabilizantes térmicos y a la radiación UV para disminuir el efecto de aceleración de la degradación del polímero que posee la arcilla.

- Extender el estudio considerando copolímeros con distinto grados de ramificación, masterbatch de distintas composiciones, y distintas concentraciones de RA, con el fin de encontrar la combinación que optimice las propiedades del sistema y su comportamiento en espumado.
- Extender el estudio a otros colorantes orgánicos que se utilizan en el teñido de POs pero acarreando problemas en el procesamiento y/o uso final de las piezas.