



**UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR**

**TESIS DE DOCTORA EN INGENIERÍA QUÍMICA**

**Estudio de nanocompuestos basados  
en copolímeros de propileno y  
montmorillonita organofílica**

Verónica Mariel Riechert

**BAHÍA BLANCA**

**ARGENTINA**

**2017**



## PREFACIO

Esta Tesis se presenta como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Doctora en Ingeniería Química, de la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad u otra. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el ámbito del Departamento de Ingeniería Química durante el período comprendido entre el 1 de Abril de 2012 y el 28 de Abril de 2017, bajo la dirección de la Doctora en Ingeniería Química Lidia María Quinzani y el Doctor en Ingeniería Química Marcelo Daniel Failla.

Verónica Mariel Riechert



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.

Agradezco a mis directores, Lidia y Marcelo, por su dedicación constante y acompañamiento durante estos cinco años.

Agradezco a mis padres por haberme dado la posibilidad de formarme como Ingeniera, para luego seguir con este camino. Sé del gran esfuerzo que significó, y el amor con que lo hicieron. Gracias por todo, los amo.

Agradezco a mis amigos y a mi hermana por el acompañamiento incondicional, no sólo en esta etapa de mi vida, sino en todas. Ellos hacen que la vida sea aún más bella.

Gracias a PLAPIQUI, un lugar donde encontré mucha gente linda, y del que me llevo grandes amistades y gratos recuerdos.

Agradezco muy especialmente a mi gran compañero de vida, Juan, quién estuvo en todo momento a mi lado compartiendo las alegrías, y siendo mí sostén en las tristezas, brindándome siempre su infinita paciencia y amor incondicional.

Simplemente, MUCHAS GRACIAS!

Vero



## Resumen

El polipropileno (PP) es uno de los polímeros de mayor importancia comercial a nivel mundial, dada su excelente relación desempeño/costo. Entre sus propiedades se puede citar la buena resistencia química, alta rigidez y resistencia a la fatiga, aunque presenta relativamente baja resistencia al impacto. Entre las modificaciones que se introducen a esta poliolefina, se puede citar la copolimerización. La copolimerización de propileno con pequeñas cantidades de  $\alpha$ -olefinas, tal como etileno, da lugar a copolímeros al azar (CRP). De esta manera, se logra una disminución de la cristalinidad y un aumento de la tenacidad respecto del PP, así como mayor transparencia, y mayor resistencia al impacto y flexibilidad. Estas características hacen que los CRP sean muy utilizados, por ejemplo, en la fabricación de películas para aplicaciones en envases flexibles y embalajes.

Los CRP, sin embargo, tendrían disminuida su capacidad barrera a gases, lo que se puede mejorar por el agregado de nanocargas. Las arcillas (como la montmorillonita, MMT) son materiales muy nobles para esta aplicación, dada su gran capacidad de delaminación en tactoides o apilamientos de láminas de espesores en la escala nanométrica. Además, admiten el intercambio de sus cationes interlaminares por otros orgánicos de mayor tamaño, lo que contribuye a aumentar su afinidad con las poliolefinas.

El objetivo general de esta tesis ha sido estudiar la modificación de CRPs por mezclado en fundido con MMT organofílica (oMMT) con el fin de mejorar sus propiedades. Específicamente se ha pretendido: obtener NCs de CRP y oMMT determinando las condiciones que permitan la desagregación de la arcilla, funcionalizar los CRP (CRPg) con grupos anhídrido (GA) para obtener materiales que puedan utilizarse como compatibilizantes de los NCs, y analizar el efecto del peso molecular y concentración de comonomero, así como del grado de funcionalización del compatibilizante y las concentraciones relativas de CRP, CRPg y oMMT en las características estructurales de los compuestos obtenidos y en sus propiedades térmicas, de flujo, resistencia a la fotodegradación, y de barrera a oxígeno.

Los resultados obtenidos permiten concluir que: la presencia del compatibilizante es indispensable para generar NCs de CRP/CRPg/oMMT, los que resultan de tipo intercalado/exfoliado; el peso molecular del polímero y el contenido de GA en el CRPg son factores clave en el grado de desagregación/exfoliación logrado en la nanocarga; el agregado de arcilla a los polímeros no altera significativamente sus procesos de fusión y cristalización,

ni su grado de cristalinidad; la presencia de oMMT produce un incremento en la viscosidad extensional con strain softening, efecto que resulta más importante cuanto mayor es la concentración de arcilla y la velocidad de deformación extensional usada; la nanocarga produce un retardo de  $\sim 30^{\circ}\text{C}$  en el inicio del proceso de degradación no oxidativa de los polímeros con un aumento significativo en su velocidad de degradación; y la oMMT reduce la permeabilidad al oxígeno de los polímeros y cataliza los procesos de degradación oxidativa por efecto de la radiación ultravioleta.

Globalmente, los resultados obtenidos en esta tesis muestran que las propiedades de un CRP se pueden mejorar con el agregado de arcilla y que ésta estaría cumpliendo dos papeles, por un lado permitiría reducir la permeabilidad de películas de CRP (con el consecuente ahorro de material) y por otro favorecer su degradación reduciendo el impacto de estos materiales en el medio ambiente.



## Abstract

Polypropylene (PP) is one of the most important polymers worldwide, given the excellent relation between performance and cost. Among its properties, it can be mentioned its good chemical resistance and high stiffness and fatigue, even though it has relatively low impact resistance. This polyolefin can be modified by copolymerization. The copolymerization of propylene with small amounts of  $\alpha$ -olefins, such as ethylene, results in random propylene copolymers (CRP). This type of polymer presents lower crystallinity and higher tenacity than PP, as well as greater transparency, impact resistance and flexibility. These characteristics make CRPs widely used, for example, in the manufacture of films for applications in flexible packaging.

The CRPs, however, display lower gas barrier capacity than PP, which can be improved by the addition of nanofillers. Clays (such as montmorillonite, MMT) are very noble materials for this application, given their capacity for delamination in tactoids of nanoscale size. Additionally, this type of filler can be modified by interchange its interlamellar cations with larger organic ones contributing to increase its affinity with polyolefins.

The general objective of this thesis has been to study the modification of CRPs by melt mixing with organophilic MMT (oMMT) in order to improve their properties. Specifically, it has been sought to: obtain NCs of CRP and oMMT by determining the conditions that allow the disintegration of clay; functionalize the CRPs with anhydride groups (GA) to obtain materials that can be used as compatibilizers of the NCs; and analyze the effect of molecular weight and concentration of comonomer, as well as the degree of functionalization of the compatibilizer and the relative concentrations of CRP, CRPg and oMMT, in the structural characteristics of the obtained compounds and in their thermal properties, flow behavior, resistance to photo-degradation, and oxygen permeability.

The obtained results allow to conclude that: the presence of the compatibilizer is indispensable to generate intercalated/exfoliated CRP/CRPg/oMMT NCs; the molecular weight of the polymer and the GA content of CRPg are key factors in the degree of disaggregation/exfoliation achieved in the nanofiller; the addition of clay does not alter significantly the melting and crystallization processes of the polymers, nor their degree of crystallinity; the presence of oMMT produces an increase in the extensional viscosity of the CRPs displaying strain softening, which is more important as the clay concentration and rate of extensional deformation increase; the nanofiller produces a delay of  $\sim 30^{\circ}\text{C}$  in the

beginning of the non-oxidative degradation process of the polymers with a significant increase in the rate of degradation; and oMMT reduces the oxygen permeability of the polymers and catalyzes the processes of oxidative degradation by ultraviolet radiation.

Overall, the results obtained in this thesis show that the properties of a CRP can be improved with the addition of clay, and that this filler fulfills two roles. On one hand it reduces the permeability of CRP films (with the consequent saving of material) and on the other, it favors their degradation by reducing the impact of these materials on the environment.

## Índice

Resumen	I
Abstract	III
Índice	V
Índice de Figuras	IX
Índice de Tablas	XVII
Índice de Ecuaciones	XIX

### Capítulo 1. Introducción

1.1. Consideraciones Generales	1
1.2. Objetivos planteados	5
1.3. Organización de la Tesis	6
Bibliografía	6

### Capítulo 2. Copolímeros de propileno, Arcilla y Nanocompuestos.

#### Revisión bibliográfica

2.1. Copolímeros al azar de propileno (CRP)	9
2.2. Arcilla	13
2.2.1. Arcillas organofílicas	16
2.2.2. Montmorillonita (MMT)	17
2.3. Nanocompuestos poliméricos	20
2.3.1. Microestructura	21
2.3.2. Métodos de elaboración de NCPs	23
2.4. Nanocompuestos de Polipropileno y Polietileno	28
2.4.1. Consideraciones para la elaboración de NCs de PE o PP	28
2.4.2. Caracterización y propiedades de NCs de PE o PP	35

2.4.3. Nanocompuestos basados en CRP y arcilla	48
2.4.4. Aplicaciones concretas de NCPs	53
Bibliografía	54

### **Capítulo 3. Materiales utilizados, Métodos de elaboración y Técnicas de caracterización.**

3.1. Materiales	63
3.1.1. Polímeros	63
3.1.2. Montmorillonita Organofílica (oMMT)	65
3.1.3. Anhídrido Maleico (AM)	65
3.1.4. Peróxido Orgánico	66
3.1.5. Antioxidante	67
3.2. Elaboración de Compatibilizantes	68
3.2.1. Equipo utilizado	68
3.2.2. Acondicionamiento de los materiales	69
3.2.3. Funcionalización	69
3.2.4. Purificación	70
3.3. Elaboración de Nanocompuestos y Mezclas Poliméricas	71
3.4. Técnicas de Caracterización	73
3.4.1. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	73
3.4.2. Difracción de Rayos-X (DRX)	76
3.4.3. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)	78
3.4.4. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	80
3.4.5. Termogravimetría (TGA)	82
3.4.6. Análisis Reológico	83
3.4.7. Permeabilidad al Oxígeno	93

3.4.8. Degradación mediante radiación ultravioleta	95
Bibliografía	97

#### **Capítulo 4. Polímeros y Mezclas**

4.1. Polímeros Funcionalizados	99
4.2. Mezclas Binarias de Polímeros	101
4.3. Caracterización Térmica de Polímeros y Mezclas	103
4.3.1. Calorimetría Diferencial de Barrido	103
4.3.2. Termogravimetría	111
4.4. Caracterización Reológica	116
4.4.1. Copolímeros	118
4.4.2. Copolímeros funcionalizados y mezclas	123
4.5. Conclusiones	130
Bibliografía	132

#### **Capítulo 5. Nanocompuestos basados en el copolímero de propileno-etileno-butileno**

5.1. Introducción	135
5.2. Caracterización estructural	136
5.2.1. Microscopía Electrónica de Barrido	136
5.2.1. Difracción de Rayos X	144
5.3. Caracterización química	150
5.4. Caracterización térmica	154
5.4.1. Calorimetría Diferencial de Barrido	154
5.4.2. Termogravimetría	167
5.5. Caracterización reológica	174
5.5.1. Propiedades Viscoelásticas Lineales	174

5.5.2. Reología extensional	185
5.6. Permeabilidad	192
5.7. Degradación mediante radiación ultravioleta	195
5.8. Nanocompuestos elaborados en Mini-extrusor	201
5.9. Conclusiones	207
Bibliografía	210

## **Capítulo 6. Nanocompuestos basados en copolímeros de propileno-etileno**

6.1. Introducción	217
6.2. Caracterización estructural	218
6.2.1. Microscopía electrónica de barrido	218
6.2.2. Difracción de rayos x	223
6.3. Caracterización química	225
6.4. Caracterización térmica	227
6.5. Caracterización reológica	232
6.6. Permeabilidad	236
6.7. Conclusiones	238
Bibliografía	239

## **Capítulo 7. Conclusiones y trabajo futuro**

7.1. Conclusiones	243
7.1.1. Copolímeros y sus mezclas	243
7.1.2. Nanocompuestos	244
7.1.3. Comparación con Nanocompuestos de PP	248
7.2 Trabajo futuro	254
Bibliografía	254

## Índice de Figuras

<b>Figura 1.1.</b> Producción mundial de materiales plásticos en millones de toneladas (Plastic Europe, 2016).	1
<b>Figura 1.2.</b> Distribución regional de producción de termoplásticos, incluyendo poliuretanos (Plastic Europe, 2016).	2
<b>Figura 2.1.</b> Representación esquemática de moléculas de polipropileno isotáctico y copolímero al azar propileno-etileno.	11
<b>Figura 2.2.</b> Estructura de un silicato laminar 2:1 (Passador et al., 2017).	14
<b>Figura 2.3.</b> Representación de un apilamiento o tactoide de láminas flexibles de arcilla, mostrando el plano basal (Passador et al, 2017).	15
<b>Figura 2.4.</b> Representación del desplazamiento de cationes inorgánicos por cationes orgánicos, para generar una arcilla organofílica.	16
<b>Figura 2.5.</b> Estructura química de los surfactantes empleados en la elaboración de las oMMT presentadas en la Tabla 2.1. La composición promedio del sebo hidrogenado (HT) y del sebo (T) es de: C18: 65%, C16: 30%, C14: 5%.	19
<b>Figura 2.6.</b> Esquema de las posibles estructuras de un NCP.	22
<b>Figura 2.7.</b> Esquema representativo de la elaboración de NCPs mediante mezclado en solución (Mittal, 2009).	23
<b>Figura 2.8.</b> Esquema representativo de la elaboración de NCPs mediante polimerización in-situ.	25
<b>Figura 2.9.</b> Esquema representativo de la elaboración de NCPs mediante mezclado en fundido.	26
<b>Figura 2.10.</b> Micrografías obtenidas por TEM de NCs preparados con 5 %p/p de oMMT y PP de bajo (a) y alto (b) peso molecular (Kim et al., 2001).	29
<b>Figura 2.11.</b> Micrografías obtenidas por TEM de NCs pasados en PP y Cloisite 15A (2 %p/p), sin (a) y con compatibilizante de menor (b) y mayor (c) peso molecular. La micrografía (d) es de un NC equivalente al (c) preparado usando masterbatch (Perrin-Sarazin et al., 2005a).	32
<b>Figura 2.12.</b> Módulo elástico y viscosidad compleja de NCs con composiciones 65/30/5 de PP/PP-g-MA/oMMT preparados por mezclado en fundido a diferentes velocidades de mezclado en una mezcladora tipo batch (Lertwimolnun y Vergnes 2005).	34
<b>Figura 2.13.</b> Micrografías obtenidas por SEM de NCs de PP/oMMT (izquierda) y PP/PPg/oMMT (derecha) correspondientes a las micrografías (a) y (c) de la Figura 2.10 (Perrin-Sarazin et al., 2005a).	36
<b>Figura 2.14.</b> Micrografía obtenida por SEM para NC de HDPE/PEg/oMMT con 15 %p/p de oMMT y relación 2:1 compatibilizante arcilla. Magnificación 40000x (Horst et al., 2014).	37

<b>Figura 2.15.</b> Espectros de Infrarrojo de NCs basados en HDPE/PEg/oMMT, y del PEg empleado como compatibilizante en los NCs. (Horst et al., 2014).	38
<b>Figura 2.16.</b> Exotermas de cristalización (a) y endotermas de fusión (b) obtenidas por DSC a 20°C/min de PP, mezclas, y NCs basados en PP y oMMT (Lai et al., 2009).	39
<b>Figura 2.17.</b> Endotermas de fusión (a) y exotermas de cristalización (b) obtenidas a 10°C/min de PP, mezclas y NCs basados en PP y oMMT. (Dong y Bhattacharyya, 2010).	40
<b>Figura 2.18.</b> Resultados de ensayos de TGA bajo atmósfera no oxidativa (arriba) y oxidativa (abajo) de LDPE, mezclas LDPE/PEg, compuesto LDPE/oMMT, y dos NCs del tipo LDPE/PEg/oMMT. (Morawiec et al., 2005).	41
<b>Figura 2.19.</b> Módulo elástico y tangente del ángulo de desfasaje de NCs del tipo PP/PPg/oMMT con relación 3:1 PPg/oMMT y concentraciones de arcilla de 2 a 15 %p/p que aumentan en el sentido indicado. Resultados de muestras frescas (a) y añejadas térmicamente (b). (Rohlmann et al., 2006).	43
<b>Figura 2.20.</b> Viscosidad elongacional transitoria de NCs del tipo PP/PPg/oMMT, habiendo sido la oMMT modificada en algunos casos con aminosilanos (PPC2 y PPC4) (Ren et al., 2014).	45
<b>Figura 2.21.</b> Permeabilidad al oxígeno de PP, NCs basados en PP/PPg/oMMT y de sus matrices, en función de la concentración de arcilla (Horst et al., 2012).	46
<b>Figura 2.22.</b> Índice de carbonilo en función del tiempo de irradiación UV, de PP y NCs basados en PP/LDH y PP/MMT (Ding y Qu, 2006).	48
<b>Figura 2.23.</b> Difractogramas de Rayos X de NCs basados en CRP, 2 %p/p de oMMT y 3 %p/p de diferentes compatibilizantes (Liu et al., 2012).	51
<b>Figura 2.24.</b> Micrografías obtenidas por TEM de los NCs de la Figura 2.21: (a) A2, (b) B2, (c) C2, (d) D2 (Liu et al., 2012).	51
<b>Figura 3.1.</b> Molécula de Anhídrido Maleico.	66
<b>Figura 3.2.</b> Molécula del antioxidante Irganox® 1010.	67
<b>Figura 3.3.</b> Imagen de la mezcladora Brabender Plastograph® con la cámara abierta.	69
<b>Figura 3.4.</b> Imagen de la máquina de prensado manual.	70
<b>Figura 3.5.</b> Esquema comparativo de formación de imagen en TEM y SEM (izq.) y esquema básico de funcionamiento del SEM (der.).	75
<b>Figura 3.6.</b> Esquema de corte de pieza para su observación por SEM.	76
<b>Figura 3.7.</b> Fenómeno de Difracción de Rayos-X.	77
<b>Figura 3.8.</b> Esquemas representativos del efecto de los distintos modos de vibración de enlaces químicos sobre la longitud de onda de una radiación incidente.	79
<b>Figura 3.9.</b> Representación esquemática de una endoterma de fusión y el cálculo de la correspondiente entalpía de fusión a partir del área.	82



<b>Figura 3.10.</b> Esquemas representativos del flujo de corte y el extensional uniaxial simples.	84
<b>Figura 3.11.</b> Representación esquemática del comportamiento de los módulos dinámicos en función de la frecuencia para polímeros homogéneos de muy baja polidispersión.	87
<b>Figura 3.12.</b> Comportamiento típico de la viscosidad elongacional transitoria de materiales poliméricos.	88
<b>Figura 3.13.</b> Reómetro AR-G2 de TA Instruments con cámara de calefacción abierta y plato inferior instalado.	90
<b>Figura 3.14.</b> Accesorio SER anexo al motor de rotación del reómetro AR-G2 y detalle de tambores con muestra en ensayo de estiramiento.	91
<b>Figura 3.15.</b> Esquematización del camino tortuoso recorrido por una molécula al difundir en un NC.	94
<b>Figura 3.16.</b> Equipo de medición de permeabilidad Mocon Ox-Tran 2/2.	95
<b>Figura 3.17.</b> Esquema de operación de la cámara de envejecimiento UV.	96
<b>Figura 4.1.</b> Espectros de FTIR para los seis polímeros funcionalizados (ordenados según la intensidad de la banda de absorción a $1790\text{ cm}^{-1}$ ).	100
<b>Figura 4.2.</b> Espectros de FTIR para el CPEB, los polímeros funcionalizados, y las respectivas mezclas binarias. Espectro en línea punteada corresponde a predicción de una regla de mezclado equivalente a mezcla m-31.	102
<b>Figura 4.3.</b> Exotermas de cristalización de los copolímeros obtenidas a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .	104
<b>Figura 4.4.</b> Endotermas de fusión de los cinco polímeros originales obtenidas a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .	106
<b>Figura 4.5.</b> Exotermas de cristalización de los polímeros, los funcionalizados y sus mezclas, obtenidas a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .	107
<b>Figura 4.6.</b> Temperatura de cristalización de polímeros y polímeros funcionalizados en función de la viscosidad a velocidad de deformación de corte nula (indicativa del peso molecular de cada familia de polímeros). Los valores junto a los símbolos corresponden a la concentración de GA en los polímeros funcionalizados	109
<b>Figura 4.7.</b> Endotermas de fusión de los polímeros, los funcionalizados y sus mezclas, obtenidas a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .	110
<b>Figura 4.8.</b> Peso residual de los polímeros puros en función de la temperatura registrado en ensayos de degradación por TGA a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .	111
<b>Figura 4.9.</b> Derivada del peso residual respecto de la temperatura correspondiente a las curvas de la Figura 4.8.	113
<b>Figura 4.10.</b> Peso residual (arriba) y derivada del peso residual (abajo) en función de la temperatura para el CPEB, los CPEBg y las correspondientes mezclas.	115

<b>Figura 4.11.</b> <i>Peso residual (arriba) y derivada de la peso residual (abajo) en función de la temperatura para las familias de polímeros basadas en CPEb3 (izquierda) y CPEm3 (derecha).</i>	116
<b>Figura 4.12.</b> <i>Peso residual (arriba) y derivada de la peso residual (abajo) en función de la temperatura para las familias de polímeros basadas en CPEa3 (izquierda) y CPEa4 (derecha).</i>	117
<b>Figura 4.13.</b> <i>Módulo elástico, módulo viscoso y viscosidad dinámica a 180°C en función de la frecuencia de los cinco polímeros puros.</i>	119
<b>Figura 4.14.</b> <i>Tangente del ángulo de desfase en función de la frecuencia calculado a partir de las curvas de la Figura 4.13.</i>	120
<b>Figura 4.15.</b> <i>Ángulo de desfase de CPEa3 medido a distintas temperaturas en función de la frecuencia.</i>	121
<b>Figura 4.16.</b> <i>Curvas maestras del ángulo de desfase en función de la frecuencia. <math>T_0 = 180^\circ\text{C}</math>.</i>	122
<b>Figura 4.17.</b> <i>Módulo elástico en función de la frecuencia de CPEB, los CPEBg y sus mezclas. Se incluye la predicción de la Regla de Mezclado Logarítmica. <math>T = 180^\circ\text{C}</math>.</i>	124
<b>Figura 4.18.</b> <i>Viscosidad dinámica en función de la frecuencia de CPEB, los CPEBg y sus mezclas. Se incluye la predicción de la Regla de Mezclado Logarítmica. <math>T = 180^\circ\text{C}</math>.</i>	125
<b>Figura 4.19.</b> <i>Módulo elástico en función de la frecuencia para las cuatro familias de copolímeros. Se incluye la predicción de la Regla de Mezclado Logarítmica. <math>T = 180^\circ\text{C}</math>.</i>	127
<b>Figura 4.20.</b> <i>Viscosidad dinámica en función de la frecuencia para las cuatro familias de copolímeros. Se incluye la predicción de la Regla de Mezclado Logarítmica. <math>T = 180^\circ\text{C}</math>.</i>	128
<b>Figura 4.21.</b> <i>Peso molecular de los polímeros originales y peso molecular y concentración de grupos anhídrido en los polímeros funcionalizados</i>	129
<b>Figura 5.1.</b> <i>Micrografías de C5. Magnificaciones 1000x (sup.) y 10000x (inf.).</i>	137
<b>Figura 5.2.</b> <i>Micrografías de los compuestos N5-11 (sup.), N5-21 (med.) y N5-31 (inf). Magnificación 1000x.</i>	139
<b>Figura 5.3.</b> <i>Micrografías de los compuestos N2 (sup.), N5 (med.) y N8 (inf). Magnificación 1000x.</i>	140
<b>Figura 5.4.</b> <i>Micrografías de los compuestos N5-11 (sup.), N5-21 (med.) y N5-31 (inf.). Magnificación 10000x.</i>	142
<b>Figura 5.5.</b> <i>Micrografías de los compuestos N2 (sup.), N5 (med.) y N8 (inf). Magnificación 10000x.</i>	143
<b>Figura 5.6.</b> <i>Micrografía del compuesto N8 obtenida usando una magnificación de 40000x.</i>	144

<b>Figura 5.7.</b> <i>Difractogramas de rayos X de la oMMT y los NCs con 5%p/p de arcilla.</i>	145
<b>Figura 5.8.</b> <i>Difractogramas de rayos X de la oMMT los NCs sintetizados con relación 3:1 compatibilizante:arcilla.</i>	147
<b>Figura 5.9.</b> <i>Región de carbonilos de los espectros de infrarrojo de CPEB, CPEBg2, C5 y los NC basados en CPEBg2.</i>	151
<b>Figura 5.10.</b> <i>Región de grupos Si-O-Si de los espectros de infrarrojo de CPEB, CPEBg2, C5 y los NC basados en CPEBg2.</i>	151
<b>Figura 5.11.</b> <i>Región de carbonilos de los espectros de infrarrojo de CPEB, CPEBg1 y NCs basados en CPEBg1.</i>	153
<b>Figura 5.12.</b> <i>Región de grupos Si-O-Si de los espectros de infrarrojo de CPEB, CPEBg1 y los NCs basados en CPEBg1.</i>	153
<b>Figura 5.13.</b> <i>Exotermas de cristalización obtenidas a 10°C/min de los NCs basados en CPEBg1. La exoterma de m-N5 se incluye con rombos vacíos.</i>	155
<b>Figura 5.14.</b> <i>Exotermas de cristalización obtenidas a 10°C/min de los NCs basados en CPEBg2. Los símbolos vacíos corresponden a las respectivas mezclas.</i>	155
<b>Figura 5.15.</b> <i>Endotermas de fusión obtenidas a 10°C/min para el CPEB, los NC basados en CPEBg1 y diferentes concentraciones de oMMT, y la mezcla m-N5 (línea discontinua).</i>	158
<b>Figura 5.16.</b> <i>Endotermas de fusión obtenidas a 10°C/min para el CPEB, los NC basados en diferentes concentraciones de CPEBg2 y 5%p/p de oMMT, y sus matrices (líneas discontinuas).</i>	159
<b>Figura 5.17.</b> <i>Exotermas de cristalización del CPEB obtenidas a 5, 10 y 20 °C/min.</i>	160
<b>Figura 5.18.</b> <i>Evolución de la cristalinidad relativa del CPEB en el tiempo para distintas velocidades de enfriamiento, y cálculo del tiempo medio de cristalización.</i>	162
<b>Figura 5.19.</b> <i>Cálculo de energía de activación de cristalización, ejemplificado para el caso del CPEB y <math>\alpha=40\%</math>.</i>	164
<b>Figura 5.20.</b> <i>Energía de activación de cristalización en función de la cristalinidad relativa de los polímeros: CPEB (+), CPEBg1 (▼), CPEBg2 (✱), m-N5 (◇), m-11 (○), m-21 (□), m-31 (△).</i>	165
<b>Figura 5.21.</b> <i>Energía de activación de cristalización en función de la cristalinidad relativa de C5 (×), N5-11 (●), N5-21 (■) y N5-31 (▲). Los datos de CPEB y las mezclas basadas en PCEBg2 se incluyen con símbolos vacíos como referencia.</i>	166
<b>Figura 5.22.</b> <i>Energía de activación de cristalización en función de la cristalinidad relativa de N2 (►), N5 (◆) y N8 (★). Los datos de CPEB y la mezcla m-N5 (◇), basada en CPEBg1, se incluyen como referencia.</i>	166
<b>Figura 5.23.</b> <i>Peso residual de la oMMT en función de la temperatura determinada a 10°C/min, y su derivada.</i>	168
<b>Figura 5.24.</b> <i>Peso residual en función de la temperatura (izquierda) y su derivada</i>	169

(derecha) de los NCs basados en CPEBg1 y materiales de referencia. Velocidad de calentamiento: 10°C/min.

- Figura 5.25.** *Peso residual en función de la temperatura (izquierda) y su derivada (derecha) de C5, NCs basados en CPEBg2 y materiales de referencia. Velocidad de calentamiento: 10°C/min.* 169
- Figura 5.26.** *Mecanismo de eliminación de Hofmann para la descomposición del ion amonio.* 171
- Figura 5.27.** *Ampliación de Figura 5.24 en etapa inicial de degradación.* 172
- Figura 5.28.** *Ampliación de Figura 5.25 en etapa inicial de degradación.* 172
- Figura 5.29.** *Ampliación de la Figura 5.24 en etapa final de degradación.* 173
- Figura 5.30.** *Módulo elástico, módulo viscoso y viscosidad dinámica a 180°C en función de la frecuencia del CPEB, el compuesto C5, y los NCs con 5%p/p de oMMT basados en CPEBg2 (símbolos: datos de muestras frescas; líneas discontinuas: muestras añejadas).* 175
- Figura 5.31.** *Módulo elástico, módulo viscoso y viscosidad dinámica a 180°C en función de la frecuencia del CPEB y los NCs basados en CPEBg1 (símbolos: datos de muestras frescas; líneas discontinuas: muestras añejadas).* 176
- Figura 5.32.** *Cociente del módulo elástico de los NCs con 5%p/p de oMMT ( $G'_c$ ) respecto de aquellos de las mezclas poliméricas equivalentes ( $G'_m$ ), en función de la frecuencia. Datos de materiales sin añejar (izquierda) y añejados (derecha).* 178
- Figura 5.33.** *Tan  $\delta$  en función de la frecuencia para los datos presentados en las Figuras 5.30 (izquierda) y 5.31 (derecha). Datos de muestras frescas (símbolos) y de materiales añejados (líneas discontinuas).* 179
- Figura 5.34.** *Estimación gráfica de la concentración límite de percolación para los NCs basados en CPEBg1.* 181
- Figura 5.35.** *Esquema representando la interacción entre tactoides de arcilla en el punto de percolación (Ren et al., 2000).* 183
- Figura 5.36.** *Viscosidad extensional transitoria del CPEB (izquierda) y el compuesto C5 (derecha) obtenida a distintas velocidades de deformación extensional a 150°C.* 185
- Figura 5.37.** *Viscosidad extensional transitoria de los NCs basados en distintas concentraciones de oMMT, obtenida a 150°C y distintas velocidades de deformación extensional.* 187
- Figura 5.38.** *Viscosidad extensional transitoria de los NCs basados en 5 %p/p de arcilla y distintas concentraciones de CPEBg2, obtenida a 150°C y distintas velocidades de deformación extensional.* 189
- Figura 5.39.** *Viscosidad extensional transitoria del CPEB, el compuesto C5 y los NCs preparados con distintas concentraciones de oMMT a 0.1 s<sup>-1</sup> y 150°C.* 190
- Figura 5.40.** *Permeabilidad al oxígeno en función de la concentración de CPEBg2 de los NCs basados en 5 %p/p de oMMT. Se incluyen los datos de CPEB (✕) y C5* 193

- (▲) (ubicados en 0% de compatibilizante), y de las mezclas CPEB/CPEBg2.
- Figura 5.41.** Permeabilidad al oxígeno en función de la concentración de oMMT de los NCs basados en PCPEBg1. Se incluyen los datos del CPEB (✕) y de la mezcla m-N5 (□) (ubicados en 0% de carga). 193
- Figura 5.42.** Espectros obtenidos mediante FTIR de muestras sometidas a distintos tiempos de exposición a radiación UV. CPEB (izquierda) y N8 (derecha). 197
- Figura 5.43.** Evolución del índice de carbonilo con el tiempo de exposición de muestras a la radiación UV. 198
- Figura 5.44.** Micrografías obtenidas por SEM de los materiales con 8 %p/p de arcilla preparados con el mini-extrusor (N8-e, arriba) y en la mezcladora (N8, abajo). Magnificación: 1000x. 202
- Figura 5.45.** Micrografías obtenidas por SEM de los materiales con 8 %p/p de arcilla preparados con el mini-extrusor (N8-e, arriba) y en la mezcladora (N8, abajo). Magnificación: 10000x. 203
- Figura 5.46.** Espectros de infrarrojo de los materiales elaborados con relación 3:1 de CPEBg1/arcilla y distintas concentraciones de arcilla usando el mini-extrusor (líneas continuas) y la mezcladora (líneas discontinuas). 204
- Figura 5.47.** Módulo elástico en función de la frecuencia medido a 180°C, para los materiales elaborados por extrusión y sus equivalentes obtenidos en la mezcladora. 206
- Figura 5.48.** Viscosidad dinámica en función de la frecuencia medida a 180°C, para los materiales elaborados por extrusión y sus equivalentes obtenidos en la mezcladora. 206
- Figura 6.1.** Micrografías de N5-b3 (a), N5-m3 (b), N5-a3 (c) y N5-a4 (d). Magnificación 1000x. 219
- Figura 6.2.** Micrografías de N5-b3 (a) y N5-m3 (b). Magnificación 10000x. 221
- Figura 6.3.** Micrografías de N5-a3 (a) y N5-a4 (b). Magnificación 10000x. 222
- Figura 6.4.** Difractogramas de rayos X de los cuatro NCs y la oMMT (línea de rayas). 224
- Figura 6.5.** Espectros de infrarrojo de las cuatro familias de NCs. Polímeros (línea trazos cortos), polímeros funcionalizados (línea trazos largos) y NCs (línea continua). 226
- Figura 6.6.** Exotermas de cristalización obtenidas a 10°C/min para cada familia de polímero, compatibilizante, mezcla y NC. 228
- Figura 6.7.** Endotermas de fusión obtenidas a 10°C/min para cada familia de polímero, compatibilizante, mezcla y NC. 230
- Figura 6.8.** Módulo elástico y módulo viscoso a 180°C en función de la frecuencia de cada CPE y sus correspondientes mezcla y NC. 232
- Figura 6.9.** Cociente del módulo elástico de los NCs ( $G'_{NC}$ ) respecto de aquellos de las 233

mezclas poliméricas equivalentes ( $G'_m$ ), en función de la frecuencia.

- Figura 6.10.** Viscosidad dinámica a 180°C en función de la frecuencia de cada NC y sus correspondientes mezcla (líneas de rayas) y CPE (líneas llenas). 234
- Figura 6.11.**  $\tan \delta$  en función de la frecuencia a 180°C de cada NC y sus correspondientes mezcla (líneas de rayas) y CPE (líneas llenas). 235
- Figura 6.12.** Coeficiente de permeabilidad al oxígeno de los CPE (símbolos vacíos) y NCs (símbolos llenos). 237
- Figura 7.1.** Micrografías obtenidas por SEM de NCs con 5 %p/p de oMMT y 15 %p/p de compatibilizante. Magnificación 10000x. 245
- Figura 7.2.** Coeficiente de permeabilidad al oxígeno de los polímeros y NCs preparados con 5%p/p de oMMT y relación 3:1 de compatibilizante/arcilla. 247
- Figura 7.3.** Módulo elástico de NCs basados en diferentes polímeros, usando relación 3:1 compatibilizante/arcilla. 249
- Figura 7.4.** Módulo elástico de NCs basados en 5 %p/p de arcilla relativo al del polímero base correspondiente. 250
- Figura 7.5.** Micrografías de NCs basados en PP (arriba) y CPEB (abajo) con 5 (izquierda) y 8 (derecha) %p/p de oMMT. Magnificación 20000x. 251
- Figura 7.6.** Permeabilidad de NCs basados en diferentes polímeros, usando 5 %p/p de oMMT y relación 3:1 compatibilizante/arcilla. 252
- Figura 7.7.** Tensión en función de la elongación a temperatura ambiente del PP, el CPEB y los NCs generados con distintas concentraciones de arcilla y CPEBg1. 253

## Índice de Tablas

<b>Tabla 2.1.</b> Principales características de diferentes oMMTs comerciales (Utracki, 2004).	19
<b>Tabla 2.2.</b> Tipos de nanopartículas en función de sus dimensiones (Jasso-Gastinel y Kenny, 2017).	21
<b>Tabla 2.3.</b> Composición y características de NCPs comerciales, Paul y Robenson (2008).	53
<b>Tabla 3.1.</b> Nomenclatura adoptada y especificaciones de fábrica para los cinco polímeros empleados en el desarrollo de la tesis.	64
<b>Tabla 3.2.</b> Propiedades más relevantes de la arcilla Nanomer I.44P (Utracki, 2004; Rohlmann et al., 2008).	66
<b>Tabla 3.3.</b> Propiedades del Anhídrido Maleico.	66
<b>Tabla 3.4.</b> Propiedades del DBPH.	67
<b>Tabla 3.5.</b> Propiedades más relevantes del antioxidante Irganox® 1010.	67
<b>Tabla 4.1.</b> Concentración de GA de los polímeros funcionalizados.	101
<b>Tabla 4.2.</b> Composición de las mezclas binarias polímero / polímero funcionalizado.	102
<b>Tabla 4.3.</b> Propiedades térmicas de los polímeros y mezclas, obtenidas a 10°C/min.	105
<b>Tabla 4.4.</b> Temperaturas a las que ocurren el 1, 5 y 99% de pérdida de peso, y temperatura de máxima variación de pérdida de peso ( $T_d$ ), de los polímeros y sus mezclas. Valores determinados por TGA a 10°C/min en atmósfera de nitrógeno.	112
<b>Tabla 4.5.</b> Propiedades a velocidad de deformación de corte nula de los polímeros originales, y pesos moleculares promedio en peso estimados a partir de $\eta_0$ .	120
<b>Tabla 4.6.</b> Factor de corrimiento tiempo-temperatura ( $a_T$ ) y energía de activación de flujo ( $E_a$ ) de los cinco polímeros.	122
<b>Tabla 4.7.</b> Propiedades a velocidad de deformación de corte nula de los polímeros y materiales funcionalizados, y pesos moleculares promedio en peso estimados a partir de $\eta_0$ .	126
<b>Tabla 5.1.</b> Composición de compuestos y mezclas elaborados en base al CPEB.	135
<b>Tabla 5.2.</b> Información extraída de los difractogramas de la oMMT original y de los nanocompuestos basados en CPEB.	146
<b>Tabla 5.3.</b> Valor mínimo promedio de espesor de tactoide ( $h_T$ ) y número de láminas por tactoide ( $N_{Tm}$ ), estimados a partir de las Ecuaciones 5.1 y 5.2, respectivamente. Los valores de $h_T$ son un promedio de tres mediciones, y presentan una desviación de $\pm 2$ nm.	149
<b>Tabla 5.4.</b> Propiedades térmicas de los polímeros, mezclas y NCs, obtenidas a 10°C/min.	156

<b>Tabla 5.5.</b> <i>Temperatura de cristalización y tiempo medio de cristalización obtenidos a tres velocidades de enfriamiento diferentes.</i>	161
<b>Tabla 5.6.</b> <i>Temperaturas a las que ocurren el 1, 5 y 99% de pérdida de peso, temperatura de máxima variación de pérdida de peso (<math>T_d</math>) y peso remanente, de todos los materiales. Valores determinados por TGA a 10°C/min en atmósfera de nitrógeno.</i>	170
<b>Tabla 5.7.</b> <i>Trabajos representativos que estudian NCs basados en PP o PE, oMMT y PPG o PEG, y que estiman el punto de percolación a partir de datos reológicos.</i>	182
<b>Tabla 5.8.</b> <i>Cristalinidad (en %) de los polímeros y NCs en base a muestras extraídas a diferentes tiempos de tratamiento UV.</i>	199
<b>Tabla 5.9.</b> <i>Propiedades térmicas determinadas a 10°C/min del polímero y compuestos elaborados en mezcladora (m) y mini-extrusor (e).</i>	205
<b>Tabla 6.1.</b> <i>Composición de los NCs basados en los diferentes CPE.</i>	217
<b>Tabla 6.2.</b> <i>Valores relativos de propiedades de los componentes de los NCs respecto a las de los componentes de N5-b3.</i>	220
<b>Tabla 6.3.</b> <i>Espaciado interlaminar de la oMMT en los cuatro NCs.</i>	224
<b>Tabla 6.4.</b> <i>Propiedades térmicas de los polímeros, mezclas y NCs, obtenidas a 10°C/min.</i>	229
<b>Tabla 6.5.</b> <i>Diferencia entre la permeabilidad de los NCs y sus correspondientes polímeros y mezclas, incluyendo información de las estructuras.</i>	237
<b>Tabla 7.1.</b> <i>Resumen de características y propiedades de los NCs preparados con 5 %p/p de oMMT y 15 %p/p de compatibilizante.</i>	246
<b>Tabla 7.2.</b> <i>Características de los polímeros usados en la preparación de los NCs a ser comparados, y espaciado basal de la oMMT en los NCs.</i>	248
<b>Tabla 7.3.</b> <i>Condiciones de procesamiento de los NCs preparados por mezclado en fundido.</i>	249



## Índice de Ecuaciones

<i>Ecuación 3.1. Ley de Bragg</i>	77
<i>Ecuación 3.2. Relación para cuantificar GA en PP funcionalizado a partir de datos de FTIR.</i>	80
<i>Ecuación 3.3. Cálculo de la cristalinidad de un polímero.</i>	82
<i>Ecuación 3.4. Deformación, velocidad de deformación y tensión de corte en flujo de corte oscilatorio de pequeña amplitud.</i>	85
<i>Ecuación 3.5. Tensión de corte en flujo oscilatorio de pequeña amplitud expresada en función de los módulos dinámicos.</i>	86
<i>Ecuación 3.6. Angulo de desfasaje en función de los módulos dinámicos.</i>	86
<i>Ecuación 3.7. Definiciones de la viscosidad dinámica y la rigidez dinámica.</i>	86
<i>Ecuación 3.8. Cálculo de la viscosidad elongacional transitoria.</i>	88
<i>Ecuación 3.9. Deformación sufrida por una muestra de fluido al ser elongada a velocidad <math>\dot{\epsilon}_0</math>.</i>	88
<i>Ecuación 3.10. Reglas empíricas que surgen de observación experimental, que se suelen cumplir para polímeros homogéneos simples.</i>	89
<i>Ecuación 3.11. Cálculo de la velocidad de deformación elongacional en el SER.</i>	92
<i>Ecuación 3.12. Cálculo de la fuerza de tracción aplicada a una muestra en el sistema SER y la correspondiente tensión elongacional.</i>	92
<i>Ecuación 3.13. Cálculo del área de la probeta en función del tiempo.</i>	93
<i>Ecuación 4.1. Calculo del tiempo de relajación terminal a partir de coeficientes dinámicos.</i>	118
<i>Ecuación 4.2. Ecuación de Arrhenius.</i>	123
<i>Ecuación 4.3. Regla de Mezclado Logarítmica.</i>	126
<i>Ecuación 5.1. Ecuación de Scherrer.</i>	148
<i>Ecuación 5.2. Estimación del número mínimo de láminas por tactoide promedio.</i>	149
<i>Ecuación 5.3. Cálculo de la entalpía de cristalización en compuestos y nanocompuestos.</i>	157
<i>Ecuación 5.4. Cálculo de la cristalinidad del material polimérico en un compuesto.</i>	159
<i>Ecuación 5.5. Cálculo del tiempo al que se alcanza una dada temperatura en procesos de cristalización.</i>	162
<i>Ecuación 5.6. Cálculo que permite estimar la energía de activación de cristalización según el modelo isoconversional de Vyazovkin.</i>	163

<b><i>Ecuación 5.7. Volumen ocupado por esferas hipotéticas de radio <math>R</math> en condiciones de percolación.</i></b>	183
<b><i>Ecuación 5.8. Volumen total.</i></b>	183
<b><i>Ecuación 5.9. Volumen ocupado por la carga por unidad de masa total.</i></b>	184
<b><i>Ecuación 5.10. Volumen ocupado por el polímero por unidad de masa total.</i></b>	184
<b><i>Ecuación 5.11. Estimación del número de láminas por tactoide promedio en el punto de percolación.</i></b>	184

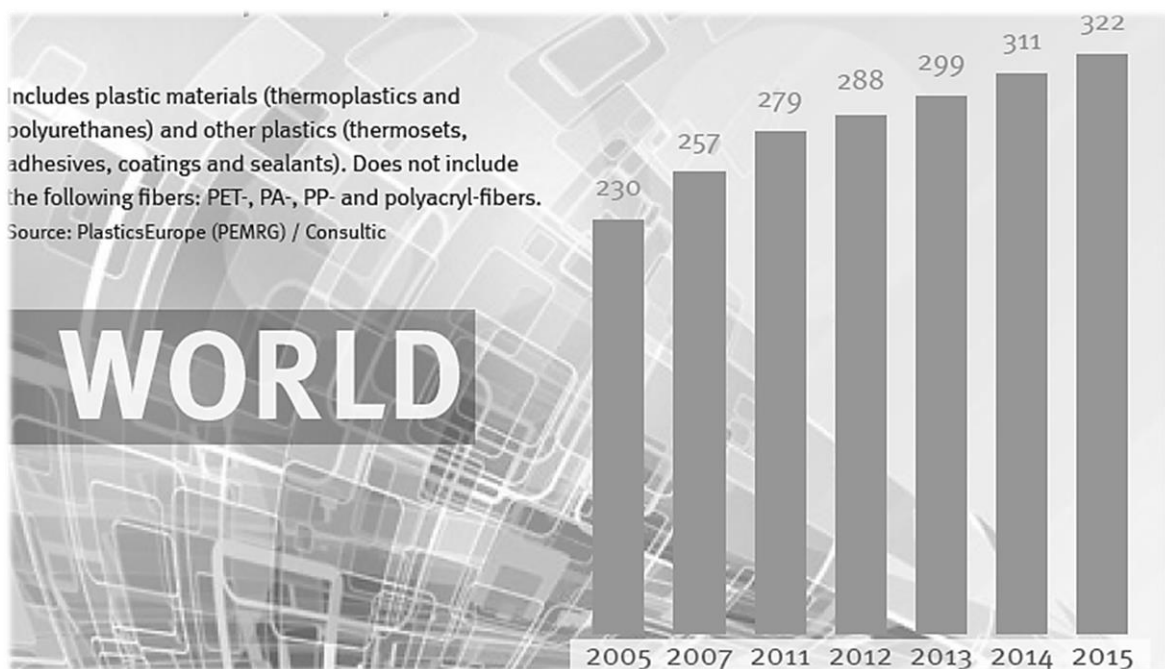
# **CAPÍTULO 1**

## **INTRODUCCIÓN**



## 1.1. Consideraciones Generales

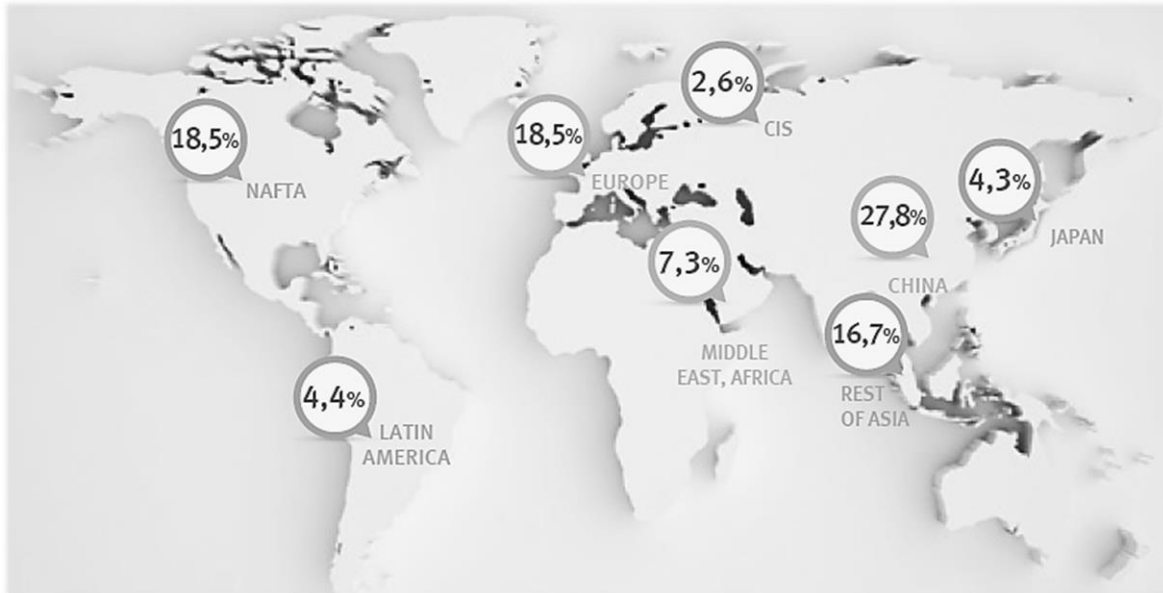
Los materiales poliméricos, conocidos comúnmente como plásticos, han abarcado en las últimas décadas una gran variedad de aplicaciones, llegando a reemplazar ampliamente a otros materiales tales como el vidrio, la madera y el metal. Su producción a nivel mundial ha crecido de manera constante. Por ejemplo, en el año 2005 se generaron 230 millones de toneladas de plásticos, mientras que diez años más tarde, en 2015, su producción ascendió a 322 millones de toneladas. En este momento, China es el mayor productor de polímeros a nivel mundial, abarcando el 28% del mercado, seguido por Europa (19%) y el resto de Asia (17%). América Latina abarca sólo un 4% de la producción mundial. Las Figuras 1.1 y 1.2 ilustran el crecimiento de producción mundial de materiales plásticos hasta 2015 y la distribución regional de producción de termoplásticos, incluyendo poliuretanos, en ese año (Plastics Europe, 2016). En particular, según un estudio presentado por la Consultora Ceresana (2014), en 2013 la producción mundial de PP fue de 55 millones de toneladas, con un crecimiento anual del 6% estimado hasta el año 2021.



**Figura 1.1.** Producción mundial de materiales plásticos en millones de toneladas (Plastics Europe, 2016).

Dentro de las aplicaciones de los termoplásticos, su mayor uso es en envases o envoltorios (packaging). Por ejemplo, en 2015, en Europa, el 40% de estos materiales fue destinado a

esta aplicación. De todos los termoplásticos usados en packaging, el polipropileno (PP) ocupa el segundo lugar, después de la familia de los polietilenos (Plastics Europe, 2016).



**Figura 1.2.** Distribución regional de producción de termoplásticos, incluyendo poliuretanos (Plastics Europe, 2016).

La gran demanda de PP a nivel mundial está relacionada con su alta relación desempeño/costo. Este polímero tiene una temperatura de fusión relativamente alta, baja densidad y buena resistencia química, además de alta rigidez y resistencia a la fatiga. Estas características lo hacen muy atractivo para ser utilizado en la industria de envases flexibles y rígidos, de fibras y textiles, e industria de la construcción y automotriz, entre otras. Nuevamente, la industria de envases es la que consume la mayor parte del PP. Además, esta poliolefina permite ser modificada física y/o químicamente para mejorar alguna de sus propiedades, por ejemplo, su baja resistencia al impacto a temperatura ambiente y pobre transparencia, o bien para otorgarle nuevas características que le permitan ser aplicada en usos diferentes (Gahleitner y Paulik, 2017).

Una de las maneras de mejorar las propiedades del PP es por la generación de ramificaciones largas en su estructura lineal. Esto básicamente mejora sus propiedades elongacionales, confiriéndole *strain hardening* (endurecimiento por deformación), para aplicaciones en, por ejemplo, procesos de soplado, espumado o termoformado (Dealy y Wang, 2013). Otro método de modificación química empleado comúnmente es la

funcionalización con grupos químicos polares de manera de mejorar la afinidad del PP con otros materiales. Si bien son varios los monómeros que pueden injertarse en las macromoléculas del PP, el más utilizado es el anhídrido maleico (AM) (Bettini y Angelli, 2002; Berzin *et al.*, 2013).

Por otro lado, una estrategia muy utilizada para cambiar las propiedades del PP es por copolimerización (Gahleitner y Paulik, 2017). Esto incluye, por ejemplo, la obtención de "PP de alto impacto". Estos son copolímeros de propileno-etileno que se obtienen por síntesis en reactores en cascada que dan lugar a materiales heterofásicos con una matriz rica en PP y una fase dispersa básicamente formada por PE y copolímero de propileno-etileno propiamente dicho. La copolimerización de propileno con  $\alpha$ -olefinas también se realiza en forma directa o secuencial. En particular, los copolímeros al azar de propileno (CRP) se generan mediante la incorporación de pequeñas cantidades (hasta 10 %p/p) de una  $\alpha$ -olefina al reactor mientras tiene lugar la reacción de polimerización. De esta manera, se obtiene la ruptura del ordenamiento secuencial de propilenos, lo que da lugar a una disminución de la cristalinidad y a un aumento de la tenacidad. Como consecuencia, los CRP presentan mayor transparencia que el homopolímero, poseen mayor resistencia al impacto y flexibilidad, y menor temperatura de ablandamiento y termo sellado que el PP. Estas características hacen que los CRP sean muy utilizados, por ejemplo, en la fabricación de películas para aplicaciones en envases flexibles y embalajes (Caveda Cepas, 2012; Gahleitner y Paulik, 2017). Una de las grandes ventajas de los CRP frente al PP es su menor temperatura de fusión, lo que permite reducir los ciclos de procesado, dado que las películas de CRP sellan a menor temperatura y en menos tiempo respecto de las de PP. Es decir, emplear CRP en la fabricación de embalajes y envases permite no sólo mejorar el aspecto final del producto, por su mayor transparencia, sino que además representa un ahorro económico durante el procesamiento.

Otra estrategia usada para cambiar las propiedades del PP es la mezcla con otros polímeros y/o cargas (Utracki y Wilkie, 2014; Gahleitner y Paulik, 2017). En particular, en los últimos años se ha despertado el interés por el uso de las nanocargas para generar nanocompuestos (NCs). Estas cargas son aquellas que presentan al menos una de sus dimensiones en la escala del nanómetro. Entre ellas pueden mencionarse los nanotubos de carbono, nanopartículas cerámicas, talco y arcillas. De esta manera se pretende mejorar principalmente las propiedades térmicas, mecánicas y de barrera a gases (Alexandre y Dubois, 2000; Mittal, 2009; Jasso-Gastinel y Kenny, 2017; Passador *et al.*, 2017).

El uso de arcillas resulta muy atractivo para producir NCs debido en parte a su bajo costo y disponibilidad, ya que se encuentran en grandes cantidades en la naturaleza, y, sobre todo, por su alta capacidad de delaminación, gran relación de aspecto, y facilidad de intercambio de sus cationes interlaminares. Estas características permitirían mejorar las propiedades de los polímeros empleando cantidades relativamente bajas de arcilla, y sin modificar significativamente la transparencia y densidad del mismo. Usualmente se utilizan arcillas organofílicas, en las que los cationes de la arcilla son reemplazados por otros orgánicos y de mayor volumen, que le permiten aumentar su afinidad con polímeros no polares. Las arcillas, y en particular la montmorillonita (MMT), constituyen la carga comercial más utilizada actualmente en la preparación de nanocompuestos poliméricos (NCPs), abarcando el 80% del volumen total de nano-partículas empleado para tal fin (Pandey *et al.*, 2014).

Los NCPs comenzaron a estudiarse en 1950. Sin embargo, el interés por estos materiales aumentó significativamente en la década del 90, cuando investigadores de la empresa Toyota descubrieron y utilizaron un NC basado en Nylon 6 y arcilla como recubrimiento de correas de distribución en sus motores. Años después, en 2002, General Motors comenzó a utilizar NCs basados en PP y arcilla en la fabricación de diversas autopartes, mostrando desde allí un creciente interés en el tema. Los NCs empleados en la industria automotriz no sólo son atractivos por las mejoras en las propiedades mecánicas, sino también por la reducción en el peso final de las piezas, que permiten un ahorro en el consumo de combustible (Paul y Robenson, 2008, Pandey *et al.*, 2014). En cuanto a NCPs basados en arcilla con propiedades barrera a gases mejoradas, existen en el mercado ciertas aplicaciones puntuales que utilizan masterbatch producidos por, por ejemplo, *InMat Inc.*, *Nanocor Inc.* y *PolyOne Corp.* Pese a esto, hasta el día de hoy no se ha alcanzado un uso extendido de NCPs, lo que motiva el constante estudio de este tipo de materiales.

La bibliografía existente que analiza NCs de PP y arcilla es muy amplia, como se analizará en el Capítulo 2. Sin embargo, son escasos los trabajos que estudian NCs basados en CRP (Kumar *et al.*, 2007; Preschilla *et al.*, 2008; Palza, 2010; Liu *et al.*, 2012, 2013), y aún éstos no aportan información que permita una comprensión acabada de los factores que determinan sus propiedades. Como se mencionara antes, los CRP tienen características muy favorables, e incluso mejores que el PP, para ser empleados en la fabricación de películas para envases y embalajes. Es por esto que sería muy interesante estudiar la posibilidad de preparar NCs con estos polímeros y así obtener películas que, además, tengan propiedades de barrera a gases mejoradas respecto a los CRP de partida. En este sentido, la obtención y



el estudio detallado de NCs basados en CRP y nanoarcillas abre una línea de estudio muy interesante, y es lo que motiva la realización de esta tesis doctoral.

## 1.2. Objetivos planteados

El objetivo general de esta tesis ha sido:

*estudiar la modificación de copolímeros al azar de propileno con bajo contenido de etileno, por mezclado en fundido, con montmorillonita organofílica con el fin de mejorar sus propiedades.*

Específicamente se ha pretendido:

- obtener NCs de CRP y nanoarcilla por procesamiento en fundido, determinando las condiciones que permitan la desagregación de la arcilla,
- funcionalizar los CRP con grupos anhídrido para obtener materiales con composición química (relación propileno/etileno) igual a la de los polímeros analizados que puedan utilizarse como compatibilizantes de los NCs,
- preparar mezclas binarias de CRP y CRP funcionalizados con concentraciones equivalentes a las que se usan en los NCs que sirvan de referencia en el análisis de las propiedades de los NCs, y
- analizar el efecto del peso molecular y concentración de comonomero, así como del grado de funcionalización del compatibilizante y las concentraciones relativas de polímero, arcilla y compatibilizante, en las características estructurales de los compuestos obtenidos y en sus propiedades térmicas, de flujo, resistencia a la foto-degradación, y de barrera a oxígeno.

Para el trabajo se han seleccionado cinco CRPs, variando el peso molecular y/o la concentración de comonomero, y una montmorillonita organofílica comercial. El método de mezclado seleccionado es de tipo discontinuo, en una mezcladora de laboratorio. La microestructura de los NCs es estudiada mediante microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X, mientras que su estructura química es analizada mediante espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier. Las propiedades de los NCs que se analizaron son los módulos dinámicos, la viscosidad elongacional transitoria y la permeabilidad al oxígeno. El estudio se completó con el análisis de los procesos de

crystalización y fusión, así como la estabilidad térmica y el envejecimiento acelerado por radiación ultravioleta.

### 1.3. Organización de la Tesis

El contenido de la tesis se ha organizado en siete capítulos. Siguiendo a este primer Capítulo, se presentan las características más relevantes del PP, los CRP, arcillas (en particular la MMT) y de los NCPs. En dicho Capítulo se incluye la revisión bibliográfica sobre NCs basados en PP, PE y CRP empleando arcilla como carga, y se resumen sus características y propiedades más relevantes. En el Capítulo 3 se presentan los materiales empleados en el desarrollo de esta tesis, y las técnicas de caracterización empleadas, detallando los equipos utilizados y los lineamientos generales de cada ensayo. En el cuarto Capítulo se analizan las propiedades de los copolímeros, los polímeros funcionalizados y sus mezclas. Se presentan allí los resultados de la caracterización química, térmica y reológica de estos materiales. Los NCs obtenidos son analizados en los Capítulos 5 y 6. En particular, el quinto Capítulo trata de los NCs basados en un copolímero propileno-etileno-1-buteno (CPEB), presentando un estudio detallado de sus propiedades químicas, térmicas, reológicas y de barrera, así como un estudio preliminar de la capacidad de la arcilla de acelerar la fotodegradación del polímero base. El Capítulo 6 se centra en la caracterización de los NCs obtenidos en base a cuatro copolímeros propileno-etileno (CPE), analizando sus propiedades químicas, térmicas, reológicas y de barrera al oxígeno. Finalmente, el Capítulo 7 resume las conclusiones obtenidas de todo el trabajo de tesis haciendo un análisis comparativo de los resultados mostrados en los Capítulos anteriores, así como respecto de NCs basados en un PP obtenidos previamente en el grupo.

### Bibliografía

- Alexandre, M., & Dubois, P. (2000). Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 28(1), 1-63.
- 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.
- Bettini, S.H.P., & Agnelli, J.A.M. (2002). Grafting of maleic anhydride onto polypropylene by reactive extrusion. *Journal of Applied Polymer Science*, 85(13), 2706-2717.
- Caveda Cepas, S. (2012). *Copolímeros y Terpolímeros de Polipropileno. Influencia de la Estructura Molecular, las Condiciones de Cristalización y la Adición de un  $\beta$ -nucleante en las Propiedades*

- Macroscópicas*. Tesis Doctoral, Universidad Rey Juan Carlos.
- Ceresana. (2014). *Market Study: Polypropylene*. Extraído de: <http://www.ceresana.com/en/market-studies/plastics/polypropylene/>
- Dealy, J.M.; & Wang, J. (2013). *Melt Rheology and its Applications in the Plastics Industry*, Ed. 2. Springer.
- Gahleitner, M., & Paulik, C. (2017). Polypropylene and other polyolefins. En: *Brydson's Plastics Materials*. Gilbert, M. (Ed.). Capítulo 11. Elsevier.
- Jasso-Gastinel, C.F., & Kenny, J.M. (2017). *Modification of Polymer Properties*. Elsevier.
- Kumar, A.P., & Pal Singh, R. (2007). Novel hybrid of clay, cellulose, and thermoplastics. I. Preparation and characterization of composites of ethylene-propylene copolymer. *Journal of Applied Polymer Science*, 104(4), 2672-2682.
- Liu, B.B., Shangguan, Y.G., & Zheng, Q. (2012). Toughening of ethylene-propylene random copolymer/clay nanocomposites: Comparison of different compatibilizers. *Chinese Journal of Polymer Science*, 30(6), 853-864.
- Liu, B., Shangguan, Y., Song, Y., & Zheng, Q. (2013). Influences of compatibilizers on rheology and mechanical properties of propylene random copolymer/styrene-ethylene-butylene-styrene block copolymer/organic-montmorillonite nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 129(3), 973-982.
- Mittal, V. (2009). Polymer layered silicate nanocomposites: a review. *Materials*, 2(3), 992-1057.
- Palza, H. (2010). Effect of comonomer content on the behavior of propylene copolymer/compatibilizer/ clay nanocomposites. *Macromolecular Materials and Engineering*, 295(5), 492-501.
- Pandey, J.K., Reddy, K.R., Mohanty, A.K., & Mirsa, M. (2014). *Handbook of Polymer Nanocomposites. Processing, Performance and Application*. Volume A: Layered Silicates. Springer.
- Passador, F.R., Ruvolo-Filho, A., & Pessan, L.A. (2017). Nanocomposites of Polymer Matrices and Lamellar Clays. En: *Nanostructures*, de Oliveira, O.N., Ferreira, M., Da Róz, A., & de Lima Leite, F. Elsevier.
- Paul, D.R., & Robeson, L.M. (2008). Polymer nanotechnology: nanocomposites. *Polymer*, 49(15), 3187-3204.
- Plastics Europe. (2016). *Plastics. The Facts 2016*. Extraído de <http://www.plasticseurope.es>
- Preschilla, N., Sivalingam, G., Rasheed, A.A., Tyagi, S., Biswas, A., & Bellare, J.R. (2008). Quantification of organoclay dispersion and lamellar morphology in poly (propylene)-clay nanocomposites with small angle X-ray scattering. *Polymer*, 49(19), 4285-4297.
- Utracki, L.A., & Wilkie, C.A. (2014). *Polymer Blends Handbook*. Ed. 2. Springer.



# **CAPÍTULO 2**

**COPOLÍMEROS DE PROPILENO,  
ARCILLA Y NANOCOMPUESTOS.  
REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA**



En este Capítulo se describen, en primer lugar, las características y propiedades más importantes de los materiales considerados en la tesis. Seguidamente, se presenta la revisión bibliográfica en el tema de NCPs, haciendo hincapié en los NCs basados en oMMT y PP o PE y, sobre todo, en los de CRP/oMMT. Finalmente, se presenta un resumen de aplicaciones actuales de NCPs elaborados con nanoarcillas.

## 2.1. Copolímeros al azar de propileno (CRP)

Las “Poliiolefinas” son el grupo de materiales poliméricos sintetizados en base a monómeros de tipo 1-alquenos (o  $\alpha$ -olefinas). Dentro de este grupo se encuentran, por ejemplo, las familias de los PE y PP. En particular, el PP es una poliolefina obtenida a partir de la polimerización del propileno ( $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$ ), un subproducto gaseoso de las refinerías de petróleo. La reacción se lleva a cabo en presencia de un catalizador, y bajo condiciones estrictas de temperatura y presión. Se obtienen así cadenas carbonadas de gran longitud, con grupos metilo ( $\text{CH}_3$ ) pendientes (Maier y Calafut, 1998; Karian, 2003).

El PP puede ser isotáctico (iPP), sindiotáctico (sPP) o atáctico (aPP), dependiendo de la orientación relativa de los grupos metilo. Dada su alta regularidad, el iPP, en el que los grupos pendientes se encuentran ubicados todos sobre el mismo lado de la cadena polimérica, presenta los mayores valores de cristalinidad y las mejores propiedades mecánicas, tal como rigidez y resistencia a la tracción. Esto lo convierte en la variedad de PP más utilizada comercialmente. La aparición de desorden en la ubicación de los metilos en la cadena se traduce en un incremento de la resistencia al impacto a temperatura ambiente y de elongación a la rotura, así como en detrimento de la rigidez.

Como ocurre con la mayoría de los polímeros termoplásticos, las propiedades del PP en el estado fundido derivan básicamente de la longitud promedio de sus moléculas y del ancho de la distribución de longitudes de cadenas. En el estado sólido, sin embargo, las propiedades principales del PP reflejan el tipo y cantidad de regiones cristalinas y amorfas formadas por las cadenas poliméricas. El PP es un polímero semicristalino polimórfico. Él puede cristalizar bajo diferentes estructuras: monoclinica ( $\alpha$ ), trigonal ( $\beta$ ) y ortorrómbica ( $\gamma$ ). La forma  $\alpha$  es la más común en los PP comerciales, y bajo las condiciones más comunes de procesamiento. La forma  $\beta$  presenta un desorden mayor respecto a la forma monoclinica, y es alcanzada bajo condiciones lentas de cristalización isotérmica, o mediante el uso de ciertos agentes nucleantes. La forma ortorrómbica, por su parte, se obtiene en condiciones

de alta presión, y en polímeros de bajo peso molecular o con defectos regulares en sus cadenas (Maier y Calafut, 1998; Caveda Cepas, 2012).

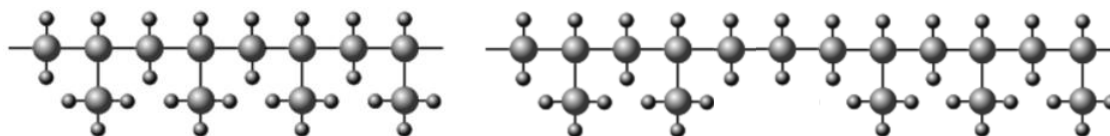
El peso molecular promedio en peso de los PP comerciales suele estar entre  $\sim 2$  y  $\sim 8 \times 10^5$  g/mol, con valores de índice de fluidez (MFI) mayores a 0.3 dg/min (230°C/2.16 kg), y llegando a  $\sim 40$  dg/min. Este espectro de valores determina un amplio rango de aplicaciones. Los PP con bajos valores de MFI ( $< 2$ ) son empleados normalmente en procesos de extrusión que requieren alta resistencia en estado 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.

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 punto de fusión y baja densidad, aunque posee baja resistencia al impacto a temperatura ambiente, y presenta una transparencia pobre. Sus propiedades, sin embargo, pueden variarse alterando la regularidad de la cadena (tacticidad) y/o su longitud promedio, incorporando un comonomero (Ej.: etileno) en las macromoléculas, o agregando otros componentes o modificadores en el polímero.

En particular, los copolímeros al azar de propileno (CRP) se generan mediante la incorporación de pequeñas cantidades (hasta 10 %p/p) de una  $\alpha$ -olefina distinta del propileno al reactor mientras tiene lugar la reacción de polimerización (Moore, 1996; Maier y Calafut, 1998). Las unidades de comonomero pueden insertarse en la cadena polimérica como monómeros simples o como monómeros múltiples (secuencia de dos o más moléculas de monómero sucesivas unidas químicamente), como se esquematiza en la Figura 2.1. En general, los CRP presentan un 75% de monómeros simples y un 25% de monómeros múltiples es su estructura. 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. En los CRP, el arreglo regular y repetitivo de las moléculas de propileno se ve interrumpido por la presencia de los comonomeros, lo que tiene un efecto similar a aumentar la atacticidad del PP. Esta introducción de irregularidades restringe la formación de zonas cristalinas, por lo que tanto la cristalinidad final del material como el tamaño de los cristales formados se ven reducidos. Por otra parte, producto de los defectos introducidos en las cadenas poliméricas, comienza a



evidenciarse la generación de formas cristalinas del tipo  $\gamma$ , además de la forma  $\alpha$  propia del iPP. Esto se refleja en un descenso de la temperatura de fusión del material (Mezghani y Phillips, 1997, Sowinski *et al*, 2016). En general, el aumento en el contenido de comonómero acentúa todos estos efectos. Sin embargo, el modo en que cada tipo de comonómero afecta al proceso de cristalización es diferente. El comonómero más frecuentemente utilizado es el etileno ( $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ), o alguna otra  $\alpha$ -olefina, como por ejemplo 1-buteno ( $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ ) o 1-hexeno ( $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ).



**Figura 2.1.** Representación esquemática de moléculas de polipropileno isotáctico y copolímero al azar propileno-etileno.

Cuando el comonómero presente en el CRP es una  $\alpha$ -olefina de pequeña longitud, como el etileno y el 1-buteno, una fracción de ellos suele ser incorporada en la zona cristalina del material durante el proceso de cristalización. En los **copolímeros propileno-etileno (CPE)**, el comonómero suele ser incorporado de manera parcial en la zona cristalina, siendo la zona amorfa en general la más rica en etileno. Este proceso de exclusión de gran parte del comonómero enlentece el proceso de cristalización, lo que se manifiesta como un descenso de la temperatura de cristalización ( $T_c$ ) así como de la cristalinidad final ( $X_c$ ) del material. Ambos descensos son directamente proporcionales y notoriamente sensibles al aumento en el contenido de etileno del CPE (Mileva *et al*, 2008; Caveda Cepas, 2012).

Los copolímeros de propileno butileno (CPB) también poseen valores de  $T_c$  y  $X_c$  menores que el iPP. Sin embargo, el comonómero 1-buteno es incluido con mayor facilidad que el etileno en la estructura cristalina del copolímero durante la cristalización. A raíz de esto, el espesor de las lamelas cristalinas aumenta y se obtienen esferulitas más holgadas y abiertas que aquellas propias del iPP, contribuyendo a un aumento en la transparencia del material. Por otra parte, en este caso el proceso de cristalización se ve menos afectado por la presencia de comonómero (1-buteno) que en los copolímeros de etileno. Es por esto que, aunque tanto  $T_c$  como  $X_c$  de los CPB disminuyen conforme aumenta el contenido de 1-buteno, lo hacen de un modo menos sensible en comparación con los CPE (Mileva *et al*, 2008; Caveda Cepas, 2012).

Los copolímeros de propileno con  $\alpha$ -olefinas de mayor longitud, como el 1-hexeno o 1-octeno, presentan una cinética de cristalización muy diferente respecto de los CPE y CPB. Estos comonómeros se ven excluidos totalmente de la zona cristalina debido a su gran volumen y los impedimentos estéricos que esto genera, por lo que se ubican en la zona amorfa del material. Esta particularidad hace que la reducción en  $T_c$  y  $X_c$  sea mucho más pronunciada con el aumento en el contenido de comonómero.

En estudios de este tipo de copolímeros se ha observado que el proceso de cristalización de los CPB resulta ser más rápido que el de los CPE, para un mismo contenido de comonómero. De igual manera, los copolímeros de propileno con 1-hexeno o 1-octeno como comonómeros cristalizan más lento que los anteriores. Es por esto que, usualmente, los CPE cristalizan a temperaturas menores que los CPB con igual cantidad de comonómero, además de presentar una  $X_c$ , punto de fusión y  $T_g$  menor. Lo mismo sucede con los copolímeros con 1-hexeno y 1-octeno. Por ejemplo, Auriemma y colaboradores (2016) en un estudio del comportamiento térmico de diferentes CRP sintetizados bajo condiciones similares (P, T, catalizador), observaron temperaturas de fusión 7%, 13%, 27% y 40% menores que la del iPP de partida al utilizar 5 %p/p de 1-buteno, etileno, 1-hexeno y 1-octeno como comonómeros, respectivamente. Ellos apreciaron una tendencia similar en la cristalinidad de los copolímeros, obteniendo reducciones de entre 8% (1-buteno) y 29% (1-hexeno) respecto de la cristalinidad del iPP de base. Por otra parte, diversos trabajos demuestran que todos estos parámetros ( $T_c$ ,  $T_f$ ,  $X_c$ ,  $T_g$ ) disminuyen a medida que el contenido de comonómero aumenta para un dado CRP, aunque el descenso resulta mayor en los CPE que en los CPEB, y aún más notorio en los CRP con 1-hexeno o 1-octeno (Caveda Cepas, 2012; Jeon *et al*, 2009).

Existe también la posibilidad de utilizar más de un tipo de comonómero durante la reacción de copolimerización del PP. Pueden obtenerse así terpolímeros de propileno. Los terpolímeros de etileno y 1-buteno, también denominados **copolímero de propileno-etileno-buteno (CPEB)**, por ejemplo, presentan mayor cantidad de forma cristalina  $\gamma$  que los correspondientes CPE y CPB con similar contenido de comonómero, por lo que funden a menores temperaturas (Caveda Cepas, 2012).

Como consecuencia de los cambios que introduce la presencia de comonómeros en la estructura cristalina del PP, los CRP son polímeros con mayor resistencia al impacto que éste, especialmente a temperaturas de servicio bajas (temperatura ambiente). Presentan menores temperaturas de ablandamiento y termo sellado respecto al homopolímero.

Además, son materiales menos rígidos y duros, con mayor flexibilidad y gran transparencia (Moore, 1996; Maier y Calafut, 1998; Kaminski 2013).

Dadas sus características particulares, los CRP son principalmente utilizados en la fabricación de películas, y de diversos productos mediante 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. 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 en base a CRP. Las películas no orientadas se utilizan en envoltorios termo sellados para alimentos y ropa, o bien 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. La menor temperatura de fusión de los CRP frente al PP permite trabajar a una mayor velocidad en las líneas de embalaje, lo que lleva a reducir los costos operativos.

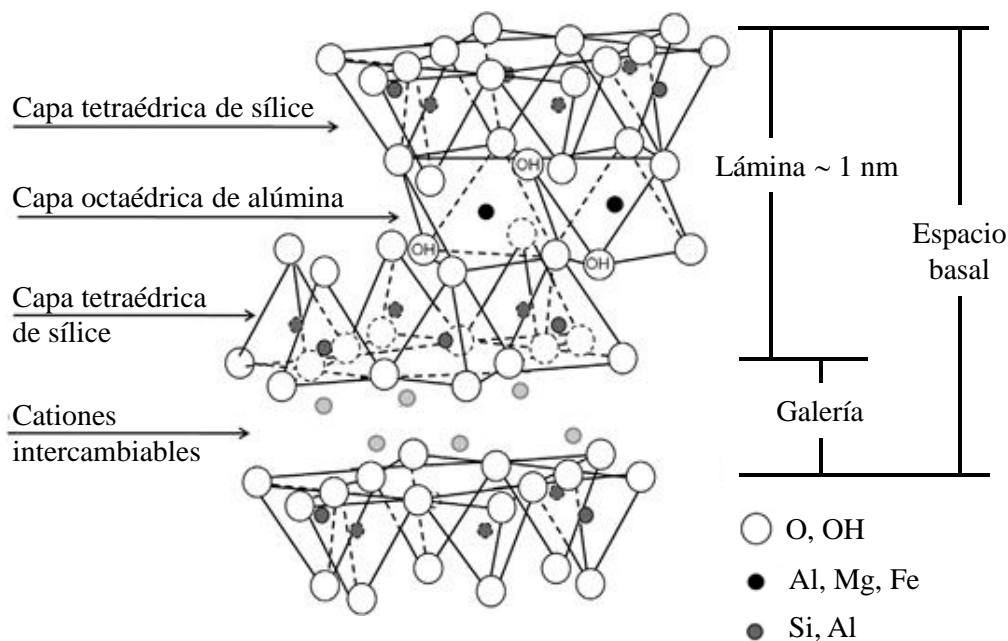
## 2.2. Arcilla

Dentro del mundo mineral, los silicatos constituyen el grupo más numeroso, y quizás el más interesante y complejo de toda La Tierra. El 30% de los minerales son silicatos. Algunos geólogos estiman que el 90% de la corteza terrestre está compuesta por silicatos. La unidad química básica de los silicatos es  $\text{SiO}_4$ , un grupo aniónico con forma de tetraedro, con una carga total de -4. Estas unidades químicas tienen la capacidad de unirse unas a otras por medio de enlaces silicio-oxígeno, conformando así estructuras más complejas. La variedad de estructuras que estos tetraedros pueden generar es realmente asombrosa. Por ejemplo, pueden formar unidades simples o dobles (nesosilicatos o sorosilicatos, respectivamente), cadenas o anillos (inosilicatos o ciclosilicatos, respectivamente), láminas (filosilicatos) o estructuras más complejas (tectosilicatos) (Sinha Ray, 2013).

Las arcillas se encuentran dentro del grupo de silicatos laminados. Éstas abundan en la naturaleza y son económicas. Generalmente presentan impurezas (otros minerales) por lo que deben ser sometidas a procesos de purificación. Un método usual para obtener arcillas purificadas es el fraccionamiento por sedimentación después de la eliminación de carbonatos, hidróxidos y materiales orgánicos (Bergaya *et al*, 2006). El mayor grado de

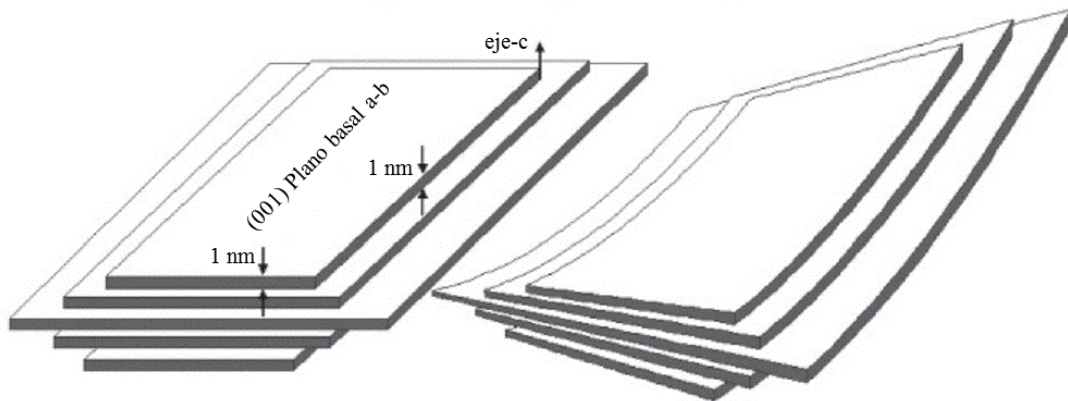
purificación posible (~90%) es alcanzado a escala laboratorio, y no a escala industrial.

Según su estructura cristalina, las arcillas se dividen cuatro grandes grupos: caolinitas, esmectitas, illitas o micas, y cloritas (Peponi *et al*, 2014). De todas ellas, las empleadas comúnmente en la elaboración de NCPs son las denominadas filosilicatos 2:1. Dentro de este grupo se encuentran las esmectitas, micas y cloritas. Su estructura cristalina se compone de una capa octaédrica de alúmina o magnesia comprendida entre dos capas tetraédricas de sílice, con las que comparte sus átomos de oxígeno de los vértices. Dicha estructura se representa en la Figura 2.2. Las capas tetraédricas están conformadas por grupos  $\text{SiO}_4$  unidos de manera tal que forman una red hexagonal, cuya unidad repetitiva presenta la fórmula  $\text{Si}_4\text{O}_{10}$ . Por su parte, la capa octaédrica está conformada por dos planos de átomos de oxígeno o grupos hidroxilo, entre los cuales se disponen átomos de aluminio o magnesio coordinados de forma octaédrica, equidistantes a los anteriores. Estas tres capas conforman una lámina de arcilla, cuyo espesor es de aproximadamente 1 nm. De esta particularidad proviene el conocido nombre de *nanoarcillas*, dado que una de sus dimensiones se encuentra en la escala del nanómetro. Sus dimensiones laterales, en cambio, pueden tomar valores desde ~30 nm hasta varios micrones, dependiendo del tipo de silicato y de la fuente de donde se obtuvo. Esto le confiere a las arcillas una gran relación de aspecto (relación superficie/volumen), pudiendo tomar valores superiores a 1000 (Sinha Ray, 2013; Peponi *et al*, 2014).



**Figura 2.2.** Estructura de un silicato laminar 2:1 (Passador *et al.*, 2017).

Las láminas de estos filosilicatos se organizan en apilamientos o tactoides, como lo muestra la Figura 2.3. Cada lamina se mantiene separada de las demás por una distancia de Van der Waals, también denominada galería o espaciado interlaminar (Figura 2.2). Dentro de la estructura de las láminas suele tener lugar la sustitución isomórfica de unos cationes por otros. Por ejemplo, iones de  $Al^{+3}$  pueden ser reemplazados por  $Mg^{+2}$ , o  $Fe^{+2}$ . Estas sustituciones generan cargas negativas sobre la superficie de las láminas de arcilla, las



**Figura 2.3.** Representación de un apilamiento o tactoide de láminas flexibles de arcilla, mostrando el plano basal (Passador et al, 2017).

cuales son compensadas por la presencia de cationes alcalinos o alcalino-térreos que se localizan en las galerías (Figura 2.2), y moléculas de agua que se adsorben en la superficie (Sinha Ray, 2013; Jasso-Gastinel y Kenny, 2017). Esta particularidad da origen a la *Capacidad de Intercambio Catiónico* (CIC), que se define como la cantidad de cationes que es capaz de retener una dada superficie, y se expresa en meq/100g. Los cationes de la intercapa de las arcillas son fácilmente intercambiables.

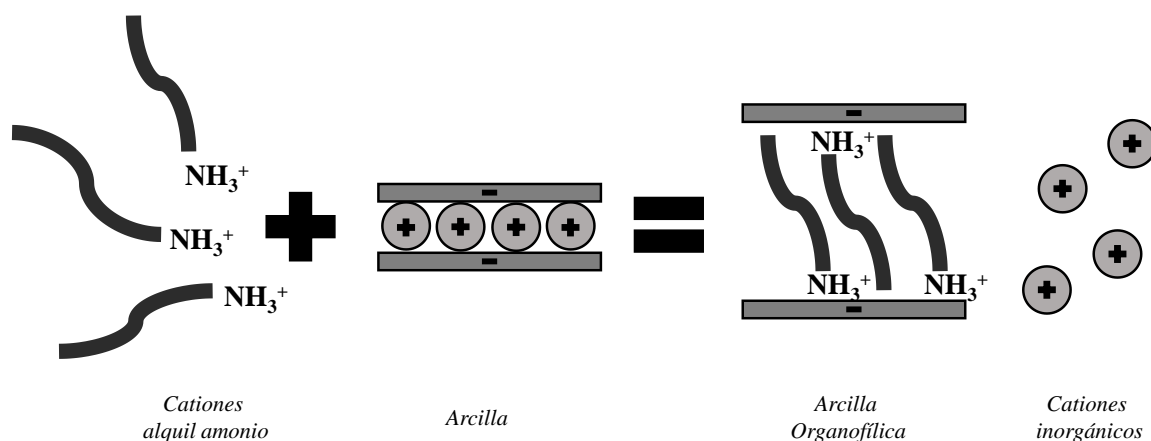
La longitud conformada por el espesor de una lámina más el espaciado interlaminar o galería se denomina *espacio basal* (Figura 2.2). Por otra parte, el plano que conforma la superficie de las láminas de arcilla perpendicular a dicho espaciado se denomina *plano basal* (Figura 2.3), que se corresponde con el plano cristalográfico *001* del filosilicato. Mediante Difracción de Rayos X es posible cuantificar el valor del espaciado basal a través del análisis del pico de difracción correspondiente al plano cristalográfico *001*.

Las esmectitas son, del grupo de filosilicatos 2:1, las más comúnmente empleadas en la elaboración de NCPs. Dentro de este grupo se encuentran la saponita, la hectorita, la

montmorillonita, el talco y la nontronita, entre otras. Su fórmula general es  $(Ca, Na, H)(Al, Mg, Fe, Zn)_2(Si, Al)_4O_{10}(OH)_{2-x}H_2O$ , donde  $x$  representa la cantidad de moléculas de agua retenidas en cada caso. Dentro de este grupo, la montmorillonita (MMT), la saponita y la hectorita son las más utilizadas como carga en la elaboración de NCPs, aunque de estas tres es la MMT la mayormente empleada para tal fin debido a su bajo costo y abundancia, además de su elevada área superficial y CIC (Sinha Ray, 2013).

### 2.2.1. Arcillas organofílicas

El término arcilla organofílica hace alusión a una arcilla modificada químicamente para otorgarle un carácter más hidrofóbico, a partir de la intercalación o el injerto superficial de componentes orgánicos en su estructura (He *et al.*, 2014). Las sales cuaternarias de amonio ( $NR^{4+}$ ) son los compuestos orgánicos más ampliamente utilizados como modificadores o surfactantes en la obtención de organoarcillas (Paiva *et al.*, 2008; Sinha Ray, 2013; He *et al.*, 2014). También suelen emplearse sales primarias, secundarias y terciarias de amonio. Estas sales están conformadas por un ion amonio, donde alguno/s de sus cationes  $H^+$  ha/n sido sustituido/s por un grupo R alquílico o arílico (grupos alquilo, fenilo o bencilo, entre otros). En solución acuosa, los cationes inorgánicos interlaminares de las arcillas son fácilmente desplazados por estos iones cuaternarios de amonio (Paiva *et al.*, 2008), como lo muestra la Figura 2.4. Las cadenas carbonadas de los grupos R son los responsables de



**Figura 2.4.** Representación del desplazamiento de cationes inorgánicos por cationes orgánicos, para generar una arcilla organofílica.

otorgar un carácter más hidrófobo a la arcilla. Por otra parte, al tratarse de grupos funcionales

en general voluminosos, producen un aumento del espaciado interlaminar en la arcilla, y como consecuencia la energía superficial de las láminas disminuye. Estas dos características vuelven a las organoarcillas más atractivas que las arcillas convencionales para ser empleadas como carga en la elaboración de NCPs. Por un lado resultan más afines a materiales hidrófobos, como lo son la mayoría de los polímeros. Por otra parte, el aumento del espaciado entre láminas ayuda a la penetración de las macromoléculas poliméricas en dichos espacios (Utracki, 2004).

Desde principios del Siglo XX se han llevado a cabo varios estudios relacionados con este tipo de arcillas, aumentando con el tiempo en número y temas. La investigación de la intercalación de moléculas orgánicas en el espacio interlaminar de las arcillas comenzó en la década de 1920 (Paiva *et al.*, 2008). Dos décadas después, comenzaron a sintetizarse a nivel industrial (LS Industries, Inc.) para su aplicación como aditivos tixotrópicos con el fin de controlar el comportamiento en flujo de aceites, grasas, suspensiones, pinturas, cosméticos, etc. Actualmente sus aplicaciones son de las más variadas. Por ejemplo se utilizan como adsorbentes de contaminantes orgánicos, como agentes de control reológico (espesantes o tixotrópicos), o como barros de perforación en pozos de petróleo. Suelen emplearse en la elaboración de pinturas, grasas, cosméticos y productos de cuidado personal, entre otros (Bergaya *et al.*, 2006; Paiva *et al.*, 2008; He *et al.*, 2014). En las últimas décadas, el uso de las organoarcillas para la obtención de NCPs ha cobrado importancia, representando aproximadamente el 70% del volumen total de materiales empleados como relleno para tal fin.

Debido a que las organoarcillas provienen de fuentes naturales en las que se encuentran en abundancia, y dado que pueden ser obtenidas a nivel industrial (gran escala), resultan materiales muy económicos. Dentro de los principales proveedores a nivel industrial de organoarcillas pueden destacarse Nanocor®, Southern Clay Products Inc., Laviosa Chimica Mineraria SpA., Süd Chemie y Elementis Specialties, siendo los dos primeros los principales proveedores de éstas para su aplicación en NCPs (Paiva *et al.*, 2008).

### 2.2.2. Montmorillonita (MMT)

La montmorillonita fue identificada por primera vez en el año 1847 por Knight, en cercanías a la ciudad de Montmorillon, Francia, lugar que dio origen a su nombre. Se comercializa en forma de polvo opaco de color blanco, amarillo o marrón, según sus

características y procedencia (Utracki, 2004). En función de cuáles sean sus cationes interlaminares la MMT puede ser sódica (Na-MMT, iones  $\text{Na}^+$ ) o cálcica (Ca-MMT, iones  $\text{Ca}^{2+}$ ). La Na-MMT presenta una gran variedad de aplicaciones, entre las que pueden mencionarse su empleo como barro de perforación en pozos de petróleo, fabricación de cementos, grasas lubricantes, pinturas, etc. Por su parte, la Ca-MMT es empleada en la producción de enzimas en organismos vivos (Uddin, 2008).

Esta arcilla posee un área específica de 750-800  $\text{m}^2/\text{g}$ , lo que demuestra su gran relación de aspecto. Su CIC puede tomar valores desde 0.8 a 1.2 meq/g. Presenta un espaciado interlaminar de  $\sim 0.79$  nm y la densidad de sus láminas de silicato es de 4.03 g/ml. Sin embargo, luego de ser hidratada su volumen puede aumentar hasta 30 veces, alcanzando una altura promedio de 1.45 nm en sus galerías, descendiendo su densidad a  $\sim 2.39$  g/ml (Utracki, 2004; Sinha Ray, 2013).

### **Montmorillonita organofílica (oMMT)**

La montmorillonita organofílica (oMMT) es aquella MMT que ha sido modificada químicamente a fin de otorgarle un carácter hidrófobo. Los iones de la intercapa ( $\text{Na}^+$  o  $\text{Ca}^{2+}$ ) son reemplazados por cationes orgánicos que contienen cadenas carbonadas, provenientes en general de sales cuaternarias de amonio, como se comentara previamente.

Existe una gran variedad de oMMT en el mercado, cuyas diferencias residen principalmente en sus características de base y en el surfactante empleado al elaborarlas. La Tabla 2.1 muestra las principales características de una serie de oMMT comerciales, empleadas generalmente en la elaboración de NCPs (Utracki 2004). La Figura 2.5 presenta la estructura química de los surfactantes usualmente empleados en la elaboración de las oMMT mencionadas en la Tabla 2.1.

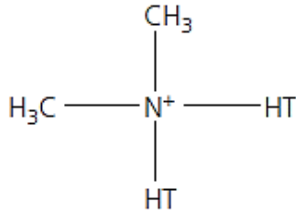
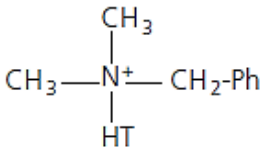
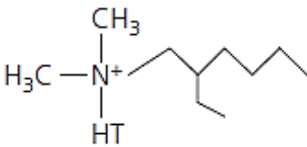
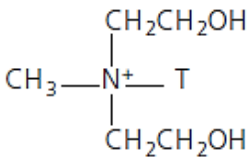
Como lo refleja la Tabla 2.1, las organoarcillas elaboradas a partir de la misma MMT y el mismo surfactante (*Cloisite 6A*, *15A* y *20A*) presentan mayor espaciado basal a medida que el contenido de surfactante aumenta. De la misma manera, las oMMT generadas con concentraciones similares de diferentes surfactantes (Ej.: *Cloisite 20A* y *25A*, o *Cloisite 10A* y *15A*) muestran un incremento en su espaciado basal cuanto más voluminoso es el surfactante empleado. El *2M2HTA* es, de los cuatro compuestos mostrados en la Figura 2.5, el de mayor volumen debido a que está conformado por dos grupos sebo hidrogenado (*HT*, de su nombre en inglés *hidrogentaed tallow*).



**Tabla 2.1.** Principales características de diferentes oMMTs comerciales (Utracki, 2004.)

<i>Arcilla</i>	<i>Surfactante</i>	<i>Espaciado basal d<sub>001</sub> (nm)</i>	<i>Concentración de Surfactante (meq/g)</i>
<i>Cloisite Na-MMT</i>	-	1.23	-
<i>Cloisite 6A</i>	2M2HTA	3.59	1.40
<i>Cloisite 10A</i>	2MBHTA	1.93	1.25
<i>Cloisite 15A</i>	2M2HTA	2.96	1.25
<i>Cloisite 20A</i>	2M2HTA	2.47	0.95
<i>Cloisite 25A</i>	2MHTL8	2.02	0.95
<i>Cloisite 30A</i>	MT2EtOH	1.86	0.90
<i>Nanomer I.44</i>	2M2HTA	2.6	1.04

La serie **Cloisite** es producida por la empresa Southern Clay Products Inc., mientras que la serie **Nanomer** pertenece a Nanocor ®.

<p><b>2M2HTA</b></p>  <p><i>Di-metil di-sebo hidrogenado de amonio</i></p>	<p><b>2MBHTA</b></p>  <p><i>Di-metil bencil sebo hidrogenado de amonio</i></p>
<p><b>2MHTL8</b></p>  <p><i>Di-metil 2-etilhexil sebo hidrogenado de amonio</i></p>	<p><b>MT2EtOH</b></p>  <p><i>Metil sebo bis-2-hidroxietil de amonio</i></p>

**Figura 2.5.** Estructura química de los surfactantes empleados en la elaboración de las oMMT presentadas en la Tabla 2.1. La composición promedio del sebo hidrogenado (HT) y del sebo (T) es de: C18: 65%, C16: 30%, C14: 5%.

Un aspecto importante a tener presente al emplear oMMTs modificadas con sales cuaternarias de amonio como carga para preparar NCPs es la baja estabilidad térmica que presentan dichas sales. Estas sustancias comienzan a descomponerse a temperaturas cercanas a los 200°C. Por lo tanto, se debe ser muy cuidadoso a elegir el método y condiciones de elaboración (Utracki, 2004).

### 2.3. Nanocompuestos poliméricos

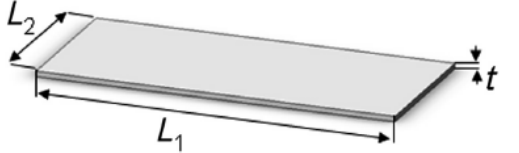
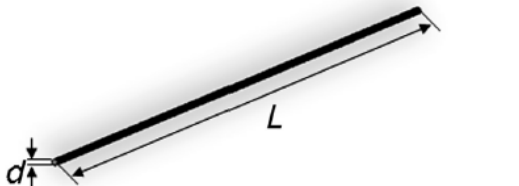
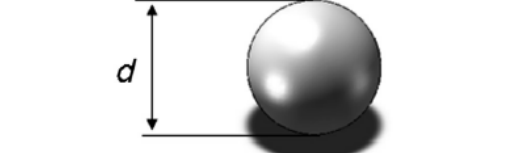
Se entiende por NCP a aquel material conformado por una fase continua o matriz polimérica, y una fase discontinua o relleno que presenta la particularidad de que al menos una de sus dimensiones se encuentra en la escala del nanómetro. Este tipo de materiales han comenzado a ser estudiados hace varias décadas (desde 1950) como un nuevo tipo de material híbrido, alcanzando en la actualidad a ser considerados como una de las alternativas más prometedoras para mejorar varias propiedades de los materiales poliméricos (Mittal, 2009; Passador *et al.*, 2017).

En los compuestos poliméricos (CP) convencionales, donde las partículas presentan dimensiones micrométricas, deben emplearse cantidades de carga de entre 10 y 40 % en peso para lograr una mejora significativa en las propiedades del polímero. En los NCPs, en cambio, pueden alcanzarse resultados similares empleando una cantidad de relleno hasta tres veces menor. Esta particularidad está relacionada con la gran relación superficie/volumen que caracteriza a las nanopartículas. Esto permite que, con cantidades relativamente bajas de carga, puedan alcanzarse importantes interacciones entre partículas, así como también una extensa superficie de contacto polímero-partícula (interfase), ambas responsables de los cambios generados en las propiedades finales del material de partida (Passador *et al.*, 2017).

Las nanocargas pueden presentar diversas formas, de la que dependen fuertemente las propiedades finales del NCP. En función de la cantidad de dimensiones nanométricas que presentan, las nanopartículas pueden clasificarse en tres grandes grupos, como lo resume la Tabla 2.2. El primer grupo está formado por las nanopartículas que tienen una dimensión en la escala del nanómetro, y las dos restantes en la escala micrométrica. Las arcillas son un ejemplo de este tipo de nanocarga. El segundo conjunto es aquel conformado por nanopartículas con dos dimensiones nanométricas (por ejemplo los nanotubos de carbono). Por último, las nanopartículas pueden presentar sus tres dimensiones en la escala del nanómetro, como es el caso de las esferas de sílice ( $\text{SiO}_2$ ) (Alexandre y Dubois, 2000; Mittal, 2009; Jasso-Gastinel y Kenny, 2017). Si bien el estudio de NCPs abarca los tres tipos de nanocarga, para esta tesis son de interés los NCPs basados en nanocargas laminares, más precisamente en nanoarcillas.

Las arcillas son ampliamente utilizadas como relleno en la elaboración de NCPs debido a su gran disponibilidad en la naturaleza y su bajo costo, además de presentar una gran capacidad de delaminación en la matriz polimérica, lo que las convierte en una carga con

**Tabla 2.2.** Tipos de nanopartículas en función de sus dimensiones (Jasso-Gastinel y Kenny, 2017).

Forma	Nº de dimensiones en la nanoescala	Ejemplo
	<p style="text-align: center;"><b>1</b></p> <p style="text-align: center;"><math>t = 0.1 - 100 \text{ nm}</math>  <math>L_1, L_2 &gt; 100 \text{ nm}</math></p>	<p style="text-align: center;">Nanoarcillas Grafeno</p>
	<p style="text-align: center;"><b>2</b></p> <p style="text-align: center;"><math>d = 0.1 - 100 \text{ nm}</math>  <math>L &gt; 100 \text{ nm}</math></p>	<p style="text-align: center;">Nanotubos de carbono Nanotubos de halloisita Nanocristales de celulosa</p>
	<p style="text-align: center;"><b>3</b></p> <p style="text-align: center;"><math>d = 0.1 - 100 \text{ nm}</math></p>	<p style="text-align: center;">Fullereno Nanopartículas cerámicas (<math>\text{SiO}_2</math>, <math>\text{Al}_2\text{O}_3</math>, <math>\text{TiO}_2</math>) o metálicas (Ag, Fe)</p>

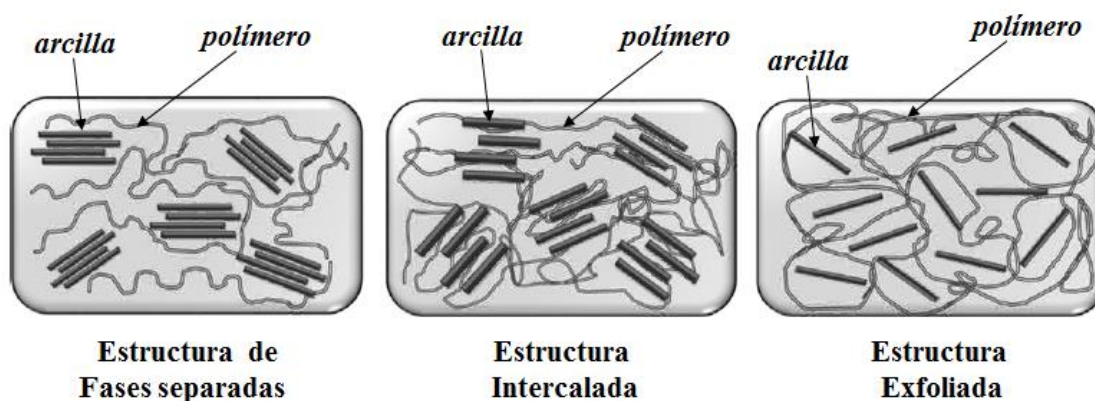
gran relación de aspecto. Por otra parte, pueden ser modificadas químicamente mediante procesos sencillos, tanto a escala laboratorio como a escala industrial, para otorgarles un cierto carácter organofílico

### 2.3.1. Microestructura

Dependiendo del tipo de polímero utilizado, de la nanoarcilla seleccionada y su surfactante (si se tratara de una organoarcilla), así como del método de elaboración empleado para obtener un NCP, pueden obtenerse diferentes microestructuras. Estas pueden clasificarse idealmente en tres tipos, en función del grado de dispersión alcanzado por las láminas de arcilla en la matriz polimérica (Alexander y Dubois, 2000; Mittal, 2009; Passador *et al.*, 2017). La Figura 2.6 esquematiza las tres estructuras descritas a continuación.

#### Estructura de fases separadas

Se obtiene un compuesto de *fases separadas* cuando los tactoides de arcilla permanecen intactos dispuestos en la matriz polimérica. Las macromoléculas no logran superar las fuerzas electrostáticas entre las láminas de aluminosilicato y por lo tanto no consiguen entrar en sus galerías (Figura 2.6 izquierda). Éstos no son reconocidos como NCs, dado que



**Figura 2.6.** Esquema de las posibles estructuras de un NCP.

presentan propiedades similares a los microcompuestos convencionales, es decir que para lograr modificar las propiedades del polímero se necesitan concentraciones de carga relativamente altas. Una alta incompatibilidad entre el polímero y la arcilla utilizados, o una mala elección en las condiciones y/o método de elaboración, pueden dar origen a compuestos de fases separadas.

### **Estructura intercalada**

Cuando las cadenas poliméricas logran penetrar, al menos parcialmente, en las galerías de la arcilla aumentando el espaciado entre sus láminas, pero aun así estas se encuentran dispuestas en la matriz polimérica como tactoides, conservando su arreglo periódico, se está en presencia de un NC con estructura *intercalada* (Figura 2.6 central).

### **Estructura exfoliada**

Se tiene este tipo de estructura cuando las láminas de arcilla se encuentran dispuestas en la matriz polimérica separadas unas de otras (completamente delaminadas) habiendo perdido por completo su arreglo periódico, como se muestra en la Figura 2.6 derecha. Esto sucede cuando las cadenas poliméricas logran superar por completo las fuerzas electrostáticas que mantienen unidas a las láminas de arcilla.

Como se mencionara, esta es una clasificación ideal de la microestructura que puede presentar un NCP. En la realidad generalmente se obtienen NCs con microestructuras que resultan ser una combinación de las anteriores. Sin embargo, siempre se busca alcanzar una distribución de la carga lo más delaminada posible, aspirando a obtener una estructura exfoliada. Para una misma cantidad de carga, los cambios en las propiedades del polímero

son más notorios cuanto mayor es el grado de delaminación y exfoliación alcanzado, debido a que aumenta la interacción entre partículas y la superficie de interfase (Peponi *et al.*, 2014).

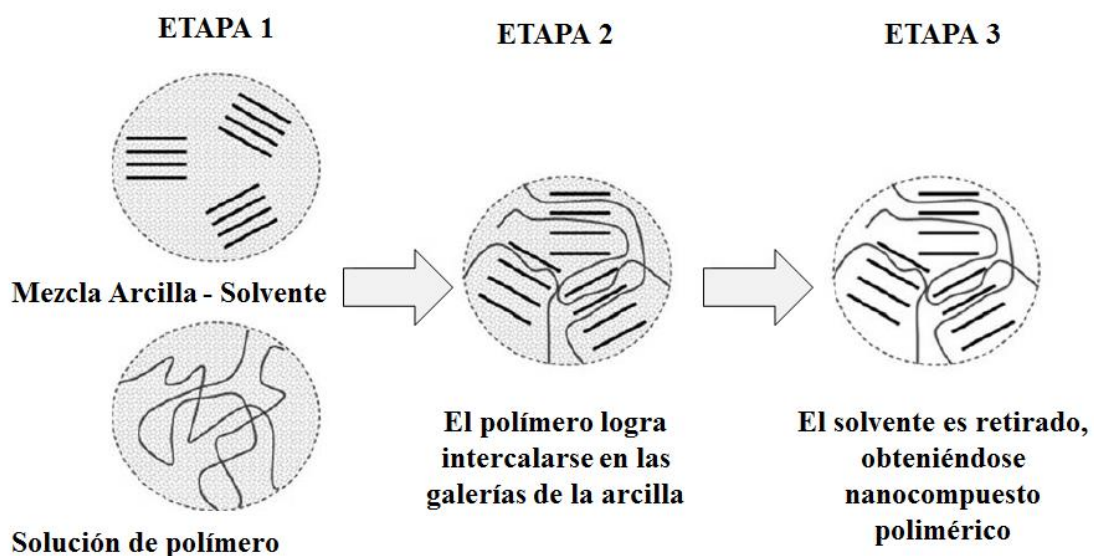
Obtener NCPs en los cuales las láminas de arcilla se encuentren altamente delaminadas y dispersas en la matriz polimérica no es tan sencillo. Si bien utilizar arcillas organofílicas favorece la intercalación de las macromoléculas poliméricas, tanto por su mayor carácter hidrofóbico como por el aumento de su espaciado interlaminar, esto no es suficiente. En algunos casos se utilizan diferentes técnicas de compatibilización entre carga y matriz. Sin embargo, las condiciones y método de elaboración empleados tienen una gran influencia en la estructura final alcanzada (Peponi *et al.*, 2014).

### 2.3.2. Métodos de elaboración de NCPs

Existen cuatro métodos de elaboración de NCPs: mezclado en solución, polimerización in-situ, mezclado en fundido, y síntesis “*template*”. A continuación se detalla cada uno de ellos.

#### Mezclado en Solución

Este método de elaboración de NCPs se basa en un medio soluble en el cual la arcilla sea capaz de hincharse, y el polímero sea capaz de solubilizarse. Consta de tres etapas, las que se esquematizan en la Figura 2.7. En primer lugar la arcilla (organofílica o no) es puesta en



*Figura 2.7. Esquema representativo de la elaboración de NCPs mediante mezclado en solución (Mittal, 2009).*

contacto con el solvente, el cual penetra en las galerías de la misma incrementando así el espaciado interlaminar, produciendo un aumento significativo en su volumen (hinchamiento). Por otra parte, el polímero es solubilizado en el mismo solvente, por separado. En una segunda etapa, se mezclan la solución polímero/solvente con la mezcla arcilla/solvente, aplicando una leve agitación externa si fuera necesario. En este paso, las cadenas poliméricas logran intercalarse en el espaciado interlaminar de la arcilla y adsorberse sobre la superficie de las láminas, desplazando al solvente de ese lugar. Cuando el solvente es removido de la mezcla, ya sea por evaporación, precipitación, etc., las láminas de arcilla se reagrupan atrapando entre sí a las macromoléculas del polímero. Se obtiene así un NCP con estructura intercalada/exfoliada. Un aspecto muy importante a tener en cuenta al aplicar esta técnica es realizar una buena elección del solvente a emplear. (Mittal, 2009; Sinha Ray, 2013; Passador *et al*, 2017).

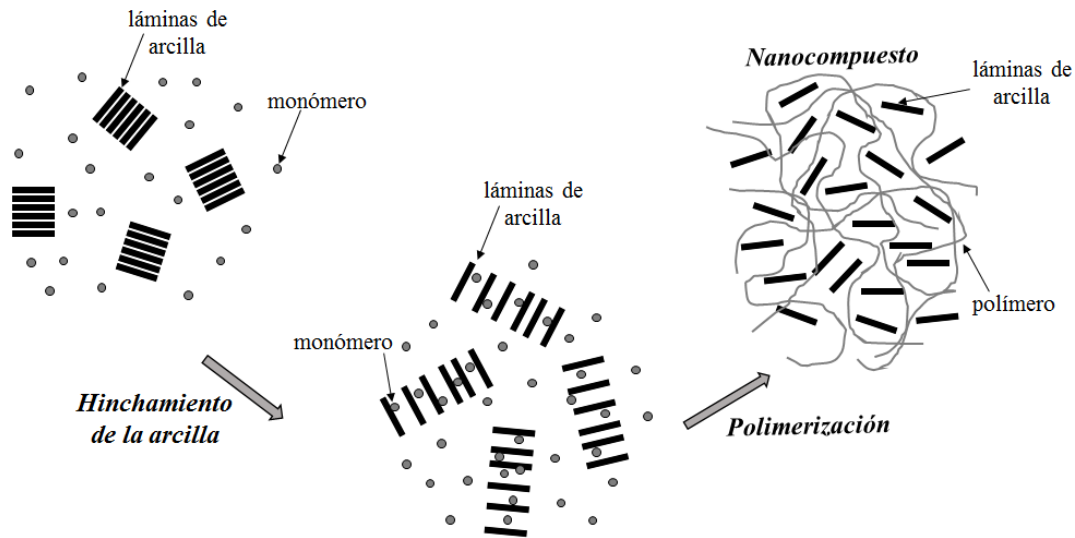
Usualmente, este método se aplica para elaborar NCPs en base a polímeros de carácter hidrófilo, como por ejemplo el polietilenglicol (PEO), el poli(vinil acetato) (PVA), el polivinilpirrolidón (PVP) o el polivinilacetato (EVA), empleando solventes polares tales como agua, metanol, acetonitrilo. Sin embargo, pueden prepararse también NCs en base a polímeros apolares, como por ejemplo polietileno de alta densidad, empleando xileno y benzonitrilo como solventes.

La desventaja que presenta esta técnica es la gran cantidad de solvente orgánico necesaria, lo que la convierte en no amigable con el medio ambiente, e imposible de ser aplicada a gran escala por su peligrosidad y alto costo (Mittal, 2009; Passador *et al*, 2017).

### **Polimerización In-situ**

En este método de elaboración de NCPs, la arcilla es mezclada con una solución líquida de monómero. Éste migra a las galerías de la arcilla, produciendo su hinchamiento. Luego se da comienzo a la reacción de polimerización ya sea por calor, por radiación o utilizando un iniciador. Si se logra una buena dispersión del monómero en toda la masa de la mezcla, el polímero comenzará a crecer tanto dentro como fuera de las galerías de los aluminosilicatos, favoreciendo la delaminación de la arcilla (Peponi *et al*, 2014; Passador *et al.*, 2017). La Figura 2.8 esquematiza los tres pasos de este método de elaboración de NCPs.

Cuando el monómero es hidrofílico, no existen mayores dificultades para lograr una buena dispersión y penetración del mismo entre las láminas de arcilla. Si en cambio el monómero organofílico (Ej.: estireno) es necesario aumentar la afinidad ente él y las láminas



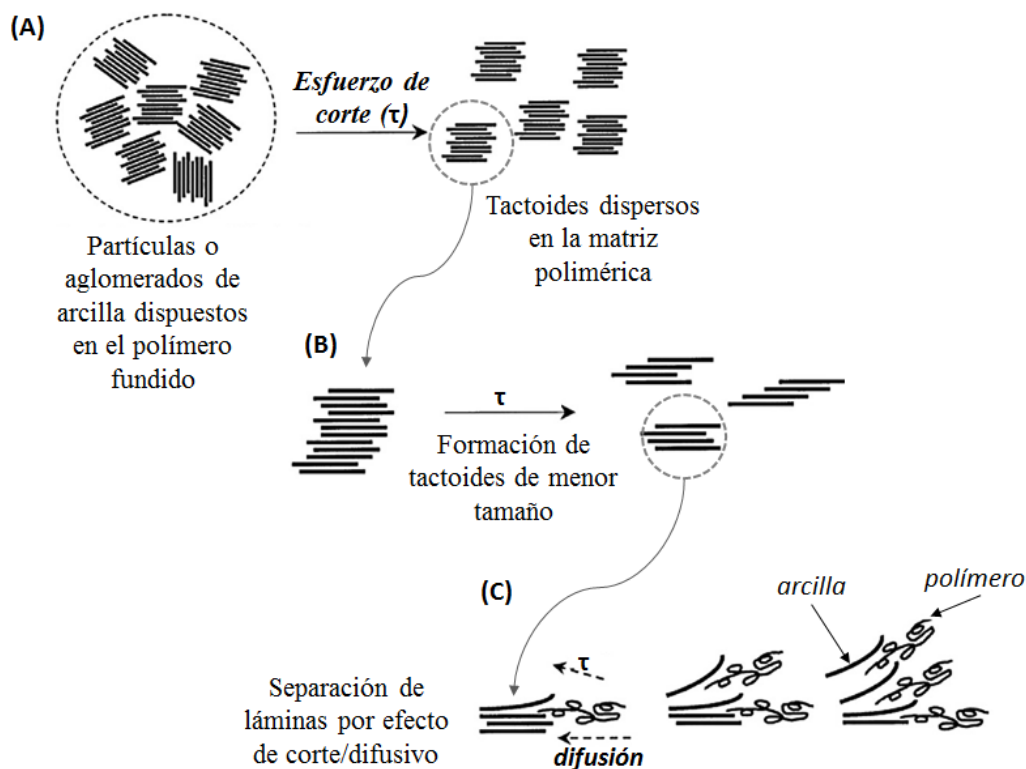
**Figura 2.8.** Esquema representativo de la elaboración de NCPs mediante polimerización in-situ.

de alúmino silicato, para lo que se utilizan arcillas organofílicas (Bergaya *et al.*, 2006). Una característica muy favorable de esta técnica es que permite alcanzar NCPs altamente exfoliados. Esta técnica es generalmente empleada para preparar NCs en base a polímeros termorrígidos, aunque puede aplicarse a cualquier tipo de material polimérico (Mittal, 2009).

### **Mezclado en Fundido**

Ésta es la técnica más atractiva para preparar NCPs comerciales. Consiste en dispersar la arcilla directamente en el polímero en estado fundido, mezclando de manera tal de generar esfuerzos de corte. La Figura 2.9 esquematiza este proceso. Cuando se incorpora la carga a la masa de polímero fundida, los esfuerzos de corte descomponen a los aglomerados originales de arcilla en apilamientos más pequeños o tactoides, que se dispersan en la matriz polimérica (Figura 2.9 (a)). La continua transferencia de esfuerzos cortantes desde el polímero fundido hacia los tactoides produce su desagregación en apilamientos de tamaño cada vez menor (Figura 2.9 (b)). Finalmente, fracciones de las macromoléculas difunden entre las láminas de arcilla, lo que en combinación con los esfuerzos de corte hace que éstas comiencen a separarse unas de otras y distribuirse al azar en la matriz, fenómeno que se conoce como exfoliación (Figura 2.9 (c)). El éxito de esta última etapa depende fundamentalmente de la afinidad química entre el polímero y la arcilla (Paul y Robenson, 2008; Passador *et al.*, 2017).

Cuando se preparan NCs en base a polímeros apolares mediante mezclado en fundido,



**Figura 2.9.** Esquema representativo de la elaboración de NCPs mediante mezclado en fundido.

resulta necesario favorecer la interacción entre el polímero y la arcilla (altamente polar), es decir, se deben reducir las fuerzas repulsivas entre ambos. El uso de arcillas organofílicas contribuye con dicho propósito. Los cationes orgánicos voluminosos de la intercapa otorgan cierto carácter organofílico a las láminas y aumentan además su espaciado. Esto facilita la difusión de las macromoléculas en las galerías de la arcilla. Debe saberse que usar arcillas organofílicas como carga requiere poner especial cuidado en la elección de la temperatura de trabajo. Ésta debe ser tal que favorezca un buen mezclado entre los componentes, pero no debe superar la temperatura de descomposición del surfactante ubicado en las galerías de la arcilla (Mittal, 2009). Éste, en general, es un compuesto cuaternario de amonio que se descompone a  $\sim 200$  °C.

Sin embargo, el uso de organoarcillas no es suficiente para lograr una buena interacción polímero-arcilla, debido a que las cadenas alquílicas de los iones amonio (del surfactante) en general tienen una compatibilidad limitada con el polímero. Entonces, usualmente se incorpora un tercer componente denominado agente compatibilizante. Éste debe presentar características intermedias respecto al polímero y la arcilla, de modo que pueda hacer de



“puente” entre ambos componentes. Para ello, es necesario que la molécula de compatibilizante esté conformada por zonas termodinámicamente afines tanto a la arcilla como al polímero (Fischer, 2003; Passador *et al.*, 2017). Generalmente se usan poliolefinas funcionalizadas con compuestos químicos de carácter polar, como puede ser el anhídrido maleico (AM). La incorporación del compatibilizante durante el proceso de mezclado en fundido favorece notablemente la penetración de las macromoléculas en la intercapa y la delaminación de la arcilla en la matriz polimérica, siendo su grado de funcionalización y la fracción incorporada en la mezcla factores determinantes en su desempeño (Mittal, 2009; Chrissopoulou y Anastasiadis, 2011). Otra alternativa de compatibilización es funcionalizar el polímero con algún compuesto químico polar durante la preparación del NC por mezclado en fundido, lo que se conoce como funcionalización in-situ.

El mezclado en fundido tiene la ventaja de ser amigable con el medio ambiente, dado que no es necesario usar solventes. Por otra parte, es relativamente simple y de fácil implementación a gran escala, además de económicamente viable. Por todas estas características, éste ha sido el método más ampliamente utilizado en la elaboración de NCs a base de una gran variedad de materiales poliméricos (Mittal, 2009).

### **Síntesis Template**

No es muy común encontrar autores que utilicen esta técnica para preparar NCPs. En los tres métodos anteriores, la arcilla es mezclada con el polímero antes o después de que éste fuera sintetizado. En esta técnica, en particular, ocurre lo opuesto: la arcilla es sintetizada en presencia de la matriz polimérica en una solución acuosa. La presencia del polímero contribuye a la formación y crecimiento de los cristales del material inorgánico, quedando atrapado entre las láminas de arcilla a medida que éstas se van formando. El tamaño promedio de las láminas sintetizadas de esta manera es de aproximadamente un tercio respecto de sus equivalentes naturales. Dada las características del método, es aplicable a matrices poliméricas solubles en agua (Alexander y Dubois, 2000; Mittal, 2009).

Un aspecto positivo de esta técnica es que permite obtener estructuras altamente exfoliadas. Su gran desventaja es requerir altas temperaturas de operación, lo que reduce ampliamente el rango de materiales poliméricos con los que puede trabajarse. Además, los aluminosilicatos sintetizados a partir de esta técnica usualmente tienden a reagruparse formando agregados (Alexander y Dubois, 2000; Mittal, 2009).

## 2.4. Nanocompuestos de Polipropileno y Polietileno

Los primeros trabajos reportados sobre NCPs son de 1950. Sin embargo, desde 1990 el interés en este tipo de materiales aumentó notoriamente luego de que investigadores de Toyota presentaran un estudio de NCs basados en poliamida 6 (PA6) y arcilla organofílica (5 %p/p), preparados mediante polimerización in situ, para la fabricación de correas de distribución de automóviles (Alexander y Dubois, 2000; Passador *et al.*, 2017). Este grupo de investigadores presentó, en el mismo año, trabajos sobre NCs basados en poliamidas y organoarcilla preparados por mezclado en solución, y años después reportaron los primeros estudios acerca de NCs preparados con PP y arcilla por mezclado en fundido. Ellos utilizaron como compatibilizante PP oligómero funcionalizado con grupos OH (PPgOH) (Usuki *et al.*, 1997) o con anhídrido maleico (PPgMA) (Kawasumi *et al.*, 1997; Hasegawa *et al.*, 1998). A éstos trabajos le sucedieron una gran cantidad de publicaciones sobre NCs basados en PP o PE y nanoarcillas, obtenidos por mezclado en fundido. Sin embargo, son escasos los trabajos publicados sobre este tema en los que se utilicen CRP como matriz polimérica.

### 2.4.1. Consideraciones para la elaboración de NCs de PE o PP

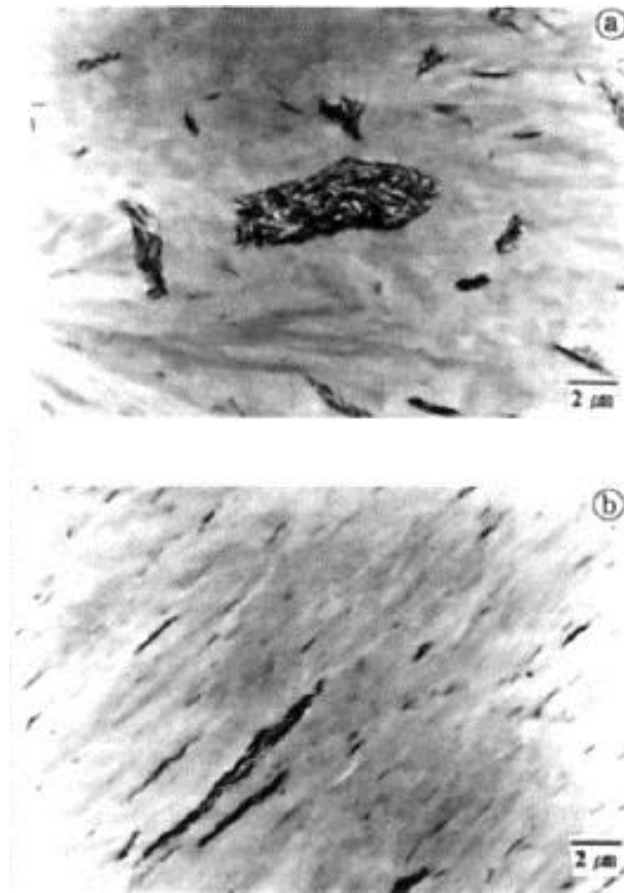
A continuación, y en función de los diversos trabajos publicados sobre NCs basados en PP o PE y arcilla, elaborados por mezclado en fundido, se hará un análisis del efecto que tienen distintas variables (matriz, arcilla, compatibilizante, condiciones de procesamiento) sobre la microestructura final de los NCs. Se incluyen también los escasos trabajos encontrados en los que se emplea CRP como matriz polimérica. Más adelante se hará un análisis detallado de éstos.

#### ¿Cómo influyen las características de la matriz polimérica?

El PP, PE o los CRPs pueden tener pesos moleculares muy variados. Algunos autores han analizado el efecto que tiene el peso molecular del polímero base sobre la estructura de los NCs obtenidos por mezclado en fundido (Kim *et al.*, 2001; Gianelli *et al.*, 2005). En general, se ha visto que el aumento en el peso molecular del polímero favorece la delaminación de los agregados 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 (ver Figura 2.9). Otros autores señalan 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 (Figura 2.9 (c)).

La Figura 2.10 muestra dos micrografías TEM obtenida por Kim y colaboradores (2001), para NCs basados en PP y 5 %p/p de oMMT (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 2.10.** Micrografías obtenidas por TEM de NCs preparados con 5 %p/p de oMMT y PP de bajo (a) y alto (b) peso molecular (Kim et al., 2001).

### **¿Cómo influyen las características de la arcilla?**

Normalmente se elige oMMT como carga para la preparación de NCs de PP, PE o CRP. Algunos autores realizan comparaciones entre propiedades de NCs obtenidos con MMT y oMMT, demostrando que la segunda opción es la mejor (García-López *et al.*, 2003; Arunachalam *et al.*, 2015). Según la bibliografía consultada, puede resumirse que utilizar una arcilla con mayor CEC, y con surfactante voluminoso y sin grupos polares, favorece la obtención de NCPs con buena delaminación/exfoliación de la carga. Una 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, por lo que es ideal que el surfactante carezca de grupos polares (Ton-That *et al.*, 2004; Perrin-Sarazin *et al.*, 2005a; 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 autores estudiaron NCs elaborados sólo con PP o PE y oMMT (Xu *et al.*, 2002; Yuan *et al.*, 2006a.), mientras que otros (la gran mayoría) han utilizado, además, diversos agentes compatibilizantes a fin de aumentar aún más la afinidad entre polímero y arcilla.

### **¿Cómo influyen las características del compatibilizante?**

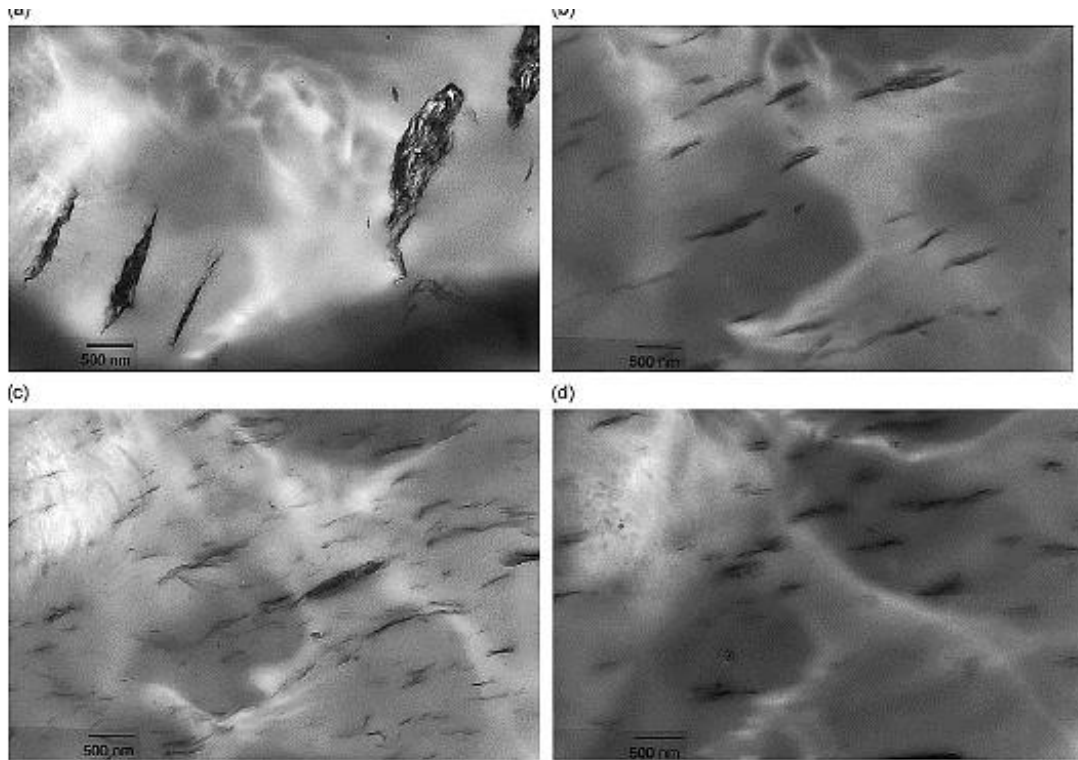
La mayoría de los trabajos publicados utilizan PPgMA o PEGMA como agente compatibilizante, o alguna otra poliolefina funcionalizada con AM. Sin embargo, se han reportado estudios donde se emplean, por ejemplo, PP modificado con ácido acrílico (PPgAA) (Kim *et al.*, 2001; Silvano *et al.*, 2013), PP modificado con grupos OH (PPgOH) (Kawasumi *et al.*, 1997); PP modificado con polietilen-glicol (PP-g-PEG) (Zhu *et al.*, 2014), PP modificado con maleato de dimetilo (PEGDEM) (García-López *et al.*, 2003), copolímero etileno-vinilacetato (EVA) o polietilen-vinil-alcohol (EVOH) (Dal Castel *et al.*, 2009), copolímero de etileno y butil-acrilato (Jafrey y Panneerselvam, 2016), entre otros.

Los factores analizados en diferentes trabajos respecto de PEGMA o PPgMA como compatibilizante son básicamente tres: su grado de funcionalización o contenido de grupos

anhídrido (GA), la cantidad utilizada relativa a la concentración de oMMT, 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 exfoliada (Perrin-Sarazin *et al.*, 2005a; Riechert *et al.*, 2016), dado que son dichos grupos los responsables de aumentar la afinidad entre el PP y la arcilla. Por otra parte, en 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), por nombrar algunas. En general, cuanto menor cantidad de GA tenga el compatibilizante, mayor será la cantidad del mismo necesaria para alcanzar un determinado grado de delaminación/exfoliación de la carga (Marchant y Jayaraman, 2002), y por lo tanto, cuanto mayor sea la cantidad relativa de compatibilizante empleado respecto de la oMMT, se obtendrán NCs con mejor delaminación/exfoliación de la carga (Lertwimolnun y Vergnes 2005; Devendra *et al.*, 2006; Rohlmann *et al.*, 2006; Chrissopoulou *et al.*, 2008; Pascual *et al.*, 2009; Dong y Bhattacharyya, 2010; Riechert *et al.*, 2016), aunque algunos trabajos han encontrado una relación de concentraciones óptima que no fue necesariamente 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.*, 2005a). 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 (Figura 2.9 (c)) promoviendo su separación y por lo tanto favoreciendo la exfoliación de los tactoides de arcilla (Svoboda *et al.*, 2002; Wang *et al.*, 2005, 2006). En base a esto, una estrategia encontrada en bibliografía es utilizar una mezcla de polímeros de alta y baja viscosidad modificados con AM como agente compatibilizante, de modo que aquel de baja viscosidad favorezca la difusión de las macromoléculas en las galerías de la arcilla, mientras que el de alta viscosidad contribuya a una buena delaminación de los tactoides (Passador *et al.*, 2016). En resumen, es necesario encontrar el equilibrio óptimo entre ambos factores.

La Figura 2.11 ilustra muy bien lo antes mencionado. Corresponde a NCs preparados con PP y oMMT (Cloisite 15A) por mezclado en fundido en extrusor. La micrografía (a) corresponde a un NC sin compatibilizante. Las restantes muestran la estructura de NCs

obtenidos empleando un compatibilizante (PPg1) con alto contenido de GA y bajo peso molecular (Figura 2.11 b) (3.8 %p/p de GA, 9.1 kg/mol) y otro compatibilizante (PPg2) con alto peso molecular y bajo contenido de GA (Figura 2.11 c) (0.5 %p/p y 330 kg/mol). En el



**Figura 2.11.** Micrografías obtenidas por TEM de NCs pasados en PP y Cloisite 15A (2 %p/p), sin (a) y con compatibilizante de menor (b) y mayor (c) peso molecular. La micrografía (d) es de un NC equivalente al (c) preparado usando masterbatch (Perrin-Sarazin et al., 2005a).

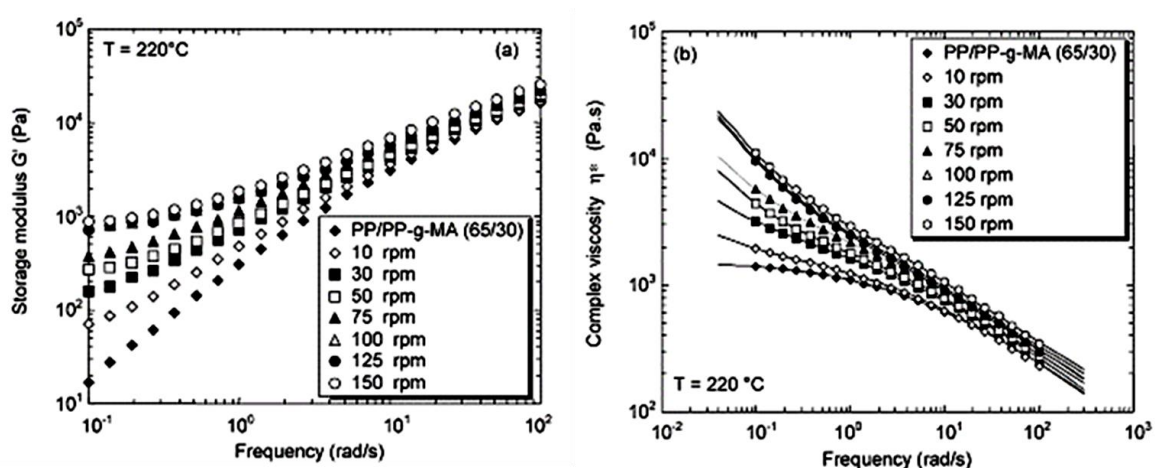
NC no compatibilizado se aprecian tactoides de tamaño promedio mucho mayor que en los que sí contienen compatibilizante, enfatizando la importancia del mismo en la delaminación de la arcilla. Por otra parte, los autores destacan que con el PPg1 logran aumentar el espaciado basal de la arcilla de manera uniforme, pero no aprecian signos de exfoliación de la carga. Para el NC preparado con PPg2 ven también un incremento en  $d_{001}$ , aunque algo heterogéneo, acompañado de indicios de exfoliación de la arcilla en la matriz de PP. Ellos explican que el mayor contenido de GA en el PPg facilita la penetración de las macromoléculas en las galerías de la arcilla, pero que la delaminación se ve mayormente favorecida por el aumento del peso molecular de compatibilizante empleado. La figura 2.11 (d) corresponde a un NC equivalente al de la micrografía (c), pero preparado empleando un masterbatch.

### **¿Cómo influyen las condiciones de procesamiento?**

Las condiciones de procesamiento son otro factor que debe ser tenido en cuenta al elaborar NCs. Son dos los equipos utilizados normalmente para tal fin: cámara de mezclado (proceso discontinuo) (Wang *et al.*, 2002; Morawiec *et al.*, 2005; Bertini *et al.*, 2006; Rohlmann *et al.*, 2006; Minkova *et al.*, 2009; Horst *et al.*, 2014; Riechert *et al.*, 2016) y extrusor (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 por mezclado en fundido primero un “masterbatch” (mezcla polímero-arcilla) (García-López *et al.*, 2003; Morawiec *et al.*, 2005; Perrin-Sarazin *et al.*, 2005a; Chrissopoulou *et al.*, 2008), que luego incorporan al resto de los componentes en una segunda etapa de mezclado, para lograr así 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 desciende, por lo que se generan menores esfuerzos de corte y por lo tanto la delaminación alcanzada es menor (Lertwimolnun y Vergnes 2005; Modesti *et al.*, 2006). Es necesario, entonces, encontrar aquella temperatura que optimice ambos efectos. Además, si se trabaja con organoarcillas, nunca debe superarse la temperatura de descomposición del surfactante. Por otra parte, es necesaria una velocidad de mezclado mínima para que comience a suceder el proceso de delaminación. Luego, el aumento de dicha velocidad es, en general, favorable dado que aumenta los esfuerzos de corte en la masa polimérica, contribuyendo a una mayor delaminación (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 delaminación (Dennis *et al.*, 2001). De manera equivalente, aumentar el tiempo de residencia permitirá alcanzar NCs con mayor grado de delaminación/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 del efecto que puede tener la velocidad de mezclado sobre la distribución de la arcilla en la matriz polimérica, la Figura 2.12 muestra los resultados de reología de corte obtenidos por Lertwimolnun y Vergnes (2005). Ellos prepararon una serie de NCs basados en PP/PPg/oMMT con relación de porcentajes en peso de 65/30/5, manteniendo la misma temperatura (180°C) y tiempo de mezclado (10min), pero variando la velocidad de rotación de tornillos, en una mezcladora tipo batch. El constante incremento de los módulos dinámicos de los NCs con el aumento de la velocidad de mezclado indica que, mayor velocidad de rotación de los tornillos contribuye a una mejor delaminación 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, luego de los 100rpm, el incremento en dicha velocidad no tiene ningún efecto.



**Figura 2.12.** Módulo elástico y viscosidad compleja de NCs con composiciones 65/30/5 de PP/PP-g-MA/oMMT preparados por mezclado en fundido a diferentes velocidades de mezclado en una mezcladora tipo batch (Lertwimolnun y Vergnes 2005).



### **2.4.2. Caracterización y propiedades de NCs de PE o PP**

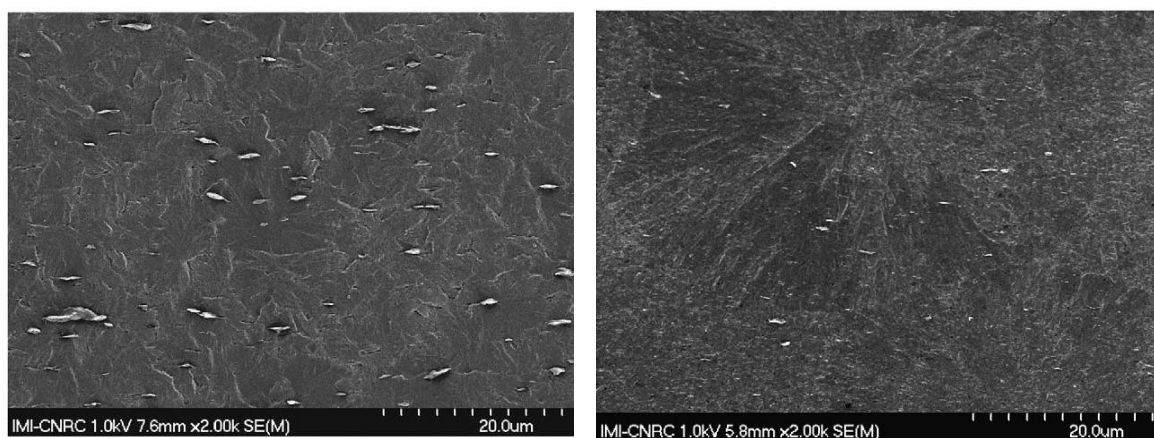
En esta sección se analizarán las diferentes características y propiedades de los NCs (PP, PE o CRP y arcilla) que son exploradas en los diversos trabajos publicados sobre el tema, haciendo especial énfasis en aquellas de interés para la tesis.

#### **Caracterización estructural**

El estudio de la microestructura de los NCs generalmente se lleva a cabo empleando microscopía electrónica de barrido o microscopía electrónica de transmisión (TEM), acompañada de difracción de rayos X. Tanto SEM como TEM son técnicas que permiten realizar una observación directa de la disposición de la arcilla en la matriz polimérica, mientras que con DRX puede conocerse de manera indirecta el espaciado promedio entre láminas de silicato, con lo que puede inferirse si el polímero ha logrado penetrar en las galerías de arcilla o no. En la gran mayoría de los trabajos debajo citados, la caracterización estructural comienza realizándose con DRX, resultados que se complementan luego con TEM o SEM, o ambas.

Dentro de los trabajos encontrados en bibliografía, la mayoría de los autores optan por utilizar TEM como técnica para analizar la microestructura de los NCs (Hasegawa *et al.*, 1998; Galgali *et al.*, 2001; Kim *et al.*, 2001, 2007; Lim y Park, 2001; Marchant y Jayaraman, 2002; García-López *et al.*, 2003; Li *et al.*, 2003; Morgan y Gilman., 2003; Ton-That *et al.*, 2004; Wang *et al.*, 2004, 2005, 2006; Bertini *et al.*, 2006; Durmus *et al.*, 2007, 2008; Luo y Koo, 2008; Preschilla *et al.*, 2008; Del Castel *et al.*, 2009; Santos *et al.*, 2009, 2013; Libório *et al.*, 2017), en menor medida utilizan SEM (Li *et al.*, 2006; Rohlmann *et al.*, 2006; Horst *et al.*, 2014; Riechert *et al.*, 2016; ), o una combinación de ambas técnicas (Morawiec *et al.*, 2005; Perrin-Sarazin *et al.*, 2005a; Százdi *et al.* 2006; Chrissopoulou *et al.*, 2008; Dong y Bhattacharyya, 2010; Zhu *et al.*, 2011; Liu *et al.*, 2012; Yu *et al.*, 2015). Si bien SEM es la técnica menos elegida por los autores, cabe destacar que ésta permite obtener imágenes en tres dimensiones que otorgan una visión general de la morfología del NC, apreciando por ejemplo el grado de adhesión entre el polímero y la arcilla, el estado de desagregación de los tactoides de arcilla, su tamaño y distribución en la matriz, y hasta en algunos casos características propias de la matriz. Todos son aspectos importantes a tener en cuenta en el análisis posterior de las propiedades del material. El estudio mediante SEM usualmente requiere un tratamiento químico previo de la superficie a analizar, con el fin de incrementar el contraste entre el polímero y la arcilla, para obtener buenos resultados

(Olley y Bassett, 1992). Por otra parte, mediante TEM pueden alcanzarse magnificaciones mayores que en las micrografías obtenidas por SEM, permitiendo en general apreciar con mayor detalle el grado de delaminación y/o exfoliación de la arcilla alcanzado. Sin embargo esta técnica no otorga información extra sobre la microestructura del NC, como sí se obtiene por SEM. Un ejemplo claro de esto lo muestran Perrin-Sarazin y colaboradores (2005a), cuyas micrografías de TEM de sus NCs mostradas previamente en la Figura 2.11 son complementadas con otras obtenidas mediante SEM, exhibidas en la Figura 2.13. En primer lugar se destaca que el área estudiada por SEM es mayor que la analizada por TEM. Los autores logran ver mediante SEM detalles respecto de la forma y tamaño



**Figura 2.13.** Micrografías obtenidas por SEM de NCs de PP/oMMT (izquierda) y PP/PPg/oMMT (derecha) correspondientes a las micrografías (a) y (c) de la Figura 2.10. (Perrin-Sarazin et al., 2005a).

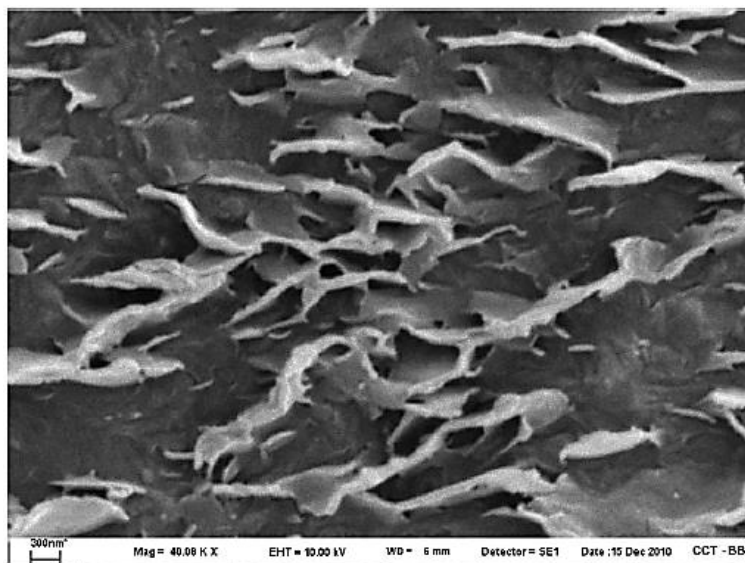
de las esferulitas de la matriz polimérica, y la adhesión entre polímero y carga, que mediante TEM no son percibidos. Sin embargo, por TEM obtienen mayor detalle de la disposición de las láminas de arcilla y el grado de delaminación/exfoliación alcanzado, sobre todo en el NC compatibilizado (Figura 2.11 (c) y 2.13 (b)).

La Figura 2.14 muestra una micrografía obtenida por SEM con magnificación 40000x para un NC basado en HDPE, PEg (30 %p/p) y oMMT (15 %p/p). Esta micrografía fue publicada por Horst y colaboradores (2014) para mostrar la red tridimensional que forman los tactoides de arcilla en el punto de percolación.

### Caracterización Química

La Espectroscopia de Infrarrojo es utilizada para caracterizar la estructura química de un

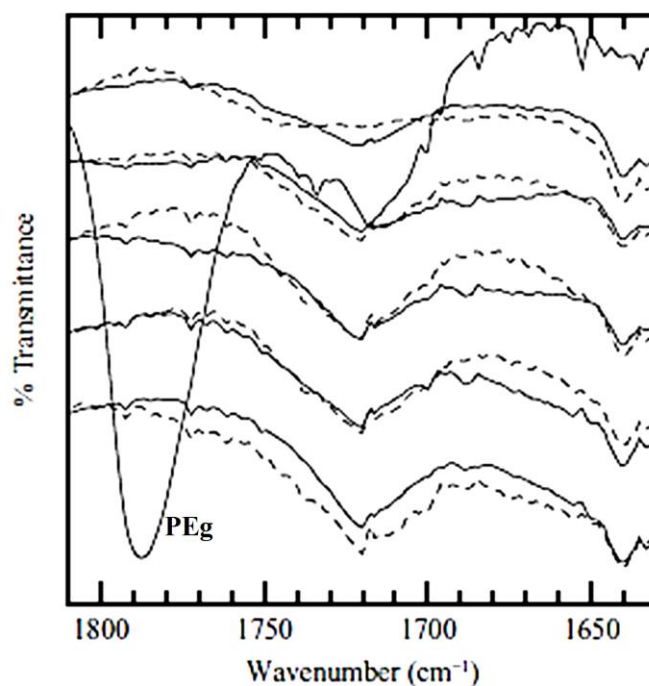
material, así como para realizar seguimientos de cambios químicos. En los trabajos analizados sobre NCs basados en PP o PE, ciertos autores han observado cambios



**Figura 2.14.** Micrografía obtenida por SEM para NC de HDPE/PEg/oMMT con 15 %p/p de oMMT y relación 2:1 compatibilizante arcilla. Magnificación 40000x (Horst *et al.*, 2014).

en algunas bandas de absorción características del espectro IR del compatibilizante (PPg o PEg) luego de ser incorporado al NC. Ellos atribuyen estos cambios a reacciones químicas que estarían ocurriendo entre el surfactante de la oMMT y el compatibilizante, y que generarían fuertes interacciones entre ambos componentes. Éstas serían, en parte, las causantes de que las poliolefinas funcionalizadas con AM tengan un muy buen desempeño como compatibilizantes (Százdi *et al.* 2005; Rohlmann *et al.* 2006; Passaglia *et al.*, 2008; Merchan Sandoval *et al.*, 2015; Riechert *et al.*, 2016). Un ejemplo de esto lo muestra la Figura 2.15, extraída del trabajo publicado por Horst y colaboradores (2014). Al analizar los espectros de FTIR obtenidos para NCs basados en PE/PEg/oMMT, aprecian que los mismos carecen de la banda de absorción característica ubicada a  $1790\text{ cm}^{-1}$  propia de los GA que contiene el PEg. Atribuyen esto a la ocurrencia de una reacción química durante la preparación de los NCs entre los GA y el surfactante de la oMMT, donde estos grupos estarían siendo consumidos. Otra aplicación de esta técnica es el seguimiento de la aparición de grupos funcionales (Ej.: carbonilos) indicativos de la degradación del PP o PE, es decir, de la matriz polimérica. Esto se realiza en general al llevar a cabo un estudio de la degradación oxidativa de NCs sometiendo a los materiales a un envejecimiento acelerado en

una cámara de degradación por radiación UV (Qin *et al.*, 2003, 2004, 2005; Morlat *et al.*, 2004, Morlat-Therias *et al.*, 2005; Dintcheva *et al.*, 2009; Kumanayaka *et al.*, 2010; Liu *et al.*, 2014). Por último, Cole y colaboradores han utilizado esta técnica para cuantificar la orientación (2005) y grado de intercalación y exfoliación (2008) de la arcilla, en base a un análisis detallado de las bandas de absorción asociadas a ciertos grupos funcionales propios de los silicatos.



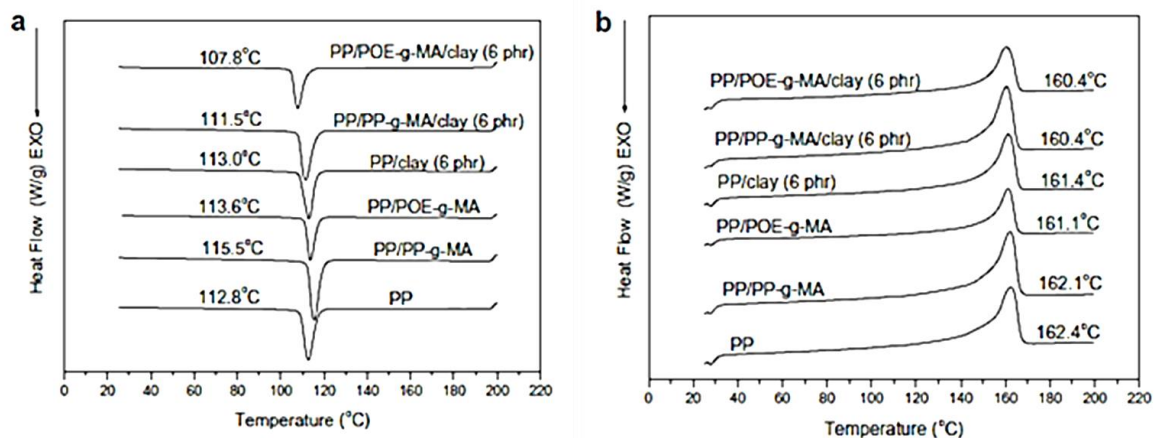
**Figura 2.15.** Espectros de Infrarrojo de NCs basados en HDPE/PEg/oMMT, y del PEg empleado como compatibilizante en los NCs. (Horst *et al.*, 2014).

### Propiedades térmicas

Muchos trabajos sobre NCPs basados en PP y PE han presentado el estudio de sus propiedades térmicas, y el efecto que tiene la presencia de la arcilla y/o compatibilizante en las mismas. Los procesos de cristalización y fusión son analizados mediante DSC. Puede estudiarse la cristalización isotérmica o no isotérmica de los materiales. En esta tesis nos centraremos en la segunda, dado que la mayoría de los procesos industriales en los que están involucrados los materiales poliméricos son de carácter no isotérmico. En general, los NCs han demostrado tener temperatura de cristalización superior a su matriz polimérica (Gopakumar *et al.*, 2002; Wang *et al.*, 2002; Xu *et al.*, 2002; Lei *et al.*, 2006; Modesti *et al.*,

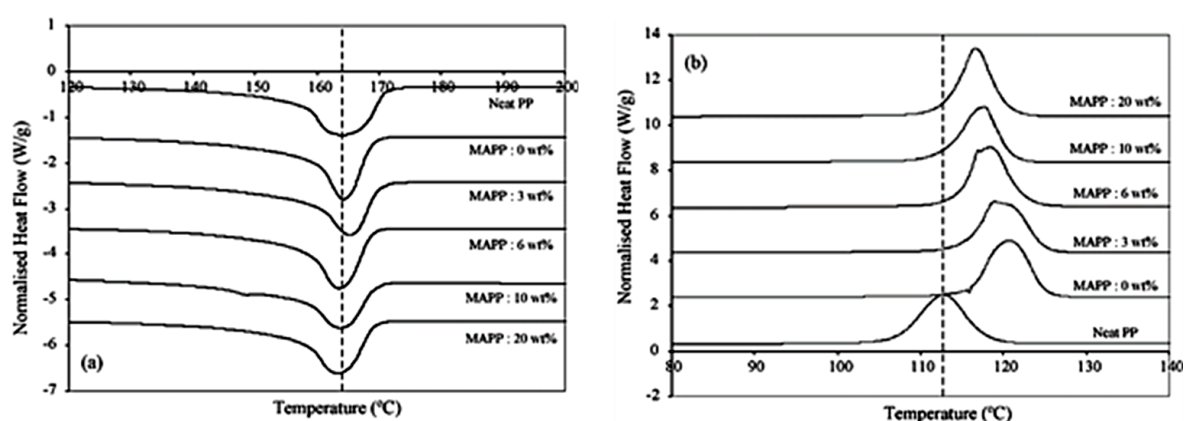
2006; Yuan *et al.*, 2006a; Mirzadeh y Kokabi, 2007; Dong y Bhattacharyya, 2010), aunque en algunos casos particulares resulta similar o levemente inferior (Morawiec *et al.*, 2005; Perrin-Sarazin *et al.*, 2005a; Yuan *et al.*, 2006b; Lai *et al.*, 2009; Minkova *et al.*, 2009; Chiu *et al.*, 2010). En este sentido, se ha demostrado que la arcilla puede actuar como agente nucleante (aumentando  $T_c$ ) o como una restricción física al movimiento de las macromoléculas durante la formación de los cristales (disminuyendo  $T_c$ ). En general, su capacidad nucleante se vería reducida al aumentar su espaciado interlaminar y el grado de exfoliación alcanzado en los NCs, volviéndose cada vez más importante el efecto de impedimento físico (Pozsgay *et al.*, 2002; Kim *et al.*, 2004). En todos los trabajos citados previamente, la temperatura de fusión ( $T_f$ ) no muestra, en general, grandes variaciones en los NCs respecto de sus matrices. Otro parámetro que suele evaluarse es la cristalinidad ( $X_c$ ) de los NCs. En esta tesis, para calcular  $X_c$  se ha utilizado una expresión que incluye el porcentaje en peso del polímero en los materiales compuestos (Morawiec *et al.*, 2005; Dong y Bhattacharyya, 2010; Riechert *et al.*, 2016), sin embargo, se han visto muchos trabajos donde este porcentaje no es tenido en cuenta. Las variaciones observadas en  $X_c$  son relativamente pequeñas, mostrando los NCs valores levemente superiores (Dong y Bhattacharyya, 2010) similares (Riechert *et al.*, 2016) o levemente inferiores (Morawiec *et al.*, 2005) respecto de su matriz.

A modo de ejemplo, la Figura 2.16 muestra las exotermas de cristalización (a) y las endotermas de fusión (a) de NCs basados en PP, publicadas por Lai y colaboradores (2009), obtenidas mediante DSC realizando calentamientos y enfriamientos a razón de 20C/min.



**Figura 2.16.** Exotermas de cristalización (a) y endotermas de fusión (b) obtenidas por DSC a 20°C/min de PP, mezclas, y NCs basados en PP y oMMT (Lai *et al.*, 2009).

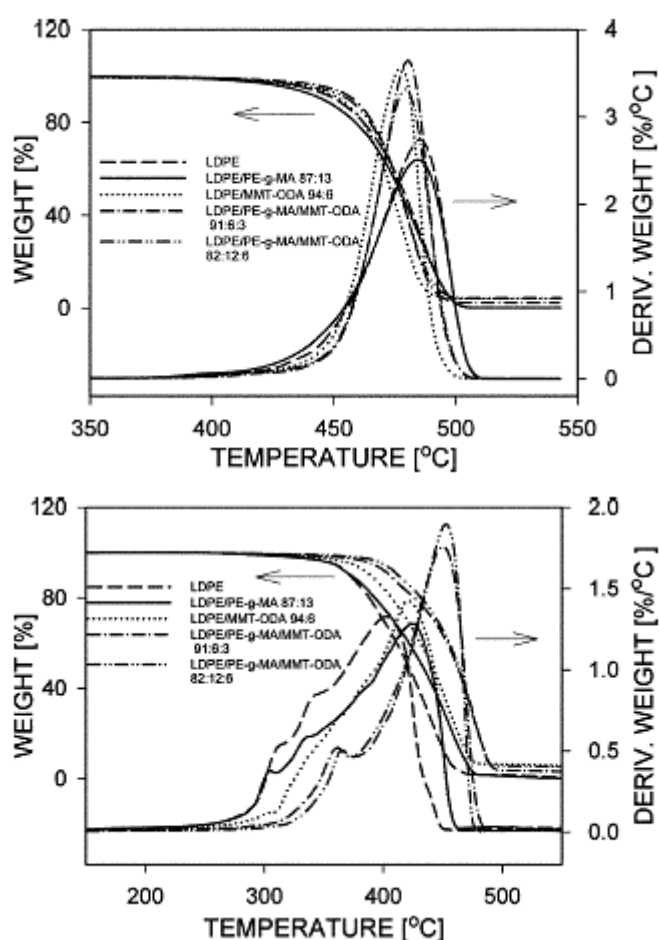
Los autores observan  $T_c$  y  $T_f$  similares para todos los materiales ensayados, entre los que se encuentra el PP, un NC PP/oMMT con 6 %p/p de arcilla, dos NCs PP/compatibilizante/oMMT con el mismo contenido de carga que el anterior, y las mezclas poliméricas equivalentes a las matrices de estos dos NCs. Dong y Bhattacharyya (2010) vieron, a diferencia de los anteriores, un incremento en  $T_c$  de entre 4 y 8°C para una serie de NCs del tipo PP/PPg/oMMT respecto del homopolímero. La Figura 2.17 exhibe los resultados de DSC obtenidos para la fusión y cristalización de esos materiales a 10°C/min. Los autores atribuyeron el comportamiento térmico al efecto nucleante de la arcilla.



**Figura 2.17.** Endotermas de fusión (a) y exotermas de cristalización (b) obtenidas a 10°C/min de PP, mezclas y NCs basados en PP y oMMT. (Dong y Bhattacharyya, 2010).

Otra propiedad térmica ampliamente estudiada en los NCPs es su degradación térmica bajo atmósfera oxidativa (oxígeno) o no oxidativa (nitrógeno), analizando cómo influye la arcilla en dicho proceso. Esta propiedad es usualmente analizada mediante termogravimetría. En los estudios llevados a cabo bajo atmósfera no oxidativa para NCs basados en PP o PE, en general se ven dos tipos de resultados. En algunos casos, la arcilla actúa como aislante térmico, retrasando el comienzo de la degradación de la matriz polimérica (Ding *et al.*, 2005; Zhao *et al.*, 2005; Modesti *et al.*, 2006; Lai *et al.*, 2009), y una vez comenzado el proceso, lo acelera actuando como catalizador. Otros autores han observado también esta capacidad de la arcilla de acelerar la degradación, aunque sin apreciar un retraso significativo del comienzo del proceso (Gianelli *et al.*, 2005; Morawiec *et al.*, 2005; Bertini *et al.*, 2006; Merchan Sandoval *et al.*, 2015). El aumento en la estabilidad térmica (retraso del comienzo de la degradación) producido por la arcilla es atribuido a que ésta forma una barrera a la difusión de moléculas gaseosas hacia el interior de la muestra

que intervienen en el proceso degradativo, así como de los productos formados. Por otra parte, la aceleración de la degradación es asociada en parte a la formación de sitios ácidos sobre la arcilla, debido a la descomposición térmica del surfactante, que logran catalizar el proceso. Además, los volátiles retenidos también podrían contribuir a la degradación (Kumar *et al.*, 2009). En atmósfera oxidativa, en cambio, en general suele observarse sólo un retraso en el comienzo de la degradación del polímero (Gianelli *et al.*, 2005; Morawiec *et al.*, 2005). Como ejemplo se presentan los resultados de TGA obtenidos por Morawiec y colaboradores (2005) para una serie de NCs basados en LDPE/PEg/oMMT con relación 2:1 compatibilizante:arcilla, y concentraciones de 3 y 6 %p/p de carga, junto con los resultados obtenidos para el LDPE y dos mezclas LDPE/PEg representativas de las matrices de los NCs (Figura 2.18). En los ensayos bajo atmósfera inerte, los autores obtuvieron un aumento en la



**Figura 2.18.** Resultados de ensayos de TGA bajo atmósfera no oxidativa (arriba) y oxidativa (abajo) de LDPE, mezclas LDPE/PEg, compuesto LDPE/oMMT, y dos NCs del tipo LDPE/PEg/oMMT. (Morawiec *et al.*, 2005).

velocidad de degradación de los polímeros luego de incorporar la carga, aunque no apreciaron un retraso significativo en la temperatura de comienzo de la degradación. Sin embargo, al estudiar la degradación térmica de los mismos materiales bajo atmósfera oxidativa, el comienzo de dicho proceso se desplaza a mayores temperaturas (50°C) en los NCs respecto del LDPE y las matrices.

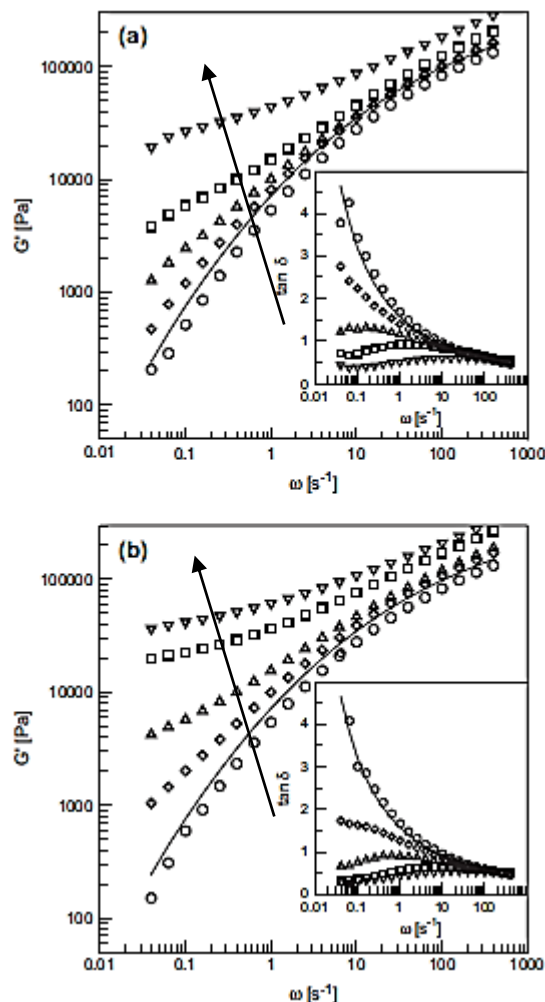
### **Comportamiento Reológico**

Las propiedades viscoelásticas lineales de un polímero en estado fundido son muy sensibles a su estructura y composición. Es por esto que la caracterización reológica es una herramienta muy utilizada en NCPs, ya que permite obtener una idea del estado de delaminación de la carga en la matriz polimérica, y realizar una comparación cualitativa entre diferentes NCs. En general, la gran mayoría de los trabajos hasta aquí citados incluyen estudios reológicos de flujo de corte oscilatorio de pequeña amplitud como complemento de las técnicas de caracterización estructural. Algunos autores centran su trabajo en esta técnica (Galgali *et al.*, 2001; Krishnamoorti y Yurekli, 2001; Lim y Park, 2001; Li *et al.* 2003; Devendra *et al.*, 2006; Durmus *et al.*, 2007; Vermant *et al.*, 2007; Song y Zheng 2011; Tang *et al.*, 2011; Liu *et al.*, 2013; La Mantia *et al.*, 2016). Todos coinciden en que la presencia de arcilla modifica el comportamiento reológico de la matriz polimérica a bajas frecuencias de oscilación, aumentando sus módulos dinámicos, en especial el módulo elástico ( $G'$ ). El incremento de los módulos en NCs con bajas concentraciones de carga es atribuido a una exfoliación al menos parcial de los tactoides y láminas de arcilla en la matriz, que logran interactuar entre sí. Cuando el comportamiento viscoelástico de tipo líquido ( $G' < G''$ ) del polímero base comienza a tomar gradualmente un comportamiento mayormente elástico, alcanzado un comportamiento tipo sólido ( $G'$  semejante o levemente superior a  $G''$ ), el NC en cuestión se encuentra en su punto de percolación, en el cual las láminas y tactoides forman una red tridimensional que impide su libre movimiento bajo flujo. La concentración de arcilla a la que los autores han indicado que ocurre la percolación es muy variada (desde 2 hasta 12 %p/p), y depende además de la cantidad y características particulares del compatibilizante empleado (Galgali *et al.*, 2001; Gu *et al.*, 2004; Devendra *et al.*, 2006; Lertwimolnun y Vergnes 2005; Rohlmann *et al.*, 2006; Durmus *et al.*, 2007; Treece y Oberhauser, 2007; Bhattacharyya *et al.*, 2009; Tang *et al.*, 2011; Horst *et al.*, 2014). En general, cuanto mayor es la relación de concentraciones compatibilizante/arcilla, o mayor es el grado de funcionalización del compatibilizante empleado, la percolación ocurre a menor concentración de carga producto de la mayor delaminación/exfoliación alcanzada. A partir



de la información reológica, es posible además estimar un número promedio de láminas por tactoide en el punto de percolación (Ren *et al.*, 2000; Krishnamoorti y Yurekli, 2001; Wooster *et al.*, 2005; Durmus *et al.*, 2008).

Para ejemplificar la aplicación de esta técnica en la caracterización de NCs, la Figura 2.19 muestra los resultados de ensayos de reología de corte obtenidos a 180°C por Rohlmann y colaboradores (2006), para muestras antes (a) y después (b) de ser añejadas térmicamente. Los autores prepararon un conjunto de NCs por mezclado en fundido de PP/PPg/oMMT con relación 3:1 PPg/oMMT y concentraciones de arcilla de 2, 5, 8, 12 y 15 %p/p. Mediante el estudio reológico observaron un aumento notorio del módulo elástico de los NCs a bajas frecuencias al incrementar la cantidad de oMMT, lo que atribuyeron a una creciente



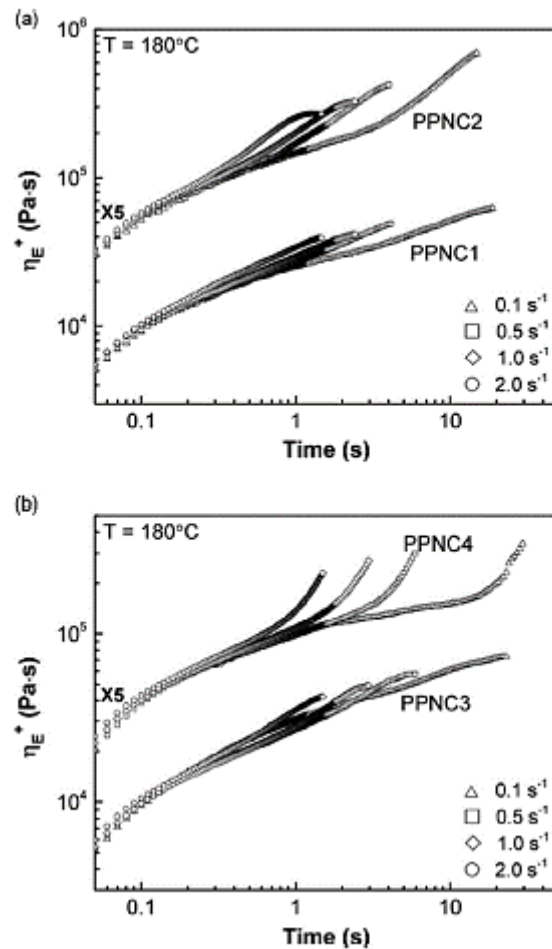
**Figura 2.19.** Módulo elástico y tangente del ángulo de desfasaje de NCs del tipo PP/PPg/oMMT con relación 3:1 PPg/oMMT y concentraciones de arcilla de 2 a 15 %p/p que aumentan en el sentido indicado. Resultados de muestras frescas (a) y añejadas térmicamente (b). (Rohlmann *et al.*, 2006).

interacción entre los tactoides de arcilla. Lo interesante es notar que logran identificar el fenómeno de percolación, dado que  $\tan\delta \leq 1$  en los NCs con concentración de carga igual o superior a 8 %p/p.

Por otra parte, el comportamiento reológico de NCs bajo flujo extensional uniaxial (o elongacional) ha sido explorado por algunos autores. Este tipo de flujo se encuentra en varios procesos industriales a los cuales los polímeros son usualmente sometidos, como el moldeo por soplado, la elaboración de fibras, la formación de películas por soplado, los espumados y recubrimientos, entre otros. De aquí la importancia de conocer el comportamiento de los materiales bajo este tipo de flujo. Sin embargo, son escasos los trabajos publicados sobre NCPs que estudian este tema. Algunos autores han observado endurecimiento por deformación (*strain hardening*) en NCs con alto grado de desagregación de la arcilla (Park *et al.*, 2006; Lee *et al.*, 2007; La Mantia *et al.*, 2008; Botta *et al.*, 2010; Ren *et al.*, 2014). En otros casos, han apreciado un leve efecto de strain hardening a bajas velocidades de deformación, con ablandamiento por deformación a velocidades altas (Li *et al.*, 2012; Laguna-Gutierrez *et al.*, 2016). Las causas citadas para estos comportamientos son varias, entre las que se destacan las interacciones entre partículas, el cambio de orientación de las mismas, afinidad polímero-arcilla, inestabilidad de la estructura tridimensional, y la restricción de las grandes deformaciones que sufren las macromoléculas debido a la generación de esfuerzos de corte al menos sobre las láminas de arcilla. En algunos de ellos se ha apreciado mediante TEM o SAXS la orientación de las láminas y tactoides en el sentido del flujo. Además, luego del tratamiento los autores han visto un aumento en el número de aglomerados de partículas, así como zonas con mayor delaminación de la carga respecto del material de partida. Proponen que el flujo elongacional desgarraría los tactoides generando una mejor delaminación, aunque las atracciones electrostáticas entre láminas lo suficientemente cercanas estaría provocando el colapso de tactoides, y formando nuevos aglomerados. Otros trabajos, en cambio, proponen la orientación de las arcillas de manera perpendicular al flujo (Krishnamoorti y Yurekli, 2001; Okamoto *et al.*, 2001).

Un ejemplo de reología elongacional sobre NCs se muestra en la Figura 2.20, que corresponde a un trabajo de Ren y colaboradores publicado en 2014. Los autores analizan NCs basados en PP, 12 %p/p de PPg (0.42 %p/p de AM), y 3 %p/p de arcilla. Emplean dos oMMT, la *Nanomer I.44P* ( $d_{001}=2.58$  nm) y la *Nanomer I.30P* ( $d_{001}=2.34$  nm), ambas de Nanocor, puras (NCs PPC1 y PPC3, respectivamente) y modificadas con aminosilanos (NCs PPC2 y PPC4, respectivamente). Mediante TEM observan que el tratamiento con

aminosilanos de las arcillas promueve la formación de NCs con mayor delaminación/exfoliación de la misma en la matriz polimérica. Luego, al evaluar las propiedades bajo flujo elongacional, aprecian que este incremento en el grado de delaminación de la carga lleva a un efecto más notorio de endurecimiento por deformación, atribuyéndolo a la mayor interacción polímero-carga.

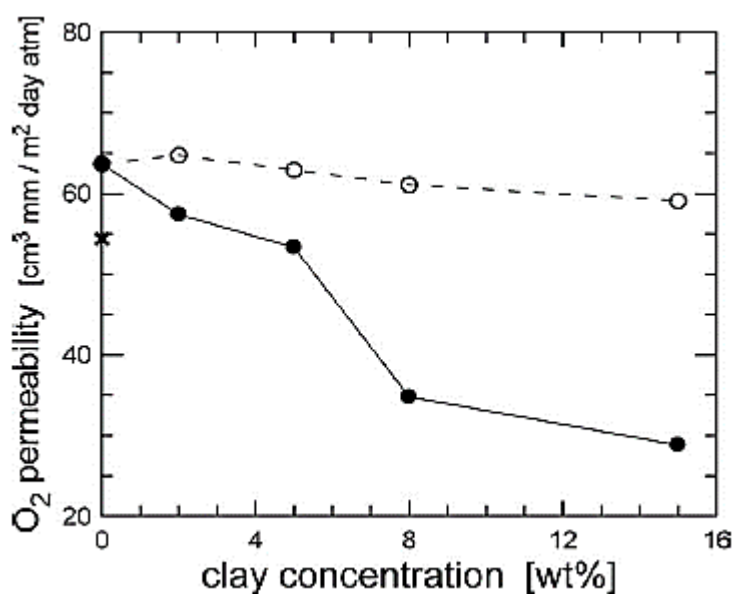


**Figura 2.20.** Viscosidad elongacional transitoria de NCs del tipo PP/PPg/oMMT, habiendo sido la oMMT modificada en algunos casos con aminosilanos (PPNC2 y PPNC4) (Ren et al., 2014).

### Permeabilidad a gases

La permeabilidad de películas de NCs a diversos gases ha sido ampliamente explorada, dado que la presencia de arcilla altamente delaminada en la matriz polimérica es capaz de actuar como barrera a la difusión de moléculas gaseosas aumentando la tortuosidad a su paso (Choudalakis y Gotsis, 2009). En esta tesis nos centraremos en la permeabilidad al oxígeno.

Son muchas las variables que pueden afectar esta propiedad, por lo que todas deben ser tenidas en cuenta al comparar resultados. Entre ellas se destacan la temperatura, humedad relativa, tipo de arcilla y compatibilizante, y la cristalinidad del polímero. Dentro de la bibliografía analizada se han encontrado resultados muy variados, por ejemplo al emplear 5 %p/p de arcilla y entre 5 y 15 %p/p de polímero funcionalizado como compatibilizante (PPg o PEG con 0.7 a 1 %p/p de AM), se obtienen desde reducciones prácticamente nulas hasta del 30% en la permeabilidad al oxígeno de los NCs respecto del polímero base, siendo mayor la reducción con el aumento tanto de la concentración de arcilla, compatibilizante o ambas (Perrin-Sarazin *et al.*, 2005b; Mirzadeh y Kokabi, 2007; Mittal, 2008; Pannirselvam *et al.*, 2008; Horst *et al.*, 2012, 2014; Sanguansat y Amornsakchai, 2015). Villaluenga y colaboradores (2007) han reportado una reducción mucho mayor (77%) en NCs del tipo PP/MMT y PP/oMMT, para los cuales también analizan la permeabilidad al nitrógeno y helio, y a diferentes temperaturas. En general, para una misma cantidad de carga, la reducción de la permeabilidad es mayor a medida que ésta se encuentra más delaminada, lo que se logra en parte aumentando la concentración de compatibilizante. Por otra parte, aumentar la concentración de arcilla igualmente delaminada genera NCs con permeabilidades cada vez menores. Otro factor determinante para lograr reducir la permeabilidad del polímero de partida es obtener una buena adhesión polímero-carga, en lo que el compatibilizante cumple un rol fundamental.



**Figura 2.21.** Permeabilidad al oxígeno de PP, NCs basados en PP/PPg/oMMT y de sus matrices, en función de la concentración de arcilla (Horst *et al.*, 2012).

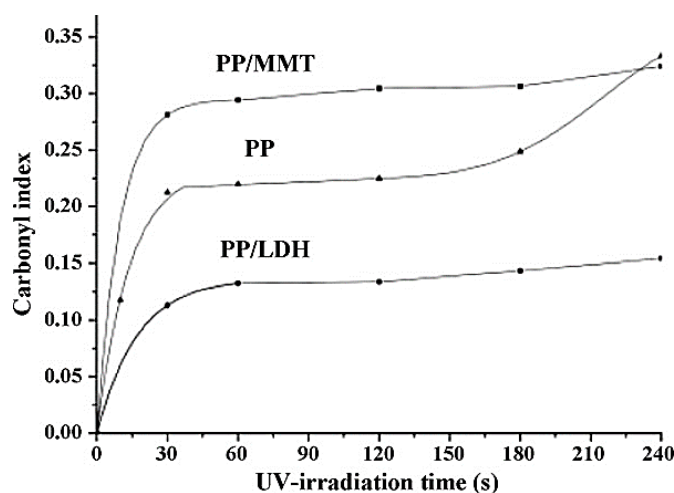
Como ejemplo de este tipo de estudios, la Figura 2.21 muestra los resultados de permeabilidad al oxígeno reportados por Horst y colaboradores (2012) para una serie de NCs basados en PP, PPg y oMMT, preparados por mezclado en fundido empleando relación 3:1 PPg/oMMT, y concentraciones de arcilla desde 2 a 15 %p/p. Además, evaluaron la permeabilidad de películas de mezclas PP/PPg semejantes a la matriz polimérica de cada NC, así como del PP y PPg puros. Apreciaron menor permeabilidad al oxígeno en las películas de todos los NCs que en los polímeros y sus mezclas. En particular, la permeabilidad de los NCs fue en descenso con el aumento en la concentración de carga, lo que los autores atribuyen al aumento en la tortuosidad al paso de las moléculas gaseosas.

### **Degradación mediante radiación UV**

El agregado de arcilla no sólo mejoraría ciertas propiedades finales de las poliolefinas, sino que además presentaría el beneficio de reducir su estabilidad térmica y a la radiación lumínica (Tidjani y Wilkie, 2001; Mailhot *et al.*, 2003; Qin *et al.*, 2003, 2004, 2005; Morlat *et al.*, 2004; Morlat-Therias *et al.*, 2005; Bertini *et al.*, 2006; Li *et al.*, 2008; Dintcheva *et al.*, 2009; Kumar *et al.*, 2009; Ujhelyiová *et al.*, 2012). En el caso de NCs de PP o PE/organoarcilla, el proceso se produciría por la degradación de los cationes alquil amonio presentes en la oMMT, lo que genera una arcilla ácida, y a la acción catalítica de impurezas de óxidos de hierro presentes en la arcilla. Luego, la arcilla ácida y el hierro, en la forma  $Fe^{3+}$ , pueden catalizar la descomposición de hidroperóxidos primarios formados durante la etapa de procesamiento del NC y/o durante la oxidación inducida por la luz (Mailhot *et al.*, 2003; Morlat-Therias *et al.*, 2005; Kumar *et al.*, 2009). La descomposición de hidroperóxidos genera macroradicales que reaccionan con el oxígeno, conduciendo a oxidación y a la escisión de las macromoléculas.

Como se mencionara antes, usualmente se realiza el seguimiento de la degradación de los polímeros mediante FTIR, identificando grupos funcionales que se forman durante dicho proceso. La Figura 2.22 ilustra lo mencionado, correspondiente a resultados reportados por Ding y Qu (2006). Los autores expusieron al PP y dos NCs a sucesivos ciclos de radiación UV (80 W/cm<sup>2</sup>, 45°C). Los NCs están conformados por MMT y LDH (hidróxido de doble capa). En el caso del NC basado en MMT, observan un incremento respecto del PP en la cantidad de grupos carbonilo formados como consecuencia de la degradación del polímero por acción de la radiación UV, lo que atribuyen al efecto catalítico de la arcilla durante el proceso de degradación de la matriz polimérica.

Por otra parte, la degradación también puede ser detectada de manera indirecta mediante



**Figura 2.22.** Índice de carbonilo en función del tiempo de irradiación UV, de PP y NCs basados en PP/LDH y PP/MMT (Ding y Qu, 2006).

DSC identificando el aumento de la cristalinidad del material. Luego de la escisión de las macromoléculas, las cadenas de menor longitud se reorganizan y recristalizan, generando así un aumento en la cristalinidad del material (Liu *et al.*, 2014).

### Otras propiedades

Las propiedades del PP o PE que pueden mejorarse al elaborar NCs no son sólo las mencionadas hasta aquí, aunque son ellas las de interés para esta tesis. Estos NCs han demostrado también mejoras en las propiedades mecánicas de la matriz, se ha estudiado su capacidad como retardadores de llamas, y se ha explorado su potencialidad para obtener materiales espumados, entre otros (Alexandre y Dubois, 2000; Ray y Okamoto, 2003; Durmus *et al.*, 2008; Paul y Robenson, 2008; Mittal, 2009; Liu *et al.*, 2012; Venkatesh *et al.*, 2012; Alateyah *et al.*, 2013; Sinha Ray, 2013; Peponi *et al.*, 2014; Arunachalam *et al.*, 2015). Todas estas propiedades, al igual que las anteriores, se ven mejoradas con el aumento en la delaminación de la arcilla en la matriz polimérica.

#### 2.4.3. Nanocompuestos basados en CRP y arcilla

Hasta aquí se han citado trabajos en los que la matriz polimérica empleada es mayormente PP o PE. Muy pocos son los autores que han estudiado NCs basados en CRP (Kumar *et al.*, 2007; Preschilla *et al.*, 2008; Palza, 2010; Liu *et al.*, 2012, 2013) que, cabe recordar, son copolímeros al azar de polipropileno con bajo contenido (hasta 10 %p/p) de comonómero (etileno, 1-buteno, o alguna otra  $\alpha$ -olefina de pequeña longitud). Seguidamente, se presenta

un breve resumen de cada uno de dichos trabajos.

Kumar y colaboradores (2007) trabajaron con un copolímero propileno-etileno (NeatEP) comercial con 15 % mol de comonomero (~10 %p/p), MFI de 3.5 dg/min y densidad de 0.9 g/cm<sup>3</sup>. Llevaron a cabo la funcionalización del NeatEP con anhídrido maleico (no reportan el grado de funcionalización) en una mezcladora tipo Brabender, obteniendo así el compatibilizante para la elaboración de NCs (MaleatedEP). Emplearon dos tipos de relleno, fibras de celulosa (~15 µm de diámetro por ~39 µm de largo) y arcilla (Cloisite 20A, C20), y elaboraron tres tipos de NCs: compuestos basados en celulosa (CC, 5 a 15 %p/p), un NC con 5 %p/p de arcilla (NC05), y compuestos ternarios basados en ambos rellenos (TC), con 5 %p/p de C20 y 5 a 15 %p/p de celulosa. En todos ellos mantuvieron constante la relación EP/MEP en 60/40. Los resultados de DRX muestran un incremento de 0.7 nm del espaciado basal de la arcilla similar en NC05 y en TC05, mientras que en TC10 y TC15 el incremento es algo menor (0.6 nm). Lo atribuyen a posibles reacciones entre los GA y las fibras de celulosa y la arcilla. Evaluaron las propiedades mecánicas de esta serie de materiales, de lo que vieron sólo una marcada mejora en el módulo elástico en los TC respecto de los demás compuestos. Observaron una gran mejora en la estabilidad térmica en todos los compuestos respecto del EP, siendo mayor en los TC (aumento de hasta 30°C en la temperatura de descomposición).

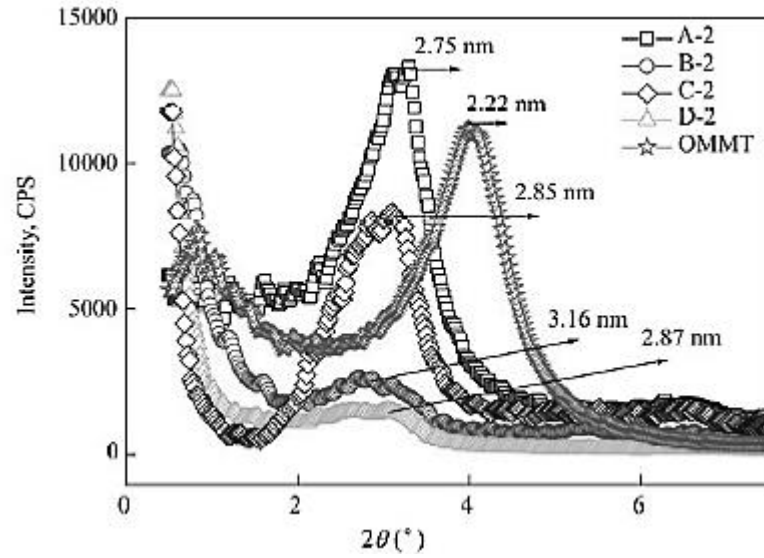
Preschilla y colaboradores (2008) prepararon NCs utilizando tres matrices diferentes: PP (MFI=11 dg/min), copolímero etileno-propileno al azar (RCP) con 3 %p/p de etileno (MFI=0.3 dg/min) y un PP de alto impacto (IPP, MFI= 1.5 dg/min). Como compatibilizante emplearon PPg en cantidades iguales a la oMMT. Elaboraron NCs con 6 %p/p de oMMT en un extrusor y en una única etapa de mezclado. Prepararon además un segundo NC basado en ICP partiendo de un masterbatch, para comparar métodos de elaboración. La caracterización estructural (SAXS y TEM) demostró que los NCs basados en ICP obtuvieron el mayor grado de exfoliación del conjunto, siendo el elaborado por masterbatch el más exfoliado de ambos. Las propiedades mecánicas de éstos dos se vieron ampliamente mejoradas respecto al ICP, mientras que en los restantes el resultado fue el opuesto. Finalmente, mediante WAXS detectaron que el NC elaborado con RCP presenta una cantidad ~10 veces mayor de forma cristalina  $\gamma$  que éste. Por otra parte, la cristalinidad de los NC resultó similar a los polímeros base, excepto en aquel basado en PP donde descendió 15%.

Palza y colaboradores (2010) estudiaron el efecto de la presencia de ramificaciones de

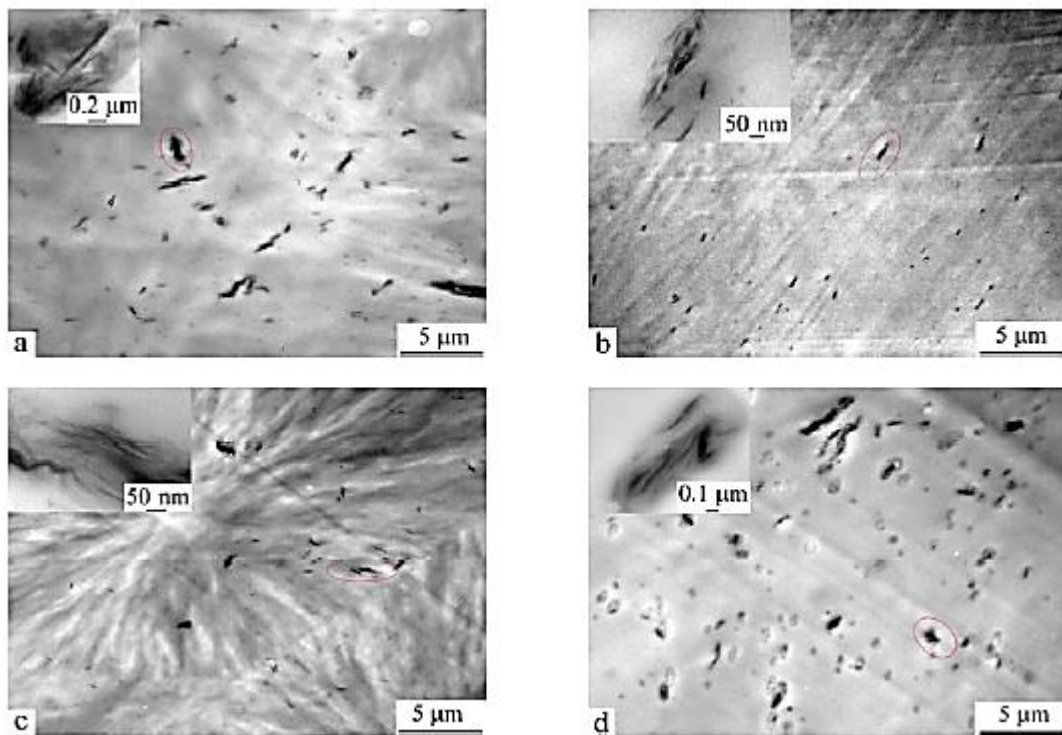
cadena corta en la morfología y propiedades de NCs basados en diferentes CRP. Emplearon un PP homopolímero (HPP), tres copolímeros propileno-1-hexeno con contenidos de comonomero de 0.9, 2.9 y 8.6 %mol (~2, 6 y 16 %p/p) (CP0.9H, CP2.9H y CP8.6H), y un copolímero propileno-1-octadecano con 7.6 %mol de comonomero (CP7.6OD). Todos estos copolímeros fueron sintetizados por ellos. Prepararon una serie de NCs con 5 %p/p de oMMT (Cloisite 15A) y 15 %p/p de PPgMA (0.6 %p/p de GA), empleando una mezcladora tipo Brabender, elaborando primero un masterbatch y luego los NCs. La caracterización mediante TEM y XRD reveló que el incremento en el contenido de ramificaciones, cuando la matriz es CPH, favorece la exfoliación de la oMMT dado que éstas tienen mayor facilidad que el resto de la masa polimérica para difundir dentro de las galerías de la arcilla. La  $T_c$  de los NCs resultó mayor que la de los polímeros, con aumentos desde 5 a 32°C. Atribuyen esto al efecto nucleante del PPgMA, el cual cristaliza a mayor temperatura que los polímeros. Finalmente, las propiedades mecánicas de las matrices se vieron mejoradas notoriamente en todos los NCs, siendo cada vez mayor la mejora al incrementarse el contenido de comonomero, lo que se condice con el aumento en el grado de exfoliación de la arcilla.

Liu y colaboradores (2012) emplearon un CRP con 3 %p/p de comonomero y MFI=7dg/min (230°C/2.16kg) como matriz de una serie de NCs. Utilizaron oMMT como relleno (Nanomer I.31PS,  $d_{001}$ =2.22 nm) y cuatro compatibilizantes: tres PPgMA con 0.9 %p/p de AM y MFI 160-180 dg/min (A), 0.9 %p/p de AM y MFI=120 dg/min (B) y 0.55 %p/p de AM y MFI=30-60 dg/min (C), además de un copolímero poli octeno-co-etileno modificado con 0.9 %p/p de AM (POEgMA, MFI=0.5-2.5 dg/min) para el que no especifican el contenido de cada comonomero. Elaboraron una serie de NCs con 2 %p/p de oMMT basados en cada uno de los compatibilizantes (A2, B2, C2 y D2). Todos los NCs tienen 1.5 partes de compatibilizante por cada parte de oMMT, y fueron preparados en extrusor previa generación de un masterbatch. Los resultados de DRX y TEM para el primer conjunto de NCs demostraron que con el compatibilizante B se alcanzó el mayor aumento en  $d_{001}$ , así como la estructura más delaminada/exfoliada del conjunto, como se exhibe en las Figura 2.23 y 2.24, respectivamente. Atribuyeron esto a la alta compatibilidad entre CRP y POEgMA. A partir de estos resultados, elaboraron otra serie de NCs, empleando el compatibilizante B, variando la cantidad de arcilla desde 0.5 a 4 %p/p, manteniendo la misma relación compatibilizante:arcilla. De ellos, los NCs con 0.5 y 2 %p/p mostraron la mejor delaminación/exfoliación de la oMMT, y fueron los únicos que mostraron  $T_c$  levemente superior al CPR. Los autores atribuyen esto a un efecto nucleante por parte de la





**Figura 2.23.** Difractogramas de Rayos X de NCs basados en CRP, 2 %p/p de oMMT y 3 %p/p de diferentes compatibilizantes (Liu et al., 2012).



**Figura 2.24.** Micrografías obtenidas por TEM de los NCs de la Figura 2.21: (a) A2, (b) B2, (c) C2, (d) D2 (Liu et al., 2012).

arcilla.

En un trabajo publicado posteriormente, Liu y colaboradores (2013), prepararon dos

conjuntos de NCs empleando el mismo CRP y oMMT como matriz y carga, respectivamente, que en el trabajo anterior. El primer grupo de NCs es del tipo CRP/compatibilizante/oMMT con relaciones en peso 95/3/2. Los compatibilizantes empleados fueron tres: un copolímero en bloque de propileno modificado con 0.9 %p/p de AM (PPBgMA (1)), MFI=120 dg/min a 230°C/2.16kg y del que no especifican el tipo y cantidad de comonomero, POEgMA (2) (el empleado en el trabajo anterior), y un copolímero en bloque estireno-etileno-butileno-estireno con 30% de estireno, modificado con 1.8 %p/p de AM (SEBSgMA (3)) y MFI=14-28 dg/min a 230°C/5kg. Al segundo conjunto de NCs lo elaboraron agregando SEBS (también con 30% de estireno) como cuarto componente a las mezclas anteriores, teniendo éstos una relación constante CRP/SEBS/compatibilizante/oMMT de 81/14/3/2 (%p/p). En este trabajo prepararon los NCs del mismo modo que en el anterior, es decir, por extrusión y empleando un masterbatch.

Los resultados de DRX indicaron al POEgMA como el mejor de los tres compatibilizantes, teniendo un mejor desempeño además en el NC cuaternario, para el cual el pico de difracción correspondiente al plano 001 de la oMMT no se observó, sugiriendo según los autores exfoliación total de la arcilla. Mediante TEM apreciaron menor tamaño promedio de tactoides en los NCs cuaternarios respecto de los ternarios. Por otra parte, en el NC ternario elaborado con PPBgMA, la arcilla se ubicó en la fase CRP. Los autores suponen que en este caso el compatibilizante no logra cumplir su función dado que su viscosidad es mucho menor que la del CRP en estado fundido. En los otros dos NCs ternarios, donde la arcilla se encuentra sólo en la fase compatibilizante, la distribución sería producto de la baja afinidad entre el CRP y el POEgMA y SEBSgMA (ambos elastómeros), además de que éstos tienen una viscosidad en estado fundido similar y altamente superior al CRP, respectivamente. En los NCs cuaternarios basados en estos dos compatibilizantes, los autores apreciaron el encapsulamiento de los tactoides de arcilla en la fase SEBS, lo que atribuyeron a la elevada viscosidad en estado fundido de éste y, nuevamente, a la afinidad entre cada compatibilizante y el SEBS. El NC cuaternario basado en PPBgMA, por otra parte, mostró una distribución de la arcilla repartida entre las fases SEBS y CRP, lo que asocian nuevamente a la baja viscosidad del compatibilizante, y su afinidad relativamente superior con el CRP que con el SEBS. Evaluaron el comportamiento reológico y las propiedades mecánicas de dichos NCs, resultados que relacionaron con las diferentes microestructuras descritas.

#### 2.4.4. Aplicaciones concretas de NCPs

Existen varios NCPs comerciales, elaborados con diversos tipos de relleno y matriz polimérica. Las matrices empleadas van desde PP y otras poliolefinas termoplásticas (TPO) hasta resinas epoxi, pasando por nylon 6 y demás poliamidas. En cuanto a los rellenos, en general se emplean nanoarcillas, nanotubos de carbón o nanopartículas de plata. La Tabla 2.3, publicada por Paul y Robenson en el año 2008, resume algunas de las aplicaciones comerciales de NCPs.

**Tabla 2.3. Composición y características de NCPs comerciales, Paul y Robenson (2008).**

Polymer matrix	Nanoparticle	Property improvement	Application	Company and/or product trade name
Polyamide 6	Exfoliated clay	Stiffness	Timing belt cover: automotive	Toyota/Ube
TPO (thermoplastic polyolefin)	Exfoliated clay	Stiffness/strength	Exterior step assist	General Motors
Epoxy	Carbon nanotubes	Strength/stiffness	Tennis rackets	Babolat
Epoxy	Carbon nanotubes	Strength/stiffness	Hockey sticks	Montreal: Nitro Hybtonite®
Polyisobutylene	Exfoliated clay	Permeability barrier	Tennis balls, tires, soccer balls	InMat LLC
SBR, natural rubber, polybutadiene	Carbon black (20–100 nm: primary particles)	Strength, wear and abrasion	Tires	Various
Various	MWCNT	Electrical conductivity	Electrostatic dissipation	Hyperion
Unknown	Silver	Antimicrobial	Wound care/bandage	Curad®
Nylon MXD6, PP	Exfoliated clay	Barrier	Beverage containers, film	Imperm™; Nanocor
SBR rubber	Not disclosed	Improved tire performance in winter	Winter tires	Pirelli
Natural rubber	Silver	Antimicrobial	Latex gloves	
Various	Silica	Viscosity control, thixotropic agent	Various	
Polyamides nylon 6, 66, 12	Exfoliated clay	Barrier	Auto fuel systems	Ube

Una de las primeras aplicaciones de NCs basados en nanoarcillas exfoliadas y con propiedades de barrera mejoradas corresponde a la empresa InMat LLC, quién empleó este tipo de material compuesto como recubrimiento interior en una pelota de tenis, para evitar su despresurización (Paul y Robenson, 2008). Nanocor Inc. es el principal proveedor a nivel mundial de nanoarcillas diseñadas especialmente para ser utilizadas en NCPs. Además, ha producido y comercializado una serie de NCPs basados en MMT, con propiedades de barrera mejoradas. Como ejemplos pueden citarse Imperm™ (aplicaciones: botellas con multicapa, películas, envases termoformados) y Durethan® KU2-2601 (aplicaciones: películas y recubrimientos), ambos basados en Nylon 6 y oMMT. PolyOne Corp. desarrolló un masterbatch con 40% de nanoarcilla y diversas poliolefinas (PP, HDPE, LDPE, LLDPE) denominado Nanoblend™, el que aportó nuevas alternativas al mercado. Este material permiten elaborar películas con mejores propiedades de barrera al oxígeno y agua que los basados en Nylon6 (Bumbudsanpharoke y Ko, 2015).

Uno de los mayores campos de aplicaciones de los NCPs basados en nanoarcillas es la industria automotriz y de autopartes. La aplicación más conocida de NCPs y la primera en

surgir fue la perteneciente a Toyota Motor Co., quienes en 1991 emplearon un NC de nylon6 y arcilla para producir cubiertas de correas de distribución como parte del motor de sus automóviles Toyota Camry, en colaboración con Ube Industries, Ltd. En el mismo período, UNITIKA Co. (Japón) introdujo NCs similares en sus motores Mitsubishi GDI. Años más tarde, en 2002, General Motors lanzó un estribo para automóvil basado en poliolefina reforzada con 3% de arcilla, en colaboración con LyondellBasell Industries, que luego utilizaría en las puertas de Chevrolet Impala. A partir de allí, esta empresa comenzó a emplear diversas autopartes basadas en NCs de PP y arcilla. Por ejemplo, en 2004 utilizó este tipo de materiales en las puertas del Chevrolet Impala, además de emplearlos en diversos componentes tanto internos como externos en sus automóviles, alcanzando una producción anual de 350 toneladas métricas, siendo ésta la mayor producción de NCs basados en poliolefinas a nivel mundial. La producción y comercialización de NCPs para la industria autopartista y automotriz ha crecido notoriamente en los últimos 15 años. Sus aplicaciones son diversas, tales como motores y sistemas de propulsión, sistemas de suspensión y rotura, sistemas de escape y convertidores catalíticos, marcos y partes estructurales, pinturas y revestimientos, lubricación, neumáticos y equipos eléctricos y electrónicos (Paul y Robenson, 2008, Pandey *et al.*, 2014; Singh y Agarwal, 2016). Su gran uso radica en la mejora de las propiedades mecánicas de la pieza final, y en la reducción del peso de la misma, lo que contribuye al ahorro en el consumo de combustibles.

## Bibliografía

- 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, 3.
- Alateyah, A.I., Dhakal, H.N., & Zhang, Z.Y. (2013). Processing, properties, and applications of polymer nanocomposites based on layer silicates: A review. *Advances in polymer technology*, 32(4).
- Alexandre, M., & Dubois, P. (2000). Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 28(1), 1-63.
- 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.
- Auriemma, F., De Rosa, C., Di Girolamo, R., Malafronte, A., Scoti, M., & Cioce, C. (2016). Molecular View of Properties of Random Copolymers of Isotactic Polypropylene. *Advances in Polymer Science*, 276, 45-92.
- Bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagaly, G. (2006). *Handbook of Clay Science*. Elsevier.
- 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.
- 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.
- Bumbudsanpharoke, N., & Ko, S. (2015). Nano-Food Packaging: An Overview of Market, Migration Research, and Safety Regulations. *Journal of Food Science*, 80(5).
- Caveda Cepas, S. (2012). *Copolímeros y Terpolímeros De Polipropileno, Influencia de la estructura molecular, las condiciones de cristalización y la adición de un  $\beta$ -nucleante en las propiedades macroscópicas*. Tesis Doctoral, Universidad Rey Juan Carlos.
- Chiu, F.C., Yen, H.Z., & Lee, C.E. (2010). Characterization of PP/HDPE blend-based nanocomposites using different maleated polyolefins as compatibilizers. *Polymer Testing*, 29(3), 397-406.
- Choudalakis, G., & Gotsis, A.D. (2009). Permeability of polymer/clay nanocomposites: a review. *European Polymer Journal*, 45(4), 967-984.
- 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.
- Chrissopoulou, K., & Anastasiadis, S.H. (2011). Polyolefin/layered silicate nanocomposites with functional compatibilizers. *European Polymer Journal*, 47(4), 600-613.
- Cole, K.C., Perrin-Sarazin, F., & Dorval-Douville, G. (2005). Infrared Spectroscopic Characterization of Polymer and Clay Platelet Orientation in Blown Films Based on Polypropylene-Clay Nanocomposite. *Macromolecular symposia*, 230(1), 1-10.
- Cole, K.C. (2008). Use of infrared spectroscopy to characterize clay intercalation and exfoliation in polymer nanocomposites. *Macromolecules*, 41(3), 834-843.
- 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.
- 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.
- Ding, C., Jia, D., He, H., Guo, B., & Hong, H. (2005). How organo-montmorillonite truly affects the structure and properties of polypropylene. *Polymer Testing*, 24(1), 94-100.
- Ding, P., & Qu, B. (2006). Synthesis of exfoliated PP/LDH nanocomposites via melt-intercalation: Structure, thermal properties, and photo-oxidative behavior in comparison with PP/MMT nanocomposites. *Polymer Engineering & Science*, 46(9), 1153-1159.
- Dintcheva, N.T., Al-Malaika, S., & La Mantia, F.P. (2009). Effect of extrusion and photo-oxidation on polyethylene/clay nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 94(9), 1571-1588.
- 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.
- Durmus, A., Kaşgöz, A., & Macosko, C.W. (2007). Linear low density polyethylene (LLDPE)/clay nanocomposites. Part I: Structural characterization and quantifying clay dispersion by melt rheology. *Polymer*, 48(15), 4492-4502.

- Durmus, A., Kaşgöz, A., & Macosko, C.W. (2008). Mechanical Properties of Linear Low-density Polyethylene (LLDPE)/clay Nanocomposites: Estimation of Aspect Ratio and Interfacial Strength by Composite Models. *Journal of Macromolecular Science®, Part B: Physics*, 47(3), 608-619.
- Fischer, H. (2003). Polymer nanocomposites: from fundamental research to specific applications. *Materials Science and Engineering: C*, 23(6), 763-772.
- Galgali, G., Ramesh, C., & Lele, A. (2001). A rheological study on the kinetics of hybrid formation in polypropylene nanocomposites. *Macromolecules*, 34(4), 852-858.
- 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.
- Gopakumar, T.G., Lee, J.A., Kontopoulou, M., & Parent, J.S. (2002). Influence of clay exfoliation on the physical properties of montmorillonite/polyethylene composites. *Polymer*, 43(20), 5483-5491.
- Gu, S.Y., Ren, J., & Wang, Q.F. (2004). Rheology of poly (propylene)/clay nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 91(4), 2427-2434.
- 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.
- He, H., Ma, L., Zhu, J., Frost, R.L., Theng, B.K., & Bergaya, F. (2014). Synthesis of organoclays: A critical review and some unresolved issues. *Applied Clay Science*, 100, 22-28.
- Horst, M.F., Tuckart, W., Del Blanco, L., Failla, M.D., & Quinzani, L.M. (2012). Effect of clay concentration on the wear behavior and permeability of polypropylene/clay nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 125(S1), E495-E502.
- Horst, M.F., Quinzani, L.M., & Failla, M.D. (2014). Rheological and barrier properties of nanocomposites of HDPE and exfoliated montmorillonite. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 27(1), 106-125.
- 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.
- Jasso-Gastinel, C.F., & Kenny, J.M. (2017). *Modification of Polymer Properties*. Elsevier.
- Jeon, K., Palza, H., Quijada, R., & Alamo, R.G. (2009). Effect of comonomer type on the crystallization kinetics and crystalline structure of random isotactic propylene 1-alkene copolymers. *Polymer*, 50(3), 832-844.
- Kaminski, W. (2013). Polyolefins: 50 years after Ziegler and Natta II. *Polyolefins by Metallocenes and Other Single-Site Catalysts*. Springer.
- Karian, H. (2003). *Handbook of polypropylene and polypropylene composites, revised and expanded*. CRC press.
- 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., Kimm, 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.
- Kim, B., Lee, S.H., Lee, D., Ha, B., Park, J., & Char, K. (2004). Crystallization kinetics of maleated polypropylene/clay hybrids. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43(19), 6082-6089.
- Kim, D.H., Fasulo, P.D., Rodgers, W.R., & Paul, D.R. (2007). Structure and properties of polypropylene-based nanocomposites: Effect of PP-g-MA to organoclay ratio. *Polymer*, 48(18), 5308-5323.

- Krishnamoorti, R., & Yurekli, K. (2001). Rheology of polymer layered silicate nanocomposites. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 6(5), 464-470.
- Kumanayaka, T.O., Parthasarathy, R., & Jollands, M. (2010). Accelerating effect of montmorillonite on oxidative degradation of polyethylene nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 95(4), 672-676.
- Kumar, A.P., & Pal Singh, R. (2007). Novel hybrid of clay, cellulose, and thermoplastics. I. Preparation and characterization of composites of ethylene-propylene copolymer. *Journal of Applied Polymer Science*, 104(4), 2672-2682.
- Kumar, A.P., Depan, D., Tomer, N.S., & Singh, R.P. (2009). Nanoscale particles for polymer degradation and stabilization-trends and future perspectives. *Progress in Polymer Science*, 34(6), 479-515.
- La Mantia, F.P., Dintcheva, N.T., Scaffaro, R., & Marino, R. (2008). Morphology and properties of polyethylene/clay nanocomposite drawn fibers. *Macromolecular Materials and Engineering*, 293(1), 83-91.
- La Mantia, F.P., Scaffaro, R., Ceraulo, M., Mistretta, M.C., Dintcheva, N.T., & Botta, L. (2016). A simple method to interpret the rheological behaviour of intercalated polymer nanocomposites. *Composites Part B: Engineering*, 98, 382-388.
- 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.
- Lai, S.M., Chen, W.C., & Zhu, X.S. (2009). Melt mixed compatibilized polypropylene/clay nanocomposites: part 1-the effect of compatibilizers on optical transmittance and mechanical properties. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 40(6), 754-765.
- Lee H.S., Cho, E., & Ryoun Youn, 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.
- Lei, S.G., Hoa, S.V., & Ton-That, M.T. (2006). Effect of clay types on the processing and properties of polypropylene nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 66(10), 1274-1279.
- 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., Zhou, C., Wang, G., & Zhao, D. (2003). Study on rheological behavior of polypropylene/clay nanocomposites. *Journal of applied polymer science*, 89(13), 3609-3617.
- 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 J., Yang R., Yu J., & Liu Y. (2008). Natural photo-aging degradation of polypropylene nanocomposites, *Polymer Degradation and Stability*, 93, 84-89.
- 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.
- 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.
- Lim, Y.T., & Park, O.O. (2001). Phase morphology and rheological behavior of polymer/layered silicate nanocomposites. *Rheologica Acta*, 40(3), 220-229.
- Liu, B.B., Shangguan, Y.G., & Zheng, Q. (2012). Toughening of ethylene-propylene random copolymer/clay nanocomposites: Comparison of different compatibilizers. *Chinese Journal of Polymer Science*, 30(6), 853-864.
- Liu, B., Shangguan, Y., Song, Y., & Zheng, Q. (2013). Influences of compatibilizers on rheology and mechanical properties of propylene random copolymer/styrene-ethylene-butylene-styrene

- block copolymer/organic-montmorillonite nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 129(3), 973-982.
- Liu, X., Gao, C., Sangwan, P., Yu, L., & Tong, Z. (2014). Accelerating the degradation of polyolefins through additives and blending. *Journal of Applied Polymer Science*, 131(18). DOI: 10.1002/app.40750
- Luo, Z.P., & Koo, J.H. (2008). Quantification of the layer dispersion degree in polymer layered silicate nanocomposites by transmission electron microscopy. *Polymer*, 49(7), 1841-1852.
- Maier, C., & Calafut T. (1998). *Polypropylene. The Definitive User's Guide and Databook*. Plastics Design Library.
- Mailhot B., Morlat S., Gardette J.L., Boucard S., Duchet J., & Gerard J. (2003). Photodegradation of polypropylene nanocomposites, *Polymer Degradation and Stability*, 82, 163-167.
- Marchant, D., & Jayaraman, K. (2002). Strategies for optimizing polypropylene-clay nanocomposite structure. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41(25), 6402-6408.
- Merchan Sandoval, J.P., 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.
- Mezghani, K., & Phillips, P. J. (1997). The  $\gamma$ -phase of high molecular weight isotactic polypropylene. II: The morphology of the  $\gamma$ -form crystallized at 200 MPa. *Polymer*, 38(23), 5725-5733.
- Mileva, D., Androsch, R., & Radusch, H.J. (2008). Effect of cooling rate on melt-crystallization of random propylene-ethylene and propylene-1-butene copolymers. *Polymer Bulletin*, 61(5), 643-654.
- Minkova, L., Peneva, Y., Tashev, E., Filippi, S., Pracella, M., & Magagnini, P. (2009). Thermal properties and microhardness of HDPE/clay nanocomposites compatibilized by different functionalized polyethylenes. *Polymer Testing*, 28(5), 528-533.
- Mirzadeh, A., & Kokabi, M. (2007). The effect of composition and draw-down ratio on morphology and oxygen permeability of polypropylene nanocomposite blown films. *European Polymer Journal*, 43(9), 3757-3765.
- Mittal, V. (2008). Mechanical and gas permeation properties of compatibilized polypropylene-layered silicate nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 107(2), 1350-1361.
- 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.
- Moore, E.P. (1996). *Polypropylene handbook. Polymerization, Characterization, Properties, Processing, Applications*. Hanser Gardner Publications.
- 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.
- Morgan, A.B., & Gilman, J.W. (2003). Characterization of polymer-layered silicate (clay) nanocomposites by transmission electron microscopy and X-ray diffraction: A comparative study. *Journal of Applied Polymer Science*, 87(8), 1329-1338.
- Morlat, S., Mailhot, B., Gonzalez, D., & Gardette, J.L. (2004). Photo-oxidation of polypropylene/montmorillonite nanocomposites. 1. Influence of nanoclay and compatibilizing agent. *Chemistry of Materials*, 16(3), 377-383.
- Morlat-Therias, S., Mailhot, B., Gonzalez, D., & Gardette, J.L. (2005). Photooxidation of polypropylene/montmorillonite nanocomposites. 2. Interactions with antioxidants. *Chemistry of Materials*, 17(5), 1072-1078.
- Okamoto, M., Nam, P.H., Maiti, P., Kotaka, T., Hasegawa, N., & Usuki, A. (2001). A house of cards structure in polypropylene/clay nanocomposites under elongational flow. *Nano Letters*, 1(6), 295-298.



- Olley, R.H., & Bassett, D.C. (1982). An improved permanganic etchant for poly-olefines. *Polymer*, 23(12), 1707-1710.
- Paiva, L.B., Morales, A.R., & Díaz, F.R.V. (2008). Organoclays: properties, preparation and applications. *Applied Clay Science*, 42(1), 8-24.
- Palza, H. (2010). Effect of comonomer content on the behavior of propylene copolymer/compatibilizer/ clay nanocomposites. *Macromolecular Materials and Engineering*, 295(5), 492-501.
- Pandey, J.K., Reddy, K.R., Mohanty, A.K., & Mirsa, M. (2014). *Handbook of Polymer nanocomposites. Processing, Performance and Application*. Volume A: Layered Silicates. Springer.
- Pannirselvam, M., Genovese, A., Jollands, M.C., Bhattacharyya, S.N., & Shanks, R.A. (2008). Oxygen barrier property of polypropylene-polyether treated clay nanocomposite. *eXPRESS Polymer Letters*, 2, 429-439.
- 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., Ruvolo-Filho, A., & Pessan, L.A. (2016). Structural, thermal, and gas transport properties of HDPE/LLDPE blend-based nanocomposites using a mixture of HDPE-g-MA and LLDPE-g-MA as compatibilizer. *Polymer Engineering & Science*, 56(7), 765-775.
- Passador, F.R., Ruvolo-Filho, A., & Pessan, L.A. (2017). Nanocomposites of polymer matrices and lamellar clays. En: *Nanostructures*, de Oliveira, O.N., Ferreira, M., Da Róz, A., de Lima Leite, F. Elsevier.
- Passaglia, E., Bertoldo, M., Ciardelli, F., Prevosto, D., & Lucchesi, M. (2008). Evidences of macromolecular chains confinement of ethylene-propylene copolymer in organophilic montmorillonite nanocomposites. *European Polymer Journal*, 44(5), 1296-1308.
- Paul, D.R., & Robeson, L.M. (2008). Polymer nanotechnology: nanocomposites. *Polymer*, 49(15), 3187-3204.
- Peponi, L., Puglia, D., Torre, L., Valentini, L., & Kenny, J.M. (2014). Processing of nanostructured polymers and advanced polymeric based nanocomposites. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 85, 1-46.
- Perrin-Sarazin, F., Ton-That, M.T., Bureau, M.N., & Denault, J. (2005a). Micro- and nano-structure in polypropylene/clay nanocomposites. *Polymer*, 46(25), 11624-11634.
- Perrin-Sarazin, F., Dorval-Douville, G., & Cole, K.C. (2005b). Fabrication and properties of blown films based on polypropylene-clay nanocomposites. *Polymeric Materials: Science and Engineering*, 92, 75-76.
- Pozsgay, A., Fráter, T., Papp, L., Sajó, I., & Pukánszky, B. (2002). Nucleating effect of montmorillonite nanoparticles in polypropylene. *Journal of Macromolecular Science. B*, 41(4-6), 1249-1265.
- Preschilla, N., Sivalingam, G., Rasheed, A.A., Tyagi, S., Biswas, A., & Bellare, J.R. (2008). Quantification of organoclay dispersion and lamellar morphology in poly (propylene)-clay nanocomposites with small angle X-ray scattering. *Polymer*, 49(19), 4285-4297.
- Qin, H., Zhao, C., Zhang, S., Chen, G., & Yang, M. (2003). Photo-oxidative degradation of polyethylene/montmorillonite nanocomposite. *Polymer Degradation and Stability*, 81(3), 497-500.
- Qin, H., Zhang, Z., Feng, M., Gong, F., Zhang, S., & Yang, M. (2004). The influence of interlayer cations on the photo-oxidative degradation of polyethylene/montmorillonite composites. *Journal of Polymer Science. B: Polymer Physics*, 42(16), 3006-3012.
- Ray, S. S., & Okamoto, M. (2003). Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from

- preparation to processing. *Progress in Polymer Science*, 28(11), 1539-1641.
- Qin, H., Zhang, S., Liu, H., Xie, S., Yang, M., & Shen, D. (2005). Photo-oxidative degradation of polypropylene/montmorillonite nanocomposites. *Polymer*, 46(9), 3149-3156.
- Reichert, P., Nitz, H., Klinke, S., Brandsch, R., Thomann, R., & Mülhaupt, R. (2000). Poly (propylene)/organoclay nanocomposite formation: influence of compatibilizer functionality and organoclay modification. *Macromolecular Materials and Engineering*, 275(1), 8-17.
- Ren, J., Silva, A.S., & Krishnamoorti, R. (2000). Linear viscoelasticity of disordered polystyrene-polyisoprene block copolymer based layered-silicate nanocomposites. *Macromolecules*, 33(10), 3739-3746.
- Ren, W., Chaudhary, A.K., & Jayaraman, K. (2014). 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. (2016). Effect of montmorillonite on the crystallization and thermal degradation of poly (propylene-co-ethylene-co-1-butene) nanocomposites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, DOI: 0892705715610409.
- Rohlmann C.O., Failla M.D., & Quinzani L.M. (2006). Linear viscoelasticity and structure of propylene-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.
- Sanguansat, P., & Amornsakchai, T. (2015). Effect of matrix morphology on mechanical and barrier properties of polypropylene nanocomposite films containing preferentially aligned organoclay platelets. *Journal of Polymer Research*, 22(3), 30.
- 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.
- 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.
- 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.
- Singh, N.B., & Agarwal, S. (2016). Nanocomposites: an overview. *Emerging Materials Research*, 5(1), 5-43.
- Sinha Ray, S. (2013). *Clay-Containing Polymer Nanocomposites: From Fundamentals to Real Applications*. Elsevier.
- 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.
- Song, Y., & Zheng, Q. (2011). Application of two phase model to linear viscoelasticity of reinforced rubbers. *Polymer*, 52(3), 593-596.
- Sowinski, P., Piorkowska, E., Boyer, S.A., & Haudin, J.M. (2016). Nucleation of crystallization of isotactic polypropylene in the gamma form under high pressure in nonisothermal conditions. *European Polymer Journal*, 85, 564-574.
- 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.
- Százdi, L., Pukánszky, B., & Földes, E. (2005). Possible mechanism of interaction among the components in MAPP modified layered silicate PP nanocomposites. *Polymer*, 46(19), 8001-8010.
- Százdi, L., Abranyi, A., Pukánszky, B., & Vancso, J.G. (2006). Morphology characterization of

- PP/clay nanocomposites across the length scales of the structural architecture. *Macromolecular Materials and Engineering*, 291(7), 858-868.
- Tang, Y., Yang, C., Gao, P., Ye, L., Zhao, C., & Lin, W. (2011). Rheological study on high-density polyethylene/organoclay composites. *Polymer Engineering & Science*, 51(1), 133-142.
- Tidjani, A., & Wilkie C.A. (2001). Photo-oxidation of polymeric-inorganic nanocomposites: chemical, thermal stability and fire retardancy investigations. *Polymer Degradation and Stability*, 74(1), 33-37.
- 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.
- Treese, M.A., & Oberhauser, J.P. (2007). Soft glassy dynamics in polypropylene-clay nanocomposites. *Macromolecules*, 40(3), 571-582.
- Uddin, F. (2008). Clays, nanoclays, and montmorillonite minerals. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 39(12), 2804-2814.
- Ujhelyiová, A., Slobodová M., Ryba J., Borsig E., & Vencelová P. (2012). The effect of inorganic nanoadditives on the thermal, mechanical and UV radiation barrier properties of polypropylene fibres, *Open Journal of Organic Polymer Materials*, 2, 29-37.
- 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*. Rapra Technology Limited.
- Venkatesh, G.S., Deb, A., & Karmarkar, A. (2012). Characterization and finite element modeling of montmorillonite/polypropylene nanocomposites. *Materials & Design*, 35, 425-433.
- Vermant, J., Ceccia, S., Dolgovskij, M.K., Maffettone, P.L., & Macosko, C.W. (2007). Quantifying dispersion of layered nanocomposites via melt rheology. *Journal of Rheology*, 51(3), 429-450.
- Villaluenga, J.P.G., Khayet, M., Lopez-Manchado, M.A., Valentin, J.L., Seoane, B., & Mengual, J.I. (2007). Gas transport properties of polypropylene/clay composite membranes. *European Polymer Journal*, 43(4), 1132-1143.
- Wang, K.H., Choi, M.H., Koo, C.M., Xu, M., Chung, I.J., Jang, M.C., Choi S.W., & Song, H.H. (2002). Morphology and physical properties of polyethylene/silicate nanocomposite prepared by melt intercalation. *Journal of Polymer Science. B: Polymer Physics*, 40(14), 1454-1463.
- Wang, Y., Chen, F.B., Li, Y.C., & Wu, K.C. (2004). Melt processing of polypropylene/clay nanocomposites modified with maleated polypropylene compatibilizers. *Composites. B: Engineering*, 35(2), 111-124.
- 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.
- 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.
- Wooster, T.J., Abrol, S., & MacFarlane, D.R. (2005). Rheological and mechanical properties of percolated cyanate ester nanocomposites. *Polymer*, 46(19), 8011-8017.
- 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, F., Deng, H., Bai, H., Zhang, Q., Wang, K., Chen, F., & Fu, Q. (2015). Confine clay in an alternating multilayered structure through injection molding: A simple and efficient route to improve barrier performance of polymeric materials. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(19), 10178-10189.
- Yuan, Q., Awate, S., & Misra, R.D.K. (2006a). Nonisothermal crystallization behavior of polypropylene-clay nanocomposites. *European Polymer Journal*, 42(9), 1994-2003.

- Yuan, Q., Awate, S., & Misra, R.D.K. (2006b). Nonisothermal crystallization behavior of melt-intercalated polyethylene-clay nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 102(4), 3809-3818.
- Zhao, C., Qin, H., Gong, F., Feng, M., Zhang, S., & Yang, M. (2005). Mechanical, thermal and flammability properties of polyethylene/clay nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 87(1), 183-189.
- 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.
- Zhu, S., Chen, J., Li, H., Cao, Y., Yang, Y., & Feng, Z. (2014). Preparation and properties of montmorillonite/poly (ethylene glycol) grafted polypropylene/polypropylene nanocomposites. *Applied Clay Science*, 87, 303-310.

# **CAPÍTULO 3**

**MATERIALES UTILIZADOS,  
MÉTODOS DE ELABORACIÓN Y  
TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN**



En este Capítulo se describen los materiales utilizados en la elaboración de los NCs y sus principales características (Sección 3.1), así como los polímeros compatibilizantes sintetizados (Sección 3.2). En las Secciones siguientes se describen los equipos y técnicas empleados en la elaboración y caracterización de los distintos sistemas poliméricos.

## 3.1. Materiales

### 3.1.1. Polímeros

Para el desarrollo de la tesis se empleó una serie de copolímeros al azar (*random*) de propileno (CRP) de origen comercial, provistos por *Petroquímica Cuyo S.A.* Cuatro de ellos son copolímeros propileno-etileno (CPE) con contenido de etileno de entre 3 y 4 %p/p y diferentes pesos moleculares, y el quinto es un terpolímero de propileno-etileno-butileno (CPEB) con 3 %p/p de etileno y 8 %p/p de butileno, según especificaciones del proveedor. La Tabla 3.1 exhibe la nomenclatura adoptada para identificar cada polímero junto con las especificaciones dadas por el fabricante en cuanto a: contenido de comonomero, índice de fluidez (MFI) evaluado a 230°C, y nombre comercial. En cuanto a la nomenclatura, el terpolímero se identifica simplemente como CPEB, mientras que a los copolímeros se les añade una letra y un número a la sigla CPE que hacen alusión, respectivamente, al peso molecular de cada polímero relativo al conjunto (“*a*” por alto, “*m*” por medio, y “*b*” por bajo) y al porcentaje en peso de grupos etileno de cada material (“3” o “4” por 3 y 4 %p/p de etileno respectivamente). Así, por ejemplo, el copolímero de menor MFI (0.3 g/10min), es decir, mayor peso molecular, del conjunto, es el CPEa4 ya que, además, posee un 4 %p/p de etileno, y la referencia a CPE3 se refiere a los tres copolímeros con 3 %p/p de etileno.

A continuación se describen las características más relevantes de cada uno de los cinco polímeros, según especificaciones del proveedor.

#### Copolímero 3240SC (CPEb3)

De todos los materiales poliméricos utilizados en esta tesis, éste es el de menor peso molecular (ver Tabla 3.1). Este es un material generalmente usado en procesos de inyección, ya que su elevada fluidez permite la inyección de piezas técnicamente complejas, y de paredes delgadas. Presenta una elevada transparencia, alta fluidez y baja deformación posmoldeo.

**Tabla 3.1.** Nomenclatura adoptada y especificaciones de fábrica para los cinco polímeros empleados en el desarrollo de la tesis.

<b>Características</b>	<b>Polímeros</b>				
<b>Nombre comercial</b>	3240SC	3240NC	3240H	SP311	SP406
<b>Nomenclatura</b>	<b>CPEb3</b>	<b>CPEm3</b>	<b>CPEa3</b>	<b>CPEa4</b>	<b>CPEB</b>
<b>Contenido de etileno (%p/p)</b>	3	3	3	4	3
<b>Contenido de butileno (%p/p)</b>	-	-	-	-	8
<b>Índice de Fluidéz* (g/10 min)</b>	25	11	1.5	0.3	6
<b>Módulo de elasticidad en flexión (MPa)**</b>	650	1100	1100	1100	830
<b>Esfuerzo de tracción a la fluencia (MPa)***</b>	22	29	25	26	25
<b>Elongación a la fluencia (%)***</b>	13	11	12	12	11
<b>Resistencia al impacto Charpy c/e (kJ/m<sup>2</sup>)****</b>	8	6	6	10	50

\* 230°C/2.16 kg; \*\* ISO 178; \*\*\* ISO 527-2; \*\*\*\* ISO 179 - 23°C

### **Copolímero 3240NC (CPEm3)**

La buena fluidez de este copolímero permite la inyección de piezas técnicamente complejas, como ser artículos de bazar. También se lo usa en la fabricación de envases biorientados de alta transparencia para ser usados con agua mineral, jugos, productos de cosmética y limpieza, etc. Este polímero presenta el mayor valor de esfuerzo de tracción a la fluencia (29 MPa) del conjunto, como se refleja en la Tabla 3.1. Él también presenta alta transparencia, buena resistencia a la temperatura para envasado en caliente y buena resistencia al impacto a temperatura ambiente.

### **Copolímero 3240H (CPEa3)**

Éste es un copolímero utilizado principalmente en procesos de soplado y extrusión. Es un material indicado para la fabricación de envases soplados de alta transparencia para agua, jugos, aceite, cosmética, etc. También es apto para la extrusión de láminas para termoformado. Presenta muy buena transparencia, estabilidad del fundido, resistencia a la temperatura para el envasado en caliente y resistencia al impacto a temperatura ambiente.



### **Copolímero SP311 (CPEa4)**

Este material presenta una excelente resistencia al impacto ( $50 \text{ kJ/m}^2$  a  $23^\circ\text{C}$ ), con un valor altamente superior respecto del resto (ver Tabla 3.1). Además posee excelente resistencia en ensayos de alta presión sostenida. Él ha sido desarrollado para la extrusión de tubos para termofusión y la inyección de accesorios, presentando el índice de fluidez más bajo del conjunto de polímeros seleccionados.

### **Terpolímero SP406 (CPEB)**

Este terpolímero de propileno presenta muy baja temperatura de sellado, habiendo sido desarrollado para la co-extrusión de películas en el proceso BOPP “Stenter” (elaboración de PP biorientado), que se usan por ejemplo para la confección de envases de alimentos. Las películas co-extrudadas con este material combinan muy buenas propiedades ópticas (alta transparencia y brillo) con un rango muy amplio de sellado en caliente y muy baja temperatura de iniciación de sellado ( $105^\circ\text{C}$ ).

#### **3.1.2. Montmorillonita Organofílica (oMMT)**

La carga empleada para la elaboración de NCs es una oMMT comercial, la *Nanomer*® *I.44P* de *Nanocor*. Esta oMMT es elaborada mediante intercambio catiónico, empleando halogenuro de di-metil di-sebo hidrogenado de amonio (2M2HTA) como surfactante. Las dos cadenas alquílicas del 2M2HTA están conformadas por 14, 16 y 18 carbonos, guardando una relación aproximada de 4, 26 y 70%, respectivamente, según especificaciones del fabricante. La Tabla 3.2 resume las propiedades más relevantes de la *Nanomer I.44P*. De acuerdo a las mismas, se puede decir que esta arcilla tiene una distribución angosta de tamaño de partículas y que posee surfactante en defecto (contenido menor al CIC) con moléculas que se ubicarían paralelamente, en forma extendida e inclinada, en una monocapa (dado el aumento de  $\sim 1.5 \text{ nm}$  del espaciado basal respecto de la MMT) (Rohlmann *et al.*, 2008; Mittal, 2009).

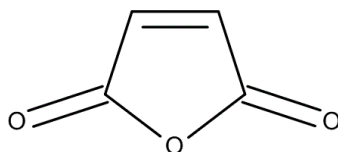
#### **3.1.3. Anhídrido Maleico (AM)**

El AM ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$ ) es un compuesto orgánico altamente polar, y muy corrosivo. En el desarrollo de la tesis se trabajó con un AM de *Merck* comercializado en forma de escamas

**Tabla 3.2.** *Propiedades más relevantes de la arcilla Nanomer I.44P (Utracki, 2004; Rohlmann et al., 2008).*

<b>Propiedad</b>	<b>Valor</b>
<i>Tamaño de partícula</i>	15-25 $\mu\text{m}$
<i>Contenido de surfactante</i>	37 %p/p ó 1.04 meq/g
<i>Temperatura de descomposición</i>	200°C
<i>Espaciado basal</i>	2.6 nm
<i>CIC</i>	1.45 meq/g
<i>Contenido de humedad</i>	2 %p/p

sólidas color blanco. Éste fue utilizado como agente funcionalizante para modificar el carácter hidrofóbico de los polímeros y así sintetizar materiales para ser empleados como agentes compatibilizantes en la elaboración de NCP. La Figura 3.1 muestra un esquema de la molécula del AM y la Tabla 3.3 resume algunas de sus propiedades más relevantes, según las reporta el proveedor.



**Figura 3.1.** *Molécula de Anhídrido Maleico.*

**Tabla 3.3.** *Propiedades del Anhídrido Maleico.*

<b>Propiedad</b>	<b>Valor</b>
<i>Masa Molar</i>	98 g/mol
<i>Punto de ebullición</i>	202°C (1013 hPa)
<i>Punto de fusión</i>	51 - 53°C
<i>Densidad</i>	1.32 g/cm <sup>3</sup>
<i>pH</i>	0.8 (550 g/l, H <sub>2</sub> O, 20°C) Hidrolisis

#### **3.1.4. Peróxido Orgánico**

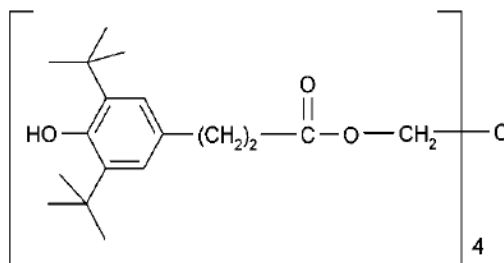
El peróxido 2,5-dimetil 2,5-diterbutil peroxi hexano (DBPH), es el peróxido orgánico utilizado en esta tesis como iniciador de la reacción de funcionalización de los copolímeros. Más precisamente, se empleó DBPH de *Akzo Nobel*, comercializado bajo el nombre de *Trigonox 101*. La Tabla 3.4 resume las propiedades más relevantes que reporta el proveedor.

Tabla 3.4. Propiedades del DBPH.

Propiedad	Valor
Peso molecular	290.4 g/mol
Contenido de oxígeno activo	11.02%
Densidad	0.870 g/cm <sup>3</sup> (20°C)
Punto de ebullición	56°C
Punto de fusión	6°C
Tiempo de vida media	1 min a 185°C

### 3.1.5. Antioxidante

En los minutos finales de la elaboración de todos los NCs y compatibilizantes se incorporó una pequeña cantidad de antioxidante, a fin de evitar su futura degradación termo-oxidativa durante el almacenamiento o los posteriores procesos de caracterización. Para ello se utiliza *Irganox® 1010* de *BASF* (tetrakis (3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil) propionato de pentaeritritol)). La Figura 3.2 esquematiza su molécula, mientras que la Tabla 3.5 presenta sus propiedades más relevantes, según las reporta el proveedor.

Figura 3.2. Molécula del antioxidante *Irganox® 1010*.Tabla 3.5. Propiedades más relevantes del antioxidante *Irganox® 1010*.

Propiedad	Valor
Peso molecular	1178 g/mol
Punto de fusión	110 - 125°C
Punto de ebullición	297°C
Densidad	1.15 g/ml (20°C)

## 3.2. Elaboración de Compatibilizantes

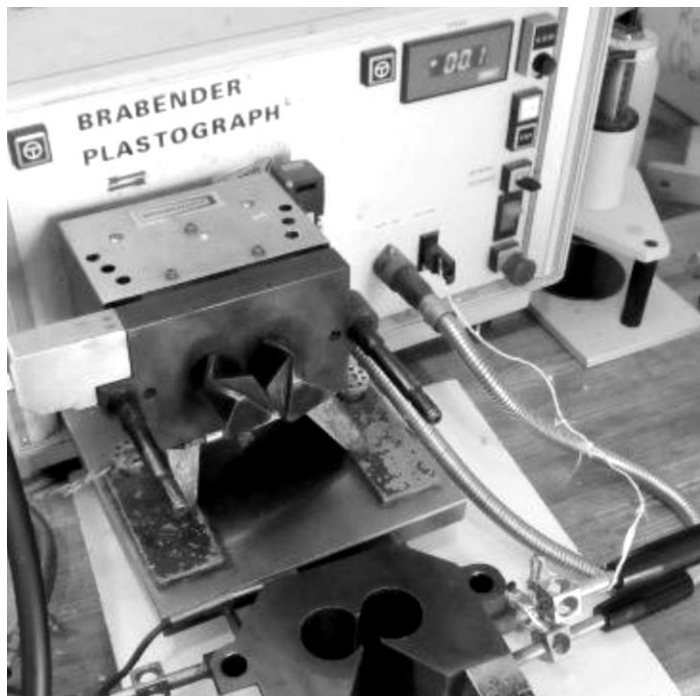
Fracciones de todos los copolímeros detallados en la Sección 3.1 fueron funcionalizados con AM para otorgarles un carácter más polar y usarlos en la elaboración de los NCs como agentes compatibilizantes. Este tipo de modificación involucra el uso de un peróxido orgánico que actúa como iniciador de la reacción. Es sabido que durante el proceso de modificación de poliolefinas en estado fundido, el peróxido se descompone generando radicales primarios que posteriormente reaccionan con las macromoléculas. En el caso de funcionalización de PE, el mecanismo de modificación involucra principalmente reacciones de transferencia de radical para producir macroradical, transferencia de radical a otra cadena, entrecruzamiento por unión de macroradicales y combinación con el agente funcionalizante (Lazar *et al.*, 1990; Gloor *et al.*, 1994). En el caso de PP, las reacciones más importantes que intervienen en la modificación son las de transferencia de radical para producir macroradical, escisión de macroradical, transferencia de radical a otra cadena, terminación por desproporción y combinación con el agente funcionalizante (Tzoganakis *et al.*, 1988; Karian, 2003). Por lo tanto, un efecto secundario de utilizar este mecanismo de funcionalización es la disminución del peso molecular en el caso del PP y el aumento en el caso del PE (Heinen *et al.*, 1996). En el caso de los CRP con bajo contenido de etileno, al igual que en PP, las reacciones dominantes llevan a la escisión de cadenas con consecuente disminución del peso molecular (De Vito *et al.*, 1984; Machado *et al.*, 2001).

### 3.2.1. Equipo utilizado

La funcionalización de los polímeros se realizó en la mezcladora de termoplásticos *Brabender Plastograph*® de escala laboratorio que se muestra en la Figura 3.3. Esta consta de una cámara calefaccionada con una capacidad máxima de ~50g de material polimérico que puede utilizarse con atmósfera de nitrógeno para evitar la degradación del polímero durante su procesamiento. Dentro de la cámara hay dos tornillos mezcladores que pueden rotar a diferentes velocidades, según lo que el usuario requiera. Esta mezcladora de termoplásticos presenta además la opción de registrar el torque generado por los esfuerzos de corte durante el proceso de mezclado. El material en forma de polvo o gránulos es ingresado gradualmente por la parte superior de la cámara mientras los tornillos giran y estando la misma ya a la temperatura de trabajo seleccionada.

### 3.2.2. Acondicionamiento de los materiales

Antes de la funcionalización de los polímeros, el AM a utilizar es solubilizado en un



*Figura 3.3. Imagen de la mezcladora Brabender Plastograph® con la cámara abierta.*

pequeño volumen de metil-etil-cetona. La mitad de la masa de polímero a modificar es entonces incorporada a la solución y dejada durante 24 h en atmósfera de nitrógeno a temperatura ambiente bajo campana de extracción. Esto permite la eliminación del solvente y una buena distribución del AM en el polímero, que queda impregnado del agente. La cantidad de AM usada en cada impregnación fue de 3 %p/p en base al total de CRP a colocar en la mezcladora.

Además, inmediatamente antes de comenzar con el proceso de funcionalización en la mezcladora se agrega el DBPH al polímero impregnado con AM, mezclando manualmente para obtener una buena dispersión. La concentración de DBPH usada es de 0.2 %p/p, también sobre la base de la masa total de polímero a modificar.

### 3.2.3. Funcionalización

El proceso de funcionalización se inicia colocando la fracción no impregnada del polímero en la mezcladora (con la cámara ya a 180°C y los tornillos girando a 30 rpm). En

ese instante el equipo registra un incremento en el torque, el que luego disminuye hasta estabilizarse en un valor constante. Eso indica que la masa polimérica ha logrado fundirse en su totalidad. Recién entonces se incorpora la fracción del polímero impregnada con AM. Esto se hace así para evitar el contacto directo del AM con las paredes de la mezcladora, lo que generaría la pérdida de una parte del AM por sublimación. Inmediatamente de agregado el resto del CRP, la cámara se cierra y se continúa con el proceso de mezclado durante 20 minutos. Luego de este tiempo se incorpora un 0.01 %p/p de *Irganox® 1010* a la masa polimérica, continuando con el mezclado por otros 2 minutos antes de detener los tornillos.

La masa de polímero es entonces extraída de la cámara y enfriada lo más rápido posible (para evitar su degradación al contacto con el oxígeno). Para ello, una vez retirada la tapa frontal de la cámara, el material fundido es retirado empleando dos espátulas de bronce e inmediatamente prensado entre dos platos de teflón de manera manual (ver Figura 3.4). Se obtienen así piezas de aproximadamente 3 mm de espesor.



*Figura 3.4. Imagen de la máquina de prensado manual.*

#### **3.2.4. Purificación**

Para determinar la cantidad de grupos anhídrido (GA) que se ha logrado injertar en las cadenas poliméricas, es necesario purificar el material funcionalizado de manera de extraer el AM que pudiera haber quedado atrapado en la masa polimérica sin reaccionar. El proceso

de purificación consiste en colocar trocitos de polímero funcionalizado (tal cual sale de la mezcladora) en xileno, a razón de 1 g de material por cada 10 ml de solvente. Esta mezcla es entonces sometida a agitación y calor bajo atmósfera de nitrógeno, con el fin de alcanzar una temperatura de 135°C, y mantenida en esas condiciones por varios minutos. Una vez que el polímero se disuelve (desaparece a la vista), se detiene la agitación y se agrega un volumen de metil-etil-cetona fría (previamente colocada en heladera por una hora aproximadamente) tres veces superior al de xileno utilizado.

Inmediatamente comienza a observarse la formación de una “nube” blanca que corresponde a la precipitación del polímero, ya que su solubilidad en dicha mezcla de solventes es muy pobre. La preparación es luego mantenida durante 24 h en reposo y bajo campana de extracción. Pasado este lapso de tiempo, el polímero aparece como un precipitado blanquecino formando una fase sólida. El AM que podría haber estado originalmente atrapado en el polímero funcionalizado se encontraría ahora disuelto en la mezcla de solventes.

Para separar el polímero, la mezcla es vertida sobre un embudo con papel filtro, y la masa de polímero recuperada es dispuesta bajo campana de extracción durante aproximadamente 72 h, a fin de evaporar el solvente remanente.

### 3.3. Elaboración de Nanocompuestos y Mezclas Poliméricas

Los NCs y las mezclas de polímeros considerados en este estudio se elaboraron mediante la técnica de mezclado en fundido usando la mezcladora *Brabender Plastograph*® antes mencionada. En todos los casos se trabajó a una temperatura de 180°C y una velocidad de rotación de tornillos de 30 rpm.

La elaboración de las mezclas de los CRP y los correspondientes CRP funcionalizados (en las proporciones que aparecen en los NCs) se inicia cortando pequeños trozos de polímero funcionalizado, de unos pocos milímetros de lado, y mezclándolos físicamente en un recipiente con pellets del polímero base. En todos los casos, la masa total de polímero empleada fue de 45 g, acorde a la capacidad de la cámara de mezclado. Seguidamente, este preparado es incorporado a la cámara ya a temperatura y procesado durante 20 minutos. Transcurrido este tiempo se incorpora el antioxidante (*Irganox*® 1010) y se continua con el mezclado dos minutos más. Finalmente, utilizando espátulas de bronce se retira la mezcla polimérica de la cámara de mezclado y se prensa inmediatamente, obteniendo piezas de

~3 mm de espesor.

En cuanto a la elaboración de los NCs, éstos también se procesaron a 180°C y 30 rpm de velocidad de tornillos. Como paso previo, la arcilla es dispuesta durante 24 h a una temperatura de 130°C bajo vacío, a fin de eliminar el agua adsorbida. Por otra parte, el polímero y su correspondiente funcionalizado son mezclados físicamente en un recipiente del mismo modo en que se hace para la elaboración de las mezclas. El proceso de elaboración de los NCs se inicia, entonces, con la incorporación de esta mezcla de polímeros a la cámara de la mezcladora. Como se mencionara anteriormente, en ese momento se observa un incremento, seguido de una disminución, en el torque registrado por el equipo, el cual se estabiliza en un valor contante cuando el polímero se ha fundido completamente. En general, esto transcurre en un lapso de tiempo de entre 2 y 3 minutos. Una vez alcanzada esta condición, se incorpora cuidadosa y progresivamente la arcilla a la cámara de mezclado. La cámara se cierra y comienzan a contabilizarse los 20 minutos de mezclado. Transcurrido este tiempo se incorpora el antioxidante en la cámara, y se continúa mezclando dos minutos más. Finalmente, el NC es retirado de la cámara y prensado de igual manera que las mezclas.

Parte de la caracterización de los materiales, algunas técnicas requieren que los materiales estén en forma de película o de placa o pastilla. Para tal fin se utiliza una prensa hidráulica con platos calefaccionados. Las películas se elaboraron colocando pequeños trozos (~3 mm de lado) de material entre dos láminas de polietilentereftalato (*Mylar*) y utilizando un marco separador de este mismo material en medio de las láminas. El espesor de este marco determina el espesor de las películas poliméricas, que resulta de entre 150 y 200  $\mu\text{m}$ . Este ensamble es dispuesto entre dos placas de bronce, y todo esto colocado luego entre las placas calefactoras de la prensa hidráulica que se encuentran a 180°C. Las placas de la prensa son acercadas lentamente, teniendo especial cuidado en darle tiempo al material polimérico a fundir antes de ser prensado. Luego, la presión entre placas es aumentada de manera progresiva hasta llegar a los 40 bar, y mantenida en este valor durante 2 minutos. Luego el ensamble es retirado de la prensa hidráulica, y las placas de cobre son reemplazadas por otras que se encuentran a temperatura ambiente, a fin de acelerar el enfriado del material. Cada película es guardada entre los mylar para evitar que se estropee antes de ser utilizada. Las películas así obtenidas se utilizan en ensayos de permeabilidad, DRX, DSC y TGA. Para los ensayos de FTIR se necesitan láminas más delgadas que se obtienen siguiendo el procedimiento antes detallado pero sin colocar el marco de mylar.

Para los ensayos de reología de corte se moldearon pastillas de 25 mm de diámetro y



2 mm de espesor. Para esto se utilizó una metodología similar a la ya descrita para películas pero usando como separador una placa de cobre que posee un orificio calado del diámetro requerido. Es decir, pequeños trozos de material se colocan en el molde dispuesto entre dos láminas mylar, que a su vez se ponen entre las placas de bronce. El ensamble se lleva a la prensa cuyas placas se encuentran a 180°C y se procede al prensado hasta 50 bar, presión que se mantiene durante 2 minutos. Luego el sistema se retira de la prensa y se deja enfriar naturalmente hasta temperatura ambiente. Finalmente, la pastilla es extraída del molde lista para ser utilizada en los ensayos reológicos.

Con una metodología equivalente se moldearon placas rectangulares para utilizar en los ensayos de reología extensional. El separador en este caso es una placa de aluminio de ~0.8 mm de espesor que cuenta con una ventana de 10 cm de largo y 3 cm de ancho. La única diferencia en la preparación de estas placas respecto de las circulares reside en la manera de enfriar la muestra. En este caso, una vez transcurridos los 2 minutos con el material bajo presión se apagan los controladores de temperatura de la prensa y se acciona un sistema de refrigeración por agua, para que el material se enfríe bajo presión. De esta manera se busca contar con piezas homogéneas, libres de tensiones, y de espesor constante. A partir de estas placas se cortan luego probetas de aproximadamente 1×2 cm para ser utilizadas en los ensayos de reología extensional. El corte de las probetas se realiza de manera transversal a las placas, empleando una guillotina compuesta de dos hojas metálicas filosas dispuestas de manera paralela y con una separación equivalente al ancho de las probetas.

### **3.4. Técnicas de Caracterización**

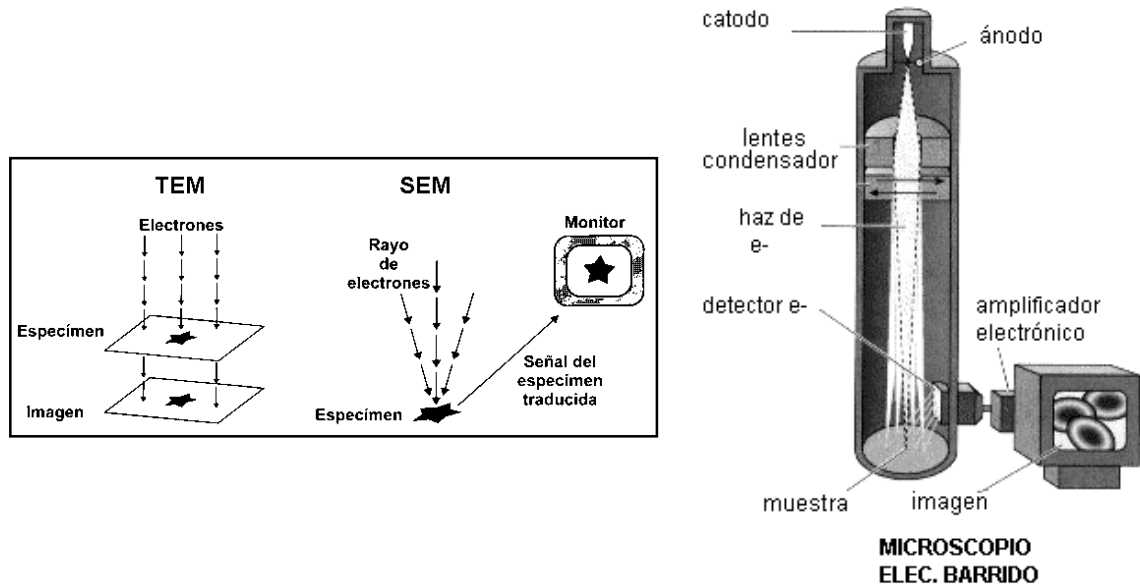
#### ***3.4.1. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)***

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) es la técnica elegida para la caracterización de la morfología de fases de los nanocompuestos. En un microscopio electrónico, un haz de electrones incide sobre la muestra y de la interacción de estos electrones con los átomos de la misma, surgen señales que son captadas por algún detector, o bien proyectadas directamente sobre una pantalla. Dentro de la familia de los microscopios electrónicos se encuentran el Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM) y el de Barrido (SEM). La información obtenible a partir de ellos es complementaria. El TEM requiere de cortes muy delgados (espesor menor a los 100 nm), y permite analizar detalles de la organización interna de una muestra ya que tiene una resolución excepcional de alrededor de los 0.2 nm. Por ello,

esta técnica es ampliamente usada para caracterizar nanocompuestos poliméricos, aun cuando no brinda información global de la distribución de fases. Por su lado, el SEM permite analizar la superficie de especímenes cubriendo niveles micro y mesoscópicos de observación (posee una resolución de alrededor de los 10nm y utiliza aumentos de hasta ~40.000x). Esta técnica permite, entonces, observar cortes de muestras de nanocompuestos y estudiar su organización interna en un rango mucho más amplio de observación que el TEM. Además, dada la mayor profundidad de campo de esta técnica (de alrededor de 1  $\mu\text{m}$ ), esta genera imágenes tridimensionales que enriquecen la información obtenible.

A pesar de la naturaleza compleja de los microscopios electrónicos, los conceptos básicos de funcionamiento de un SEM son iguales a los de un microscopio óptico (MO) convencional. La diferencia fundamental entre ambos es la fuente de iluminación. Mientras que el MO utiliza un haz de luz en el rango de las longitudes de onda del visible, un microscopio electrónico emplea un haz de electrones de muy corta longitud de onda, permitiendo así una mayor resolución. Además, dada la fuente de iluminación, el microscopio electrónico utiliza lentes electrostáticos o electromagnéticos, mientras que el MO posee lentes de vidrio.

Un equipo de SEM posee un cañón donde se genera el haz de electrones, lentes condensadoras y objetivo, y un sistema de vacío (ver Figura 3.5). El haz de electrones que es producido por una fuente en un rango de energía de 1 a 40 keV, atraviesa la columna para ser enfocado en la muestra en forma de un haz muy pequeño. Un generador de barrido es el responsable de producir el movimiento del haz, de manera que barra la muestra punto a punto. El haz interacciona con la región cercana a la superficie del espécimen hasta una profundidad aproximada de 1  $\mu\text{m}$ , y de la interacción entre los electrones incidentes con los átomos que componen la muestra se generan señales que son captadas por detectores adecuados. El detector convierte entonces la señal electrónica, que es proyectada en un tubo de rayos catódicos (CRT). El barrido del haz es sincronizado con el barrido del CRT en una relación uno a uno entre puntos de la muestra y puntos en el CRT. Cuanto más pequeño es el tamaño del haz, mejor es la resolución de la imagen, pero menor es la disponibilidad para formar una imagen clara. La operación del SEM requiere de una sintonización muy fina para optimizar la calidad de la imagen con una buena resolución. El equipo utilizado en esta tesis es un *LEO EVO-40 XVP*, operando a 15 kV.

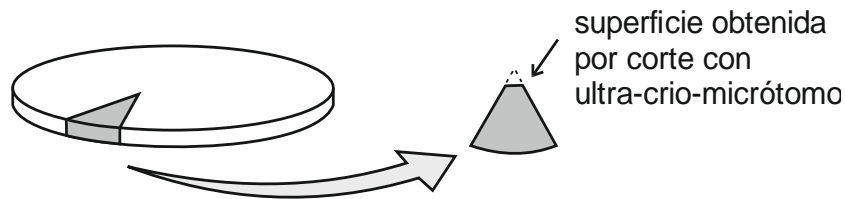


**Figura 3.5.** Esquema comparativo de formación de imagen en TEM y SEM (izq.) y esquema básico de funcionamiento del SEM (der.).

Los materiales no conductores, tales como los polímeros, habitualmente sufren variaciones en el potencial superficial, lo cual produce astigmatismo, inestabilidad y señales de rayos X falsas. Por ello, para la observación de este tipo de materiales por SEM, las muestras tienen que ser recubiertas por un metal, generalmente oro, que las hace conductoras.

### Preparación de las muestras

En esta tesis, la estructura de fase de los nanocompuestos se estudió utilizando muestras en forma de discos que fueron previamente sometidas a la misma historia térmica que los materiales ensayados reológicamente, esto es, añejamiento de 1 hora a 185°C bajo atmósfera de nitrógeno. A partir de estos discos se cortaron pequeñas piezas triangulares (ver Figura 3.6) de las que se obtuvieron las superficies a estudiar por corte a -120°C con un ultra-crio-micrótopo (*Leica UCT EM-EFS* con cuchilla de diamante). Las superficies lisas así generadas se someten a un tratamiento químico a fin de aumentar el contraste entre las fases (polímero-arcilla), y son finalmente cubiertas con una capa de oro muy delgada (~300 Å) empleando un metalizador por plasma de argón (*Sputter Coater Pelco 91000*).



**Figura 3.6.** Esquema de corte de pieza para su observación por SEM.

El tratamiento químico aplicado a las muestras de NCs se basa en un método originalmente propuesto por Olley y Bassett (1982) que luego fue adaptado en el grupo de trabajo (Rodríguez Fris, 2004; Rohlmann *et al.*, 2008; Horst *et al.*, 2014; Merchan Sandoval *et al.*, 2015). La finalidad de este tratamiento es quitar una delgada capa de material polimérico de la superficie tratada, de modo tal que la carga de arcilla sobresalga levemente de la misma y así se puedan visualizar con claridad. Este tratamiento consta de varias etapas. En un primer paso, la muestra se sumerge en una solución al 2 %v/v de  $\text{KMnO}_4$  en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado (98 %p/p) durante 9 minutos bajo agitación, para luego sumergirla en una solución diluida de ácido sulfúrico (30 %p/p) en agua destilada por 1 minuto, también bajo agitación. Seguidamente, el material es lavado con agua oxigenada de 20 volúmenes sumergiéndolo durante 15 minutos bajo agitación en dos ocasiones, a fin de eliminar el óxido de manganesa que pudiera haber quedado adherido a la superficie. Finalmente, el material es lavado en acetona. Los tiempos antes mencionados fueron los adoptados en esta tesis como óptimos para la visualización de muestras de CRP y la arcilla I.44P.

### 3.4.2. Difracción de Rayos X (DRX)

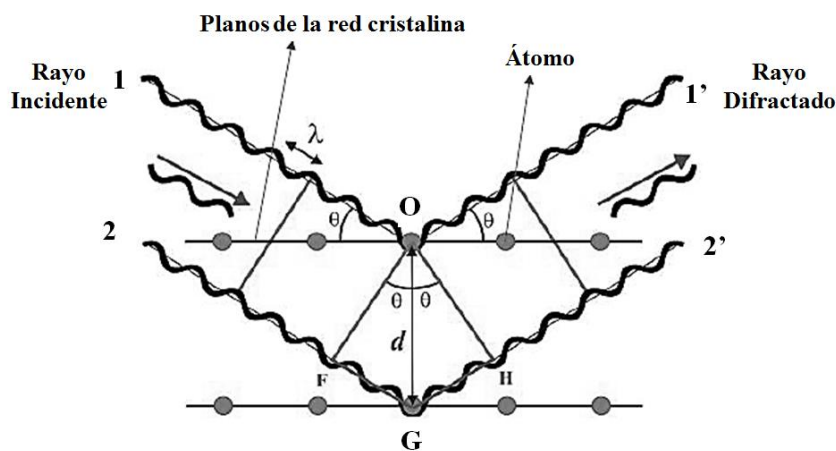
Los rayos X son un tipo de radiación electromagnética que se caracteriza por tener longitudes de onda ( $\lambda$ ) muy pequeñas, de entre 10 y 0.1 nm y, por lo tanto, una elevada energía. Dado que los valores de  $\lambda$  de los rayos X se encuentran en el rango de las distancias interatómicas, ellos resultan de gran utilidad para obtener información de los materiales a escala atómica/molecular (Roe, 2000).

Cuando una onda electromagnética se encuentra con obstáculos capaces de dispersarla, dispuestos en un arreglo espacial regular, separados por distancias que son comparables en magnitud con la longitud de onda de la radiación, se produce el fenómeno de *difracción*. La técnica analítica de DRX utiliza entonces la información de la interacción de dicha radiación con los átomos de la materia. La Figura 3.7 esquematiza el fenómeno de difracción en un

sólido cristalino con planos de átomos paralelos entre sí, separados una distancia constante y regular ( $d$ ). Si sobre ellos se hace incidir un haz de rayos X de longitud de onda  $\lambda$ , paralelo, monocromático y coherente (en fase), con un ángulo de inclinación  $\theta$ , el material difractará el haz generando un rayo con una inclinación igual al de incidencia. Así, para los rayos incidentes 1 y 2 que llegan a los átomos O y G, existirán dos rayos difractados 1' y 2'. Entre ellos existirá una interferencia constructiva sólo si la diferencia entre la longitud del trayecto 1-O-1' y la del trayecto 2-G-2' equivale a un número  $n$  de longitudes de onda ( $n\lambda$ ). De esta manera se generará una señal difractada que será captada por un detector que permitirá conocer la distancia entre los planos de átomos, aplicando la Ley de Bragg (Ecuación 3.1), la cual relaciona el ángulo de incidencia del haz de rayos X ( $\theta$ ) y su longitud de onda ( $\lambda$ ) con la distancia interplanar ( $d$ ) de un arreglo de átomos mediante:

$$n \lambda = 2 d \sin \theta$$

**Ecuación 3.1.** Ley de Bragg.



**Figura 3.7.** Fenómeno de Difracción de Rayos X.

El giro gradual de la muestra respecto del rayo incidente permite obtener espectros de intensidad de la radiación difractada en función del ángulo de difracción, llamados difractogramas. Dado el patrón de difracción de estructuras cristalinas de materiales, se puede entonces obtener información sobre la composición y organización de las muestras analizadas.

En el caso de NCs basados en arcillas, la información más importante que se pretende

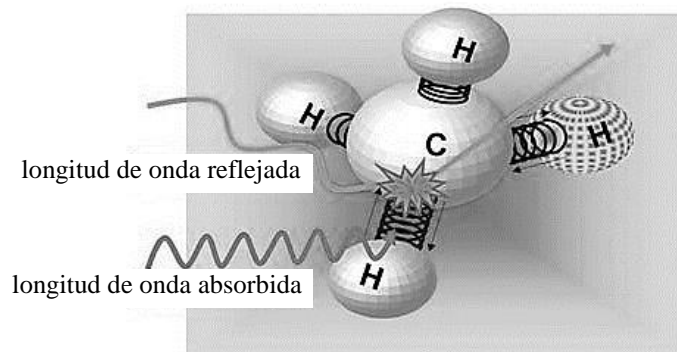
extraer de los difractogramas es en relación con el pico de difracción asociado al plano cristalográfico (001) de la arcilla y el correspondiente valor del espaciado basal ( $d_{001}$ ) dado por el máximo del pico. Se puede así analizar cambios respecto de la arcilla pura en cuanto a la posición, ancho e intensidad del pico de difracción. El corrimiento del pico hacia ángulos menores indica un aumento en el espaciado basal de la arcilla, y la disminución de la intensidad está asociada a la exfoliación de los apilamientos de láminas en apilamientos o tactoides de menor tamaño. Sin embargo, la intensidad del pico también está asociada a la concentración de arcilla, por lo que el comentario anterior sólo es válido para igual concentración de componentes. La exfoliación total de una arcilla en láminas individuales se traduciría en la ausencia del pico de difracción del plano cristalográfico (001) de la arcilla.

En este trabajo de tesis se empleó un equipo *Philips PW1710* con ánodo de cobre con monocromador curvo de grafito. Se utilizó radiación de  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1.54 \text{ \AA}$ ), y se trabajó con un voltaje de 45 kV y una corriente de 30 mA. Se obtuvieron un mínimo de dos y un máximo de seis difractogramas de cada material empleando películas de NCs previamente utilizadas en ensayos de permeabilidad al oxígeno.

### **3.4.3. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)**

FTIR es una técnica ampliamente utilizada en el estudio de la composición molecular de compuestos orgánicos e inorgánicos. Se basa en la respuesta que surge de la interacción de la materia con la radiación infrarroja (IR). Los átomos o grupos de átomos absorben aquella fracción de la radiación IR cuya energía asociada es equivalente a la energía de los diferentes estados de vibración, rotación y elongación de los enlaces químicos que las conforman (Silverstein et al., 2014). Por lo tanto, en un barrido de longitudes de onda, cada átomo o conjunto de ellos genera bandas de absorción en números de onda bien definidos, que los identifican. Por otro lado, el entorno en que se ubica un grupo químico dentro de una molécula, modifica levemente la ubicación de las bandas de absorción asociadas al grupo. Por ello, la técnica de FTIR hasta permite identificar una sustancia y/o determinar su posible estructura molecular. Por otra parte, debido a que la intensidad de una banda de absorción es proporcional a la concentración del grupo funcional que la está generando, esta técnica se puede utilizar para realizar análisis cuantitativos. La Figura 3.8 ilustra el efecto que la vibración de un enlace químico tendría sobre la longitud de onda de una radiación incidente, y los distintos modos de vibración de un enlace. Por lo tanto, aún una especie química simple

puede tener un espectro de IR complejo en función de las distintas formas en la que se enlazan e interaccionan todos sus átomos.



**Figura 3.8.** Esquemas representativos del efecto de los distintos modos de vibración de enlaces químicos sobre la longitud de onda de una radiación incidente.

En esta tesis, la técnica de FTIR fue utilizada principalmente para identificar y cuantificar los grupos funcionales (GA en este caso) incorporados a los polímeros a partir de las reacciones de funcionalización. Asimismo, ella también permitió detectar cambios químicos ocurridos durante la elaboración de los NCs.

Los espectros de IR de los polímeros y NCs se obtuvieron mediante un espectrómetro de infrarrojo *Nicolet Nexus-FTIR*, promediado cada vez 100 barridos tomados en el rango de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , con una resolución de 2  $\text{cm}^{-1}$ . Se analizaron al menos cinco muestras de cada material, de manera de verificar los resultados obtenidos. Para eliminar el efecto de la diferencia de espesor entre las películas, los espectros fueron normalizados con la intensidad de la banda de absorción ubicada a 2720  $\text{cm}^{-1}$ . Esta banda es característica de los grupos metilo (-CH<sub>3</sub>) presentes en los polímeros (más precisamente, éste es un sobretono de la banda principal de absorción ubicada a ~1360  $\text{cm}^{-1}$ ) (Bellamy, 1980).

### **Cuantificación de GA**

La cuantificación de los GA de los polímeros funcionalizados se realizó sobre muestras previamente purificadas y luego moldeadas en la prensa hidráulica para obtener películas delgadas (ver Sección 3.2). Previo a su análisis por FTIR, las películas fueron sometidas a vacío a 110°C durante 24 h. Este tratamiento pretende volver a formar los GA que por hidratación se hubieran transformado en grupos ácido durante el almacenamiento de la

muestra (Sclavons et al., 2005). La misma metodología se usó con las películas de las mezclas polímero/polímero funcionalizado, previo a la obtención de sus espectros IR.

La cuantificación de los GA en los polímeros funcionalizados se llevó a cabo mediante la relación:

$$A_{1790}/A_{2720} = 1.289 \times [\%p/p \text{ GA}]$$

**Ecuación 3.2.** Relación para cuantificar GA en PP funcionalizado a partir de datos de FTIR.

donde  $A_{1790}$  y  $A_{2720}$  son las absorbancias a 1790 y 2720  $\text{cm}^{-1}$ , propias del grupo funcional carbonilo (C=O) característico de los grupos anhídrido (GA) y de los grupos metilo, respectivamente. La citada ecuación, que permite calcular la concentración de GA en un PP funcionalizado a partir del cociente de las áreas de los mencionados picos de absorción, fue determinada por González Fragua (2012) usando mezclas físicas de PP y anhídrido succínico, en un rango de concentraciones de 0.2 a 2 %p/p.

La ecuación anterior se usa también en esta tesis aunque no se trabaja con PP funcionalizados sino con CRPs. Dado que la proporción de grupos metilo en los copolímeros es un 4 %p/p inferior a la que habría en un PP, el valor de GA que se estima con la Ecuación 3.2 resulta levemente sobrestimada. Sin embargo, el error que se comete no es significativo ya que la cuantificación de GA se usa básicamente para comparar materiales obtenidos a partir de polímeros con similares composiciones químicas.

#### **3.4.4. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)**

La técnica de DSC permite determinar el flujo de calor que libera o absorbe una sustancia al experimentar un cambio físico o químico, como son la cristalización y la fusión. Tal cambio altera la energía interna de dicha sustancia, que medida a presión constante, se conoce como cambio de entalpía ( $H$ ) (Ehrenstein, 2004). Un equipo de DSC, conocido como calorímetro, posee una cámara de ensayo conformada por dos pequeños hornos controlados independientemente por un programa de calefacción. En uno de ellos se coloca la muestra a analizar y en el otro un material de referencia. Así, por ejemplo, en un ensayo a una dada velocidad de calentamiento, el equipo entrega una dada energía calórica por unidad de tiempo (potencia) a cada horno de manera de ir teniendo la misma temperatura en ambos, y



registra la diferencia entre las potencias entregadas en función de la temperatura. De ocurrir un cambio físico en la muestra, se producirá una diferencia entre las potencias que el sistema debe entregar a los hornos para mantener equilibradas las temperaturas. De esta manera, el registro de la diferencia entre los flujos de calor entregados a los hornos en función de la temperatura, permite detectar la temperatura a la que ocurren los cambios, así como calcular la entalpía involucrada en cada uno de dichos procesos (Höhne et al., 2003; Ehrenstein et al., 2004).

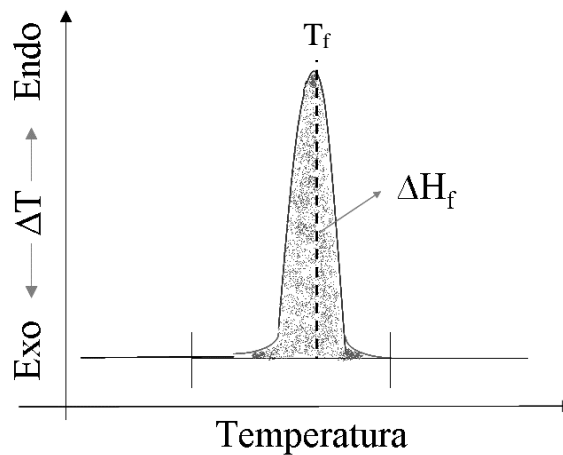
En esta tesis, la técnica de DSC se usó para analizar el comportamiento térmico, tanto de fusión como de cristalización, de los materiales, mezclas y NCs. Para tal fin se utilizaron pequeños discos, de entre 7 y 10 mg, extraídos con sacabocados de las películas previamente empleadas para los ensayos de permeabilidad al oxígeno. Se caracterizaron al menos tres ejemplares de cada material, a fin de obtener resultados representativos. El equipo utilizado fue un calorímetro *Pyris I* de *Perkin Elmer*. En todos los casos, las muestras fueron sometidas inicialmente a un calentamiento rápido (a 60°C/min) desde temperatura ambiente hasta 170°C, y mantenidas en esta condición durante 3 min. La finalidad de este paso es borrar la historia térmica que presente el material, evitando que influya en los procesos de cristalización y fusión posteriores. Seguidamente, se llevó a cabo un enfriamiento a velocidad controlada hasta 30°C para registrar el proceso de cristalización del material. Para esta etapa se utilizó generalmente una velocidad de enfriamiento de 10°C/min, aunque algunos materiales fueron sometidos a ensayos realizados a 5 y 20°C/min. Finalizada la cristalización, la temperatura se mantuvo en 30°C durante 3 minutos antes de proceder a un nuevo ciclo de calentamiento, pero esta vez a razón de 10°C/min. Todo el tratamiento térmico se llevó a cabo bajo atmósfera de nitrógeno a fin de evitar la degradación del material.

Los ciclos de enfriamiento y segundo calentamiento permiten registrar la exoterma de cristalización y la endoterma de fusión de cada material, a cada una de las velocidades de cristalización o fusión empleadas (ver, por ejemplo, la ilustración de la endoterma de fusión en la Figura 3.9). A partir de la exoterma se puede determinar, por ejemplo, la temperatura de cristalización ( $T_c$ ), la entalpía de cristalización ( $\Delta H_c$ ) y el tiempo medio de cristalización ( $t_{1/2}$ ). De igual manera, a partir de la endoterma de fusión se calcula, por ejemplo, la temperatura de fusión ( $T_f$ ) y la entalpía de fusión ( $\Delta H_f$ ). Además, la entalpía de fusión permite calcular la cristalinidad de un polímero, mediante:

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \times 100$$

**Ecuación 3.3.** Cálculo de la cristalinidad de un polímero.

donde  $X_c$  es la fracción en peso de material cristalino (dado porcentualmente),  $\Delta H_f$  es la entalpía de fusión de la muestra calculada sobre la base de la masa de polímero y  $\Delta H_f^0$  es la entalpía de fusión del polímero 100% cristalino (207 J/g en el caso de PP isotáctico).



**Figura 3.9.** Representación esquemática de una endoterma de fusión y el cálculo de la correspondiente entalpía de fusión a partir del área.

Las exotermias de cristalización obtenidas a distintas velocidades de enfriamiento se usan para estudiar la cinética de cristalización de los materiales y el efecto que la composición tenga sobre ella. La descripción de la metodología usada se realizará en el momento de presentar los resultados (ver Capítulo 5).

### 3.4.5. Termogravimetría (TGA)

La termogravimetría es una técnica de caracterización que permite medir el peso en forma continua de una muestra de material en función de la temperatura, el tiempo, o ambos, en una dada atmósfera. El análisis de los resultados proporciona información sobre los eventos térmicos que involucran pérdida de masa y sobre la temperatura a la cual estos ocurren. Los cambios en la masa de un material ocurren en procesos tales como sublimación, evaporación, descomposición y reacciones químicas. En el estudio de materiales poliméricos esta técnica

es muy utilizada en el análisis de descomposición y estabilidad térmica. La información a extraer con esta técnica depende de la elección del gas de purga a utilizar, su caudal y las condiciones del ensayo (Ehrenstein et al., 2004). Los gases de purga más utilizados son gases inertes, como nitrógeno, helio o argón, o gases oxidantes, como el aire o el oxígeno.

En esta tesis, los ensayos de TGA se realizaron utilizando una balanza termogravimétrica *Discovery* de *TA Instruments*. En particular, se estudió el proceso de degradación no oxidativa de los materiales poliméricos, registrando la pérdida de peso de una muestra en función de la temperatura. Los ensayos consistieron en barridos de temperatura bajo atmósfera de nitrógeno (con un caudal de 25ml/min) calentando a razón de 10°C/min desde temperatura ambiente hasta 600°C. Las muestras utilizadas son similares a las usadas en DSC, esto es, pequeños discos de entre 7 y 10 mg, extraídos con sacabocados de las películas previamente empleadas para los ensayos de permeabilidad al oxígeno. De cada material se ensayaron al menos tres muestras, a fin de obtener resultados representativos.

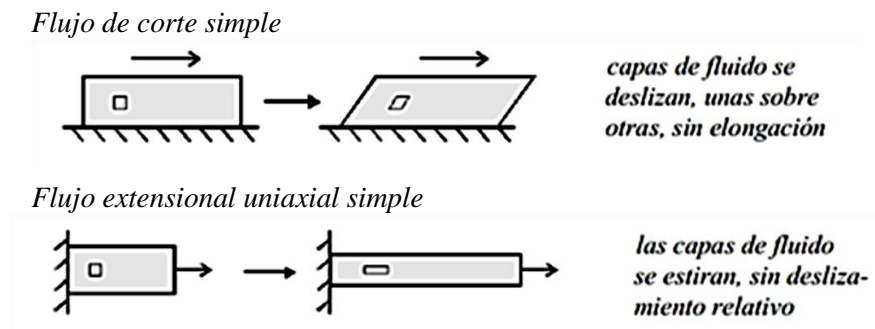
La arcilla, que también fue analizada bajo las condiciones listadas para los materiales poliméricos, fue previamente sometida a 130°C bajo vacío durante 24 horas, con el propósito de eliminar el agua adsorbida.

#### **3.4.6. Análisis Reológico**

La reología es la ciencia que estudia el comportamiento en flujo de materiales complejos (no-Newtonianos) relacionando tensiones, deformaciones y velocidades de deformación a lo largo del tiempo y del espacio. Para entender el comportamiento reológico de un material se debe aplicar una fuerza y observar la deformación producida, o medir la fuerza necesaria para producir una deformación dada. En particular, las propiedades reológicas de los sistemas poliméricos son de gran importancia ya que permiten entender su comportamiento durante el procesamiento, así como predecirlo. Por otra parte, las propiedades reológicas de los sistemas poliméricos dan, de manera indirecta, información sobre la estructura molecular y composición de los materiales. Por ejemplo, el comportamiento viscoelástico de un polímero fundido es muy sensible a la distribución de peso molecular y a la presencia o no de ramificaciones (Dealy y Wang, 2013).

Existen dos tipos básicos de flujo que se consideran estándar en la caracterización de polímeros en estado fundido. Estos son los flujos de corte y los flujos extensionales, los que se esquematizan en la Figura 3.10. El movimiento relativo de las partículas en estos dos tipos

de flujo es muy diferente, por lo que permiten obtener información reológica distinta. En los flujos de corte, las capas de fluido (o superficies materiales) se deslizan unas sobre otras, sin elongación (es decir, sin separación relativa de los elementos en cada capa), mientras que en los flujos extensionales, las capas de fluido sufren estiramiento, sin que haya deslizamiento relativo entre capas.



**Figura 3.10.** Esquemas representativos del flujo de corte y el extensional uniaxial simples.

Los flujos que se usan habitualmente en la caracterización de sistemas poliméricos, y que permiten definir las funciones materiales usadas en su caracterización, son flujos con deformaciones homogéneas (o uniformes) en los que la velocidad de deformación es independiente de la posición. En la práctica son pocos los flujos que cumplen esta condición. Los flujos de corte simples quedan determinados por un perfil de velocidad lineal en una única dirección, esto es,  $v_1 = \dot{\gamma} x_2$ , con la velocidad de deformación  $\dot{\gamma}$  constante. Esto determina la existencia de una tensión de corte  $\tau_{21}$  y de posibles tensiones normales  $\tau_{11}$ ,  $\tau_{22}$  y  $\tau_{33}$ . La relación entre estas tensiones y  $\dot{\gamma}$ , y la dependencia de  $\dot{\gamma}$  con el tiempo, determina las funciones materiales de corte. Así, por ejemplo, se definen la viscosidad de corte de estado estacionario ( $\eta(\dot{\gamma}) = \tau_{21} / \dot{\gamma}$ ), el primer coeficiente de tensión normal de estado estacionario ( $\Psi_1(\dot{\gamma}) = (\tau_{11} - \tau_{22}) / \dot{\gamma}^2$ ), etc.

En el caso de los flujos extensionales simples el fluido se mueve con una velocidad en una dirección principal que varía linealmente con esa misma dirección ( $v_1 = \dot{\epsilon} x_1$ ), con la velocidad de deformación extensional  $\dot{\epsilon}$  constante. Este movimiento genera movimiento en las direcciones perpendiculares, ( $v_2$  y  $v_3$ ). Las tensiones generadas son, entonces, tensiones normales ( $\tau_{11}$ ,  $\tau_{22}$  y  $\tau_{33}$ ) que permiten definir las funciones materiales extensionales al

relacionarlas con  $\dot{\epsilon}$ . Así, por ejemplo, se definen la viscosidad elongacional de estado estacionario  $\eta_E(\dot{\epsilon}) = (\tau_{11} - \tau_{22}) / \dot{\epsilon}$ , y la viscosidad elongacional transitoria de inserción de flujo  $\eta_E^+(\dot{\epsilon}_0, t) = (\tau_{11} - \tau_{22}) / \dot{\epsilon}_0$ , que corresponden al flujo extensional uniaxial.

Para 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 caracteriza la respuesta de los sistemas poliméricos en procesos de alto interés industrial.

### **Flujo de corte oscilatorio de pequeña amplitud**

Este flujo se obtiene haciendo oscilar una placa o plato a una frecuencia constante ( $\omega$ ) y amplitud ( $A$ ) pequeña, respecto de otra placa o plato en reposo. El análisis de la dinámica de este flujo muestra que el perfil de velocidad que se logra entre los platos es lineal si se cumple la condición  $\omega\rho H^2/2\eta_0 \ll 1$  (flujo reptante) donde  $\rho$  y  $\eta_0$  son la densidad y la viscosidad a velocidad de deformación de corte nulo del material ensayado, y  $H$  la separación entre platos. Si el perfil es lineal, la deformación y velocidad de deformación resultan, entonces, homogéneas, y también la tensión de corte generada. Es decir, el flujo queda definido por:

$$\gamma(t) = \gamma^0 \sin(\omega t)$$

$$\dot{\gamma}(t) = \dot{\gamma}^0 \cos(\omega t)$$

$$\tau = A\gamma^0 \sin(\omega t + \delta)$$

***Ecuación 3.4. Deformación, velocidad de deformación y tensión de corte en flujo de corte oscilatorio de pequeña amplitud.***

La Ecuación 3.4 muestra que al aplicarse una deformación sinusoidal, la velocidad de deformación también lo es (pero desfasada  $90^\circ$ ). En flujos homogéneos con amplitud de la deformación,  $A$ , realmente pequeña, la tensión resultante también será sinusoidal pero estará fuera de fase un ángulo  $\delta$ , el cual se conoce como "ángulo de desfasaje". Un fluido Newtoniano (puramente viscoso) dará lugar a tensiones en fase con la velocidad de deformación ( $\delta=90^\circ$ ), mientras que un material puramente elástico producirá tensiones en fase con la deformación ( $\delta=0$ ). Por su parte, los materiales viscoelásticos presentan una

respuesta intermedia a los dos anteriores, es decir, con  $0^\circ < \delta < 90^\circ$ .

Si la expresión de la tensión de corte se separa en dos términos, uno en fase y otro fuera de fase respecto a la deformación (Ecuación 3.5), se pueden definir dos coeficientes: el

$$\tau = G'\gamma^0 \sin(\omega t) + G''\gamma^0 \cos(\omega t)$$

**Ecuación 3.5.** *Tensión de corte en flujo oscilatorio de pequeña amplitud expresada en función de los módulos dinámicos.*

módulo elástico,  $G'$ , y el viscoso,  $G''$ , que permiten separar la importancia de las componentes elástica (en fase) y viscosa (fuera de fase) de la respuesta del material. El ángulo de desfase se calcularía, entonces, como:

$$\delta = \tan^{-1} \left( \frac{G''}{G'} \right)$$

**Ecuación 3.6.** *Angulo de desfase en función de los módulos dinámicos.*

A partir de los módulos dinámicos también se definen otros parámetros, como la viscosidad dinámica ( $\eta'$ ) y la rigidez dinámica ( $\eta''$ ), que se definen como:

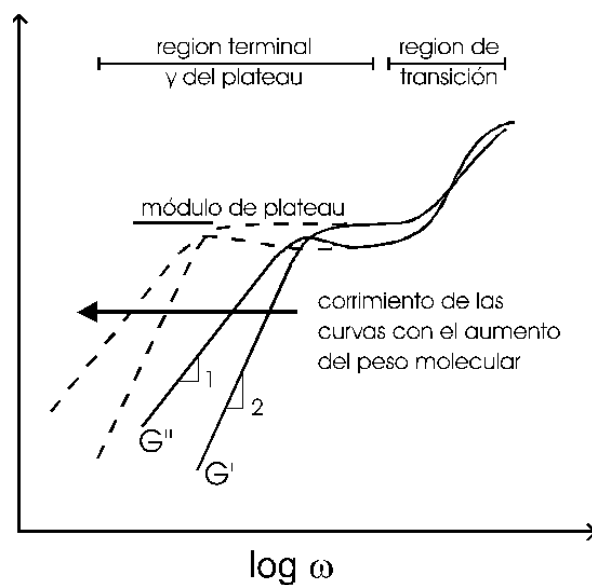
$$\eta' = G''/\omega \quad \eta'' = G'/\omega$$

**Ecuación 3.7.** *Definiciones de la viscosidad dinámica y la rigidez dinámica.*

En este tipo de flujo las moléculas del material se encuentran prácticamente en equilibrio y no se ven distorsionadas por el flujo. Como consecuencia, la respuesta depende únicamente de la estructura molecular de la muestra, así como de su composición y organización.

La Figura 3.11 esquematiza el comportamiento típico de los módulos  $G'$  y  $G''$  para materiales poliméricos simples de muy baja polidispersión formados por cadenas flexibles (Dealy y Wang, 2013). A baja frecuencia, en la región terminal, el módulo viscoso resulta proporcional a  $\omega$ , lo que corresponde a una viscosidad dinámica que se aproxima al valor constante usualmente denominado *viscosidad a velocidad de deformación de corte nulo* ( $\eta_0$ ). El módulo elástico es proporcional a  $\omega^2$  en esta región. A frecuencias intermedias tanto  $\eta'$

como  $\eta''/\omega$  muestran una dependencia potencial con la frecuencia (comportamiento tipo ley de la potencia). Los materiales lineales con muy baja polidispersión exhiben en esta zona un máximo bien definido en  $G''$  mientras que el módulo elástico alcanza un valor constante conocido como *módulo de plateau*,  $G_N^0$ . La viscosidad a velocidad de deformación de corte nulo y el ancho de la región del plateau de polímeros fundidos y en soluciones concentradas aumenta con  $M_w^a$ , donde  $a$  toma valores entre 3,4 y 3,7 para polímeros lineales. El ensanchamiento de la distribución de pesos moleculares disminuye las pendientes de 1 y 2 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. Las regiones terminal y de transición son principalmente afectadas por los movimientos moleculares que requieren tiempos grandes e intermedios asociados a procesos de relajación relativamente lentos, por lo que la presencia de multifases también afecta marcadamente esta región.



**Figura 3.11.** Representación esquemática del comportamiento de los módulos dinámicos en función de la frecuencia para polímeros homogéneos de muy baja polidispersión.

### Flujo Extensional Uniaxial

Dentro de los flujos extensionales, uno de los más frecuentemente utilizados es el elongacional. En este caso el fluido es estirado a velocidad de deformación constante ( $\dot{\epsilon}_0$ ) en una dirección. Una manera sencilla de extraer información de este flujo es midiendo la

fuerza realizada para estirar la muestra,  $F(t)$ , la cual define una tensión elongacional ( $\sigma_E$ ) al dividirla por el área de la sección del material,  $A(t)$ . La viscosidad elongacional transitoria ( $\eta_E^+$ ) se calcula, entonces, como:

$$\eta_E^+(\dot{\epsilon}_0, t) = \frac{\sigma_E(t)}{\dot{\epsilon}_0}$$

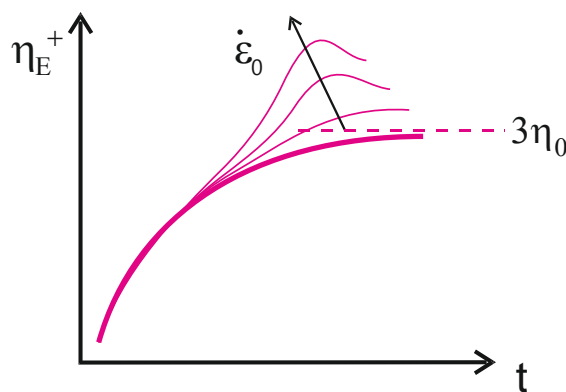
**Ecuación 3.8.** Cálculo de la viscosidad elongacional transitoria.

A su vez, la deformación experimentada por el material se calcula como el producto de la velocidad de deformación aplicada por el tiempo transcurrido, es decir:

$$\epsilon(t) = \dot{\epsilon}_0 t$$

**Ecuación 3.9.** Deformación sufrida por una muestra de fluido al ser elongada a velocidad  $\dot{\epsilon}_0$ .

La Figura 3.12 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  $\eta_E^+$  son monótonamente crecientes en el tiempo



**Figura 3.12.** Comportamiento típico de la viscosidad elongacional transitoria de materiales poliméricos.

y resultan independientes de la velocidad de deformación aplicada. Esto se debe a que el tiempo en todo momento es mucho mayor 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 es la *viscosidad a velocidad de deformación elongacional cero*,  $\eta_{E0}$ . Se espera que este parámetro valga tres veces la viscosidad a velocidad de deformación de corte nula del material, es decir,  $\eta_{E0} = 3\eta_0$  (relación que se conoce como "relación de Trouton"). Es más, en materiales poliméricos simples, se observa que la envolvente es prácticamente una curva espejo de la viscosidad de corte de estado estacionario, y por lo tanto de la viscosidad compleja, es decir:

$$\begin{aligned}\eta_E^+(\dot{\epsilon}_0, t) &= \eta(\dot{\gamma}) & \text{en } \dot{\gamma} = 1/t & \text{ cuando } \dot{\gamma} \text{ y } \dot{\epsilon}_0 \rightarrow 0 \\ \eta_E^+(\dot{\epsilon}_0, t) &= \eta^*(\omega) & \text{en } \omega = 1/t & \text{ cuando } \dot{\epsilon}_0 \rightarrow 0\end{aligned}$$

***Ecuación 3.10. Reglas empíricas que surgen de observación experimental, que se suelen cumplir para polímeros homogéneos simples.***

Esto se debe a que en todos los casos se trata de la respuesta viscoelástica lineal del material, que depende netamente de su estructura y no del flujo aplicado.

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".

### **Aspectos experimentales**

La determinación de los parámetros reológicos se hace utilizando *Reómetros o Viscosímetros*. Estos equipos miden funciones materiales a partir de variables tales como fuerzas y deformaciones. Los flujos utilizados en estos equipos deben cumplir con una condición fundamental: ser controlables. Esta condición hace que el flujo pueda ser descrito por relaciones matemáticas que permitan calcular los parámetros reológicos independientemente del fluido utilizado. Los sistemas experimentales que involucran flujos de corte son los más utilizados y conocidos porque resultan relativamente fáciles de implementar. Esto, en cambio, no es tan sencillo en el caso de los flujos extensionales.

Pueden utilizarse diferentes geometrías para estudiar un mismo tipo de flujo en un reómetro. La elección de la misma depende del rango de aplicación de cada una, y de sus ventajas y desventajas.

El equipo utilizado en esta tesis para el estudio reológico es el *reómetro rotacional AR-G2* de *TA Instruments* que se presenta en la Figura 3.13. Éste posee una cámara termostatzada que permite trabajar con atmósfera inerte. En el caso de los módulos dinámicos, éstos se determinaron usando una geometría de platos paralelos, en ensayos de barrido de frecuencia a tensión de corte constante. Generalmente se cubrió el rango de frecuencias desde  $0.04$  hasta  $400 \text{ s}^{-1}$ , aunque en algunos casos particulares se comenzó en  $0.01 \text{ s}^{-1}$ . La tensión usada en cada barrido fue seleccionada a partir de barridos de tensión a frecuencia constante de  $10 \text{ s}^{-1}$ , efectuados inicialmente a cada material. De esta manera se escoge un valor de tensión que asegure el comportamiento viscoelástico lineal del material durante los ensayos de barrido de frecuencia posteriores. Todos los materiales fueron ensayados a  $180^\circ\text{C}$ , aunque en el caso de los polímeros puros también se realizaron ensayos a  $160$ ,  $170$  y  $190^\circ\text{C}$ , con el fin de analizar la respuesta termo-reológica de cada material. Como se comentará en detalle en el Capítulo 4, en el caso de polímeros termo-



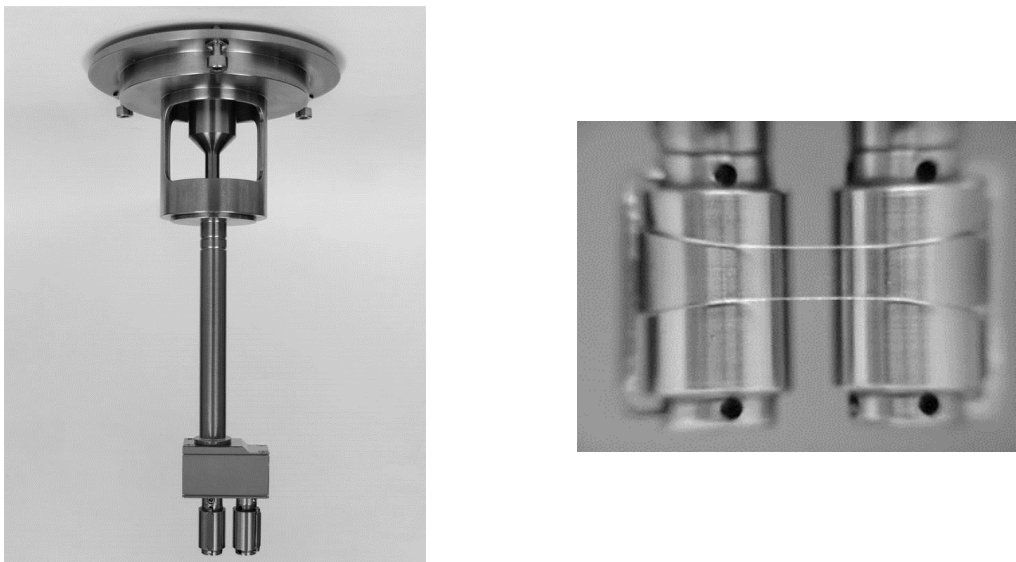
**Figura 3.13.** Reómetro AR-G2 de TA Instruments con cámara de calefacción abierta y plato inferior instalado.

reológicamente simples, en los que se puede aplicar el principio de superposición tiempo-temperatura a los parámetros reológicos medidos a distintas temperaturas, el ajuste del

modelo de Arrhenius a los coeficientes de corrimiento tiempo-temperatura permite calcular la energía de activación de flujo de cada polímero (Dealy y Wang, 2013).

Para analizar el efecto de la historia termo-mecánica en los materiales compuestos, estos fueron sometidos a un tratamiento térmico luego del ensayo de flujo oscilatorio de pequeña amplitud, consistente en mantener la muestra durante 1 hora a 185°C en reposo en la cámara de reómetro, bajo atmósfera de nitrógeno. Luego del tratamiento se realiza un segundo barrido de frecuencias equivalente al primero que permite comparar resultados y analizar posibles cambios en la estructura de fases durante el añejamiento. Los ensayos fueron repetidos en dos o tres muestras de cada material.

En cuanto a la medición de la viscosidad elongacional, ésta se determinó también en el reómetro AR-G2, ahora equipado con un sistema *Sentmanat Extension Rheometer (SER)* de *Xpansion Instruments*. La Figura 3.14 muestra una imagen del accesorio SER, el cual consta de dos pequeños tambores de 10.3 mm de diámetro ( $D_c$ ). La muestra es sujeta mediante grampas a estos tambores y estirada por el movimiento contra-rotante que se logra al girar el eje superior de la geometría del reómetro. Una muestra a ensayar debe tener forma de probeta rectangular de ~18 mm de longitud, 10 mm de ancho y 0.7 mm de espesor.



**Figura 3.14.** Accesorio SER anexo al motor de rotación del reómetro AR-G2 y detalle de tambores con muestra en ensayo de estiramiento.

Los nanocompuestos y los polímeros puros fueron estudiados mediante esta técnica a

150°C, empleando tres velocidades de deformación: 0.05, 0.1 y 0.5 s<sup>-1</sup>. Para lograr mediciones confiables, la probeta debe mantener su forma estirada mientras se deforma en estado fundido. Esto sólo es posible si el material tiene una viscosidad relativamente alta ( $\eta_0 > \sim 3000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ). Cuando la viscosidad es menor, el material fluye y se deforma por gravedad. Este es el motivo por el que se eligió trabajar a 150°C, haciendo de esta manera despreciable el efecto de deformación por gravedad.

Los ensayos constan en tres etapas consecutivas. El primero es una etapa de pre-estiramiento, y consiste en estirar la muestra durante un período corto de tiempo (10 s) a una velocidad de deformación pequeña (0.003 s<sup>-1</sup>). Seguidamente se deja relajar las tensiones al mantener la muestra sin estiramiento durante otros 10 s. Luego se lleva a cabo la etapa fundamental del ensayo, sometiendo al material a una velocidad de deformación constante. De esta etapa se obtienen los valores de  $\eta_E^+$  en función del tiempo. Los ensayos fueron repetidos en al menos tres muestras de cada material.

La velocidad de deformación extensional deseada se logra fijando la velocidad de rotación  $\Omega$  de los cilindros rotantes, de diámetro  $D_c$ , a partir de la relación:

$$\dot{\epsilon}_0 = \frac{\Omega D_c}{L_0}$$

**Ecuación 3.11.** Cálculo de la velocidad de deformación elongacional en el SER.

siendo  $L_0$  la longitud inicial de la muestra entre las grampas (12.7 mm). Por otro lado, a partir del diámetro de un cilindro y la tensión de corte medida por el equipo,  $\tau(t)$ , se puede calcular la fuerza de tracción,  $F(t)$ , aplicada al material, la cual define la tensión extensional al relacionarla con el área transversal de la muestra,  $A(t)$ . Es decir:

$$F(t) = \frac{\tau(t)}{D_c} \quad \sigma_E(t) = \frac{F(t)}{A(t)}$$

**Ecuación 3.12.** Cálculo de la fuerza de tracción aplicada a una muestra en el sistema SER y la correspondiente tensión elongacional.

Respecto del área, se estima que ésta disminuye exponencialmente desde el área inicial

de la probeta sólida ( $A_0$ ) y se asume deformación uniforme en la probeta. Además,  $A_0$  se calcula a partir del área de la probeta a temperatura ambiente teniendo en cuenta la dilatación térmica, como lo muestra la Ecuación 3.13:

$$A(t) = A_0 \left( \frac{\rho_s}{\rho_f} \right)^{2/3} e^{-\dot{\epsilon}_0 t}$$

**Ecuación 3.13.** Cálculo del área de la probeta en función del tiempo.

donde  $\rho_s$  y  $\rho_f$  son las densidades del polímero a temperatura ambiente y a la temperatura del ensayo, respectivamente. En este trabajo se consideró  $\rho_s = 0.91 \text{ g/cm}^3$  y  $\rho_f = 0.82 \text{ g/cm}^3$ . El valor de  $\rho_f$  fue estimado a partir de la ecuación de estado para PP fundido a  $150^\circ\text{C}$  propuesta por Spencer y Gilmore (Yu et al., 1991).

Una limitación importante del equipo, es que la señal de fuerza medida se distorsiona cuando los tambores han girado un ángulo suficiente como para que el extremo de la probeta sostenido por las grampas toque a la muestra que está siendo elongada. Esto ocurre antes del giro completo. Por este motivo, el manual de operación del equipo recomienda como deformación máxima ( $\epsilon_{\max}$ ) un valor cercano a 3.8, que corresponde a  $\frac{3}{4}$  del giro total de los cilindros. Por seguridad, en este trabajo se consideran datos hasta un  $\epsilon_{\max}$  de  $\sim 3.5$ . Esto determina un tiempo máximo de medición,  $t_{\max} = \epsilon_{\max} / \dot{\epsilon}_0$ , de, por ejemplo, 7, 35 y 70 s a las velocidades de deformación elongacional 0.5, 0.1 y  $0.05 \text{ s}^{-1}$ .

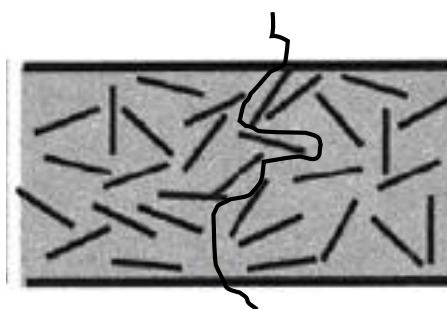
### **3.4.7. Permeabilidad al Oxígeno**

La permeabilidad de polímeros a gases, vapores y líquidos es una propiedad importante para muchas aplicaciones en las que se requieren alta capacidad barrera o especificidad en la sustancia que difunde, ya sea por razones de protección o para la separación selectiva de sustancias en mezclas. En los materiales poliméricos, la velocidad de permeación depende principalmente de dos factores: la velocidad de disolución de una sustancia en el material polimérico (solubilidad) y la movilidad de las moléculas permeantes en el polímero (difusión). En los polímeros semicristalinos, las regiones cristalinas se consideran impermeables y se asume que la absorción y difusión de moléculas pequeñas ocurre solo en la fase amorfa. Además, se considera que la fase amorfa tiene una dada solubilidad,

independientemente del grado de cristalinidad del polímero.

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

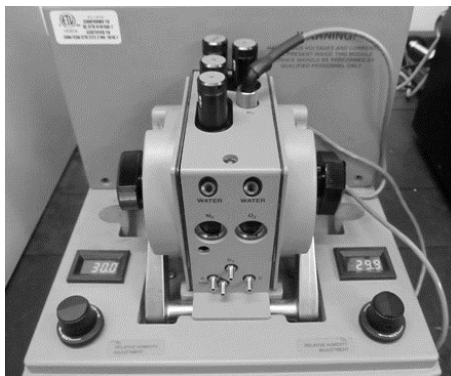
En los compuestos poliméricos, la presencia de la carga afecta tanto la solubilidad como la difusividad, especialmente en la región de la interface polímero/carga. En el caso de arcilla disgregada en forma de tactoides, las partículas afectan la difusión de las moléculas permeantes también al afectar la cristalinidad de la matriz polimérica y, principalmente, al introducir tortuosidad en el camino del transporte, como se muestra en el esquema simplificado de la Figura 3.15 (Alateyah *et al.*, 2013; Sinha Ray, 2013). Un aumento de la cristalinidad generalmente disminuye la absorción al disminuir el volumen de fase amorfa y por generar un camino más tortuoso para la difusión de las moléculas (Gorrasi *et al.*, 2003). Por otro lado, la arcilla puede aumentar la absorción superficial y las interacciones con algunos solventes, y el grado de adhesión polímero-arcilla puede disminuir la permeabilidad si no deja huecos en la interfase (Gorrasi *et al.*, 2003; Cole *et al.*, 2005).



**Figura 3.15.** Esquemización del camino tortuoso recorrido por una molécula al difundir en un NC.

En este trabajo se midió la permeabilidad al oxígeno de películas de polímeros y NCs usando un equipo *MOCON Ox-Tran 2/2* (ver Figura 3.16) siguiendo la norma ASTM D3985. Los ensayos se llevaron a cabo a 23°C, 0% de humedad relativa y presión de oxígeno de 1 atm, usando películas con un área expuesta de 5 cm<sup>2</sup>. Las mismas fueron elaboradas

mediante moldeo compresión como se detalló en la Sección 3.2. El espesor de las películas fue determinado utilizando un micrómetro *Mahr Millimar C 1208* provisto de una Sonda Inductiva con precisión del 99.7%. Este resultó de entre 150 y 200  $\mu\text{m}$ , con variaciones de hasta 10 $\mu\text{m}$  entre diferentes puntos de una misma película.



**Figura 3.16.** Equipo de medición de permeabilidad Mocon Ox-Tran 2/2.

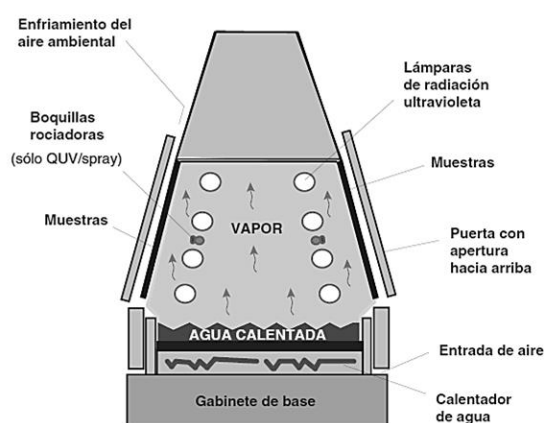
#### **3.4.8. Degradación mediante radiación ultravioleta**

La acumulación de residuos plásticos en el medio ambiente representa una gran preocupación en la actualidad. Favorecer su degradación es una alternativa para afrontar esta problemática. Cuando un polímero absorbe radiación ultravioleta (UV) pueden iniciarse reacciones foto-oxidativas conduciendo a su degradación. La composición química, peso molecular, presencia de grupos funcionales y aditivos afectan a este proceso (Morlat, 2004; Liu *et al.*, 2014). A lo largo de los años se han estudiado e implementado diversas alternativas para acelerar el proceso de foto-degradación de las poliolefinas. Una es incorporar en la cadena polimérica ciertos grupos funcionales, tales como los grupos carbonilo, que faciliten el proceso de degradación del material. Otro método es la incorporación de agentes pro-oxidantes, como pueden ser los metales de transición, los cuales catalizan las reacciones químicas que tienen lugar en el proceso de degradación del material (Liu *et al.*, 2014). Generalmente las poliolefinas degradables se diseñan para experimentar cambios en su estructura química como resultado de un proceso de oxidación en contacto con el oxígeno del aire, lo que causa la escisión de las moléculas en segmentos más pequeños que luego serían bio-asimilables. En particular, como ya se comentara en el Capítulo 2, el agregado de arcilla no sólo mejoraría ciertas propiedades finales de las poliolefinas, sino que además presentaría el beneficio de reducir su estabilidad térmica y a

la radiación lumínica. El proceso se produciría por la degradación de los cationes alquilamonio presentes en la MMT organofílica y a la acción catalítica de impurezas de óxidos de hierro presentes en la arcilla. La arcilla ácida y el hierro, en la forma  $\text{Fe}^{3+}$ , catalizarían la descomposición de hidroperóxidos primarios que se puedan haber formado durante el procesamiento del NC y/o durante la oxidación inducida por la luz, y esta descomposición de hidroperóxidos generaría macroradicales que reaccionarían con el oxígeno, conduciendo a la oxidación y a la escisión de las macromoléculas (Qin *et al.*, 2003, 2005; Morlat-Therias *et al.*, 2005; Bertini *et al.*, 2006; Li *et al.*, 2008; Kumar *et al.*, 2009).

En este trabajo, se seleccionaron algunos de los polímeros y NCs para ser sometidos a degradación acelerada por radiación UV, con el fin de determinar si la presencia de la arcilla contribuye, o no, a la aceleración de la degradación del polímero. Estos fueron sometidos a una serie de ciclos de exposición UV, los cuales intentan recrear de manera acelerada las condiciones ambientales a las que estaría expuesto el material si fuera dispuesto a cielo abierto, es decir, a la intemperie. Para este estudio se utilizaron películas de 10x6 cm, con un promedio de 4 láminas por material, las que fueron elaboradas por moldeo por compresión, con espesores similares a las películas empleadas en los ensayos de permeabilidad.

Los ciclos de degradación acelerada se llevaron a cabo en conformidad con la norma ASTM G154, en una cámara de envejecimiento *UV Q-Lab*. La Figura 3.17 muestra un



**Figura 3.17.** Esquema de operación de la cámara de envejecimiento UV.

esquema de funcionamiento de dicha cámara. Se aplicaron un total de 8 ciclos consecutivos de 12 h de duración cada uno. Durante las primeras 8 h de cada ciclo, los materiales son



expuestos a radiación UVA de  $0.83 \text{ W/m}^2$  de intensidad y 340 nm de longitud de onda, bajo una temperatura de  $60 \pm 3^\circ\text{C}$ . Durante las siguientes 4 h, las muestras son sometidas a un proceso de condensación a  $50 \pm 3^\circ\text{C}$  sin radiación. Al final de cada ciclo se extrajo al menos una probeta de cada material, que se almacenó en una bolsa tipo ziploc en lugar oscuro hasta su posterior análisis mediante FTIR y DSC.

## Bibliografía

- Alateyah, A.I., Dhakal, H.N., & Zhang, Z.Y. (2013). Processing, properties, and applications of polymer nanocomposites based on layer silicates: A review. *Advances in Polymer Technology*, 32(4), 1-49.
- Bellamy, L.J. (1980). *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, Ed. 2. Chapman and Hall Ltd.
- 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.
- Cole, K.C., Perrin-Sarazin, F., & Dorval-Douville, G. (2005). Infrared spectroscopic characterization of polymer and clay platelet orientation in blown films based on polypropylene-clay nanocomposite. *Macromolecular Symposia*, 230(1), 1-10.
- De Vito, G., Lanzetta, N., Maglio, G., Malinconico, M., Musto, P. & Palumbo, R. (1984). Functionalization of an amorphous ethylene-propylene copolymer by free radical initiated grafting of unsaturated molecules. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry*, 22(6), 1335-1347.
- Dealy, J.M., & Wang, J. (2013). *Melt rheology and its applications in the plastic industry*, Ed. 2. Springer.
- Ehrenstein, G.W., Riedel, G., & Trawiel, P. (2004). *Thermal analysis of plastics: Theory and practice*. Carl Hanser Garden Publications.
- Gloor, P.E., Tang, Y., Kostanska, A.E., & Hamielec, A.E. (1994). Chemical modification of polyolefins by free radical mechanisms: modeling and experimental study of simultaneous random scission, branching and crosslinking. *Polymer*, 35(5), 1012-1030.
- González Fragua, F. (2012). *Comunicación personal*.
- Gorrasi G., Tortora M., Vittoria V., Kaempfer D., & Mülhaupt R. (2003). Transport properties of organic vapors in nanocomposites of organophilic layered silicate and syndiotactic polypropylene. *Polymer*, 44(13), 3679-3685.
- Heinen, W., Rosenmöller, C. H., Wenzel, C. B., De Groot, H. J. M., Lugtenburg, J., & Van Duin, M. (1996).  $^{13}\text{C}$  NMR Study of the Grafting of Maleic Anhydride onto Polyethylene, Polypropene, and Ethene- Propene Copolymers. *Macromolecules*, 29(4), 1151-1157.
- Höhne, G.W.H., Hemminger, W.F., & Flammersheim, H.J. (2003). *Differential scanning calorimetry*. Springer Verlag.
- 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.
- Karian, H. (Ed.). (2003). *Handbook of polypropylene and polypropylene composites, revised and expanded*. CRC Press.
- Kumar, A.P., Depan, D., Tomer, N.S., & Singh, R.P. (2009). Nanoscale particles for polymer degradation and stabilization. Trends and future perspectives. *Progress in Polymer Science*, 34(6), 479-515.

- Lazar, M., Rado, R., & Rychlý, J. (1990). Crosslinking of polyolefins. In *Polymer Physics* (pp. 149-197). Springer Verlag.
- Li J., Yang R., Yu J., & Liu Y. (2008). Natural photo-aging degradation of polypropylene nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 93(1), 84-89.
- Liu, X., Gao, Ch., Sangwan, P., Yu, L., & Tong, Z. (2014). Accelerating the degradation of polyolefins through additives and blending. *Journal of Applied Polymer Science*, 131(18). DOI: 10.1002/app.40750.
- Machado, A.V., Covas, J.A., van Duin, M. (2001). Effect of polyolefin structure on maleic anhydride grafting. *Polymer*, 42(8), 3649-3655.
- 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.
- Mittal, V. (2009). Polymer layered silicate nanocomposites: A Review. *Materials*, 2(3), 992-1057.
- Morlat, S., Mailhot, B., Gonzalez, D., & Gardette, J. L. (2004). Photo-oxidation of polypropylene/montmorillonite nanocomposites. 1. Influence of nanoclay and compatibilizing agent. *Chemistry of Materials*, 16(3), 377-383.
- Morlat-Therias, S., Mailhot, B., Gonzalez, D., & Gardette, J. L. (2005). Photooxidation of polypropylene/montmorillonite nanocomposites. 2. Interactions with antioxidants. *Chemistry of Materials*, 17(5), 1072-1078.
- Norma ASTM D3985. *Método de prueba estándar para la velocidad de transmisión de oxígeno a través del plástico y láminas de uso de sensor coulométrico.*
- Norma ASTM G154. *Practice for operating fluorescent light apparatus for UV exposure of nonmetallic materials.*
- Olley R.H., & Bassett D.C. (1982). An improved permanganic etchant for polyolefines. *Polymer Communications*, 23(12), 1707-1710.
- Qin, H., Zhao, C., Zhang, S., Chen, G., & Yang, M. (2003). Photo-oxidative degradation of polyethylene/montmorillonite nanocomposite. *Polymer Degradation and Stability*, 81(3), 497-500.
- Qin, H., Zhang, S., Liu, H., Xie, S., Yang, M., & Shen, D. (2005). Photo-oxidative degradation of polypropylene/montmorillonite nanocomposites. *Polymer*, 46(9), 3149-3156.
- Rodríguez Fris, J.A. (2004). *Relación entre estructura y propiedades reológicas de mezclas de polietileno y polipropileno.* Tesis de Maestría de la Universidad Nacional del Sur.
- Roe, R.J. (2000). *Methods of X-ray and neutron scattering in polymer science.* Oxford University Press.
- 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.
- Sclavons, M., Laurent, M., Devaux, J., & Carlier, V. (2005). Maleic anhydride-grafted polypropylene: FTIR study of a model polymer grafted by ene-reaction. *Polymer*, 46(19), 8062-8067.
- Silverstein, R.M., Webster, F.X., Kiemle, D.J., & Bryce, D.L. (2014). *Spectrometric identification of organic compounds.* John Wiley & Sons.
- Sinha Ray, S. (2013). *Clay-Containing Polymer Nanocomposites: From Fundamentals to Real Applications*, Ed.1. Elsevier.
- Tzoganakis, C., Vlachopoulos, J., & Hamielec, A.E. (1988). Production of controlled rheology polypropylene resins by peroxide promoted degradation during extrusion. *Polymer Engineering and Science*, 28(3), 170-180.
- Utracki L. A. (2004). *Clay-containing Polymeric Nanocomposites.* Rapra Technology Limited.
- Yu, J.S., Lim, M., & Kalyon, D.M. (1991). Development of density distributions in injection molded amorphous engineering plastics. Part I. *Polymer Engineering & Science*, 31(3), 145-152.

# **CAPÍTULO 4**

## **POLÍMEROS Y MEZCLAS**



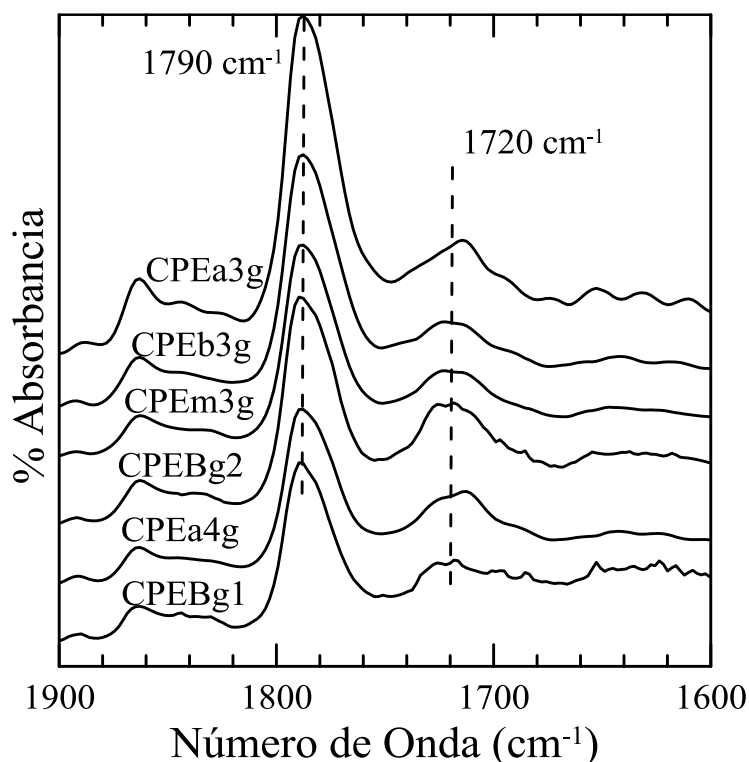
En este Capítulo se describen los polímeros funcionalizados sintetizados y las características de las mezclas preparadas en base a los polímeros originales y estos materiales. La composición de estas mezclas es equivalente a la de las matrices de los NCs, por lo que sus propiedades y comportamientos serían similares, excepto que la interacción con la arcilla de lugar a cambios físicos o químicos en el sistema. En este Capítulo se presentan los resultados de la caracterización química de los cinco CRP utilizados y los polímeros funcionalizados, así como sus propiedades térmicas (Sección 4.3) y viscoelásticas lineales (Sección 4.4). También se describen las mezclas preparadas (Sección 4.2) y sus propiedades térmicas y reológicas en flujo de corte (Secciones 4.3 y 4.4).

#### 4.1. Polímeros Funcionalizados

Como se describiera en el Capítulo 3, a partir de los cinco CRPs utilizados en esta tesis se obtuvieron fracciones de polímeros funcionalizados con AM para ser utilizados como agentes compatibilizantes en la elaboración de NCs. Las condiciones y concentraciones de componentes usadas en todos los casos son las mismas (ver Sección 3.2). Los polímeros obtenidos se identifican agregando el sufijo “g” (de *grafting*) al código de identificación del polímero que le dio origen. Así es como se sintetizaron CPEb3g, CPEm3g, CPEa3g y CPEa4g a partir de los correspondientes copolímeros, y CPEBg1 y CPEBg2 a partir del terpolímero. Como se verá en los Capítulos subsiguientes, el estudio de NCs basados en el terpolímero es más completo, mientras que el basado en los copolímeros es más bien comparativo y aún se halla en ejecución. De allí la preparación de dos polímeros funcionalizados basados en el CPEB que, como se verá a continuación, tienen distintas concentraciones de GA.

La verificación del injerto de GA en los compatibilizantes sintetizados y su cuantificación se llevó a cabo a partir del análisis de los espectros de FTIR de muestras purificadas (ver Sección 3.4). La Figura 4.1 muestra espectros representativos de los seis polímeros funcionalizados obtenidos. La misma cubre el rango de 1900-1600  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponde a la región donde absorben los carbonilos de los GA. En este rango, los polímeros no presentan bandas de absorción. Los espectros han sido normalizados con la intensidad de la banda de absorción ubicada a 2720  $\text{cm}^{-1}$  (fuera de la figura), característica de los grupos metilo (-CH<sub>3</sub>), a fin de independizar los resultados del espesor de las películas utilizadas. Aunque los polímeros no coinciden en estructura química, la fracción de grupos metilo en todos los

materiales es muy similar, no siendo entonces necesario realizar una corrección al normalizar los espectros (el factor a aplicar está dentro del error experimental de la técnica).



**Figura 4.1.** Espectros de FTIR para los seis polímeros funcionalizados (ordenados según la intensidad de la banda de absorción a  $1790\text{ cm}^{-1}$ ).

En la Figura 4.1 se observa una banda de mayor intensidad ubicada alrededor de  $1790\text{ cm}^{-1}$  y un conjunto de bandas superpuestas, de menor intensidad, centradas alrededor de  $1720\text{ cm}^{-1}$ . La primera corresponde a los grupos funcionales carbonilo (C=O) característicos de los GA, mientras que la segunda estaría indicando la presencia de grupos carboxílicos (De Roover *et al.*, 1995; Sclavons, 2000). Estos últimos se generarían por la hidrólisis de los GA. La intensidad de estas bandas cambia con la concentración de GA presentes, por lo que, como se comentara en el Capítulo 3, se pueden usar para cuantificarlos.

La complejidad de la banda de absorción a  $1720\text{ cm}^{-1}$  de los espectros de la Figura 4.1 demuestra que los materiales presentan grupos carboxílicos de diferentes orígenes, tales como éster, ácido, etc. Por ello, la cuantificación de los GA de los materiales funcionalizados se realizó usando solamente el área de la banda a  $1790\text{ cm}^{-1}$ , aun cuando los valores resultan de esta manera subestimados. La Tabla 4.1 lista las concentraciones de GA estimadas para

los polímeros funcionalizados, las que fueron calculadas mediante la Ecuación 3.2. Los valores listados, que corresponden a promedios de al menos cinco muestras, presentan desviaciones no mayores a  $\pm 0.02$  %p/p, excepto en el caso de CPEB<sub>g2</sub>, que es de  $\pm 0.06$  %p/p. De acuerdo a estos resultados, la concentración de GA está entre 0.4 y 1.0 %p/p. Como ya se comentara, estos valores estarían levemente sobreestimados por usar una ecuación obtenida usando PPs, pero a la vez algo subestimados por no cuantificar los GA hidrolizados.

**Tabla 4.1.** Concentración de GA de los polímeros funcionalizados.

<i>Material</i>	<i>Contenido de GA (%p/p)</i>
<i>CPEb3g</i>	0.88
<i>CPEm3g</i>	0.71
<i>CPEa3g</i>	1.00
<i>CPEa4g</i>	0.51
<i>CPEB<sub>g1</sub></i>	0.44
<i>CPEB<sub>g2</sub></i>	0.57

La cantidad de GA que logran injertarse en la estructura del polímero, partiendo de una cantidad similar de AM en todos los casos, depende de varios factores. Entre ellos podría mencionarse la metodología utilizada, la eficiencia del mezclado, la temperatura de procesamiento, el tiempo de residencia del material en la cámara de mezclado, el tipo de poliolefina empleada, su peso molecular y distribución de pesos moleculares (Moad, 1999). Los resultados que se muestran en la Tabla 4.1 demuestran que seguramente la manipulación de los reactivos en el proceso batch según la metodología utilizada es el factor clave que lleva a las diferencias observadas.

## 4.2. Mezclas Binarias de Polímeros

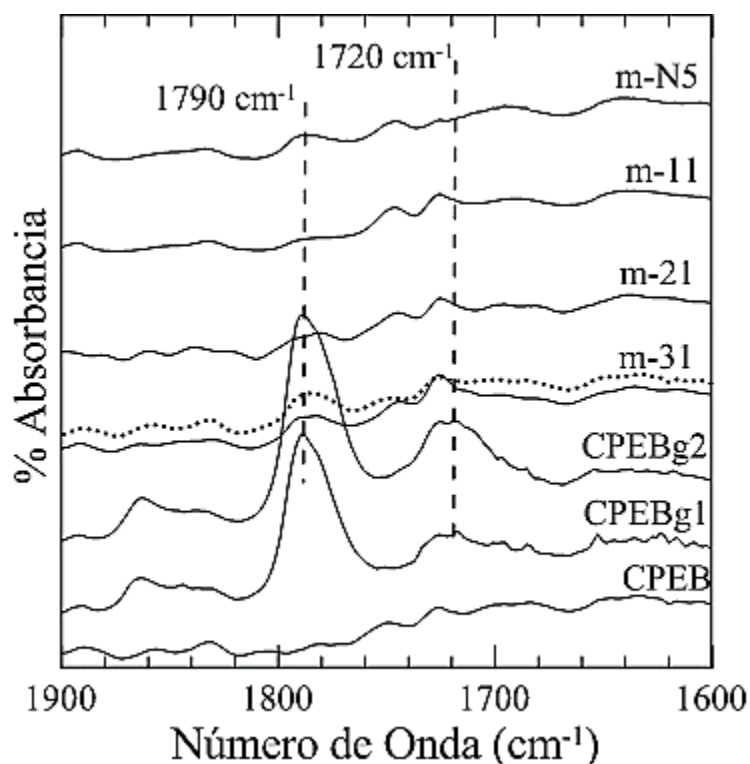
A partir de los polímeros y los correspondientes polímeros funcionalizados, y siguiendo los lineamientos de la Sección 3.3, se prepararon mezclas con concentraciones equivalente a las usadas en la elaboración de los NCs con 5%p/p de oMMT. La Tabla 4.2 lista las mezclas preparadas indicando sus composiciones. Para identificarlas se utiliza el prefijo “m” seguida de una serie de letras o números que, como se verá posteriormente, hacen referencia al NC cuya matriz representan.

**Tabla 4.2.** Composición de las mezclas binarias polímero / polímero funcionalizado.

Mezcla	Polímero base	Polímero (%p/p)	Compatibilizante (%p/p)	Relación
<i>m-b3</i>	CPEb3	84.2	15.8	80:15
<i>m-m3</i>	CPEm3	84.2	15.8	80:15
<i>m-a3</i>	CPEa3	84.2	15.8	80:15
<i>m-a4</i>	CPEa4	84.2	15.8	80:15
<i>m-N5</i>	CPEB	84.2	15.8 (CPEBg1)	80:15
<i>m-11</i>		94.7	5.3 (CPEBg2)	90:5
<i>m-21</i>		89.5	10.5 (CPEBg2)	85:10
<i>m-31</i>		84.2	15.8 (CPEBg2)	80:15

### Caracterización por FTIR de mezclas CPEB/CPEBg

La Figura 4.2 exhibe la región  $1900\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$  de los espectros de FTIR obtenidos para el CPEB, los dos CPEBg y las cuatro mezclas binarias CPEB/CPEBg. Nuevamente, los espectros han sido normalizados con la intensidad de la banda a  $2720\text{ cm}^{-1}$ . Como se puede observar, el terpolímero no evidencia bandas de absorción en la región mostrada del



**Figura 4.2.** Espectros de FTIR para el CPEB, los polímeros funcionalizados, y las respectivas mezclas binarias. Espectro en línea punteada corresponde a predicción de una regla de mezclado equivalente a mezcla *m-31*.



espectro. Como es de esperar, en el caso de las mezclas, la banda de absorción a  $1790\text{ cm}^{-1}$  presente en los compatibilizantes, se ve reducida en intensidad. También se observa que esta intensidad aumenta con el concentración de compatibilizante (ver m-11, m21 y m-31) y disminuye con la concentración de GA de los compatibilizantes (comparar m-N5 y m-31, ambos con 15.8 %p/p de los dos CPEBg diferentes). En la figura se ha agregado (en línea punteada) la predicción de sumar los espectros de CPEB y CPEBg2 en las proporciones en las que estos componentes aparecen en la mezcla m-31. Como se puede observar, la banda de absorción a  $1790\text{ cm}^{-1}$  es prácticamente idéntica que en m-31. Con respecto a la banda de absorción centrada en  $1720\text{ cm}^{-1}$ , ésta aparece en las mezclas con relativa mayor intensidad a la esperada en función de la concentración de compatibilizante. Esto podría deberse a la ocurrencia de algún proceso leve de oxidación durante el mezclado.

### 4.3. Caracterización Térmica de Polímeros y Mezclas

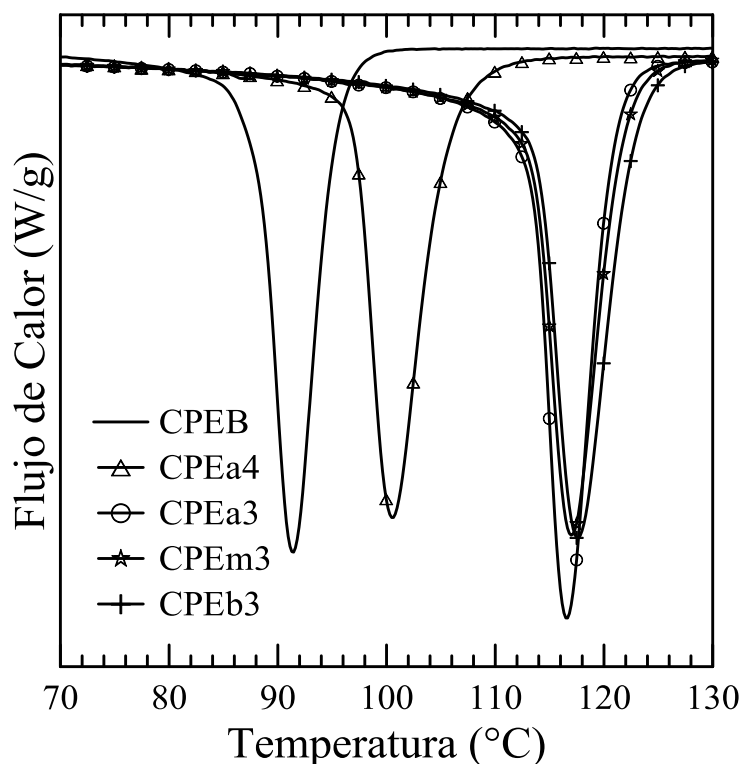
A continuación se presentan y discuten, en primer lugar, los resultados de fusión y cristalización de los polímeros y sus mezclas, obtenidos mediante DSC, y luego la degradación térmica mediante TGA. Los ensayos realizados, equipamiento y condiciones, son los presentados en las Secciones 3.4.4. y 3.4.5., respectivamente. Como se comentara oportunamente, en ambas técnicas se analizaron varias muestras de cada material, por lo que las curvas exhibidas en esta Sección para cada ensayo son representativas de los resultados obtenidos, mientras que los parámetros listados (como temperaturas y entalpías) corresponden al promedio de los valores determinados para las distintas muestras de cada material.

#### 4.3.1. Calorimetría Diferencial de Barrido

La Figura 4.3 presenta las exotermas de cristalización de los cinco polímeros puros obtenidas a una velocidad de enfriamiento de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Todas ellas se desarrollan en rangos de temperatura relativamente angostos y presentan formas correspondientes a procesos simples de cristalización. La ubicación del pico de cada exoterma permite calcular la temperatura de cristalización ( $T_c$ ) del polímero, la cual se exhibe en la Tabla 4.3. Se observa que los tres CPE3 cristalizan a temperaturas similares, entre  $117$  y  $118^{\circ}\text{C}$ , y que esta temperatura disminuye marcadamente al aumentar la concentración de comonomero en el copolímero ( $101^{\circ}\text{C}$  la de CPEa4 y  $91.5^{\circ}\text{C}$  la del CPEB). Esto es de esperar ya que la presencia de

comonómero reduce el largo de los segmentos cristalizables de las macromoléculas y restringe el proceso de cristalización (Moore *et al.*, 1996). En el caso del terpolímero, la reducción de  $T_c$  no resulta tan marcada como se podría esperar en relación a su composición (11 %p/p de comonómero). Esto se debería a que parte del comonómero 1-buteno quedaría incorporado a los cristales, haciendo que la concentración efectiva de comonómero que afecta al proceso de cristalización sea menor a la real (Frederix *et al.*, 2010). De hecho, los copolímeros al azar de propileno-buteno (CPB) cristalizan a temperaturas superiores respecto de los CPE con igual contenido de comonómero (Mileva *et al.*, 2008; Jeon *et al.*, 2009). Por otro lado, cabe señalar que a la velocidad de enfriamiento considerada en este estudio, el PP isotáctico suele presentar valores de  $T_c$  en el rango 113-119°C (Duvall *et al.*, 1994; Ding *et al.*, 2005; Li *et al.*, 2006; Ardanuy *et al.*, 2008; Lonkar *et al.*, 2009; Berzin *et al.*, 2013; Merchan Sandoval *et al.*, 2015). Esta amplitud de valores seguramente se debe a la diversidad de orígenes de los PP, con posibles diferencias en grados de isotacticidad, concentración de aditivos, impurezas, restos de catalizador, etc.

La Tabla 4.3 también incluye la entalpía de cristalización ( $\Delta H_c$ ) de cada material calculada a partir del área de la exoterma correspondiente. Al igual que  $T_c$ , esta propiedad disminuye al aumentar el contenido de comonómero, siendo los valores obtenidos menores



**Figura 4.3.** Exotermas de cristalización de los copolímeros obtenidas a 10°C/min.

Tabla 4.3. Propiedades térmicas de los polímeros y mezclas, obtenidas a 10°C/min.

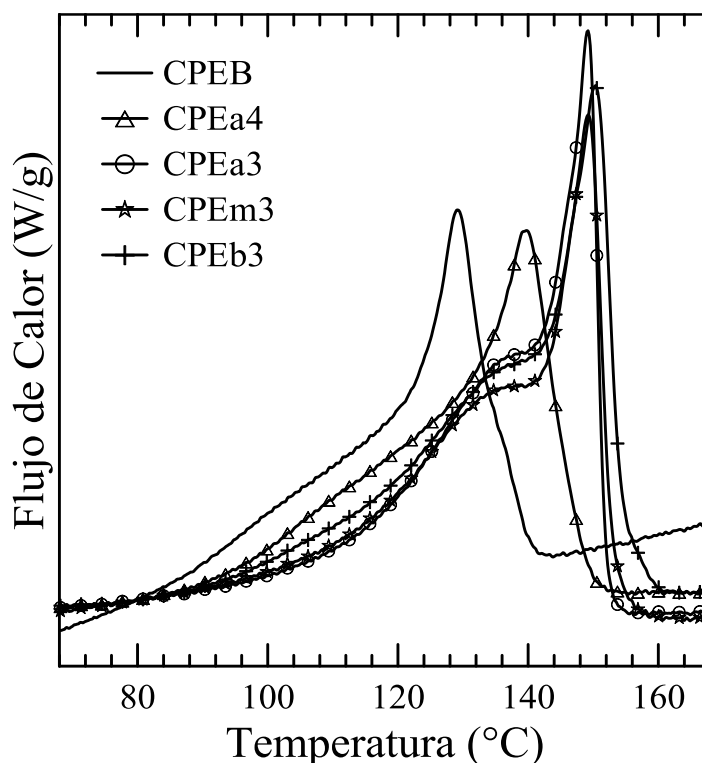
<b>Material</b>	<b><math>T_c</math> (°C)</b>	<b><math>\Delta H_c</math> (J/g)</b>	<b><math>T_f</math> (°C)</b>	<b><math>\Delta H_f</math> (J/g)</b>	<b><math>X_c</math> (%)</b>
<b>CPEb3</b>	<b>117.5</b>	<b>81.5</b>	<b>150.5</b>	<b>86</b>	<b>42</b>
<i>CPEb3g</i>	111	80	147.5	83.5 ±4	40
<i>m-b3</i>	119.5	83	151.5	85.5	41
<b>CPEm3</b>	<b>117</b>	<b>79.5</b>	<b>149</b>	<b>83</b>	<b>40</b>
<i>CPEm3g</i>	111	79.5	147	84	41
<i>m-m3</i>	117.5	82	150	83.5	40
<b>CPEa3</b>	<b>116.5</b>	<b>81</b>	<b>149</b>	<b>85.5</b>	<b>41</b>
<i>CPEa3g</i>	113	83.5	148.5	86	42
<i>m-a3</i>	116	81.5	150.5	88.5	43
<b>CPEa4</b>	<b>101</b>	<b>68.5</b>	<b>140</b>	<b>71.5</b>	<b>34</b>
<i>CPEa4g</i>	101.5	70	140.5	78	38
<i>m-a4</i>	100.5	69.5	141	75	36
<b>CPEB</b>	<b>91.5</b>	<b>63 ±2</b>	<b>129</b>	<b>71 ±4</b>	<b>34</b>
<i>CPEBg1</i>	94	63	130	69.5 ±3	34
<i>m-N5</i>	95	64	130.5	69	33
<i>CPEBg2</i>	92	64	129	73 ±5	35
<i>m-11</i>	98	63.5	131.5	70.5	34
<i>m-21</i>	95.5	63.5	130.5	69.5	34
<i>m-31</i>	94	64	129.5	67.5	33

La variación promedio de los datos presentados es menor a  $\pm 1^\circ\text{C}$  en  $T_c$  y  $T_f$ ,  $\pm 2$  J/g en  $\Delta H_c$  y  $\Delta H_f$ , y  $\pm 1\%$  en  $X_c$ ; excepto en los casos particulares indicados en tabla.

a los reportados típicamente para PP isotáctico que están en el rango 92-100 J/g (Xu *et al.*, 2002; Yuan *et al.*, 2006; Merchan Sandoval *et al.*, 2015). La reducción en  $\Delta H_c$  está indicando una menor cristalinidad en los copolímeros que en PP, tal como se reporta en la literatura (Mileva *et al.*, 2008; Chen *et al.*, 2010).

Luego de la etapa de cristalización, las muestras fueron sometidas a otro proceso de fusión a 10°C/min. La Figura 4.4 exhibe las endotermas de fusión registradas para los cinco polímeros. Todas las endotermas muestran la ocurrencia de un evento térmico principal acompañado de otro secundario que ocurre  $\sim 20^\circ\text{C}$  antes. Esto seguramente se debe a que, durante la cristalización, la presencia de los comonómeros produce cristales tipo  $\gamma$  además de los tipo  $\alpha$  usuales en PP. La forma cristalina  $\gamma$  funde a menor temperatura que la monoclinica  $\alpha$  (Hong y Seo, 2007; Piorkowska y Rutledge, 2013).

La temperatura de fusión ( $T_f$ ) se calcula a partir de la posición del máximo de cada endoterma (correspondiente al evento principal). Sus valores se listan en la Tabla 4.3. Los tres CPE3 poseen temperaturas de fusión similares ( $\sim 150^\circ\text{C}$ ) y, al igual que ocurre con  $T_c$ , el



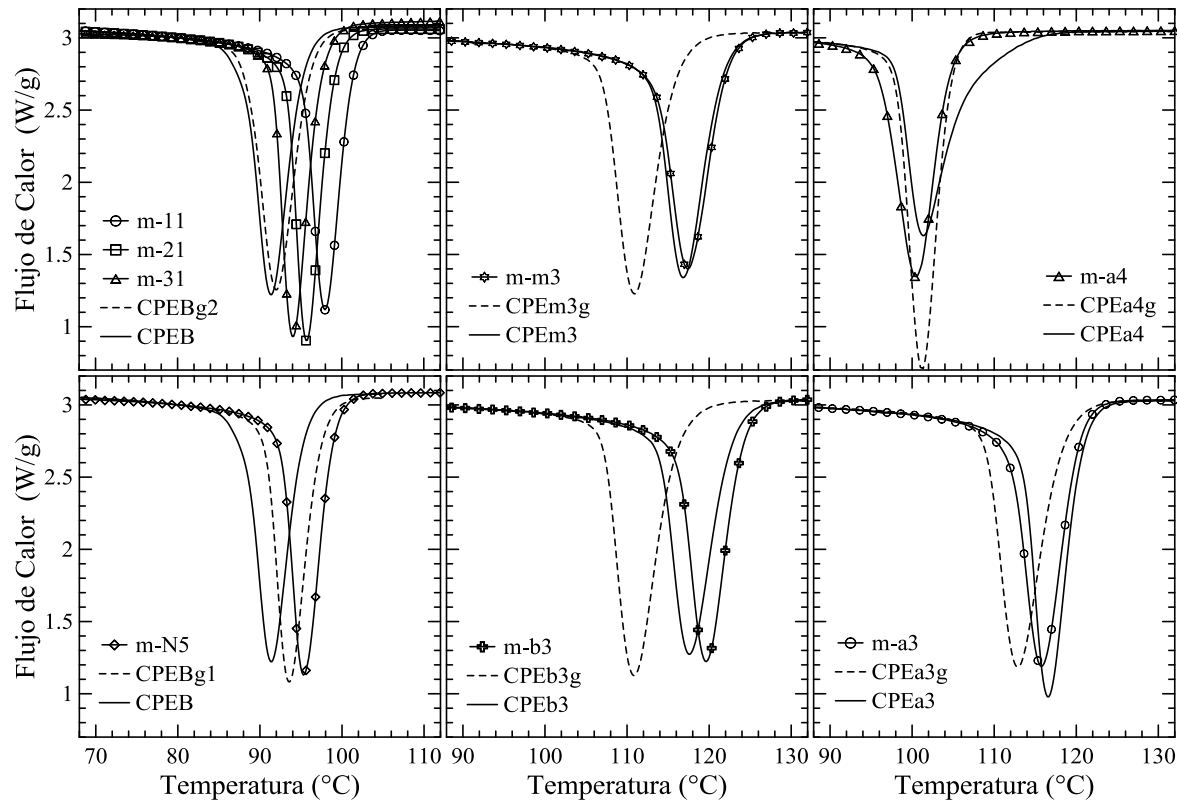
**Figura 4.4.** Endotermas de fusión de los cinco polímeros originales obtenidas a  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

valor de  $T_f$  disminuye al aumentar el contenido de comonomero. Esto se debe a que se producen cristales de menor espesor promedio debido a que las secuencias cristalizables son relativamente más cortas. El efecto que tiene el etileno en este sentido es más marcado que el del butileno porque, como se dijera anteriormente, este último puede incorporarse con mayor facilidad al cristal en crecimiento. En bibliografía se observan tendencias similares en CPE y CPB (Guidetti *et al.*, 1983; Jeon *et al.*, 2009; Chen *et al.*, 2010; Auriemma *et al.*, 2016). Otro aspecto a destacar es que la endoterma correspondiente a la fase  $\alpha$  de los tres copolímeros con menor contenido de etileno (CPEb3, CPEm3 y CPEa3) es algo más esbelta que la de los otros dos materiales. Esto también se debería a la existencia de una población de cristales de mayor tamaño en los tres primeros materiales.

En base a las endotermas de fusión se obtuvieron las entalpías de fusión ( $\Delta H_f$ ) que se listan en la Tabla 4.3. Sus valores siguen las mismas tendencias de las propiedades de fusión y cristalización ya analizadas. Un cálculo adicional, que se puede hacer a partir de los valores de  $\Delta H_f$ , es estimar el grado de cristalinidad ( $X_c$ ) de cada polímero. Para ello se usa la Ecuación 3.3 que requiere del valor de la entalpía de fusión del polímero 100% cristalino ( $\Delta H_f^0$ ). En este caso se consideró el  $\Delta H_f^0$  de PP isotáctico (207 J/g), que resulta aproximado

no sólo por tratarse de copolímeros sino por estar presentes dos tipos de estructuras cristalinas que no necesariamente tienen el mismo valor de entalpía de fusión. De todas maneras, el error en el cálculo de  $\Delta H_f$  sería similar para todos los materiales. Los valores de  $X_c$  de la Tabla 4.3 muestran que, como es de esperar, la cristalinidad se reduce con el aumento de la concentración de comonómero y que el valor de  $X_c$  de los CPE3 sería sólo levemente inferior al valor típico de cristalinidad de PP isotáctico (Jeon *et al.*, 2008; Auriemma *et al.*, 2016).

El estudio del comportamiento térmico se extendió también a los polímeros funcionalizados y las mezclas binarias. En este sentido, en la Figura 4.5 se muestran en primer lugar las exotermas de cristalización de todas las familias de polímeros, registradas a  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . Todas las figuras comprenden un rango de  $44^\circ\text{C}$ , aunque las temperaturas que se abarcan en el caso del terpolímero y sus familias de materiales son menores que en los demás materiales. Los valores de  $T_c$  y  $\Delta H_c$  promedio calculados a partir de ellas se listan en la Tabla 4.3. Se observa que los valores de  $\Delta H_c$  de cada familia de polímeros son similares, es decir, el  $\Delta H_c$  del polímero no cambia luego de la funcionalización ni al mezclarlo con el correspondiente



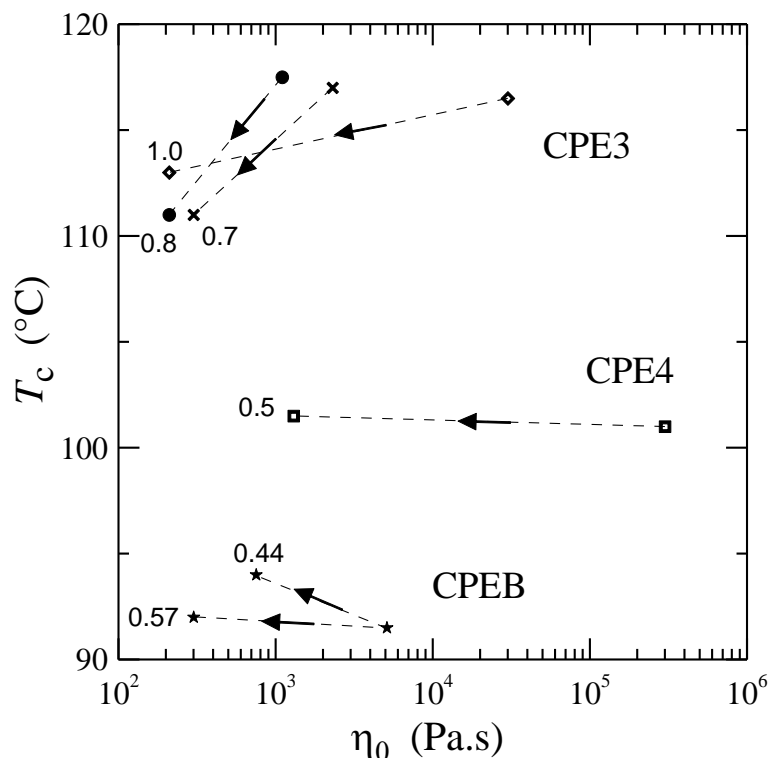
**Figura 4.5.** Exotermas de cristalización de los polímeros, los funcionalizados y sus mezclas, obtenidas a  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

funcionalizado. Sin embargo, los valores de  $T_c$  presentan distinto comportamiento.

En primer lugar se observa que la  $T_c$  de los polímeros funcionalizados obtenidos a partir del terpolímero y de CPEa4, es similar o mayor a la del polímero base (0.5 a 2.5°C mayor), mientras que en los CPE3 es inferior (3.5 a 6.5°C). Cabe señalar que los CPE3g son los materiales que presentan las concentraciones más altas de GA, de entre 0.71 y 1.0 %p/p. Los otros tres (CPEa4g, CPEBg1, CPEBg2) tienen concentraciones similares e inferiores de GA, entre 0.44 y 0.57 %p/p. En primera instancia, se esperaría que la presencia de GA favorezca el proceso de nucleación, aumentando la  $T_c$  (Seo et al., 2000; Berzin *et al.*, 2013). Sin embargo, también se podría esperar que la incorporación de GA agregue imperfecciones a las secuencias regulares de las macromoléculas restringiendo el proceso de cristalización (Moore *et al.*, 1996). Otro factor que podría afectar el proceso de cristalización es el peso molecular de los polímeros. Según algunos autores, una disminución de peso molecular induciría una reducción en  $T_c$  (Duvall *et al.*, 1994; Bettini y Agnelli, 2002; Vilcu *et al.*, 2007; Menyhárd *et al.*, 2008), lo que también tendría un efecto opuesto a la incorporación de GA.

Como se verá más adelante en la Sección de reología, todos los polímeros funcionalizados sintetizados en este trabajo presentan pesos moleculares menores que los polímeros de partida, siendo precisamente los tres CPE3 los que presentan los menores valores. La Figura 4.6 exhibe los valores de  $T_c$  de los polímeros en función de la viscosidad a velocidad de deformación de corte nula (que, al ser proporcional al  $M_w$ , es indicativa del peso molecular de cada material). Como se observa, la modificación de los CPE3 da lugar a materiales con menor  $T_c$ , lo que podría deberse tanto a la disminución de peso molecular como al aumento de la concentración de imperfecciones (al ~4% molar de etileno se suma un 0.04 % de moles por los GA). En el caso de CPE4 y el terpolímero, las temperaturas de cristalización de los funcionalizados resultan semejantes o levemente mayor a las de los polímeros de origen. Cabe señalar que en este caso se parte de materiales con mayor concentración de comonómeros y, a la vez, se incorpora una cantidad relativamente menor de GA, por lo que es de esperar que estos GA modifiquen menos la regularidad de la cadena polimérica (teniendo un efecto menos notable en el proceso de cristalización).

En cuanto a las mezclas, hay dos (m-a3 y m-a4) que cristalizan a temperaturas intermedias a las de los componentes (con valor cercano al componente mayoritario). El resto presenta desviación positiva respecto de una regla de mezclado. A su vez, como se muestra en la Tabla 4.3, en el caso de las mezclas CPEB/CPEBg2, cuanto menor es el contenido de polímero funcionalizado (15, 10 y 5 %p/p) mayor es la  $T_c$  de la mezcla (mayor la desviación

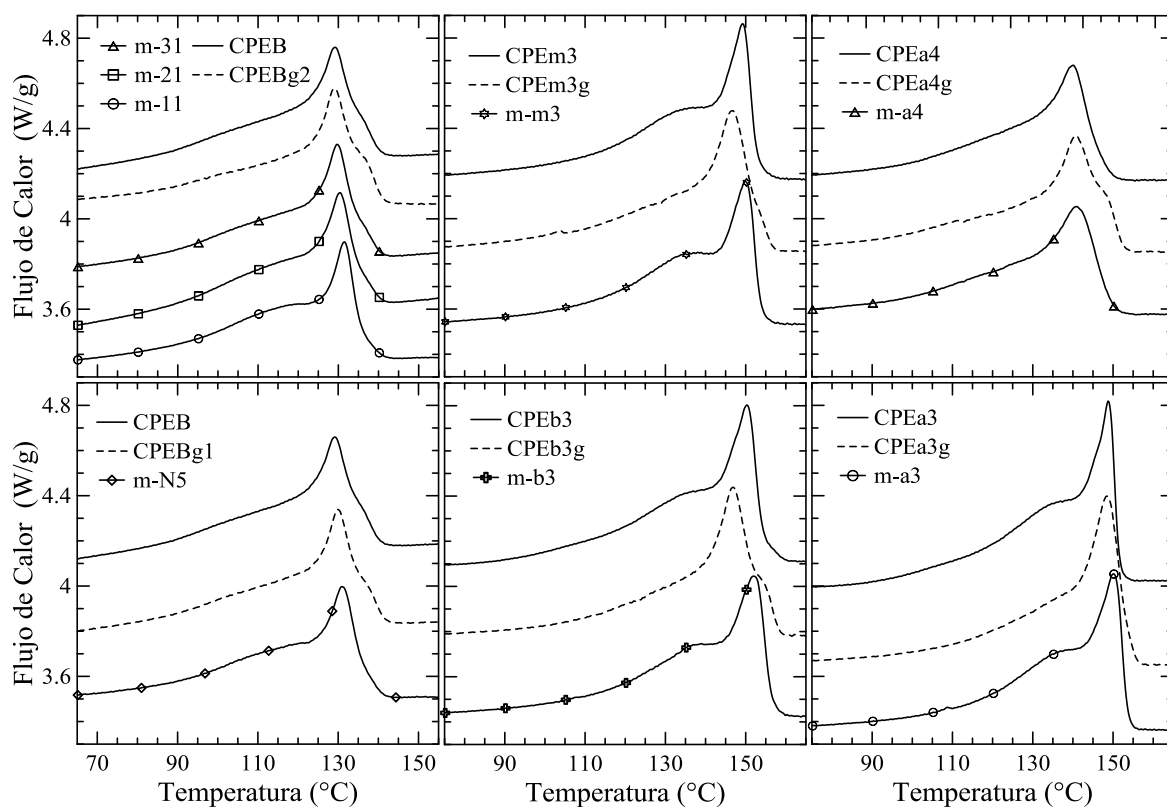


**Figura 4.6.** Temperatura de cristalización de polímeros y polímeros funcionalizados en función de la viscosidad a velocidad de deformación de corte nula (indicativa del peso molecular de cada familia de polímeros). Los valores junto a los símbolos corresponden a la concentración de GA en los polímeros funcionalizados.

positiva). La cinética de cristalización de mezclas de polímeros, ya sean miscibles o inmiscibles, es un proceso complejo afectado por muchos factores, tales como concentración, grado de miscibilidad, movilidad de los componentes (dada por la estructura de las macromoléculas), etc. (Groeninckx *et al.*, 2002; Frederix *et al.*, 2010), por lo que los valores de  $T_c$  de las mezclas no podrían relacionarse a un factor en particular sin un estudio detallado de mezclas de cada familia de materiales. Una tendencia similar fue observada por Vilcu y colaboradores (2007) al estudiar el comportamiento térmico de mezclas iPP/PPg donde el PPg (con 0.4 %p/p de GA y menor peso molecular que el PP) presenta una  $T_c$  menor a la del PP. Las mezclas mostraron valores de  $T_c$  comprendidos entre las de sus componentes con desviación positiva respecto de una regla de mezclado. Ellos mencionan que probablemente en las mezclas esté ocurriendo un proceso de co-cristalización a bajas concentraciones de PPg y de cristalización por fases separadas a mayores concentraciones. Igualmente, Duvall y colaboradores (1994) analizaron mezclas 15:85 (de relación en peso) de PPg/PP, empleando dos PPg, uno con alto contenido de GA y peso molecular bajo (AGA) y otro con bajo contenido de GA y peso molecular alto (BGA). Los autores proponen que en

la mezcla BGA/PP, el PPg co-cristaliza con el PP debido a su peso molecular relativamente alto y su bajo contenido de grupos anhídrido, mientras que en la mezcla AGA/PP se produce una cristalización de fases separadas.

La Figura 4.7 muestra las endotermas de fusión de las familias de polímeros de la obtenidas a una velocidad de calentamiento de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Los datos se presentan en un rango de  $90^{\circ}\text{C}$ , a partir de  $65^{\circ}\text{C}$  para los dos grupos basados en CPEB, y de  $175^{\circ}\text{C}$  para los restantes materiales. Los valores de  $T_f$  y  $\Delta H_f$  promedio se exponen en la Tabla 4.3. En los CPE3, la funcionalización de los polímeros da lugar a materiales en los que el evento térmico secundario debido a la fusión de la forma cristalina  $\gamma$  resulta menos marcada, mostrando endotermas más parecidas a las de los otros polímeros. Al mismo tiempo, en la mayoría de los compatibilizantes surge, o se hace más notorio, un pequeño hombro a la derecha del máximo de flujo de calor, que podría estar indicando un proceso de reorganización o recristalización (Wunderlich 2005; Piorkowska y Rutledge, 2013). En cuanto al valor de  $T_f$  de los polímeros funcionalizados, las tendencias son las mismas que en  $T_c$ , aunque los cambios son menos marcados.



**Figura 4.7.** Endotermas de fusión de los polímeros, los funcionalizados y sus mezclas, obtenidas a  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

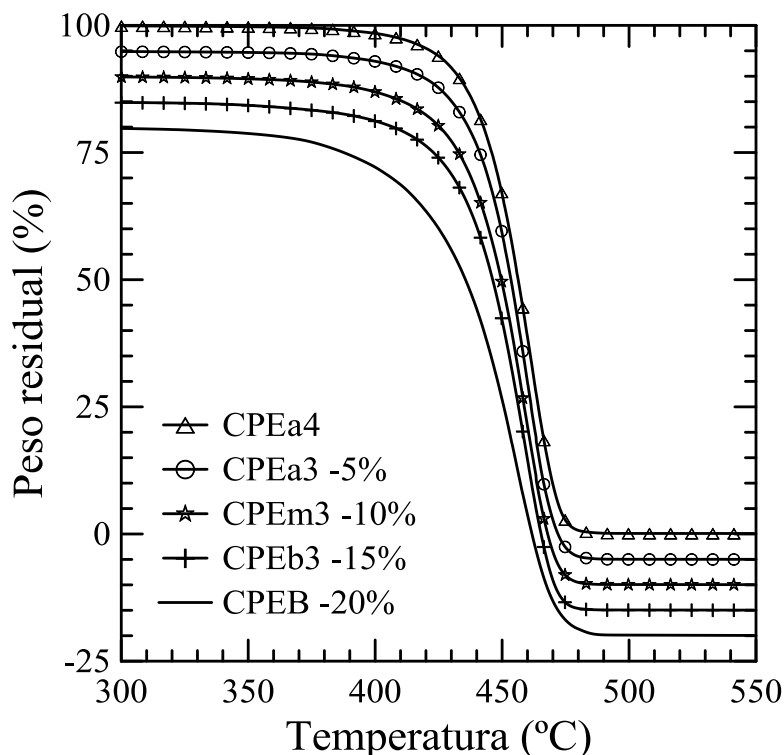


Las mezclas, a su vez, presentan comportamientos térmicos muy similares a los de los polímeros originales. Cabe señalar que las  $T_f$  de todas las mezclas presentan valores que muestran desviación positiva respecto de una regla de mezclado. Vilcu y colaboradores (2007) observaron un comportamiento similar al estudiar mezclas PP/PPg con diferentes concentraciones de PPg.

A partir de los valores de las entalpías de fusión, se estimaron los grados de cristalinidad de los materiales que se exhiben en la Tabla 4.3. Como se puede observar, los compatibilizantes y mezclas tienen cristalinidades similares a los correspondientes polímeros base. Sólo en CPEa4g se aprecia un cambio un poco mayor, pero dentro del error experimental.

#### 4.3.2. Termogravimetría

El estudio del comportamiento térmico de los materiales poliméricos se completó analizando la degradación en atmósfera de nitrógeno mediante termogravimetría. En la Figura 4.8 se muestran las curvas de porcentaje de peso residual de los cinco polímeros



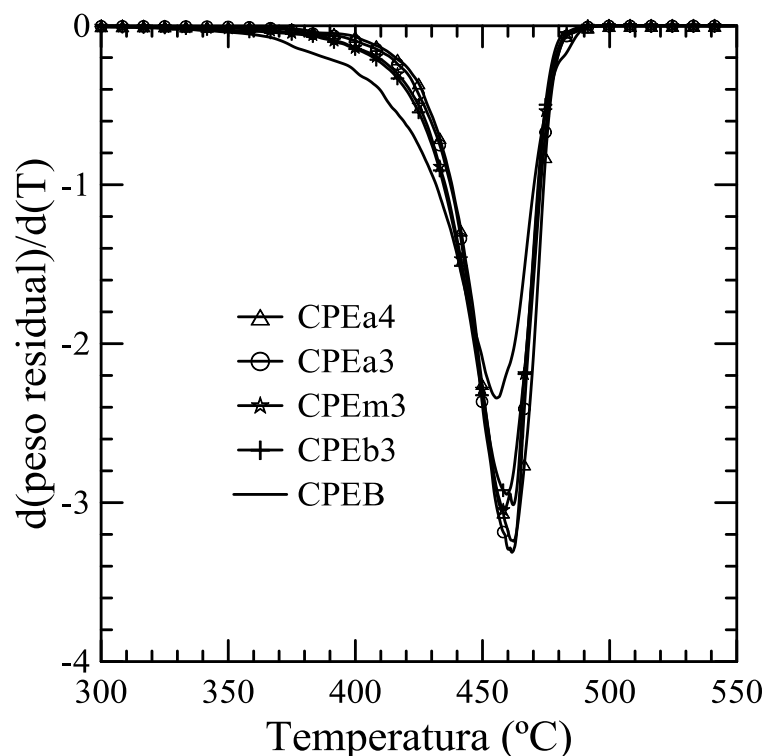
**Figura 4.8.** Peso residual de los polímeros puros en función de la temperatura registrado en ensayos de degradación por TGA a 10°C/min.

originales en función de la temperatura usando una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Para mayor claridad, las curvas han sido desplazadas en el eje de las ordenadas (de a 5%) tal como se indica en la leyenda del gráfico. Todas las curvas comienzan en 100% y finalizan en 0% de masa residual, mostrando procesos de degradación muy similares. Sólo el CPEB se diferencia un poco, mostrando un proceso un poco más lento. Para analizar el inicio y velocidad de degradación de los materiales, a partir de los termogramas se determinaron las temperaturas a las que cada material ha perdido 1, 5 y 99% de su masa inicial. Estas temperaturas se identifican como  $T_1$ ,  $T_5$  y  $T_{99}$ , respectivamente. La Tabla 4.4 resume estos valores, los que son promedio de varios ensayos y presentan una variación promedio de  $\pm 2^\circ\text{C}$ , excepto cuando se indica particularmente.

Para ayudar en el análisis, la Figura 4.9 esquematiza la derivada del peso residual respecto de la temperatura correspondiente a las curvas de la Figura 4.8. Los mínimos de estas curvas corresponden a las temperaturas a las que ocurren las máximas velocidades de degradación ( $T_d$ ). Sus valores también se incluyen en la Tabla 4.4.

**Tabla 4.4.** Temperaturas a las que ocurren el 1, 5 y 99% de pérdida de peso, y temperatura de máxima variación de pérdida de peso ( $T_d$ ), de los polímeros y sus mezclas. Valores determinados por TGA a 10°C/min en atmósfera de nitrógeno.

<b>Material</b>	<b><math>T_1</math> (°C)</b>	<b><math>T_5</math> (°C)</b>	<b><math>T_d</math> (°C)</b>	<b><math>T_{99}</math> (°C)</b>	<b><math>T_1-T_{99}</math> (°C)</b>
<b>CPEb3</b>	<b>356</b>	<b>403</b>	<b>458</b>	<b>476</b>	<b>120</b>
<i>CPEb3g</i>	319	398	460	480	161
<i>m-b3</i>	349	393	458	477	128
<b>CPEm3</b>	<b>367</b>	<b>408</b>	<b>458</b>	<b>477</b>	<b>110</b>
<i>CPEm3g</i>	334	385	459	478	144
<i>m-m3</i>	358	402 $\pm$ 7	458	477	119
<b>CPEa3</b>	<b>384</b>	<b>418</b>	<b>461</b>	<b>478</b>	<b>94</b>
<i>CPEa3g</i>	346 $\pm$ 5	401	459	480	134
<i>m-a3</i>	375	410	460	478	103
<b>CPEa4</b>	<b>390</b>	<b>423</b>	<b>462</b>	<b>479</b>	<b>89</b>
<i>CPEa4g</i>	360	408	462	479	119
<i>m-a4</i>	391	420	461	479	88
<b>CPEB</b>	<b>337 <math>\pm</math>5</b>	<b>388</b>	<b>456</b>	<b>481</b>	<b>144</b>
<i>CPEBg1</i>	314	376	450	482	168
<i>m-N5</i>	339	388	452	478	139
<i>CPEBg2</i>	316	378	452	476	160
<i>m-11</i>	347	388	450	475	128
<i>m-21</i>	348 $\pm$ 6	390	456	478	130
<i>m-31</i>	350 $\pm$ 7	395	458	481	131



**Figura 4.9.** Derivada del peso residual respecto de la temperatura correspondiente a las curvas de la Figura 4.8.

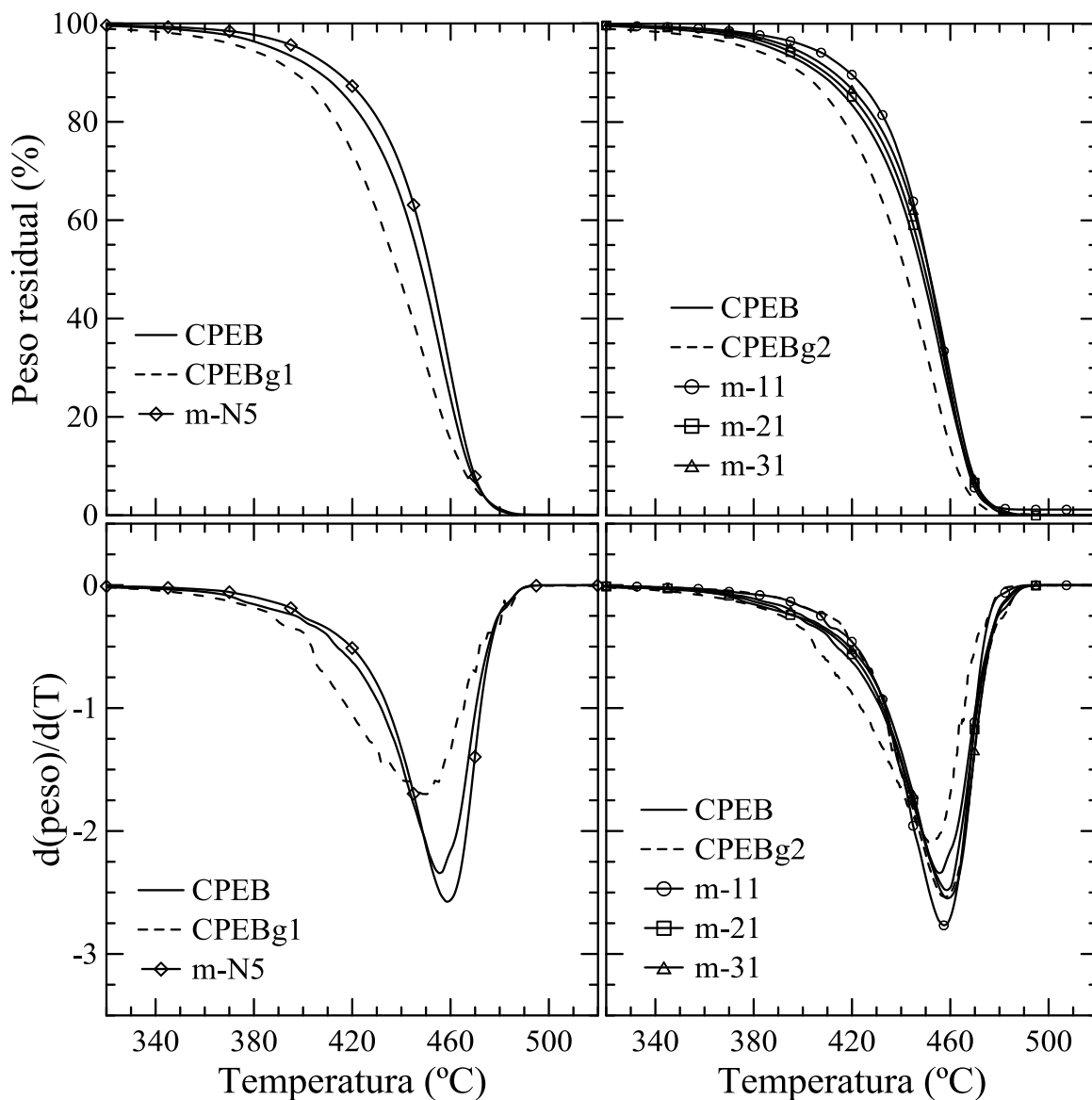
Al analizar los polímeros originales, se observa que el terpolímero (CPEB) comienza a degradarse unos 20°C antes que los copolímeros ( $T_{1,CPEB} \cong 337^{\circ}\text{C}$ ) y que estos lo hacen a temperaturas que aumentan al aumentar el peso molecular (desde 356°C el CPEb3 hasta 390°C el CPEa4). Por otro lado, los cinco polímeros terminan de degradarse a temperaturas muy similares ( $T_{99} \cong 476\text{-}481^{\circ}\text{C}$ ). Esto significa que el proceso de degradación térmica ocurre en un rango de temperaturas más ancho en el terpolímero ( $T_1 - T_{99} \cong 144^{\circ}\text{C}$ ) y que se reduce al aumentar el peso molecular en los copolímeros (desde 120°C en el CPEb3 hasta 89°C en el CPEa4). Este comportamiento se ve reflejado en la velocidad de degradación. La Figura 4.9 muestra que el terpolímero presenta el valor más bajo de derivada máxima ( $\sim 2.3\%$ /°C frente a  $\sim 3\text{-}3.3\%$ /°C en los copolímeros). Sin embargo,  $T_d$ , la temperatura a la cual ocurre la máxima velocidad de degradación, es muy similar para los cinco materiales. De hecho,  $T_d$  al igual que  $T_{99}$ , ocurre en un rango de 5-6°C, y mantiene el mismo orden relativo que  $T_1$ . Como un comentario adicional, cabe señalar que todos los polímeros presentan una pérdida de peso de  $\sim 60\%$  al momento de alcanzar la máxima velocidad de degradación.

Los resultados obtenidos, en cuanto a velocidad de degradación y rango en el que ocurren son similares a valores encontrados en la bibliografía para degradación de PP (Zanetti *et al.*,

2001; Gianelli *et al.*, 2005; Bertini *et al.*, 2006; Merchan Sandoval *et al.*, 2015). Por ejemplo, Merchan Sandoval *et al.*, 2015 observan que la máxima velocidad de degradación del PP es de  $\sim 2.7\%/^{\circ}\text{C}$  y que esta ocurre a  $\sim 460^{\circ}\text{C}$ .

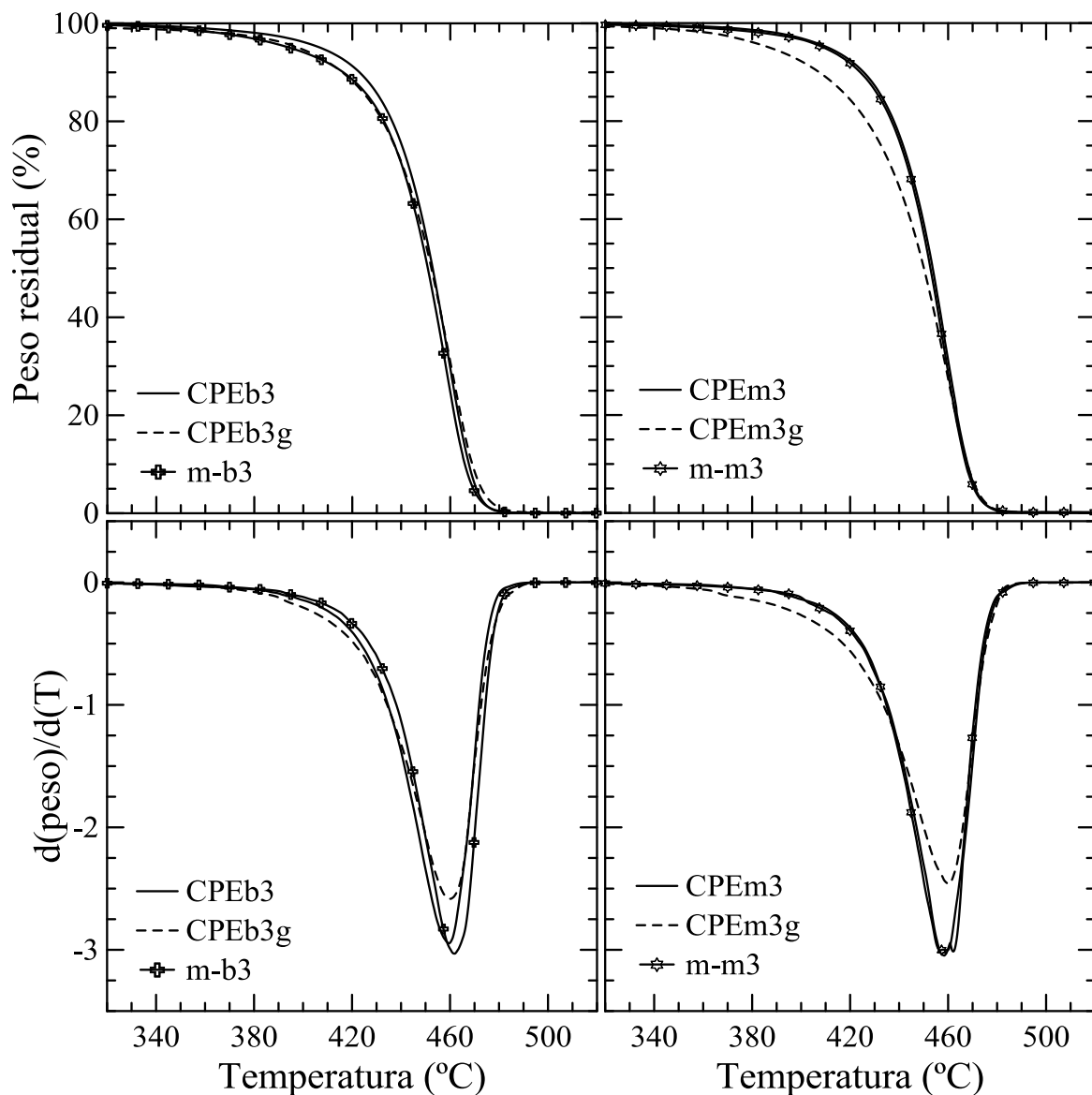
Como ya se comentara, también se analizó la degradación térmica no oxidativa de los polímeros funcionalizados y las mezclas a  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . La Figura 4.10 muestra los resultados obtenidos para el CPEB y los materiales funcionalizados, así como las mezclas. De igual manera, las Figuras 4.11 y 4.12 muestran las curvas de pérdida de peso y correspondientes derivadas para las familias de polímeros basadas en los materiales con 3-4 %p/p de etileno. Las temperaturas promedio de inicio y finalización de la degradación, así como la de la máxima velocidad e degradación, de todos los materiales se listan en la Tabla 4.4.

En general, los polímeros y mezclas muestran un proceso de degradación similar conformado por una única etapa de pérdida de peso. Las mayores diferencias dentro de cada conjunto de materiales se observan en el inicio del proceso de degradación. Luego, las curvas de pérdida de peso en general coinciden, llegando a un peso remanente nulo, lo que indica que se ha degradado la totalidad del polímero. Los polímeros funcionalizados comienzan a degradarse a temperaturas menores que los correspondientes polímeros base, siendo  $T_1$  aproximadamente  $20^{\circ}\text{C}$  inferior en el caso de los CPEBg y  $\sim 30\text{-}40^{\circ}\text{C}$  en el resto de los materiales funcionalizados. Este es un resultado que coincide con el comportamiento de PPs y PEs funcionalizados con AM, en los que se suele observar una disminución del inicio de la degradación de aproximadamente  $40^{\circ}\text{C}$  (Zanetti *et al.*, 2001; Horst *et al.*, 2014; Merchan Sandoval, 2016). Por otro lado, se observa que los polímeros funcionalizados terminan de degradarse a temperaturas iguales o levemente mayores que los polímeros originales, por lo que el rango de temperaturas en el cual se degradan resulta siempre mayor al de los correspondientes polímeros base. En cuanto a la velocidad de degradación, ésta alcanza en cada material un valor máximo levemente inferior al del correspondiente polímero original pero a una temperaturas similar (ver valor de  $T_d$  en Tabla 4.4), coincidiendo también con resultados de la literatura para PP (Zanetti *et al.*, 2001; Bertini *et al.*, 2006; Horst *et al.*, 2014; Merchan Sandoval, 2016). En cuanto a las mezclas, aquellas basadas en los copolímeros comienzan a degradarse a temperaturas generalmente intermedias entre las de los componentes, siendo más cercanas a las de los polímeros base.



**Figura 4.10.** *Peso residual (arriba) y derivada del peso residual (abajo) en función de la temperatura para el CPEB, los CPEBg y las correspondientes mezclas.*

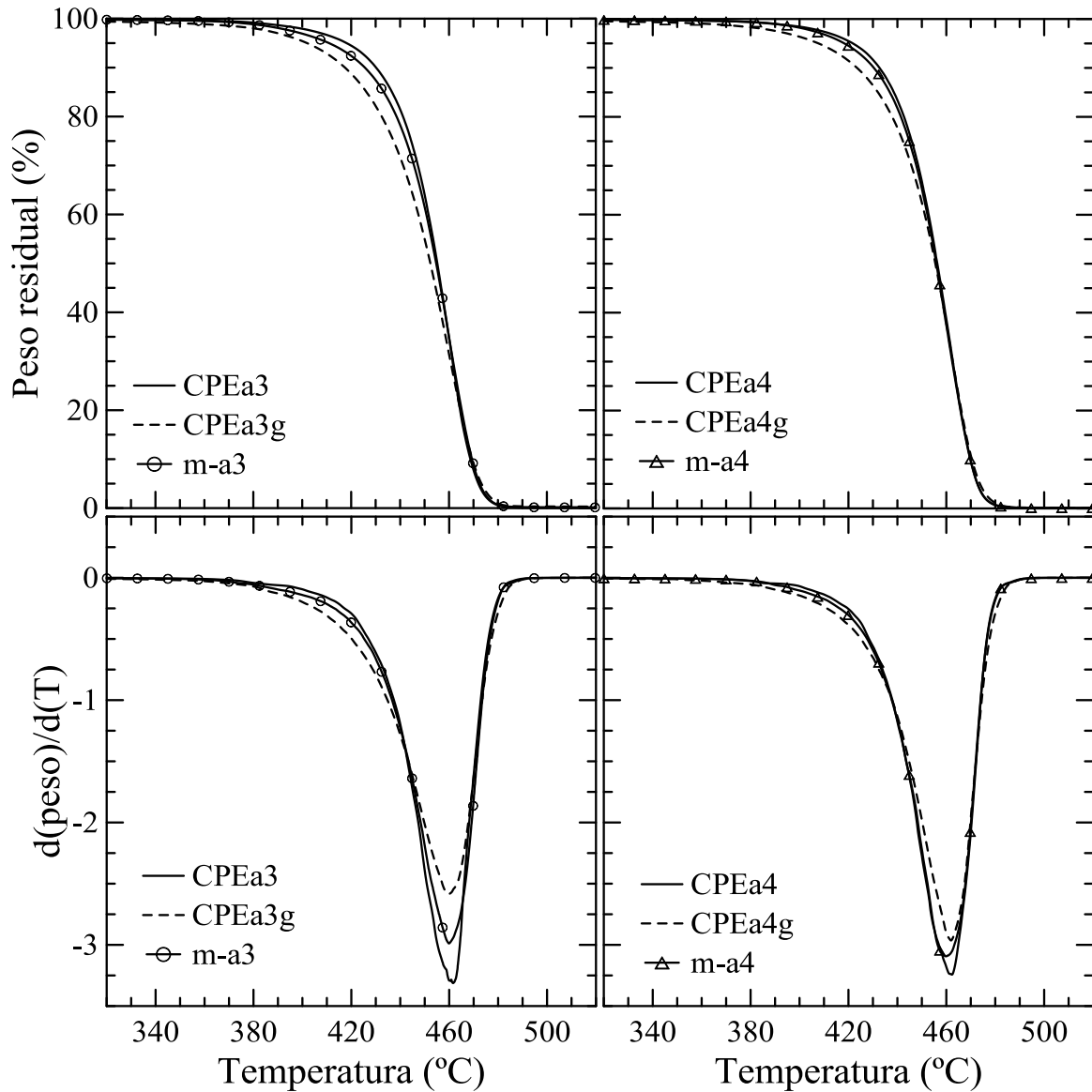
El resto del proceso de degradación es similar al de los polímeros, lo que determina un rango de degradación intermedio entre los polímeros y sus funcionalizados. Las mezclas basadas en el terpolímero, sin embargo, presentan una tendencia diferente, ya que todas comienzan el proceso de degradación a mayor temperatura que el CPEB (y por ende de los CPEBg), degradándose por consecuencia en rangos  $\sim 10^{\circ}\text{C}$  más angostos que el CPEB, ya que la degradación finaliza aproximadamente a la misma temperatura.



**Figura 4.11.** Peso residual (arriba) y derivada de la peso residual (abajo) en función de la temperatura para las familias de polímeros basadas en CPEb3 (izquierda) y CPEm3 (derecha).

#### 4.4. Caracterización Reológica

Como ya se ha comentado, el trabajo de tesis incluyó el estudio del comportamiento viscoelástico lineal bajo flujo de corte de pequeña amplitud de todos los materiales poliméricos en estado fundido. Dado que el comportamiento reológico de un polímero es muy sensible a su peso molecular y características estructurales, los resultados de la caracterización reológica de una dada familia de polímeros permite analizar posibles cambios en el peso molecular promedio del polímero al ser funcionalizado y el grado de miscibilidad entre los componentes de las mezclas binarias.



**Figura 4.12.** Peso residual (arriba) y derivada de la peso residual (abajo) en función de la temperatura para las familias de polímeros basadas en CPEa3 (izquierda) y CPEa4 (derecha).

Como se comentara en la Sección 3.4.6., el ensayo básico realizado a todos los materiales consiste en la determinación de los módulos dinámicos a 180°C en barridos de frecuencia realizados a tensión constante entre 0.04 y 400 s<sup>-1</sup>. La tensión usada en cada ensayo es determinada en ensayos previos de barrido de tensión a 10 s<sup>-1</sup> realizados a cada material. Así se seleccionaron tensiones de 500 a 2000 Pa para los polímeros base, y de 150 a 300 Pa para los funcionalizados.

#### 4.4.1. Copolímeros

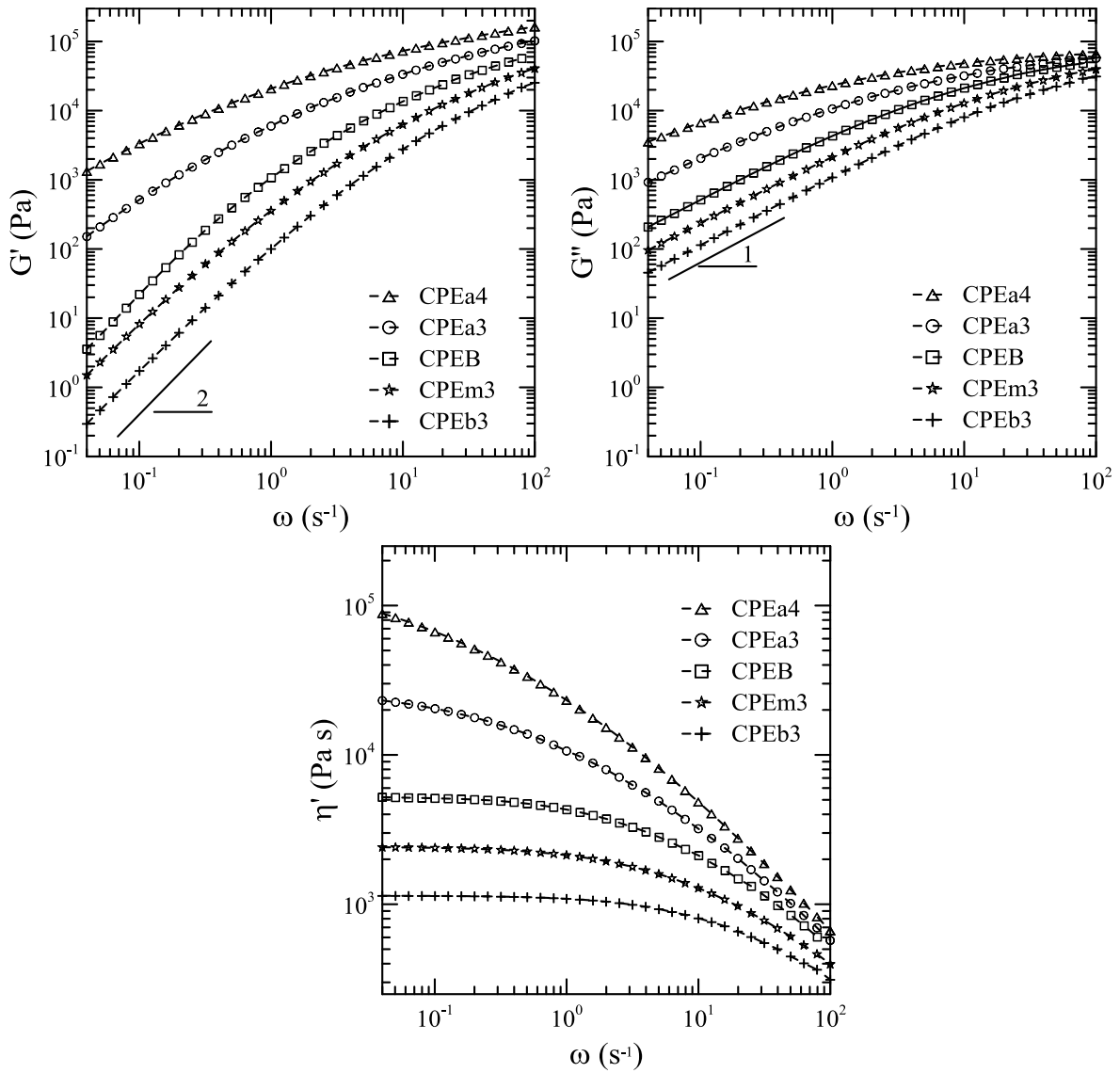
La Figura 4.13 exhibe el módulo elástico ( $G'$ ) y el módulo viscoso ( $G''$ ) en función de la frecuencia de los cinco polímeros puros. Se incluye además el parámetro viscoso bajo la forma de viscosidad dinámica ( $\eta' = G''/\omega$ ). En todos los casos, la forma de las curvas de los módulos resulta típica de polímeros homogéneos simples. En particular, en aquellos materiales de menor peso molecular, se observa claramente la meseta Newtoniana a bajos valores de frecuencia (donde  $\eta'$  es constante,  $G' \sim \omega^2$  y  $G'' \sim \omega$ , respectivamente, como lo muestra el paralelismo de los datos con las líneas de pendiente 2 y 1 incluidas en las figuras de los módulos). En el caso de los dos polímeros de mayor peso molecular (CPEa3 y CPEa4), la meseta Newtoniana estaría fuera del rango de medición, a frecuencias menores que las cubiertas en los ensayos. Como es de esperar, la meseta Newtoniana se extiende hasta mayores frecuencias cuanto menor es el valor de la viscosidad, para luego continuar con una zona *shear thinning* a frecuencias mayores. El hecho que la frecuencia máxima hasta la que se extiende la meseta Newtoniana cambie de un material a otro (a la vez que lo hace el valor de la viscosidad a velocidad de deformación de corte nula,  $\eta_0$ ) es debido en parte a las diferencias en composición química, pero principalmente a diferencias en peso molecular. Estas diferencias determinan las dinámicas moleculares, y se reflejan también en el tiempo de relajación terminal,  $\lambda_0$ , que se relaciona a su vez con la extensión de la meseta (un  $\lambda_0$  menor señala una transición de la meseta Newtoniana a la región shear-thinning a mayor frecuencia). Cabe recordar que la respuesta reológica de los polímeros puros en la región terminal (a bajas frecuencias) responde a los procesos más lentos de relajación debidos a los movimientos reptantes de las moléculas completas (Graessley, 2008). La Tabla 4.5 lista los valores de  $\eta_0$  calculados a partir de  $\eta'$  a bajas frecuencias, y los de  $\lambda_0$  calculados a partir de los módulos dinámicos a bajas frecuencias:

$$\lambda_0 = \frac{\Psi_{10}}{2\eta_0} = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G'}{\eta' \omega^2}$$

**Ecuación 4.1.** *Calculo del tiempo de relajación terminal a partir de coeficientes dinámicos.*

Como se comentara, los valores de  $\eta_0$  y  $\lambda_0$  reflejan la dinámica de las moléculas completas. Por ello, y dado que al menos en el caso de los copolímeros, las diferencias que existen entre las estructuras moleculares no son muy significativas (las concentraciones de





**Figura 4.13.** Módulo elástico, módulo viscoso y viscosidad dinámica a 180°C en función de la frecuencia de los cinco polímeros puros.

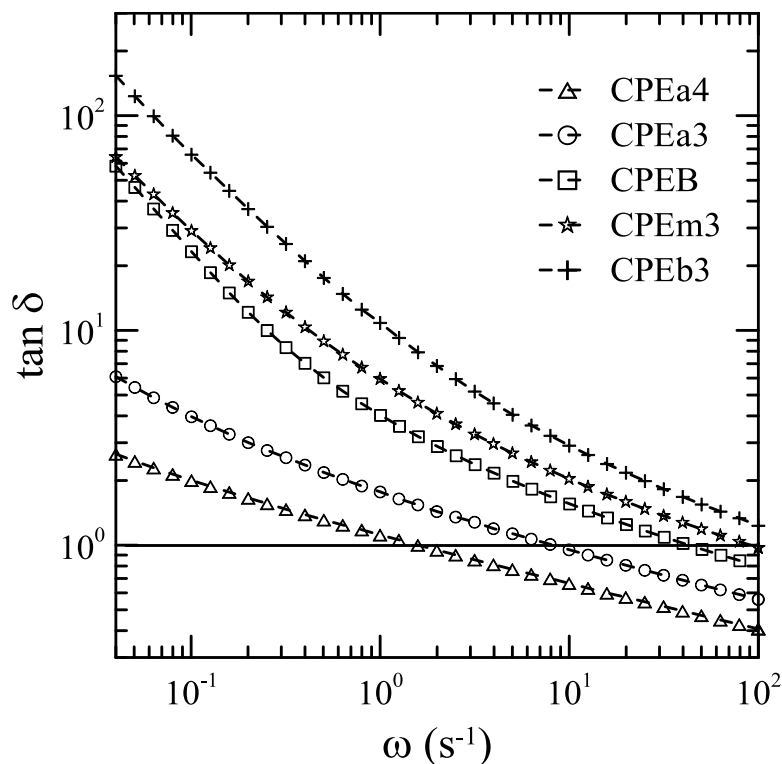
comonomero son similares en los cuatro CPE), se puede considerar que ambas propiedades están determinadas básicamente por el peso molecular del material. El valor de  $\eta_0$  permite entonces estimar los pesos moleculares mediante la relación  $\eta_0 \sim M_w^{3.4}$ , la cual es aplicable a polímeros lineales simples de igual estructura molecular y naturaleza química (Dealy y Wang, 2013). La Tabla 4.5 lista los valores de  $M_w$  calculados considerando como referencia un PP de 330 kg/mol que tiene una viscosidad de 25,500 Pa.s a 180°C (Merchan Sandoval *et al.*, 2015). De acuerdo con estos cálculos, los copolímeros tendrían pesos moleculares entre  $1 \times 10^5$  y  $7 \times 10^5$  g/mol. La Tabla 4.5 también incluye los datos del terpolímero y el peso molecular estimado de la misma manera que en el resto de los polímeros. Sin embargo en

**Tabla 4.5.** Propiedades a velocidad de deformación de corte nula de los polímeros originales, y pesos moleculares promedio en peso estimados a partir de  $\eta_0$ .

	$\eta_0$ (Pa.s)	$\lambda_0$ (s)	$M_w$ (kg/mol)	$1/\omega_c$ (s)
Ref. (PP)	25500	4.3	330	
CPEb3	1100	0.17	130	< 0.01
CPEm3	2300	0.38	160	0.011
CPEa3	30000	4.7	350	0.12
CPEa4	~300000	~45	~680	0.59
CPEB	5100	0.47	~210	0.023

este caso podría existir mayor error ya que hay mayor diferencia en composición química respecto del PP usado de referencia.

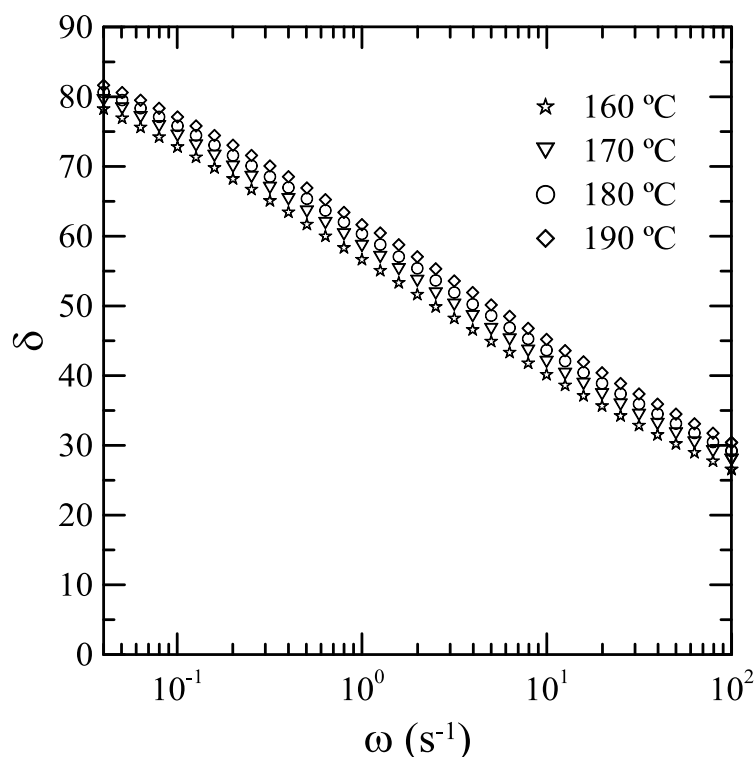
La Figura 4.14 muestra la tangente del ángulo de desfasaje ( $\tan \delta = G''/G'$ ) en función de la frecuencia. En todos los casos,  $\tan \delta$  decrece con la frecuencia. En la figura se señala el valor de  $\tan \delta = 1$ , correspondiente a  $G''=G'$ , es decir, al punto de cruce de las curvas de módulo elástico y módulo viscoso. Como es de esperar, la frecuencia a la que ocurre este cruce,  $\omega_c$ , se desplaza hacia valores menores cuanto mayor es el peso molecular del polímero



**Figura 4.14.** Tangente del ángulo de desfasaje en función de la frecuencia calculado a partir de las curvas de la Figura 4.13.

ya que, un aumento del peso molecular tiene un efecto más marcado sobre las propiedades elásticas que sobre las viscosas (Utracki, 1989; Dealy and Wang, 2013). Por otro lado, en polímeros homogéneos simples, este punto de cruce de las curvas de los módulos se da en la zona de transición entre la meseta Newtoniana y la región netamente shear-thinning. Por ello, el valor de  $1/\omega_c$  es menor que  $\lambda_0$ . La Tabla 4.5 incluye los valores de  $1/\omega_c$ . Como se puede ver, la relación del valor de  $\lambda_0$  respecto de este parámetro es mínima en el terpolímero (~20), similar e intermedia (~30-40) en CPEm3 y CPEa3, y alcanza el valor máximo (~80) en el copolímero de mayor peso molecular. Esto seguramente está relacionado con la distribución de pesos moleculares que, al aumentar, incrementa la distancia entre estos parámetros en polímeros homogéneos de igual naturaleza química (Dealy y Wang, 2013).

El estudio de los polímeros base abarcó también el análisis de la respuesta termo-reológica. Para ello se determinaron las propiedades viscoelásticas lineales a otras tres temperaturas, además de 180°C, esto es, 160, 170 y 190°C. El comportamiento obtenido es el típico de poliolefinas simples homogéneas. A modo de ejemplo, la Figura 4.15 muestra los datos de ángulo de desfase,  $\delta$ , en función de la frecuencia,  $\omega$ , del CPEa3 a las cuatro temperaturas. Como se ve las curvas son similares y se encuentran desplazadas. Esta



**Figura 4.15.** Ángulo de desfase de CPEa3 medido a distintas temperaturas en función de la frecuencia.

similaridad permitió utilizar el principio de superposición tiempo-temperatura para obtener curvas maestras (Dealy y Wang, 2013), desplazando las curvas en el eje de las abscisas hasta la superposición con la de los datos a 180°C. La Figura 4.16 muestra las curvas maestras de  $\delta$  obtenidas para los cinco polímeros. Como se puede observar la superposición es muy buena en el rango de frecuencias estudiado, demostrando que todos los materiales son termo-reológicamente simples. Es decir, todos los procesos de relajación que intervienen en el rango de frecuencia abarcado están siendo afectados por la temperatura de la misma manera.

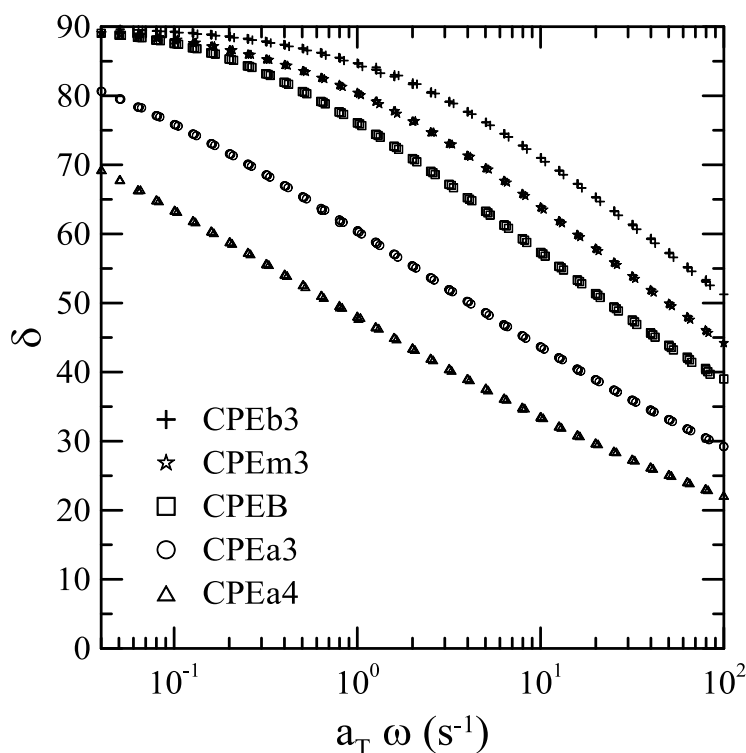


Figura 4.16. Curvas maestras del ángulo de desfase en función de la frecuencia.  $T_0 = 180^\circ\text{C}$ .

La Tabla 4.6 lista los factores de corrimiento  $a_T$  (promedio de al menos dos ensayos) usados para lograr la superposición de las curvas de datos a cada temperatura con aquella

Tabla 4.6. Factor de corrimiento tiempo-temperatura ( $a_T$ ) y energía de activación de flujo ( $E_a$ ) de los cinco polímeros.

Parámetro	CPEb3	CPEm3	CPEa3	CPEa4	CPEB
$a_{T,160}$	1.68	1.65	1.67	1.64	1.67
$a_{T,170}$	1.27	1.28	1.28	1.27	1.29
$a_{T,190}$	0.80	0.80	0.80	0.80	0.79
$E_a$ (kJ/mol)	41	40	41	40	42

obtenida a la temperatura de referencia ( $T_0 = 180^\circ\text{C}$ ) y generar así las curvas de la Figura 4.16. Se aprecia que a una misma temperatura,  $a_T$  toma valores muy similares para todos los materiales. El ajuste de los factores de corrimiento tiempo-temperatura al modelo de Arrhenius (Dealy y Wang, 2013),

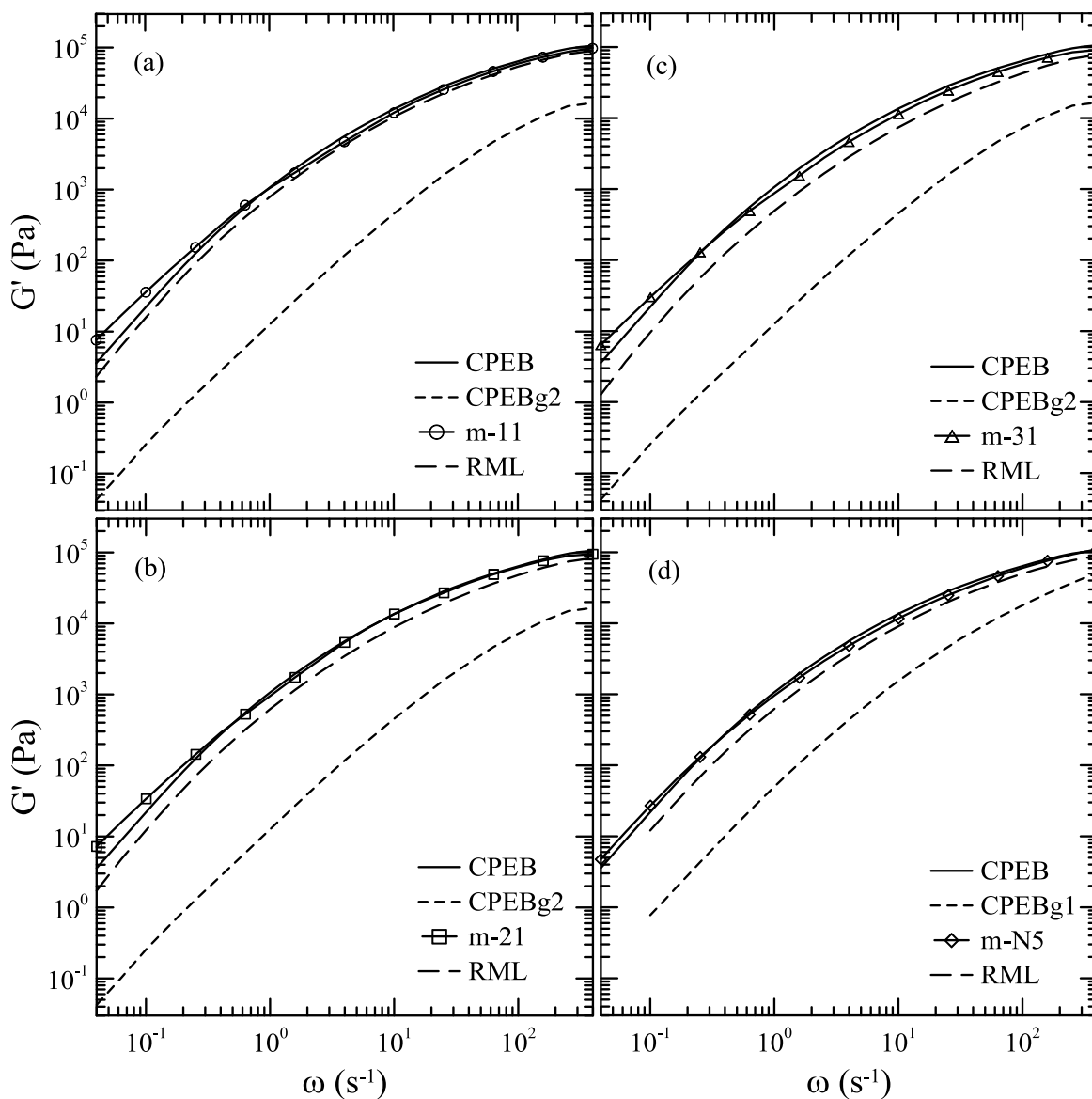
$$a_T = \exp \left[ \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right]$$

**Ecuación 4.2.** Ecuación de Arrhenius.

permite calcular la energía de activación de flujo,  $E_a$ , de los polímeros. Para ello, a partir de los valores de los  $a_T$  de cada material se realizaron regresiones lineales en base a representaciones de  $\ln(a_T)$  en función de  $1/T$ , y se calcularon así los  $E_a$  a partir de las pendientes de dichas curvas. Los valores obtenidos, que se listan en la Tabla 4.6, resultan muy similares, de  $41 \pm 1$  kJ/mol. Este valor está en el rango de aquellos reportados en la literatura para iPP, que está entre 35 y 49 kJ/mol (Eckstein *et al.*, 1998; Gahleitner, 2001; Paavola *et al.*, 2004; Langston *et al.*, 2007; Pivokonsky *et al.*, 2009).

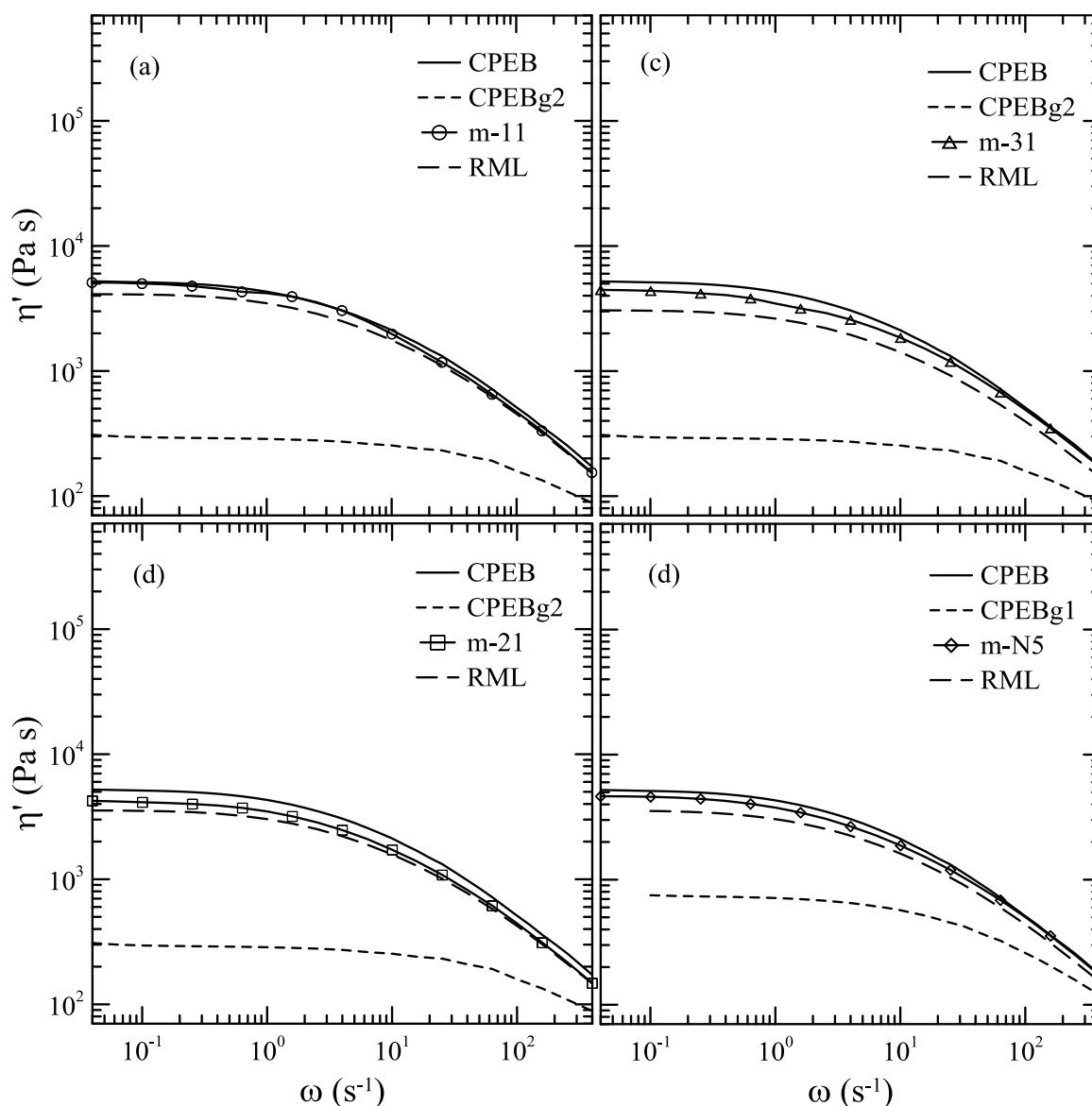
#### **4.4.2. Copolímeros funcionalizados y mezclas**

Las curvas de módulo elástico y viscosidad dinámica de los polímeros funcionalizados y las mezclas binarias basados en CPEB, medidos a  $180^\circ\text{C}$ , se muestran en las Figuras 4.17 y 4.18, respectivamente. Claramente se aprecia un descenso de los módulos dinámicos del CPEB luego de ser funcionalizado. Esto es consecuencia de la disminución de peso molecular propia del método de modificación utilizado. Como es sabido y ya se comentara en el Capítulo 3, la modificación reactiva de poliolefinas usando un peróxido orgánico como iniciador de la reacción da lugar a macroradicales que intervienen en reacciones de combinación o de escisión (Heinen *et al.*, 1996; Karian, 2003). En el caso de PP, en las condiciones de procesamiento utilizadas, los macroradicales sufren mayoritariamente reacciones de escisión generando especímenes de menor peso molecular. Los CRP aquí analizados, al tener baja concentración de comonómeros, sufren también reacciones de escisión con consecuente disminución de peso molecular y reducción de sus módulos dinámicos.



**Figura 4.17.** Módulo elástico en función de la frecuencia de CPEB, los CPEBg y sus mezclas. Se incluye la predicción de la Regla de Mezclado Logarítmica.  $T = 180^{\circ}\text{C}$ .

De los dos CPEBg, aquel que mostró la mayor reducción en los módulos dinámicos fue el que alcanzó el mayor grado de funcionalización (CPEBg2). Si se comparan los módulos elásticos a bajas frecuencias, por ejemplo a  $\omega = 0.04 \text{ s}^{-1}$ , se aprecia que partiendo de un  $G'$  de  $\sim 3.5 \text{ Pa}$  en CPEB, se obtienen valores de  $\sim 0.15$  y  $0.04 \text{ Pa}$  en CPEBg1 y CPEBg2, respectivamente. Esto representa módulos que son  $\sim 25$  y  $85$  veces más chicos que el original, respectivamente. En cuanto a la viscosidad, el valor de  $\eta_0$  de CPEB decrece  $\sim 7$  y  $17$  veces en CPEBg1 y CPEBg2, respectivamente (ver Tabla 4.7). Simultáneamente, la zona de la meseta Newtoniana se extiende hasta mayores  $\omega$  en ambos casos, pero el efecto es más notable en CPEBg2, como lo muestra su valor de  $\lambda_0$ . Todos los cambios en los módulos dinámicos son



**Figura 4.18.** Viscosidad dinámica en función de la frecuencia de CPEB, los CPEBg y sus mezclas. Se incluye la predicción de la Regla de Mezclado Logarítmica.  $T = 180^\circ C$ .

consistentes con un descenso en el peso molecular del CPEB al ser funcionalizado, el cual es mayor cuanto mayor grado de funcionalización alcanza el polímero. La Tabla 4.7 incluye los valores de  $M_w$  de los CPEBg calculados a partir de los  $\eta_0$  usando la relación  $\eta_0 \sim M_w^{3.4}$ . De acuerdo con estas estimaciones, los polímeros funcionalizados tendrían pesos moleculares promedio en peso que serían 43 y 57% más chicos que el del CPEB, respectivamente.

Las mezclas CPEB/CPEBg presentan, en general, módulos elásticos similares o levemente mayores a los de CPEB (sobre todo cuando  $\omega \rightarrow 0.04 s^{-1}$ ), y viscosidades dinámicas

**Tabla 4.7.** Propiedades a velocidad de deformación de corte nula de los polímeros y materiales funcionalizados, y pesos moleculares promedio en peso estimados a partir de  $\eta_0$ .

	$\eta_0$ (Pa.s)	$\lambda_0$ (s)	$M_w$ (kg/mol)
<b>Ref. (PP)</b>	25500	4.3	330
<b>CPEb3</b>	1100	0.17	130
<b>CPEb3g</b>	210	0.045	80
<b>CPEm3</b>	2300	0.38	160
<b>CPEm3g</b>	300	0.083	89
<b>CPEa3</b>	30000	4.7	350
<b>CPEa3g</b>	210	0.036	80
<b>CPEa4</b>	~300000	~45	~680
<b>CPEa4g</b>	1300	0.29	140
<b>CPEB</b>	5100	0.47	~210
<b>CPEBg1</b>	750	0.13	~120
<b>CPEBg2</b>	300	0.083	~89

similares o levemente inferiores a las del polímero original. Como elemento de comparación se calcularon los valores de  $G'$  y  $\eta'$  de las mezclas utilizando la Regla de Mezclado Logarítmica (RML) (Utracki y Wilkie, 2014):

$$\log \psi = \phi_1 \log \psi_1 + (1 - \phi_1) \log \psi_2$$

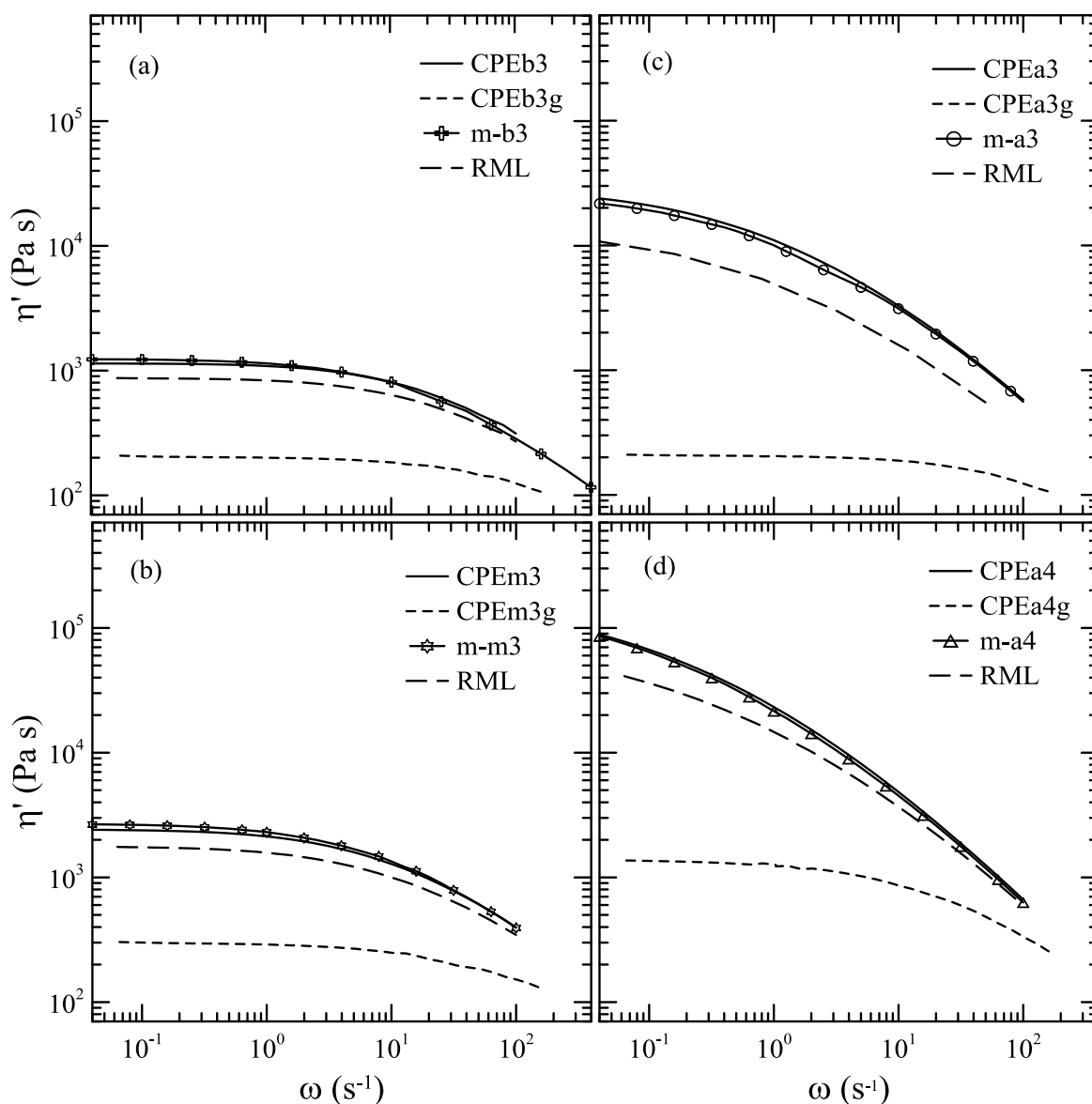
**Ecuación 4.3.** Regla de Mezclado Logarítmica.

donde  $\psi$  representa la propiedad evaluada (viscosidad dinámica o módulo dinámico) y  $\phi$  la concentración (%p/p) de uno de los componentes de la mezcla binaria. Las Figuras 4.17 y 4.18 incluyen las predicciones de la RML obtenidas a partir de los módulos de los respectivos componentes. Se aprecia allí que los datos experimentales obtenidos para las mezclas binarias presentan, en todos los casos, valores superiores a los predichos por la RML, incluso en viscosidad. Es decir, tanto el módulo elástico como la viscosidad dinámica de todas las mezclas experimentan una desviación positiva respecto a la RML, siendo esta desviación mayor en  $G'$ , y a frecuencias bajas. Cuando dos polímeros son inmiscibles, la presencia de la interfase afecta la dinámica de flujo. Su deformación resulta un proceso relativamente lento que afecta principalmente a respuestas a tiempos grandes, es decir, a velocidades de deformación pequeñas, en el caso de flujo de corte oscilatorio. Además, la deformación de la interfase es un fenómeno principalmente elástico, por lo que el efecto es mucho más

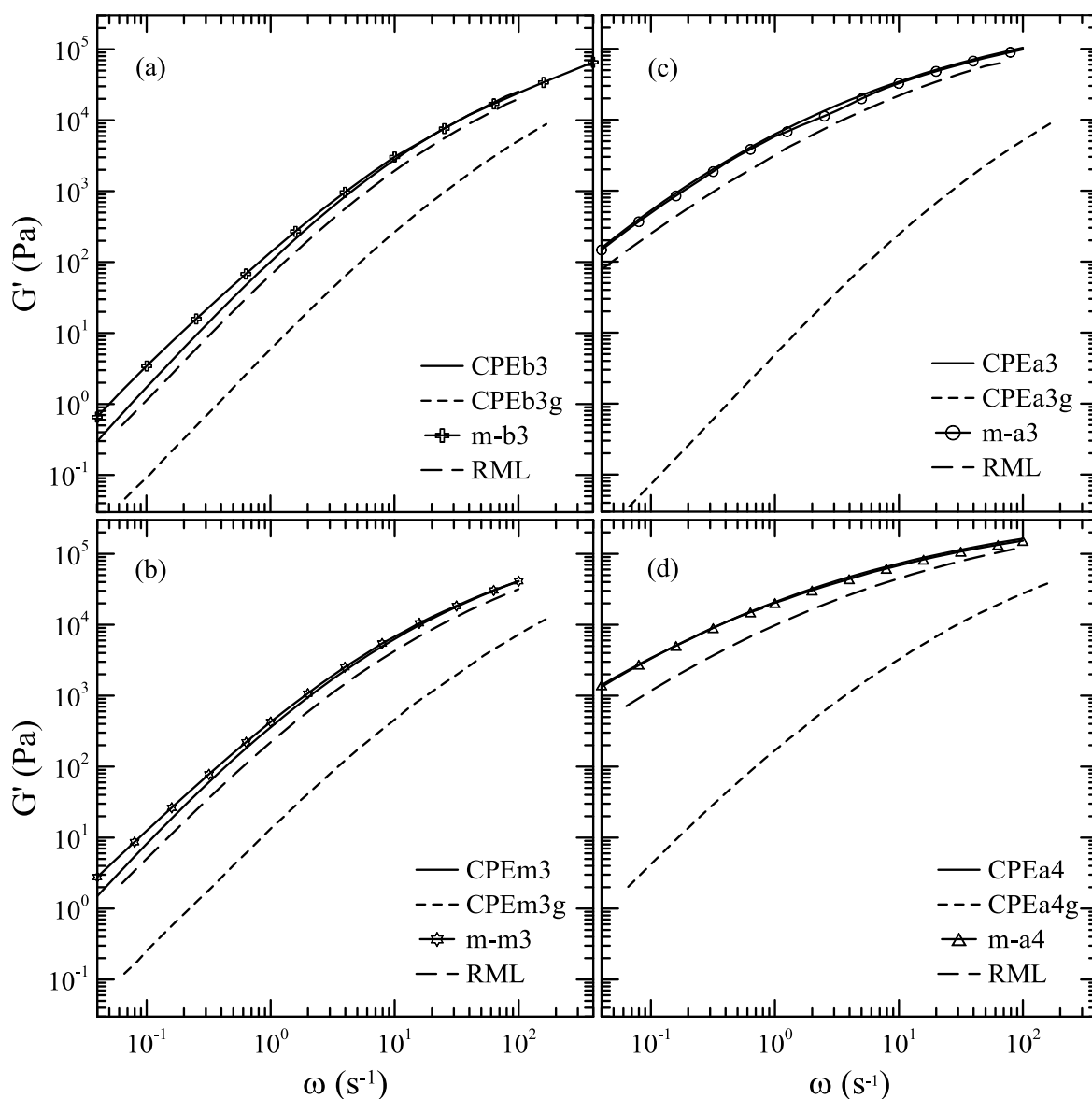


notable en el módulo elástico de la mezcla y prácticamente nulo en el viscoso (Utracki, 1989). Resumiendo, es de esperar que mezclas inmiscibles presenten módulos elásticos con desviación positiva respecto de la RML, pero sólo a frecuencias bajas, y módulos viscosos que prácticamente coinciden con la RML. El hecho que ambos módulos de las mezclas CPEB/CPEB<sub>g</sub> presenten una desviación positiva significativa, y que esta desviación sea gradual con la frecuencia, sugiere miscibilidad de los componentes de las mezclas, siendo la desviación causada simplemente por una energía extra de mezclado en el sistema, producto de la interacción molecular entre sus componentes (Utracki, 1989).

En cuanto a los polímeros funcionalizados y mezclas basadas en los CPE, los módulos



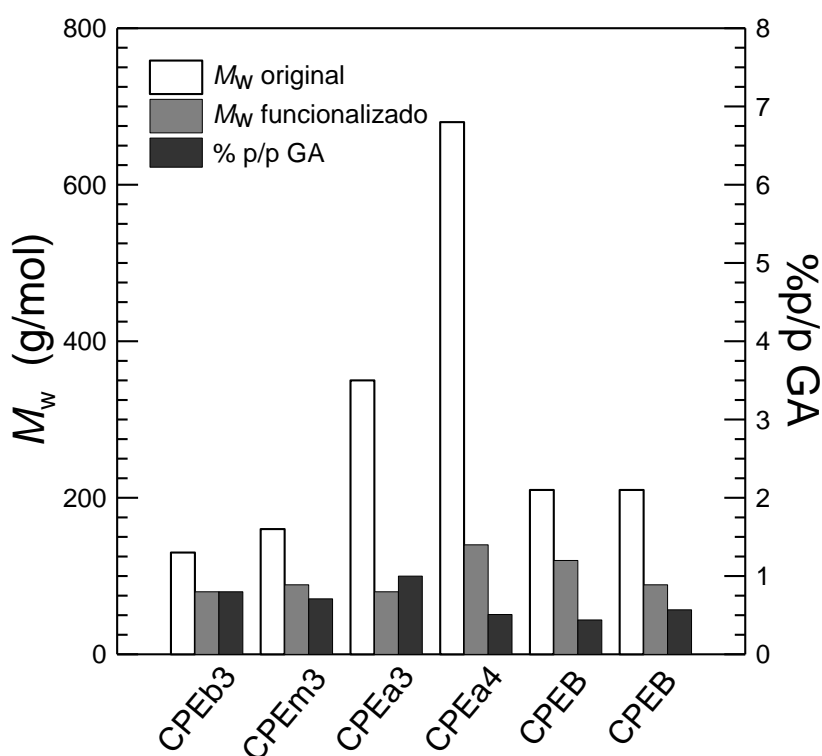
**Figura 4.19.** Módulo elástico en función de la frecuencia para las cuatro familias de copolímeros. Se incluye la predicción de la Regla de Mezclado Logarítmica.  $T = 180^{\circ}\text{C}$ .



**Figura 4.20.** Viscosidad dinámica en función de la frecuencia para las cuatro familias de copolímeros. Se incluye la predicción de la Regla de Mezclado Logarítmica.  $T = 180^{\circ}\text{C}$ .

elásticos y viscosidades dinámicas se presentan en las Figuras 4.19 y 4.20. Coincidiendo con el comportamiento observado en los materiales basados en el terpolímero, los CPE funcionalizados presentan módulos dinámicos inferiores a los de los polímeros originales. Sin embargo, se debe destacar que esta disminución es mucho mayor en los copolímeros de alto peso molecular. Se observa que en el caso de CPEb3 y CPEm3, el módulo elástico a bajas frecuencias disminuye aproximadamente una década (al igual que la viscosidad), mientras que en el caso de CPEa3 y CPEa4, la disminución de  $G'$  es de tres o cuatro órdenes de magnitud y la de  $\eta_0$  es de aproximadamente dos órdenes de magnitud. La Tabla 4.7 lista los valores de  $\eta_0$  y de  $\lambda_0$  de estos materiales (calculados con la Ecuación 4.1), los que reflejan

los comentarios anteriores. Esta tabla lista también los valores de los pesos moleculares promedio en peso estimados a partir de  $\eta_0$  como se hiciera con el resto de los materiales, los que se grafican en la Figura 4.21 paralelamente a los pesos moleculares promedio en peso estimados para los materiales base y a las concentraciones de GA calculadas por FTIR. Aquí se aprecia claramente que en el caso del CPEB, la disminución del peso molecular es mayor cuanto mayor es la concentración de GA injertados. La misma lógica siguen los CPE3 donde se observa, por ejemplo, que la mayor disminución de peso molecular la sufre CPEa3, que es precisamente el que presenta mayor grado de funcionalización. CPEa4 es el que, en comparación, presenta una disminución demasiado alta del peso molecular para el grado de injerto de GAs medido. Una variable que podría influir en este comportamiento es la polidispersión de los materiales que, como se viera a partir de la relación del valor de  $\lambda_0$  respecto del tiempo de relajación asociado al punto de cruce de  $G'$  con  $G''$  ( $1/\omega_c$ ), sería máxima en CPEa4.



**Figura 4.21.** Peso molecular de los polímeros originales y peso molecular y concentración de grupos anhídrido en los polímeros funcionalizados

En cuanto a las mezclas CPE/CPEg, al igual que en el caso del terpolímero, los datos de  $G'$  y  $\eta'$  resultan muy similares, o levemente superiores, a los de sus polímeros base. La

comparación con las predicciones de la RML (mostradas en líneas de trazos en las figuras), nuevamente muestra que existe una desviación positiva de ambos parámetros que decrece gradualmente con la frecuencia. Como se comentara anteriormente, el comportamiento observado resulta propio de mezclas miscibles con la existencia de una energía extra de mezclado producto de la interacción molecular entre los componentes.

#### **4.5. Conclusiones**

En este capítulo se presentan las propiedades de los CRP seleccionados, así como de los materiales funcionalizados con anhídrido maleico obtenidos a partir de ellos. También se analizan las mezclas de los polímeros con los correspondientes materiales funcionalizados con composiciones equivalentes a las que luego se usan al generar los nanocompuestos. Se emplearon cuatro CPE con contenidos de 3-4 %p/p de etileno y un terpolímero con 3 y 8 %p/p de etileno y butileno, respectivamente. Mediante FTIR se estimó el grado de funcionalización calculando la concentración de GA presentes en los CPEg y CPEBg. Los valores obtenidos están comprendidos entre 0.44 y 1.0 %p/p.

En análisis del comportamiento térmico de cristalización registrado a 10°C/min muestra que los CPE cristalizan a temperaturas similares, 117-118°C, y que esta disminuye marcadamente al aumentar la concentración de comonomero (101°C la de CPEa4 y 91.5°C la del CPEB) ya que la presencia del mismo reduce el largo de los segmentos cristalizables de las macromoléculas y restringe el proceso de cristalización. El 1-buteno en el terpolímero quedaría parcialmente incorporado a los cristales, haciendo que la concentración efectiva de comonomero que afecta al proceso de cristalización sea menor a la concentración total de comonomero (11 %p/p). El nivel de cristalinidad de los materiales muestra la misma tendencia, reflejando la influencia de la concentración de comonomero. Los polímeros presentan un proceso de fusión complejo en el que se puede distinguir la fusión de cristales con estructura tipo  $\gamma$  superpuesta a la forma  $\alpha$  usual en la familia de los PP. La temperatura de fusión, calculada a partir de la posición del máximo de la endoterma principal, y la entalpía muestran un comportamiento equivalente a los parámetros de cristalización en cuanto al influencia de la concentración de comonomero.

El estudio del comportamiento térmico se extendió también a los polímeros funcionalizados y las mezclas binarias, encontrando que los valores de  $\Delta H_c$  de los copolímeros no cambia luego de la funcionalización ni al mezclarlo con el correspondiente

polímero funcionalizado. Sin embargo, las temperaturas de cristalización, y en menor medida las de fusión, resultan en algunos casos mayor a las de los polímeros originales, y en otros menores. Esto es consecuencia de los efectos opuestos que la concentración de GA y los pesos moleculares tienen sobre este parámetro. La presencia de GA favorece el proceso de nucleación, aumentando la  $T_c$ , mientras que la disminución de peso molecular (resultante de la funcionalización) induce una reducción de este parámetro. En cuanto a las mezclas, éstas presentan desviación positiva de las temperaturas de fusión y cristalización respecto de una regla de mezclado, y grados de cristalinidad similares a los correspondientes polímeros base.

Al estudiar la degradación térmica no oxidativa de los polímeros usando una velocidad de calentamiento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , se observa que todos presentan comportamientos similares, con una única etapa de pérdida de peso. El terpolímero comienza a degradarse unos  $20^\circ\text{C}$  antes que los copolímeros ( $T_{1,\text{CPEB}} \cong 337^\circ\text{C}$ ) y estos lo hacen a temperaturas que aumentan al aumentar el peso molecular (desde  $356$  a  $390^\circ\text{C}$ ). Sin embargo, los cinco polímeros terminan su degradación a temperaturas muy similares ( $476$ - $481^\circ\text{C}$ ). Cabe señalar que todos los polímeros presentan una pérdida de peso de  $\sim 60\%$  al momento de alcanzar la máxima velocidad de degradación. Los polímeros funcionalizados comienzan a degradarse a temperaturas inferiores ( $20$ - $40^\circ\text{C}$  menores) que los correspondientes polímeros base, y finalizan a temperaturas iguales o levemente mayores. Las mezclas presentan un comportamiento intermedio, excepto en el caso del terpolímero, en el que comienzan el proceso de degradación a mayor temperatura que el CPEB (y por ende de los CPEBg), degradándose por consecuencia en rangos más angostos que el CPEB, ya que la degradación finaliza aproximadamente a la misma temperatura.

El análisis del comportamiento reológico de los polímeros (tanto originales como funcionalizados) bajo flujo de corte oscilatorio de pequeña amplitud reflejó las características estructurales de dichos materiales, con módulos dinámicos y parámetros, tales como la viscosidad a velocidad de deformación de corte nulo y tiempo de relajación terminal, que reflejan básicamente el peso molecular. En cuanto a las mezclas, los datos de  $G'$  y  $\eta'$  resultan muy similares a las de los polímeros base (o levemente mayores en el caso de  $G'$ ). La comparación con las predicciones de la RML muestra que, en todos los casos, existe una desviación positiva de ambos parámetros que decrece gradualmente con la frecuencia. Este comportamiento resulta propio de mezclas miscibles con la existencia de una energía extra de mezclado producto de la interacción molecular entre los componentes.

## Bibliografía

- Ardanuy, M., Velasco, J. I., Realinho, V., Arencón, D., & Martínez, A.B. (2008). Non-isothermal crystallization kinetics and activity of filler in polypropylene/Mg–Al layered double hydroxide nanocomposites. *Thermochimica Acta*, 479(1), 45-52.
- Auriemma, F., De Rosa, C., Di Girolamo, R., Malafronte, A., Scoti, M., & Cioce, C. (2016). Molecular View of Properties of Random Copolymers of Isotactic Polypropylene. *Advances in Polymer Science*, 276, 45-92.
- Bertini, F., Canetti, M., Audisio, G., Costa, G., Falqui, L. (2006). Characterization and thermal degradation of polypropylene–montmorillonite nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 91(3), 600-605.
- Berzin, F., Flat, J. J., & Vergnes, B. (2013). Grafting of maleic anhydride on polypropylene by reactive extrusion: effect of maleic anhydride and peroxide concentrations on reaction yield and products characteristics. *Journal of Polymer Engineering*, 33(8), 673-682.
- Bettini, S. H. P., & Agnelli, J. A. M. (2002). Grafting of maleic anhydride onto polypropylene by reactive extrusion. *Journal of Applied polymer science*, 85(13), 2706-2717.
- Chen, J., Cao, Y., Kang, J., & Li, H. (2010). Effect of Temperature and Comonomer Content on Thermal Behavior and Crystallization Property of the Propylene–Ethylene Random Copolymers. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, 50(2), 248-265.
- 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. and Wang J. (2013). *Melt Rheology and its Applications in the Plastic Industry*. Ed.2. Springer.
- Ding, C., Jia, D., He, H., Guo, B., & Hong, H. (2005). How organo-montmorillonite truly affects the structure and properties of polypropylene. *Polymer Testing*, 24(1), 94-100.
- Duvall, J., Sellitti, C., Myers, C., Hiltner, A., & Baer, E. (1994). Interfacial effects produced by crystallization of polypropylene with polypropylene-g-maleic anhydride compatibilizers. *Journal of Applied Polymer Science*, 52(2), 207-216.
- Eckstein, A., Suhm, J., Friedrich, C., Maier, R.D., Sassmannshausen, J., Bochmann, M., & Mülhaupt, R. (1998). Determination of plateau moduli and entanglement molecular weights of isotactic, syndiotactic, and atactic polypropylenes synthesized with metallocene catalysts. *Macromolecules*, 31(4), 1335-1340.
- Frederix, C., Lefebvre, J.M., Rochas, C., Séguéla, R., & Stoclet, G. (2010) Binary blends of linear ethylene copolymers over a wide crystallinity range: Rheology, crystallization, melting and structure properties. *Polymer* 51(13), 2903-2917.
- Gahleitner, M. (2001). Melt rheology of polyolefins. *Progress in Polymer Science*, 26(6), 895-944.
- 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.
- Graessley, W. W. (2008). *Polymeric Liquids and Networks: Dynamics and Rheology*. Garland Science.
- Groeninckx, G., Vanneste, M. & Everaert, V. (2002). Crystallization, Morphological Structure, and Melting of Polymer Blends. En *Polymer Blends Handbook*, Utracki, L.A. (Ed.), Kluwer Academic Publishers, Cap. 3, 203-294.
- Guidetti, G. P., Busi, P., Giulianelli, I., & Zannetti, R. (1983). Structure-properties relationships in some random copolymers of propylene. *European Polymer Journal*, 19(9), 757-759.
- Heinen, W., Rosenmöller, C. H., Wenzel, C. B., De Groot, H. J. M., Lugtenburg, J., & Van Duin, M. (1996). <sup>13</sup>C NMR Study of the Grafting of Maleic Anhydride onto Polyethylene, Polypropene, and Ethene– Propene Copolymers. *Macromolecules*, 29(4), 1151-1157.

- Hong, S. M., & Seo, Y. (2007). Crystallization of a Polypropylene Terpolymer Made by a Ziegler–Natta Catalyst: Formation of  $\gamma$ -phase. *The Journal of Physical Chemistry B*, 111(14), 3571-3575.
- 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.
- Jeon, K., Palza, H., Quijada, R., & Alamo, R. G. (2009). Effect of comonomer type on the crystallization kinetics and crystalline structure of random isotactic propylene 1-alkene copolymers. *Polymer*, 50(3), 832-844.
- Karian, H. (Ed.). (2003). *Handbook of polypropylene and polypropylene composites, revised and expanded*. CRC Press.
- Langston, J.A., Colby, R.H., Chung, T.C.M., Shimizu, F., Suzuki, T., & Aoki, M. (2007). Synthesis and characterization of long chain branched isotactic polypropylene via metallocene catalyst and T-reagent. *Macromolecules*, 40(8), 2712-2720.
- Li, J., Ton-That, M. T., & Tsai, S.J. (2006). PP-based nanocomposites with various intercalant types and intercalant coverages. *Polymer Engineering and Science*, 46(8), 1060-1068.
- Lonkar, S. P., Morlat-Therias, S., Caperaa, N., Leroux, F., Gardette, J. L., & Singh, R. P. (2009). Preparation and nonisothermal crystallization behavior of polypropylene/layered double hydroxide nanocomposites. *Polymer*, 50(6), 1505-1515.
- Menyhárd, A., Faludi, G., & Varga, J. (2008).  $\beta$ -Crystallisation tendency and structure of polypropylene grafted by maleic anhydride and its blends with isotactic polypropylene. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 93(3), 937-945.
- Merchan Sandoval, J. M., 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.
- Merchan Sandoval, J.M. (2016). *Preparación de nanocompuestos de polipropileno y montmorillonita por mezclado reactivo*. Tesis Doctoral en Ingeniería Química, UNS.
- Mileva, D., Androsch, R., & Radusch, H. J. (2008). Effect of cooling rate on melt-crystallization of random propylene-ethylene and propylene-1-butene copolymers. *Polymer Bulletin*, 61(5), 643-654.
- Moad, G. (1999). The synthesis of polyolefin graft copolymers by reactive extrusion. *Progress in Polymer Science*, 24(1), 81-142.
- Moore, E. P. (1996). *Polypropylene Handbook*. Hanser/Gardner Publications.
- Paavola, S., Saarinen, T., Löfgren, B., & Pitkänen, P. (2004). Propylene copolymerization with non-conjugated dienes and  $\alpha$ -olefins using supported metallocene catalyst. *Polymer*, 45(7), 2099-2110.
- Piorkowska, E. and Rutledge, G. C. (2013). *Handbook of Polymer Crystallization*. John Wiley and Sons.
- Pivokonsky, R., Zatloukal, M., Filip, P., & Tzoganakis, C. (2009). Rheological characterization and modeling of linear and branched metallocene polypropylenes prepared by reactive processing. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 156(1), 1-6.
- 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.
- Seo, Y., Kim, J., Kim, K. U., & Kim, Y. C. (2000). Study of the crystallization behaviors of polypropylene and maleic anhydride grafted polypropylene. *Polymer*, 41(7), 2639-2646.
- Utracki, L. A. (1989). *Polymer alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology*. Hanser Gardner Publications.
- Utracki, L. A. and Wilkie, C. A. (2014). *Polymer Blends Handbook*. Ed. 2. Springer.
- Vilcu, C., Grigoras, C., & Vasile, C. (2007). Thermal behavior of isotactic poly (propylene)/maleated poly (propylene) blends. *Macromolecular Materials and Engineering*, 292(4), 445-457.

- Wunderlich, B. (2005) *Thermal Analysis of Polymeric Materials*. Springer.
- Xu, W., Ge, M., & He, P. (2002). Nonisothermal crystallization kinetics of polypropylene/montmorillonite nanocomposites. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 40(5), 408-414.
- Yuan, Q., Awate, S., & Misra, R. D. K. (2006). Nonisothermal crystallization behavior of polypropylene–clay nanocomposites. *European Polymer Journal*, 42(9), 1994-2003.
- Zanetti, M., Camino, G., Reichert, P., & Mulhaupt, R. (2001). Thermal behaviour of poly(propylene) layered silicate nanocomposites. *Macromolecular Rapid Communications*, 22(3), 176-80.



# **CAPÍTULO 5**

## **NANOCOMPUESTOS BASADOS EN EL COPOLÍMERO DE PROPILENO-ETILENO-BUTILENO**



## 5.1. Introducción

En este capítulo se presenta la caracterización de los NCs elaborados a partir del terpolímero de propileno-etileno-butileno (CPEB). Este material fue usado para la elaboración de dos familias de NCs, utilizando en cada caso uno de los dos CPEBg descritos en los capítulos anteriores. Como se detalla en la Tabla 5.1, en una de las familias se mantuvo la relación de concentraciones en peso de compatibilizante a arcilla constante en 3:1 y en la otra la concentración de oMMT en 5 %p/p. Además, en el primer caso se usó el CPEBg1, que es el de menor contenido de GA, y en el segundo el CPEBg2. También se elaboró un compuesto CPEB/oMMT con 5 %p/p de arcilla y sin compatibilizante (C5), a modo de referencia. En la Tabla 5.1 se especifica la nomenclatura utilizada, y las cantidades de cada componente empleados en la elaboración de los materiales.

**Tabla 5.1.** Composición de compuestos y mezclas elaborados en base al CPEB.

<i>Material</i>	<i>CPEB</i> ( %p/p)	<i>CPEBg</i> ( %p/p)	<i>oMMT</i> ( %p/p)	<i>CPEBg:oMMT</i>
N2 *	92	6	2	3:1
N5 *	80	15	5	3:1
N8 *	68	24	8	3:1
N5-11 **	90	5	5	1:1
N5-21 **	85	10	5	2:1
N5-31 **	80	15	5	3:1
C5	95	-	5	-

\*Muestras preparadas con CPEBg1, compatibilizante con 0.44 %p/p de GA.

\*\* Muestras preparadas con CPEBg2, compatibilizante con 0.57 %p/p de GA.

En la próxima Sección se presenta el análisis de la microestructura de los NCs basada en las técnicas de DRX y SEM. A ella le sigue una Sección dedicada a la discusión de los resultados de la caracterización por FTIR. Luego, la caracterización térmica realizada mediante DSC y TGA se presenta en la Sección 5.4, y el análisis de las propiedades reológicas de corte y extensionales de los NCs y mezclas en la Sección 5.5. Posteriormente se discuten los resultados de permeabilidad al oxígeno y degradación mediante UV. Finalmente, la Sección 5.8 incluye un estudio preliminar de NCs elaborados en un mini-extrusor comparando sus propiedades con las descritas en las secciones precedentes.

## 5.2. Caracterización estructural

La microestructura de los materiales sintetizados en base al CPEB fue estudiada mediante DRX y SEM de acuerdo a las metodologías y condiciones descritas en el Capítulo 3.

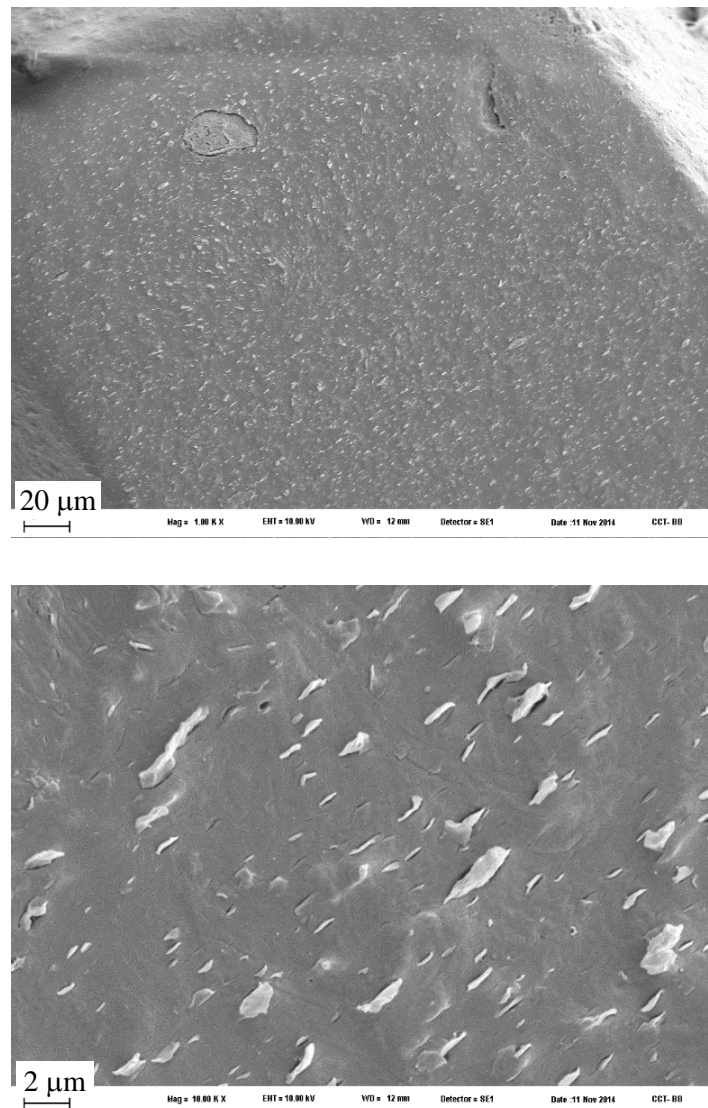
### 5.2.1. Microscopía Electrónica de Barrido

Las micrografías de SEM de los compuestos que se muestran en este capítulo corresponden a materiales sometidos previamente a un tratamiento térmico y a muestras preparadas de acuerdo a lo descrito en la Sección 3.4.1. 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). El tratamiento consiste en someter al material a 185°C durante 1 h bajo atmósfera de nitrógeno. Estas condiciones son las mismas que se usan en el añejamiento térmico durante el estudio reológico.

De todas las imágenes SEM obtenidas a distintas magnificaciones, se han seleccionado aquellas tomadas con magnificaciones de 1000x y 10000x. De esta manera se pretende mostrar tanto la morfología global de los materiales y el grado de homogeneidad de la arcilla distribuida en la matriz polimérica (mediante las micrografías a 1000x) como también el detalle de la estructura de fases. Las imágenes obtenidas a 10000x permiten, por ejemplo, analizar el tamaño promedio de los tactoides, grado de delaminación, grado de adhesión entre polímero y carga, etc. Cabe destacar que las imágenes que se muestran son representativas de las superficies observadas en el estudio.

La Figura 5.1 exhibe las micrografías obtenidas a ambas magnificaciones de C5, material preparado con CPEB y 5 %p/p de oMMT. La imagen con menor magnificación muestra una distribución homogénea de pequeñas partículas de arcilla en la matriz, así como la presencia de un agregado o cúmulo original de oMMT (diámetro ~20  $\mu\text{m}$ ). La micrografía tomada con magnificación de 10000x permite ver que las partículas de arcilla son pequeñas, pero de espesor no muy delgado. De acuerdo a lo que se aprecia, tendrían de unos 500 nm de espesor máximo. Considerando que al menos una de las dimensiones de una carga debe estar en la escala del nanómetro, es decir, ser inferior a ~50 nm, para que un compuesto pueda clasificarse como "nanocompuesto", se diría que en el caso de C5 se tendría seguramente un compuesto tradicional de carga muy pequeña, o "microcompuesto". Como se verá más

adelante, los resultados de reología resultan concluyentes en este sentido. Se deduce, entonces, que las condiciones de flujo generadas en la mezcladora logran desagregar la mayoría de los cúmulos de arcilla en partículas de mucho menor tamaño pero sin generar una verdadera delaminación en tactoides delgados. En la micrografía se aprecia, además, que algunas partículas se encuentran separadas de la matriz polimérica, lo que indicaría que no existe buena adhesión entre ambos materiales, seguramente producto de la baja afinidad entre ellos.

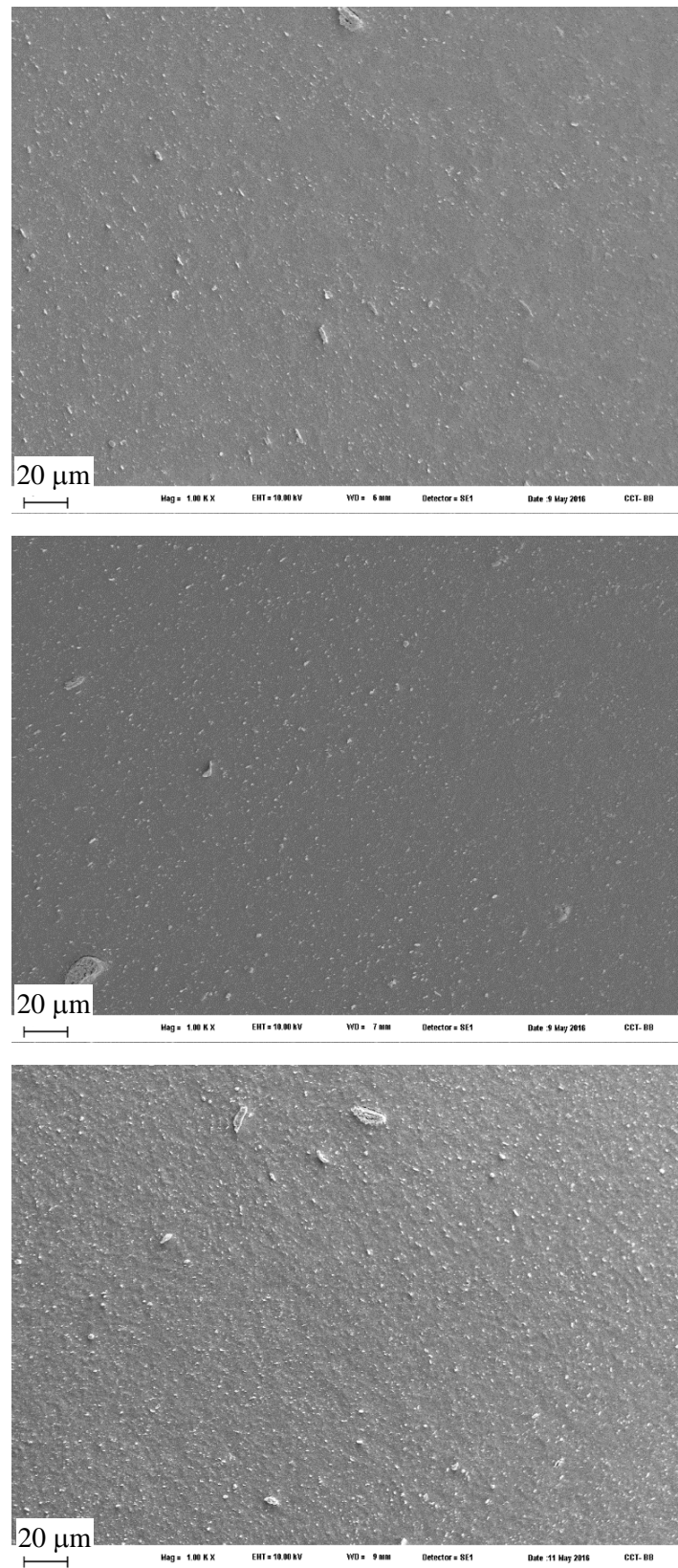


**Figura 5.1.** Micrografías de C5. Magnificaciones 1000x (sup.) y 10000x (inf.).

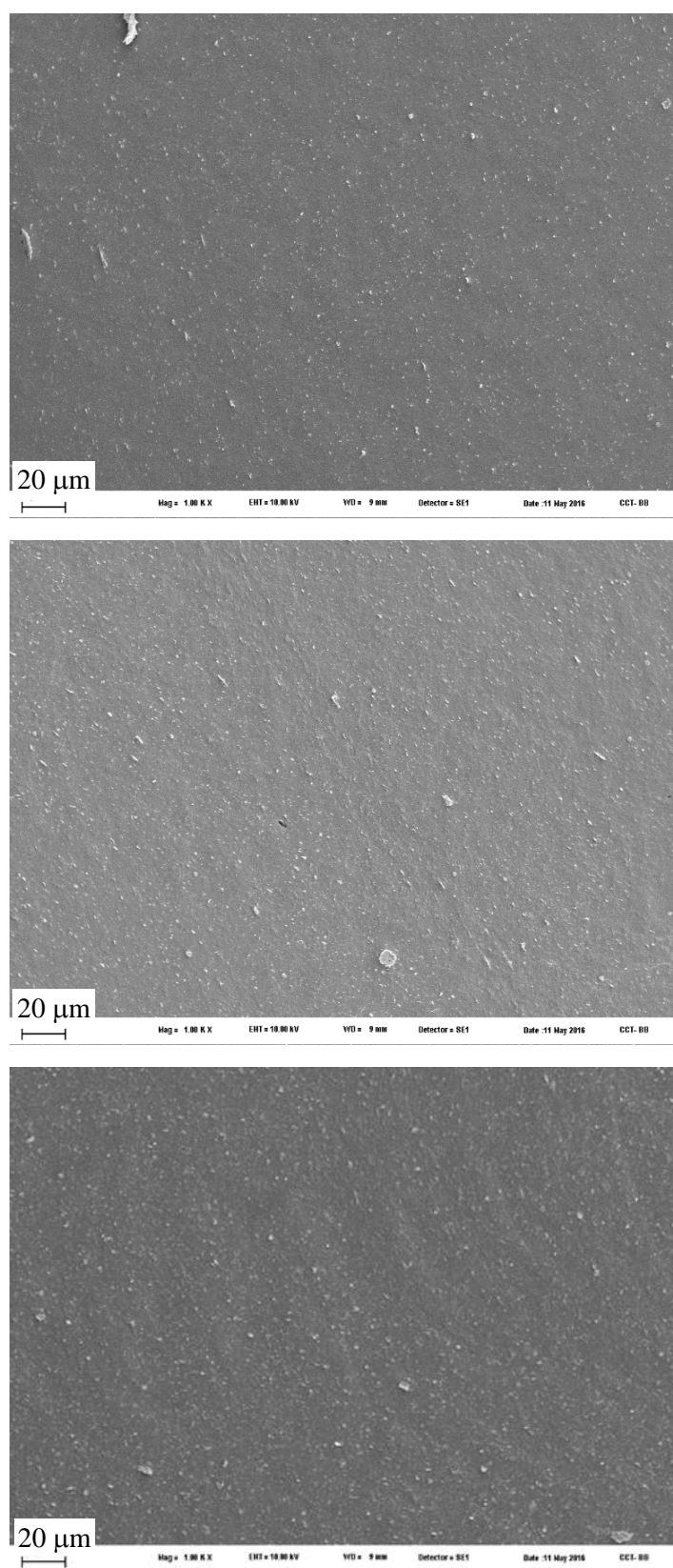
Cabe señalar que la arcilla original está formada por agregados cuyo tamaño promedio es de 15 a 25  $\mu\text{m}$  de diámetro por lo que las magnificaciones utilizadas permiten analizar con claridad el grado de desagregación logrado. Así por ejemplo, el considerar un 5 %p/p de arcilla distribuida en agregados de 20  $\mu\text{m}$  de diámetro promedio y densidad de 1.7  $\text{g}/\text{cm}^3$  (que es la densidad de la oMMT) resulta en que existirían alrededor de 50 de esos agregados en un volumen cúbico de 200  $\mu\text{m}$  de lado. En una superficie del tamaño de las observadas con la magnificación 1000x se deberían encontrar, entonces, un máximo de  $\sim 14$  cúmulos si ellos no se hubieran desagregado o exfoliado. Es más, desde un punto de vista probabilístico, a una magnificación de 10000x seguramente no se vería entonces ninguna partícula de arcilla (o sólo una fracción de una). Se deduce así que cuantas más partículas se observan en las imágenes, más desagregación/exfoliación ha ocurrido en el mezclado.

Por otro lado, de lograrse la exfoliación total de la arcilla, se separarían láminas (de  $\sim 1$   $\mu\text{m}$  de diámetro y 1 nm de espesor) con una densidad de 4  $\text{g}/\text{cm}^3$  (correspondiente al alúmino-silicato). Por lo tanto, un 5 %p/p de oMMT (que posee 63 %p/p de material inorgánico) totalmente delaminada daría lugar a unas 70 millones de láminas en un volumen cúbico de 200  $\mu\text{m}$  de lado, que correspondería a aproximadamente  $1.7 \times 10^5$  láminas en una superficie de corte como las observadas por SEM a una magnificación de 1000x (o a 1700 láminas a una magnificación de 10000x). Estos cálculos muestran que, de lograrse la exfoliación total, el punto de percolación de las láminas se daría a una concentración muy baja de arcilla (mucho menor al 5 %p/p). Además, también muestran que el grado de desagregación de la oMMT logrado en el caso de C5, material en el que no se usa compatibilizante, es alto.

Las imágenes correspondientes a los NCs compatibilizados, obtenidas con una magnificación de 1000x, se presentan en las Figuras 5.2 y 5.3. La primera corresponde a los NCs basados en 5 %p/p de oMMT y diferente cantidad de CPEBg2, mientras que la segunda incluye los NCs preparados con diferentes cantidades de oMMT basados en CPEBg1. Se observa que todos los NCs presentan una distribución homogénea de pequeños tactoides cuyo tamaño indica que durante el mezclado en fundido ha tenido lugar un alto grado de desagregación de los cúmulos originales de arcilla. Se ven también algunos agregados de partículas, aunque menores al tamaño promedio de los cúmulos originales.



**Figura 5.2.** Micrografías de los compuestos N5-11 (sup.), N5-21 (med.) y N5-31 (inf). Magnificación 1000x.



**Figura 5.3.** Micrografías de los compuestos N2 (sup.), N5 (med.) y N8 (inf). Magnificación 1000x.

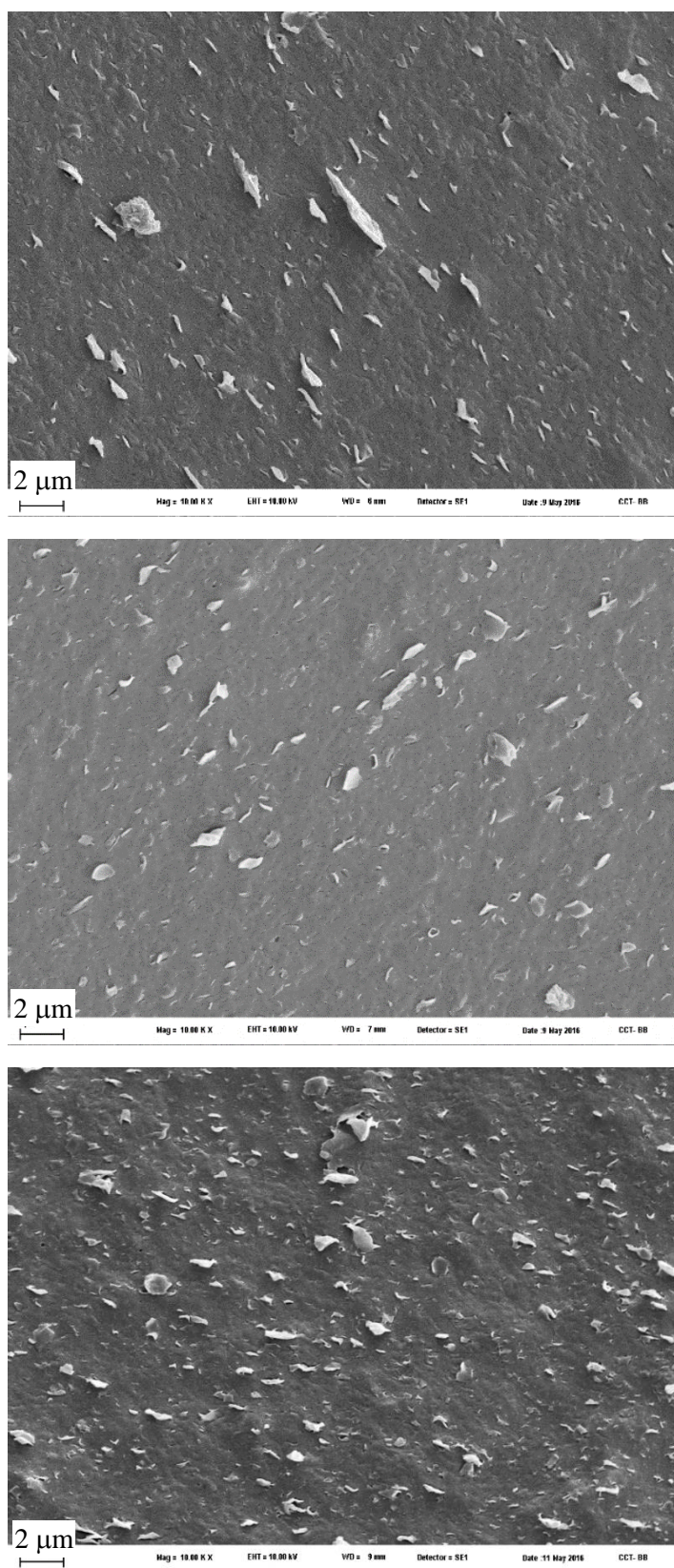


La Figura 5.4 exhibe las micrográficas con los correspondientes detalles de las estructuras de fase de los NCs N5-11, N5-21 y N5-31. Aquí se observa más claramente que en la Figura 5.2 que los tactoides de arcilla son, en todos los casos, pequeños y muy delgados. De hecho, son bastante más chicos y delgados que en el caso de C5 y, consecuentemente, más numerosos. Se ve, además, que el tamaño de los tactoides disminuye marcadamente con el incremento en la concentración de CPEBg2 (5, 10 y 15 %p/p en N5-11, N5-21 y N5-31, respectivamente), lo que va acompañado del consecuente aumento en número de tactoides. Además, se observa una excelente adhesión arcilla-polímero. Puede decirse entonces que la presencia del compatibilizante, con su carácter más polar que el CPEB, favorece la interacción polímero-arcilla y mejora el grado de delaminación de los tactoides.

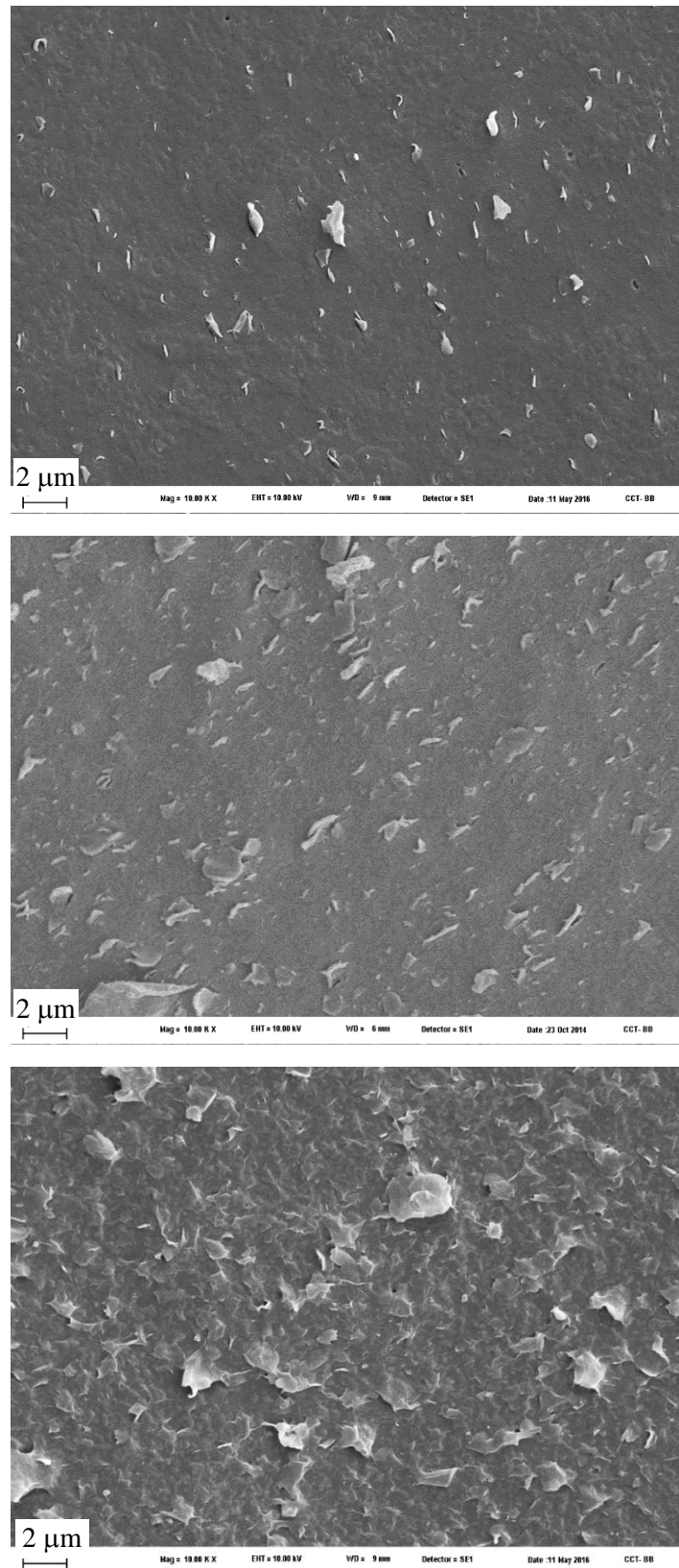
La Figura 5.5 presenta imágenes con magnificación 10000x de N2, N5 y N8. Al igual que el conjunto anterior de NCs, los tres materiales muestran tactoides pequeños y más delgados que en el caso de C5, y una excelente adhesión carga-matriz. El NC con mayor concentración de carga, N8, muestra una estructura que se distingue frente a las de N2 y N5, dado que los tactoides de arcilla parecen estar “enredados”, en contacto unos con otros, sugiriendo la formación de una red tridimensional sólida dentro de la masa polimérica. Es decir, el grado de exfoliación alcanzado por la arcilla en N8 corresponde a una estructura altamente percolada. Esto no ocurre en N2 y no parece ocurrir en N5. Por otro lado, las imágenes de estos dos materiales muestran tactoides que parecen tener tamaños similares. Es decir, las imágenes sugieren que el grado de delaminación alcanzado en N2 y N5 es prácticamente el mismo, independientemente de la cantidad de arcilla presente.

La Figura 5.6 exhibe nuevamente la microestructura de N8, ahora con una magnificación de 40000x. Esta micrografía muestra con mayor claridad cómo las partículas de arcilla se tocan unas con otras, formando la estructura percolada antes mencionada. Puede apreciarse, además, la alta flexibilidad de las láminas de arcilla (como se comentara en la Sección 2.2), que les permite curvarse sobre si mismas varias veces.

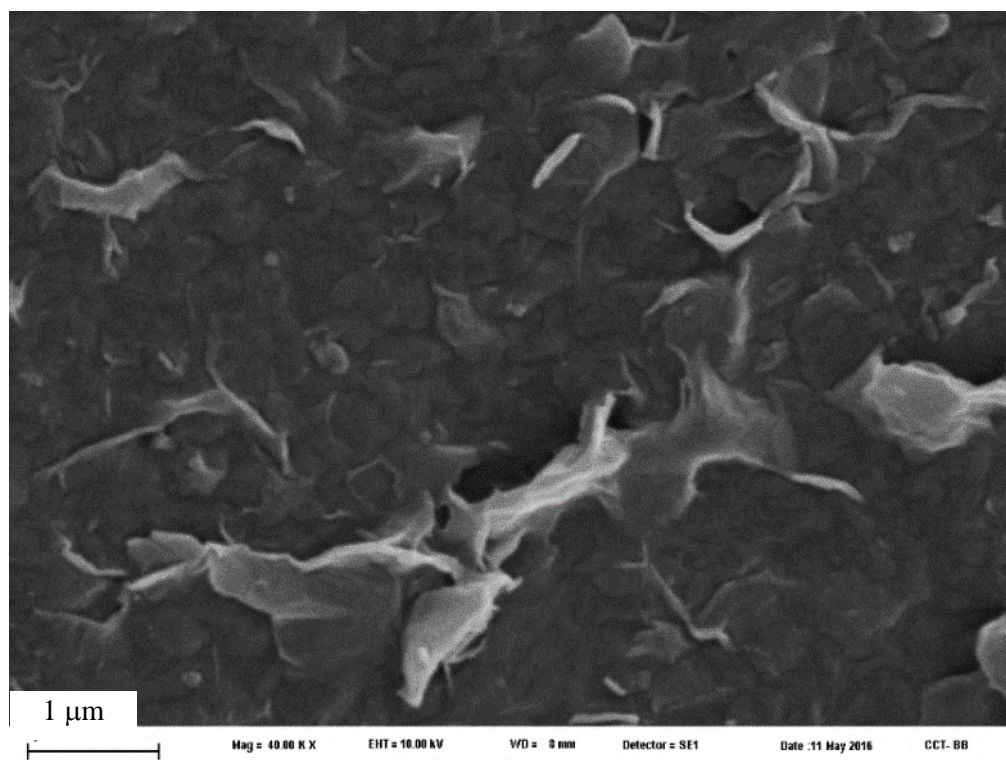
Finalmente, si se comparan las estructuras de fase de los NCs N5-31 (Figura 5.4 (*inf.*)) y N5 (Figura 5.5 (*med.*)), los que difieren sólo en el compatibilizante usado, puede apreciarse claramente que N5-31 presenta mayor cantidad de tactoides de menor tamaño promedio. Esto se puede asociar a la mayor concentración de GAs presente en CPEBg2, que es el usado en N5-31. La mayor cantidad de GAs estaría incrementando la interacción



**Figura 5.4.** Micrografías de los compuestos N5-11 (sup.), N5-21 (med.) y N5-31 (inf.). Magnificación 10000x.



**Figura 5.5.** Micrografías de los compuestos N2 (sup.), N5 (med.) y N8 (inf). Magnificación 10000x.



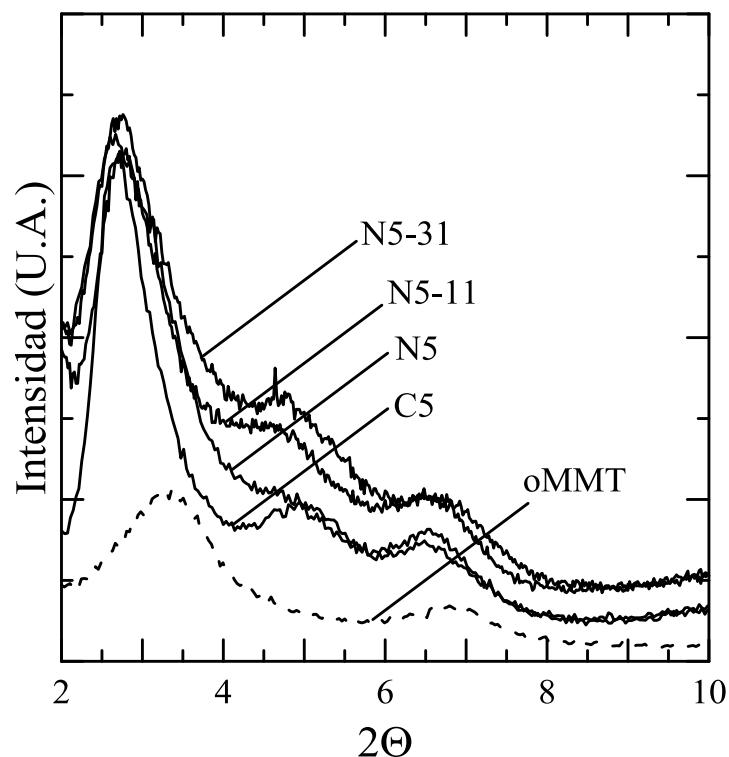
**Figura 5.6.** Micrografía del compuesto N8 obtenida usando una magnificación de 40000x.

arcilla-polímero, que se estaría reflejando en la mayor delaminación de los apilamientos de arcilla. Adicionalmente, es interesante notar que la estructura de fases de N5 se asemeja a la de N5-21 (ver Figura 5.4 (med.)). Esto refuerza el concepto de que la concentración de GAs es el factor clave en la delaminación de la arcilla en tactoides delgados, ya que ambos materiales presentan concentraciones similares de estos grupos polares (N5 posee un 15 %p/p de compatibilizante con 0.44 %p/p de GA, mientras que N5-21 presenta un 10 %p/p de compatibilizante con 0.57 %p/p de GA).

### **5.2.1. Difracción de Rayos X**

El estudio de la estructura de fases de los NCs fue completado mediante su caracterización por DRX siguiendo la metodología comentada en la Sección 3.4.2. La Figura 5.7 presenta el difractograma obtenido para la *Nanomer I.44P* original, junto con el de la mayoría de los NCs basados en 5 %p/p de arcilla. Los difractogramas mostrados son representativos de los varios obtenidos para cada material. En primer lugar, se observa que la difracción correspondiente al plano cristalográfico *001* de la oMMT original (ubicado en  $2\theta \approx 3.3^\circ$ )

sufre un desplazamiento hacia ángulos menores (a  $2\theta \approx 2.7^\circ$ ) cuando la arcilla se encuentra incorporada en los compuestos. Los ángulos en que se centra esta difracción permite calcular el espaciado basal  $d_{001}$  (distancia comprendida por el espesor de una lámina y un espacio interlaminar) de la arcilla, ya sea pura o en los compuestos, usando la ley de Bragg (Ecuación 3.1). Los valores de  $d_{001}$  calculados promediando los resultados de 2 a 6 muestras por material se listan en la Tabla 5.2. Se observa que el espaciado basal promedio de 2.6 nm de la oMMT original, aumenta 0.5 a 0.7 nm en los compuestos, llegando a valer entre 3.1 y 3.3 nm. Este incremento en la distancia entre láminas estaría ocurriendo debido a la penetración de segmentos de cadenas poliméricas en el espaciado basal de la arcilla durante el proceso de elaboración de los materiales compuestos, dando lugar a NCs del tipo *intercalados/exfoliados*. Además, se observa que el uso de 5 %p/p de carga, produce siempre aumentos semejantes, independientemente del uso o no de compatibilizante, del contenido de GAs del mismo, y del grado de exfoliación alcanzado por la arcilla.



**Figura 5.7.** Difractogramas de rayos X de la oMMT y los NCs con 5 %p/p de arcilla.

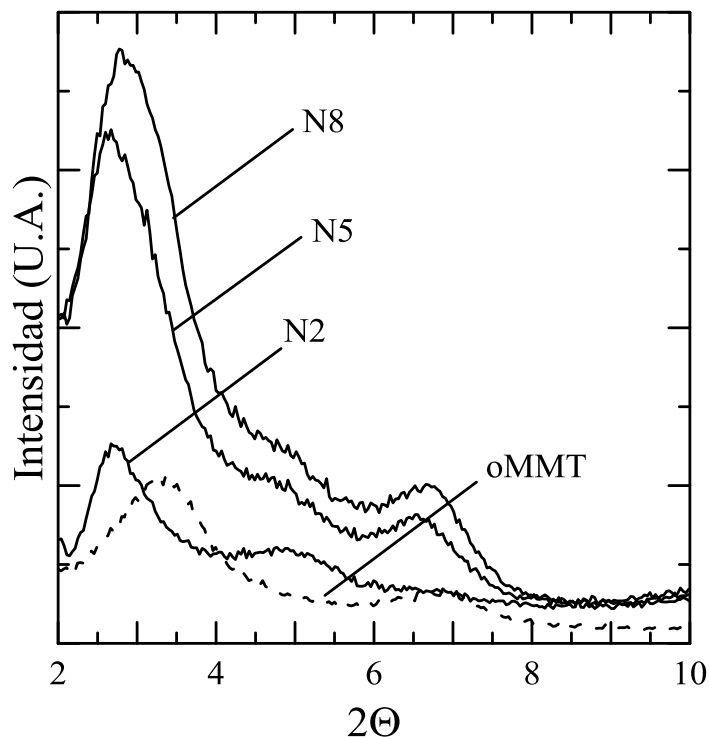
**Tabla 5.2.** Información extraída de los difractogramas de la oMMT original y de los nanocompuestos basados en CPEB.

<i>Muestra</i>	$d_{001}$ (nm)	$\beta_{1/2}$ (°)	$I_{\max}$
<i>oMMT</i>	2.6	0.57	---
<i>N2</i>	3.3	0.40	25
<i>N5</i>	3.3	0.48	50
<i>N8</i>	3.2	0.54	67
<i>N5-11</i>	3.2	0.40	51
<i>N5-21</i>	3.1	0.46	---
<i>N5-31</i>	3.2	0.44	51
<i>C5</i>	3.3	0.35	80

La Tabla 5.2 también incluye el valor de la máxima intensidad ( $I_{\max}$ ) de la difracción del plano cristalográfico  $001$  de la oMMT (relativas a las correspondientes líneas de base), así como el valor del ancho a la mitad de altura media,  $\beta_{1/2} = \theta_1 - \theta_2$  determinado en  $I_{\max}/2$ . Estos valores refuerzan lo que se observa en la Figura 5.7, respecto a que C5 presenta una difracción del plano  $001$  de la arcilla más intensa y más angosta que el resto de los NCs. Esto señala que, aun cuando la arcilla está similarmente intercalada en todos los NCs, el grado de delaminación que alcanza en aquellos compatibilizados es mayor. Además, la forma de los difractogramas a ángulos  $2\theta$  muy cercanos a  $2^\circ$  sugiere la existencia en los NCs compatibilizados de fracciones de arcilla con un espaciado muy alto, que podría incluso estar totalmente exfoliada (Mittal, 2009).

Los difractogramas obtenidos para el grupo de NCs preparados con diferentes cantidades de carga se muestran en la Figura 5.8. Estos también son representativos de todas las muestras analizadas. Al igual que los anteriores, estos NCs muestran un corrimiento de la difracción del plano  $001$  de la oMMT original hacia ángulos menores. Este corrimiento resulta ser similar en los tres NCs, y similar a los de los materiales antes analizados. El cambio está en la intensidad de la difracción, la que, como es de esperar, aumenta con la concentración de carga.

Resumiendo las observaciones de DRX y SEM, se puede decir que los NCs de PEBC sintetizados son de tipo intercalado/exfoliado, con tactoides de arcilla que disminuyen en espesor con el aumento de la concentración de GAs en el compatibilizante pero que presentan una separación entre láminas que no se ve afectada.



**Figura 5.8.** Diffractogramas de rayos X de la oMMT y los NCs sintetizados con relación 3:1 compatibilizante:arcilla.

Los trabajos que aparecen en la literatura basados en NCs de PP preparados por mezclado en fundido usando oMMTs similares a la *Nanomer I44.P* (es decir, modificadas con sales de alquilamonio con dos cadenas alquílicas largas) reportan valores de espaciado basal  $d_{001}$  en el rango 3.1-3.8 nm al usar PP funcionalizado con AM (Galgali *et al.*, 2001; Ton-That *et al.*, 2004; Li *et al.*, 2006; Rohlmann *et al.*, 2006, 2008; Passaglia *et al.*, 2008a; Santos *et al.*, 2009; Silvano *et al.*, 2013), y en el rango 2.5-3.1 nm al usar la arcilla Cloisite 20A (que también lleva el modificador 2M2HTA) (Gianelli *et al.*, 2005; Lertwimolnun *et al.*, 2005; Lai *et al.*, 2009; Pascual *et al.*, 2009; Chrissopoulou y Anastasiadis, 2011). Los únicos trabajos en los que se reportan valores de espaciado basal de ~4.0 nm o mayores para este tipo de arcilla son los de Kotek y colaboradores (2005) y Dal Castel y colaboradores (2009), quienes prepararon compuestos por mezclado en fundido de PP y Cloisite 15A (también basada en 2M2HTA) pero usando PP clorosulfonado y EVOH como compatibilizantes, respectivamente. Cabe aclarar que los comentarios anteriores, referidos al grado de intercalación logrado, son independientes del grado de exfoliación que se obtiene, el que, en general, es considerable al usar este tipo de arcillas. Sin embargo, no son muchos los que reportan grados de exfoliación realmente altos. A saber, sólo algunos trabajos que también logran alta intercalación (Kotek *et al.*, 2005) o que usan alta relación de

compatibilizante/oMMT (Lai *et al.*, 2009).

Los tres trabajos que estudian NCs basados en CRP con bajo contenido de comonomero, <15 %p/p (Preschilla *et al.*, 2008; Palza, 2010; Liu *et al.*, 2012), también observan un aumento finito del espaciado interlaminar de la oMMT, aunque de ellos sólo uno (Palza, 2010) usó una arcilla organofílica semejante a la I44.P.

En cuanto a NCs basados en PE y arcillas modificadas con 2M2HTA, los resultados son variados. Algunos autores no han observado prácticamente cambio del espaciado interlaminar de la arcilla al estar mezclada en el compuesto, aun habiendo logrado altos grados de delaminación / exfoliación (Hotta y Paul, 2004; Ranade *et al.*, 2005; Horst *et al.*, 2012). En el caso de Spencer y colaboradores (2010), ellos tampoco observaron efecto de la concentración de PEg sobre la posición del pico de difracción 001 para compuestos preparados con 5% de oMMT, pero encontraron un leve desplazamiento hacia ángulos mayores respecto de la arcilla original. Finalmente, algunos autores (Devendra *et al.*, 2006; Zhong *et al.*, 2007; Durmus *et al.*, 2007) detectaron un leve corrimiento hacia ángulos bajos al mezclar PE con PEg y o-MMT. Al analizar los materiales y las condiciones de mezclado usadas por los diferentes autores, no se pudo encontrar una correlación que explique los distintos comportamientos observados.

Una información adicional que se puede intentar extraer de los picos de difracción, es el espesor mínimo promedio de los tactoides que conforman un NC (Sepehr *et al.*, 2005; Tokihisa *et al.*, 2006). Dicho valor se puede estimar a partir de la *Ecuación de Scherrer* usada para el cálculo del tamaño de nano-cristales (Klug y Alexander, 1974)

$$h_T = \frac{k \lambda}{\beta_{1/2} \cos \theta_B}$$

**Ecuación 5.1.** Ecuación de Scherrer.

la cual relaciona el espesor mínimo promedio de los tactoides que generan la difracción ( $h_T$ , en nm), la longitud de onda de la radiación empleada ( $\lambda = 0.154$  nm en este caso), el ancho del pico de difracción correspondiente al plano 001 de la arcilla,  $\beta_{1/2} \cong \theta_1 - \theta_2$ , estimado a la mitad de su altura ( $I_{max}/2$ ), la ubicación del centro del pico,  $\theta_B \cong (\theta_1 + \theta_2)/2$ , y un factor de forma ( $k \approx 0.94$ ) (Klug y Alexander, 1974; Ren *et al.*, 2000; Sepehr *et al.*, 2005). A partir de estos espesores puede estimarse también el número mínimo de láminas de arcilla que



componen un tactoide promedio ( $N_{Tm}$ )

$$N_{Tm} = 1 + h_T/d_{001}$$

**Ecuación 5.2.** Estimación del número mínimo de láminas por tactoide promedio.

La Tabla 5.3 lista los valores de  $h_T$  y  $N_{Tm}$  estimados a partir de los difractogramas de los NCs usando las ecuaciones anteriores. Como se puede observar los valores predichos son muy pequeños, sólo un poco mayores a la resolución del SEM (~10 nm) y sugieren que los tactoides de menor tamaño tienen unas 7 láminas. Además, de acuerdo a estos cálculos, los NCs preparados con 5 %p/p de arcilla presentarían tactoides con espesor mínimo similar (promedio =  $18.6 \pm 1.1$  nm), menor a los de C5. Por otro lado, los NCs basados en CPEBg1 tendrían tactoides con espesor mínimo que disminuiría al aumentar la concentración de arcilla. Estas mismas tendencias se ven reflejadas en los números de láminas que formarían los tactoides de espesor mínimo en los NCs con compatibilizante. Además, es interesante observar que el espesor del tactoide mínimo de oMMT pura (14.5 nm) expandido de acuerdo al aumento de espaciado interlaminar en la arcilla intercalada ( $d_{001}=3.2$  frente a 2.6 nm) resulta en un tactoide de 18 nm, valor muy cercano al promedio calculado para la oMMT en los NCs.

**Tabla 5.3.** Valor mínimo promedio de espesor de tactoide ( $h_T$ ) y número de láminas por tactoide ( $N_{Tm}$ ), estimados a partir de las Ecuaciones 5.1 y 5.2, respectivamente. Los valores de  $h_T$  son un promedio de tres mediciones, y presentan una desviación de  $\pm 2$  nm

<b>Muestra</b>	<b><math>h_T</math> (nm)</b>	<b><math>N_{Tm}</math></b>
<b>oMMT</b>	14.5	6.6
<b>N2</b>	21	7.3
<b>N5</b>	17.5	6.2
<b>N8</b>	15.5	5.8
<b>N5-11</b>	20	7.3
<b>N5-21</b>	18	6.8
<b>N5-31</b>	19	6.9
<b>C5</b>	22.5	7.8

### 5.3. Caracterización química

La caracterización química de los materiales se realizó analizando los espectros de infrarrojo obtenidos por FTIR bajo las condiciones especificadas en la Sección 3.4.3. En particular se consideran dos regiones de los espectros. La primera, comprendida entre 1900 y 1600  $\text{cm}^{-1}$ , permite identificar bandas de absorción asociadas a grupos carbonilo ( $\text{C}=\text{O}$ ) (1790-1720  $\text{cm}^{-1}$ ) (Bellamy, 1980), en este caso provenientes del AM. En la segunda región, comprendida entre 1200 y 900  $\text{cm}^{-1}$ , se encuentran las bandas de absorción asociadas a los grupos Si-O-Si de la arcilla, centradas en aproximadamente 1040  $\text{cm}^{-1}$  (Madejová *et al.*, 2010). Para el análisis, todos los espectros fueron normalizados con la intensidad de la banda de absorción ubicada a 2720  $\text{cm}^{-1}$ , característica de los grupos metilo ( $-\text{CH}_3$ ) del terpolímero, a fin de independizar los resultados del espesor de las películas utilizadas.

Las Figuras 5.9 y 5.10 exhiben las dos regiones de interés antes mencionadas con los espectros de C5 y los NCs de N5-11, N5-21 y N5-31 basados en CPEBg2. Además, se incluyen los espectros de CPEB y CPEBg2 ya discutidos en la Sección 4.2. Respecto de la Figura 5.9, y como ya se comentara, CPEB no presenta bandas de absorción mientras que el polímero funcionalizado muestra bandas localizadas a 1790 y 1715-1735  $\text{cm}^{-1}$ , correspondientes a grupos carbonilo ( $\text{C}=\text{O}$ ) de grupos anhídrido y carboxílicos, respectivamente. Es interesante notar que los NCs en los que se ha usado CPEBg2, no presentan la banda de absorción a 1790  $\text{cm}^{-1}$ , que si se observaba en las mezclas binarias CPEB/CPEBg2. Esto estaría sugiriendo que los GA del compatibilizante son consumidos durante el proceso de mezclado en fundido, probablemente en reacciones químicas con el surfactante de la oMMT o con arcilla misma. Por otro lado, si se analiza la banda ancha centrada en 1720  $\text{cm}^{-1}$ , se observa que ella está presente en C5 (probablemente por cierto grado de oxidación durante el mezclado) y también en los demás NCs. Dado que esta banda tiene una intensidad algo mayor en los NCs compatibilizados, se deduce que, aun habiendo algo de oxidación (como en C5), las reacciones en las que se consumen los GA durante el mezclado seguramente dan lugar a nuevos grupos químicos con carbonilos. Estos carbonilos provendrían de ácidos carboxílicos, amidas, imidas, y/o ésteres, que contribuyen a la banda de absorción en 1715-1735  $\text{cm}^{-1}$ . Cabe señalar que todos los materiales tienen antioxidante, agregado casi al final del mezclado, cuyos carbonilos de los grupos éster contribuirían con absorción a 1730  $\text{cm}^{-1}$ , aunque en forma leve como lo demuestra la pequeña intensidad de la banda en CPEB.

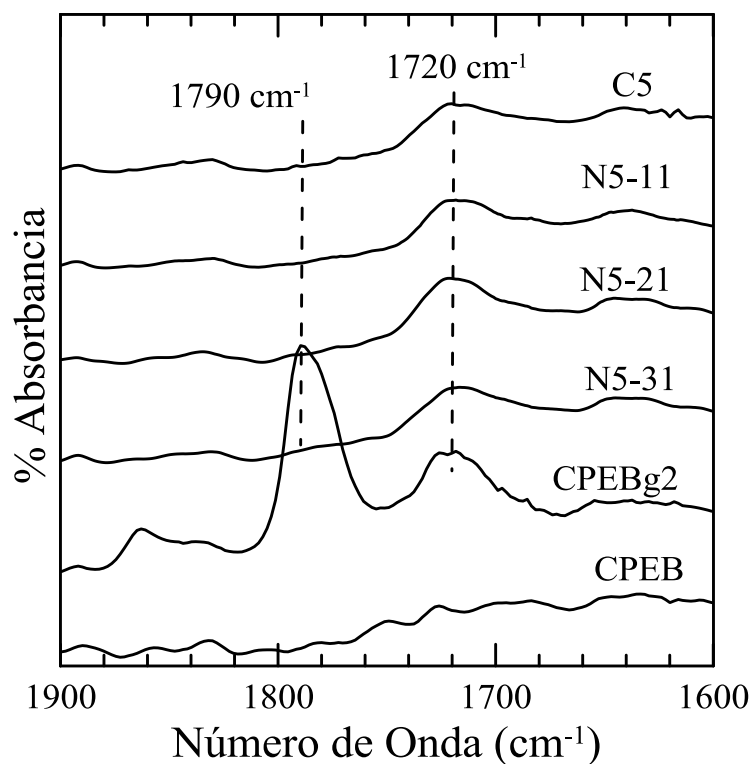


Figura 5.9. Región de carbonilos de los espectros de infrarrojo de CPEB, CPEBg2, C5 y los NC basados en CPEBg2.

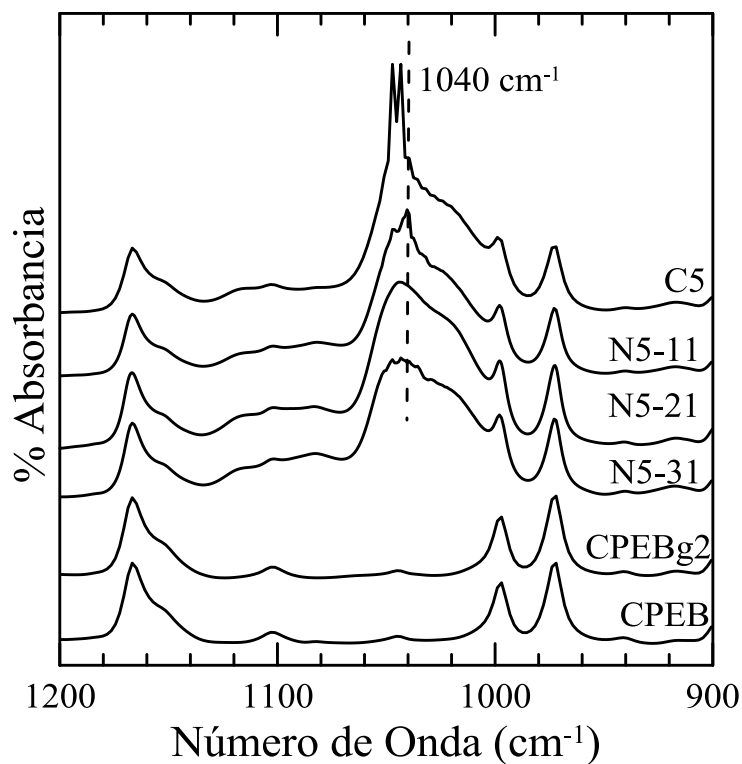
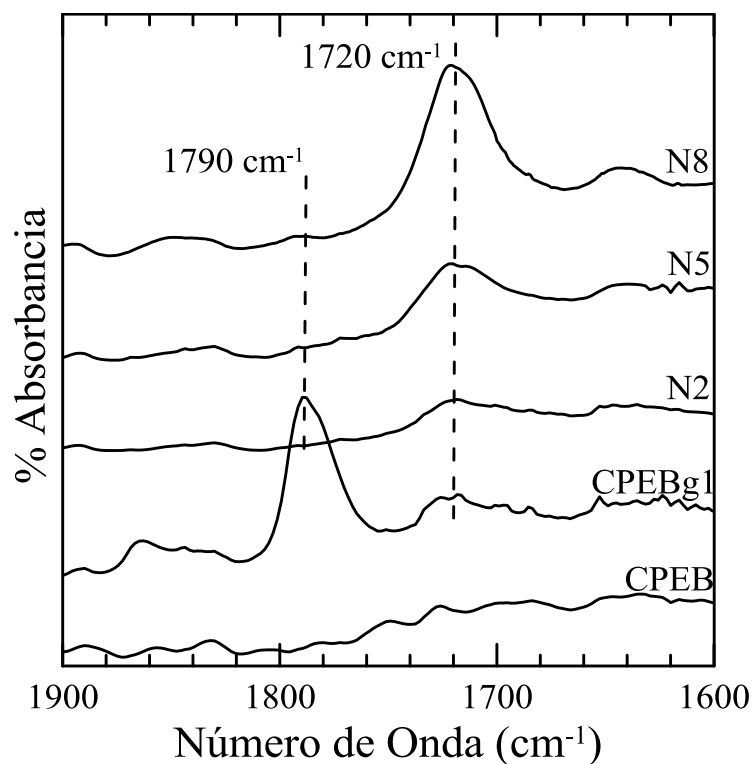


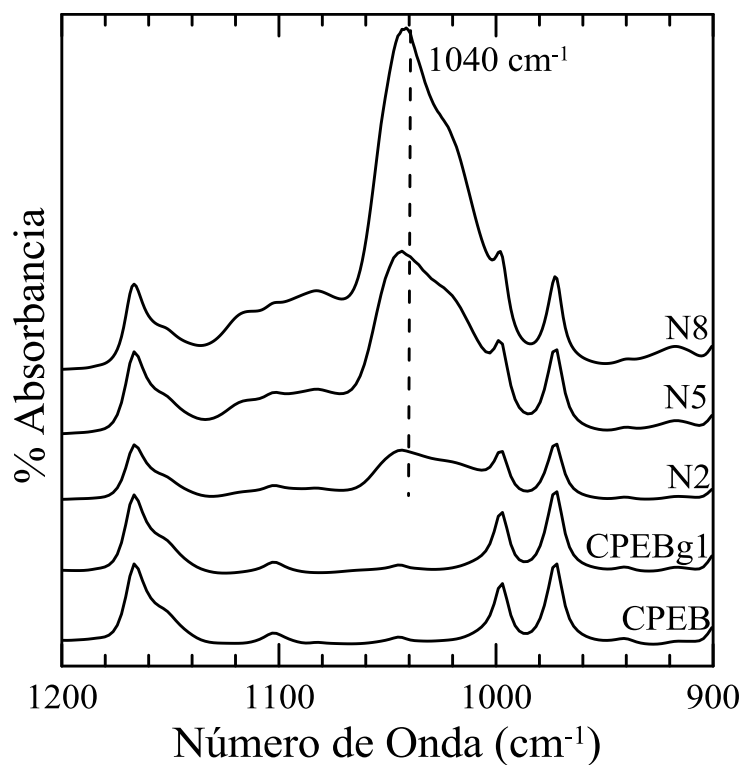
Figura 5.10. Región de grupos Si-O-Si de los espectros de infrarrojo de CPEB, CPEBg2, C5 y los NC basados en CPEBg2.

Cuando se analiza la región a bajos números de onda de los espectros, la que se presenta en la Figura 5.10, se observa que los NCs presentan un conjunto de bandas de absorción solapadas centradas en  $\sim 1040 \text{ cm}^{-1}$ , las que son asociadas a los grupos Si-O-Si propios de la arcilla (Ijdo *et al.*, 2006; Cole, 2008; Madejová *et al.*, 2010). La intensidad de estas bandas es similar en todos los NCs, lo que es de esperar ya que cuentan con la misma concentración de oMMT. Es de notar, sin embargo, que existen diferencias entre las formas de estas bandas. Según Cole (2008), esto podría adjudicarse a diferencias en el grado de intercalación/exfoliación de la arcilla. Aparentemente, un pico de absorción más ancho y de menor intensidad indicaría un mayor grado de intercalación/exfoliación. En el caso de los NCs de la Figura 5.10, en los que los valores de  $d_{001}$  son todos similares, la forma de la banda centrada en  $1040 \text{ cm}^{-1}$  sugiere, de acuerdo con la propuesta de Cole, un mayor grado de exfoliación cuando está presente el compatibilizante y cuando aumenta su concentración.

Las Figuras 5.11 y 5.12 presentan los espectros de los NCs N2, N5 y N8, como así también los del CPEB y CPEBg1. Como ya se comentara en el Capítulo 4, el compatibilizante CPEBg1 presenta bandas asociadas a grupos carbonilo de anhídrido y carboxílico, aunque de menor intensidad que el CPEBg2 debido a la menor concentración de GA. La Figura 5.11 muestra que, al igual que en los NCs descritos en los párrafos anteriores, los preparados con CPEBg1 no presentan la banda de absorción de los GA ( $1790 \text{ cm}^{-1}$ ) y sí la banda ubicada alrededor de  $1720 \text{ cm}^{-1}$ . La intensidad de esta última aumenta con el contenido de arcilla. Una vez más los resultados sugieren que los GA son consumidos en reacciones químicas que involucran la oMMT. Aun habiendo reacciones de oxidación, los GA que desaparecen estarían dando lugar a bandas de absorción de carbonilos, en  $1715\text{-}1735 \text{ cm}^{-1}$ . Como se comentara anteriormente, este fenómeno ha sido observado en otros NCs poliméricos en los que también se han usado compatibilizantes funcionalizados con AM, y ha sido asociado a reacciones químicas entre los GA del compatibilizante y el surfactante de la arcilla (Százdi *et al.* 2005, Rohlmann *et al.* 2006, Passaglia *et al.*, 2008b; Horst *et al.* 2014; Merchan Sandoval *et al.*, 2015). De hecho, es posible que estas fuertes interacciones, al involucrar el modificador presente entre las láminas de la arcilla, estén contribuyendo a su exfoliación y, por ende, sean en parte responsables del buen desempeño de este tipo de compatibilizantes (poliolefinas funcionalizadas con AM) en la elaboración de NCs poliméricos.



**Figura 5.11.** Región de carbonilos de los espectros de infrarrojo de CPEB, CPEBg1 y NCs basados en CPEBg1.



**Figura 5.12.** Región de grupos Si-O-Si de los espectros de infrarrojo de CPEB, CPEBg1 y los NCs basados en CPEBg1.

En cuanto a la zona de los espectros correspondientes a menores números de onda (Figura 5.12), se observa la presencia de la banda de absorción centrada en  $1040\text{ cm}^{-1}$  que, como ya se mencionara, es producida por los grupos Si-O-Si de la arcilla. La banda tiene forma muy semejante en los tres NCs pero con una intensidad que, como es de esperar, aumenta de manera proporcional con el contenido de oMMT.

## 5.4. Caracterización térmica

En esta Sección se realiza un detallado análisis de los cambios que genera la incorporación de arcilla en el comportamiento térmico de los materiales poliméricos. Por un lado se consideran los procesos de cristalización y fusión estudiados a partir de ensayos de DSC, y por otro el proceso de degradación no oxidativa de los materiales a través de ensayos de TGA. Las condiciones y equipamiento utilizados son los detallados en las Secciones 3.4.4 y 3.4.5.

### 5.4.1. Calorimetría Diferencial de Barrido

Como se detallara en la Sección 4.3, las mezclas binarias CPEB/CPEBg1 cristalizan a temperaturas superiores respecto del CPEB, habiéndose observado que el aumento en la concentración del polímero funcionalizado produce un descenso de este parámetro, y que la mezcla m-N5 (basada en CPEBg1) exhibe mayor  $T_c$  que m-31. Como se discutiera en el Capítulo 4, estos comportamientos son consecuencia de la concentración de GA y los pesos moleculares de los materiales.

Las exotermas de cristalización de C5 y los NCs obtenidas a  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , se presentan en las Figuras 5.13 y 5.14. La Tabla 5.4 lista los valores de  $T_c$  y  $\Delta H_c$ , los cuales corresponden a un promedio de mediciones realizadas en diversas muestras de estos materiales. Las exotermas y valores de los mencionados parámetros del CPEB, los polímeros funcionalizados y las mezclas se incluyen en las figuras y en la tabla a manera de referencia.

Se observa que todos los NCs cristalizan a temperaturas mayores que el CPEB pero menores a sus correspondientes mezclas CPEB/CPEBg1. En particular, en el caso de los NCs basados en 5 %p/p de arcilla y distintas concentraciones de CPEBg1, se observa que los NCs presentan valores de  $T_c$  que son  $1.5\text{-}2.5^\circ\text{C}$  menores a las correspondientes mezclas. Lo mismo ocurre entre N5 y m-N5. En cuanto a los NCs con distintas concentraciones de

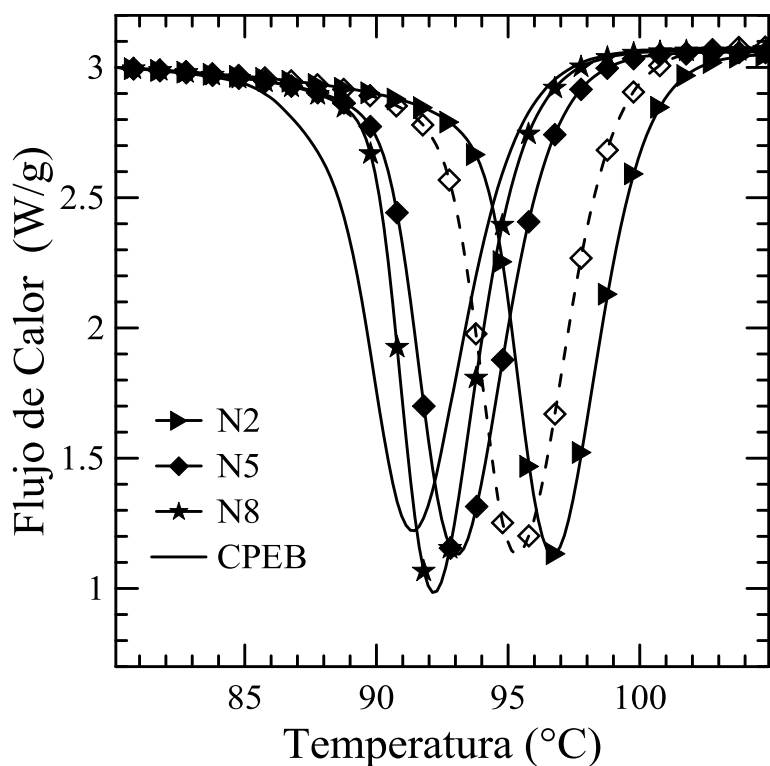


Figura 5.13. Exotermas de cristalización obtenidas a 10°C/min de los NCs basados en CPEB<sub>g1</sub>. La exoterma de m-N5 se incluye con rombos vacíos.

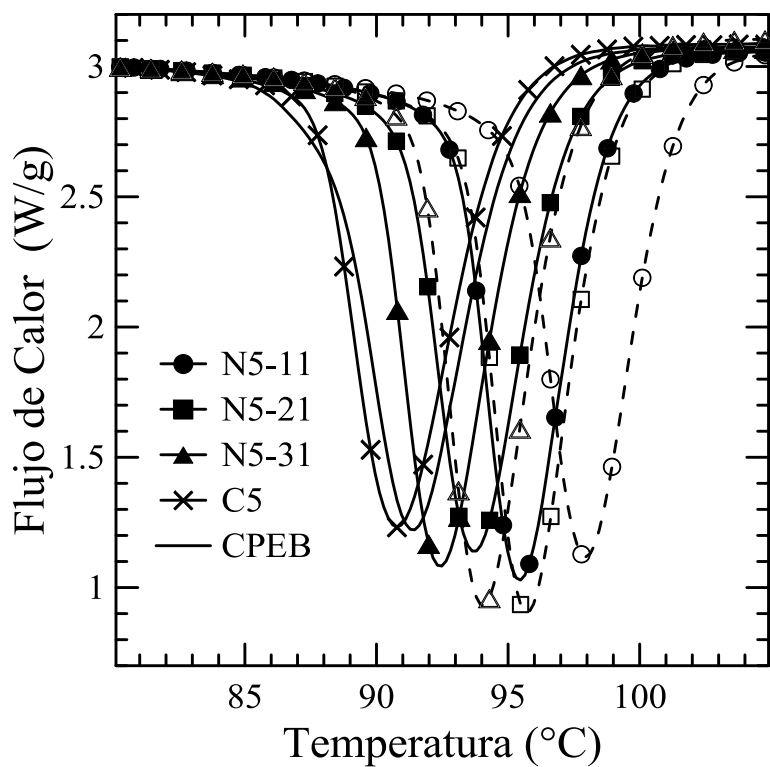


Figura 5.14. Exotermas de cristalización obtenidas a 10°C/min de los NCs basados en CPEB<sub>g2</sub>. Los símbolos vacíos corresponden a las respectivas mezclas.

oMMT, que mantienen la relación 3:1 de compatibilizante/arcilla, se observa un descenso gradual en  $T_c$ , probablemente relacionado con los comportamientos de sus matrices poliméricas (en forma similar a lo que ocurre con m-11, m-21 y m-31). Por otro lado, el compuesto C5, que no tiene compatibilizante, presenta una temperatura de cristalización similar a la del polímero. Esto indicaría que la arcilla por sí sola no altera significativamente el proceso de cristalización del polímero, y que su presencia en los NCs, al producir la desaparición por reacción de los GA de los compatibilizantes, lleva a una reducción de  $T_c$  respecto de las mezclas.

**Tabla 5.4.** Propiedades térmicas de los polímeros, mezclas y NCs, obtenidas a 10°C/min.

<b>Material</b>	<b><math>T_c</math> (°C)</b>	<b><math>\Delta H_c</math> (J/g)</b>	<b><math>T_f</math> (°C)</b>	<b><math>\Delta H_f</math> (J/g)</b>	<b><math>X_c</math> (%)</b>
<b>CPEB</b>	<b>91.5</b>	<b>63 ±2</b>	<b>129</b>	<b>71 ±4</b>	<b>34</b>
<b>CPEBg1</b>	94	63	130	69.5 ±3	34
<b>N2</b>	96.5	63 *	131	71.5 *	35
<b>N5</b>	93	63.5 *	130	70 *	34
<b>N8</b>	92.5	63.5 *	129	68 *	33
<b>m-N5</b>	95	64	130.5	69	33
<b>CPEBg2</b>	92	64	129	73 ±5	35
<b>N5-11</b>	95.5	63 *	130	70.5 *	34
<b>N5-21</b>	94	63 *	130	70.5 *	34
<b>N5-31</b>	92.5	63 *	130	67 *	33
<b>m-11</b>	98	63.5	131.5	70.5	34
<b>m-21</b>	95.5	63.5	130.5	69.5	34
<b>m-31</b>	94	64	129.5	67.5	33
<b>C5</b>	90,5	63 *	129	70 ±4 *	34

La variación promedio de los datos presentados es menor a:  $\pm 1^\circ\text{C}$  en  $T_c$  y  $T_f$ ,  $\pm 2$  J/g en  $\Delta H_c$  y  $\Delta H_f$ , y  $\pm 1\%$  en  $X_c$ ; excepto en los casos particulares indicados en tabla.  
\* valores corregidos considerando la masa de polímero.

En mezclas PP/arcilla con hasta 8 %p/p de carga se ha observado un incremento de  $T_c$  de entre 5 y 13°C, atribuido generalmente al efecto nucleante de la carga (Xu *et al.*, 2002; Perrin-Sarazin *et al.*, 2005; Lei *et al.*, 2006; Modesti *et al.*, 2006; Yuan *et al.*, 2006a; Mirzadeh y Kokabi, 2007; Dong y Bhattacharyya, 2010), aunque en algunos casos el incremento ha sido muy pequeño o prácticamente inexistente (Lai *et al.*, 2009; Chiu *et al.*, 2010; Merchan Sandoval *et al.*, 2015). De acuerdo a estos autores, son varios los factores que afectan la capacidad nucleante de la arcilla, entre los que se encuentran su energía superficial, morfología, espacio basal y grado de exfoliación. En general se observa que un



incremento en el espacio basal y/o grado de exfoliación disminuye dicha capacidad, mientras que cambios en su energía superficial afecta de diversas maneras. Esto concuerda con el comportamiento de C5, que es un compuesto en el que se ha logrado un alto grado de desagregación de los cúmulos de arcilla

Como ya se comentara en el Capítulo 2, los NCs basados en poliolefinas presentan en general una temperatura de cristalización superior a la del correspondiente polímero (Gopakumar *et al.*, 2002; Wang *et al.*, 2002; Xu *et al.*, 2002; Lei *et al.*, 2006; Modesti *et al.*, 2006; Yuan *et al.*, 2006a; Mirzadeh y Kokabi, 2007; Dong y Bhattacharyya, 2010), aunque en algunos casos, ésta puede ser similar o incluso levemente inferior (Morawiec *et al.*, 2005; Perrin-Sarazin *et al.*, 2005; Yuan *et al.*, 2006b; Lai *et al.*, 2009; Minkova *et al.*, 2009; Chiu *et al.*, 2010). En este sentido, se ha demostrado que la arcilla dispersa en la matriz polimérica puede afectar el proceso de cristalización de dos maneras: actuando como agente de nucleación (aumentando  $T_c$ ) o bien como restricción física al transporte de los segmentos macromoleculares (disminuyendo  $T_c$ ) (Pozsgay *et al.*, 2002; Wang *et al.*, 2002; Kim *et al.*, 2004; Yuan *et al.*, 2006a). Este último efecto se adjudica a interacciones fuertes polímero-arcilla, que restringen el movimiento de las macromoléculas. Este sería el caso de los NCs aquí analizados, donde existe evidencia de reacción química entre el surfactante de la arcilla y los GA del compatibilizante, lo que llevaría precisamente a interacciones fuertes entre el polímero y la arcilla.

En cuanto a los valores de entalpía de cristalización, éstos se listan en la Tabla 5.4. En el caso de C5 y los NCs, los valores que allí se exhiben han sido corregidos teniendo en cuenta la masa de polímero, esto es:

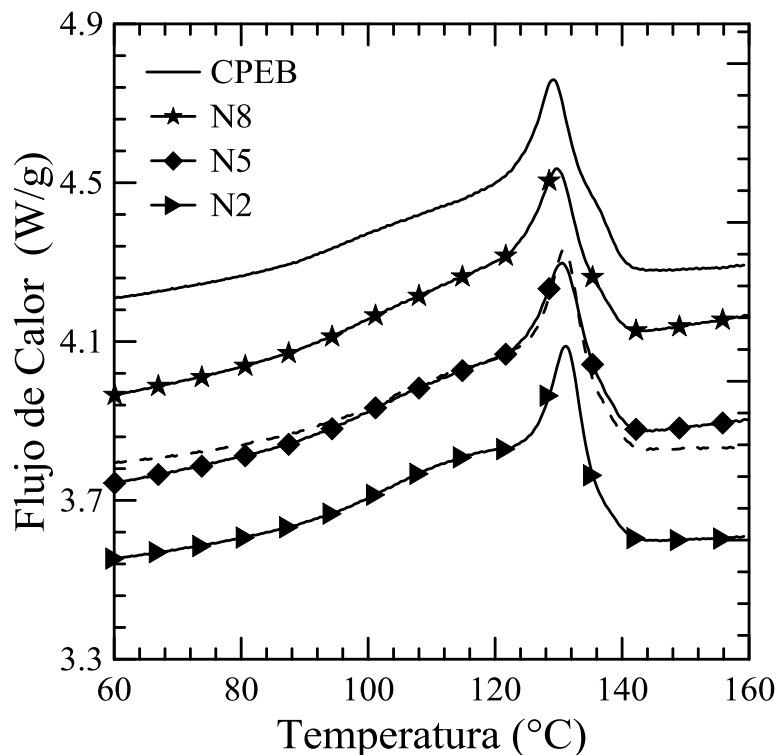
$$\Delta H_c = \frac{\Delta H_{c,calculado}}{x_{pol}}$$

**Ecuación 5.3.** Cálculo de la entalpía de cristalización en compuestos y nanocompuestos.

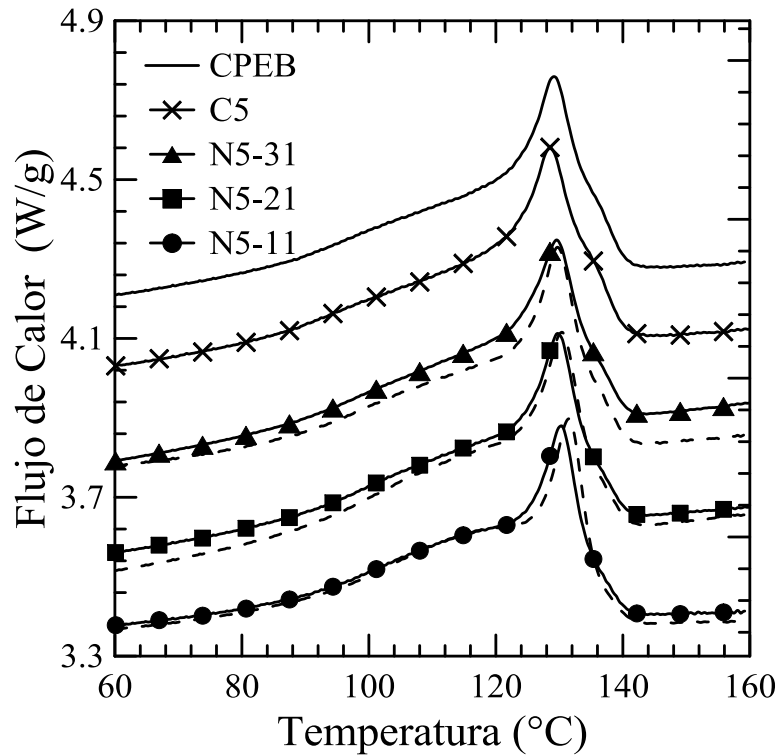
Se observa así que la entalpía de cristalización de la masa polimérica no se ve afectada por la presencia de la arcilla ni por el grado de funcionalización o concentración del compatibilizante. El valor promedio resulta  $63.4 \pm 0.4$  J/g. Otros autores, al analizar NCs de PP o PE, han obtenido valores similares o levemente inferiores de  $\Delta H_c$  respecto de los polímeros, para el rango de concentraciones aquí analizado (Xu *et al.*, 2002; Lei *et al.*, 2006;

Yuan *et al.*, 2006b; Dong y Bhattacharyya, 2010).

Las endotermas de fusión obtenidas a una velocidad de calentamiento de 10°C/min de los NCs basados en CPEBg1 y CPEBg2 se muestran en las Figuras 5.15 y 5.16, respectivamente. Las figuras también incluyen los correspondientes termogramas de CPEB, las mezclas y C5. Al igual que en los polímeros y las mezclas (ver Capítulo 4), C5 y los NCs poseen endotermas que presentan dos eventos térmicos, uno principal del que se obtiene el valor de  $T_f$ , acompañado de otro secundario que ocurre ~20°C antes. Este última es asociable a la presencia de cristales tipo  $\gamma$ , además de los tipo  $\alpha$  usuales en estos polímeros. Se concluye entonces que la incorporación de arcilla a las mezclas poliméricas no afectaría significativamente la forma y tamaño de los cristales, ni los procesos de reorganización que pueden ocurrir durante la fusión. Esto coincide con resultados de la bibliografía (Lei *et al.*, 2006; Lai *et al.*, 2009; Dong y Bhattacharyya, 2010).



**Figura 5.15.** Endotermas de fusión obtenidas a 10°C/min para el CEPB, los NC basados en CPEBg1 y diferentes concentraciones de oMMT, y la mezcla m-N5 (línea discontinua).



**Figura 5.16.** Endotermas de fusión obtenidas a 10°C/min para el CEPB, los NC basados en diferentes concentraciones de CPEBg2 y 5 %p/p de oMMT, y sus matrices (líneas discontinuas).

Las endotermas de las Figuras 5.15 y 5.16 demuestran, además, que la temperatura de fusión no se ve prácticamente afectada por la presencia de la arcilla (ver Tabla 5.4). Y en cuanto a la entalpía de fusión, los valores de  $\Delta H_f$ , como ocurre con los de  $\Delta H_c$ , son todos muy similares (una vez hecha la corrección considerando la masa de polímero en los compuestos por una ecuación equivalente a la Ecuación 5.3). El valor promedio de  $\Delta H_f$  resulta de  $70 \pm 1.5$  J/kg. El grado de cristalinidad se puede estimar a partir de estas entalpías de fusión y considerando el porcentaje de polímero en los compuestos:

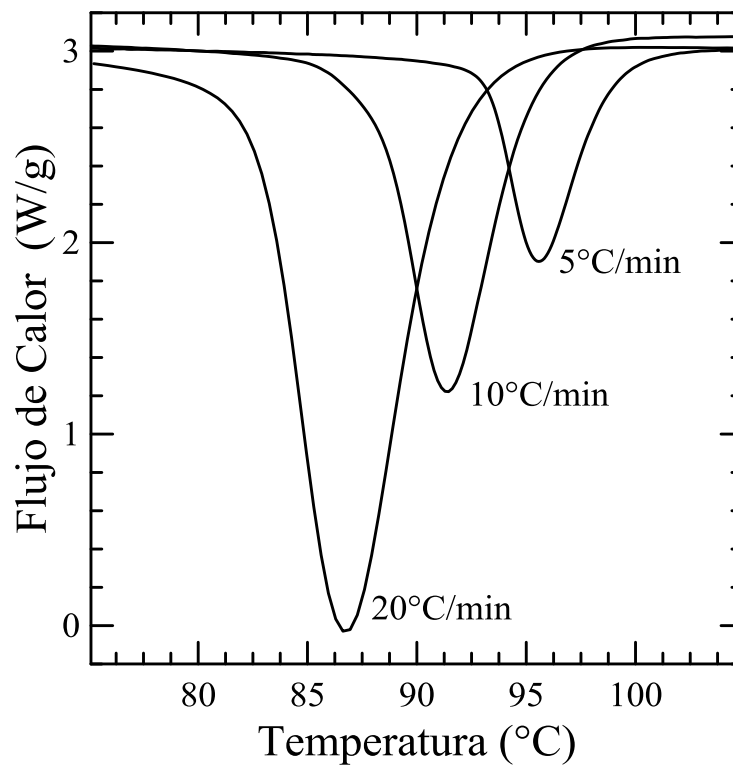
$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{f,100} x_{pol}}$$

**Ecuación 5.4.** Cálculo de la cristalinidad del material polimérico en un compuesto.

que es equivalente a la Ecuación 3.3 para polímeros puros. La Tabla 5.4 exhibe los valores de  $X_c$  calculados con esta ecuación, que resultan en un valor promedio de  $33 \pm 1\%$  (incluyendo los polímeros y sus mezclas). Esto demuestra que la presencia de la arcilla, independientemente de la concentración y grado de exfoliación, no afecta al proceso de

crystalización del polímero. Los resultados de la literatura coinciden en que el efecto de la arcilla no es significativo (Morawiec et al, 2005; Dong y Bhattacharyya, 2010).

El análisis del proceso de cristalización de los materiales fue llevado a cabo también a otras dos velocidades de enfriamiento ( $\beta$ ), 5 y 20°C/min con el fin de estudiar la cinética de cristalización. A modo representativo, la Figura 5.17 muestra las exotermas de cristalización del CPEB para las tres velocidades. Como es de esperar, a medida que  $\beta$  disminuye, la exoterma se desplaza hacia temperaturas mayores. La Tabla 5.5 exhibe los valores de  $T_c$  de todos los materiales obtenidos a las tres velocidades de enfriamiento. El descenso de  $T_c$  que ocurre en todos los casos al aumentar  $\beta$ , va acompañado de una reducción en  $\Delta H_c$ . Por ejemplo, Los valores de  $\Delta H_c$  para el CPEB son aproximadamente 65, 63 y 61 J/g, para  $\beta=5$ , 10 y 20°C/min, respectivamente. Este comportamiento es típico en los materiales poliméricos (Piorkowska y Rutledge, 2013; Di Lorenzo y Silvestre, 1999). Las observaciones y comentarios hechos respecto de  $T_c$  a 10°C/min, siguen siendo válidas para  $\beta$  de 5 y 20°C/min. Es decir, a todas las velocidades de enfriamiento, los NCs cristalizan a temperaturas mayores que el CPEB pero menores a sus correspondientes



**Figura 5.17.** Exotermas de cristalización del CPEB obtenidas a 5, 10 y 20 °C/min.

**Tabla 5.5.** Temperatura de cristalización y tiempo medio de cristalización obtenidos a tres velocidades de enfriamiento diferentes.

Material	5 °C/min		10 °C/min		20 °C/min	
	$T_c$ (°C)	$t_{1/2}$ (min)	$T_c$ (°C)	$t_{1/2}$ (min)	$T_c$ (°C)	$t_{1/2}$ (min)
<b>CPEB</b>	<b>94.5 ±1.5</b>	<b>1.7</b>	<b>91.5</b>	<b>1</b>	<b>86.5</b>	<b>0.5</b>
<b>CPEBg1</b>	97.5	1.4	94	0.9	89.5	0.4
<b>N2</b>	100	1.4	96.5	0.8	92.5	0.5
<b>N5</b>	97	1.6	93	0.9	89.5	0.5
<b>N8</b>	96	1.8	92.5	0.9	88	0.5
<b>m-N5</b>	99	1.6	95	0.8	90.5	0.4
<b>CPEBg2</b>	96	1.8	92	0.9	87.5	0.5
<b>N5-11</b>	99	1.5	95.5	0.8	91	0.4
<b>N5-21</b>	97.5	1.5	94	0.8	89.5	0.5
<b>N5-31</b>	96.5	1.5	92.5	0.8	88	0.4
<b>m-11</b>	101	1.5	98	0.8	94	0.4
<b>m-21</b>	99	1.5	95.5	0.8	91	0.4
<b>m-31</b>	97.5	1.5	94	0.8	89.5	0.4
<b>C5</b>	94.5	1.8	90,5	0.9	86	0.5

La variación promedio de los datos presentados es menor a:  $\pm 1^\circ\text{C}$  en  $T_c$  y  $\pm 0.1$  min en  $t_{1/2}$ , excepto cuando así señala.

mezclas CPEB/CPEBg (entre 1 y 3°C). Además, C5 presenta una  $T_c$  siempre similar a la del polímero.

A partir de las endotermas obtenidas a distintas velocidades de enfriamiento, se puede evaluar la influencia de la composición en la cinética del proceso de cristalización no isotérmico, analizando la evolución de la entalpía parcial de cristalización en función del tiempo (integración acumulativa de los termogramas de cristalización). Este valor, dividido por la entalpía de cristalización total,  $\Delta H_c$ , definen la ‘cristalinidad relativa’,  $\alpha$ , como una función del tiempo (o de la temperatura), que es equivalente al cociente entre la cristalinidad alcanzada por el material en un instante dado durante el proceso de cristalización y el valor final de cristalinidad ( $X_c$ ).

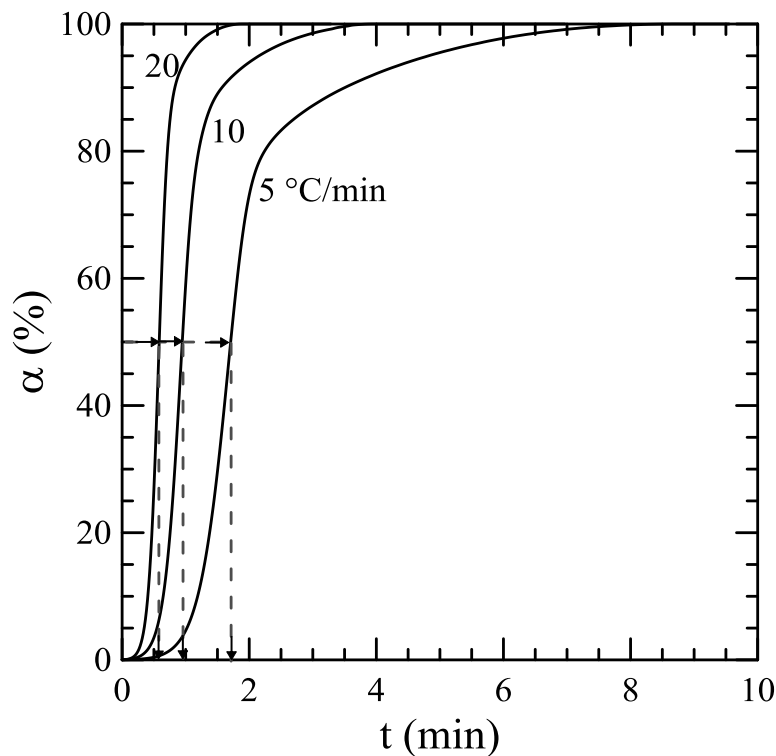
El tiempo,  $t$ , se obtiene a partir de las temperaturas medidas y la velocidad de enfriamiento aplicada, esto es:

$$t = \frac{T_{c,onset} - T}{\beta}$$

**Ecuación 5.5.** Cálculo del tiempo al que se alcanza una dada temperatura en procesos de cristalización.

siendo  $T_{c,onset}$  la temperatura de inicio del proceso de cristalización.

La Figura 5.18 muestra, en forma representativa, la evolución de  $\alpha(t)$  del CPEB a las tres velocidades de enfriamiento. La forma de 'S' de las curvas se corresponde con una etapa inicial de nucleación seguida de la de crecimiento de cristales (Lang *et al.*, 1995). Curvas como las de la Figura 5.18 permiten entender, entonces, cómo un aumento en la velocidad de enfriamiento influye sobre la velocidad con que cristaliza un material. Queda en evidencia, por ejemplo, que a mayor  $\beta$  el proceso de cristalización ocurre en períodos de tiempo más cortos.



**Figura 5.18.** Evolución de la cristalinidad relativa del CPEB en el tiempo para distintas velocidades de enfriamiento, y cálculo del tiempo medio de cristalización.

Un cálculo adicional que se puede realizar a partir de esta información, es el del tiempo

medio de cristalización ( $t_{1/2}$ ), el cual se define como el tiempo al cual se alcanza un 50% de cristalinidad relativa. Esto permite estimar la velocidad con que dicho proceso ocurre. La Figura 5.18 muestra la manera de calcular este parámetro. Los valores obtenidos se listan en la Tabla 5.5. Como es de esperar, para un dado material, al aumentar la velocidad de enfriamiento, el proceso de cristalización no sólo se desplaza hacia temperaturas menores, sino que además se acelera ( $t_{1/2}$  disminuye). Por otro lado, si se comparan los valores de  $t_{1/2}$  para todos los materiales a una misma velocidad de enfriamiento, se observa que son todos muy similares. Esto está de acuerdo con las conclusiones previas de que el proceso de cristalización del polímero no se ve afectado por la presencia de la arcilla y resulta similar en todos los polímeros y sus mezclas. Comportamientos similares fueron encontrados en bibliografía para sistemas PE/oMMT y PE/PEg/oMMT (Gopakumar *et al.*, 2002; Yuan *et al.*, 2006b), y para compuestos del tipo PP/oMMT y PP/PPg/oMMT (Xu *et al.*, 2002; Yuan *et al.*, 2006a; Lonkar *et al.*, 2009).

El estudio del comportamiento térmico de los materiales se completó calculando la energía de activación de cristalización ( $E_\alpha$ ) a lo largo del proceso de cristalización, es decir, en función de  $\alpha$ . Existen diversos métodos para calcular  $E_\alpha$ . En el caso de procesos de cristalización no isotérmicos, un método confiable es el integral isoconversional propuesto por Vyazovkin (Vyazovkin, 2002; Vyazovkin y Sbirrazzuoli, 2003; Yang *et al.*, 2012), según el cual:

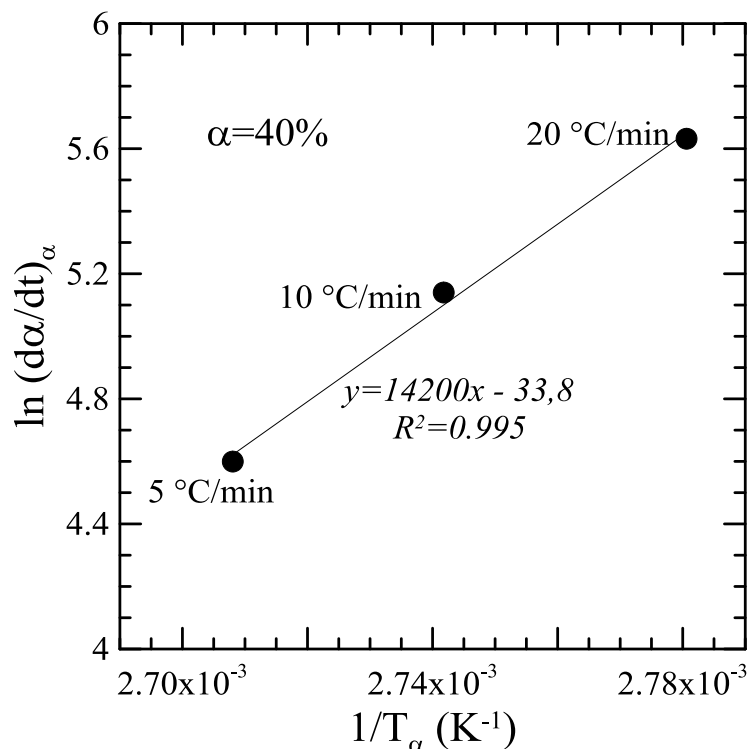
$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_\alpha = cte - \frac{E_\alpha}{RT_\alpha}$$

**Ecuación 5.6.** Cálculo que permite estimar la energía de activación de cristalización según el modelo isoconversional de Vyazovkin.

donde  $(d\alpha/dt)_\alpha$  y  $T_\alpha$  son, respectivamente, la velocidad de cambio de la cristalinidad relativa y la temperatura a la que se alcanza una dada cristalinidad relativa.  $R$  es la constante universal de los gases. La energía de activación de cristalización se puede obtener, entonces, de la pendiente de los datos de  $(d\alpha/dt)_\alpha$  en función de  $1/T_\alpha$  en un gráfico semi-logarítmico. En particular, los valores de  $d\alpha/dt$  se calcularon de la derivada de curvas como las de la Figura 5.18, directamente a través del software del equipo de DSC utilizado. Para cada  $\beta$  y  $\alpha$  se determina, entonces, el valor de  $d\alpha/dt$ , el cual corresponde a una dada temperatura ( $T$  a ese

$\alpha$ ). Entonces, graficando al menos tres pares de valores de  $(d\alpha/dt)_\alpha$  en función de  $T_\alpha$  para un dado  $\alpha$  (obtenidos de tres  $\beta$  distintos), se realiza una regresión lineal y se obtiene  $E_\alpha$  aplicando la Ecuación 5.6.

La Figura 5.19 presenta, a modo de ejemplo, el gráfico generado para el CPEB a partir de la información obtenida a 5, 10 y 20 °C/min y  $\alpha=40\%$ . Se muestra la ecuación de ajuste obtenida mediante regresión lineal y su coeficiente de determinación ( $R^2$ ). En este caso, de la pendiente se estima  $E_{40} = -120$  kJ/mol. Mediante este mecanismo de cálculo se obtuvieron los valores de  $E_\alpha$  para  $\alpha$  desde 10 hasta 60%, cada 10%. Las regresiones lineales fueron obtenidas con un  $R^2$  promedio de 0.98.



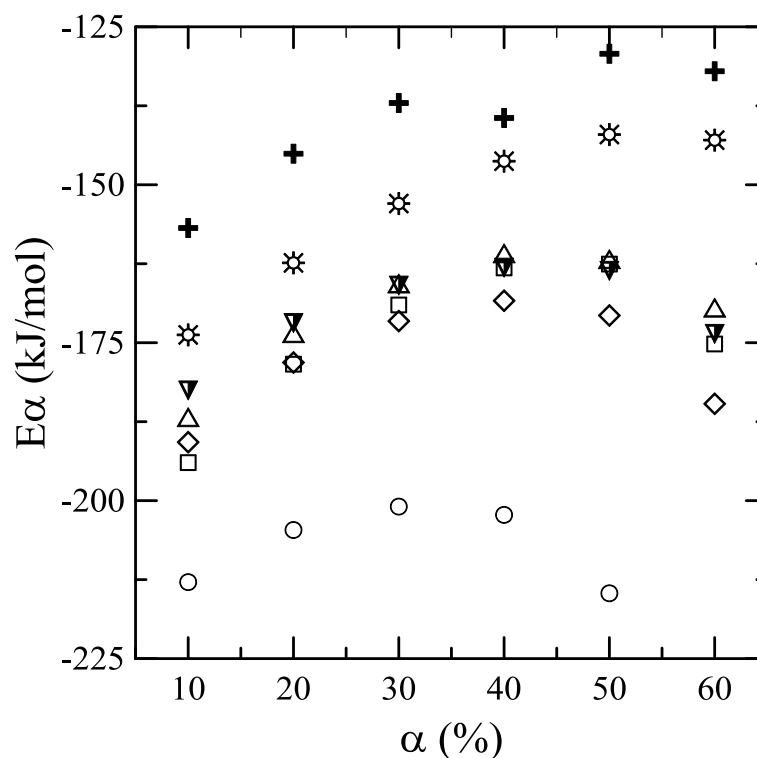
**Figura 5.19.** Cálculo de energía de activación de cristalización, ejemplificado para el caso del CPEB y  $\alpha=40\%$ .

La energía de activación de cristalización se puede considerar que está compuesta por la contribución de la energía de activación de formación del núcleo cristalino y la del transporte de segmentos moleculares al cristal (Vyazovkin, 2002). La primera es negativa y la segunda positiva (Vyazovkin y Sbirrazzuoli, 2003). Además, la contribución por nucleación toma valores mayores (valores absolutos menores) a medida que el proceso de cristalización

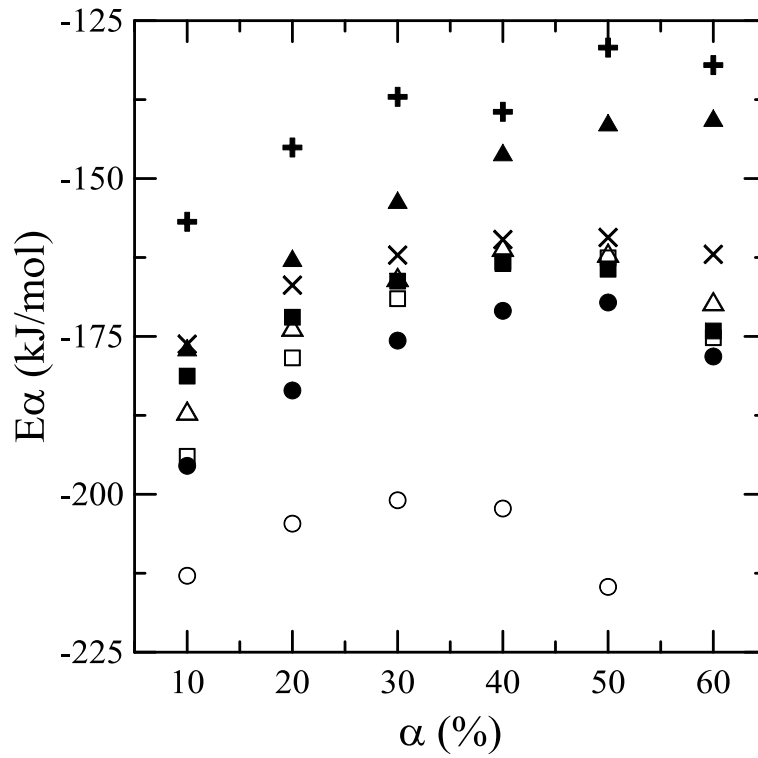


avanza (temperatura disminuye). Esto puede dar origen a un cambio de signo en  $E_\alpha$  de un material al variar la temperatura, cuando pasa a dominar el mecanismo de transporte sobre el de nucleación.

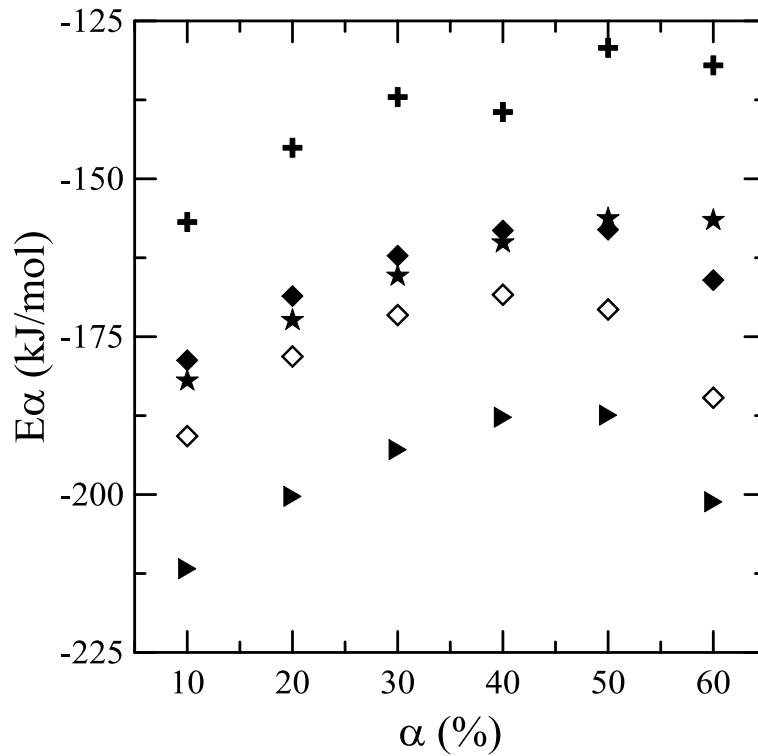
Las Figuras 5.20 a 5.22 muestran los valores de  $E_\alpha$  en función de la cristalinidad relativa  $\alpha$  obtenidos para polímeros, mezclas y compuestos. Hay cuatro resultados que sobresalen en el conjunto. Uno es que todas las energías de activación de cristalización tienen valores negativos, lo cual indica que la cristalización está dominada por el fenómeno de nucleación. El segundo hecho a destacar es que el polímero original es el que presenta los mayores valores de  $E_\alpha$  para todo el rango de  $\alpha$ , lo que señala que es el material que presenta velocidad de cristalización más lenta. De hecho, la energía de activación de cristalización del CPEB resulta mayor que las reportadas en literatura para PP y HDPE a una dada cristalinidad. Así, por ejemplo, a 20% de cristalinidad relativa, el CPEB presenta  $E_{20} = -145$  kJ/mol, mientras que los valores encontrados en la bibliografía para PP y HDPE están entre -200 y -220 kJ/mol (Yuan *et al.*, 2006a; Tian *et al.*, 2007; Huang *et al.*, 2008; Lonkar *et al.*, 2009; Guapacha *et al.*, 2014, 2016).



**Figura 5.20.** Energía de activación de cristalización en función de la cristalinidad relativa de los polímeros: CPEB (+), CPEBg1 ( $\nabla$ ), CPEBg2 (\*), m-N5 ( $\diamond$ ), m-11 ( $\circ$ ), m-21 ( $\square$ ), m-31 ( $\triangle$ ).



**Figura 5.21.** Energía de activación de cristalización en función de la cristalinidad relativa de C5 (X), N5-11 (●), N5-21 (■) y N5-31 (▲). Los datos de CPEB y las mezclas basadas en PCEBg2 se incluyen con símbolos vacíos como referencia.



**Figura 5.22.** Energía de activación de cristalización en función de la cristalinidad relativa de N2 (▶), N5 (◆) y N8 (★). Los datos de CPEB y la mezcla m-N5 (◇), basada en PCEBg1, se incluyen como referencia.

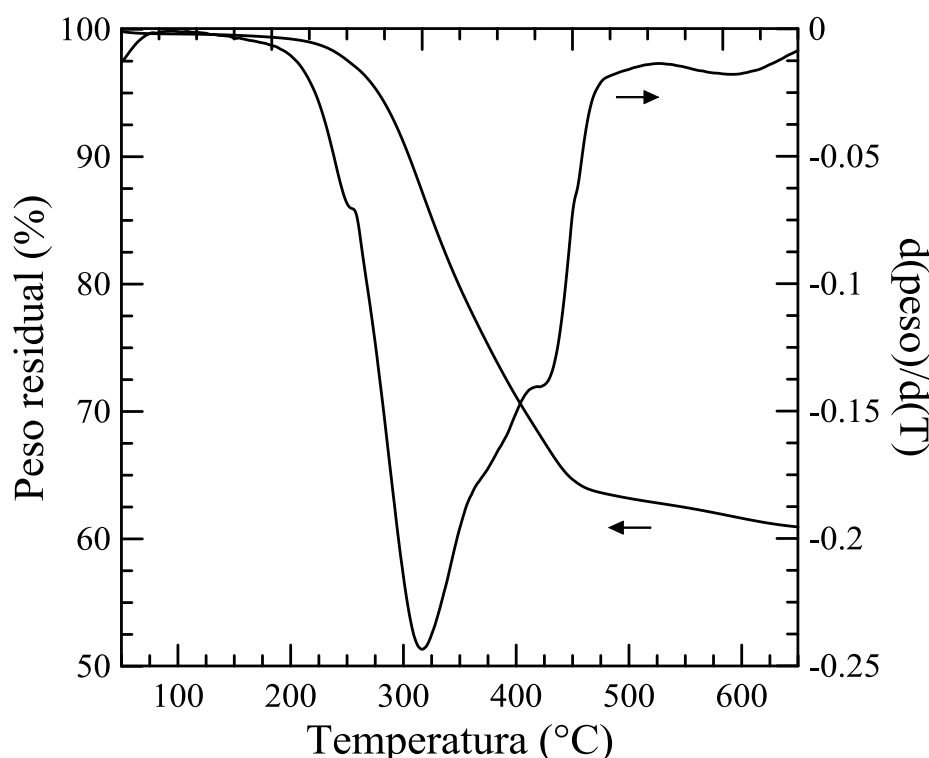
El tercer hecho es que los valores de  $E_{\alpha}$  de los materiales, a una dada cristalinidad relativa (o grado de avance de la cristalización) conservan el mismo ordenamiento relativo que los valores de  $T_c$  ya analizados. Es decir, los CPEBg tienen  $T_c$  un poco más altas que el polímero (siendo la mayor la del CPEBg1), las mezclas tienen  $T_c$  aún mayores, que aumentan al disminuir la concentración del polímero funcionalizado, y en los NCs la  $T_c$  se reduce levemente respecto de las respectivas mezclas. Como se puede observar de las Figuras 5.20 a 5.22, esta descripción es válida también para los valores relativos de energía de activación de cristalización. El único material que presenta un comportamiento un poco distinto es el compuesto C5. Este presenta valores de  $E_{\alpha}$  menores a los del CPEB para todo el rango de  $\alpha$  analizado, aun cuando su  $T_c$  es similar a la del CPEB (ver Tabla 5.4). Se deduce, entonces, que si existe un efecto nucleante por parte de la arcilla, éste no es lo suficientemente importante como para reflejarse en un incremento en  $T_c$ .

Por último, también se observa que todos los materiales, excepto CPEB y CPEBg2, presentan un quiebre en el comportamiento. Esto es, los valores de  $E_{\alpha}$  aumentan a medida que aumenta el grado de cristalinidad hasta alcanzar un máximo (alrededor de 40-50% de cristalinidad relativa), para luego decrecer. Esto seguramente se debe al hecho que estos polímeros presentan un proceso de cristalización complejo, con formación de cristales tipo  $\gamma$  y tipo  $\alpha$ . De acuerdo a lo informado en la literatura, los cristales tipo  $\gamma$  se comenzarían a formar primero (ya que nuclearían a mayores temperaturas), y luego éstos serían puntos de nucleación para el crecimiento de los cristales tipo  $\alpha$ , llevando el valor de la energía de activación de cristalización nuevamente a valores más bajos (Foresta *et al.*, 2001; Mandelkern, 2002).

#### 5.4.2. Termogravimetría

Previamente a analizar el proceso de degradación térmica no-oxidativa de los materiales con arcilla, cabe describir la degradación de la arcilla misma. La Figura 5.23 presenta el peso residual en función de la temperatura, así como la derivada de dicha curva, para la oMMT previamente deshidratada (sometida a 130°C durante 24h). En el rango de temperaturas representado se observan dos etapas de pérdida de peso. La primera se extiende desde ~200°C hasta ~470°C, mostrando su mayor tasa de variación a ~320°C (mínimo en la derivada). Este proceso corresponde a la degradación del material orgánico presente en la oMMT, es decir, la degradación de las cadenas hidrocarbonadas de las sales cuaternarias de

amonio que se encuentran entre las láminas de silicato. La segunda etapa de pérdida de peso, más notoria, comienza a producirse a partir de  $\sim 500^{\circ}\text{C}$ , presentando un máximo de velocidad de degradación a  $\sim 600^{\circ}\text{C}$ . Aquí estaría ocurriendo la deshidroxilación de los aluminosilicatos (Modesti *et al.*, 2006; Rohlmann *et al.*, 2008). Dado que el peso residual, luego de la primer etapa de degradación, es de  $\sim 62\%$  de la masa inicial, se verifica que el contenido de material orgánico de la I44.P es de  $\sim 38\%$  p/p.



**Figura 5.23.** Peso residual de la oMMT en función de la temperatura determinada a  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , y su derivada.

Las Figuras 5.24 y 5.25 exhiben las curvas de pérdida de peso de los compuestos y sus derivadas. Como referencia se incluyen también aquellas de los polímeros y mezclas ya analizados en el Capítulo 4. Allí se observó que los polímeros funcionalizados comienzan a degradarse a temperaturas menores que el terpolímero ( $\sim 20^{\circ}\text{C}$  antes) para finalizar a aproximadamente la misma temperatura. Las mezclas, por su parte, comienzan el proceso de degradación a mayor temperatura que el CPEB (y por ende de los CPEBg), degradándose por consecuencia en rangos  $\sim 10^{\circ}\text{C}$  más angostos que el polímero, ya que la degradación finaliza aproximadamente a la misma temperatura. La Tabla 5.6 resume las temperaturas que caracterizan el inicio y el final de la degradación de polímeros y compuestos ( $T_1$ ,  $T_5$  y  $T_{99}$

señalan el 1, 5 y 99% de pérdida de masa, respectivamente), así como la temperatura a la que se alcanza la velocidad máxima de degradación ( $T_d$ ). Los valores listados resultan de promedios de al menos tres ensayos por material y presentan una variación promedio de  $\pm 2^\circ\text{C}$ , excepto cuando se indica particularmente.

En cuanto a los NCs, todos ellos muestran un proceso similar de degradación, que comienza con una etapa inicial de degradación del modificador de la arcilla y luego muestra

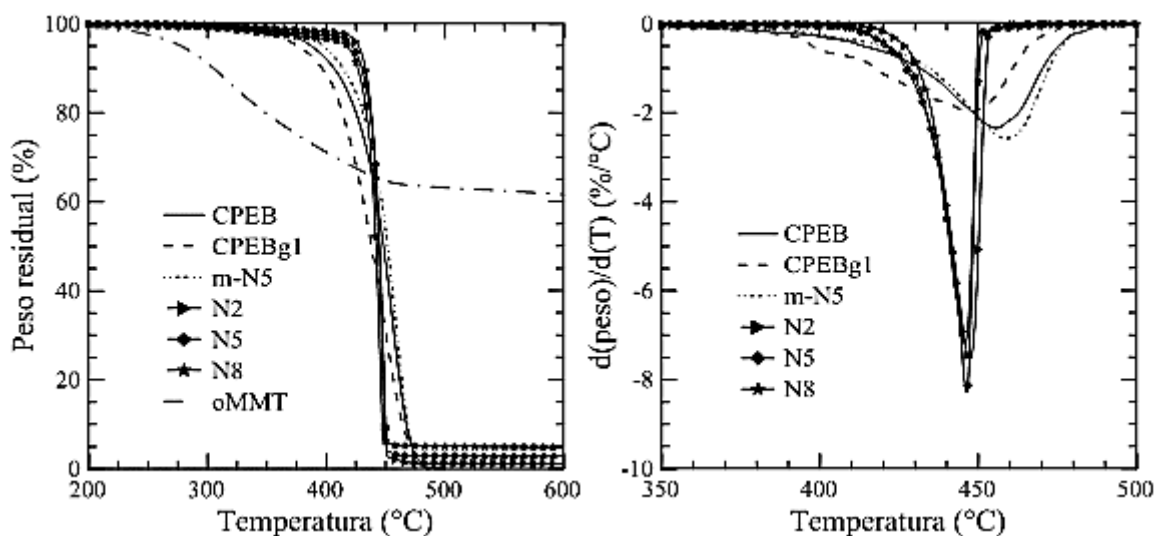


Figura 5.24. Peso residual en función de la temperatura (izquierda) y su derivada (derecha) de los NCs basados en CPEBg1 y materiales de referencia. Velocidad de calentamiento:  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

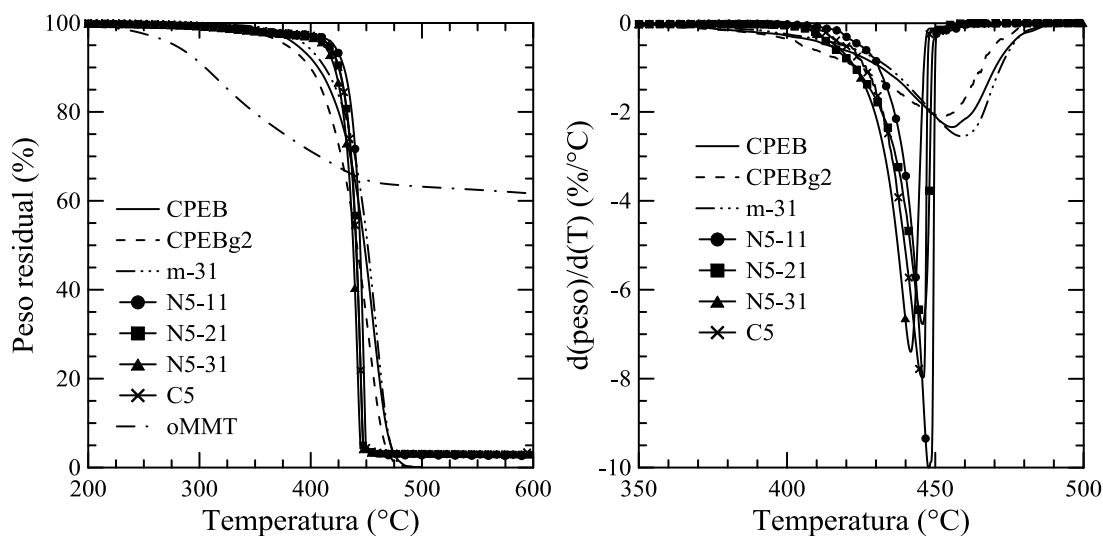


Figura 5.25. Peso residual en función de la temperatura (izquierda) y su derivada (derecha) de C5, NCs basados en CPEBg2 y materiales de referencia. Velocidad de calentamiento:  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

un retraso respecto de la degradación de los polímeros. La primer etapa que involucra la degradación del surfactante (que inicia a  $\sim 200^{\circ}\text{C}$ ) muestra una clara dependencia con la concentración de arcilla como se analizará más adelante. Cuanto mayor es la cantidad de oMMT, menor es  $T_1$  ya que la concentración de modificador presente en el compuesto es mayor. Esto también se manifiesta en el hecho que todos los compuestos con 5 %p/p de oMMT alcanzan 1% de pérdida de masa a temperaturas muy similares. Por otro lado, el valor de  $T_5$  refleja el final de la primer etapa, ya que es de esperar que inclusive en N8 (compuesto con 8 %p/p de oMMT que contendría un 3 %p/p de catión orgánico) se hubiera degradado todo el modificador.

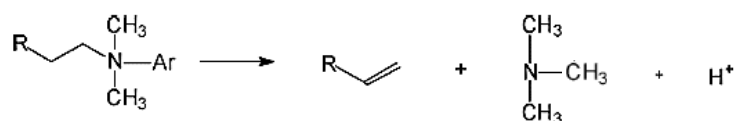
**Tabla 5.6.** Temperaturas a las que ocurren el 1, 5 y 99% de pérdida de peso, temperatura de máxima variación de pérdida de peso ( $T_d$ ) y peso remanente, de todos los materiales. Valores determinados por TGA a  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  en atmósfera de nitrógeno.

<b>Material</b>	<b><math>T_1</math> (<math>^{\circ}\text{C}</math>)</b>	<b><math>T_5</math> (<math>^{\circ}\text{C}</math>)</b>	<b><math>T_d</math> (<math>^{\circ}\text{C}</math>)</b>	<b><math>T_{99}</math> (<math>^{\circ}\text{C}</math>)</b>	<b>Peso reman. (%)</b>
<b>CPEB</b>	<b>337 <math>\pm</math> 5</b>	<b>388</b>	<b>456</b>	<b>481</b>	<b>0</b>
<b>CPEBg1</b>	314	376	450	482	0
<b>N2</b>	355	425	447	456	$\sim 1.2$
<b>N5</b>	318	422	448	454	$\sim 2.9$
<b>N8</b>	305	417	445	453	$\sim 5.1$
<b>m-N5</b>	339	388	452	478	0
<b>CPEBg2</b>	316	378	452	476	0
<b>N5-11</b>	322 $\pm$ 7	424	449	456	$\sim 2.9$
<b>N5-21</b>	320	415	445	450	$\sim 3.2$
<b>N5-31</b>	316	414	444	450	$\sim 3.3$
<b>m-11</b>	347	388	450	475	0
<b>m-21</b>	348 $\pm$ 6	390	456	478	0
<b>m-31</b>	350 $\pm$ 7	395	458	481	0
<b>C5</b>	325	412	445	451	$\sim 3.1$

A partir de los valores de  $T_5$  y  $T_{99}$  se observa que la segunda etapa, la de degradación del material polimérico, ocurre en un rango de temperaturas más pequeño que en los polímeros y sus mezclas. Como se observa en las Figuras 5.24 y 5.25, la presencia de la arcilla está retrasando el inicio de la degradación ( $T_5$  es 20-35 $^{\circ}\text{C}$  mayor que en las mezclas) y adelantando su final ( $T_{99}$  es unos 20-30 $^{\circ}\text{C}$  menor). Es decir, la degradación ocurre en un rango de temperaturas mucho menor en los materiales con arcilla (de 30-40 $^{\circ}\text{C}$ ) respecto de aquellos sin oMMT (de 85-105 $^{\circ}\text{C}$ ). Esto se ve reflejado en la velocidad de degradación de los materiales. La derivada del peso residual en función de la temperatura presenta un valor

máximo que resulta 3 a 4 veces superior en los NCs que en los polímeros sin carga. En cuanto a la temperatura a la cual se alcanza la velocidad máxima de degradación ( $T_d$ ), ésta es semejante en todos los compuestos ( $\sim 447 \pm 2^\circ\text{C}$ ), inclusive C5, resultando  $\sim 15^\circ\text{C}$  menor que en los polímeros.

Se deduce, entonces, que la incorporación de arcilla, aún en una pequeña cantidad como es 2 %p/p, retrasa el inicio de la degradación de los polímeros para luego acelerarlo. El aumento en la estabilidad térmica de los NCs se atribuye a que la arcilla constituye una barrera a la difusión de los productos volátiles generados durante la descomposición. En cuanto a la aceleración de la degradación, se puede justificar en base al papel que juega el modificador de la arcilla. El surfactante, al degradarse, dejaría sitios protonados altamente ácidos en la arcilla (mecanismo de eliminación de Hofmann) que, a su vez, actuarían como catalizador de la degradación del polímero (Zanetti *et al.*, 2001; Gianelli *et al.*, 2005; Kumar *et al.*, 2009; Mittal, 2009)



**Figura 5.26.** Mecanismo de eliminación de Hofmann para la descomposición del ion amonio.

En general, el estudio de la descomposición térmica no oxidativa de NCs basados en PP o PE y arcilla reportados en bibliografía muestran resultados similares a los vistos en esta tesis. Por ejemplo, Modesti y colaboradores (2006) investigaron NCs basados en PP/oMMT y PPg/oMMT con hasta 5 %p/p de arcilla, en los que observaron un corrimiento de  $\sim 20^\circ\text{C}$  en el comienzo de la degradación hacia temperaturas mayores respecto de los polímeros puros, y presentaron temperaturas de descomposición similares, en ensayos realizados a una velocidad de calentamiento de  $15^\circ\text{C}/\text{min}$ . Por otra parte, Morawiec y colaboradores (2005) realizaron ensayos de TGA a  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  para PE y PEG/PE, y NC elaborados en base a éstos con hasta 6 %p/p de oMMT. Los materiales compuestos comenzaron su degradación  $30^\circ\text{C}$  después que los polímeros, y mostraron valores de  $T_d \sim 5^\circ\text{C}$  menores a ellos. Trabajando a la misma velocidad de calentamiento que los anteriores, Lai y colaboradores (2009) obtuvieron un retraso de  $\sim 82^\circ\text{C}$  en el comienzo de la degradación del PP al incorporarle 6 %p/p de

oMMT, y un incremento de 47°C en  $T_d$ . Sin embargo, otros autores han encontrado que la arcilla sólo acelera el proceso degradativo del polímero, sin retrasar su comienzo. Por ejemplo Gianelli y colaboradores (2005) encontraron que la degradación del PP y del NC con 7 y 5 %p/p de PPg y oMMT, respectivamente, comienza a igual temperatura, aunque el NC se degrada 11°C antes y a una velocidad 2.5 veces mayor.

Para analizar más detalladamente la etapa inicial de degradación se incluyen las Figura 5.27 y 5.28 que amplían esta zona de las curvas en las Figuras 5.24 y 5.25. En particular, la Figura 5.27 muestra el peso residual en función de la temperatura para los materiales N2,

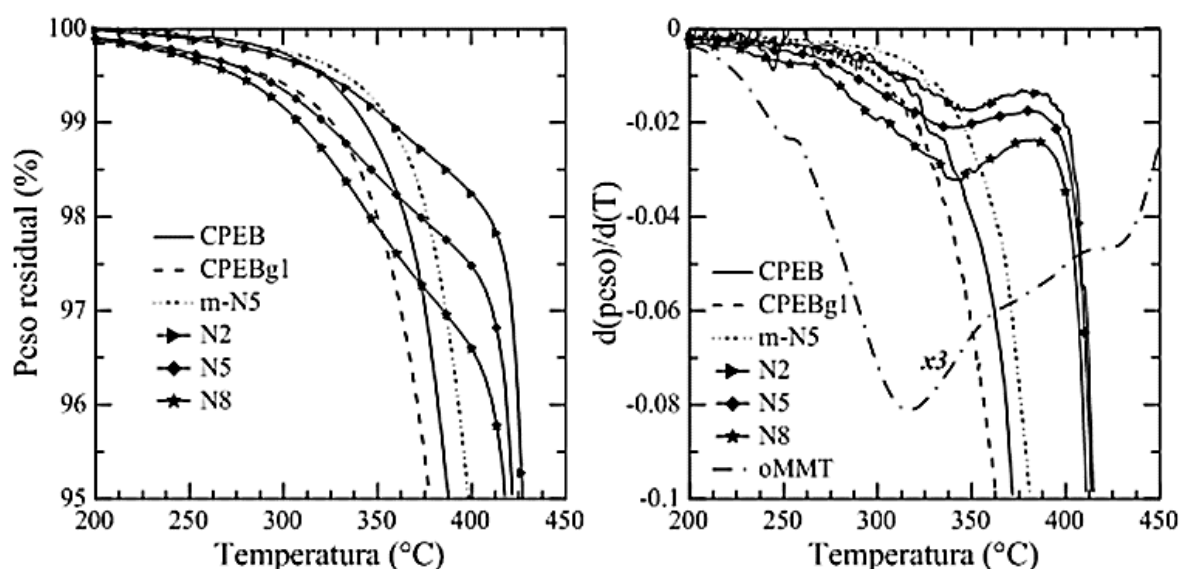


Figura 5.27. Ampliación de Figura 5.24 en etapa inicial de degradación.

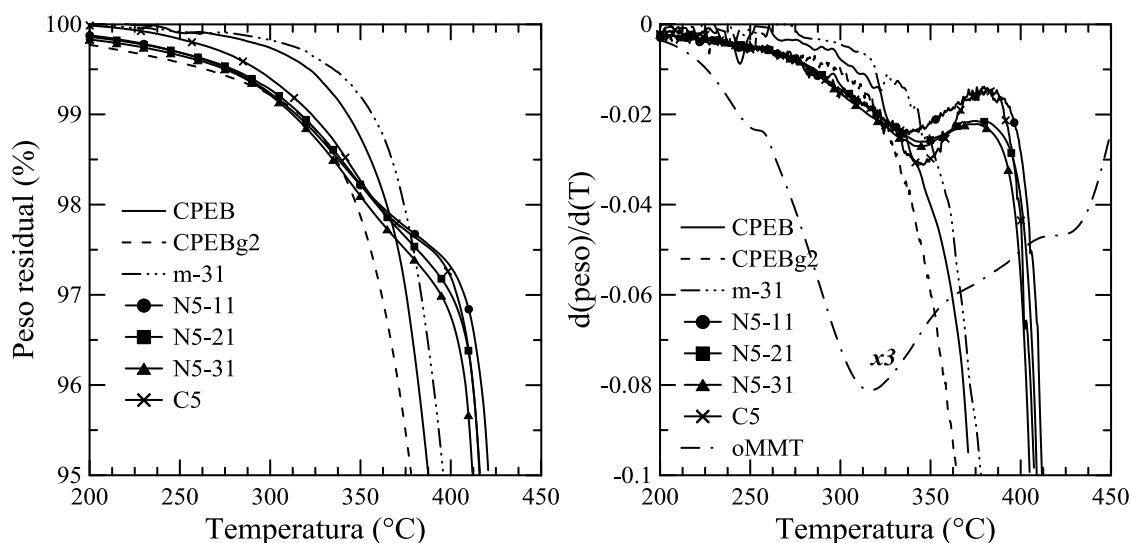


Figura 5.28. Ampliación de Figura 5.25 en etapa inicial de degradación.



N5 y N8, y los polímeros de referencia. Se distingue claramente que los NCs pasan por una etapa inicial de degradación, que es previa a la de los polímeros. Como se observa en las curvas de derivada, esta etapa finaliza aproximadamente a los 375°C. A esa temperatura, la cantidad de masa perdida por N2, N5 y N8 resulta de ~1.2, ~2 y ~2.8%, respectivamente. Estos valores guardan relación con la cantidad de material orgánico presente en la oMMT, que nominalmente es de 0.8, 1.9 y 3 % (considerando que la arcilla posee un 38% de material orgánico).

El compuesto C5 y los NCs basados en CPEBg2 muestran un comportamiento similar a los anteriores, como lo exhibe la Figura 5.28. Es decir, ellos también presentan una pérdida de peso inicial debido a la degradación del surfactante de la oMMT. El porcentaje de pérdida de peso en esta etapa resulta similar para todos ellos (de 2-2.3% al alcanzar los 375°C), e igual que para N5. Esto es de esperar ya que el contenido de arcilla es el mismo en todos estos materiales (5 %p/p).

Otra zona de interés, es el final del proceso de degradación. Como se observa en las Figuras 5.24 y 5.25, el compuesto C5 y los NCs presentan un peso remanente al finalizar el ensayo. La Figura 5.29 muestra una ampliación de esta zona para N2, N5 y N8, y

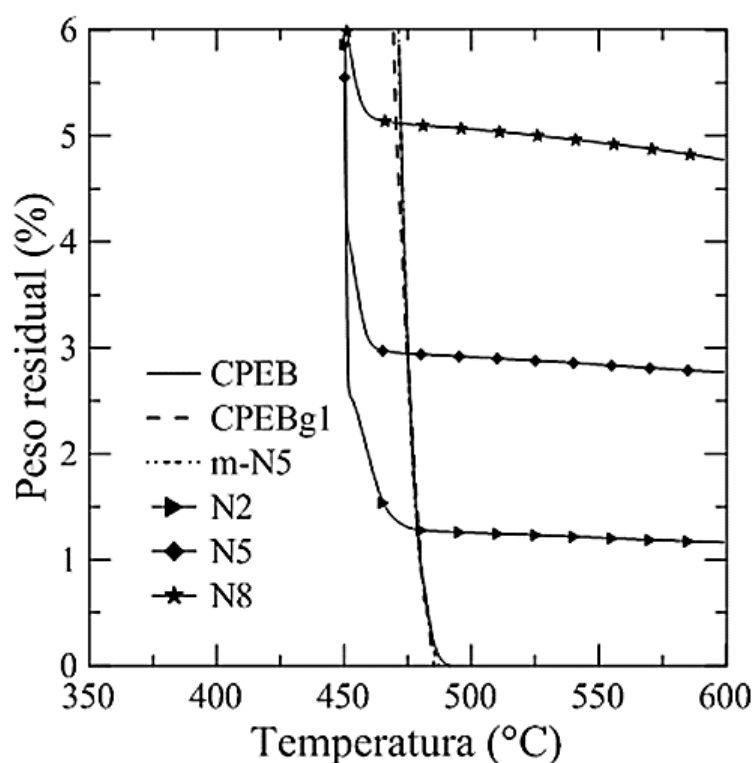


Figura 5.29. Ampliación de la Figura 5.24 en etapa final de degradación.

la Tabla 5.6 lista los pesos remanentes de todos los compuestos. Este porcentaje de peso corresponde a la fracción inorgánica de la oMMT (~0.62 %p/p). Nominalmente, los compuestos con 2, 5 y 8 %p/p de arcilla, tendrían entonces, 1.3, 3.1 y 5 %p/p de material inorgánico. Como se pueden observar, los valores medidos resultan similares a éstos.

## 5.5. Caracterización reológica

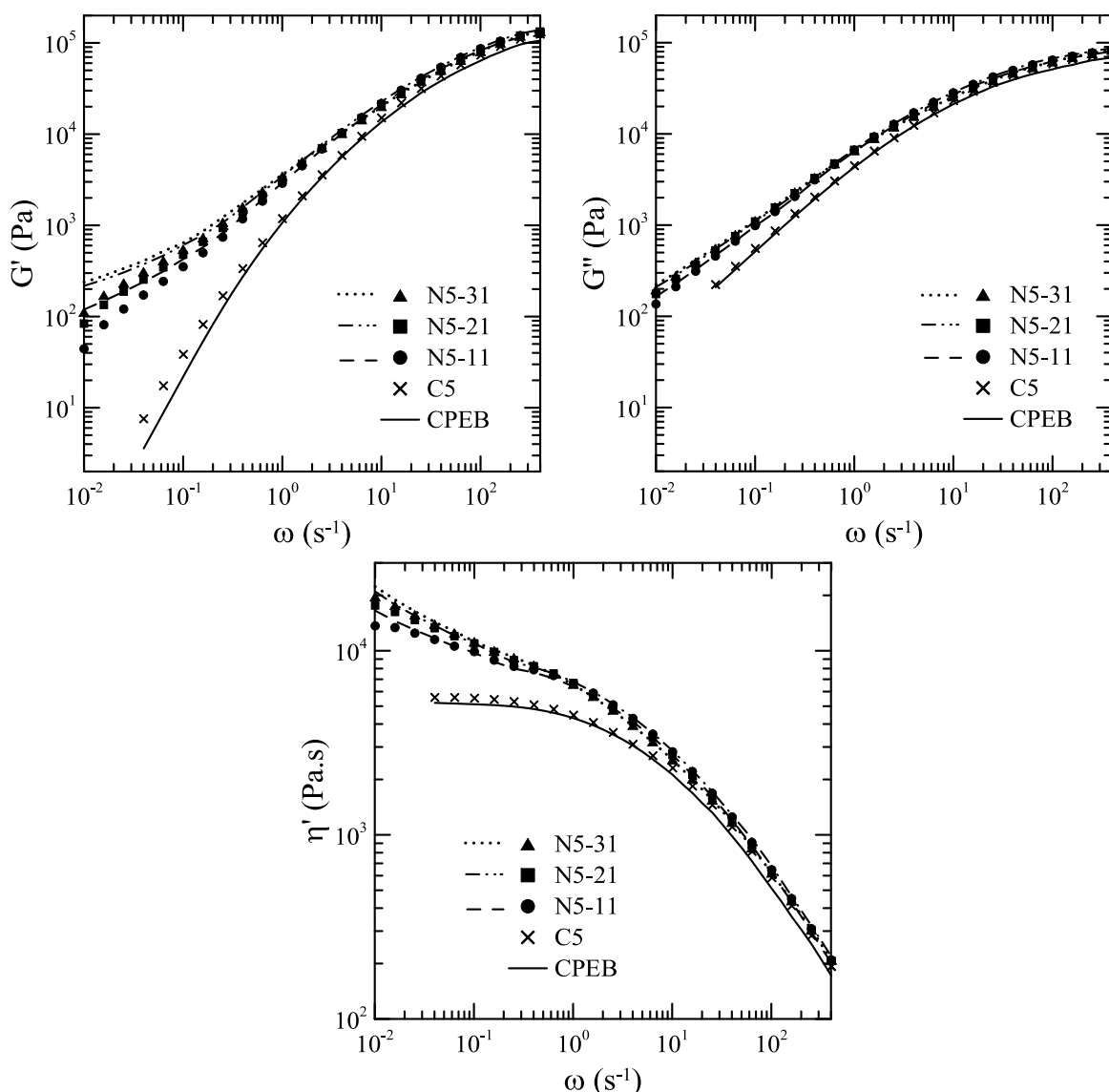
### 5.5.1. Propiedades Viscoelásticas Lineales

Tal como se comentara en la Sección 3.4.6, 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 usando  $\omega = 10 \text{ s}^{-1}$ . En el caso de los polímeros y las mezclas, como se comentara en el Capítulo 4, se usaron tensiones entre 150 y 700 Pa, y en el caso de los NCs entre 200 y 350 Pa.

La Figura 5.30 exhibe el módulo elástico ( $G'$ ) y el módulo viscoso ( $G''$ ), así como la viscosidad dinámica ( $\eta' = G''/\omega$ ), en función de la frecuencia, obtenidos a 180°C, para el grupo de NCs basados en 5 %p/p de oMMT y diferentes concentraciones de CPEBg2 (N5-11, N5-21 y N5-31). Se incluyen también los datos de C5 y CPEB. Se observa que todos los NCs presentan módulos superiores a los del CPEB en todo el rango de  $\omega$ , pero especialmente en el caso del  $G'$ , y sobre todo a bajos valores de frecuencia.

En el caso de C5 la diferencia respecto de los módulos del polímero es muy pequeña. De hecho, el comportamiento de C5 se asemeja al de un microcompuesto tradicional con baja concentración de carga. Esto refuerza los resultados de SEM y DRX, demostrando que C5 no puede considerarse un NC. Es decir, el mezclado en fundido del CPEB y la oMMT sin presencia de compatibilizante, aun cuando logra desagregar los cúmulos de arcilla y permite el ingreso de macromoléculas o segmentos de macromoléculas entre las láminas de silicato, genera partículas de arcilla de un tamaño que no llegan a interactuar entre sí como para dar el aumento de propiedades reológicas a bajas frecuencias, típico de NCs poliméricos (Utracki, 2004).

En cuanto a los módulos dinámicos de los NCs, se observa que a las frecuencias más altas, las curvas de los módulos se aproximan a las del CPEB, convergiendo en valores



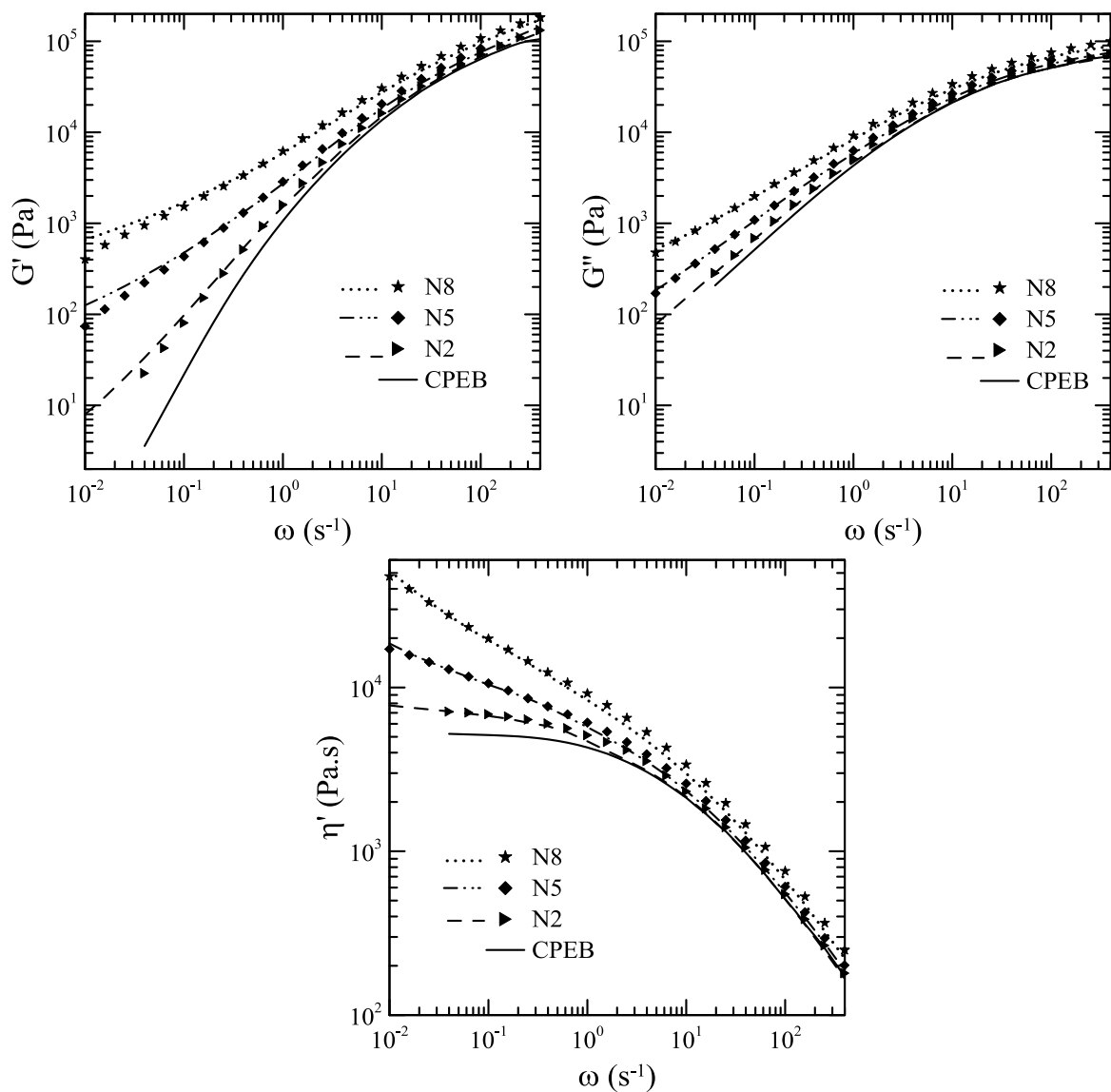
**Figura 5.30.** Módulo elástico, módulo viscoso y viscosidad dinámica a 180°C en función de la frecuencia del CPEB, el compuesto C5, y los NCs con 5 %p/p de oMMT basados en CPEBg2 (símbolos: datos de muestras frescas; líneas discontinuas: muestras añejadas).

similares. Esto es de esperar, ya que a  $\omega$  relativamente altas (mayor que  $10 \text{ s}^{-1}$ ) la respuesta viscoelástica lineal está dominada por la dinámica de las macromoléculas y, como se viera en el Capítulo 4, el CPEB y las mezclas coinciden en los valores de módulos en esta región. Por otro lado, a medida que la frecuencia decrece, los módulos de los NCs se separan de los del polímero y las mezclas (ver Capítulo 4) presentando el típico aumento indicativo de la presencia de interacciones partícula-partícula.

La Figura 5.30 también permite observar que el alejamiento de los módulos a baja frecuencia respecto de los polímeros aumenta con el contenido de compatibilizante. Esto estaría indicando un aumento en el grado de interacción entre las láminas de arcilla, lo que

sólo es posible si la desagregación de los tactoides es más alta para una misma concentración de carga. Este fenómeno es justamente el que se apreció en las micrografías obtenidas mediante SEM para este conjunto de materiales (Figura 5.4). Es decir, se confirma nuevamente que una mayor concentración de compatibilizante en los NCs contribuye a una mejor delaminación de la carga en la matriz polimérica.

La Figura 5.31 presenta los módulos dinámicos obtenidos a 180°C de los NCs basados en CPEBg1 y diferentes concentraciones de oMMT. Al igual que en los demás NCs, los módulos dinámicos de estos materiales son superiores a los del CPEB, sobre todo el módulo



**Figura 5.31.** Módulo elástico, módulo viscoso y viscosidad dinámica a 180°C en función de la frecuencia del CPEB y los NCs basados en CPEBg1 (símbolos: datos de muestras frescas; líneas discontinuas: muestras añejadas).

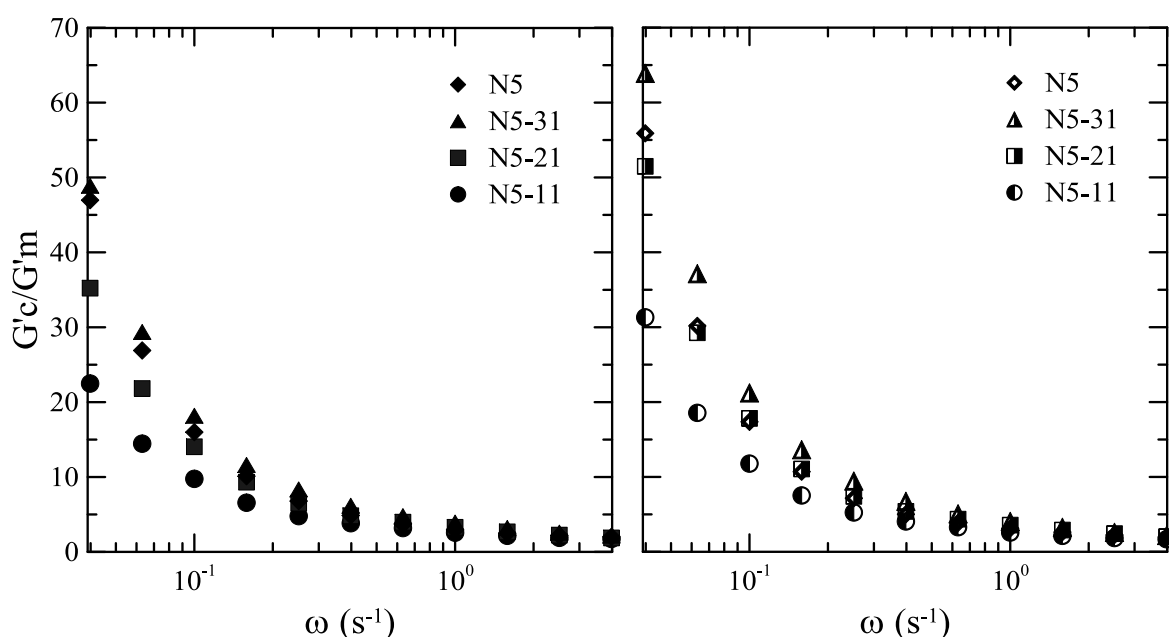
elástico y a bajas frecuencias. El aumento en la interacción entre partículas, producto de una mayor cantidad de tactoides interactuando entre sí, produce un aumento marcado en los módulos en esta zona. De hecho, el aumento de los módulos dinámicos a bajas frecuencias, incluso para el NC con 2 %p/p de arcilla (N2), denota que se ha alcanzado un alto grado de delaminación de los tactoides, tal como pudo apreciarse en las micrografías obtenidas por SEM (Figura 5.5).

Las Figuras 5.30 y 5.31 presentan también, a través de líneas discontinuas, los módulos dinámicos de los NCs luego de haber sido sometidos a un tratamiento térmico consistente en 1 hora a 185°C bajo atmósfera de nitrógeno. Se observa en todos los casos un aumento de los módulos luego del tratamiento térmico. El incremento resulta más notorio en  $G'$  que en  $\eta'$ , y es de mayor magnitud para los materiales elaborados con el compatibilizante de mayor contenido de GA (CPEBg2). Este fenómeno ha sido visto por otros autores (Galgali *et al.*, 2001; Solomon *et al.*, 2001), y en particular, en trabajos previos del grupo basados en compuestos de PP obtenidos por mezclado en fundido usando concentraciones de arcilla similares (Rohlmann *et al.*, 2006, 2008; Merchan Sandoval *et al.*, 2015). Este comportamiento se debería a una reorganización de la carga por movimiento Browniano durante el añejamiento en estado fundido. La movilidad de moléculas y partículas confiere al sistema una organización más en equilibrio de la que resulta de la solidificación del compuesto recién salido de la mezcladora. La gran anisotropía de los tactoides, que impide su libre rotación, causa entonces un aumento de las interacciones entre partículas.

Si se comparan los comportamientos de N5-31 y N5, los cuales difieren en el compatibilizante, se observa que el primero tiene módulos levemente superiores a los de N5 a bajas frecuencias (sobre todo luego del añejamiento). En el caso de los compatibilizantes, la relación entre los módulos es la opuesta ya que, al haberse injertado una mayor concentración de GA en CPEBg2, éste tiene menor peso molecular que CPEBg1 y, por lo tanto, menores propiedades reológicas. En el NC, sin embargo, la mayor concentración de GA da lugar a un mayor grado de desagregación de la arcilla (como se dedujera del análisis morfológico), produciendo materiales con mayores módulos.

Para comparar más cuantitativamente los valores de los módulos de los NCs con aquellos de las mezclas, la Figura 5.32 exhibe el cociente entre el módulo dinámico de cada NC basado en 5 %p/p de oMMT y el de la mezcla correspondiente. Para mayor claridad, la región que se presenta es la de bajas frecuencias, tanto para los materiales antes como después del añejamiento. Se observa en primer lugar que el módulo elástico de los NCs es

prácticamente igual al de las mezclas a frecuencias mayores de  $10 \text{ s}^{-1}$ , y que aumenta marcadamente respecto de los de las mezclas a medida que la frecuencia disminuye. Por otro lado, queda en evidencia que el incremento en  $G'$  es mayor a medida que crece el contenido de CPEBg en los compuestos, y que luego del tratamiento térmico el aumento del módulo elástico es aún mayor. A  $\omega=0.04 \text{ s}^{-1}$ , se observa que los NCs llegan a tener módulos que son entre 20 y 50 veces más grandes que las mezclas cuando el contenido de compatibilizante aumenta de 5 a 15 %p/p, y que después del añejamiento el aumento llega a ser de entre 30 y 65 veces.

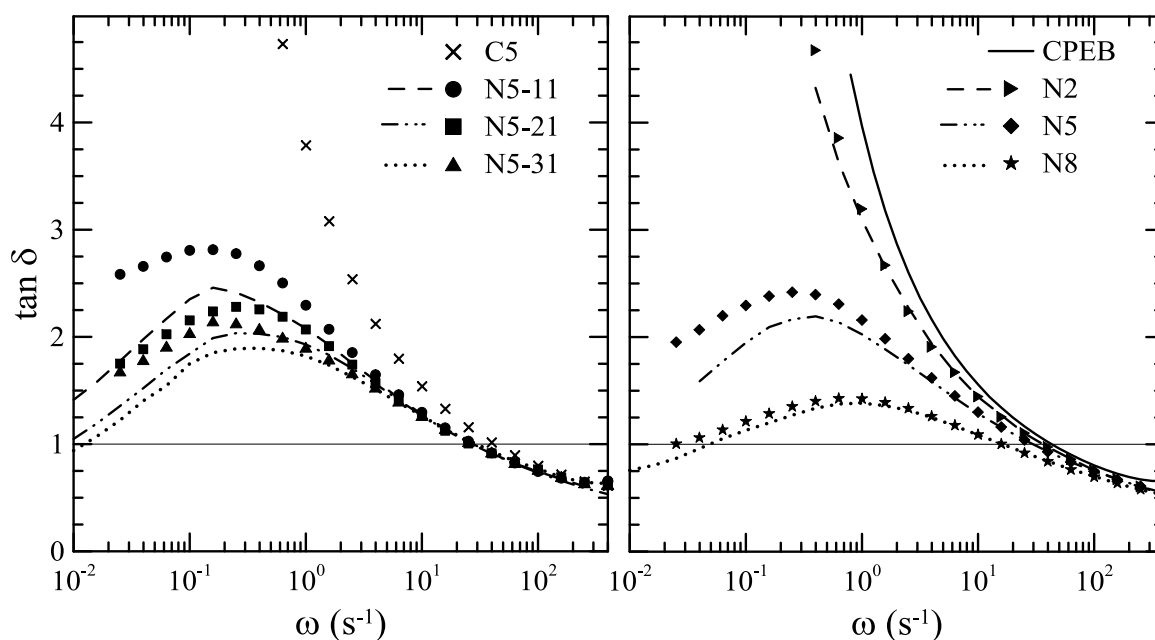


**Figura 5.32.** Cociente del módulo elástico de los NCs con 5 %p/p de oMMT ( $G'_c$ ) respecto de aquellos de las mezclas poliméricas equivalentes ( $G'_m$ ), en función de la frecuencia. Datos de materiales sin añejar (izquierda) y añejados (derecha).

Consultando la bibliografía disponible se han encontrado muy pocos trabajos relacionados con NCP basados en CRP. Entre ellos, sólo Liu y colaboradores (2013) han analizado el comportamiento reológico de NCs de este tipo. Ellos utilizaron un copolímero con 3 %p/p de etileno, y elaboraron compuestos conteniendo 2 %p/p de oMMT y 3 %p/p de tres CPR distintos, funcionalizados con AM. En dicho trabajo, los módulos dinámicos de los NCs resultaron superiores a los del polímero base, aunque los aumentos relativos fueron mucho menores a los observados en esta tesis. Por ejemplo, el máximo incremento en el valor de  $\eta'$  y  $G'$  a  $\omega=0.01 \text{ s}^{-1}$  que ellos obtuvieron fue de ~20 y 300%, respectivamente. En

nuestro caso el compuesto N2, incluso a una frecuencia de  $0.04 \text{ s}^{-1}$ , ya muestra aumentos mayores, de  $\sim 50$  y  $700\%$ , respectivamente.

Otra manera de analizar el efecto de la presencia de la arcilla sobre los módulos elástico y viscoso es representando el cociente de los mismos, a través de  $\tan \delta = G''/G'$ , donde  $\delta$  es el ángulo de desfasaje. Este tipo de representación enfatiza la importancia relativa de la componente viscosa frente a la elástica del material en su respuesta viscoelástica lineal. La Figura 5.33 muestra los valores de  $\tan \delta$  en función de la frecuencia para los NCs antes y después de ser sometidos al tratamiento térmico. Se incluyen también los datos del CPEB y C5.



**Figura 5.33.**  $\tan \delta$  en función de la frecuencia para los datos presentados en las Figuras 5.30 (izquierda) y 5.31 (derecha). Datos de muestras frescas (símbolos) y de materiales añejados (líneas discontinuas).

En un polímero homogéneo simple, este parámetro tiende a infinito a bajas frecuencias ( $\delta \rightarrow 90^\circ$  ya que  $G' \ll G''$ ) y decrece monótonamente a 1 en la región terminal para seguir decreciendo durante la primer parte de la región de transición. La frecuencia a la cual  $\tan \delta = 1$  señala el punto de cruce de las curvas de  $G'$  y  $G''$  como ya se comentara en el Capítulo 4. De acuerdo con los datos de la Figura 5.33, todos los materiales presentan el cruce de las curvas de  $G'$  y  $G''$  ( $\tan \delta = 1$ ) en un rango pequeño de frecuencias, entre  $15$  y  $40 \text{ s}^{-1}$ , para luego mostrar valores de  $\tan \delta > 1$  a medida que la frecuencia decrece. En el caso del

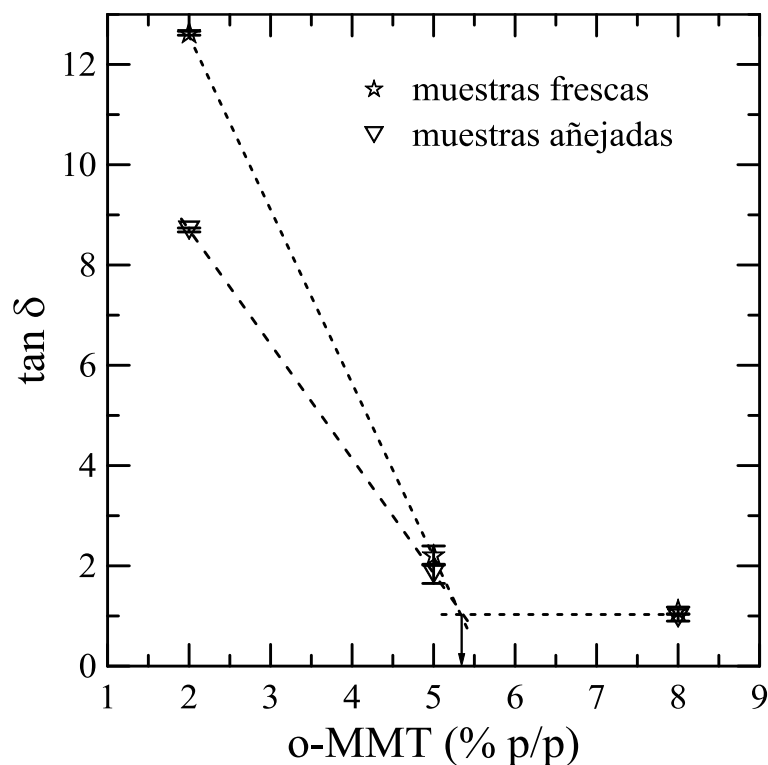
polímero, C5 y N2,  $\tan \delta$  continua con la misma tendencia monótonamente creciente a medida que  $\omega$  disminuye, pero el resto de los NCs presenta un máximo a partir del cual  $\tan \delta$  vuelve a decrecer, es decir, los efectos elásticos comienzan nuevamente a cobrar mayor importancia relativa.

El comportamiento viscoelástico de los NCs basados en 5 y 8 %p/p de oMMT refleja la existencia de interacciones partícula-partícula, las que aumentan la respuesta elástica frente a la viscosa del material. En el caso particular de N8,  $\tan \delta$  alcanza el valor de la unidad ( $\delta=45^\circ$ ) a una frecuencia aproximada de  $0.04 \text{ s}^{-1}$ . Este punto, en el cual  $G'$  y  $G''$  toman el mismo valor, se conoce como transición de comportamiento tipo-líquido ( $G' < G''$ ) a tipo-sólido ( $G' > G''$ ). En los NCPs en particular, esta transición a bajas frecuencias denota la formación de una estructura tridimensional por parte de la carga (Utracki, 2004; Sinha Ray, 2013). En este punto, los tactoides y láminas individuales de arcilla son incapaces de rotar libremente, dado que se tocan unos con otros, lo que resulta en un impedimento físico al libre movimiento en estado en fundido, e imposibilita al material lograr una relajación total de tensiones al ser sometido a flujo. Este punto se conoce como *percolación* (Sinha Ray, 2013). La micrografía obtenida mediante SEM para el material N8 a una magnificación de 40000x (Figura 5.6) muestra claramente la formación de una red tridimensional (percolada) por parte de la oMMT en esta concentración que justifica su comportamiento reológico.

La Figura 5.33 también incluye los datos de los materiales luego de ser sometidos al añejamiento térmico. El cambio que sufren los módulos se refleja aquí en una disminución de  $\tan \delta$ . Como ya se comentara, esto es efecto de un mayor grado de interacción entre las partículas sólidas, incrementando el comportamiento elástico de los materiales. Este reacondamamiento de la microestructura permite que incluso compuestos basados en 5 %p/p de oMMT alcancen la transición a comportamiento tipo-sólido. Nuevamente, el cambio relativo de este parámetro reológico luego del añejamiento resulta mayor para los compuestos elaborados en base al compatibilizante con mayor cantidad de GA (CPEBg2).

Dada la sensibilidad de los módulos dinámicos a bajas frecuencias, la representación de ellos o de  $\tan \delta$  en función de la concentración de arcilla permite estimar la concentración mínima de arcilla a la cual ocurriría el fenómeno de percolación. Así, la Figura 5.34 presenta los valores de  $\tan \delta$  a  $\omega=0.04 \text{ s}^{-1}$  para N2, N5 y N8, antes y después de ser sometidos al tratamiento térmico. Puede verse un marcado cambio en la tendencia de los datos a partir de





**Figura 5.34.** Estimación gráfica de la concentración límite de percolación para los NCs basados en CPEBgl.

una concentración de carga mayor al 5 %p/p, para ambos casos. Este cambio en el comportamiento de  $\tan \delta$  puede asociarse con la formación de dicha red tridimensional que produce el fenómeno de percolación en el polímero (Lim y Park, 2001; Durmus *et al.*, 2007; Horst *et al.*, 2014). El cambio es tan brusco, que la extrapolación de los datos permite determinar una concentración crítica de oMMT (concentración de percolación,  $c_{\text{per}}$ ) como aquella para la cual dichas rectas se cortan. Se obtiene así un valor aproximado de 5.4 %p/p. Es interesante notar que el valor obtenido es el mismo tanto para compuestos añejados como sin añejar.

La Tabla 5.7 presenta un resumen de información extraída de diferentes trabajos de diversos autores, en los que se ha estimado  $c_{\text{per}}$  para NCs basados en PE o PP. Los trabajos considerados están sólo basados en oMMT similares a la usada en esta tesis y en PEG o PPG como compatibilizantes. Cabe aclarar que el peso molecular del polímero y las condiciones de procesamiento son dos factores que pueden influir en el grado de exfoliación alcanzado en los NCs, por ello se ha agregado el dato del “melt flow index” de cada polímero y sólo se consideran NCs preparados por mezclado en fundido. Las dos conclusiones más importantes que se pueden extraer del análisis de la Tabla 5.7 son que:

- se necesita una concentración de al menos 5 %p/p de oMMT para alcanzar el límite de percolación en NCs con relación 3:1 compatibilizante/arcilla, si se emplea un compatibilizante con un ~1 %p/p de GA (Lertwimolnun *et al.*, 2005; Rohlmann *et al.*, 2006) (menos concentración de GA en el compatibilizante o relaciones menores de compatibilizante/arcilla llevan a mayores  $c_{per}$  (Horst *et al.*, 2014; Galgali *et al.*, 2001; Bhattacharyya *et al.*, 2009), y
- la percolación ocurre a concentraciones de arcilla menores a 5 %p/p cuando se ha empleado una cantidad superior de polímero funcionalizado (Devendra *et al.* 2006, Tang *et al.* 2011), o un compatibilizante con mayor contenido de GA (Durmus *et al.*, 2007), y/o horas de reprocesamiento / añejamiento (Treece y Oberhauser, 2007).

**Tabla 5.7.** Trabajos representativos que estudian NCs basados en PP o PE, oMMT y PPg o PEg, y que estiman el punto de percolación a partir de datos reológicos.

Referencia	Polímero (MFI) <sup>(1)</sup>	Compatibilizante <sup>(2)</sup> (%p/p GA; MFI en dg/min)	Tipo de oMMT	Concentración mínima de percolación <sup>(4)</sup>
Devendra <i>et al.</i> (2006)	LLDPE (1.1 dg/min)	PEg (0.89; 1.8)	N44	~2 %p/p (35:1)
Durmus <i>et al.</i> (2007)	LLDPE (3.2 dg/min)	PEg (1.6; 4)	C20 <sup>(3)</sup>	~3 %p/p (3:1)
Tang <i>et al.</i> (2011)	HDPE (6.5 dg/min)	PEg (0.85; 1.5)	C20	~2 %p/p (11:1)
Horst <i>et al.</i> (2014)	HDPE (8.0 dg/min)	HDPEg (0.17; <8)	N44	~9 %p/p (2:1)
Galgali <i>et al.</i> (2001)	PP (3.0 dg/min)	PPg (1; 140)	C6 <sup>(3)</sup>	~6-9 %p/p (1:1)
Gu <i>et al.</i> (2004)	PP (3.8 dg/min)	PPg (0.8; 3.9)	TJ4 <sup>(3)</sup>	>7 %p/p (4:1)
Lertwimolnun <i>et al.</i> (2005)	PP (6.0 dg/min*)	PPg (1; 10)	C20	~5 %p/p (4:1)
Rohlmann <i>et al.</i> (2006)	PP (1.8 dg/min*)	PPg (1; 110)	N44	~5 %p/p (3:1) ~8 %p/p (1:1) ~12 %p/p (1:8)
Treece y Oberhauser (2007)	PP (12 dg/min*)	PPg (1; 110)	C15 <sup>(3)</sup>	~3 %p/p (10:3) después de h de añejamiento
Bhattacharyya <i>et al.</i> (2009)	PP (3 dg/min)	PPg (1; - - -)	C20	~6 %p/p (1.5:1)
Esta tesis	PEBC (6 dg/min)	PEBCg (~0.5; - - -)	N44	~5 %p/p (3:1)

<sup>(1)</sup> MFI es reportado a 190°C/2.16 kg, excepto cuando se indica con\*, que corresponde a 230°C.

<sup>(2)</sup> La letra g en PPg y PEg implica que el polímero ha sido funcionalizado con anhídrido maleico.

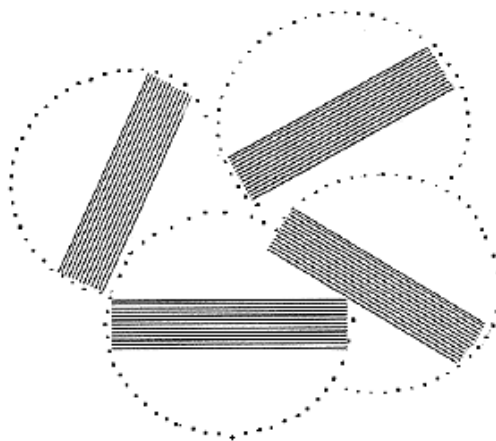
<sup>(3)</sup> C20 y C6 se refieren a Cloisite 20A y Cloisite 6A, organoarcillas tratadas con 2M2HTA al igual que la N.44. N30 es la Nanomer I.30P, de Nanocor, modificada con octadecilamina (ODA). TJ4 es una MMT sódica modificada con bromuro de dioctadecilamonio.

<sup>(4)</sup> se reportan la concentración de arcilla y la relación compatibilizante/arcilla.

En particular, Treece y Oberhauser (2007) observaron percolación en el NC de PP conteniendo 3 %p/p de arcilla y 10 %p/p de compatibilizante (1 %p/p de GA), pero luego de someterlo a varias horas de añejamiento a 180°C, o llevando a cabo la caracterización reológica a 210°C (temperatura a la cual ya ha comenzado la degradación del modificador de la arcilla).

Se deduce entonces que, de acuerdo con los resultados del estudio reológico aquí realizado, y coincidiendo con otros autores que estudian NCs de PP y PE, al usar una relación 3:1 de compatibilizante/arcilla, la concentración crítica de arcilla para la percolación ( $c_{per}$ ) es cercana a 5 %p/p. Sin embargo, es interesante destacar que en el presente estudio se está usando un compatibilizante con prácticamente la mitad de la concentración de GAs que la que normalmente se reporta en la bibliografía (ver Tabla 5.7).

Dada la concentración en el límite de percolación, si se considera que la carga está distribuida uniformemente en tactoides idénticos, se puede estimar el número de láminas ( $N_{per}$ ) que conforman un tactoide promedio a partir de considerar que cada tactoide ocupa un espacio esférico (de diámetro igual a la dimensión lateral del tactoide) y que el número de esferas corresponde a la fracción volumétrica de percolación (ver esquema en Figura 5.35).



**Figura 5.35.** Esquema representando la interacción entre tactoides de arcilla en el punto de percolación (Ren et al., 2000).

En estas condiciones pueden definirse las siguientes igualdades para el volumen ocupado por las esferas hipotéticas (Ecuación 5.7), el volumen total (Ecuación 5.8), el volumen ocupado por la arcilla en función del espaciado basal obtenido por DRX, y su concentración y densidad (Ecuación 5.9), y el volumen ocupado por el polímero en función de su

concentración y densidad (Ecuación 5.10):

$$V_{esferas} = \frac{4}{3}\pi R^3 N^{\circ}_{esferas} = \phi_{per} V_{total}$$

**Ecuación 5.7.** Volumen ocupado por esferas hipotéticas de radio  $R$  en condiciones de percolación.

$$V_{total} = V_{oMMT} + V_{polímero}$$

**Ecuación 5.8.** Volumen total.

$$V_{oMMT} = \frac{c_{per}}{\rho_{oMMT}} = \pi R^2 d_{001} N_{per} N^{\circ}_{esferas}$$

**Ecuación 5.9.** Volumen ocupado por la carga por unidad de masa total.

$$V_{polímero} = \frac{(1 - c_{per})}{\rho_{polímero}}$$

**Ecuación 5.10.** Volumen ocupado por el polímero por unidad de masa total.

Combinando las ecuaciones anteriores se llega a la siguiente expresión, que permite estimar el número de láminas que conforman un tactoide en el punto de percolación:

$$N_{per} = \frac{4}{3} \frac{R}{d_{001}} \frac{1}{\phi_{per}} \left[ \frac{c_{per} \rho_{pol}}{c_{per} \rho_{pol} + (1 - c_{per}) \rho_{tact}} \right]$$

**Ecuación 5.11.** Estimación del número de láminas por tactoide promedio en el punto de percolación.

donde  $\rho_{tact}$  es la densidad de la carga (aquí considerada como  $2.7 \text{ g/cm}^3$ , que es la densidad de la oMMT),  $\rho_{pol}$  es la densidad del polímero fundido ( $0.78 \text{ g/cm}^3$ ),  $R$  es el radio promedio de los tactoides (aquí considerado  $500 \text{ nm}$ ),  $d_{001}$  es el espaciado basal de la oMMT en el NC ( $3.2 \text{ nm}$ ), y  $\phi_{per}$  es la fracción volumétrica de esferas en el punto de percolación ( $\phi_{per}=0.3$ ) (Isichenko 1992). Esta misma ecuación ha sido usada por varios otros autores (Ren *et al.*, 2000; Krishnamoorti y Yurekli, 2001; Wooster *et al.*, 2005; Rohlmann *et al.*, 2006; Durmus *et al.*, 2008).

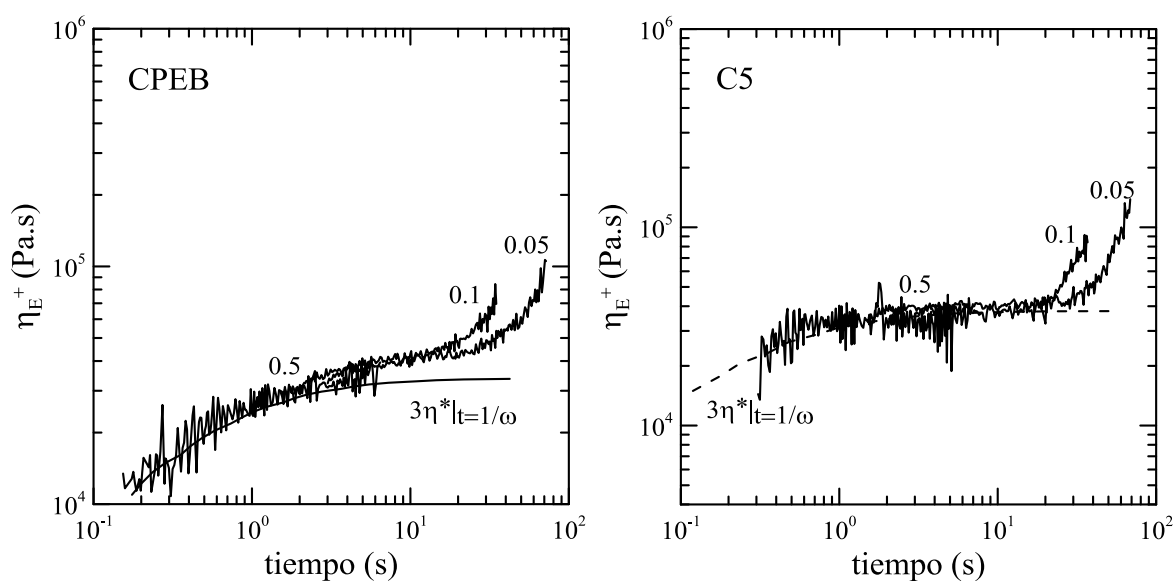
Así, haciendo uso de la Ecuación 5.11 y considerando  $c_{per} = 0.054$ , como se determinara de la Figura 5.34 anterior, se obtiene un valor promedio de  $N_{per} \cong 11$  láminas (unos  $35 \text{ nm}$ ).

Este resultado concuerda con lo estimado a partir de DRX, donde utilizando la Ecuación 5.1 se obtuvo un espesor mínimo promedio de tactoides de 15 nm (6 láminas) para los mismos NCs.

### 5.5.2. Reología extensional

Hay muchos procesos industriales en los que los materiales poliméricos son sometidos a flujos extensionales, entre ellos pueden citarse la elaboración de fibras, el moldeo por soplado, la formación de películas por soplado, el espumado y los procesos de recubrimiento. De allí nace la importancia de conocer las propiedades reológicas de dichos materiales cuando se encuentran bajo flujo extensional. Como se comentara en la Sección 3.4.6, la caracterización reológica incluyó la determinación de la viscosidad extensional transitoria,  $\eta_E^+$ , a 150°C y tres velocidades de elongación ( $\dot{\epsilon}_0 = 0.05, 0.1$  y  $0.5 \text{ s}^{-1}$ ) del CPEB, el compuesto C5 y los NCs. Dada las limitaciones de la geometría utilizada, los ensayos se extienden de manera confiable hasta una deformación máxima teórica de  $\sim 3.8$ . Para mayor seguridad en este trabajo se consideran mediciones hasta una deformación máxima ( $\epsilon_{\max}$ ) de 3.5. La temperatura de 150°C fue seleccionada para tener señales de mejor calidad, sobre todo con CPEB y C5.

La Figura 5.36 exhibe la viscosidad extensional transitoria en función del tiempo del terpolímero y el compuesto C5 a las tres velocidades de deformación. Se incluye en ambos



**Figura 5.36.** Viscosidad extensional transitoria del CPEB (izquierda) y el compuesto C5 (derecha) obtenida a distintas velocidades de deformación extensional a 150°C.

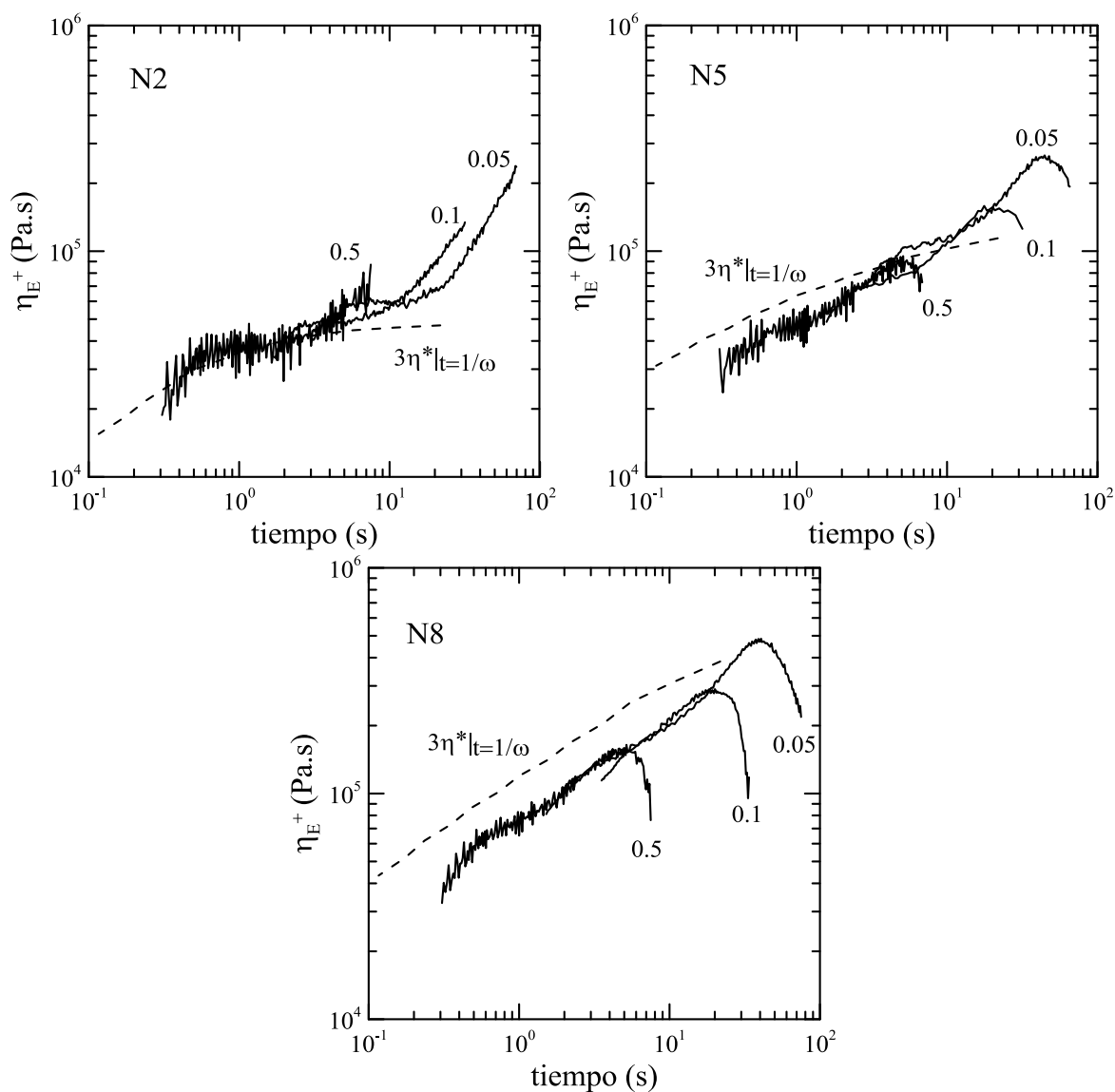
casos la curva de  $3\eta^*$  (viscosidad compleja de corte) en función del tiempo ( $1/\omega$ ) que, según se comentara en el Capítulo 3 (ver Ecuación 3.10) determina la envolvente de  $\eta_E(t)$  en materiales poliméricos simples (de allí que sólo se coloca en línea sólida en CPEB). Para ello, los datos de los módulos dinámicos obtenidos a 180°C fueron combinados y luego desplazados a 150°C haciendo uso de un factor de corrimiento  $a_T = 2.19$ , el cual resulta de utilizar la Ecuación de Arrhenius, Ecuación 4.2, con la energía de activación para el CPEB antes calculada ( $E_a=42$  kJ/mol). Como se puede observar, a deformaciones pequeñas (tiempos y/o velocidades de deformación chicas),  $\eta_E$  de ambos materiales resulta muy similar a los valores de  $3\eta^*(1/\omega)$ , cumpliéndose la regla de Trouton que dice que  $\eta_{E0}=3\eta_0$ . Se deduce, entonces, que la incorporación de 5 %p/p de arcilla sin compatibilizante está produciendo en la viscosidad extensional del CPEB un aumento pequeño y análogo al que tiene sobre la viscosidad de corte.

Un resultado interesante que se extrae de la Figura 5.36 es que el terpolímero, y por ende el compuesto C5, experimenta un aumento en  $\eta_E^+$  a medida que el ensayo avanza, señalando la existencia de cierto grado de *strain hardening* (endurecimiento por deformación). Como es de esperar, al aumentar la velocidad de deformación, este efecto ocurre a tiempos menores, correspondiendo, de acuerdo a los datos, a deformaciones  $\varepsilon_d (= \dot{\varepsilon}_0 t)$  de despegue de la envolvente de aproximadamente 1.2-1.5. Esto coincide con resultados típicos para poliolefinas (Dealy y Wang, 2013). Aun así, el endurecimiento por deformación observado en el CPEB, si bien no es muy notorio, es inesperado. Éste podría deberse a la existencia de alguna fracción de macromoléculas con ramificaciones largas y/o con peso molecular notoriamente mayor que el promedio (Münstedt y Schwarzl, 2014). Ambas características pueden ser las responsables de que ocurra *strain hardening*.

El endurecimiento por deformación es una característica distintiva de los materiales poliméricos sometidos a flujo extensional, e influye directamente en las propiedades finales de las piezas elaboradas a partir de procesos que involucran esfuerzos de esta naturaleza. Por ejemplo, en la obtención de películas por soplado el efecto de *strain hardening* contribuye a obtener espesores más parejos, y en un proceso de espumado favorece la obtención de celdas más grandes y con una menor distribución de tamaños (Münstedt y Schwarzl, 2014). Otro beneficio se observa en la elaboración de fibras. Al pasar el polímero fundido por pequeños orificios donde la deformación elongacional es alta, aquel material que presenta *strain hardening* experimentará un aumento mayor en su viscosidad, lo que contribuirá a evitar que

el hilo de material se corte (Dealy y Wang, 2013).

La Figura 5.37 presenta la viscosidad extensional transitoria de los NCs basados en CPEBg1 y diferentes cantidades de oMMT. Se incluye también la curva de  $3\eta^*$  en función de  $1/\omega$  de cada material. Se observa que el valor de  $\eta_E$  de las envolventes de las curvas de viscosidad extensional (valor a tiempos y/o velocidades de deformación pequeños) aumenta con el contenido de arcilla, como es de esperar, pero en menor medida que lo hace la viscosidad de corte. La regla de Trouton (que suele ser aplicable a polímeros simples homogéneos) parecía que gradualmente deja de cumplirse a medida que el contenido de carga aumenta. Sin embargo, también debe considerarse que  $\eta^*$  fue estimada en todos los



**Figura 5.37.** Viscosidad extensional transitoria de los NCs basados en distintas concentraciones de oMMT, obtenida a 150°C y distintas velocidades de deformación extensional.

casos a partir de datos a 180°C utilizando un factor de corrimiento tiempo-temperatura calculado con la energía de activación del CPEB. A medida que la concentración de CPEB en el NC aumenta es probable que haya un cambio gradual en la energía de activación de la mezcla hacia valores levemente mayores. Esto ha sido observado en NCs basados en PP/PPg (Galgalí et al., 2001; Rohlmann et al., 2006).

Un resultado interesante que presenta la Figura 5.37 es que existe un cambio no sólo cuantitativo, sino además, cualitativo en el comportamiento de la viscosidad extensional de los NCs a medida que aumenta la concentración de oMMT. N2 muestra endurecimiento por deformación a las tres velocidades de deformación que, de hecho, es más notable que en el polímero. Por ejemplo, a un tiempo de 30 s, el terpolímero alcanza una  $\eta_E^+$  de  $\sim 70,000$  Pa.s a  $\dot{\epsilon}_0 = 0.1$  s<sup>-1</sup> mientras que N2 llega al doble ( $\sim 140,000$  Pa.s). Es decir, la incorporación de 2 %p/p de arcilla aumenta la viscosidad y agrega efecto de endurecimiento por deformación al CPEB.

Sin embargo, el uso de 5 %p/p de oMMT, si bien da lugar a curvas de viscosidad extensional con indicios de *strain hardening*, también se observa que a todas las velocidades de deformación extensional, a medida que aumenta la deformación, ocurre un máximo en la tensión que es seguido de *strain softening* (ablandamiento por deformación). En N8 este efecto se ve aún más acentuado no llegando a visualizarse prácticamente un aumento de viscosidad respecto de la envolvente. De hecho, el efecto de ablandamiento por deformación es en este caso muy significativo

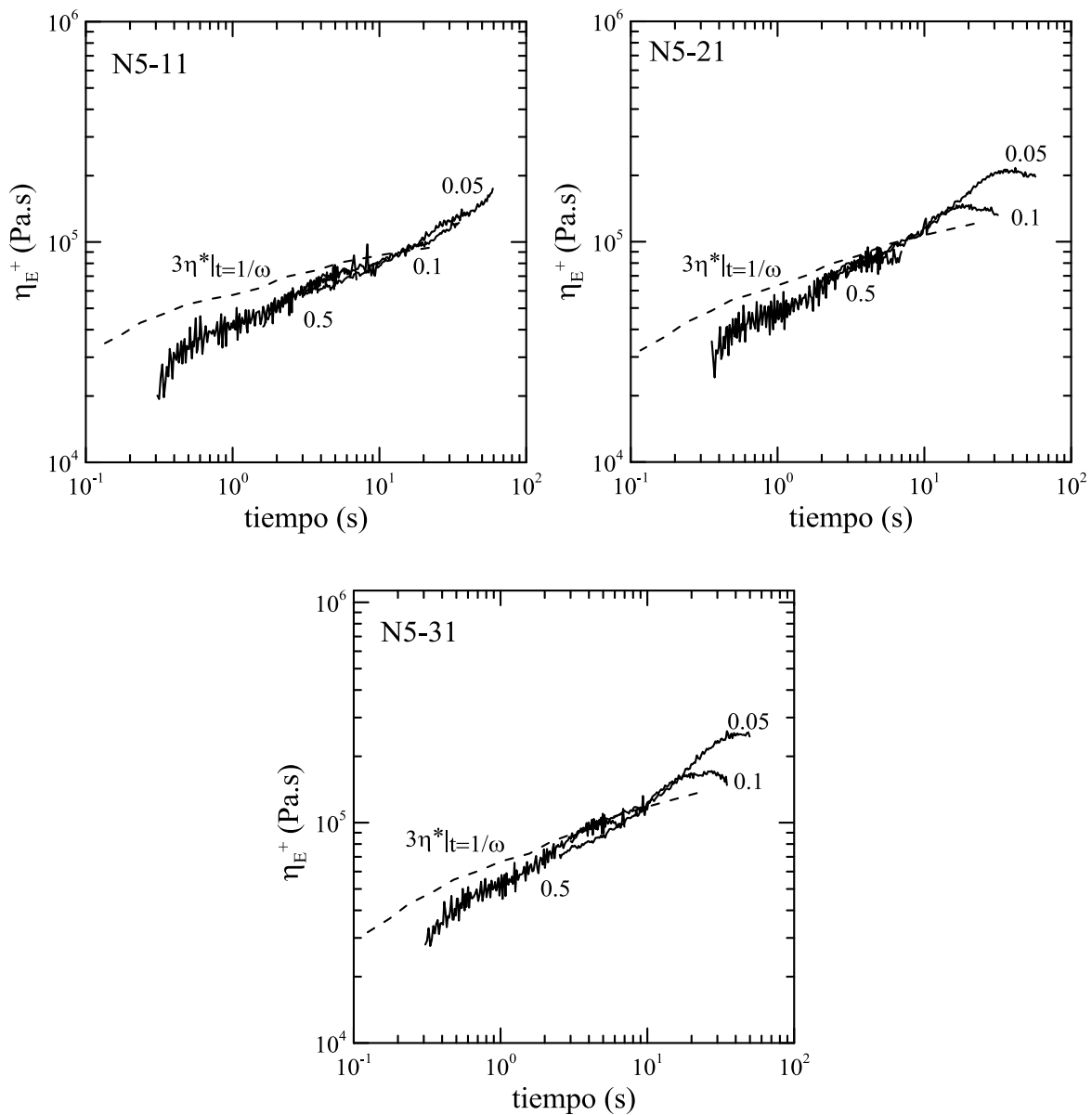
Como se ha observado mediante SEM, los tactoides de arcilla constituyen una red tridimensional dentro de la matriz polimérica en N8, y está cerca de serlo en N5. Esta red tridimensional es la responsable del aumento observado en la viscosidad del polímero en el rango viscoelástico lineal, tanto bajo flujo de corte como elongacional. Cuando la estructura se deforma bajo flujo (a deformaciones extensionales mayores que 1.2-1.5) la orientación de las láminas y tactoides de arcilla en el sentido del flujo facilitaría el deslizamiento de unas respecto de otras, contribuyendo a disminuir la resistencia al flujo propia del CPEB antes observada. Es más, la cercanía entre partículas y su desplazamiento, podría estar generando una componente de flujo de corte sobre la dinámica de las macromoléculas cercanas. Todo esto se reflejaría entonces en una disminución de la viscosidad elongacional, que se haría más notoria a mayores concentraciones de carga y velocidades de deformación.

La Figura 5.38 muestra los resultados obtenidos para los NCs basados en 5 %p/p de



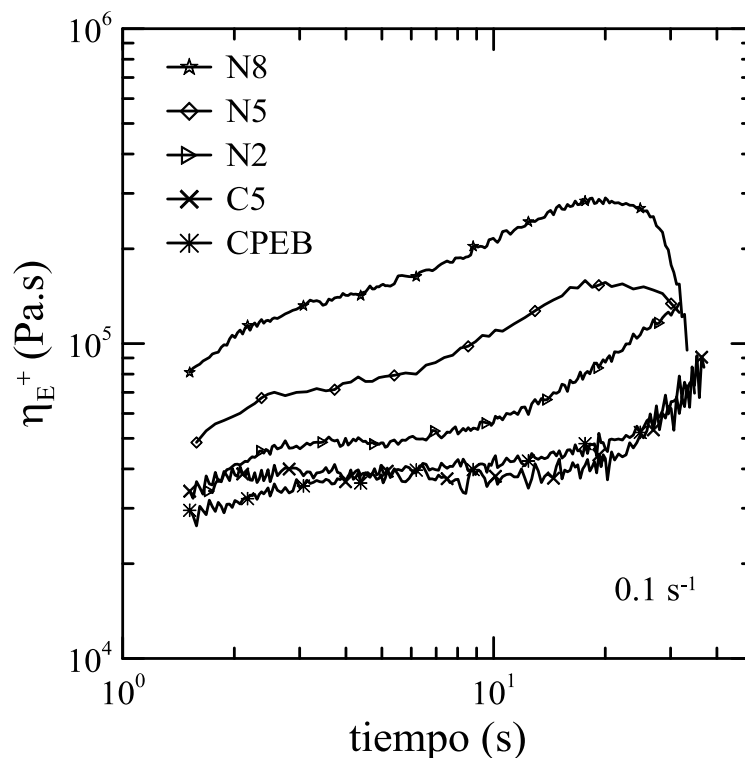
oMMT y diferentes relaciones CPEBg2:oMMT. El comportamiento de los tres NCs es similar, mostrando un aumento de la viscosidad a bajas deformaciones al aumentar el contenido de compatibilizante (como en flujo de corte) seguido de un leve endurecimiento por deformación, que en N5-21 y N5-31 es sucedido por un descenso en  $\eta_E$ . Esta diferencia entre el NC con menor contenido de CPEBg2 respecto de los otros se puede relacionar con la menor desagregación de las láminas de arcilla observada por SEM. (Figura 5.4).

La Figura 5.39 compara el comportamiento bajo flujo elongacional de CPEB, C5 y los materiales N2, N5 y N8 a una misma velocidad de deformación ( $0.1s^{-1}$ ). De esta manera



**Figura 5.38.** Viscosidad extensional transitoria de los NCs basados en 5 %p/p de arcilla y distintas concentraciones de CPEBg2, obtenida a 150°C y distintas velocidades de deformación extensional.

se observa más claramente el aumento de la viscosidad extensional con la concentración de arcilla en los NCs a deformaciones chicas (incluso con sólo 2 %p/p). Como ocurre con la viscosidad de corte (Figura 5.31), este comportamiento se atribuye a la interacción matriz-carga. El compuesto C5, sin embargo, muestra una viscosidad extensional similar al CPEB en todo el rango. Se estima que en este caso el grado de dispersión de la arcilla (microcompuesto) no es suficiente para afectar el comportamiento del polímero base, similar a lo que se observó en reología bajo flujo de corte (Figura 5.30). La Figura 5.39 sobre todo destaca la diferencia cualitativa en comportamiento de los NCs al aumentar la concentración de carga. Podría concluirse, entonces, que sólo la arcilla parcialmente exfoliada cambia el comportamiento del polímero bajo flujo extensional uniaxial, efecto que se acentúa a mayor concentración y/o mejor delaminación de la carga.



**Figura 5.39.** Viscosidad extensional transitoria del CPEB, el compuesto C5 y los NCs preparados con distintas concentraciones de oMMT a  $0.1 \text{ s}^{-1}$  y  $150^\circ\text{C}$ .

De los trabajos que se encuentran en la bibliografía que estudian el comportamiento reológico en flujo extensional de NCs basados en oMMT y PP o PE, algunos han observado distintos grados de endurecimiento por deformación (Park *et al.*, 2006; Lee *et al.*, 2007; Botta *et al.*, 2010) y algunos pocos un leve efecto strain hardening a velocidades de

deformación pequeñas con strain softening a velocidades altas (Li *et al.*, 2012; Laguna-Gutierrez *et al.*, 2016) coincidiendo con el efecto observado en esta tesis. Los motivos sugeridos para los diversos comportamientos en flujo extensional son varios, generalmente haciendo referencia a las interacciones partícula-partícula, cambio de orientación de partículas, afinidad polímero-carga, y/o inestabilidad de estructura tridimensional. Sin embargo, la explicación seguramente está en un cambio en el flujo local de las macromoléculas, como sugieren Laguna-Gutierrez y colaboradores (2016) en base a estudios previos de emulsiones y suspensiones. Estos autores encontraron el mismo comportamiento aquí obtenido para el sistema CPEB, aunque partiendo de un PP ramificado con alto strain hardening. Trabajos basados en suspensiones y emulsiones poliméricas, en los que se observa que el efecto de strain hardening puede ser fuertemente disminuido por la presencia de partículas, aún esferas sólidas (Kobayashi *et al.* 1995, 1996; Takahashi *et al.* 1997, 1998; Le Meins *et al.*, 2003), sugieren que las partículas sólidas restringen las grandes deformaciones que en general sufren las macromoléculas en flujo extensional (al menos en la cercanía de ellas). Es decir, la región en que se da el flujo extensional se ve reducida por la existencia de las partículas, las que estarían sumando una componente de flujo de corte a la dinámica de al menos las macromoléculas cercanas, afectando y disminuyendo el fenómeno de strain hardening.

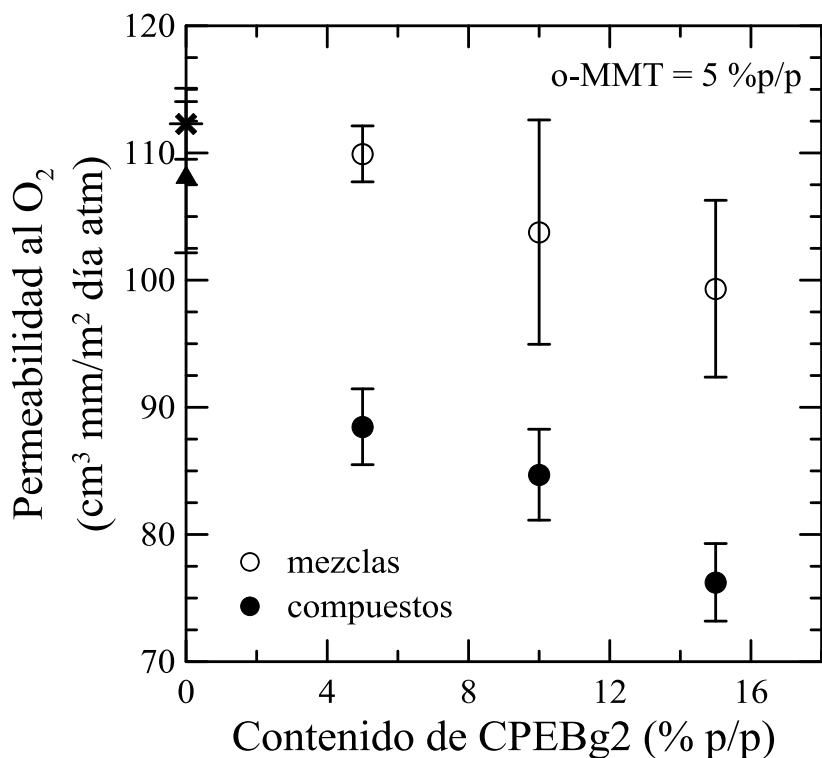
Algunos autores, en función de resultados de SAXS y TEM, también han sugerido que los flujos extensionales podrían causar alineamiento de tactoides de arcilla durante el flujo extensional, pudiendo producir tanto desagregación de las partículas existentes por tensiones extra localizadas (con consecuente aumento de propiedades reológicas) como colapso de tactoides al colocarse unos en la vecindad de los otros (con efecto contrapuesto) (Okamoto *et al.*, 2001; Park *et al.*, 2006; La Mantia *et al.*, 2008). Esto justificaría también los comportamientos observados, excepto por el hecho que las velocidades de deformación extensionales utilizadas y las deformaciones logradas son más bien bajas, y no justifican esta explicación. Algunos autores también han sugerido que, así como sucede en cristales líquidos, podría ocurrir un cambio de dirección preferencial de orientación de los tactoides, colocándose perpendiculares al flujo (Krishnamoorti y Yurekli, 2001; Okamoto *et al.*, 2001). Esto tampoco parece justificaría el comportamiento observado a las velocidades consideradas.

## 5.6. Permeabilidad

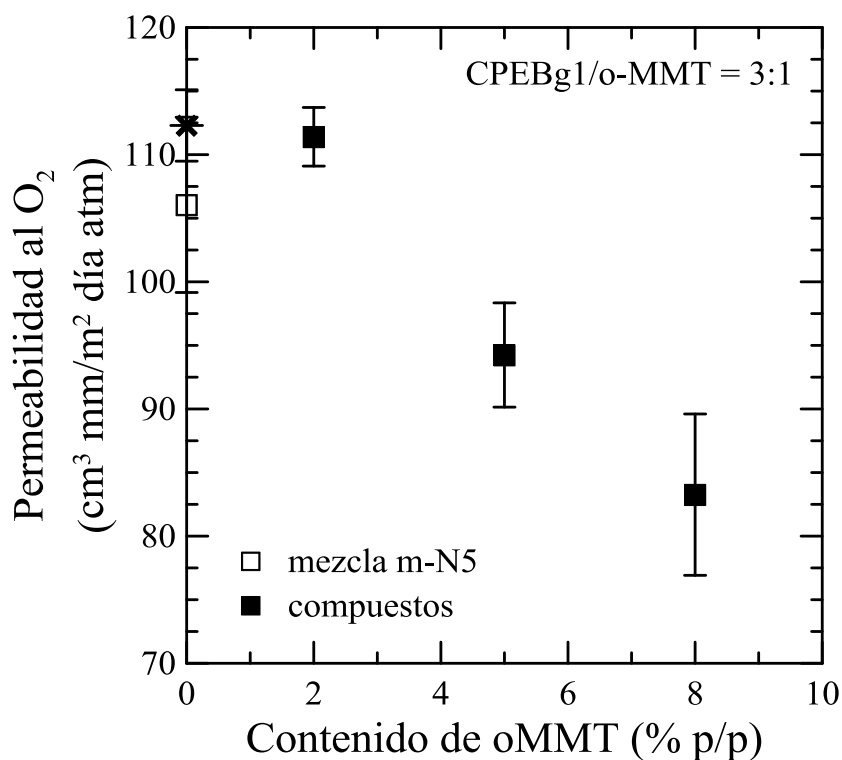
Una de las propiedades finales de las películas de poliolefinas que podría ser mejorada al incorporar nanoarcillas es la de barrera a gases (Sinha Ray, 2013). En esta sección se presentan los resultados de las mediciones de permeabilidad al oxígeno de los polímeros y compuestos basados en CPEB utilizando el equipamiento y condiciones descritos en el Capítulo 3. La caracterización se hizo empleando películas obtenidas por moldeo por compresión de los materiales tal como se obtienen de la mezcladora.

Las Figuras 5.40 y 5.41 presentan el coeficiente de permeabilidad al oxígeno medido para todos los materiales. Los valores reportados son promedio de al menos cinco mediciones. El terpolímero tiene un coeficiente de permeabilidad de  $112 \pm 3 \text{ cm}^3 \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot \text{día} \cdot \text{atm}$ , que es aproximadamente el doble del valor reportado en bibliografía para el PP isotáctico ( $\sim 65 \text{ cm}^3 \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot \text{día} \cdot \text{atm}$ ) (Mittal, 2008; Pannirselvam *et al.*, 2008; Dominkovics *et al.*, 2011; Horst *et al.*, 2012). Esto se podría atribuir a la diferencia que existe en el grado de cristalinidad de los polímeros. La cristalinidad del CPEB estimada a partir de los datos de entalpía de fusión (ver Tabla 5.4) es 34%, que resulta menor a los valores usualmente reportados para PP, los que se ubican entre 40 y 50% (Perrin-Sarazin *et al.*, 2005; Mittal, 2008; Dong y Bhattacharyya, 2010; Zhu *et al.*, 2011, Horst *et al.*, 2012). El mayor volumen de fracción amorfa en el CPEB respecto del PP sería causante del mayor valor de su coeficiente de permeabilidad.

La permeabilidad del CPEB disminuye cuando se le agrega el polímero funcionalizado, al formar las mezclas. Como se observa en la Figura 5.40, el coeficiente de permeabilidad decrece con el aumento de concentración de compatibilizante en las mezclas CPEB/CPEBg2. La mezcla m-31 es la que tiene el menor valor promedio de permeabilidad, que resulta ser 12% menor que el del CPEB. La permeabilidad al oxígeno de mezclas formadas por PP o PE y sus correspondientes polímeros funcionalizados con GA se comporta de manera similar a la que se observa aquí, aunque la reducción en permeabilidad en las mezclas con hasta 15% p/p del compatibilizante es generalmente menor (Mittal, 2008; Horst *et al.*, 2012, 2014; Decker *et al.*, 2015). Dado que todas las mezclas CPEB/CPEBg presentan una cristalinidad similar (33-34%), se estima que las diferencias observadas en sus coeficientes de permeabilidad son causadas por la presencia de los GA, que se localizarían en la parte amorfa del polímero. El proceso de difusión de las moléculas gaseosas a través de una película de polímeros semicristalinos como PP o PE se da en su zona amorfa,



**Figura 5.40.** Permeabilidad al oxígeno en función de la concentración de CPEBg2 de los NCs basados en 5%p/p de oMMT. Se incluyen los datos de CPEB (x) y C5 (▲) (ubicados en 0% de compatibilizante), y de las mezclas CPEB/CPEBg2.



**Figura 5.41.** Permeabilidad al oxígeno en función de la concentración de oMMT de los NCs basados en PCPEBg1. Se incluyen los datos del CPEB (x) y de la mezcla m-N5 (□) (ubicados en 0% de carga).

por lo que los grupos funcionales podrían, entonces, estar afectando el proceso difusivo del oxígeno a través de las películas. El hecho de que la mezcla m-N5, mezcla preparada con el compatibilizante con menor concentración de GA, tenga una permeabilidad mayor que la m-31 reafirma lo dicho anteriormente (ver Figuras 5.40 y 5.41).

La incorporación de un 5 %p/p de arcilla al CPEB (compuesto C5) produce una leve reducción en su coeficiente de permeabilidad (~4%), como es de esperar para un microcompuesto con baja concentración de oMMT (Figura 5.40). Por otro lado, en los NCs, la presencia de 5 %p/p de oMMT y cantidades crecientes de CPEBg2, produce materiales con permeabilidad significativamente menor que el CPEB, e inclusive menor que las mezclas CPEB/CPEBg2. Como se observó por SEM, cuanto más cantidad de compatibilizante contiene el NC, se obtiene una mayor delaminación de la arcilla y, por lo tanto, hay más partículas sólidas y de mayor relación de aspecto distribuidas en el polímero. Como consecuencia, el paso de las moléculas de oxígeno a través de la película de NC se vuelve más difícil, lo que se refleja en el descenso de su permeabilidad. El mínimo coeficiente de permeabilidad lo presenta N5-31, que demostró tener la estructura más delaminada del conjunto, siendo 32 y 23% más chico que el del CPEB y de la mezcla m-31, respectivamente.

La Figura 5.41 muestra que la permeabilidad de los NCs preparados con CPEBg1 disminuye con la concentración de oMMT, y consecuentemente de compatibilizante, ya que todos tienen la misma relación compatibilizante/arcilla. De ellos, N8 tiene el menor valor de permeabilidad al oxígeno (26% más chico que el del CPEB). Estos NCs tienen cristalinidades similares, por lo que las diferencias en permeabilidad estarían asociadas con el aumento de la tortuosidad a la difusión de las moléculas de oxígeno a través de la película polimérica, debido a la creciente cantidad de láminas y tactoides dispersas en ella.

Es interesante notar que N5-31 es el NC que presenta el coeficiente de permeabilidad más bajo de todos los compuestos. Esto estaría asociado a la combinación de dos factores. Uno es la presencia de arcilla exfoliada. En este sentido, y de acuerdo con los resultados de SEM, la arcilla alcanza una mejor delaminación en N5-31 que en N5 (NC con igual contenido de oMMT y compatibilizante). En base a esto, una misma cantidad de arcilla con mayor grado de delaminación generaría un camino más tortuoso a la difusión del oxígeno a través de la película polimérica (Choudalakis y Gotsis, 2009). Sin embargo, N5-31 es menos permeable incluso que N8, que contiene 3 %p/p más de arcilla pero con aparente menor grado de delaminación, según lo visto por SEM. Podría pensarse que esta diferencia de

permeabilidades está relacionada justamente con el grado de delaminación de la carga. Sin embargo, debe considerarse también que N5-31 y N8 contiene diferentes compatibilizantes. En base a esto, el otro factor que influiría en la permeabilidad de los NCs estaría relacionado con la naturaleza química de los productos resultantes de la reacción que tiene lugar entre los GA y el surfactante de la arcilla, como fue sugerido por los resultados de IR. En el caso de N5-31, el compatibilizante usado para su preparación es, de ambos, el que tiene mayor concentración de GA. En consecuencia, hay mayor cantidad de GAs disponibles para reaccionar con la oMMT, generando productos de reacción sobre la interfase arcilla-polímero. Se estima entonces que la naturaleza química del compatibilizante juega un papel importante en la determinación de la permeabilidad del compuesto. En resumen, la combinación de una buena delaminación de la carga y una adecuada elección del compatibilizante son dos factores determinantes, que cumplen un rol importante en la disminución de la permeabilidad del CPEB.

Muchas son las variables que influyen al momento de determinar la permeabilidad al oxígeno de películas poliméricas. Entre ellas la temperatura, la humedad relativa, el tipo de arcilla y compatibilizante, la cristalinidad del polímero base, etc. Todas éstas deben ser tenidas en cuenta al comparar resultados. Sin embargo, dentro de la bibliografía consultada, todos aquellos autores que emplearon 5 %p/p de oMMT y entre 5 y 15 %p/p de polímero funcionalizado (entre 0.7 y 1 %p/p de GA) como compatibilizante, han encontrado disminución en la permeabilidad del polímero base de entre 10 y 30% (Perrin-Sarazin *et al.*, 2005, Mirzadeh y Kokabi, 2007; Mittal, 2008; Pannirselvam *et al.*, 2008; Dominkovics *et al.*, 2011; Horst *et al.*, 2012; Sanguansat y Amornsakchai, 2015). Los resultados obtenidos en esta tesis para el sistema de NCs basados en CPEB se encuentran en el límite de máxima reducción, dentro de dicho rango.

## 5.7. Degradación mediante radiación ultravioleta

En esta sección se presenta el estudio del efecto de la arcilla en los procesos de degradación que sufren los polímeros por exposición a radiación ultravioleta. Para ello se seleccionaron algunos materiales: el CPEB, la mezcla m-N5 y los NCs basados en el mismo compatibilizante (N2, N5, N8). El tratamiento se realizó tal como se describió en el Capítulo 3, utilizando una cámara de envejecimiento donde películas de los materiales se sometieron a ciclos de exposición de irradiación UV en condiciones de temperatura y humedad

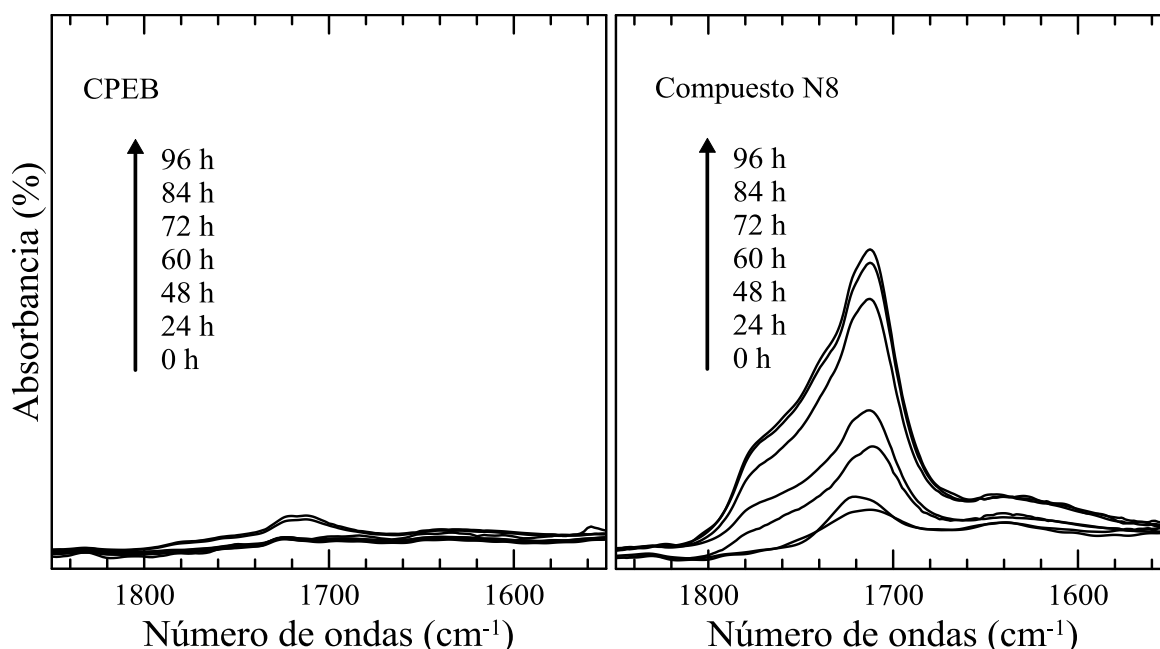
controladas, tratando de simular situaciones semejantes a las que podrían estar expuestas a cielo abierto. El tratamiento consistió en 8 ciclos de 8 h a 60°C usando radiación UV de 340 nm de longitud de onda (UVA) alternando con 4 h de condensación a 50°C sin radiación, siguiendo la norma ASTM G154. El tiempo máximo del tratamiento fue de 96 h ya que a tiempos mayores fue prácticamente imposible la manipulación de las películas de los NCs debido a su alta fragilidad.

Es sabido que la exposición de poliolefinas a radiación UV induce en el material una serie de reacciones químicas que modifican la estructura molecular del polímero y por ende sus propiedades. El principal proceso que ocurre es la rotura de enlaces químicos primarios covalentes generando macroradicales libres. Estos radicales pueden seguir diferentes reacciones químicas que llevan a entrecruzamientos químicos, escisiones moleculares y a la formación de distintas especies químicas por reacción con oxígeno si este está presente en el medio. Se ha reconocido ampliamente que el proceso de degradación oxidativa de poliolefinas sigue el mecanismo consistente en la activación del polímero por formación de radicales libres, seguida por la reacción de los radicales con el oxígeno para formar oxiradicales que luego conducen a la formación de hidroperóxidos. Éstos, a su vez, se pueden descomponer y continuar con el ciclo de reacciones acelerando el proceso degradativo (Pandey *et al.*, 2005; Qin *et al.*, 2005; Singh y Sharma, 2008; Kumar *et al.*, 2009; Ammala *et al.*, 2011;). En el caso de las familias de los PPs, las reacciones que ocurren preferentemente son la escisión molecular y la formación de grupos químicos que poseen carbonilos (Liu *et al.*, 2014; Ammala *et al.*, 2011; Singh y Sharma, 2008). Debido a esto, para seguir la evolución del proceso de degradación de los materiales sometidos al tratamiento de envejecimiento se utilizó FTIR, de manera de verificar la formación de grupos carbonilos y cuantificar su concentración. Las bandas de absorción correspondientes a los grupos carbonilo se pueden ubicar a diferentes números de onda en el espectro IR, pero una región donde se distinguen claramente es entre 1800 y 1650  $\text{cm}^{-1}$ .

La Figura 5.42 exhibe la región del espectro FTIR entre 1850 y 1550  $\text{cm}^{-1}$  del CPEB y el compuesto N8, para tiempos de tratamiento que van hasta 96 h. Para independizar los resultados del espesor de la película, los espectros fueron normalizados con la intensidad de la banda de absorción de referencia (2720 $\text{cm}^{-1}$ , como ya se mencionó en la Sección 3 de este Capítulo). Cabe señalar que los espectros mostrados son típicos y representativos del comportamiento observado en cada material. Al finalizar cada ciclo de tratamiento UV se extrajeron cuatro muestras de cada material para su análisis, y éstas no volvieron a ser



sometidas a ciclos de envejecimiento, por lo que cada espectro mostrado corresponde a una muestra diferente. Además, se muestran sólo los resultados de CPEB y N8 dado que fueron los que presentaron comportamientos extremos en el conjunto de materiales estudiados.

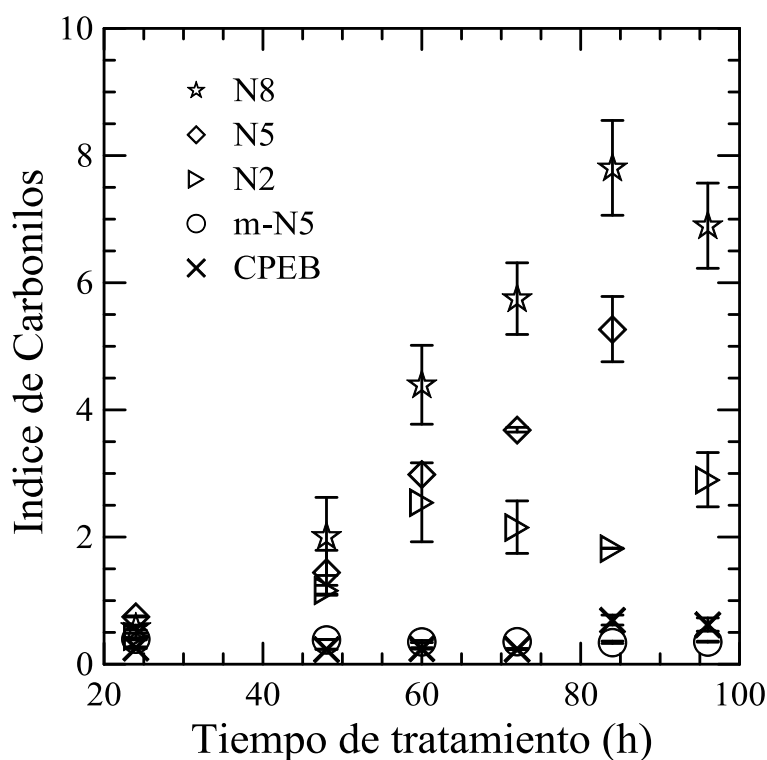


**Figura 5.42.** Espectros obtenidos mediante FTIR de muestras sometidas a distintos tiempos de exposición a radiación UV. CPEB (izquierda) y N8 (derecha).

En la región de los espectro IR presentados en la Figura 5.42 se puede distinguir la absorción característica de grupos carbonilos asociados a aldehídos o ésteres ( $1733\text{ cm}^{-1}$ ), ácidos carboxílicos ( $1700\text{ cm}^{-1}$ ),  $\gamma$ -lactonas ( $1780\text{ cm}^{-1}$ ) y cetonas ( $1714\text{ cm}^{-1}$ ) (Liu *et al*, 2014). Todas estas bandas de absorción se encuentran de manera solapada. En el caso del CPEB, recién a las 84 h de tratamiento (7 ciclos) comienzan a detectarse indicios de formación de carbonilos, con la aparición de bandas de pequeña intensidad. La mezcla m-N5, aunque no mostrada aquí, presenta un comportamiento prácticamente indistinguible al del polímero puro. Para el caso de los NCs, en cambio, se observa un aumento gradual en la intensidad de las bandas desde las primeras 24 h de tratamiento. La evolución de la absorción de las bandas es muy marcada en el compuesto N8, esta tendencia también la presentan los compuestos N2 y N5, aunque con intensidades relativamente menores. Estos resultados sugieren que la presencia de arcilla estaría contribuyendo a acelerar el proceso de degradación del material polimérico.

El área asociada al conjunto de bandas solapadas en la región  $1800\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$  fue utilizada para obtener un índice de carbonilos (IC), parámetro que se puede relacionar con la concentración de grupos carbonilos y es una medida del grado de oxidación de los materiales. El IC se determinó como el cociente entre el área de las bandas de absorción de los grupos carbonilo respecto de la banda de referencia característica del polímero (en este caso  $2720\text{ cm}^{-1}$ ).

La Figura 5.43 muestra los valores del IC en función del tiempo de tratamiento de todos los materiales. Cada valor reportado corresponde al promedio de los resultados correspondientes a entre 2 y 4 muestras. En el caso del CPEB y m-N5 se observan valores pequeños y prácticamente constantes de IC hasta un tiempo de tratamiento de 70 h, luego se puede apreciar un muy leve aumento del IC indicando que el proceso de degradación comienza a ser detectado. Esto indicaría que la presencia de GA en la mezcla m-N5 no afecta el proceso de degradación del CPEB, a menos en el tiempo de envejecimiento alcanzado en esta tesis. El IC de los NCs, por otro lado, aumenta con el tiempo de exposición desde las 24 h de tratamiento. Esto estaría indicando que efectivamente la presencia de arcilla induce procesos de degradación oxidativa en los polímeros, y que dentro de las cantidades



**Figura 5.43.** Evolución del índice de carbonilo con el tiempo de exposición de muestras a la radiación UV.

utilizadas, una mayor concentración de arcilla produce una degradación mayor para igual tiempo de exposición de tratamiento.

Se sabe que durante el proceso de degradación oxidativa de miembros de la familia de los PPs se inducen reacciones que llevan a la escisión de macromoléculas. Este proceso ocurre en la parte amorfa del polímero, y en la interfase de los cristales. Debido a esto los segmentos moleculares en la fase amorfa adquieren una mayor movilidad, se pueden reorganizar y ubicar en las regiones cristalinas, generando así un aumento en la cristalinidad del material. Este fenómeno se lo identifica como cristalización química (Liu *et al.*, 2014). Para verificar si este fenómeno ocurre en los materiales degradados estudiados, se realizaron ensayos térmicos mediante DSC para determinar el nivel de cristalinidad de los materiales envejecidos. Para ello, tanto los materiales previo al tratamiento como aquellos de algunas etapas intermedias de los ciclos de envejecimiento, se sometieron a calentamiento a una velocidad de 10°C/min, determinándose las endotermas de fusión. A partir estas se calculó la entalpía de fusión, la que fue utilizada para determinar la cristalinidad de los materiales, de acuerdo a lo presentado en la Sección 3.4.4. La Tabla 5.8 reúne los valores de cristalinidad de los polímeros y compuestos para algunos de los tiempos de tratamiento.

**Tabla 5.8.** Cristalinidad (en %) de los polímeros y NCs en base a muestras extraídas a diferentes tiempos de tratamiento UV.

<b>Muestra</b>	<b>0 h</b>	<b>48 h</b>	<b>72 h</b>	<b>96 h</b>
<b>CPEB</b>	34	36	37	39
<b>m-N5</b>	33	37	38	39
<b>N2</b>	35	40	39	48
<b>N5</b>	34	41	49	51
<b>N8</b>	33	43	50	55

*Los valores presentan una dispersión de  $\pm 2\%$  de cristalinidad.*

De la tabla se puede observar que todos los materiales muestran un incremento en su cristalinidad a medida que transcurre el proceso de envejecimiento. En el caso del CPEB y la mezcla m-N5, luego de 96 h de tratamiento, la cristalinidad ha aumentado un 14%. Los NCs, por su parte, han experimentado un incremento del 37% (N2), 50% (N5) y 67% (N8) en su cristalinidad luego del mismo tiempo de tratamiento. Es necesario decir que el aumento en el nivel de cristalinidad de los materiales puede ser inducido por efectos térmicos además de por la degradación molecular como se expresó anteriormente. Durante el tratamiento de

envejecimiento se someten los materiales a un recocido a 60°C, que por sí mismo puede inducir el aumento de cristalinidad debido que a puede facilitar que ocurran procesos de cristalizaciones secundarias de parte de material que no fue incorporado en regiones cristalinas en la etapa de preparación de las películas. Esto puede explicar en parte el leve aumento de la cristalinidad en CPEB y m-N5, ya que en estos materiales no se observó un grado de oxidación importante. En el caso de los NCs, el aumento de la cristalinidad es seguramente resultado de la combinación de factores térmicos y de degradación. Es más, si se toma como referencia lo que le ocurre al CPEB y la mezcla estudiada, se podría decir que los procesos de escisión son los que estarían contribuyendo en mayor medida al gran aumento en cristalinidad observada en los compuestos. Cabe señalar que estos cambios fueron acompañados por un aumento en la fragilidad de los materiales compuestos, que no se observó en los polímeros libres de arcilla.

En la bibliografía se pueden encontrar algunos autores que han estudiado la degradación UV de compuestos basados en PP o PE y MMT, aunque no se han encontrado trabajos en los cuales el polímero base sea un copolímero de propileno con bajas concentraciones de comonomero, como es el utilizado en esta tesis. Los resultados que se pueden encontrar en bibliografía concuerdan con los aquí obtenidos en que la presencia de arcilla induce procesos de degradación en el polímero. Por ejemplo Qin y colaboradores (2005) estudiaron la degradación de compuestos basados en PP, o-MMT y PPg a 35°C sometidos a radiación UV por un total de 320 h. Los NCs presentaron la mayor velocidad de degradación, seguida por la mezcla PPg/PP y el PP. A partir de los resultados, proponen que la presencia de oMMT es responsable de acelerar la degradación del PP en los NCs atribuyéndolo a un efecto sinérgico entre la descomposición de iones amonio del modificador de la arcilla y los defectos propios de la arcilla que actuarían como sitios activos aceptores de electrones que darían comienzo al proceso de degradación. Morlat y colaboradores (2004 y 2005) también estudiaron la degradación de materiales compuestos basados en PP, PPg y oMMT. Sometieron todos los materiales a radiación UV a 60°C. Observaron que el agregado de oMMT produce una disminución en el tiempo de inducción del proceso de degradación del PP (tiempo que transcurre antes de comenzar dicho proceso) y luego lo acelera. Lo mismo sucede al incorporar arcilla a la mezcla PP/PPg. Ellos atribuyen este comportamiento a la posible adsorción de antioxidante por parte de arcilla. No obstante, mencionan la posibilidad de que la descomposición de los grupos amonio provenientes del surfactante de la arcilla, así como la naturaleza de la misma, estén contribuyendo con el proceso de degradación.

Los factores mencionados en la literatura pueden ayudar a explicar el proceso de degradación observado en los compuestos estudiados aunque para contar con un real entendimiento del rol de la arcilla en los procesos de degradación de los CPR sería necesario extender el estudio realizado de manera de contar con mayor información.

## 5.8. Nanocompuestos elaborados en Mini-extrusor

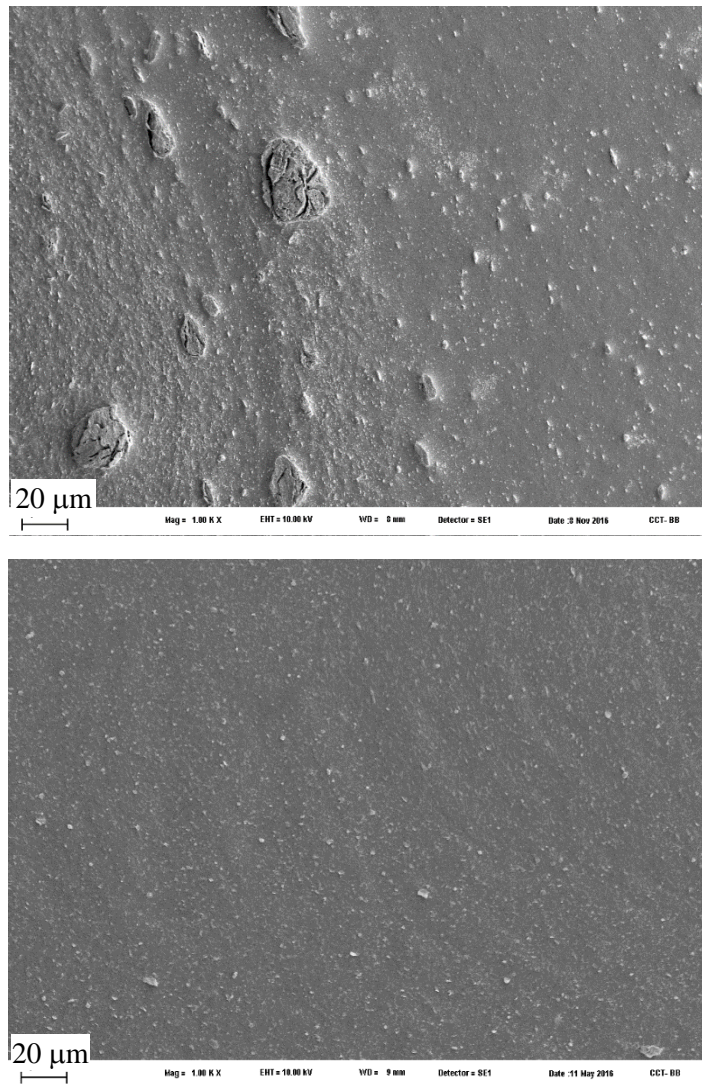
En los procesos industriales que involucran polímeros, la extrusión es la técnica de mezclado más utilizada. Por esto, y dado que surgió la posibilidad de trabajar en un mini-extrusor de doble tornillo *Rondol Microlab*, se decidió realizar algunos compuestos en este equipo para comparar propiedades con los elaborados en la mezcladora. La conveniencia del mini-extrusor frente a uno tradicional es la masa pequeña que utiliza (~10g).

Se elaboró entonces, mediante extrusión, una serie de NCs equivalentes a N2, N5 y N8, usando los mismos materiales. Además, se procesó el CPEB bajo las mismas condiciones. Para la comparación, las muestras obtenidas por extrusión se identifican con el sufijo “e”.

El perfil de temperaturas empleado en el mini-extrusor fue de 115, 165, 175 y 180°C, y la velocidad de tornillos de 60 rpm. El tiempo de residencia del material dentro del equipo resultó de aproximadamente 5 minutos. Dada la pequeña cantidad de material obtenido en cada caso, la caracterización se basó sólo en las técnicas de SEM, FTIR, DSC y Reología de corte.

### Caracterización morfológica

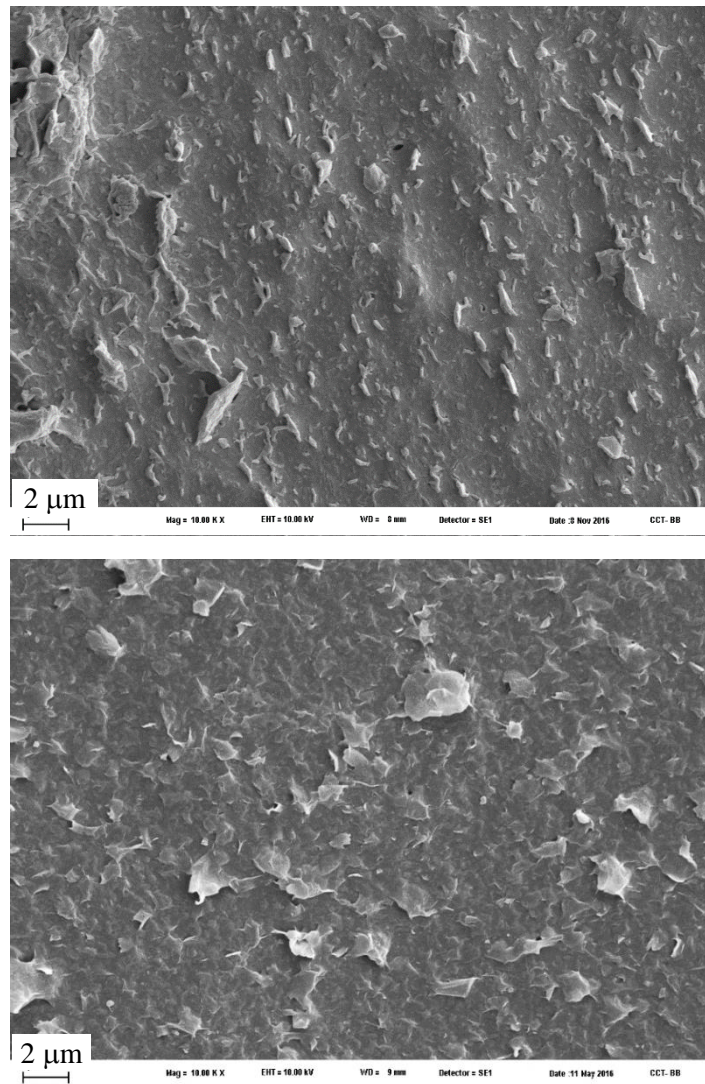
La estructura de fase de los NCs obtenidos por extrusión fue analizada por SEM preparando superficies de análisis de igual manera que se hizo con el resto de las muestras (ver Secciones 3.4.1 y 5.2.1). La Figura 5.44 (superior) exhibe una micrografía obtenida por SEM del compuesto preparado con 8 %p/p de arcilla, usando una magnificación de 1000x, que se compara con la imagen equivalente del material obtenido en la mezcladora. Ellas son representativas también de los resultados correspondientes a los materiales con 2 y 5 %p/p de arcilla. La imagen de N8-e muestra claramente que la distribución de la arcilla en la matriz polimérica resulta poco homogénea. No sólo hay varios cúmulos sin desagregar (del tamaño de las partículas originales de arcilla) sino que hay zonas (como la de la izquierda de la imagen) con cúmulos desagregados en partículas no muy pequeñas (de unos ~8 µm de



**Figura 5.44.** Micrografías obtenidas por SEM de los materiales con 8 %p/p de arcilla preparados con el mini-extrusor (N8-e, arriba) y en la mezcladora (N8, abajo). Magnificación: 1000x.

diámetro y  $\sim 1 \mu\text{m}$  de espesor) y otras en las que, al menos en esta escala de observación, parece haber poca arcilla desagregada.

Para mayor detalle, la Figura 5.45 presenta una micrografía con magnificación 10000x del material N8-e, tomada en la zona central de la micrografía mostrada en la Figura 5.44. Para la comparación, junto con ésta se exhibe la micrografía de N8 de igual magnificación (mostrada en la Figura 5.5). Como se comentara en la Sección 5.2, la imagen de N8 muestra que la disposición de las láminas y tactoides altamente exfoliados conforman en este material una red tridimensional homogénea en la que las partículas sólidas entran en contacto unas con otras, causando la percolación. En cambio, el compuesto obtenido en el extrusor presenta una dispersión y grado de exfoliación pobre, que no es suficiente para generar una estructura



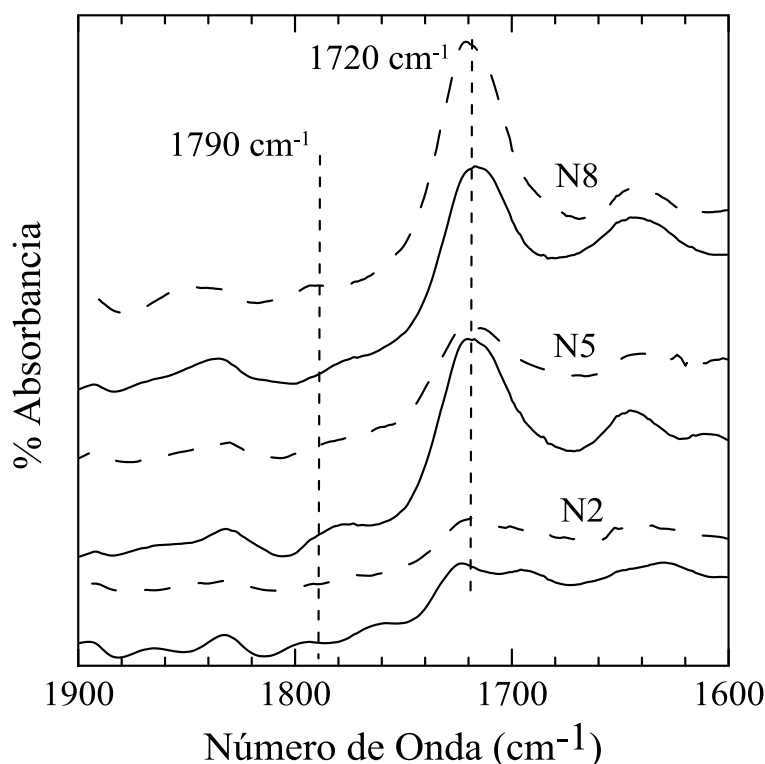
**Figura 5.45.** Micrografías obtenidas por SEM de los materiales con 8 %p/p de arcilla preparados con el mini-extrusor (N8-e, arriba) y en la mezcladora (N8, abajo). Magnificación: 10000x.

percolada, ni siquiera en la zona de N8-e elegida para mostrar, que es la más concentrada en partículas.

Igualmente, cabe destacar que en ambos materiales la adhesión carga-matriz es buena, demostrando el buen desempeño de CPEBg1 como compatibilizante. En base a estos resultados podría decirse que el empleo del mini-extrusor, al menos en las condiciones de procesamiento seleccionadas, produce compuestos que no tienen ni buena distribución ni buen grado de desagregación de los cúmulos de arcilla, y que presentan partículas con tamaños que van desde la escala del nanómetro al micrón.

### Caracterización química

Los espectros de FTIR de los materiales extruidos se muestran en la Figura 5.46, comparándolos con aquellos de los NCs elaborados en la mezcladora. Nuevamente se aprecia la ausencia de bandas de absorción a  $1790\text{ cm}^{-1}$  y la aparición de bandas a  $\sim 1720\text{ cm}^{-1}$ . Como se mencionó en la Sección 3.5, este comportamiento estaría denotando la ocurrencia de reacciones químicas entre el surfactante de la arcilla y los GA del compatibilizante (CPEBg1) durante el proceso de elaboración de los NCs.



**Figura 5.46.** Espectros de infrarrojo de los materiales elaborados con relación 3:1 de CPEBg1/arcilla y distintas concentraciones de arcilla usando el mini-extrusor (líneas continuas) y la mezcladora (líneas discontinuas).

### Caracterización térmica

Mediante DSC se determinaron las temperaturas de cristalización ( $T_c$ ) y fusión ( $T_f$ ) de los tres compuestos, así como las entalpías involucradas en cada proceso. Se calculó, además, la cristalinidad final de los materiales a partir de los valores de  $\Delta H_f$ , utilizando la Ecuación 5.4. Como antes, cada valor representa un promedio de al menos tres mediciones sobre muestras distintas.



La Tabla 5.9 resume los valores de los parámetros térmicos obtenidos para los materiales elaborados en el extrusor, presentados en comparación con aquellos preparados en la mezcladora. Los materiales producidos en el extrusor presentan cierto grado de dispersión en los valores de sus propiedades térmicas, aunque en promedio, ellas tienen valores similares a las de los materiales generados en la mezcladora.

**Tabla 5.9.** Propiedades térmicas determinadas a 10°C/min del polímero y compuestos elaborados en mezcladora (m) y mini-extrusor (e).

Material	$T_c$ (°C)		$\Delta H_c$ (J/g)		$T_f$ (°C)		$\Delta H_f$ (J/g)		$X_c$ (%)	
	m	e	m	e	m	e	m	e	m	e
<b>CPEB</b>	91.5	91	63 ±2	-66	129	130	71 ±4	76 ±3	34	37
<b>N2</b>	96.5	94	63 *	65.5 *	131	131	71.5 *	74.5 ±4 *	35	36
<b>N5</b>	93	92	63.5 *	58 ±3 *	130	130	70 *	61 *	34	29
<b>N8</b>	92.5	93	63.5 *	62 ±4 *	129	130	68 *	66.5 *	33	32

La variación promedio de los datos presentados es menor a:  $\pm 1^\circ\text{C}$  en  $T_c$  y  $T_f$ ,  $\pm 2$  J/g en  $\Delta H_c$  y  $\Delta H_f$ , y  $\pm 1\%$  en  $X_c$ ; excepto en los casos particulares indicados en tabla.  
\* valores corregidos considerando la masa de polímero.

### Caracterización Reológica

Dado que las propiedades viscoelásticas lineales de los sistemas poliméricos son muy sensibles a la composición y morfología, pareció interesante completar el estudio de los materiales preparados en el mini-extrusor (aunque poco promisorios de acuerdo a los resultados previos) analizando sus módulos dinámicos. Para ello se prepararon muestras como se describió en el Capítulo 3, las que se sometieron a flujo oscilatorio de pequeña amplitud a 180°C siguiendo la misma metodología empleada en la caracterización de los materiales elaborados en la mezcladora. Estos materiales también fueron sometidos a un tratamiento térmico (185°C durante 1 hora, bajo atmósfera de nitrógeno) para analizar el efecto de la historia termo-mecánica en las propiedades reológicas.

Las Figuras 5.47 y 5.48 presentan los valores de  $G'$  y  $\eta'$ , respectivamente, en función de la frecuencia para los materiales elaborados mediante extrusión y sus equivalentes preparados en la mezcladora. Los CPEB tienen comportamientos muy similares y, en todos los casos, los módulos de los compuestos presentan valores superiores a los del CPEB en todo el rango de  $\omega$ . Es más, a frecuencias altas, los compuestos elaborados con ambas técnicas con igual concentración de arcilla presentan valores de módulos dinámicos similares. Esto es de esperar, ya que la composición polimérica es la misma en ambos grupos

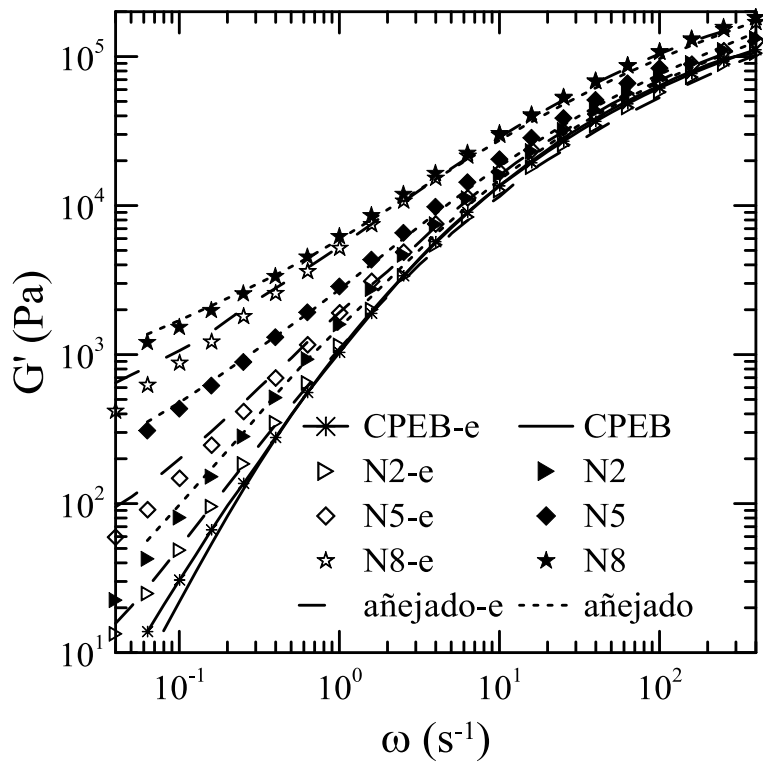


Figura 5.47. Módulo elástico en función de la frecuencia medido a 180°C, para los materiales elaborados por extrusión y sus equivalentes obtenidos en la mezcladora.

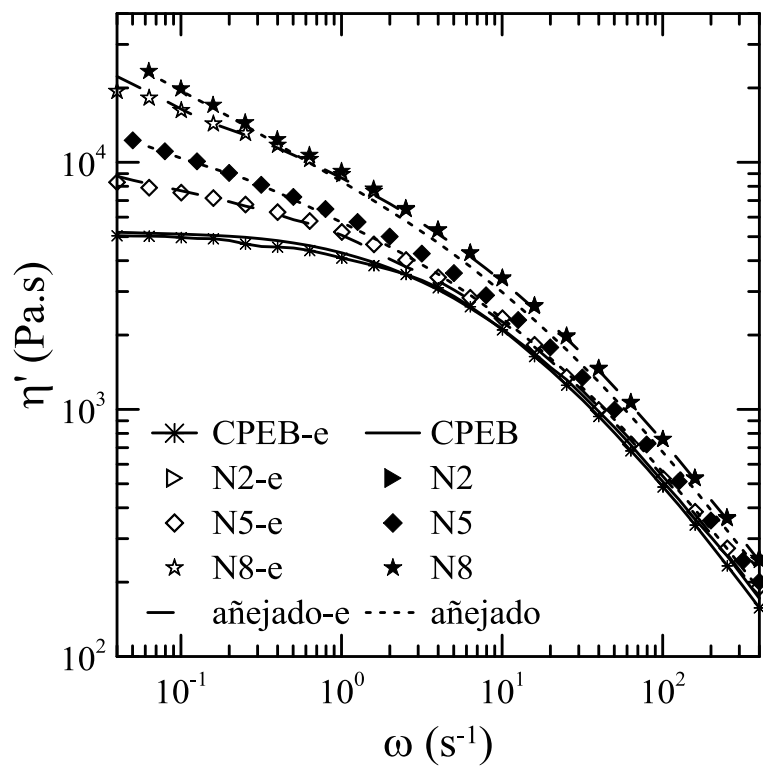


Figura 5.48. Viscosidad dinámica en función de la frecuencia medida a 180°C, para los materiales elaborados por extrusión y sus equivalentes obtenidos en la mezcladora.

y, a estas frecuencias, la respuesta es debida sobre todo a la dinámica segmental de las macromoléculas.

A bajas frecuencias, sin embargo, los módulos dinámicos de los materiales obtenidos en la mezcladora son siempre superiores a sus equivalentes extruidos, sobre todo  $G'$ . De acuerdo a los resultados de SEM, esto es de esperar, ya que el comportamiento de los módulos en este rango de velocidades de deformación, reflejan la morfología de fases, siendo mayores los módulos, sobre todo el elástico, cuanto mayor es la interacción entre partículas.

Por último, si se observan los módulos dinámicos obtenidos luego del tratamiento térmico para cada grupo de materiales, puede apreciarse que los extruidos son los que presentan un mayor aumento respecto de los valores de las muestras frescas. Esto indicaría que las morfologías obtenidas mediante este procesamiento se encuentran más alejadas del equilibrio termodinámico respecto de las obtenidas en la mezcladora.

## 5.9. Conclusiones

En este capítulo se ha realizado un estudio detallado de las características estructurales, y propiedades químicas, térmicas y reológicas de una serie de NCs elaborados por mezclado en fundido (en mezcladora de laboratorio) en base a un terpolímero de propileno-etileno-butileno. Además, como propiedad final se ha evaluado la permeabilidad al oxígeno y la degradación acelerada por luz ultravioleta. Los NCs fueron elaborados empleando CPEB funcionalizado con anhídrido maleico (CPEBg) como agente compatibilizante, y una montmorillonita organofílica (oMMT). Se generaron dos familias de NCs. La primera fue basada en un CPEBg con 0.44 %p/p de GA, denominado CPEBg1, y diferentes concentraciones de oMMT (2, 5 y 8 %p/p) (N2, N5 y N8). En estos NCs se mantuvo fija la relación CPEBg1:oMMT en 3:1. El segundo conjunto de NCs se elaboró en base al CPEBg2, polímero con un contenido de 0.57 %p/p de GA, manteniendo fija la cantidad de oMMT (5 %p/p) y con relaciones CPEBg2:oMMT de 1:1, 2:1 y 3:1 (N5-11, N5-21 y N5-31). Además, se preparó una mezcla de oMMT y CPEB con un contenido de 5 %p/p de arcilla (C5), sin utilizar compatibilizante, y mezclas binarias CPEB/CPEBg con proporciones de polímero y compatibilizante similares a las que se usan en los NCs con 5 %p/p de oMMT.

El estudio de la morfología de los materiales mediante SEM revela que es indispensable la presencia del compatibilizante para generar un nanocompuesto. De hecho, de acuerdo a los resultados de SEM y reología, se deduce que la mezcla polímero/arcilla sin

compatibilizar es un microcompuesto con pequeñas partículas de arcilla homogéneamente dispersas, pero que no llegan a dimensiones en escala nanométrica. Además, la relativa baja afinidad entre polímero y arcilla se corrobora por la pobre adhesión matriz/polímero que se visualiza en las micrografías de este compuesto.

Por otro lado, todos los materiales tipo CPEB/CPEBg/oMMT presentan una distribución homogénea de arcilla en la matriz polimérica con tactoides en la escala nanométrica. El grado de exfoliación logrado aumenta con la concentración relativa de compatibilizante y con la concentración de GA del mismo. Las micrografías revelan, además, que el uso de 8 %p/p de nanocarga en NCs con relación 3:1 de compatibilizante da lugar a una estructura con alto contacto entre partículas, que está por encima del punto de percolación incipiente. Cabe señalar, además, que el espaciado basal de la oMMT se ve aumentado en los NCs en 0.5-0.7 nm, independientemente de la presencia de compatibilizante, la concentración de componentes y grado de funcionalización del compatibilizante. Concluyendo, el análisis de la morfología, realizado mediante SEM y DRX, señala que todas las mezclas CPEB/CPEBg/oMMT son NCs de tipo intercalado/ exfoliado.

El éxito del CPEBg como compatibilizante se puede asociar a la fuerte interacción que se da con la arcilla organofílica. De hecho, los resultados de FTIR demuestran que los GA del polímero funcionalizado desaparecen durante el mezclado dando lugar a nuevos grupos químicos, seguramente como resultado de una reacción entre el surfactante de la arcilla y los GA del compatibilizante.

El estudio del comportamiento térmico mediante DSC demostró que el agregado de arcilla al polímero no altera significativamente su proceso de cristalización, pero en los NCs, al producir la desaparición de los GA del compatibilizante, lleva a una reducción de la  $T_c$  respecto de las mezclas CPEB/CPEBg. De manera equivalente, la energía de activación de cristalización de los NCs resulta mayor a la de las correspondientes mezclas poliméricas. En cuanto a la cristalinidad del polímero, y el proceso de fusión, estos no se ven afectados por la presencia de la nanocarga.

Por otro lado, la arcilla, en todas las concentraciones analizadas, produce un retardo de  $\sim 30^\circ\text{C}$  en el inicio del proceso de degradación no oxidativa de los polímeros, acelerándolo luego de manera que finaliza  $20\text{-}30^\circ\text{C}$  antes. Esto se corresponde con un aumento significativo ( $\sim 3$  veces) en la velocidad de degradación, que además presenta una leve disminución de la temperatura de máxima velocidad de descomposición. El aumento en la

estabilidad térmica de los NCs se atribuye a que la arcilla constituye una barrera a la difusión de los productos volátiles generados durante la descomposición. Por otro lado, el surfactante, al degradarse, dejaría sitios protonados altamente ácidos en la arcilla que, a su vez, actuarían como catalizador de la degradación del polímero.

El análisis de las propiedades viscoelásticas lineales de los NCs demostró que los mismos presentan el comportamiento típico de NCs exfoliados, con módulos dinámicos que exhiben un notorio aumento respecto del polímero y las mezclas CPEB/CPEBg, sobre todo en  $G'$  y a bajas frecuencias. Este incremento resulta mayor cuanto mayor es la concentración de oMMT o su grado de exfoliación (logrado aumentando la concentración de compatibilizante o aumentando su concentración de GA).

En particular, a partir de los valores del módulo elástico a bajas frecuencias de los NCs preparados con distintas concentraciones de nanocarga e igual relación compatibilizante/oMMT, se puede estimar que la percolación de los tactoides de arcilla se alcanza a una concentración de nanocarga de 5.4 %p/p. Esta concentración límite, a su vez, permite estimar que los tactoides tendrían en promedio un espesor de 35 nm, es decir, estarían formados por un apilamiento de ~11 láminas de aluminosilicato. Esto está de acuerdo también con el número mínimo de láminas por tactoide que se puede estimar a partir de los resultados de DRX usando la Ecuación de Scherrer, que es de unas 7 láminas (es decir, ~20 nm).

El agregado de arcilla al CPEB no cambia prácticamente las propiedades viscoelásticas lineales del polímero ni su viscosidad extensional. Sin embargo, en su estado exfoliado en los NCs, produce un cambio no sólo cuantitativo sino cualitativo en  $\eta_E$ . La viscosidad extensional transitoria del polímero se ve incrementada en el rango viscoelástico lineal (a deformaciones y/o velocidades pequeñas) como ocurre con el resto de las propiedades reológicas, pero al producirse la deformación por flujo se observa un efecto de ablandamiento por deformación (strain softening) que resulta más importante cuanto mayor es la concentración de arcilla y la velocidad de deformación extensional usada. La deformación por corte que estaría ocurriendo en la vecindad de los tactoides sería la causante de este fenómeno.

En cuanto a las propiedades finales analizadas, se ha observado que la presencia de la arcilla en los NCs reduce la permeabilidad al oxígeno (que en el CPEB es relativamente alta). Este efecto aumenta con la concentración de arcilla y con el grado de exfoliación logrado para una misma concentración, es decir con el incremento de la concentración de

compatibilizante. La máxima disminución se observa al usar el compatibilizante con mayor contenido de GA, llegando la permeabilidad a tener un valor 32 y 23% más chico que el del CPEB y la mezcla CPEBg/CPEB, respectivamente, cuando se usa 5 %p/p de oMMT.

Otro análisis realizado sobre los NCs en estado sólido es su envejecimiento por efecto de la radiación ultravioleta. Se observa que la oMMT incrementa la velocidad de degradación oxidativa de la matriz polimérica (medida por el aumento de la concentración de grupos carbonilo y aumento de cristalinidad, seguramente debida a la escisión de cadenas macromoleculares).

Finalmente, se intentó la preparación de NCs en forma continua, para lo cual se usó un mini-extrusor de doble tornillo en condiciones que determinaron un tiempo de residencia de 5 min. Los materiales presentaron una pobre desagregación de los cúmulos de arcilla con distribución heterogénea.

## Bibliografía

- Ammala, A., Bateman, S., Dean, K., Petinakis, E., Sangwang, P., Wong, S., Yuan, Q., Yu, L., Patrick, C., Leong, K.H. (2011). An overview of degradable and biodegradable polyolefins. *Progress in Polymer Science*, 36(8), 1015-1049.
- Bellamy, L.J. (1980). *The Infrared Spectra of Complex Modules*. Ed. 2. Chapman and Hall Ltd.
- Bhattacharyya, S., Gupta, R.K., Jollands, M., & Bhattacharyya, 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.
- Chiu, F.C., Yen, H.Z., & Lee, C.E. (2010). Characterization of PP/HDPE blend-based nanocomposites using different maleated polyolefins as compatibilizers. *Polymer Testing*, 29(3), 397-406.
- Choudalakis, G., & Gotsis, A.D. (2009). Permeability of polymer/clay nanocomposites: a review. *European Polymer Journal*, 45(4), 967-984.
- Chrissopoulou, K., & Anastasiadis, S.H. (2011). Polyolefin/layered silicate nanocomposites with functional compatibilizers. *European Polymer Journal*, 47(4), 600-613.
- Cole, K.C. (2008). Use of infrared spectroscopy to characterize clay intercalation and exfoliation in polymer nanocomposites. *Macromolecules*, 41(3), 834-843.
- 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. and Wang J. (2013). *Melt Rheology and its Applications in the Plastic Industry*. Ed.2. Springer.
- Decker, J.J., Meyers, K.P., Paul, D.R., Schiraldi, D.A., Hiltner, A., & Nazarenko, S. (2015). Polyethylene-based nanocomposites containing organoclay: A new approach to enhance gas barrier via multilayer coextrusion and interdiffusion. *Polymer*, 61, 42-54.

- 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.
- Di Lorenzo, M.L., & Silvestre, C. (1999). Non-isothermal crystallization of polymers. *Progress in Polymer Science*, 24(6), 917-950.
- Dominkovics, Z., Hári, J., Fekete, E., & Pukánszky, B. (2011). Thermo-oxidative stability of polypropylene/layered silicate nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 96(4), 581-587.
- Dong, Y., & Bhattacharyya, D. (2010). Dual role of maleated polypropylene in processing and material characterisation of polypropylene/clay nanocomposites. *Materials Science and Engineering A*, 527(6), 1617-1622.
- Durmus, A., Kaşgöz, A., & Macosko, C.W. (2007). Linear low density polyethylene (LLDPE)/clay nanocomposites. Part I: Structural characterization and quantifying clay dispersion by melt rheology. *Polymer*, 48(15), 4492-4502.
- Durmus, A., Kaşgöz, A., & Macosko, C.W. (2008). Mechanical Properties of linear low-density polyethylene (LLDPE)/clay nanocomposites: Estimation of aspect ratio and interfacial strength by composite models. *Journal of Macromolecular Science Part B: Physics*, 47(3), 608-619.
- Foresta, T., Piccarolo, S., & Goldbeck-Wood, G. (2001). Competition between  $\alpha$  and  $\gamma$  phases in isotactic polypropylene: Effects of ethylene content and nucleating agents at different cooling rates. *Polymer*, 42(3), 1167-1176.
- Galgali, G., Ramesh, C., & Lele, A. (2001). A rheological study on the kinetics of hybrid formation in polypropylene nanocomposites. *Macromolecules*, 34(4), 852-858.
- Gianelli, W., Ferrara, G., Camino, G., Pellegatti, G., Rosenthal, J., & Trombini, R.C. (2005). Effect of matrix features on polypropylene layered silicate nanocomposites. *Polymer*, 46(18), 7037-7046.
- Gopakumar, T.G., Lee, J.A., Kontopoulou, M., & Parent, J.S. (2002). Influence of clay exfoliation on the physical properties of montmorillonite/polyethylene composites. *Polymer*, 43(20), 5483-5491.
- Gu, S.Y., Ren, J., & Wang, Q.F. (2004). Rheology of poly (propylene)/clay nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 91(4), 2427-2434.
- 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), DOI: 10.1002/app.40357.
- Guapacha, J., Vallés, E.M., Quinzani, L.M., & Failla, M.D. (2016). Long chain branched polypropylene obtained using an epoxy resin as crosslinking agent. *Polymer Bulletin*, 74, DOI: 10.1007/s00289-016-1839-4.
- Horst, M.F., Tuckart, W., Del Blanco, L., Failla, M.D., & Quinzani, L.M. (2012). Effect of clay concentration on the wear behavior and permeability of polypropylene/clay nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 125(S1), E495-E502.
- Horst, M.F., Quinzani, L.M., & Failla, M.D. (2014). Rheological and barrier properties of nanocomposites of HDPE and exfoliated montmorillonite. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 27(1), 106-125.
- Hotta, S., & Paul, D.R. (2004). Nanocomposites formed from linear low density polyethylene and organoclays. *Polymer*, 45(22), 7639-7654.
- Huang, J.W., Wen, Y.L., Kang, C.C., Tseng, W.J., & Yeh, M.Y. (2008). Nonisothermal crystallization of high density polyethylene and nanoscale calcium carbonate composites. *Polymer Engineering & Science*, 48(7), 1268-1278.
- Ijdo, W.L., Kemnetz, S., & Benderly, D. (2006). An infrared method to assess organoclay delamination and orientation in organoclay polymer nanocomposites. *Polymer Engineering & Science*, 46(8), 1031-1039.
- Isichenko, M.B. (1992). Percolation, statistical topography, and transport in random media. *Reviews*

- of *Modern Physics*, 64(4), 961-1043.
- Kim, B., Lee, S.H., Lee, D., Ha, B., Park, J., & Char, K. (2004). Crystallization kinetics of maleated polypropylene/clay hybrids. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43(19), 6082-6089.
- Klug, H., & Alexander, L. (1974). *X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials*. John Wiley and Sons.
- Kobayashi, M., Takahashi, T., Takimoto, J., & Koyama, K. (1995). Flow-induced whisker orientation and viscosity for molten composite systems in a uniaxial elongational flow field. *Polymer*, 36(20), 3927-3933.
- Kobayashi, M., Takahashi, T., Takimoto, J. I., & Koyama, K. (1996). Influence of glass beads on the elongational viscosity of polyethylene with anomalous strain rate dependence of the strain-hardening. *Polymer*, 37(16), 3745-3747.
- Kotek, J., Kelnar, I., Studenovský, M., & Baldrian, J. (2005). Chlorosulfonated polypropylene: Preparation and its application as a coupling agent in polypropylene-clay nanocomposites. *Polymer*, 46(13), 4876-4881.
- Krishnamoorti, R., & Yurekli, K. (2001). Rheology of polymer layered silicate nanocomposites. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 6(5), 464-470.
- Kumar, A.P., Depan, D., Tomer, N.S., & Singh, R.P. (2009). Nanoscale particles for polymer degradation and stabilization - Trends and future perspectives. *Progress in Polymer Science*, 34(6), 479-515.
- La Mantia, F.P., Dintcheva, N.T., Scaffaro, R., & Marino, R. (2008). Morphology y properties of polyethylene/clay nanocomposite drawn fibers. *Macromolecular Materials y Engineering*, 293(1), 83-91.
- 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.
- Lai, S.M., Chen, W.C., & Zhu, X.S. (2009). Melt mixed compatibilized polypropylene/clay nanocomposites: Part 1 – the effect of compatibilizers on optical transmittance and mechanical properties. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 40(6), 754-765.
- Lang, Y.; Shanks, R.; & Stochurski, Z. (1995). Kinetics of polymer crystallisation. *Progress in Polymer Science*, 20(4), 651-701.
- Le Meins, J. F., Moldenaers, P., & Mewis, J. (2003). Suspensions of monodisperse spheres in polymer melts: particle size effects in extensional flow. *Rheologica Acta*, 42(1-2), 184-190.
- Lee, H.S., Cho, E., & Ryoum Youn, 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.
- Lei, S.G., Hoa, S.V., & Ton-That, M.T. (2006). Effect of clay types on the processing and properties of polypropylene nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 66(10), 1274-1279.
- 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 and 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.
- Lim, Y.T., & Park, O.O. (2001). Phase morphology and rheological behavior of polymer/layered silicate nanocomposites. *Rheologica Acta*, 40(3), 220-229.
- Liu, B.B., Shanguan, Y.G., & Zheng, Q. (2012). Toughening of ethylene-propylene random copolymer/clay nanocomposites: Comparison of different compatibilizers. *Chinese Journal of Polymer Science*, 30(6), 853-864.



- Liu, B., Shangguan, Y., Song, Y., & Zheng, Q. (2013). Influences of compatibilizers on rheology and mechanical properties of propylene random copolymer/styrene-ethylene-butylene-styrene block copolymer/organic-montmorillonite nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, *129*(3), 973-982.
- Liu, X., Gao, C., Sangwan, P., Yu, L., & Tong, Z. (2014). Accelerating the degradation of polyolefins through additives and blending. *Journal of Applied Polymer Science*, *131*(18), DOI: 10.1002/app.40750.
- Lonkar, S.P., Morlat-Therias, S., Caperaa, N., Leroux, F., Gardette, J.L., & Singh, R.P. (2009). Preparation and nonisothermal crystallization behavior of polypropylene/layered double hydroxide nanocomposites. *Polymer*, *50*(6), 1505-1515.
- Madejová, J., Pálková, H., & Komadel, P. (2010). IR spectroscopy of clay minerals and clay nanocomposites. *Spectroscopic Properties of Inorganic and Organometallic Compounds*, *41*, 22-71.
- Mandelkern, L. (2002). *Crystallization of Polymers*, Ed. 2. Cambridge University Press.
- 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.
- Minkova, L., Peneva, Y., Tashev, E., Filippi, S., Pracella, M., & Magagnini, P. (2009). Thermal properties and microhardness of HDPE/clay nanocomposites compatibilized by different functionalized polyethylenes. *Polymer Testing*, *28*(5), 528-533.
- Mirzadeh, A., & Kokabi, M. (2007). The effect of composition and draw-down ratio on morphology and oxygen permeability of polypropylene nanocomposite blown films. *European Polymer Journal*, *43*(9), 3757-3765.
- Mittal, V. (2008). Mechanical and gas permeation properties of compatibilized polypropylene-layered silicate nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, *107*(2), 1350-1361.
- 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.
- 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.
- Morlat, S., Mailhot, B., Gonzalez, D., & Gardette, J.L. (2004). Photo-oxidation of polypropylene/montmorillonite nanocomposites. 1. Influence of nanoclay and compatibilizing agent. *Chemistry of Materials*, *16*(3), 377-383.
- Morlat-Therias, S., Mailhot, B., Gonzalez, D., & Gardette, J.L. (2005). Photooxidation of polypropylene/montmorillonite nanocomposites. 2. Interactions with antioxidants. *Chemistry of Materials*, *17*(5), 1072-1078.
- Münstedt, H., & Schwarzl, F.R. (2014) *Deformation and Flow of Polymeric Materials*. Springer.
- Okamoto, M., Nam, P.H., Maiti, P., Kotaka, T., Hasegawa, N., & Usuki, A. (2001). A house of cards structure in polypropylene/clay nanocomposites under elongational flow. *Nano Letters*, *1*(6), 295-298.
- Palza, H. (2010). Effect of comonomer content on the behavior of propylene copolymer/compatibilizer/clay nanocomposites. *Macromolecular Materials and Engineering*, *295*(5), 492-501.
- Pandey, J.K., Reddy, K.R., Kumar, A.P., & Singh, R.P. (2005). An overview on the degradability of polymer nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, *88*(2), 234-250.
- Pannirselvam, M., Genovese, A., Jollands, M.C., Bhattacharyya, S.N., & Shanks, R.A. (2008). Oxygen barrier property of polypropylene-polyether treated clay nanocomposite. *eXPRESS Polymer Letters*, *2*(6), 429-439.

- 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.
- Passaglia, E., Bertoldo, M., Coiai, S., Augier, S., Savi, S., & Ciardelli, F. (2008a). Nanostructured polyolefins / clay composites : role of the molecular interaction at the interface. *Polymers for Advanced Technologies*, 19(6), 560-568.
- Passaglia, E., Bertoldo, M., Ciardelli, F., Prevosto, D., & Lucchesi, M. (2008b). Evidences of macromolecular chains confinement of ethylene-propylene copolymer in organophilic montmorillonite nanocomposites. *European Polymer Journal*, 44(5), 1296-1308.
- 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.
- Piorkowska, E., & Rutledge, G.C. (2013). *Handbook of Polymer Crystallization*. John Wiley and Sons.
- Pozsgay, A., Fráter, T., Papp, L., Sajó, I., & Pukánszky, B. (2002). Nucleating effect of montmorillonite nanoparticles in polypropylene. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 41(4-6), 1249-1265.
- Preschilla, N., Sivalingam, G., Rasheed, A.A., Tyagi, S., Biswas, A., & Bellare, J.R. (2008). Quantification of organoclay dispersion and lamellar morphology in poly (propylene)-clay nanocomposites with small angle X-ray scattering. *Polymer*, 49(19), 4285-4297.
- Qin, H., Zhang, S., Liu, H., Xie, S., Yang, M., & Shen, D. (2005). Photo-oxidative degradation of polypropylene/montmorillonite nanocomposites. *Polymer*, 46(9), 3149-3156.
- Ranade, A., Nayak, K., Fairbrother, D., & D'Souza, N.A. (2005). Maleated and non-maleated polyethylene-montmorillonite layered silicate blown films: creep, dispersion and crystallinity. *Polymer*, 46(18), 7323-7333.
- Ren, J., Silva, A.S., & Krishnamoorti, R. (2000). Linear viscoelasticity of disordered polystyrene-polyisoprene block copolymer based layered-silicate nanocomposites. *Macromolecules*, 33(10), 3739-3746.
- Rohlmann, C.O., Horst, M.F., Quinzani, L.M., & Failla, M.D. (2006). Linear viscoelasticity and structure of propylene-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.
- Sanguansat, P., & Amornsakchai, T. (2015). Effect of matrix morphology on mechanical and barrier properties of polypropylene nanocomposite films containing preferentially aligned organoclay platelets. *Journal of Polymer Research*, 22(3), 30-40.
- 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: Part A*, 40(8), 1199-1209.
- Sepehr, M., Utracki, L.A., Zheng, X., & Wilkie, C.A. (2005). Polystyrenes with macro-intercalated organoclay. Part I. Compounding and Characterization. *Polymer*, 46(25), 11557-11568.
- Silvano, J.D.R., Rodrigues, S.A., Marini, J., Bretas, R.E.S., Canevarolo, S.V., Carvalho, B.D.M., & Pinheiro, L.A. (2013). Effect of reprocessing and clay concentration on the degradation of polypropylene/montmorillonite nanocomposites during twin screw extrusion. *Polymer Degradation and Stability*, 98(3), 801-808.
- Singh, B., & Sharma, N. (2008). Mechanistic implications of plastic degradation. *Polymer Degradation and Stability*, 93(3), 561-584.
- Sinha Ray, S. (2013). *Clay-Containing Polymer Nanocomposites: From Fundamentals to Real Applications*. Ed.1. Elsevier.

- 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.
- Spencer, M.W., Cui, L., Yoo, Y., & Paul, D.R. (2010). Morphology and properties of nanocomposites based on HDPE/HDPE-g-MA blends. *Polymer*, 51(5), 1056-1070.
- Százdi, L., Pukánszky, B., & Földes, E. (2005). Possible mechanism of interaction among the components in MAPP modified layered silicate PP nanocomposites. *Polymer*, 46(19), 8001-8010.
- Takahashi, T., Wu, W., Toda, H., Takimoto, J., & Akatsuka, T., & Koyama, K. (1997). Elongational viscosity of ABS polymer melts with soft or hard butadiene particles. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 68(2), 259-269.
- Takahashi, T., Nakajima, H., Masubuchi, Y., Takimoto, J., & Koyama, K. (1998). Strain-hardening property and internal deformation of polymer composite melts under uniaxial elongation. *Sen'i Gakkaishi*, 54(10), 538-543.
- Tang, Y., Yang, C., Gao, P., Ye, L., Zhao, C., & Lin, W. (2011). Rheological study on high-density polyethylene/organoclay composites. *Polymer Engineering & Science*, 51(1), 133-142.
- Tian, J., Yu, W., & Zhou, C. (2007). Crystallization behaviors of linear and long chain branched polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*, 104(6), 3592-3600.
- Tokihisa, M., Yakemoto, K., Sakai, T., Utracki, L.A., Seppehr, M., Li, J., & Simard, Y. (2006). Extensional flow mixer for polymer nanocomposites. *Polymer Engineering & Science*, 46(8), 1040-1050.
- 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.
- Treace, M.A., & Oberhauser, J.P. (2007). Soft glassy dynamics in polypropylene-clay nanocomposites. *Macromolecules*, 40(3), 571-582.
- Utracki L.A. (2004). *Clay-containing Polymeric Nanocomposites*. Rapra Technology Limited.
- Vyazovkin, S. (2002). Is the Kissinger equation applicable to the processes that occur on cooling?. *Macromolecular Rapid Communications*, 23(13), 771-775.
- Vyazovkin, S., & Sbirrazzuoli, N. (2003). Estimating the activation energy for non-isothermal crystallization of polymer melts. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 72(2), 681-686.
- Wang, K.H., Choi, M.H., Koo, C.M., Xu, M., Chung, I.J., Jang, M.C., Choi S.W & Song, H.H. (2002). Morphology and physical properties of polyethylene/silicate nanocomposite prepared by melt intercalation. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 40(14), 1454-1463.
- Wooster, T.J., Abrol, S., & MacFarlane, D.R. (2005). Rheological and mechanical properties of percolated cyanate ester nanocomposites. *Polymer*, 46(19), 8011-8017.
- Xu, W., Ge, M., & He, P. (2002). Nonisothermal crystallization kinetics of polypropylene/montmorillonite nanocomposites. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 40(5), 408-414.
- Yuan, Q., Awate, S., & Misra, R.D.K. (2006a). Nonisothermal crystallization behavior of polypropylene-clay nanocomposites. *European Polymer Journal*, 42(9), 1994-2003.
- Yuan, Q., Awate, S., & Misra, R.D.K. (2006b). Nonisothermal crystallization behavior of melt-intercalated polyethylene-clay nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 102(4), 3809-3818.
- Yang, B.; Yang, M.; Wang, W.; Zhu, S. (2012). Effect of long chain branching on nonisothermal crystallization behavior of polyethylenes synthesized with constrained geometry catalyst. *Polymer Engineering and Science*, 52(1), 21-34.
- Zanetti, M., Camino, G., Reichert, P., & Mulhaupt, R. (2001). Thermal behavior of poly(propylene) layered silicate nanocomposites. *Macromolecular Rapid Communications*, 22(3), 176-180.
- Zhong, Y., Janes, D., Zheng, Y., Hetzer, M., & De Kee, D. (2007). Mechanical and oxygen barrier properties of organoclay-polyethylene nanocomposite films. *Polymer Engineering & Science*, 47(7), 1101-1107.

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 6**

## **NANOCOMPUESTOS BASADOS EN COPOLÍMEROS DE PROPILENO-ETILENO**



## 6.1. Introducción

En base a los cuatro CPE descritos en los Capítulos 3 y 4 se elaboró una serie de NCs, empleando como compatibilizante el correspondiente copolímero funcionalizado con AM, y la arcilla organofílica I44.P como carga. La Tabla 6.1 exhibe la composición de los NCs. Como puede apreciarse, en todos los casos se utilizó un 5 %p/p de oMMT, y una relación 3:1 compatibilizante/arcilla. Estos valores fueron elegidos en base a los resultados obtenidos en el Capítulo 5, donde con 5 %p/p de arcilla y 15 %p/p de compatibilizante se está cerca de la condición de percolación y se logran cambios significativos en las propiedades finales del polímero base, específicamente en la permeabilidad al oxígeno. Tal como se deduce en la Tabla 6.1, la propiedad particular que se estaría analizando en este Capítulo es el efecto del peso molecular del polímero, a lo que se agrega el contenido de GA de los respectivos compatibilizantes. La Tabla 6.1 incluye los valores de MFI de los polímeros reportados por la empresa y los pesos moleculares promedio en peso de los polímeros y compatibilizantes estimados en el Capítulo 4 a partir de los valores de la viscosidad a velocidad de deformación de corte nula ( $\eta_0$ ).

Los NCs se identifican como "N5-xy", donde xy es la combinación de letra y número que identifica al CPE en base al cual fue elaborado ese NC. Entonces, por ejemplo, el N5-b3 es el NC compuesto por 80 %p/p de CPEb3, 15 %p/p de CPEb3g y 5 %p/p de oMMT. La comparación de las características y propiedades de los NCs aquí analizados con los obtenidos con el terpolímero se realiza en el próximo Capítulo.

**Tabla 6.1.** Composición de los NCs basados en los diferentes CPE.

Compatibilizante [15 %p/p] (%p/p de GA / $M_w^{**}$ )	Polímero base [80 %p/p] (MFI* / $M_w^{**}$ )				oMMT [5 %p/p]
	CPEb3 (25 / 130)	CPEm3 (11 / 160)	CPEa3 (1.5 / 350)	CPEa4 (0.3 / 680)	
CPEb3g (0.88 / 80)	N5-b3	-	-	-	
CPEm3g (0.71 / 89)	-	N5-m3	-	-	
CPEa3g (1.0 / 80)	-	-	N5-a3	-	
CPEa4g (0.51 / 140)	-	-	-	N5-a4	

\* en dg/min a 230°C/2.16 kg.

\*\* peso molecular promedio en peso (en kg/mol) estimado con valores de  $\eta_0$  (ver Tabla 4.5).

A lo largo de este Capítulo se analizará mayormente el efecto que tiene en las propiedades estudiadas el peso molecular promedio del polímero, el grado de funcionalización del compatibilizante y la incorporación de arcilla. Para ello, en primer lugar se analiza la microestructura de los NCs mediante SEM (Sección 6.2), seguida de la caracterización química realizada en base a FTIR (Sección 6.3). En la Sección 6.4 se presenta el estudio de las propiedades térmicas de los NCs evaluadas mediante DSC, mientras que el comportamiento reológico bajo flujo de corte se evalúa en la Sección 6.5. Finalmente, la Sección 6.6 muestra en análisis de la permeabilidad al oxígeno de los NCs en comparación con la de los polímeros y las mezclas.

## 6.2. Caracterización estructural

El estudio de la microestructura de los NCs se llevó a cabo mediante SEM y DRX, siguiendo los lineamientos y condiciones descritas en el Capítulo 3.

### 6.2.1. Microscopía Electrónica de Barrido

De acuerdo a lo descrito en la Sección 3.4.1, el análisis morfológico se realizó sobre muestras previamente sometidas a un tratamiento térmico de 1h a 185°C en atmósfera inerte, que luego fueron cortadas con un ultra-crio-micrótopo a -120°C, y finalmente tratadas químicamente para remover una pequeña capa de polímero de la superficie y aumentar así el contraste entre fases.

La Figura 6.1 muestra micrografías de los cuatro NCs tomadas con una magnificación de 1000x. La magnificación relativamente pequeña permite obtener una visión general de la microestructura y del grado de homogeneidad de la distribución de la arcilla en la matriz polimérica. Las micrografías (a) y (b) de la Figura 6.1 corresponden a N5-b3 y N5-m3. Estos NCs son los basados en los CPE y CPEg de menor peso molecular (levemente mayores en N5-m3) siendo CPEgm3 el compatibilizante con menor grado de funcionalización. Éstos NCs muestran una distribución homogénea de pequeños tactoides en toda la matriz, junto con cúmulos de arcilla de tamaño original (~20  $\mu\text{m}$  de diámetro), que no han sido prácticamente desagregados. En la imagen de N5-b3 se aprecian algunos cúmulos en estado de desagregación parcial. También puede verse que varios de los



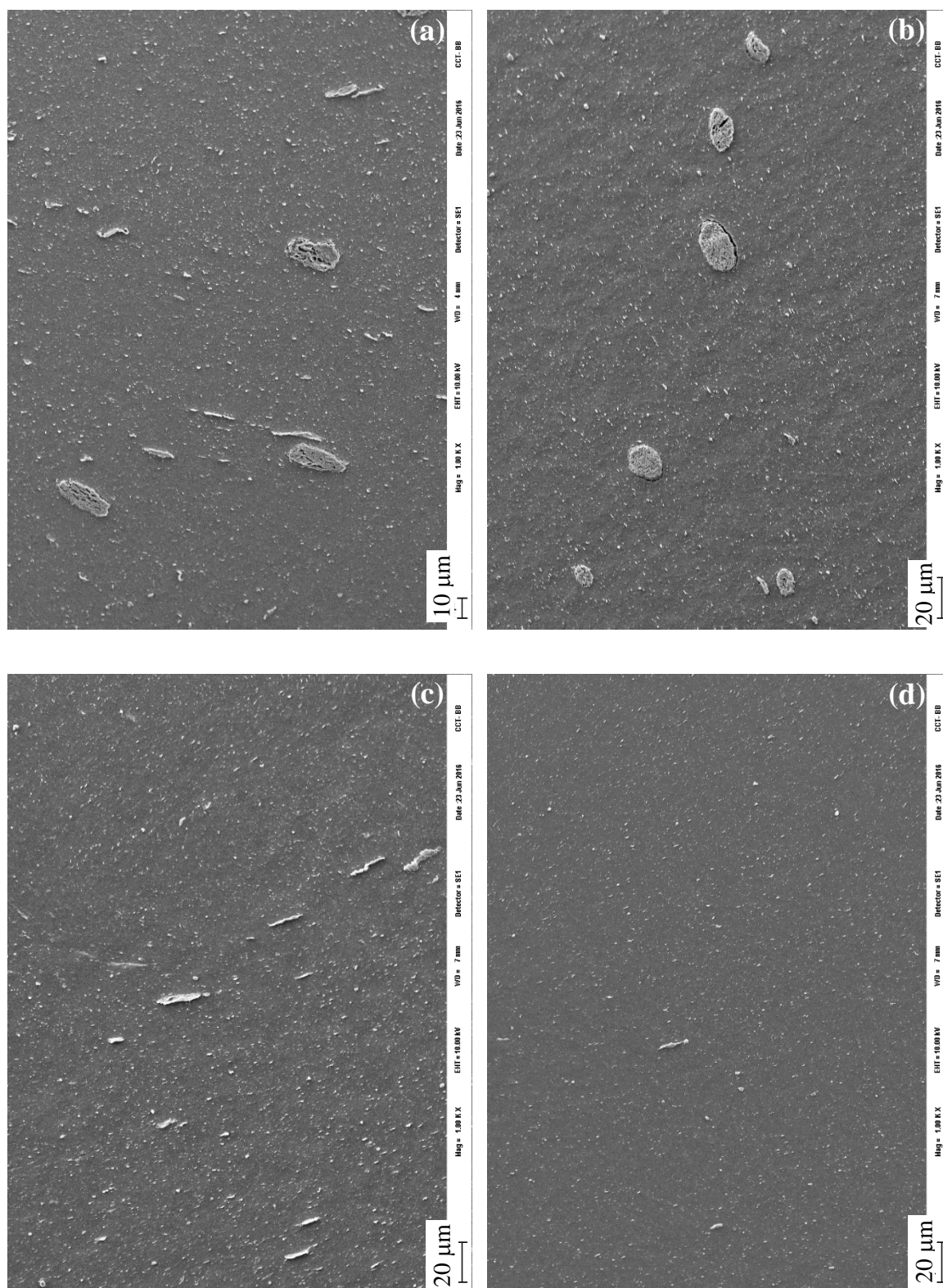


Figura 6.1. Micrografías de N5-b3 (a), N5-m3 (b), N5-a3 (c) y N5-a4 (d). Magnificación 1000x.

cúmulos de la imagen de N5-m3 presentan una adhesión relativamente pobre entre la matriz y la carga. Esto podría deberse a efectos de contracción de la matriz polimérica durante el proceso de solidificación, y/o de adhesión por uso de compatibilizantes de distinto grado de funcionalización (frente a pesos moleculares semejantes de los polímeros usados en ambos NCs).

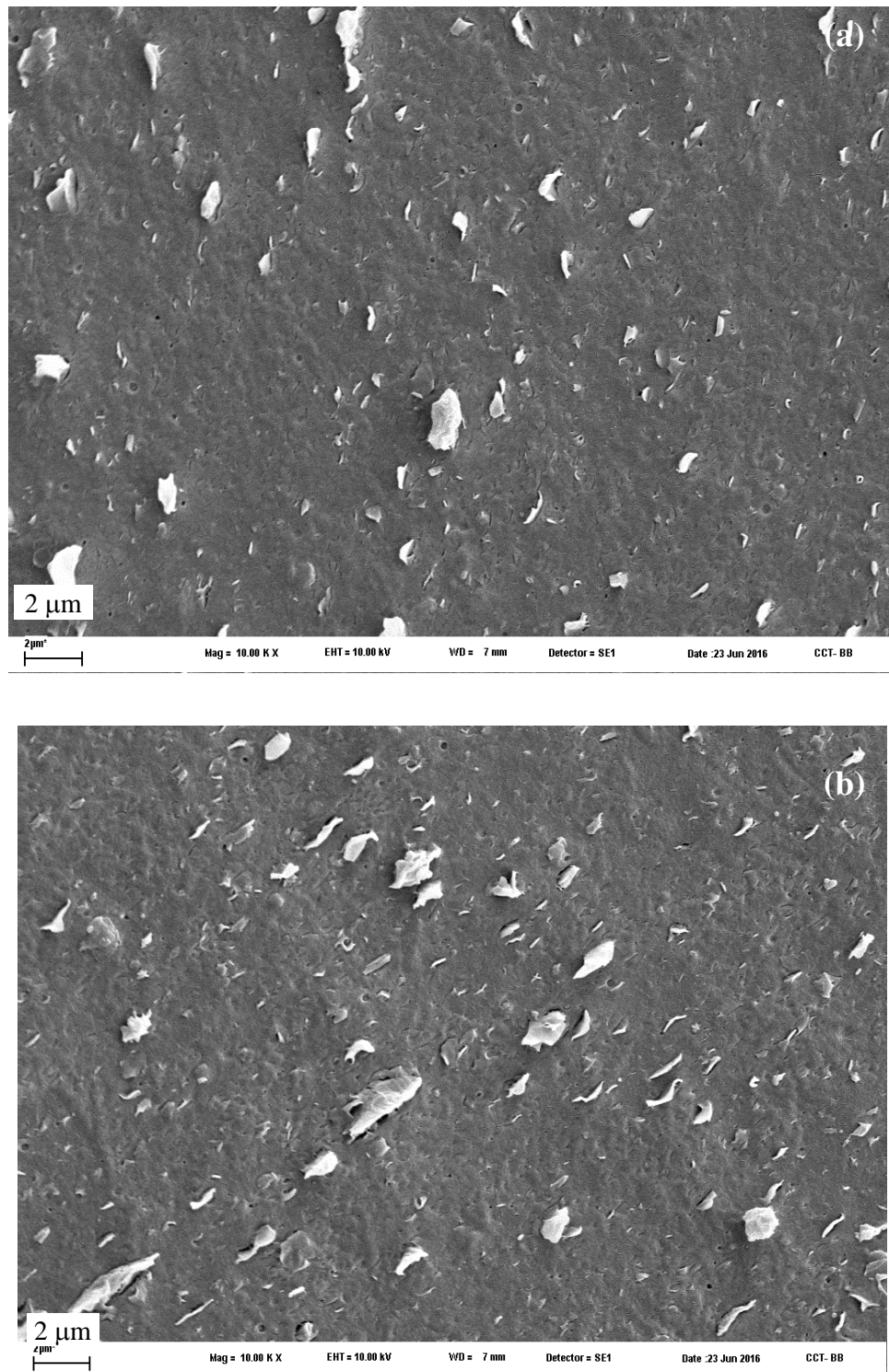
La microestructura de N5-a3 se muestra en la Figura 6.1 (c), donde puede apreciarse una distribución homogénea de tactoides relativamente pequeños, junto con algunos cúmulos de arcilla parcialmente desagregados. Y por último, la Figura 6.1 (d) muestra la microestructura de N5-a4. Este NC presenta también pequeños tactoides distribuidos homogéneamente en la matriz y, a diferencia de los anteriores, prácticamente no exhibe agregados o cúmulos de arcilla de gran tamaño. N5-a4 ha sido elaborado con el polímero de mayor peso molecular (prácticamente el doble del de CPEa3) y con el compatibilizante de mayor peso molecular y menor contenido de GA del conjunto (ver Tabla 6.2). El mayor grado de desagregación que presenta N5-a4 en comparación a los demás sería producto, por lo tanto, de los notoriamente superiores esfuerzos de corte generados durante el mezclado en fundido (ver relaciones de valores de viscosidad en Tabla 6.2). Este factor parece jugar un papel fundamental en el grado de desagregación de las partículas de oMMT en los NCs, aún mayor que el grado de funcionalización del compatibilizante (al menos mientras se mantengan las relaciones de concentraciones de componentes).

**Tabla 6.2.** Valores relativos de propiedades de los componentes de los NCs respecto a las de los componentes de N5-b3.

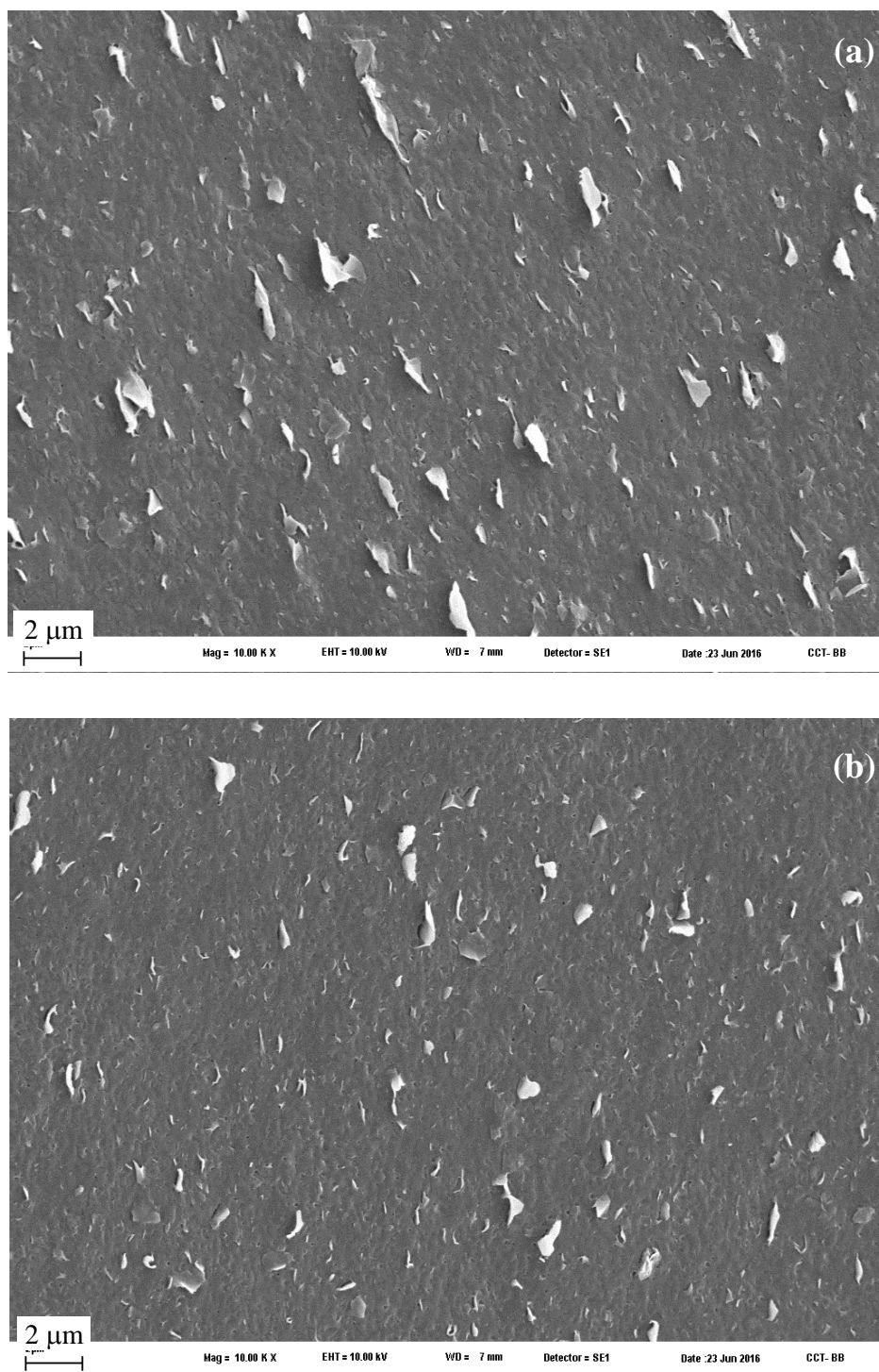
	$M_{w,CPE} /$ $M_{w,CPEb3}$	$\eta_{0,CPE} /$ $\eta_{0,CPEb3}$	$M_{w,CPEg} /$ $M_{w,CPEb3g}$	$c_{GA,CPE} /$ $c_{GA,CPEb3}$
<b>N5-b3</b>	1	1	1	1
<b>N5-m3</b>	1.2	2.1	1.1	0.8
<b>N5-a3</b>	2.7	27	1	1.1
<b>N5-a4</b>	5.2	270	1.7	0.6

Las Figuras 6.2 y 6.3 muestran en más detalle la estructura de fase de los NCs, exhibiendo micrografías obtenidas con una magnificación de 10000x. Se observa que todos los NCs presentan tactoides muy pequeños y flexibles distribuidos en la matriz polimérica. Sin embargo, también se ve que N5-b3 y N5-m3 presentan algunas partículas (o tactoides más grandes) frente a los de tactoides en N5-a3 y N5-a4, que son más delgados, y que los

tactoides de N5-a4, por su parte, son los de menor tamaño.



**Figura 6.2.** Micrografías de N5-b3 (a) y N5-m3 (b). Magnificación 10000x.



**Figura 6.3.** Micrografías de N5-a3 (a) y N5-a4 (b). Magnificación 10000x.

Otro aspecto a analizar es el grado de adhesión entre la carga y la matriz. Las micrografías obtenidas a las distintas magnificaciones muestran que la nanocarga en N5-a4 tiene muy buena adhesión con la matriz polimérica, mientras que en N5-m3 se daría la adhesión más pobre. En este sentido, una variable a considerar es el grado de cristalinidad del polímero, el cual, como se verá más adelante, es menor en N5-a4 que en los otros tres. Por lo tanto, el cambio de volumen que sufriría este polímero durante el proceso de solidificación es el menor, reduciendo las tensiones internas que se generan por contracción. Y comparando los tres CPE3, que tienen igual concentración de comonomero y grado de cristalinidad, la menor concentración de GA en CPEm3g podría ser la causa de la adhesión más pobre que se observa en N5-m3 respecto de los demás.

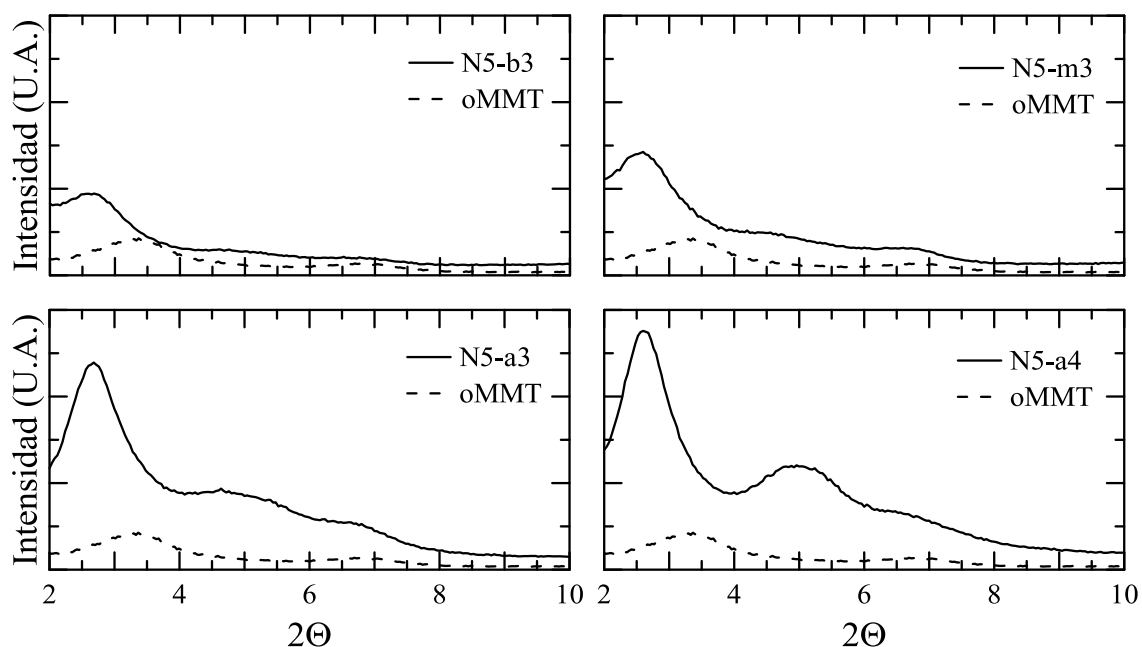
### **6.2.2. Difracción de Rayos X**

Los NCs fueron caracterizados mediante DRX a fin de completar el estudio de su microestructura. Los ensayos se realizaron siguiendo los lineamientos generales descritos en la Sección 3.4.2. Los resultados que aquí se presentan para este conjunto de NCs son preliminares ya que corresponden a sólo una muestra por material.

La Figura 6.4 muestra el difractograma obtenido para cada NC junto con el de la *Nanomer I.44 P* original. En todos los NCs se aprecia un desplazamiento de la difracción correspondiente al plano cristalográfico  $001$  de la oMMT original (ubicado en  $2\theta \approx 3.3^\circ$ ) hacia ángulos menores, lo que indica un aumento de la distancia interlamina de la arcilla. Los valores de la distancia basal  $d_{001}$  de la arcilla en los NCs, calculada con la Ecuación 3.1 a partir de esos ángulos se presentan en la Tabla 6.3. Los resultados muestran que el espaciado basal de la oMMT original ( $d_{001} = 2.6$  nm) aumenta en 0.7-0.8 nm, independientemente del contenido de GAs del compatibilizante empleado y del grado de delaminación alcanzado. Este aumento estaría ocurriendo debido a la penetración de segmentos de macromoléculas entre las galerías de la arcilla, durante el proceso de preparación de los NCs, lo que indica que se han obtenido NCs del tipo *intercalados*.

Como se puede observar, una diferencia que existe entre los difractogramas es la intensidad de la difracción. El pico de difracción del plano  $001$  de N5-b3 es el que presenta la menor intensidad del conjunto, y el de N5-a4 la mayor. Debido a que los NCs contienen igual cantidad de oMMT, la intensidad reflejaría la cantidad de tactoides presentes en la región observada. De acuerdo a las imágenes de SEM, se ha visto que N5-a4 prácticamente

no presenta cúmulos de arcilla mientras que N5-b3 y N5-m3 son los que más cúmulos originales tienen. En este sentido, los difractogramas obtenidos reflejarían esta situación.



**Figura 6.4.** Difractogramas de rayos X de los cuatro NCs y la oMMT (línea de rayas).

**Tabla 6.3.** Espaciado interlamilar de la oMMT en los cuatro NCs.

<b>Muestra</b>	<b><math>d_{001}</math> (nm)</b>
<b>oMMT</b>	2.6
<b>N5-b3</b>	3.3
<b>N5-m3</b>	3.4
<b>N5-a3</b>	3.3
<b>N5-a4</b>	3.4

En resumen, se obtuvieron cuatro NCs con distribución homogénea de partículas y tactoides en la matriz polimérica. De acuerdo a las imágenes SEM, el grado de desagregación y de exfoliación de la arcilla aumenta con el peso molecular del CPE, siendo máximo en N5-a4. Cabe señalar que este NC es el basado en el copolímero de mayor peso molecular y mayor contenido de etileno, pero en el compatibilizante de menor contenido de GA. Es decir, esta variable parece jugar un papel menos importante frente al peso molecular del polímero, al menos al usar relaciones 3:1 de compatibilizante/arcilla. Cabe recordar, también, que los compatibilizantes son polímeros de menor peso molecular que los polímeros base (ver Tabla

4.7), y que no difieren mucho entre ellos (CPEb3g: 80 kg/mol; CPEm3g: 89 kg/mol; CPEa3g: 140 kg/mol; CPEa4g: 140 kg/mol).

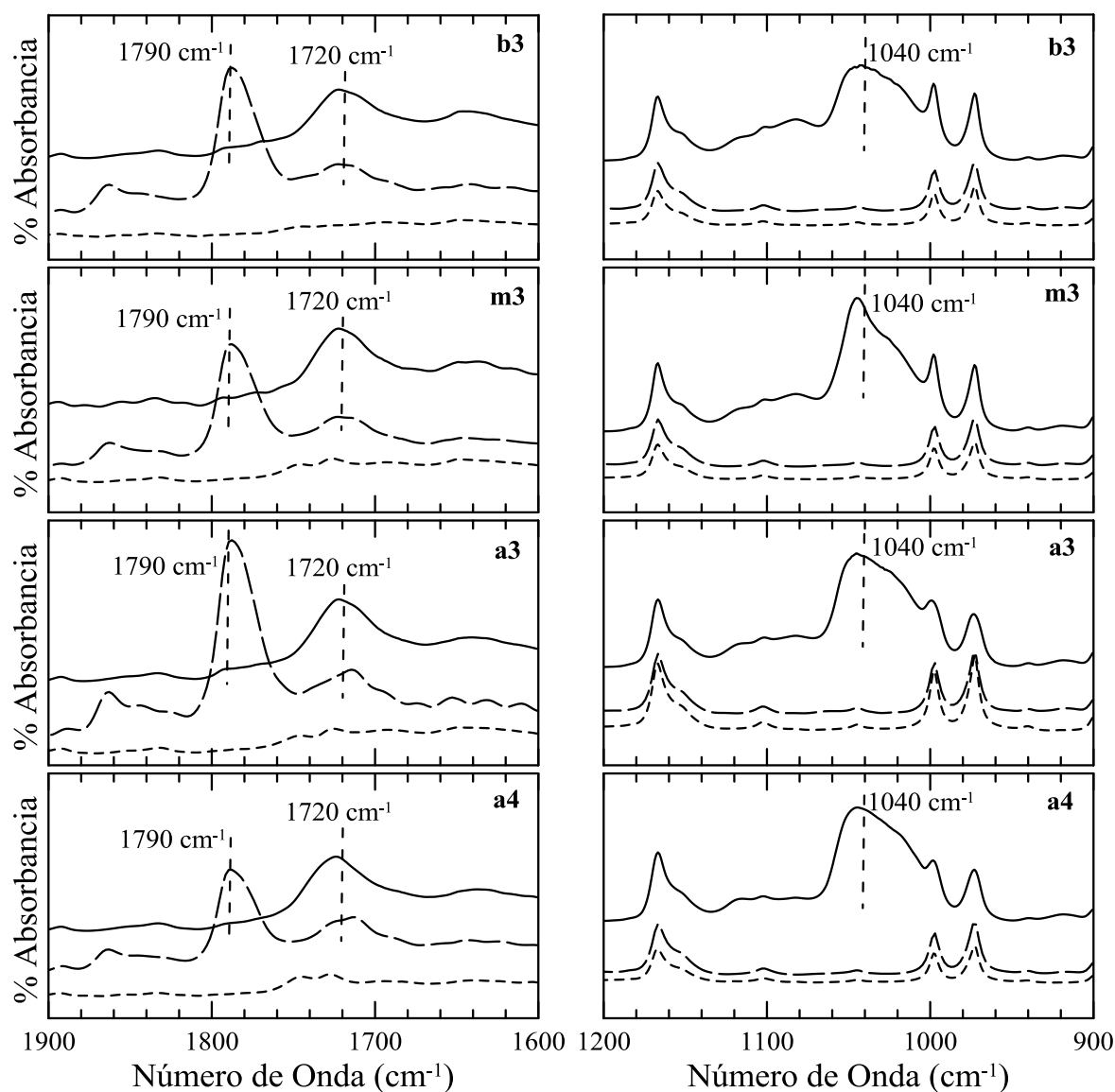
Los resultados obtenidos están de acuerdo con las conclusiones generales que se pueden extraer de trabajos de la bibliografía, los que permiten concluir que la formación de NCs de PP se ve favorecida por un mayor peso molecular de la matriz (ya que esto aumenta la tensión de corte durante el mezclado) pero sólo si es acompañado de compatibilizante y de arcillas organofílicas con relativamente alto espaciado interlaminaar e intercalante que favorezca la interdifusión de moléculas con el compatibilizante (Kim *et al.*, 2001; Utracki, 2004; Gianelli *et al.*, 2005; Sinha Ray, 2013).

### 6.3. Caracterización química

Los NCs fueron caracterizados mediante FTIR bajo las condiciones especificadas en la Sección 3.4.3. Los resultados obtenidos se resumen en la Figura 6.5, donde se muestran dos regiones del espectro de infrarrojo, una desde 1900 a 1600  $\text{cm}^{-1}$  que permite analizar la presencia de grupos carbonilo, y la otra entre 1200 y 900  $\text{cm}^{-1}$  donde aparecen bandas de absorción características del grupo Si-O-Si. Las figuras incluyen un espectro correspondiente a cada NC (línea llena), junto con el de su polímero base (línea trazos cortos) y compatibilizante (línea trazos largos). Estos dos últimos ya fueron presentados y analizados en la Sección 4.2, junto con los de las mezclas poliméricas. Cada región del espectro en la Figura 6.5 se identifica con la letra y número que distingue a la familia del polímero cuyos espectros contiene.

Como ya se discutiera en la Sección 4.1, los CPEg exhiben una notoria banda centrada en 1790  $\text{cm}^{-1}$ , acompañada de otra de menor intensidad ubicada a 1720  $\text{cm}^{-1}$ , las que corresponden a los grupos carbonilo propios de los GA en el primer caso y a grupos carboxilo en el segundo. Estos estarían generados por la hidrólisis de GAs (Sclavons *et al.*, 2000). A diferencia de sus compatibilizantes, los cuatro NCs carecen de banda de absorción a 1790  $\text{cm}^{-1}$ . La desaparición de esta banda indica que los GAs del compatibilizante están siendo consumidos durante la elaboración de los NCs. Por otra parte, los NCs muestran un conjunto de bandas solapadas centradas en 1720  $\text{cm}^{-1}$ , cuya intensidad es superior a la de los compatibilizantes. Se deduce así que, como pasa con el CPEB y como ha sido visto por otros autores, durante el procesamiento de polímeros funcionalizados con AM en presencia de arcilla modificada con sales de alquilamonio estaría ocurriendo una reacción química entre

los GAs y el surfactante de la arcilla que da lugar a nuevos grupos carbonilo (Százdi *et al.* 2005, Rohlmann *et al.* 2006, Passaglia *et al.*, 2008; Horst *et al.* 2014; Merchan Sandoval *et al.*, 2015). Cabe señalar que a todos los materiales se les ha agregado antioxidante al final del mezclado, cuyos carbonilos de los grupos éster podrían estar contribuyendo con absorción a  $1730\text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 6.5.** Espectros de infrarrojo de las cuatro familias de NCs. Polímeros (línea trazos cortos), polímeros funcionalizados (línea trazos largos) y NCs (línea continua).

Las regiones de los espectros a bajos números de onda permiten apreciar la presencia de la arcilla en cada NC a través de la notoria banda de absorción centrada en  $\sim 1040\text{ cm}^{-1}$ . Esta



banda es, en realidad, un conjunto de varias bandas solapadas producidas por los grupos Si-O-Si presentes en la arcilla (Ijdo *et al.*, 2006; Cole, 2008; Madejová *et al.*, 2010). Como es de esperar, los cuatro NCs muestran bandas de similar intensidad, dado que todos contienen la misma cantidad de oMMT. En cuanto a la forma de esta banda, N5-m3 presenta un pico de absorción más esbelto que N5-a3 y N5-a4, coincidiendo con el hecho de que es un NC con menor grado de exfoliación. N5-b3 por su parte, presenta una banda de absorción de menor intensidad. Esto puede estar relacionado con una dispersión más pobre a raíz de la gran cantidad de cúmulos sin desagregar que presenta este material.

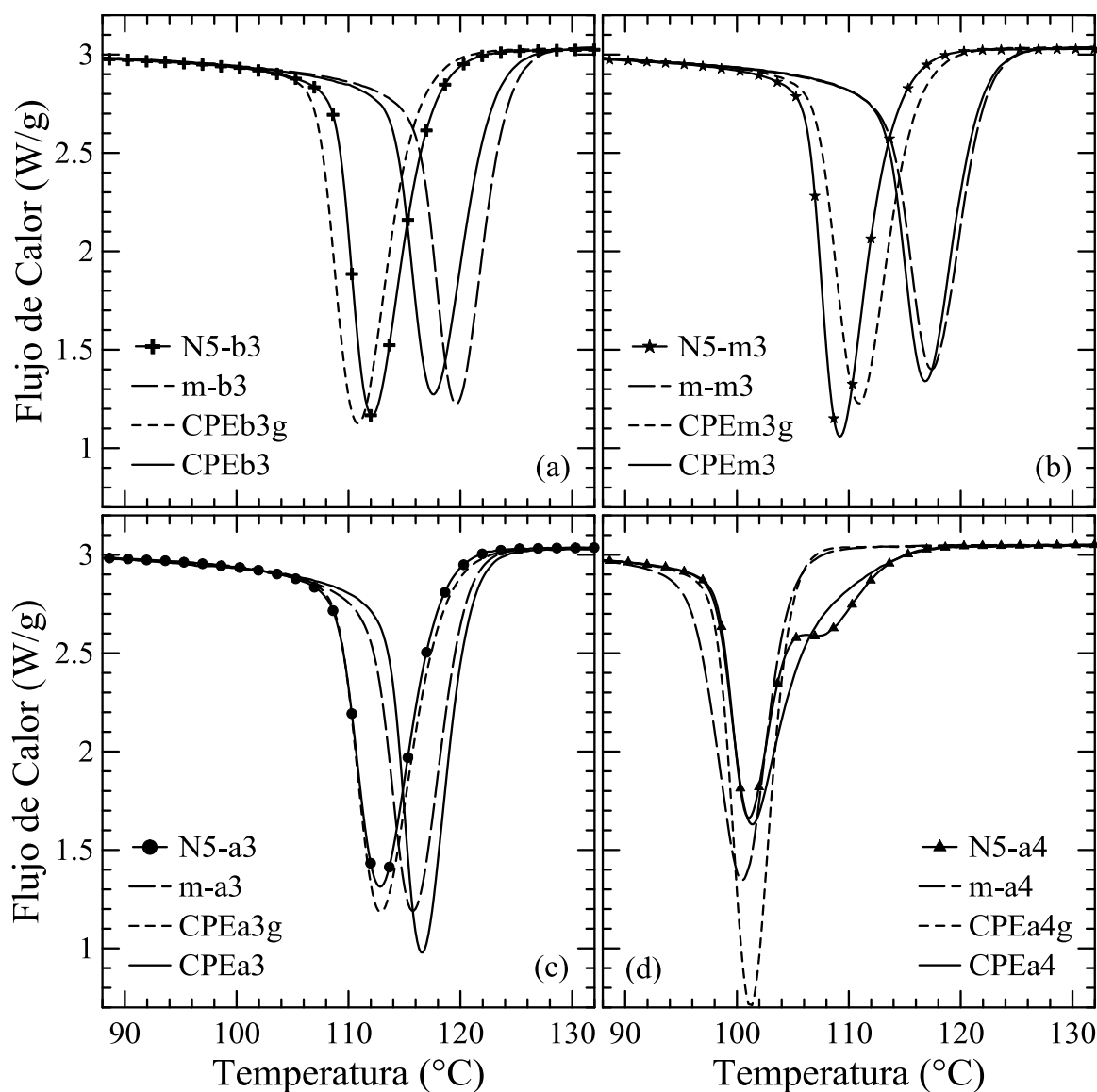
#### 6.4. Caracterización térmica

Las propiedades térmicas de los NC fueron estudiadas mediante DSC. En particular, los procesos de cristalización y fusión fueron analizados siguiendo la metodología detallada en la Sección 3.4.4.

La Figura 6.6 muestra las exotermas de cristalización obtenidas bajo un enfriamiento a 10°C/min, para el conjunto de materiales basados en los cuatro CPE. En la Sección 4.3.1 se analizó en detalle la cristalización de los polímeros, compatibilizantes y mezclas, a las que se agrega aquí la de los NCs. Para cada NC se realizaron al menos tres ensayos, y en la figura se muestra una de las exotermas de cada material, elegida a modo representativo de las demás. La Tabla 6.4 lista los valores promedio de  $T_c$  y  $\Delta H_c$  para cada material.

Como se analizara en Capítulo 4, los valores de  $T_c$  y  $\Delta H_c$  de los CPE varían gradualmente con el contenido de comonomero de los mismos. Así, los CPE3, que tienen menor contenido de etileno que el CPE4, tienen mayor valor de esas propiedades. La modificación de los CPE3, por otro lado, da lugar a materiales con menor  $T_c$ , lo que fue considerado como producto de la combinación entre la disminución de peso molecular y el aumento de la concentración de imperfecciones al incorporar GA a las macromoléculas. En cuanto a las mezclas, m-a4 cristaliza a una temperatura similar (incluso levemente inferior) a las de sus componentes, mientras que las otras tres presentan desviación positiva respecto de una regla de mezclado. Es decir la  $T_c$  es mayor que las de sus polímeros individuales.

De acuerdo a las exotermas de los NCs presentadas en la Figura 6.6, y los valores promedio listados en la Tabla 6.4, los NC correspondientes a los sistemas formados por los CPE3 presentan un proceso de cristalización que se produce a temperaturas menores a las



**Figura 6.6.** Exotermas de cristalización obtenidas a  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  para cada familia de polímero, compatibilizante, mezcla y NC.

que lo hacen sus correspondientes polímeros y mezclas. En particular, el compuesto N5-a4, que cristaliza prácticamente en el mismo rango de temperatura que el polímero CPEa4, presenta una exoterma de cristalización con características algo distintas a las de los otros NCs, en cuanto que el proceso de cristalización está constituido por la contribución de dos eventos exotérmicos. Uno está centrado en  $110^{\circ}\text{C}$  y el otro en  $101^{\circ}\text{C}$ . En la Tabla 6.4 se puede ver que la diferencia de la  $T_c$  de cada NC con la de su respectiva mezcla de polímero es prácticamente nula en el caso de N5-a4, de  $\sim 3^{\circ}\text{C}$  en el caso de N5-a3 y máxima (de  $\sim 6^{\circ}\text{C}$ ) en los materiales basados en CPEb3 y CPEm3 (siempre la menor es la del NC). Este fenómeno es equivalente al proceso de cristalización observado en los NCs con 5 %p/p de

oMMT basados en el terpolímero CPEB que fue presentado y analizado en la Sección 5.4.1. Estos NCs presentaron temperaturas de cristalización menores a las de sus respectivas mezclas copolímero/compatibilizante que fue asociado a interacciones fuertes entre la fase polimérica y la arcilla. Cabe recordar que los NCs aquí analizados también muestran evidencias de reacción química entre la oMMT y los GA del compatibilizante como ocurre con el CPEB, lo que llevaría también a interacciones fuertes entre el polímero y la arcilla. Por lo tanto los mismos argumentos usados oportunamente para explicar el proceso de cristalización de los NCs basados CPEB pueden ser usados para los NCs basados en los CPE. En este sentido, se reconoce que la arcilla dispersa en la matriz polimérica puede afectar el proceso de cristalización de dos maneras: actuando como agente de nucleación (aumentando  $T_c$ ) o bien como restricción física al transporte de los segmentos macromoleculares (disminuyendo  $T_c$ ) (Pozsgay *et al.*, 2002; Wang *et al.*, 2002; Kim *et al.*, 2004; Yuan *et al.*, 2006). Este último efecto se adjudica a interacciones fuertes polímero-arcilla, que restringen el movimiento de las macromoléculas. Este sería el caso de los NCs basados en los CPE aquí analizados.

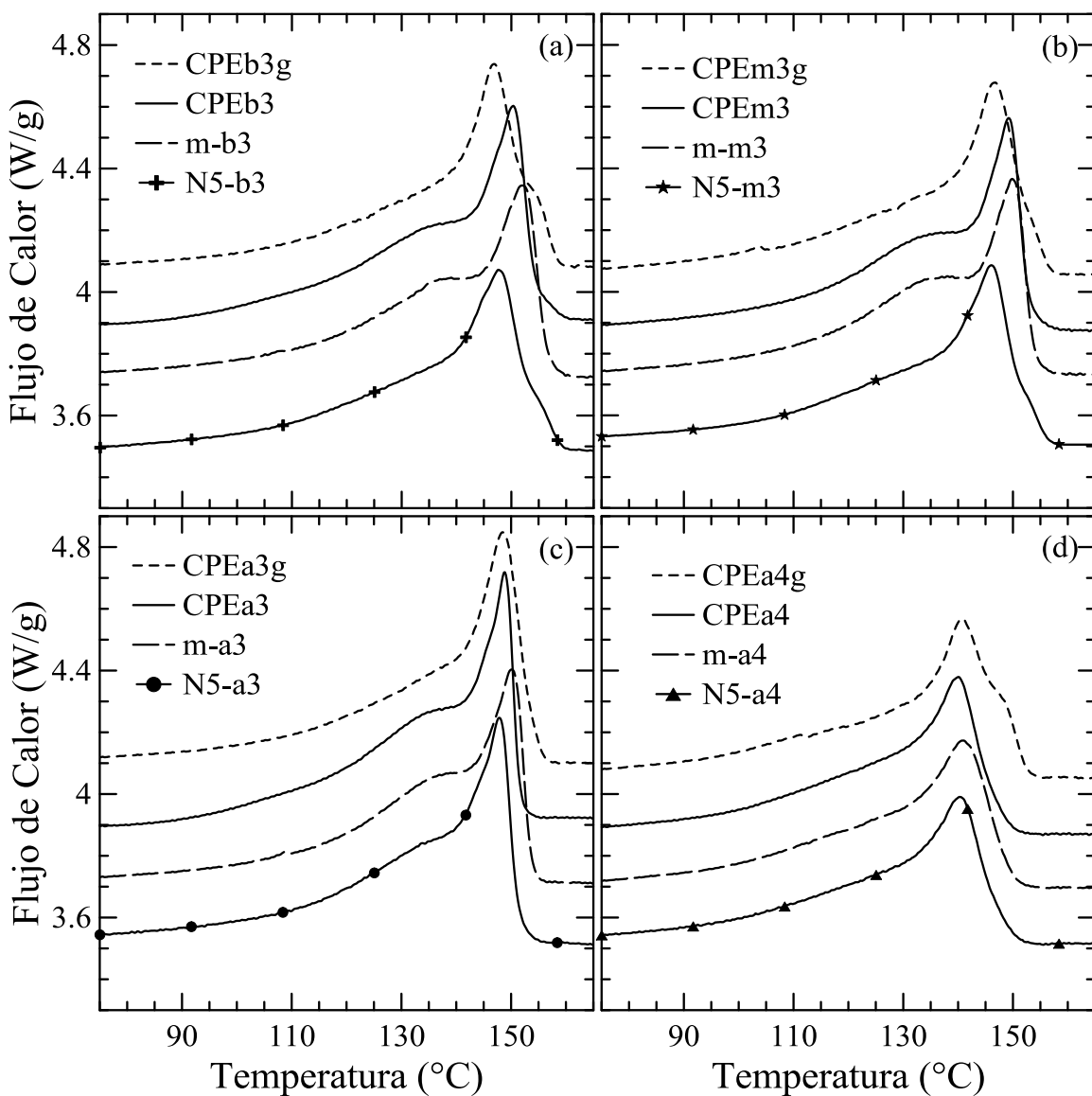
**Tabla 6.4.** Propiedades térmicas de los polímeros, mezclas y NCs, obtenidas a 10°C/min.

<b>Material</b>	<b><math>T_c</math> (°C)</b>	<b><math>\Delta H_c</math> (J/g)</b>	<b><math>T_f</math> (°C)</b>	<b><math>\Delta H_f</math> (J/g)</b>	<b><math>X_c</math> (%)</b>
<b>CPEb3</b>	<b>117.5</b>	<b>81.5</b>	<b>150.5</b>	<b>86</b>	<b>42</b>
<i>CPEb3g</i>	111	80	147.5	83.5 ±4	40
<i>m-b3</i>	119.5	83	151.5	85.5	41
<i>N5-b3</i>	112	81*	148	81	41
<b>CPEm3</b>	<b>117</b>	<b>79.5</b>	<b>149</b>	<b>83</b>	<b>40</b>
<i>CPEm3g</i>	111	79.5	147	84	41
<i>m-m3</i>	117.5	82	150	83.5	40
<i>N5-m3</i>	109	80*	146	83±4	42
<b>CPEa3</b>	<b>116.5</b>	<b>81</b>	<b>149</b>	<b>85.5</b>	<b>41</b>
<i>CPEa3g</i>	113	83.5	148.5	86	42
<i>m-a3</i>	116	81.5	150.5	88.5	43
<i>N5-a3</i>	113	83*	148	84±4	42
<b>CPEa4</b>	<b>101</b>	<b>68.5</b>	<b>140</b>	<b>71.5</b>	<b>34</b>
<i>CPEa4g</i>	101.5	70	140.5	78	38
<i>m-a4</i>	100.5	69.5	141	75	36
<i>N5-a4</i>	101	71*	140	73	37

La variación promedio de los datos presentados es menor a: ±1°C en  $T_c$  y  $T_f$ , ±2 J/g en  $\Delta H_c$  y  $\Delta H_f$ , y ±1% en  $X_c$ ; excepto en los casos particulares indicados en tabla.  
\* valores corregidos considerando la masa de polímero.

En cuanto a los valores de entalpía de cristalización que se listan en la Tabla 6.4, se puede decir que la presencia de arcilla no afecta significativamente el valor de  $\Delta H_c$  de los CPE

La Figura 6.7 muestra las endotermas de fusión de los NCs obtenidas usando una velocidad de calentamiento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . La figura también incluye los correspondientes termogramas de los copolímeros, compatibilizantes y mezclas. Todas las endotermas muestran la ocurrencia de un evento térmico principal acompañado de otro secundario que ocurre  $\sim 20^\circ\text{C}$  antes. Como ya se comentara en el Capítulo 4, esto se puede deber a que durante la cristalización se producen cristales tipo  $\gamma$  además de los tipo  $\alpha$  usuales en PP ya



**Figura 6.7.** Endotermas de fusión obtenidas a  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  para cada familia de polímero, compatibilizante, mezcla y NC.

que la forma cristalina  $\gamma$  funde a menor temperatura que la monoclinica  $\alpha$  (Hong y Seo, 2007; Piorkowska y Rutledge, 2013). La temperatura de fusión ( $T_f$ ) se calcula a partir de la posición del máximo del evento principal de cada endoterma. Sus valores promedio se listan en la Tabla 6.4.

Como se puede observar los tres CPE3 poseen temperaturas de fusión similares ( $\sim 150^\circ\text{C}$ ) y, al igual que ocurre con  $T_c$ , el valor de  $T_f$  disminuye al aumentar el contenido de comonomero. La funcionalización de los polímeros da lugar a materiales en los que el evento térmico secundario debido a la fusión de la forma cristalina  $\gamma$  resulta menos marcada y se hace notorio un pequeño hombro a la derecha del máximo de flujo de calor, que, como se dijo, podría estar indicando un proceso de reorganización o recristalización. Las mezclas, a su vez, presentan comportamientos térmicos muy similares a los de los polímeros originales con un leve desplazamiento hacia rangos de temperaturas mayores que los polímeros, con valores de  $T_f$  que muestran desviación positiva respecto de una regla de mezclado (ver Tabla 6.4).

En las endotermas de la Figura 6.7 se puede distinguir, además, que en todos los casos la región de temperatura donde ocurre la fusión de los NCs es semejante a la de los polímeros. Además, al igual que ocurre con los polímeros y mezclas, los NCs muestran endotermas de fusión conformadas por un evento térmico principal, a partir del cual se determina la  $T_f$  de cada material, acompañado de otro secundario que ocurre a una temperatura  $\sim 20^\circ\text{C}$  menor. En este sentido, los NCs muestran el mismo comportamiento de fusión que los polímeros.

La Tabla 6.4 también lista los valores promedio de  $\Delta H_f$  de todos los materiales. El análisis de los parámetros de fusión permite decir que la incorporación de arcilla no afecta significativamente el proceso de fusión de los polímeros. La tabla incluye, además, la estimación del grado de cristalinidad de los materiales realizada aplicando la Ecuación 5.4 que relaciona  $\Delta H_f$  de cada NC con el de un iPP 100% cristalino ( $\Delta H_f^0 = 207 \text{ J/g}$ ), teniendo en cuenta la fracción en peso del polímero en el NC. Se aprecia que la incorporación de arcilla no afecta prácticamente el nivel de cristalinidad de los polímeros. Por otra parte, como se analizara en la Sección 4.3.1, la cristalinidad en el conjunto de materiales basados en CPEa4 resulta en promedio  $\sim 5\%$  inferior respecto a los demás grupos. Esto se debe a que se trata de un copolímero con 1 %p/p más de etileno que los demás CPE.

Para poder comprender más profundamente los fenómenos de cristalización y fusión de estos materiales se debería realizar un estudio más detallado que involucre otras velocidades

de enfriamiento/calentamiento.

### 6.5. Caracterización reológica

Al igual que el resto de los materiales considerados en esta tesis, los NCs basados en los CPE también fueron caracterizados reológicamente bajo flujo de corte oscilatorio de baja amplitud, siguiendo los lineamientos detallados en la Sección 3.4.6. La Figura 6.8 exhibe los módulos elástico y viscoso en función de la frecuencia para cada NC junto con

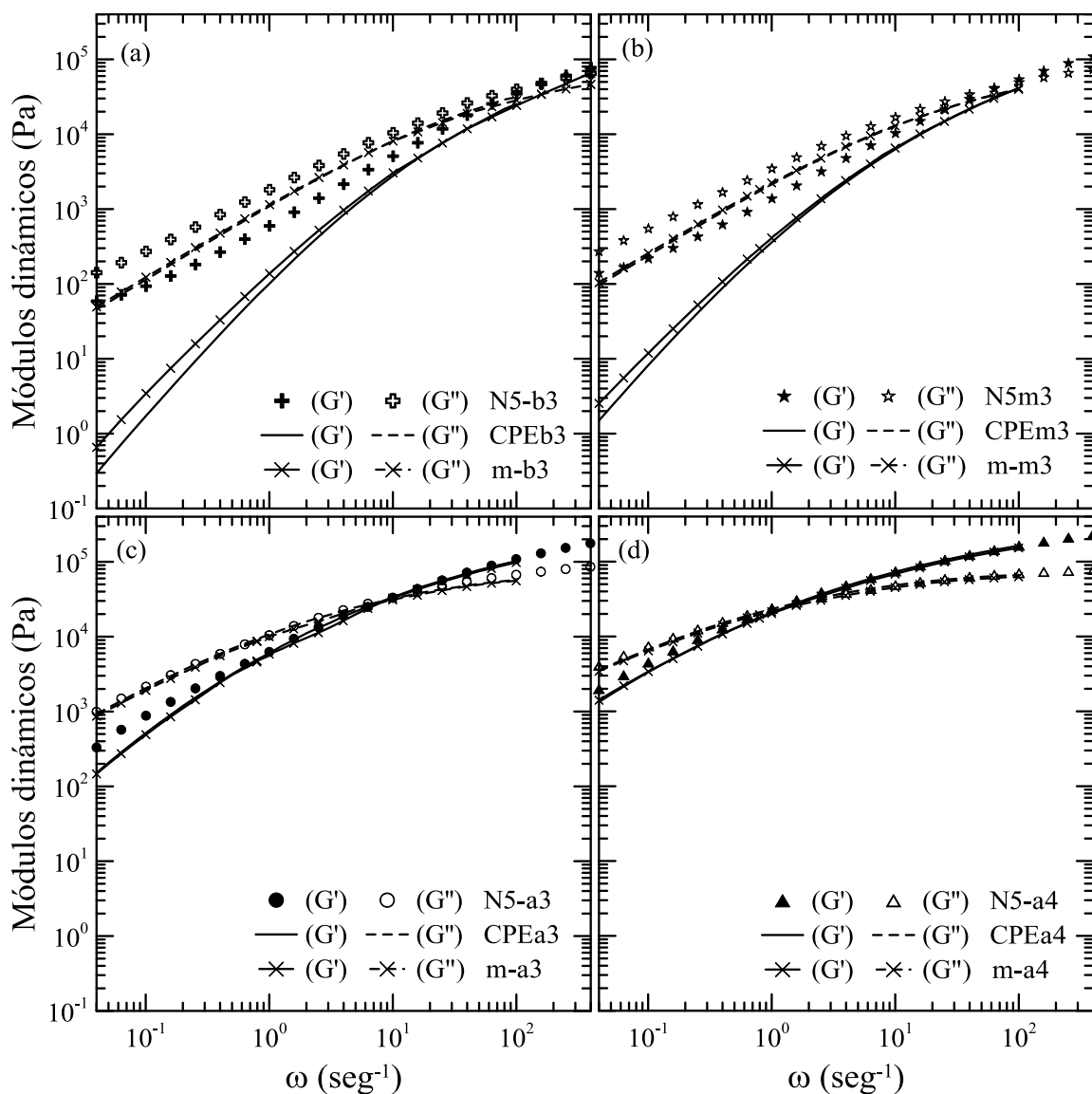
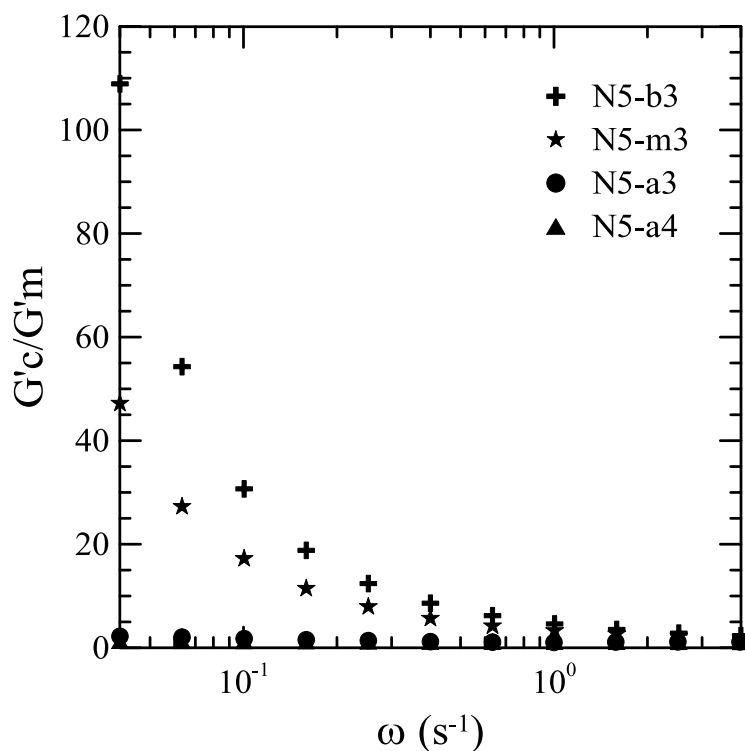


Figura 6.8. Módulo elástico y módulo viscoso a  $180^\circ\text{C}$  en función de la frecuencia de cada CPE y sus correspondientes mezcla y NC.

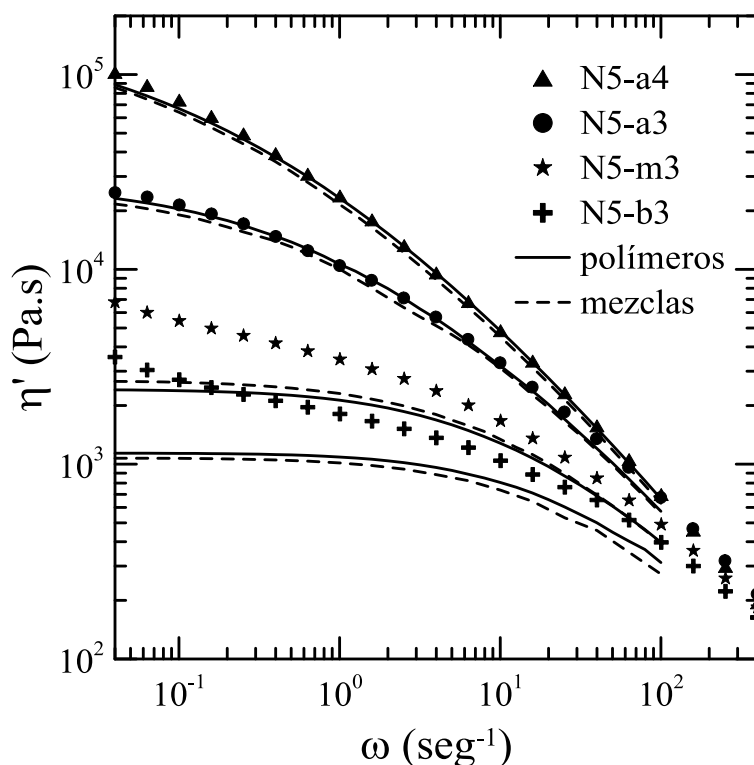
aquellos de los correspondientes polímeros y mezclas. El comportamiento reológico de estos últimos fue analizado en la Sección 4.4, donde se apreció que los módulos dinámicos de las mezclas son similares, y en algunos casos levemente superiores, a los de su correspondiente polímero base, mostrando una desviación positiva a la RML.

Como es de esperar, en la zona de altas frecuencias ( $\omega > 10 \text{ s}^{-1}$ ), donde la dinámica está dominada por el comportamiento de los polímeros, los módulos dinámicos de los NCs se aproximan a los de sus polímeros base. Al descender en frecuencias, los módulos dinámicos de cada NC comienzan a aumentar respecto de los de los polímeros y mezclas CPE/CPEg, haciéndose cada vez mayor la diferencia, sobre todo para  $G'$ . Esta es la zona más afectada por las interacciones entre partículas. En los materiales de bajo peso molecular, el efecto de la presencia del componente sólido se hace más notable, produciendo un mayor aumento relativo. La Figura 6.9 muestra el cociente entre  $G'$  de cada NC respecto de la mezcla CPE/CPEg correspondiente. Allí se aprecia que las interacciones partícula-partícula sólo afectan a frecuencias inferiores a  $\sim 1 \text{ s}^{-1}$ , y que el efecto es más notable en N5-b3 ( $G' \cong 110 G'_{\text{mezcla}}$  a  $0.04 \text{ s}^{-1}$ ), seguido de N5-m3 ( $G' \cong 45 G'_{\text{mezcla}}$ ) y de N5-a3 ( $G' \cong 2 G'_{\text{mezcla}}$ ) y N5-a4 ( $G' \cong 1.5 G'_{\text{mezcla}}$ ).



**Figura 6.9.** Cociente del módulo elástico de los NCs ( $G'_c$ ) respecto de aquellos de las mezclas poliméricas equivalentes ( $G'_m$ ), en función de la frecuencia.

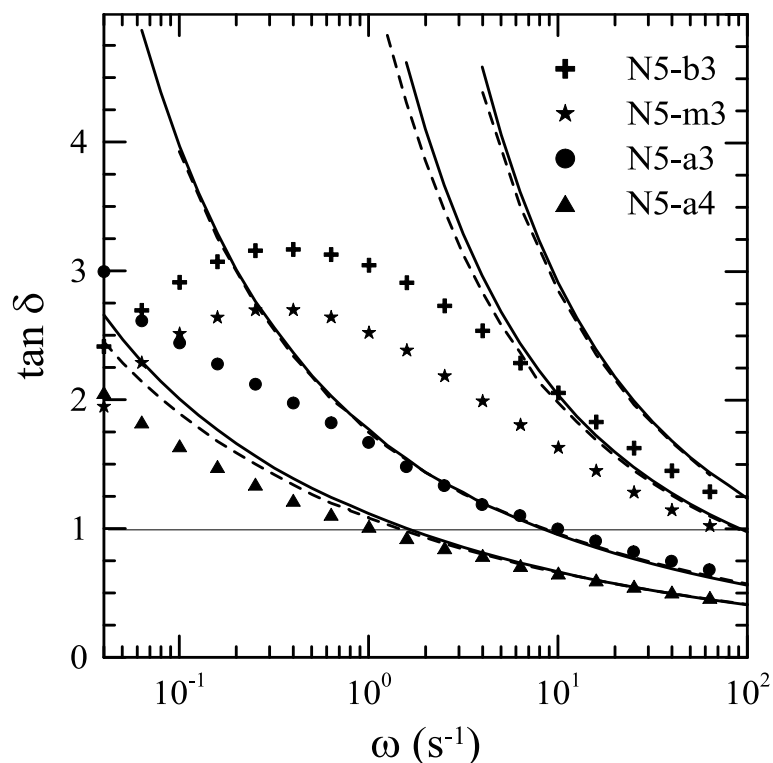
La viscosidad dinámica de todos los NCs se presenta, junto con la de los polímeros y mezclas, en forma superpuesta en la Figura 6.10. Bajo esta representación del módulo viscoso, nuevamente se observa el aumento introducido por las interacciones entre partículas, que es más notable cuanto menor es el peso molecular del polímero. Los dos polímeros que por su alto peso molecular no presentaban mesetas Newtonianas en el rango de frecuencias considerado, muestran un aumento no muy notorio de la viscosidad ( $\sim 15\%$  a  $0.04 \text{ s}^{-1}$ ). Por otro lado, CPEb3 y CPEm3, que sí presentan mesetas Newtonianas, ven ahora distorsionado el comportamiento por la aparición de un efecto *yield stress*. Por ejemplo, a  $\omega = 0.04 \text{ s}^{-1}$ ,  $\eta'$  llega a ser más de 3 y de 2.5 veces superior en N5-b3 y en N5-m3, respectivamente, que en sus respectivos polímeros y mezclas.



**Figura 6.10.** Viscosidad dinámica a  $180^\circ\text{C}$  en función de la frecuencia de cada NC y sus correspondientes mezcla (líneas de rayas) y CPE (líneas llenas).

Como se hizo en Capítulos anteriores, otra manera de analizar la información contenida en los módulos dinámicos es a través de su cociente, es decir, a través de  $\tan \delta (= G''/G')$ . La Figura 6.11 muestra la tangente del ángulo de desfase en función de la frecuencia para los cuatro NCs, junto con los resultados correspondientes a los polímeros y mezclas. Este parámetro permite analizar la importancia relativa del comportamiento viscoso frente al





**Figura 6.11.** *Tan  $\delta$  en función de la frecuencia a 180°C de cada NC y sus correspondientes mezcla (líneas de rayas) y CPE (líneas llenas).*

elástico de un dado material. La recta en  $\tan \delta = 1$  permite visualizar la frecuencia a la cual se produce el cruce de las curvas de  $G'$  y  $G''$ . Esta manera de presentar los datos muestra que en todos los casos, aunque ambos módulos de cada polímero aumentan (sobre todo a bajas frecuencias) por la presencia de la carga, el elástico lo hace más que el viscoso ( $G''/G'$  decrece). Por otro lado, se ve que el aumento relativo es aún mayor en los polímeros de bajo peso molecular, en los que  $\tan \delta$  presenta curvas con un máximo y con tendencia al comportamiento casi-sólido, es decir, con  $G'$  que se acerca a  $G''$  a frecuencias bajas.

Es sabido que un mayor incremento de  $G'$  a bajas frecuencias en NCs basados en un mismo polímero, o en polímeros diferentes con similar comportamiento reológico, es indicativo de una mayor interacción entre las partículas de arcilla (que para igual concentración de carga indica una mejor exfoliación). Esto fue lo que se observó en la Sección 5.5.1 al comparar, por ejemplo, N5 y N5-31. En cambio, cuando el comportamiento reológico de cada polímero base es tan diferente, como es el caso de los CPE aquí utilizados, un mayor aumento de los módulos dinámicos a bajas frecuencias no necesariamente indica mejor delaminación de la carga al comparar dos o más NCs. Un polímero con macromoléculas más largas necesita más tiempo para acomodarse frente a una

perturbación que uno de menor peso molecular, es decir, tiene asociado un tiempo de relajación mayor. Esto se refleja en su comportamiento reológico, en general, como un desplazamiento del cruce entre  $G'$  y  $G''$  hacia menores frecuencias, como se aprecia en la Figura 6.11, y tal como se analizara en detalle en la Sección 4.4. Así, el efecto que puedan tener las interacciones entre sólidos en la respuesta reológica del NC a una dada frecuencia se ve cada vez más enmascarado por la reología propia del polímero a medida que su peso molecular aumenta. En la Sección 6.2 se observó, mediante SEM, que la delaminación de la carga en los NCs aumenta con el peso molecular del polímero base, siendo N5-a4 el NC con el menor tamaño de tactoides de todo el conjunto. Sin embargo, es este NC el que muestra el menor aumento en  $G'$  a bajas frecuencias respecto de su matriz, lo que confirma lo antes expuesto. Queda entonces en evidencia que la caracterización reológica en este conjunto de NCs no permite realizar un análisis comparativo del estado de delaminación de los tactoides alcanzado en ellos.

## 6.6. Permeabilidad

Se determinaron los coeficientes de permeabilidad al oxígeno de los NCs, así como de los polímeros base, los cuales se muestran en la Figura 6.12. Se incluye además, para cada material, una barra de error que muestra la desviación respecto del valor promedio obtenido a partir de las diferentes mediciones realizadas (un mínimo de cuatro por muestra).

Los coeficientes de permeabilidad de CPEb3, CPEm3 y CPEa3 son  $87.5 \pm 2.5$ ,  $99.5 \pm 7.0$  y  $99.5 \pm 6.5$   $\text{cm}^3 \text{ mm} / \text{m}^2 \text{ día atm}$ , respectivamente. El CPE con 4 %p/p de etileno, por su parte, muestra un coeficiente algo superior, de  $106.5 \pm 1.0$   $\text{cm}^3 \text{ mm} / \text{m}^2 \text{ día atm}$ . Todos estos valores resultan inferiores al reportado en la Sección 5.6 para el CPEB ( $112 \pm 3$   $\text{cm}^3 \text{ mm} / \text{m}^2 \text{ día atm}$ ), y superiores a los encontrados en bibliografía para el iPP ( $\sim 65$   $\text{cm}^3 \text{ mm} / \text{m}^2 \text{ día atm}$ ). Se observa que, en conjunto, los valores aumentan con la concentración de comonomero, lo cual es de esperar dado que un aumento en esta concentración hace disminuir el grado de cristalinidad del material como ya se comentara.

Los NCs muestran permeabilidades menores respecto de los polímeros, alcanzando valores entre 60 y 75  $\text{cm}^3 \text{ mm} / \text{m}^2 \text{ día atm}$ . Como se puede observar, la reducción de la permeabilidad resulta mínima en N5-b3 y aumenta en N5-m3 y más aún en N5-a3 y N5-a4 (ver Tabla 6.5). La reducción menor en los dos primeros materiales se puede justificar en base a la microestructura de estos NCs que, como se viera en la Sección 6.2, incluye una

proporción importante de cúmulos de arcilla que no son desagregados, así como tactoides no demasiado delgados. En el caso de N5-a3 y N5-a4, las permeabilidades presentan reducciones mayores. En este sentido, cabe señalar que la mejora en el grado de exfoliación

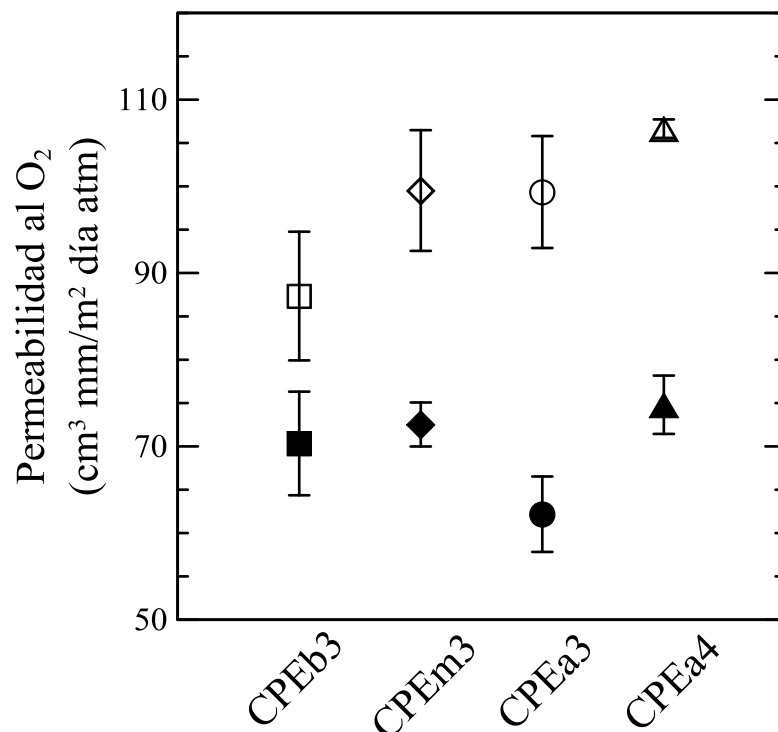


Figura 6.12. Coeficiente de permeabilidad al oxígeno de los CPE (símbolos vacíos) y NCs (símbolos llenos).

logrado en N5-a4 (que justificaría una mayor reducción en la permeabilidad) va acompañada de una menor cristalinidad del polímero, lo que estaría contrarrestando en parte el efecto de la presencia de arcilla más exfoliada. Cabe señalar que el leve incremento en cristalinidad de la matriz polimérica en N5-a4 respecto de CPEa4 puede estar contribuyendo a la

Tabla 6.5. Diferencia entre la permeabilidad de los NCs y sus correspondientes polímeros y mezclas, incluyendo información de las estructuras.

	Morfología de fases	Xc	P <sub>NC</sub> - P <sub>CPE</sub>
N5-b3	muchos cúmulos tactoides grandes	41	17
N5-m3	muchos cúmulos tactoides grandes	42	27
N5-a3	pocos cúmulos tactoides delgados	42	36.5
N5-a4	desagregación tactoides delgados	37	31.5

reducción de permeabilidad observada. La Tabla 6.5 resume estos comentarios listando, además, las diferencias de permeabilidad logradas entre los NCs y los polímeros correspondientes.

Como ya se comentara en el Capítulo 4, los trabajos que se encuentran en la bibliografía que analizan la permeabilidad al oxígeno de NCs de PP o PE usando 5 %p/p de oMMT y 15 %p/p de polímero funcionalizado (con hasta 1 %p/p de GA) encuentran reducciones de entre 10 y 30% respecto de la permeabilidad del polímero base (Perrin-Sarazin *et al.*, 2005, Mirzadeh y Kokabi, 2007; Mittal, 2008; Pannirselvam *et al.*, 2008; Dominkovics *et al.*, 2011; Horst *et al.*, 2012; Sanguansat y Amornsakchai, 2015). Coincidiendo con estos resultados, los NCs basados en los CPE presentan disminuciones de entre 17 y 37%.

## **6.7. Conclusiones**

En este capítulo se han analizado las características morfológicas y las propiedades químicas, térmicas y reológicas de una serie de NCs elaborados por mezclado en fundido en base a cuatro copolímeros de propileno con 3-4 %p/p de etileno (CPE). También se ha evaluado la permeabilidad al oxígeno. Para la elaboración de los NCs se han utilizado fracciones de los respectivos CPE funcionalizados con anhídrido maleico (CPEg) como compatibilizante, y oMMT como carga. Todos los NCs contienen 5 %p/p de oMMT y 15 %p/p de CPEg. Las propiedades de los cuatro NCs fueron comparadas con las de los respectivos polímeros y con las de mezclas de CPE/CPEg preparadas con relación de concentraciones 80:15.

Los cuatro NCs obtenidos son de tipo intercalado (la arcilla presenta un aumento de su espaciado basal de 0.7-0.8 nm) con distintos grados de desagregación / exfoliación. En este sentido, el peso molecular del polímero juega un papel fundamental. De hecho, el uso de copolímeros con pesos moleculares de ~130-160 kg/mol, aun usando compatibilizantes con 0.7-0.9 %p/p de GA, produce NCs con agregados de carga de tamaño original y tactoides relativamente grandes. Esta desagregación parcial de la arcilla sería producto de las tensiones relativamente bajas que se generarían durante el mezclado en fundido debido a las bajas viscosidades de los polímeros. Por otro lado, el copolímero con peso molecular de ~350 kg/mol prácticamente no presenta cúmulos de tamaño original, aunque sí algunos de tamaño reducido, y tactoides delgados. El copolímero de mayor peso molecular (~700 kg/mol) es el que logra desagregar totalmente la arcilla y generar tactoides delgados y flexibles, aun

habiendo usado el compatibilizante con menor concentración de GA. El mayor grado de desagregación que presenta N5-a4 en comparación a los demás sería producto, por lo tanto, de los notoriamente superiores esfuerzos de corte generados durante el mezclado en fundido. Cabe señalar que, de acuerdo a los resultados de FTIR, los GA del polímero funcionalizado desaparecen durante el mezclado, seguramente como resultado de una reacción con la arcilla organofílica, como se viera con el terpolímero.

El agregado de arcilla no altera significativamente el comportamiento térmico de los copolímeros. El cambio un poco más notable ocurre en los procesos de cristalización, en los que globalmente se observa una leve reducción de las temperaturas de cristalización de los NCs respecto de los respectivos CPE. El nivel de cristalinidad y la temperatura de fusión, sin embargo, no se ven prácticamente alterados.

El análisis de las propiedades viscoelásticas lineales de los NCs demostró que los mismos presentan el comportamiento típico de NCs con cierto grado de exfoliación, con módulos dinámicos que exhiben un aumento respecto del polímero y las mezclas CPE/CPEg, sobre todo en  $G'$  y a bajas frecuencias. Este incremento resulta mayor en los NCs basados en los copolímeros de menor peso molecular. El efecto que puedan tener las interacciones entre partículas sólidas en la respuesta reológica de los NCs se ve cada vez más enmascarado por la reología propia del polímero a medida que su peso molecular aumenta.

La presencia de la arcilla en los NCs reduce la permeabilidad al oxígeno de los CPE en 17 a 37%. La reducción más importante se da en los dos materiales en los que se logra mayor grado de desagregación / exfoliación.

## Bibliografía

- Cole, K.C. (2008). Use of infrared spectroscopy to characterize clay intercalation and exfoliation in polymer nanocomposites. *Macromolecules*, 41(3), 834-843.
- Dominkovics, Z., Hári, J., Fekete, E., & Pukánszky, B. (2011). Thermo-oxidative stability of polypropylene/layered silicate nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 96(4), 581-587.
- 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.
- Hong, S. M., & Seo, Y. (2007). Crystallization of a Polypropylene Terpolymer Made by a Ziegler-Natta Catalyst: Formation of  $\gamma$ -phase. *The Journal of Physical Chemistry B*, 111(14), 3571-3575.
- Horst, M.F., Tuckart, W., Del Blanco, L., Failla, M.D., & Quinzani, L.M. (2012). Effect of clay concentration on the wear behavior and permeability of polypropylene/clay

- nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 125(S1), E495-E502.
- Horst, M.F., Quinzani, L.M., & Failla, M.D. (2014). Rheological and barrier properties of nanocomposites of HDPE and exfoliated montmorillonite. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 27(1), 106-125.
- Ijdo, W.L., Kemnetz, S., & Benderly, D. (2006). An infrared method to assess organoclay delamination and orientation in organoclay polymer nanocomposites. *Polymer Engineering & Science*, 46(8), 1031-1039.
- 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.
- Kim, B., Lee, S. H., Lee, D., Ha, B., Park, J., & Char, K. (2004). Crystallization kinetics of maleated polypropylene/clay hybrids. *Industrial and Engineering Chemical Research*, 43(19), 6082-6089.
- Madejová, J., Pálková, H., & Komadel, P. (2010). IR spectroscopy of clay minerals and clay nanocomposites. *Spectroscopic Properties of Inorganic and Organometallic Compounds*, 41, 22-71.
- 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.
- Mirzadeh, A., & Kokabi, M. (2007). The effect of composition and draw-down ratio on morphology and oxygen permeability of polypropylene nanocomposite blown films. *European Polymer Journal*, 43(9), 3757-3765.
- Mittal, V. (2008). Mechanical and gas permeation properties of compatibilized polypropylene-layered silicate nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 107(2), 1350-1361.
- Pannirselvam, M., Genovese, A., Jollands, M.C., Bhattacharyya, S.N., & Shanks, R.A. (2008). Oxygen barrier property of polypropylene-polyether treated clay nanocomposite. *eXPRESS Polymer Letters*, 2, 429-439.
- Passaglia, E., Bertoldo, M., Ciardelli, F., Prevosto, D., & Lucchesi, M. (2008). Evidences of macromolecular chains confinement of ethylene-propylene copolymer in organophilic montmorillonite nanocomposites. *European Polymer Journal*, 44(5), 1296-1308.
- Perrin-Sarazin, F., Dorval-Douville, G., & Cole, K. C. (2005). Fabrication and Properties of Blown Films Based on Polypropylene-Clay Nanocomposites. *Polymeric Materials: Science and Engineering*, 92, 75-76.
- Piorkowska, E., & Rutledge, G.C. (2013). *Handbook of Polymer Crystallization*. John Wiley and Sons.
- Pozsgay, A., Fráter, T., Papp, L., Sajó, I., & Pukánszky, B. (2002). Nucleating effect of montmorillonite nanoparticles in polypropylene. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 41(4-6), 1249-1265.
- Rohlmann, C.O., Horst, M.F., Quinzani, L.M., & Failla, M.D. (2006). Linear viscoelasticity and structure of propylene-montmorillonite nanocomposites. *Polymer*, 47(22), 7795-7804.
- Sanguansat, P., & Amornsakchai, T. (2015). Effect of matrix morphology on mechanical and barrier properties of polypropylene nanocomposite films containing preferentially aligned organoclay platelets. *Journal of Polymer Research*, 22(3), 30-40.
- 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.
- Sinha Ray, S. (2013). *Clay-Containing Polymer Nanocomposites: From Fundamentals to Real Applications*. Ed.1. Elsevier.
- Százdi, L., Pukánszky, B., & Földes, E. (2005). Possible mechanism of interaction among the components in MAPP modified layered silicate PP nanocomposites. *Polymer*, 46(19), 8001-8010.
- Utracki, L.A. (2004). *Clay-containing Polymeric Nanocomposites*. Rapra Technology Limited.

- Wang, K.H., Choi, M.H., Koo, C.M., Xu, M., Chung, I.J., Jang, M.C., Choi S.W & Song, H.H. (2002). Morphology and physical properties of polyethylene/silicate nanocomposite prepared by melt intercalation. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 40(14), 1454-1463.
- Yuan, Q., Awate, S., & Misra, R.D.K. (2006). Nonisothermal crystallization behavior of polypropylene–clay nanocomposites. *European Polymer Journal*, 42(9), 1994-2003.





# **CAPÍTULO 7**

**CONCLUSIONES Y  
TRABAJO FUTURO**



En este último capítulo se presentan las conclusiones obtenidas en base a los resultados presentados en los Capítulos 4 a 6. Luego se incluyen algunas propuestas de trabajo futuro que surgen del estudio realizado.

## 7.1. Conclusiones

Los resultados obtenidos demuestran que se ha cumplido con el objetivo general propuesto para esta tesis, que fue

*estudiar la modificación de copolímeros al azar de propileno con bajo contenido de etileno, por mezclado en fundido, con montmorillonita organofílica con el fin de mejorar sus propiedades.*

A continuación se presentan las principales observaciones y conclusiones que se obtienen del análisis de resultados de técnicas tales como: microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos X, espectroscopia de infrarrojo, calorimetría diferencial de barrido, termogravimetría, reología rotacional y extensional, permeabilidad al oxígeno, y fotodegradación por radiación ultravioleta.

### 7.1.1. Copolímeros y sus mezclas

Se utilizaron cinco CRP, tres de ellos con 3 %p/p de etileno, uno con 4 %p/p de etileno y uno con 3 %p/p de etileno y 8 %p/p de butileno. A partir de ellos se obtuvieron polímeros funcionalizados con anhídrido maleico (CRPg) que alcanzaron concentraciones de entre 0.44 y 1.0 %p/p de GA, los que fueron utilizados como compatibilizantes de los NCs sintetizados. El proceso de funcionalización da lugar a materiales de menor peso molecular. Es así como, partiendo de copolímeros con pesos moleculares entre 130 y 680 kg/mol, se obtuvieron compatibilizantes de entre 80 y 140 kg/mol.

A partir del estudio de mezclas de los CRP y CRPg en proporciones equivalentes a las usadas en los NCs, se observó que estos materiales resultan miscibles en todos los casos y que presentan desviación positiva respecto de una regla de mezclado, tanto de las propiedades reológicas a velocidad de deformación de corte nula como de las temperaturas de fusión y cristalización. Además, las mezclas presentan grados de cristalinidad similares a los

correspondientes polímeros base.

### 7.1.2. Nanocompuestos

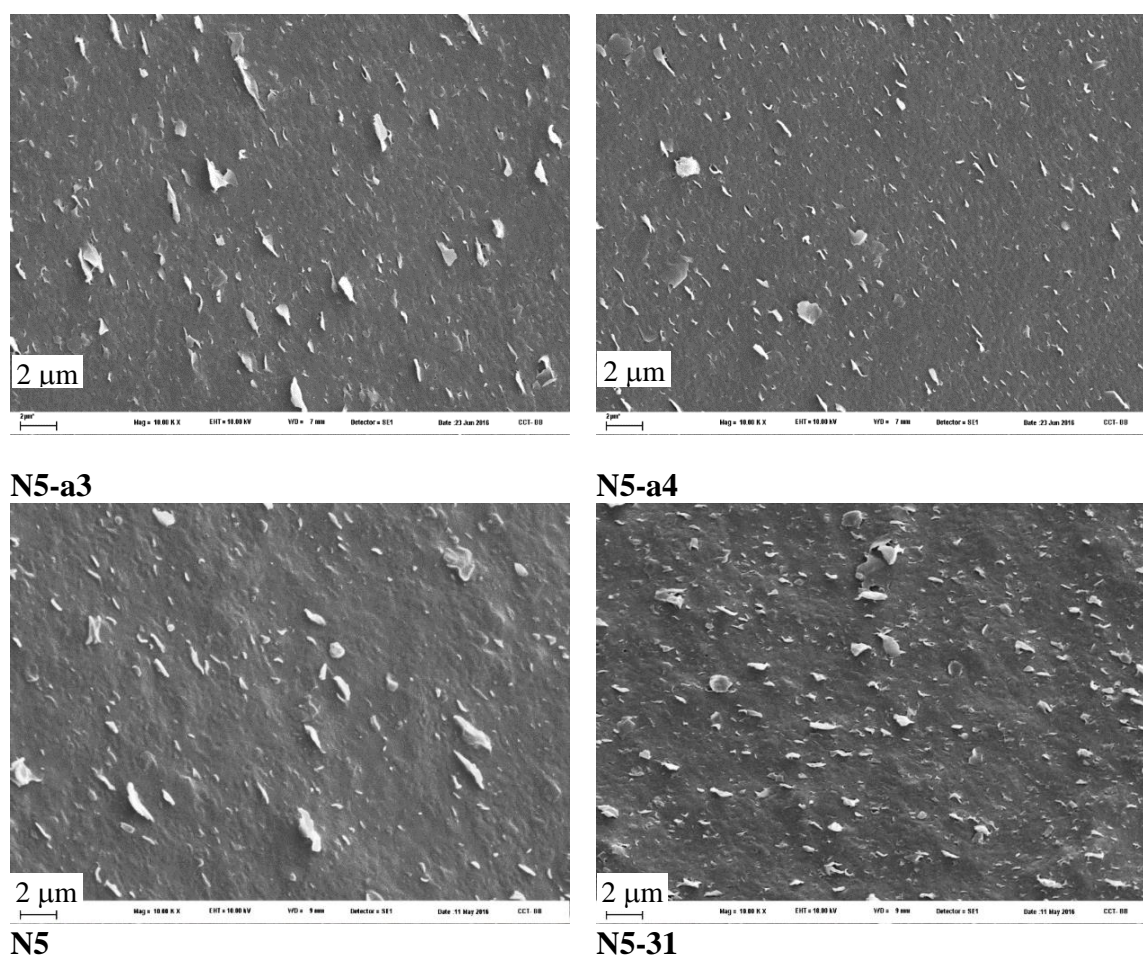
Durante el trabajo de tesis se prepararon NCs a partir de los cinco CRP utilizando 5 %p/p de oMMT y 15 %p/p de los correspondientes compatibilizantes. En el caso del terpolímero, material que fue estudiado en forma particular, se prepararon también NCs con distintas concentraciones de arcilla (2, 5 y 8 %p/p) con relación 3:1 compatibilizante/oMMT, y con distintas relaciones compatibilizante/oMMT (1:1, 2:1 y 3:1) y 5 %p/p de arcilla. Además, se sintetizó un compuesto de CPEB con 5 %p/p de oMMT, sin compatibilizante.

El estudio de la morfología de los materiales mediante SEM revela que es indispensable la presencia del compatibilizante para generar un nanocompuesto. De hecho, de acuerdo a los resultados de SEM y reología, se deduce que la mezcla polímero/arcilla sin compatibilizar es un microcompuesto con pequeñas partículas de arcilla homogéneamente dispersas, pero que no llegan a dimensiones en la escala nanométrica.

Todas las mezclas CRP/CRPg/oMMT resultaron NCs de tipo intercalado con distinto grados de desagregación/exfoliación. La arcilla presenta en todos los NCs un aumento de espaciado basal de ~0.7 nm, independientemente del CRP, concentración de componentes y grado de funcionalización del compatibilizante. El factor que resulta fundamental en el grado de desagregación/exfoliación es el peso molecular del polímero. De hecho, el uso de copolímeros con pesos moleculares bajos (CPEb3 y CPEm3), aun usando compatibilizantes con alto contenido de GA, produce NCs con agregados de carga de tamaño original y tactoides relativamente grandes. Los copolímeros con pesos molecular a partir de ~200 kg/mol son los que prácticamente no presentan cúmulos de tamaño original, exhibiendo tactoides delgados y flexibles. Un peso molecular más grande del polímero generaría mayores esfuerzos de corte en la masa fundida durante el procesamiento, favoreciendo la desagregación de la arcilla en tactoides de menor tamaño. Para un mismo polímero, por otra parte, el uso de un compatibilizante con mayor contenido de GA, pasa a ser el factor dominante en lograr un buen grado de exfoliación (como se vio en NCs de CPEB). Además, los resultados de espectroscopia de infrarrojo demuestran que existe una fuerte interacción entre los GA del polímero funcionalizado y la arcilla que, de hecho, lleva a reacción química entre ellos.

La Figura 7.1 muestra micrografías de los NCs basados en los tres materiales de mayor peso molecular, CPEa3, CPEa4 y CPEB, preparados con 5 %p/p de oMMT y relación 3:1

compatibilizante/arcilla. Como se puede observar el NC basado en CPEB y el compatibilizante con menor contenido de GA (el N5) sería el que presenta tactoides relativamente más grandes, mientras que aquel basado en el CPE de mayor peso molecular (el N5-a4) es el que exhibe una estructura de tactoides más pequeños. Estos comentarios se incluyen en la Tabla 7.1 que resume las propiedades más importantes de los NCs preparados con 5 %p/p de arcilla.



**Figura 7.1.** Micrografías obtenidas por SEM de NCs con 5 %p/p de oMMT y 15 %p/p de compatibilizante. Magnificación 10000x.

A continuación, se lista una serie de conclusiones obtenidas en base a los resultados de los Capítulos 5 y 6:

El agregado de arcilla a los polímeros no alteraría significativamente sus procesos de fusión y cristalización. El único parámetro que se ve levemente afectado es la temperatura de cristalización, la cual se ve reducida en hasta 8°C. El grado de cristalinidad queda

determinado por la concentración de comonomero en el polímero.

**Tabla 7.1.** Resumen de características y propiedades de los NCs preparados con 5 %p/p de oMMT y 15 %p/p de compatibilizante.

Propiedad	Nanocompuesto					
	N5	N5-31	N5-b3	N5-m3	N5-a3	N5-a4
Tipo y cantidad de comonomero en CRP	3 %p/p etileno 8 %p/p butileno		3 %p/p etileno			4 %p/p etileno
$M_w$ del CRP (kg/mol)*	210		130	160	350	680
$M_w$ del CRPg (kg/mol)*	120	89	80	89	80	140
Conc. de GA en CRPg (%p/p)	0.44	0.57	0.88	0.71	1.00	0.51
Calidad de estructura	desagreg., tactoides medianos	desagreg., tactoides pequeños	muchos cúmulos, tactoides grandes	muchos cúmulos, tactoides grandes	pocos cúmulos, tactoides pequeños	desagreg., tactoides muy pequeños
$T_{c,NC} - T_{c,CRP}$ (°C)	1.5	1	5.5	8	3.5	0
$X_{c,NC} / X_{c,CRP}$	34 / 34	33 / 34	41 / 42	42 / 40	42 / 41	37 / 34
cociente $G'_{NC} / G'_{mezcla}$ a $\omega = 0.04s^{-1}$	47	49	110	45	2	1.5
$P_{NC} - P_{CRP}$ (cm <sup>3</sup> mm/ m <sup>2</sup> día atm)	18	36	17	27	36.5	31.5

\* Valores estimados a partir de  $\eta_0$ .

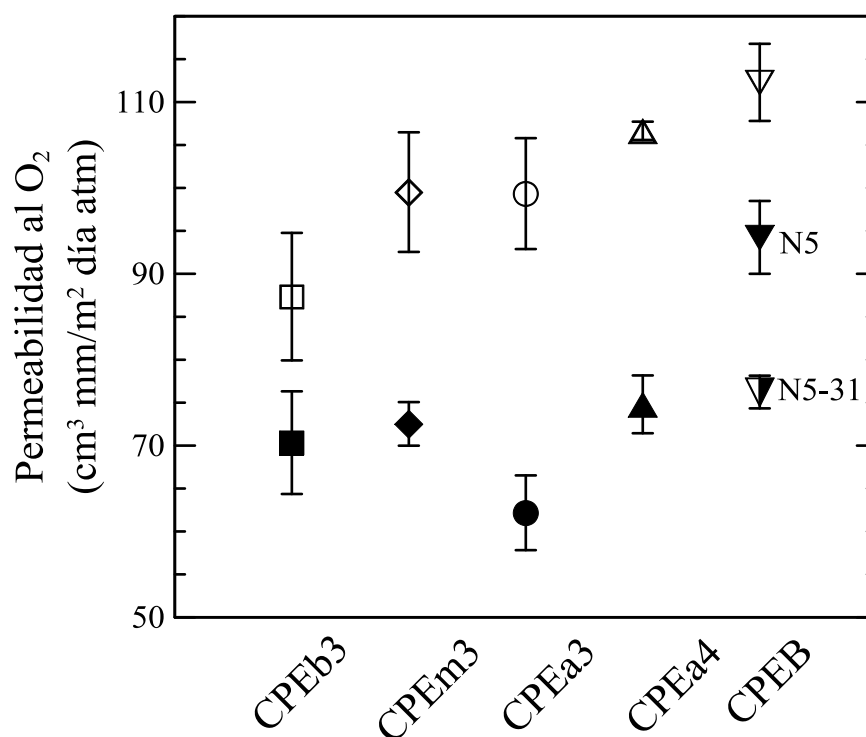
\*\* Propiedades reológicas medidas a 180°C.

El análisis de las propiedades viscoelásticas lineales de los NCs demostró que los mismos presentan el comportamiento típico de NCs con cierto grado de exfoliación, con módulos dinámicos que exhiben un aumento respecto del polímero y las mezclas CRP/CRPg, sobre todo en  $G'$  y a bajas frecuencias. Este incremento resulta mayor en los copolímeros de menor peso molecular (ver Tabla 7.1). El efecto que puedan tener las interacciones entre partículas sólidas en la respuesta reológica de los NCs se ve cada vez más enmascarado por la reología propia del polímero a medida que su peso molecular aumenta. En base al estudio de la familia del terpolímero, se comprueba que el incremento de los módulos resulta mayor cuanto mayor es la concentración de oMMT o su grado de exfoliación (logrado aumentando la concentración de compatibilizante o aumentando su concentración de GA).

En esta tesis se hizo un estudio particular de los NCs basados en el terpolímero que incluyeron el efecto de la carga sobre la viscosidad elongacional, la estabilidad térmica y la resistencia a la fotodegradación. En este sentido se observó, por ejemplo, que el agregado de arcilla al CPEB produce un incremento en su viscosidad extensional transitoria con

ablandamiento por deformación (strain softening) que resulta más importante cuanto mayor es la concentración de arcilla y la velocidad de deformación extensional usada. La arcilla exfoliada, en todas las concentraciones analizadas, produce un retardo de  $\sim 30^{\circ}\text{C}$  en el inicio del proceso de degradación no oxidativa del polímero, con un aumento significativo ( $\sim 3$  veces) en la velocidad de degradación. En cuanto al efecto sobre el envejecimiento del polímero por efecto de la radiación ultravioleta, se observa que la oMMT lo acelera seguramente porque estaría actuando como catalizador de las reacciones de oxidación.

La propiedad final que se determinó para todos los NCs es la permeabilidad al oxígeno de películas delgadas aunque en forma preliminar en los CPE. La Figura 7.2 muestra los valores de permeabilidad de los polímeros y los correspondientes NCs basados en 5 %p/p de arcilla con relación 3:1 de compatibilizante/arcilla. Todos los NCs presentaron mejores propiedades barrera que los polímeros originales. Aun así, la reducción alcanzada resulta más notoria en los tres NCs en los que se ha obtenido una estructura exfoliada con tactoides pequeños y flexibles. Los materiales con pobre desagregación y/o tactoides relativamente más grandes presentan mejoras más pequeñas.



**Figura 7.2.** Coeficiente de permeabilidad al oxígeno de los polímeros y NCs preparados con 5%p/p de oMMT y relación 3:1 de compatibilizante/arcilla.

Globalmente, los resultados obtenidos en esta tesis muestran que las propiedades de un CRP se pueden mejorar con el agregado de arcilla siempre y cuando se incorpore el compatibilizante apropiado y se parta de un peso molecular y condiciones de procesamiento que aseguren la generación de tensiones de corte suficientemente altas como para desagregar los cúmulos de arcilla durante el mezclado. La nanoarcilla, entonces, estaría cumpliendo dos papeles. Por un lado permitiría reducir la permeabilidad de películas de CRP (con el consecuente ahorro de material, ya que el agregado de por ejemplo 5 %p/p de arcilla daría lugar a películas con la misma capacidad barrera que otra un 30% más gruesa) y por otro favorecer su degradación reduciendo el impacto de estos materiales en el medio ambiente. Además, la arcilla estaría modificando el comportamiento en flujo del polímero base.

### 7.1.3. Comparación con Nanocompuestos de PP

En el grupo de trabajo se han estudiado NCs basados en PP y PE usando diversas oMMTs, métodos de preparación, compatibilizantes, etc. En esta Sección se realiza una comparación de propiedades con aquellos NCs de PP que han sido preparados por mezclado en fundido usando la arcilla I.44P y un PPg comercial como compatibilizante. Los resultados de estos NCs de PP fueron tomados de los trabajos de Rohlmann y colaboradores (2006, 2008) y Horst y colaboradores (2012). La Tabla 7.2 resume las características más importantes de los materiales a ser comparados. Para ello se han seleccionado los dos polímeros estudiados en esta tesis que más se parecen al PP en su peso molecular, esto es, el CPEB y el CPEa3. La Tabla 7.3 resume las condiciones de procesamiento utilizadas para elaborar los respectivos NCs.

**Tabla 7.2.** Características de los polímeros usados en la preparación de los NCs a ser comparados, y espaciado basal de la oMMT en los NCs.

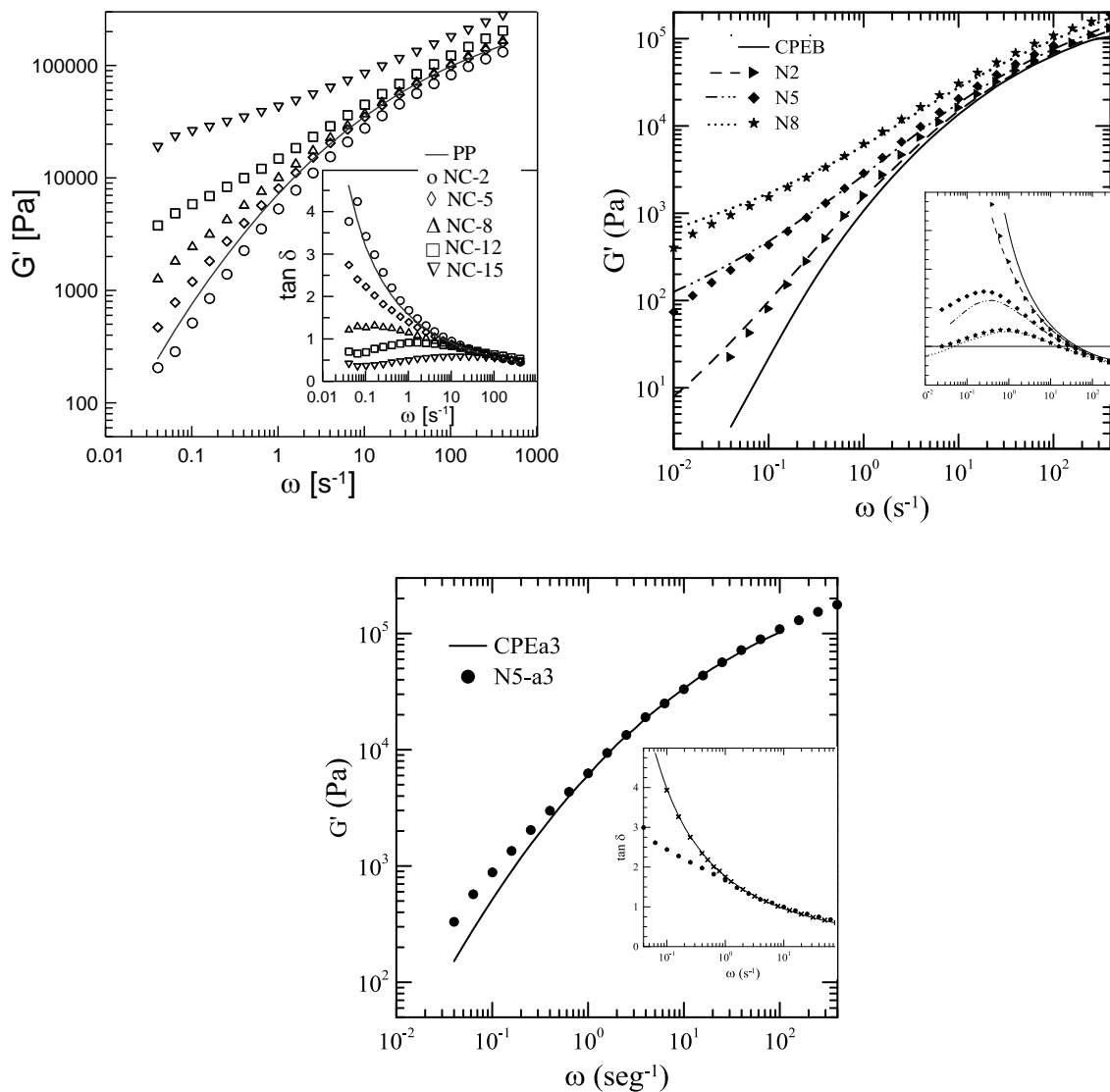
<i>Polímero</i>	<b>PP</b>	<b>CPEB</b>	<b>CPEa3</b>
<i>M<sub>w</sub> (kg/mol)</i>	330	210	350
<i>Compatibilizante</i>	<b>PPg comercial</b>	<b>CPEBg1 / CPEBg2</b>	<b>CPEa3g</b>
<i>M<sub>w</sub> (kg/mol)</i>	120	120 / 89	80
<i>Concentr. GA (%p/p)</i>	0.74	0.44 / 0.57	1.00
<i>NC</i>	<b>(2 a 8 %p/p oMMT)</b>	<b>(2 a 8 %p/p oMMT)</b>	<b>(5 %p/p oMMT)</b>
<i>d<sub>001</sub> (nm)</i>	2.9-3.3	3.1-3.3	3.3



**Tabla 7.3.** Condiciones de procesamiento de los NCs preparados por mezclado en fundido.

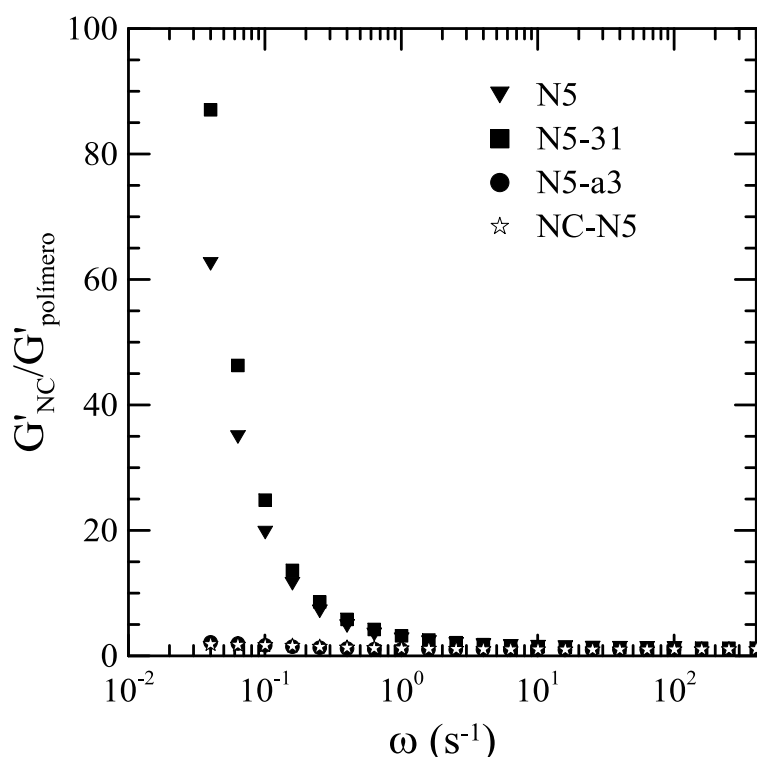
Condiciones de Procesamiento	PP	Esta tesis
Temperatura (°C)	185	180
Velocidad de tornillos (rpm)	50	30
Tiempo (min)	15	20
Masa total de polímero (g)	35	45

Los NCs basados en PP también resultan de tipo intercalado/exfoliado con espaciados interlaminares muy similares a los obtenidos en los CRP (ver Tabla 7.2). La Figura 7.3 muestra el módulo elástico de los NCs de PP/PPg/OMMT obtenidos con diferentes



**Figura 7.3.** Módulo elástico de NCs basados en diferentes polímeros, usando relación 3:1 compatibilizante/arcilla.

concentraciones de carga y relación 3:1 de compatibilizante/arcilla, en comparación con aquellos obtenidos con diferentes concentraciones de CPEB usando el compatibilizante CPEBg1 y con el NC obtenido a partir de CPEa3 con 5 %p/p de arcilla. Como se puede observar, los módulos de los polímeros quedan ordenados de acuerdo a su peso molecular, y el efecto del agregado de arcilla resulta mucho más importante en el terpolímero, que es el material de menor peso molecular. Si se consideran los datos a  $\omega = 0.04 \text{ s}^{-1}$ , resulta que  $G'_{N5-a3}/G'_{CPEa3} \cong G'_{NC-5}/G'_{PP} \cong 2$ , mientras que  $G'_{N5}/G'_{CPEB} \cong 60$ . Es más, ni siquiera el uso de 12%p/p de arcilla logra producir en los NCs de PP un aumento de  $G'$  semejante al observado en el CPEB al usar 5 %p/p de arcilla. Es más, cabe señalar que en el caso PP y CPEa3, los compatibilizantes usados tienen mayor contenido de GAs que en CPEBg1, el usado en N2, N5, N8. La Figura 7.4 muestra el cociente de  $G'$  de los NCs preparados con 5 %p/p de arcilla respecto de  $G'$  de los correspondientes polímeros. Esta representación refuerza los resultados antes comentados. Muestra, por ejemplo, que los datos basados en

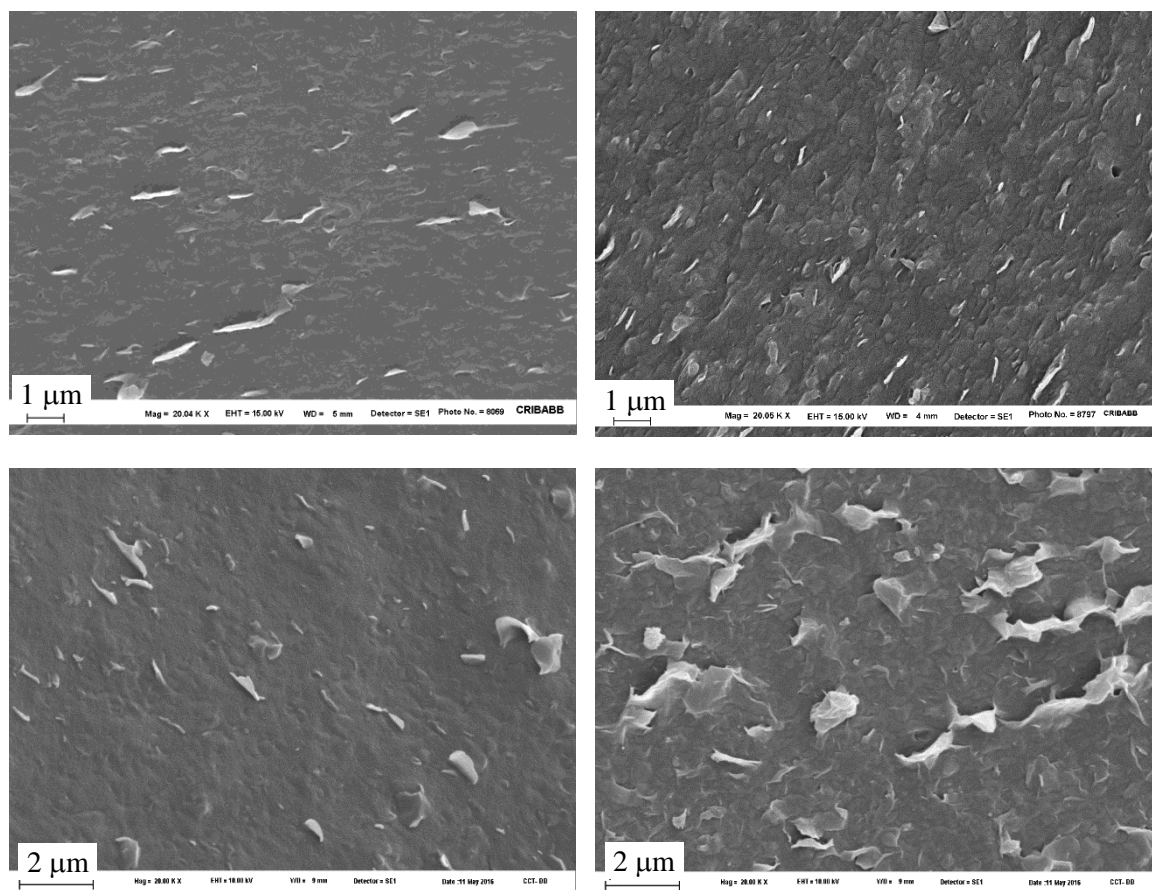


**Figura 7.4.** Módulo elástico de NCs basados en 5 %p/p de arcilla relativo al del polímero base correspondiente.

PP y CPEa3 son muy similares. Además se observa el efecto ya discutido de la importancia de la concentración de GA en el compatibilizante (ver N5 y N5-31). En conjunto, estos

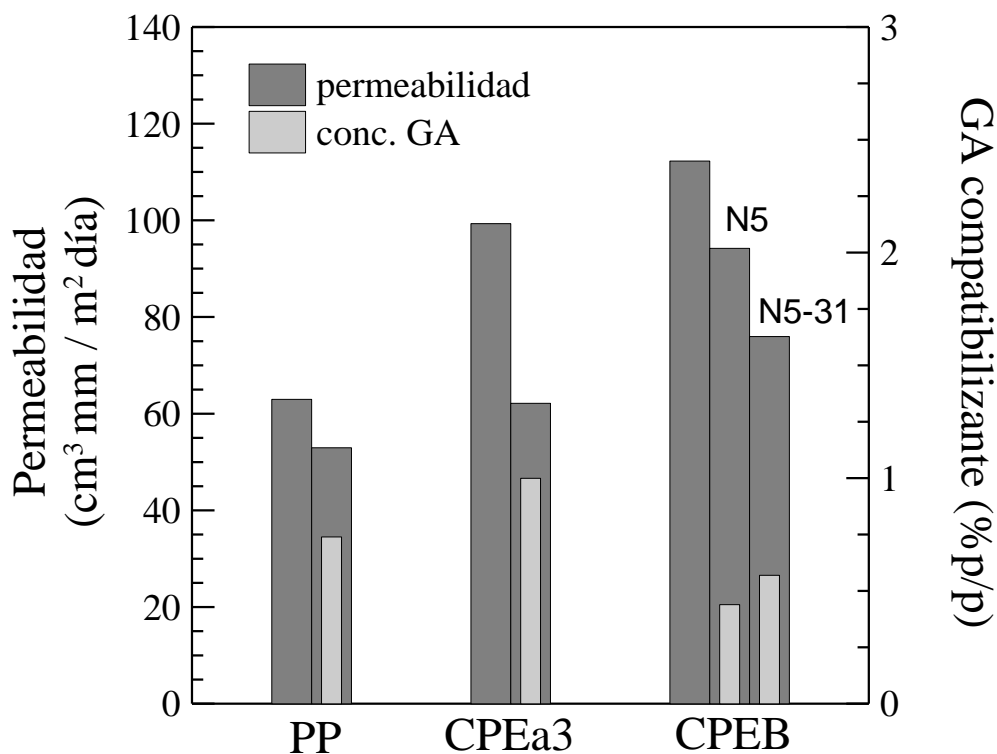
resultados refuerzan aquellos obtenidos del estudio de los NCs basados en los CPE respecto del efecto que tiene el peso molecular del polímero base en las propiedades de flujo de los NCs.

La Figura 7.5 ilustra las estructuras de fase logradas con el uso de 5 y 8 %p/p de nanocarga en PP y el terpolímero. Ambas imágenes correspondientes a 5 %p/p de oMMT muestran tactoides similares de pocas láminas de espesor y 1-2  $\mu\text{m}$  de diámetro máximo. La imagen de N8 claramente muestra la existencia de percolación en el caso del terpolímero que seguramente también existe en el NC de PP aunque no queda reflejada en la imagen de poca calidad.



**Figura 7.5.** Micrografías de NCs basados en PP (arriba) y CPEB (abajo) con 5 (izquierda) y 8 (derecha) %p/p de oMMT. Magnificación 20000x.

En cuanto al efecto sobre la permeabilidad al oxígeno, la Figura 7.6 resume los valores de este coeficiente para los polímeros y NCs de la Figura 7.4. Se observa que las permeabilidades de los polímeros resultan crecientes con la concentración de comonomero.

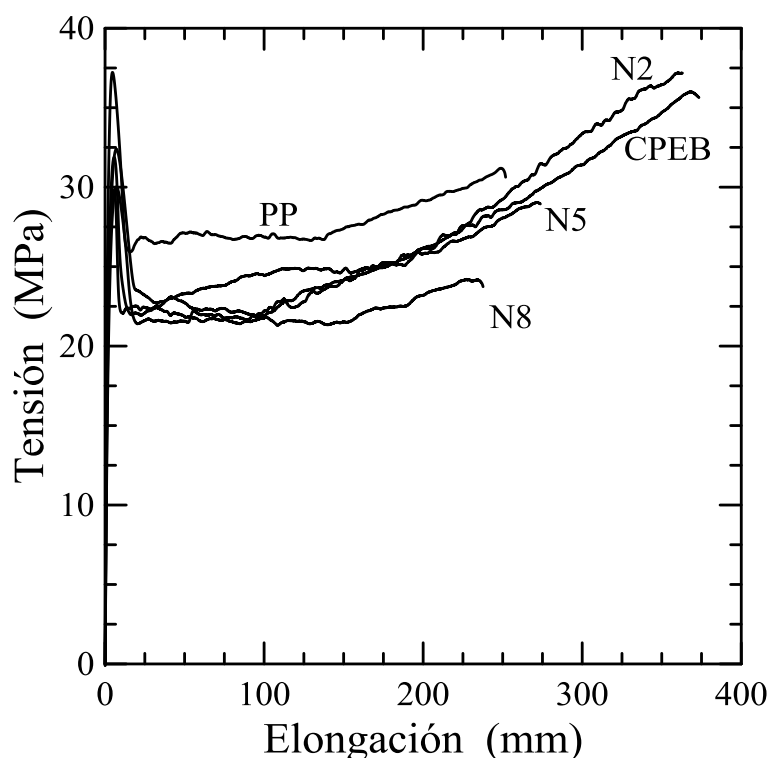


**Figura 7.6.** Permeabilidad de NCs basados en diferentes polímeros, usando 5 %p/p de oMMT y relación 3:1 compatibilizante/arcilla.

Esto se debe a que la presencia del comonómero produce una disminución de la cristalinidad. Es interesante notar que no solo la cristalinidad (~45% en PP, ~41% en CPEa3, ~34% en CPEB) y la correspondiente proporción de fase amorfa justifican los valores relativos de permeabilidad, debiendo existir otro detalle en la estructura de esta fase que da lugar a un aumento en la permeabilidad al oxígeno en los copolímeros. Todos los NCs presentan permeabilidades menores que sus polímeros. En este caso, la presencia de la carga sería la causa principal de la disminución, ya que ella no altera la cristalinidad del material polimérico. Se observa que la menor disminución se da en el PP (con un cambio de  $\sim 10 \text{ cm}^3 \text{ mm} / \text{m}^2 \text{ día atm}$ ). En el caso del CPEa3, donde se ha usado un polímero de peso molecular similar y un compatibilizante con mayor concentración de GA, la disminución es mayor, de  $\sim 35 \text{ cm}^3 \text{ mm} / \text{m}^2 \text{ día atm}$ . Por otro lado, el agregado de arcilla al CPEB da lugar a materiales con permeabilidades que son  $\sim 17$  y  $\sim 35 \text{ cm}^3 \text{ mm} / \text{m}^2 \text{ día atm}$  menores, según se use compatibilizantes con 0.44 y 0.57 %p/p de GA, respectivamente. Además de la concentración y grado de exfoliación de la arcilla, y sin considerar la matriz polimérica en sí misma, las variables que afectan al proceso de difusión de moléculas gaseosas en materiales compuestos son varias, como presencia de agregados, orientación de tactoides,

relación de aspecto, y características químicas y físicas de la interfase polímero-carga (grupos químicos presentes, grado de adhesión, etc.). Por ello, los resultados obtenidos sólo permiten inferir que la concentración inicial de GA en el compatibilizante juega un papel fundamental en el grado de exfoliación para un dado peso molecular de polímero base.

En resumen, partiendo de materiales que con respecto al PP poseen mayor resistencia al impacto, especialmente a temperatura ambiente, y menores temperaturas de ablandamiento y termo sellado, mayor flexibilidad y transparencia, al modificarlo mediante el agregado de nanoarcilla, se les puede otorgar propiedades barrera del nivel del PP con inclusive mejores propiedades extensionales a bajos niveles de deformación. Ante la posibilidad de que la presencia de arcilla afecte las propiedades mecánicas finales, se muestran en la Figura 7.7 resultados preliminares de ensayos de tracción. Se observa allí que la presencia de 2 %p/p de nanocarga no afecta prácticamente la respuesta mecánica del copolímero y que el agregado de concentraciones mayores reducen la deformación máxima y la tensión última del CPEB sin afectar significativamente el strain hardening. Cabe recordar que el CPEB es un polímero de menor peso molecular que el PP, y dado que las propiedades últimas son fuertemente dependientes del peso molecular, es de esperar que el uso de copolímeros de



**Figura 7.7.** Tensión en función de la elongación a temperatura ambiente del PP, el CPEB y los NCs generados con distintas concentraciones de arcilla y CPEB<sub>1</sub>.

mayor peso molecular (como el CPEa3) generaría NCs con aún mejores propiedades.

Se deduce entonces que, el uso de bajas concentraciones de arcilla (menores a 5 %p/p) y de compatibilizantes (en concentraciones de aproximadamente 3:1) con concentración de GA cercanas a 1 %p/p, permitirían mantener propiedades mecánicas semejantes a las del polímero original, con mejora de sus propiedades de barrera, extensionales en fundido y su capacidad de fotodegradación.

## 7.2 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 los NCs basados en CPE en cuanto a las propiedades de degradación térmica, de fotodegradación y de viscosidad extensional, así como completar el estudio de morfología de fases por DRX y de propiedades mecánicas finales (en curso).
- Analizar en detalle la relación estructura-propiedades de NCs basados en concentraciones de arcilla menores o semejantes a 2 %p/p explorando la concentración óptima de un compatibilizante con contenido de GA cercano a 1 %p/p optimizando el grado de exfoliación.
- Extender el trabajo realizado, sobre todo con bajas concentraciones de arcilla, a la preparación de NCs de CRP en procesamiento continuo en extrusor de escala piloto, considerando diversas condiciones (perfil de temperatura, velocidad de tornillos, configuración de tornillos, etc.) de manera de optimizar el grado de desagregación/exfoliación.

## Bibliografía

- Horst, M. F., Tuckart, W., Del Blanco, L., Failla, M. D., & Quinzani, L. M. (2012). Effect of clay concentration on the wear behavior and permeability of polypropylene/clay nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 125(S1), E495-E502.
- Rohlmann, C.O., Horst, M.F., Quinzani, L.M., & Failla, M.D. (2006). Linear viscoelasticity and structure of propylene-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.