



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA

FACULTAD DE QUÍMICA

**“ANÁLISIS DEL PROCESAMIENTO DE PELÍCULAS
PRODUCIDAS A PARTIR DE NANOCOMPUESTOS
POLIMÉRICOS”**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

DOCTOR EN INGENIERÍA

INGENIERÍA QUÍMICA-POLÍMEROS

P R E S E N T A:

M. C. ANGÉLICA ELIZABETH BONILLA BLANCAS

TUTOR DE TESIS:

DR. OCTAVIO MANERO BRITO



OCTUBRE 2009



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento al Dr. Octavio Manero Brito por la oportunidad de colaborar en su prestigiado grupo de trabajo y por la amplia disposición de recursos.

Al Dr. Antonio Sánchez Solís por los conocimientos compartidos y el apoyo brindado durante el desarrollo experimental de este trabajo.

Al Dr. Enrique Chávez Castellanos por la paciencia y los comentarios que enriquecieron este trabajo.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales y a su personal por las facilidades otorgadas en sus instalaciones.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca otorgada.

Asimismo agradezco a F. Calderas, E. Sánchez y A. Maciel, L. Baños, G. Cedillo M. Canseco y E. Fregoso, O. Novelo y C. Flores por las mediciones reológicas, mecánicas, XRD, RMN, térmicas y en microscopia respectivamente. Especialmente quiero agradecer a la Dra. Ma. del Pilar Carreón por su invaluable ayuda en la caracterización IR.

Por último, a todas aquellas personas que de alguna forma contribuyeron al desarrollo de este trabajo, y que al mencionarlos ésta lista sería realmente extensa. A todos ellos gracias por su apoyo y comprensión.

At mis padres, por sus consejos y ser la luz que ilumina mi camino.

At Martin, por todo el amor y apoyo incondicional.

ÍNDICE

Resumen	
Abstract	
Agradecimientos	
Índice de figuras	
Índice de tablas	
Capítulo 1. Introducción	1
1.1 Polietilenos	1
1.2 Mezclas Poliméricas	4
1.3 Nanocompuestos poliméricos	6
1.4 Alcances de esta investigación	8
Capítulo 2. Antecedentes	10
2.1 Mezclas de polietilenos	10
2.2 Modificación química de polietilenos (funcionalización)	10
2.2.1 Reacción con anhídrido maleico	13
2.3 Nanocompuestos poliméricos	18
2.4 Nanocompuestos de polietileno	23
Capítulo 3. Materiales y Métodos	27
3.1 Materiales	27
3.2 Equipos	27
3.3 Caracterización de nanocompuestos polímero/arcilla	27
3.3.1 Difracción de rayos-X	28
3.3.2 Microscopía electrónica de transmisión	29
3.3.3 Microscopía electrónica de barrido	29
3.3.4 Espectroscopía infrarrojo	30
3.3.5 Resonancia magnética nuclear	31
3.3.6 Análisis térmico	31
3.3.7 Propiedades mecánicas	33
3.3.8 Reología	34
3.4 Experimentación	35
3.5 Procesamiento en solución	38
Capítulo 4. Resultados: Análisis y Discusión	39
4.1 Mezcla de polietilenos	39
4.1.1 Propiedades reológicas de la mezcla óptima de Polietilenos	43
4.2 Injerto de anhídrido maleico	44

4.2.1 Propiedades mecánicas	44
4.2.2 Miscibilidad de la mezcla y curva maestra	45
4.2.3 Injerto de anhídrido maleico	47
4.2.4 Espectroscopía IR	49
4.2.5 Análisis reológico del polietileno injertado con anhídrido maleico	52
4.3 Modificación química de la arcilla	63
4.4 Nanocompuestos poliméricos	67
4.4.1 Propiedades mecánicas	67
4.4.2 Difracción de rayos X	71
4.4.3 Microscopía electrónica de transmisión	72
4.4.4 Microscopía electrónica de barrido	74
4.4.5 Propiedades reológicas de los nanocompuestos	75
4.5 Posibles interacciones polímero-arcilla	80
4.5.1 Espectroscopía IR	82
4.5.2 RMN	85
4.5.3 Propiedades térmicas	87
Capítulo 5. Conclusiones y trabajo futuro	88
Referencias bibliográficas	92
Anexo 1	

Índice de Figuras

Figura	Página
1.1. Modelo estructural del polietileno	3
2.1 Estructura química peróxido de benzoílo a) y anhídrido maleico b)	13
2.2. Reacción de formación del iniciador a partir de PBO	13
2.3. Estructura 2:1 de los filosilicatos	18
2.4. Posibles orientaciones de las moléculas orgánicas en el espacio interlaminar	20
2.5. Modelo de configuraciones ideales de nanocompuestos poliméricos	22
3.1 Curva DSC esquemática	32
3.2. Esquema experimental propuesto	35
4.1. Propiedades mecánicas de mezclas de polietilenos con el porcentaje de PELBD y PEBD variable	41
4.2. Viscosidad cortante de mezcla de polietilenos puros	43
4.3. Calorimetría diferencial de barrido de la mezcla BD-1	46
4.4. Gráfica Cole-Cole para mezclas de polietilenos con diferentes porcentajes de PEBD injertado con 0.5 phr de anhídrido maleico	47
4.5. Posibles interacciones en la mezcla polimérica funcionalizada	48
4.6. IR polietileno de baja densidad injertado con anhídrido maleico	49
4.7. ¹ H RMN Polietileno injertado con anhídrido maleico	51
4.8. Viscosidad compleja polietileno de alta densidad puro e injertado	53
4.9. Módulo elástico y módulo viscoso del polietileno de alta densidad puro	53
4.10. Módulo elástico y módulo viscoso del polietileno de alta densidad injertado con 0.5 phr de anhídrido maleico	54
4.11. Módulo elástico y módulo viscoso del polietileno de alta densidad injertado con 1 phr de anhídrido maleico	55
4.12. Módulo elástico del polietileno de alta densidad puro e injertado	55
4.13. Viscosidad compleja del polietileno de baja densidad puro e injertado	56
4.14. Módulo elástico y módulo viscoso del polietileno de baja densidad puro	57
4.15. Módulo elástico y módulo viscoso del polietileno de baja densidad injertado con 0.5 phr de anhídrido maleico	57
4.16. Módulo elástico y módulo viscoso del polietileno de baja densidad injertado con 1 phr de anhídrido maleico	58
4.17. Módulo elástico del polietileno de baja densidad puro e injertado	59
4.18. Viscosidad compleja del polietileno de lineal de baja densidad puro e injertado	60
4.19. Módulo elástico y módulo viscoso del polietileno lineal de baja densidad puro	60
4.20. Módulo elástico y módulo viscoso del polietileno lineal de baja densidad injertado con 0.5 phr de anhídrido maleico	61

4.21. Módulo elástico y módulo viscoso del polietileno lineal de baja densidad injertado con 0.5 phr de anhídrido maleico	61
4.22. Módulo elástico del polietileno lineal de baja densidad puro e injertado	62
4.23. Organoarcilla bentonita- L-lisina, representación esquemática	65
4.24. Difractograma de bentonita (línea superior) y bentonita-L-lisina (línea inferior)	66
4.25. Análisis termogravimétrico	67
4.26. Difracción de rayos X del nanocompuesto Nano BD-1	71
4.27. Micrografías TEM nanocompuestos	73
4.28. Micrografías SEM nanocompuestos	75
4.29. Viscosidad compleja del nanocompuesto BD-1 y su matriz polimérica	76
4.30. Criterio de Wagener y Reisinger para el nanocompuesto BD-1	77
4.31. Modulo de almacenamiento de nanocompuestos	78
4.32. Módulos de almacenamiento y pérdida para la mezcla Nano BD-1	79
4.33. Posibles productos de reacción PEBD-g-AhM/Bentonita-L	81
4.34. Posibles interacciones PEBD-g-AhM----Bentonita-L	82
4.35. IR de la bentonita y bentonita-L	83
4.36-a. Espectro IR del nanocompuesto BD-1 y algunos precursores	83
4.36-b. Espectro IR del nanocompuesto BD-1 y algunos precursores	84
4.37. ¹ H-RMN del nanompuesto nano-solución	85
4.38. ¹³ C-RMN de Nano-solución	86

Índice de Tablas

Tabla	Página
1.1. Métodos para la manufactura de polietileno	2
1.2. Clasificación de polietilenos en base a su densidad	3
1.3. Tipos y usos de varias resinas de polietileno	4
2.1. Efecto general de las condiciones de proceso en las reacciones de injerto y reacciones secundarias	12
2.2 Estructura y propiedades de peróxido de benzoílo	14
4.1. Resumen de propiedades mecánicas	39
4.2. Propiedades térmicas de polietilenos	39
4.3 Propiedades mecánicas	40
4.4. Mezclas de polietilenos variando el porcentaje de PELBD y PEBD	40
4.5. Propiedades mecánicas de mezclas con el porcentaje de PELBD variable	42
4.6. Propiedades mecánicas experimentales y teóricas para mezcla óptima	42
4.7. Composición de mezclas con polietilenos injertados con anhídrido maleico	44
4.8. Propiedades mecánicas de las mezclas con los polietilenos injertados	45
4.9 Porcentaje de anhídrido maleico injertado en polietilenos	48
4.10. Propiedades mecánicas de PEBD injertado con anhídrido maleico	63
4.11. Nanocompuestos para determinar la cantidad óptima de arcilla	68
4.12. Propiedades mecánicas de los nanocompuestos sintetizados	68
4.13. Nanocompuestos de polietilenos injertados y arcilla químicamente modificada	70
4.14. Nanocompuestos de polietilenos injertados y arcilla químicamente Modificada	70
4.15 Intervalo de variación en las propiedades mecánicas del Nano BD-1	71
4.16. Pendiente de la viscosidad a baja frecuencia	77
4.17. Estabilidad térmica de nanocompuestos	87

Abreviaturas y Símbolos

AhM	Anhídrido maleico
BPO	Peróxido de benzoílo
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
G'	Módulo de almacenamiento o elástico
G''	Módulo de pérdida o viscoso
MMT	Montmorillonita
m-PE	Polietileno fabricados con catalizadores base metallocenos
PEAD	Polietileno de alta densidad
PE	Polietileno
PEBD	Polietileno de baja densidad
PELBD	Polietileno lineal de baja densidad
PE-g-	Polietileno injertado con anhídrido maleico
η	Viscosidad cortante
η^*	Viscosidad compleja
phr	por cien partes de resina
RMN	Resonancia magnética nuclear
SEM	Microscopía electrónica de barrido
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
TGA	Análisis termogravimétrico
XRD	Difracción de rayos X

RESUMEN

Un nanocompuesto polietileno de alta densidad (HDPE)/polietileno lineal de baja densidad (LLDPE)/polietileno de baja densidad injertado con anhídrido maleico (LDPE-g-MAh)/bentonita modificada con L-lisina (Bentonita-L), fue sintetizado por extrusión. Este nanocompuesto tiene propiedades mecánicas superiores, deformación y resistencia al rasgado, cuando se compara con la matriz polimérica pura. Estos beneficios son consecuencia de la estructura del nanocompuesto y de las interacciones polímero-arcilla.

El nanocompuesto sintetizado tiene una estructura exfoliada, la cual se verificó con técnicas convencionales, microscopía electrónica de transmisión (MET) y difracción de rayos X (XRD). La estructura del nanocompuesto se verificó con técnicas reológicas.

Por otro lado para tratar de elucidar las posibles interacciones entre el anhídrido maleico injertado en el PEBD y la L-lisina que se emplea como intercalante en la arcilla y con la finalidad de superar las dificultades experimentales de las técnicas de caracterización espectroscópicas, se sintetizó en solución un nanocompuesto modelo LDPE-g-MAh/bentonita-L. La caracterización con espectroscopia infrarrojo y con resonancia magnética nuclear aporta evidencia experimental que confirma la existencia de fuertes interacciones polímero-arcilla, generados por la reacción entre el intercalante de la arcilla modificada y los grupos polares injertados en la matriz polimérica.

SUMMARY

In this work, a blend of high density polyethylene (HDPE), linear low density polyethylene (LLDPE) and low density polyethylene (LDPE) was developed; this blend has higher mechanical properties than other blends of the same materials. To this polymer blend, a modified bentonite was added to produce nanocomposites by extrusion. To enhance exfoliation, dispersion and interactions of the particles with the matrix, the particles were modified with L-lysine and one of the components of the matrix (LDPE) was grafted with maleic anhydride groups.

Particular attention is given to the characterization, mechanical and rheological properties of the nanocomposites. With respect to the ternary blend, the resulting system presents increases of 13 % in tensile strength, 13 % strength at break, 140 % strain at break, 11 % tear strength with no change in the modulus. The nanocomposite shows exfoliated structures, as verified by X-ray diffraction, transmission electron microscopy and rheometry.

A detailed analysis of the possible polymer-clay interactions, in particular, those between the polar MAH groups and the intercalated L-lysine, was carried out. To elucidate the type of molecular interactions, a model nanocomposite was synthesized in solution and further studied by NMR and infrared spectroscopy (FTIR), to provide experimental evidence of the presumed strong polymer-clay interactions. According to characterization the possible interactions polymer-clay are produced by esters, products of the reaction L-lysine and maleic anhydride.

Capítulo 1. Introducción

Los polímeros presentan una gran variedad de propiedades físicas y químicas, que los convierten en el material de primera elección para innumerables aplicaciones, entre las que resalta la fabricación de películas. Las películas poliméricas se emplean principalmente en los sectores de envase, embalaje y agrícola. Estas deben satisfacer diversos requerimientos, destacando resistencia a la tensión, rasgado y en casos especiales a la radiación ultravioleta. Además, deben cumplir con peso ligero, estabilidad a cambios ambientales de temperatura y transparencia. Entre los materiales poliméricos que se pueden emplear para la fabricación de estas películas se encuentran el policarbonato, el policloruro de vinilo, el polimetacrilato de metilo y las poliolefinas

1.1 Polietilenos

Los polímeros de etileno puro son hidrocarburos saturados de alto peso molecular. Por su estructura molecular simétrica, el polietileno presenta una gran tendencia a cristalizar. El polietileno, así como todas las poliolefinas, son polímeros de alta importancia comercial, industrial y científica. Por consiguiente, su desarrollo es de gran interés.

El polietileno ramificado (o polietileno de baja densidad, PEBD), fue una de las primeras poliolefinas producidas comercialmente, en la década de los años 40, por polimerización de radicales libres de etileno en un proceso de alta temperatura y alta presión [1]. El desarrollo de un proceso a baja presión y baja temperatura, con catalizadores organometálicos, resultó en la producción de polietileno lineal (o polietileno de alta densidad, PEAD), a mediados de 1950. Desarrollos adicionales en tecnologías de catálisis, llevaron a la producción de copolímeros de etileno con pequeñas cantidades de una α -olefina (olefinas con un doble enlace carbono-carbono en el primer átomo de carbono de la cadena principal). Este método de polimerización incorpora ramificaciones o cadenas laterales cortas a la cadena principal de etileno, (polietileno lineal de baja densidad, PELBD), que se produjo comercialmente a finales de 1970. El polietileno de ultra alto peso molecular, (PEUAPM), es similar en estructura al PEAD, pero, debido a su alta viscosidad en fundido, es

relativamente difícil de procesar. Avances posteriores en catalizadores metalloceno de un solo sitio activo, llevaron a la producción a fines de 1990, de los polietilenos denominados polietilenos-metaloceno, (m-PE).

Las diferencias en la estructura molecular de los polietilenos se reflejan en distintas características físicas. La tabla 1.1 resume algunas propiedades de los polietilenos fabricados por diferentes métodos. El método de alta presión y el proceso de Ziegler se emplean actualmente para fabricar grandes cantidades. Los métodos nuevos con catalizadores base metallocenos ofrecen grandes promesas para el control de propiedades físicas.

Tabla 1.1. Métodos para la manufactura de polietileno.

Método	Propiedades
Alta presión (Radical libre)	Amplia distribución de peso molecular, ramificaciones largas y cortas, baja temperatura de fundido y baja densidad.
Proceso de Ziegler (catalizadores de coordinación, tetracloruro de titanio/trietilaluminio)	Amplia distribución de peso molecular, pocas ramificaciones, alta densidad, polímeros lineales, alta temperatura de fundido, control del nivel de comonómeros y cristalinidad.
Catalizadores metallocenos (bis-ciclopentadieno-complejos metalico)	Relativamente estrecha distribución de peso molecular, control de los niveles de ramificación, control mejorado de la distribución de comonómeros.
Metaloceno-Ziegler	Alta incorporación de comonómeros.

Los polietilenos se nombran en base a su densidad, Tabla 1.2. La densidad del polietileno disminuye cuando aumenta la fracción molar de grupos laterales, que pueden ser obtenidas via copolimerización con pequeñas cantidades de polipropileno o *n*-buteno. En el polietileno de baja densidad cadenas laterales cortas son causadas por el efecto “*morderse atrás*” durante la polimerización, por tanto hay largas cadenas laterales causadas por substracción de hidrogeno y ramificaciones subsecuentes. Por el contrario, el polietileno de alta densidad no contiene substancialmente ramificaciones largas o cortas, Figura 1.1.

Tabla 1.2. Clasificación de polietilenos en base a su densidad.

<i>Polietileno</i>	ρ (g/cm ³)	Temperatura de fusión (°C)
Polietileno de baja densidad	0.915-0.94	100-129
Polietileno de alta densidad	0.94-0.97	108-129
Polietileno lineal de baja de densidad	0.91-0.94	99-108
m-Polietileno lineal de baja densidad	0.90-0.92	83-102
Polietileno de ultra baja densidad	0.86-0.90	~80-85

El polietileno de pocas ramificaciones posee una gran cristalinidad y, por tanto, una distancia corta entre sus macromoléculas lo que produce alta densidad y alta resistencia. El polietileno muy ramificado tiene menor cristalinidad y densidad y, por consiguiente, menor resistencia, como consecuencia del enredo de sus moléculas.

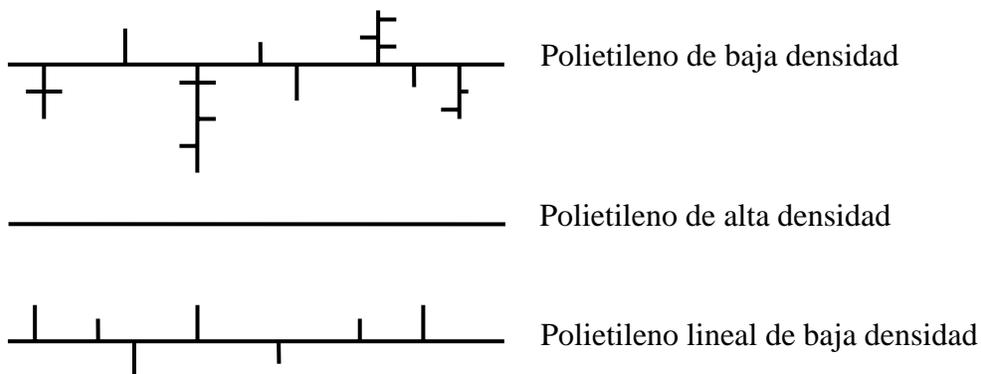


Figura 1.1. Modelo estructural del polietileno [2].

La versatilidad de aplicaciones de los polímeros, pertenecientes a la familia de los polietilenos se resume en la Tabla 1.3. La diversidad de los grados de polietileno se amplía por el intervalo de peso molecular. El PEBD, debido a su flexibilidad, tensión y alta

resistencia química y a la humedad, generalmente se usa como película, mientras que el PEAD que es más rígido se emplea para fabricar tubos y envases [3].

Tabla 1.3. Tipos y usos de varias resinas de polietileno.

<i>Polietileno</i>	<i>Intervalo de densidad (g/cm³)</i>	<i>Comentarios y Aplicaciones</i>
PEBD	0.910-0.935	Polímero flexible y resistente. Principalmente usado para películas de envase, moldeo de productos domésticos de propósitos generales.
PEAD	0.935-0.965	Polímero más fuerte y rígido que PEBD, usado principalmente en extrusión-soplado, los PEAD de menor peso molecular se usan para moldeo de artículos de uso general, como tubos, cintas, películas y botellas.
PELBD	0.910-0.925	Copolímeros de etileno y α -olefinas. Más rígido que PEBD, pero con diferente procesabilidad de fundido. Algunas películas tienen alta resistencia al impacto, a la tensión y ductibilidad.
PEUAPM	~ 0.940	Difícil de procesar, puede ser moldeado y manufacturado en fibras empleadas para aplicaciones ingenieriles especializadas, con propiedades de impacto superiores y alta resistencia a la abrasión.
m-PE	0.800-0.920	Copolímeros de etileno y α -olefinas, que usan catalizadores base metaloceno, con propiedades ópticas y mecánicas superiores a PEBD.

1.2 Mezclas Poliméricas

Las mezclas poliméricas son una ruta conveniente para el desarrollo de nuevos materiales poliméricos, que combinan las propiedades de dos o más componentes con la intención de obtener un producto con propiedades físicas y químicas mejoradas. Esta estrategia usualmente es más barata y consume menos tiempo que el desarrollo de nuevos polímeros. Las mezclas poliméricas prácticamente se llevan a cabo en equipos de procesamiento,

como extrusores, que son considerados equipos industriales estándar. Una ventaja adicional de las mezclas poliméricas es la posibilidad de alcanzar un amplio intervalo de propiedades con sólo variar la composición de la mezcla.

El término mezcla polimérica se usa para describir una mezcla de dos o más polímeros o copolímeros, en la cual el contenido de los componentes es superior a 2% [4]. Una aleación polimérica describe una mezcla inmiscible con fases morfológicas distintas. La mezcla de dos o más polímeros para formar un nuevo material se ha establecido como un medio para producir nuevos materiales con propiedades a la medida de una aplicación determinada o simplemente superiores a los componentes.

Para lograr las propiedades requeridas en la mezcla polimérica se necesita del control apropiado de la morfología de la mezcla y buena adhesión entre las fases. Para definir la interacción entre las fases poliméricas se emplean los términos miscibilidad y compatibilidad. Miscibilidad es igual que solubilidad termodinámica, esto es; dos polímeros son miscibles uno en otro si la energía libre de mezclado ($\Delta G_{\text{mezclado}}$) es negativa. Miscibilidad tiene una definición que permite ser medida con precisión por el diagrama de fases de un sistema, ya que es una función de la microestructura de los polímeros, es decir, polidispersidad, tacticidad, presencia de comonómeros y de variables termodinámicas como temperatura, presión y composición de la mezcla. Sin embargo, una mezcla polimérica inmiscible en proporción 50/50, puede ser miscible en proporción 90/10 bajo las mismas condiciones.

Aunque la miscibilidad tiene estricto significado termodinámico, compatibilidad se define en términos operacionales. Una mezcla puede ser más o menos compatible si se encuentra cerca o lejos de la miscibilidad. Se pueden medir grados de más o menos compatible, dependiendo de la técnica usada y de la escala. Siempre es necesario especificar el método usado para determinar la compatibilidad (temperatura de transición vítrea, microscopía, reología, etc.)

Un sistema totalmente compatible es miscible. La compatibilidad de una mezcla particular puede relacionarse con sus propiedades particulares. Koning et al. [5], clasifican las diferentes mezclas poliméricas en:

- Mezclas completamente miscible
- Mezclas parcialmente miscibles (compatibles)
- Mezclas inmiscibles

La incompatibilidad general de polímeros es un aspecto negativo para la preparación de mezclas útiles, esto se puede modificar si se adiciona al sistema agentes compatibilizantes. Una variedad de aditivos puede usarse para promover la miscibilidad, reduciendo la tensión interfacial. De acuerdo con Aji y Utracki [4], los objetivos del proceso de compatibilización son:

1. Reducir la tensión interfacial, facilitando la dispersión.
2. Estabilizar la morfología durante procesamiento a alta tensión y deformación.
3. Mejorar la adhesión entre las fases en el estado sólido, para mejorar las propiedades de la mezcla.

La capacidad de un compatibilizador para decrecer el tamaño de la fase dispersa en las mezclas depende de:

- Parámetro de interacción (o tensión interfacial) entre los componentes.
- La diferencia en viscosidad o elasticidad entre los componentes.
- La cantidad y tipo de compatibilizador.
- Los parámetros de procesamiento tales como temperatura, velocidad de corte, etc.

El extrusor resulta ser un reactor ideal para la modificación de polímeros, por servir como un recipiente a presión equipado con mezclado, control de temperatura y tiempo de residencia.

1.3 Nanocompuestos Poliméricos

Los compuestos poliméricos son ampliamente utilizados ya que ofrecen combinaciones extraordinarias de rigidez, resistencia y peso, que difícilmente podrían obtenerse de los

componentes separados. Los nanocompuestos polímero/arcilla son una clase relativamente nueva de materiales, que comúnmente se define como la combinación de una matriz polimérica y aditivos que al menos tienen una dimensión en la escala nanométrica. El efecto sinérgico de estas fases ofrece la posibilidad de obtener compuestos con propiedades mecánicas superiores, permeabilidad a los gases reducida, alta estabilidad dimensional, claridad óptica y disminución de inflamabilidad. Debido a las excelentes propiedades que estos materiales nanocompuestos presentan, han atraído la atención de investigadores e ingenieros en años recientes.

Los aditivos poliméricos reforzantes tradicionales consisten de partículas de cerámica fuertes, duras y de tamaño micro, incrustadas en una matriz polimérica impermeable y resistente al impacto, con los que muchos compuestos mejoran algunas propiedades. Las cerámicas usualmente mejoran las propiedades de barrera y el módulo de compresión de una matriz polimérica. Aunque la tensión y el módulo de corte normalmente no mejoran. Cuando el aditivo es una arcilla con alguna de sus dimensiones en escala nanométrica, la tensión y el módulo al corte pueden aumentar, con cargas pequeñas (<6 % en peso), se obtienen mejoras adicionales en la resistencia a la fractura, propiedades de barrera y resistencia térmica y UV.

Existen dos clases de interacciones entre el reforzante y la matriz. Si las interacciones entre la partícula y sus alrededores son fuertes, alguna fuerza ejercida en una fase puede transmitirse a través de la interfase hacia la otra fase. En este caso, las partículas son reforzantes. Si las interacciones son débiles, la fuerza en una fase no puede transmitirse a través de la interfase entre componentes. En tal caso, las partículas son solamente cargas que ocupan espacios en el material. Los polímeros pueden modificarse con un agregado para incrementar su resistencia mecánica y disminuir la contracción del material, lo que permite moldear partes más gruesas.

Una de las explicaciones más comunes que se dan para elucidar las propiedades reforzantes en compuestos tradicionales es que existe una restricción en la movilidad de las cadenas creada por la proximidad a una superficie. Por tanto, las cadenas cercanas a la superficie no tienen la movilidad de las cadenas en el centro del polímero. Este argumento se mantiene

cuando el tamaño de la partícula decrece. Sí el área superficial para una masa determinada aumenta, el esfuerzo también. Entonces, el efecto reforzante se incrementa cuando el tamaño de la partícula decrece, ya que más cadenas están restringidas en su movimiento.

Sin embargo, para nanocompuestos poliméricos se ha observado que su desempeño es afectado, principalmente, por la dispersión de la arcilla en la matriz polimérica, por la viscosidad al fundido y por la polaridad de los compatibilizantes. Por tanto, es difícil obtener un nanocompuesto con estructuras exfoliadas, para polímeros no polares, como las poliolefinas. La estrategia más prometedora en la actualidad es injertar grupos polares en la matriz polimérica. Para el polietileno se emplean injertos como anhídrido maleico y ácido acrílico, debido a que el carácter polar de estas moléculas causa afinidad por los materiales de la arcilla, tal que la poliolefina funcionalizada pueda servir como “compatibilizador” entre la matriz y la carga.

De acuerdo con lo anterior, la selección del surfactante y del compatibilizante polimérico son factores críticos para la formulación de nanocompuestos polietileno/arcilla.

1.4 Alcances de Esta Investigación

En vista de la creciente importancia de las mezclas de polietileno y de los nanocompuestos poliméricos, como un medio para desarrollar nuevos materiales con propiedades deseables, se plantea el siguiente objetivo:

Sintetizar nanocompuestos a base de una matriz polimérica de polietileno de alta densidad, polietileno de baja densidad y polietileno lineal y arcilla químicamente modificada, para la fabricación de películas.

Los objetivos particulares de este trabajo son:

- Evaluación del efecto de la concentración de los diferentes polietilenos en la mezcla polimérica.
- Desarrollo de la modificación química de la arcilla.

- Análisis de la concentración de la arcilla en la matriz polimérica injertada con grupos polares y sin injertar.
- Determinación de los parámetros de procesamiento, temperatura y velocidad, en los procesos de extrusión e inyección.
- Estudio de las propiedades mecánicas y químicas del nanocompuesto obtenido.
- Producción de películas de nanocompuesto por el proceso de extrusión soplado.

La hipótesis en la cuál se basa el desarrollo de este trabajo es:

“El injerto de grupos polares en uno de los componentes de la matriz polimérica hará que ésta sea compatible con las nanopartículas de arcilla químicamente modificadas, produciendo así, un material nanocompuesto que presentará propiedades físicas y químicas mejoradas”.

Capítulo 2. Antecedentes

2.1 Mezclas de polietilenos

Las mezclas binarias de polietilenos han recibido mayor interés industrial y científico. Gupta, Rana y Deopura [1], estudiaron las propiedades de flexión e impacto de mezclas de PEAD/PELBD, preparadas por extrusión, en diferentes proporciones, para las cuales se distinguen comportamientos caracterizados por la composición de la mezcla, región rica en PEAD, región media y región rica en PELBD. La resistencia a la flexión varía ligeramente con la composición en las regiones extremas y rápidamente en la región media. La resistencia al impacto de las mezclas no muestra mejoras con respecto a los componentes. Los autores concluyen que este comportamiento se explica por los cambios estructurales producidos por la cocrystalización de los componentes.

Kyucheol y col. [2], evalúan las propiedades mecánicas de mezclas binarias de polietilenos PEAD, PELBD y PEBD, preparadas en extrusor doble husillo, y reportan que todas las mezclas son miscibles en estado fundido, pero las mezclas con PEBD exhiben dos temperaturas de cristalización y fundido, indicio de separación de fases. Las propiedades mecánicas de las mezclas de polietilenos generalmente siguen la regla de mezclado.

Rana S. [3], en su trabajo para mezclas binarias de PEAD/PELBD encuentra que las propiedades mecánicas de las mezclas permanecen prácticamente constantes, hasta el 90% de composición correspondiente a uno de los polietilenos, consecuencia de la cristalización rápida de PEAD, que atrapa segmentos de PELBD.

Para mezclas ternarias de polietilenos se ha realizado un menor número de estudios en comparación con mezclas binarias. Srivastava D. [4], realiza en su estudio sobre propiedades mecánicas y térmicas de mezclas ternarias. Reporta la presencia de una mezcla, con mejora en dichas propiedades como consecuencia de la miscibilidad de fases.

2.2 Modificación Química de Polietilenos (Funcionalización)

Para la modificación química de polímeros, se han desarrollado diferentes métodos como introducción de un injerto o bloque polimérico no reactivo, interacciones específicas no

enlazantes, agentes acoplantes de bajo peso molecular y el uso de polímeros reactivos. La formación “in situ” de un copolímero de bloque o de injerto por funcionalización en fundido, se denomina compatibilización reactiva.

La modificación química de polímeros tiene como objetivos producir:

Nuevos copolímeros

Polímeros funcionalizados

Mezclas poliméricas compatibilizadas

Estructuras reforzadas

El polietileno injertado con anhídrido maleico es uno de los polímeros funcionalizados más empleados, que comparado con otras poliolefinas tiene una alta eficiencia de injerto. Los polietilenos son propensos a la ramificación o al entrecruzamiento causado por radicales o combinación de radicales. El proceso de injerto se caracteriza por la formación de gel o productos parcialmente insolubles. Gaylord y Mehta [5, 6], realizaron el injerto de anhídrido maleico en polietileno usando peróxidos como catalizadores, en cámaras de mezclado, a concentraciones y temperaturas en donde la vida media del iniciador es corta. También reportan que el entrecruzamiento del PEBD con peróxido de dicumilo se incrementa en la presencia de anhídrido maleico. Por otra parte, la presencia de compuestos electrón-donadores que contienen nitrógeno, fósforo o azufre, previene el entrecruzamiento.

Wang Y. et al. [7], estudian el efecto de la variación del iniciador, en el injerto de anhídrido maleico en polietileno de alta densidad en solución; los autores reportan que para las reacciones en donde el peróxido controla el grado de injerto, el esfuerzo a la cedencia decrece con el porcentaje de injerto, probablemente debido a la disminución en la rigidez de las cadenas poliméricas o por la expansión del volumen libre en la presencia de los grupos anhídrido. La tenacidad aumenta y la elongación disminuye, como resultado de la interacción entre grupos polares. Sheshkali, Assepour y Nazockdast [8], reportan el efecto de algunos parámetros en las reacciones de injerto de anhídrido maleico en polietileno de alta densidad, el incremento en la temperatura de procesamiento no altera el grado de injerto, pero reduce la formación de gel, mientras que un incremento en la velocidad del rotor, incrementa el grado de injerto.

Rosales C. et al. [9], en su estudio sobre las variables que afectan el injerto por extrusión reactiva, reportan que una manera de reducir el entrecruzamiento es adicionar el iniciador cuando la mezcla injerto-polímero, en estado fundido, esté bien mezclada, ya que la eficiencia de mezclado y el tiempo de residencia son variables de gran importancia. Machado, Covas y Van Duin [10], en su análisis sobre las reacciones de injerto de poliolefinas, concluyen que a temperaturas mayores que 160°C, las reacciones son rápidas y tienen lugar inmediatamente después del fundido de los materiales. Adicionalmente, reportan que la evolución del injerto está determinada por el perfil de descomposición del peróxido.

Razavi, Nazockdast y Assempour [11], en su estudio para examinar el efecto de los parámetros con mayor influencia en las reacciones de injerto iniciadas por radicales libres, en cámaras de mezclado, concluyen que la concentración de los reactantes y el orden de alimentación tienen un papel principal en la extensión del grado de injerto y de las reacciones secundarias. Incrementar la velocidad del rotor mejora la eficiencia de mezclado entre reactivos, aumenta el grado de injerto y reduce las reacciones secundarias. Qiu, Endo y Hirotsu [12] desarrollan una técnica para preparar poliolefinas injertadas con anhídrido maleico en un mezclador de esferas, que por su alta eficiencia de mezclado genera altos grados de injerto. El efecto global de algunas variables involucradas en las reacciones de injerto se describe en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Efecto general de las condiciones de proceso en las reacciones de injerto y reacciones secundarias.

Factor	Para minimizar			Para maximizar Injerto
	Entrecruzamiento	Escisión de la cadena	Homopolimerización	
Eficiencia de mezclado	Aumentar	Aumentar	Aumentar	Aumentar
Temperatura	Aumentar	Disminuir	-	Aumentar
Presión	Aumentar	Disminuir	Aumentar	Aumentar
Concentración injertante	-	Aumentar	Aumentar	Aumentar
Concentración radical	Disminuir	Disminuir	Disminuir	Aumentar
Concentración coagente	-	Aumentar	-	Aumentar

2.2.1 Reacción con Anhídrido Maleico

La reacción de un polímero saturado, fundido, con anhídrido maleico, Figura 2.1-a), en presencia de un catalizador de radicales, usualmente un peróxido, bajo las condiciones apropiadas, produce un polímero que contiene injertos unitarios de anhídrido succínico y anhídrido maleico. Sin embargo, esta reacción siempre está acompañada de reacciones laterales, que incluyen degradación o entrecruzamiento, resultado de la generación de sitios radiales en la cadena del polietileno, que aumentan por la presencia de anhídrido maleico [13]. En contraste, el ácido acrílico no presenta estas reacciones secundarias, pero polimeriza fácilmente.

Para seleccionar el iniciador se consideran diferentes aspectos: La vida media del iniciador, la reactividad y especificidad de los radicales derivados, la concentración y la solubilidad del iniciador, principalmente. Los iniciadores comúnmente empleados son peróxidos. El peróxido de benzoílo, Figura 2.1-a), es uno de los iniciadores de primera elección para el injerto de anhídrido maleico en poliolefinas en fundido, por su vida media, entre otras características, [14].

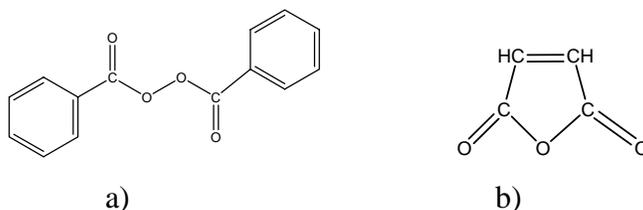


Figura 2.1. Estructura química peróxido de benzoílo a) y anhídrido maleico b).

El peróxido de benzoílo, cuyo tiempo de vida media depende de la temperatura tabla 2.2, sufre homólisis, por efecto de la temperatura, Figura 2.2, para formar el radical benzoiloxi. El radical benzoíloxi puede participar en diferentes reacciones incluyendo recombinación o descomposición a radicales fenil y dióxido de carbono.

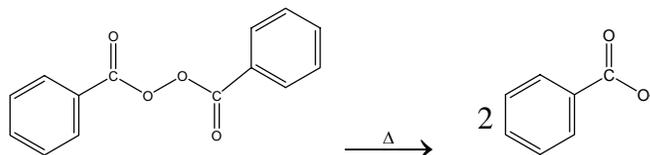


Figura 2.2. Reacción de formación del iniciador a partir de PBO.

Tabla 2.2. Estructura y propiedades de peróxido de benzoílo.

Iniciador	Radicales formados		$t_{1/2}$ (min) a		
	Primario	Secundario	100 °C	150 °C	200 °C
Peróxido de benzoílo	Benzoíloxi	Fenilo	29	0.38	0.013

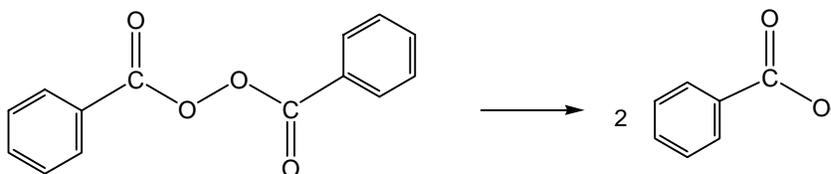
El polietileno de alta densidad es particularmente propenso a entrecruzarse, presumiblemente debido a la proximidad de las cadenas en fundido. Aunque el sitio preferido para la formación de radicales es el carbono terciario, en un punto de ramificación, los carbonos secundarios también participan en la formación de radicales [15].

El curso de la reacción está determinado por la estructura del polímero. Los polietilenos generalmente sufren entrecruzamiento, que aumenta por la presencia del anhídrido maleico. Algunos autores han reportado que la intensidad de color en el producto es indicativa del grado de entrecruzamiento [16].

Mecanismo de reacción:

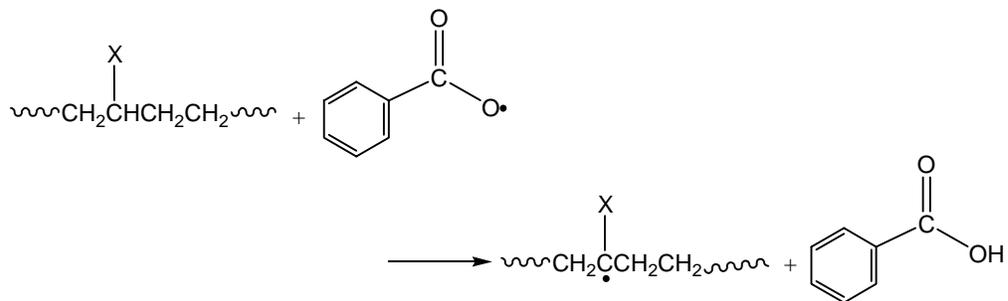
a) Inicio de reacción

Descomposición del peróxido (iniciador).



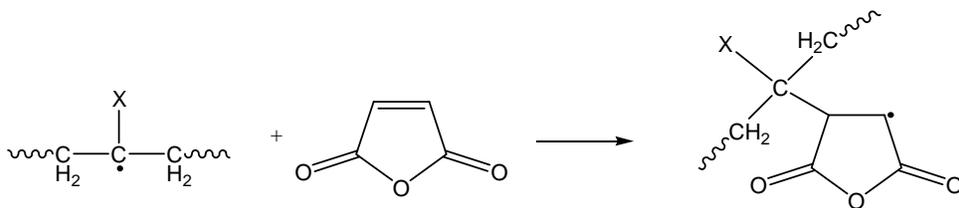
a)

Formación de radicales. Sustracción de hidrógeno

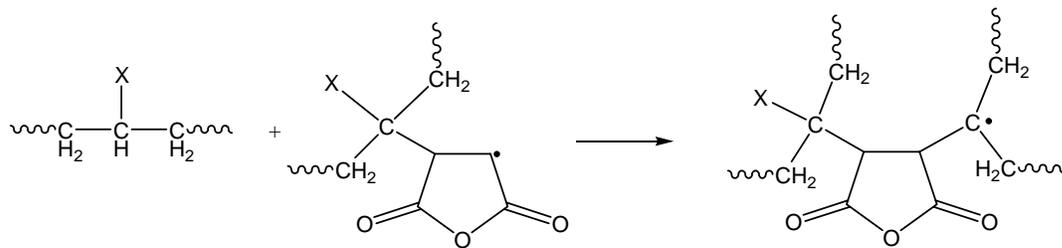


b)

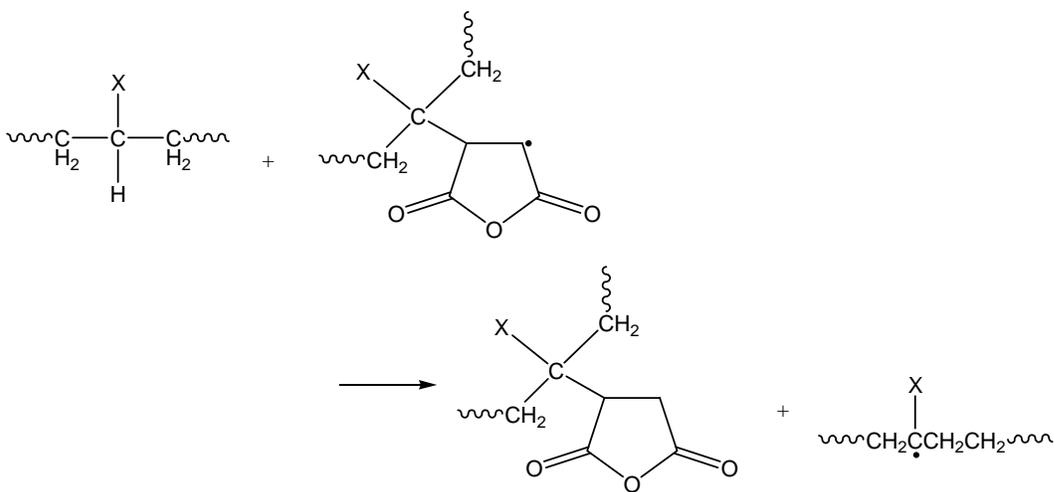
b) Propagación. Transferencia de radicales inter/intra molecular.



c)



d)

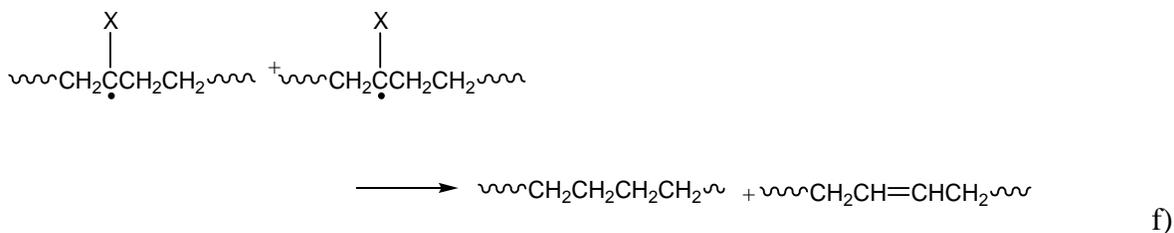


e)

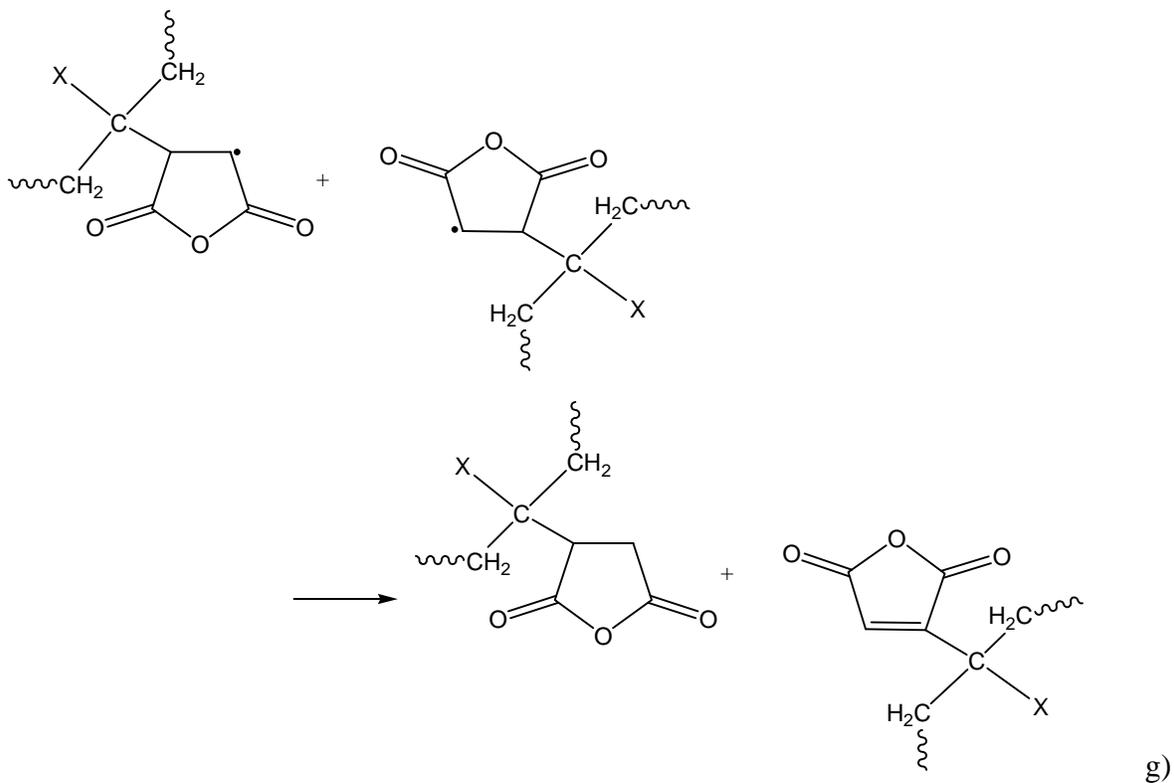
c) Reacciones de terminación

Los radicales PE-AhM•, radical polietileno injertado con anhídrido maleico, se acoplan con PE, con radicales PE• y con PE-AhM•, para terminar por sustracción de hidrógeno del polietileno o por disproporciónación.

Si X=H

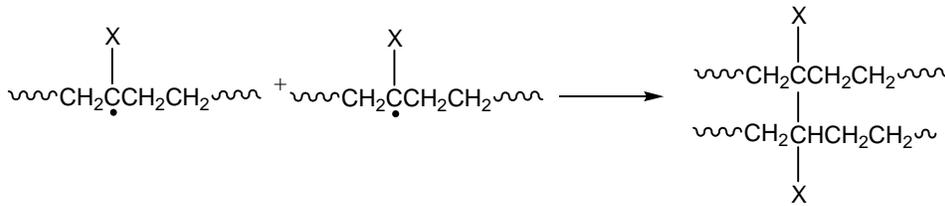


Debido a que el anhídrido maleico es un fuerte aceptor de electrones, se espera que los radicales de anhídrido maleico sufran disproporciónación en lugar de acoplamiento.

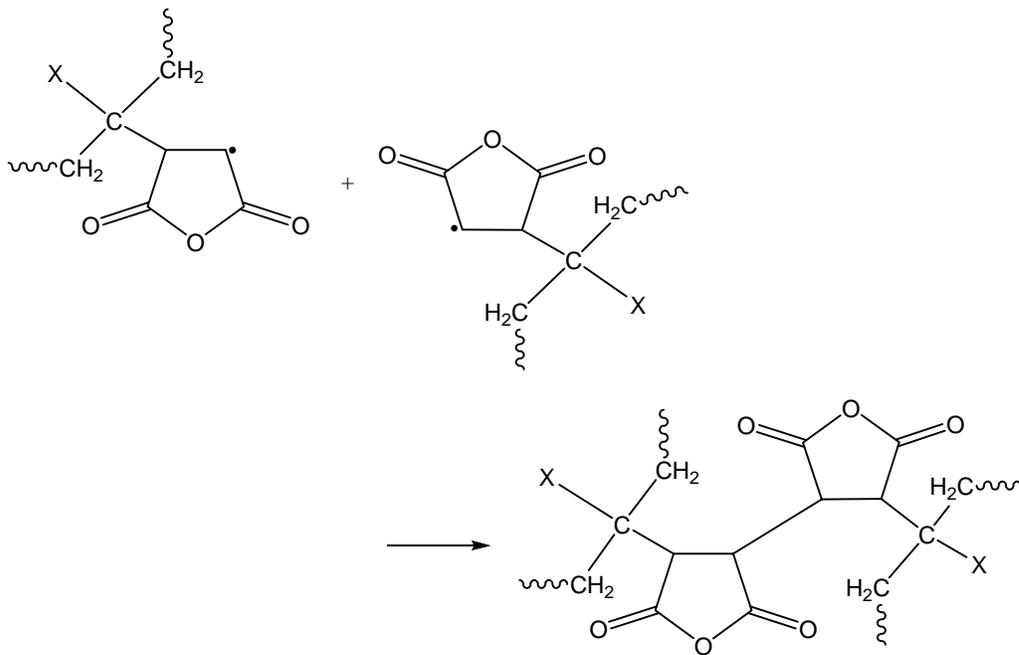


d) Reacciones de entrecruzamiento

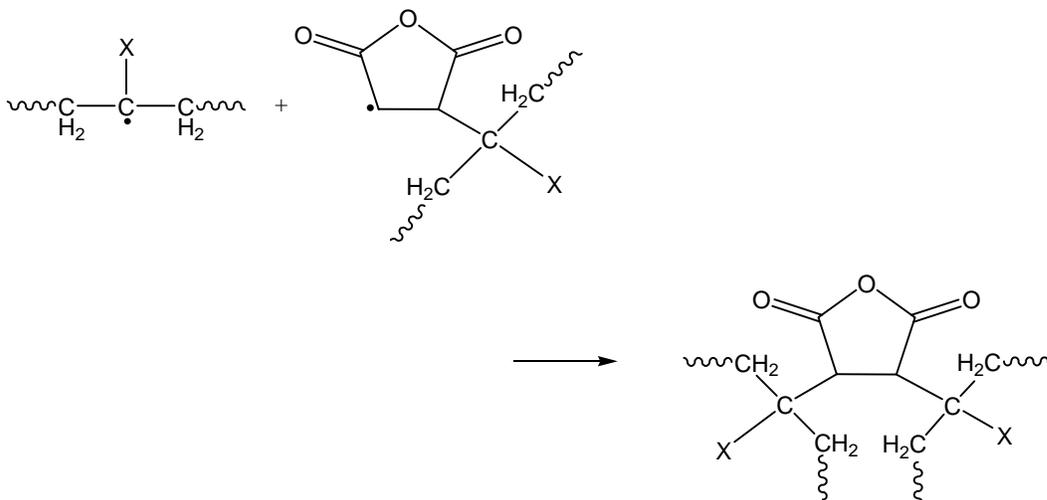
El entrecruzamiento en la presencia de anhídrido maleico puede ser atribuido a la formación de enlace entre dos radicales:



h)



i)



j)

Algunos autores han reportado que el entrecruzamiento del polímero se incrementa por la presencia de un excímero de anhídrido maleico, que también promueve la polimerización del anhídrido [5, 6, 8, 15].

2.3 Nanocompuestos Poliméricos

Las arcillas comúnmente usadas para la preparación de nanocompuestos polímero/arcilla pertenecen a la familia de los filosilicatos. La estructura de estas arcillas, también conocidas como capas 2:1, son esmécticas de aluminio hidratadas, a veces con cantidades variables de hierro, magnesio, metales alcalinos, tierras alcalinas y otros cationes. La estructura cristalina consiste de capas, constituidas de dos tetraedros de silicio, unidos a través de las esquinas a una hoja octaédrica de hidróxido de aluminio o magnesio. Esta estructura es conocida como estructura T:O:T; el espesor de una capa es aproximadamente 1 nm y la dimensión lateral de estas capas puede variar desde 30 nm hasta varios micrómetros, o incluso más grandes dependiendo de la estructura particular de la arcilla. La arcilla más usada en nanocompuestos poliméricos es la montmorillonita (MMT).

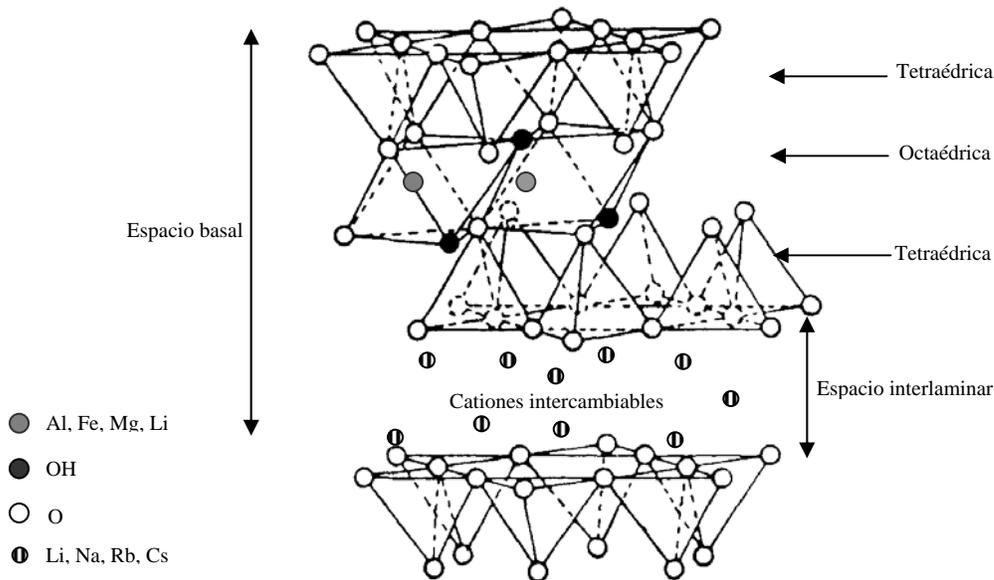


Figura 2.3. Estructura T:O:T de los filosilicatos.

Estructura T:O:T

Los tetraedros están constituidos por 4 átomos de oxígeno, uno en cada vértice y un átomo de silicio al centro. Como el silicio tiene 4 valencias positivas y cada oxígeno 2 valencias negativas, hay una deficiencia de cargas negativas en la estructura, la cual se compensa con la pertenencia de cada átomo de oxígeno a dos estructuras tetraédricas en el plano basal.

Mientras que, el oxígeno superior del tetraedro está coordinado con la capa octaédrica. Cada octaedro tiene en el centro un átomo de Mg^{2+} o de Al^{3+} y en cada uno de sus 6 vértices un átomo de oxígeno o un grupo hidroxilo. Los octaedros están dispuestos sobre una de sus caras, Figura 2.3.

La principal fuerza atractiva es la interacción electrostática de las láminas cargadas negativamente y el material interlaminar cargado positivamente. La magnitud de esta fuerza depende de la densidad de carga superficial y también de la separación de cargas positiva y negativa en el plano normal de las láminas.

Cuando las láminas están en contacto o muy cercanas, hay fuerzas atractivas de Van der Waals entre átomos, en la superficie de las láminas adyacentes y también fuerzas electrostáticas residuales entre los átomos cargados en láminas adyacentes.

Las cargas residuales de la estructura T:O:T, atraen y adsorben agua en las láminas, e incluso la absorben. La sustitución del silicio o del aluminio, en alguna de las estructuras correspondientes tiene como resultado una deficiencia de cargas positivas, responsable de algunas de las propiedades más importantes de la arcilla.

Dos características particulares de los silicatos se aprovechan para la formación de nanocompuestos. La primera es la capacidad de las partículas de silicatos para dispersarse en capas individuales. Como resultado, se pueden lograr relaciones de aspecto de hasta 1000, para láminas completamente dispersas. La segunda característica es la habilidad para cambiar la química de su superficie, a través de reacciones de intercambio catiónico.

Capacidad de intercambio catiónico

La capacidad de intercambio catiónico mide dos de las propiedades fundamentales de las arcillas; el área superficial y la carga en su área, que a su vez es un reflejo de la deficiencia de carga global en la estructura laminar y la capacidad de absorción de la arcilla. Las cargas sin balancear se satisfacen insertando cationes dentro de los espacios del arreglo basal de oxígeno. Este catión efectúa un balance de cargas en la estructura compuesta [17].

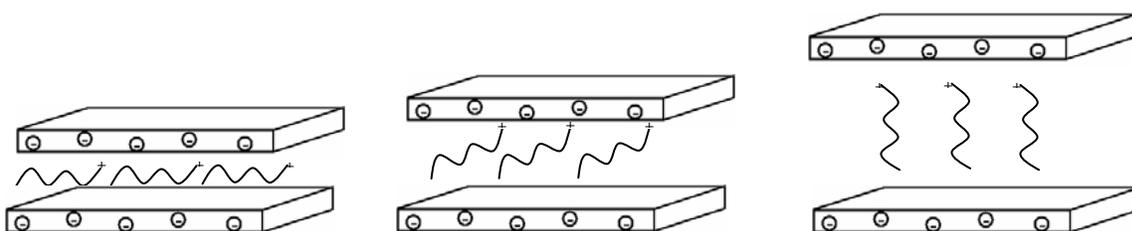


Figura 2.4. Posibles orientaciones de las moléculas orgánicas en el espacio interlaminar.

En general, las arcillas se modifican químicamente mediante reacciones de intercambio catiónico, para facilitar su interacción con un polímero. Esto es, para cambiar la superficie hidrofílica a organofílica. La modificación química de la arcilla se inicia con la arcilla hidratada, que contiene cationes rodeados con moléculas de agua. Los cationes balancean la carga negativa en la superficie a través de las moléculas de agua coordinada. Cuando pequeñas cantidades de moléculas orgánicas se colocan en solución acuosa, el agua y el material orgánico compiten por el sitio interlaminar. Cuando la proporción de agua y material orgánico se cambia a favor del último, estos se incorporan a la galería de la arcilla, con diferentes posibilidades de orientación, que determinan la apertura del espacio interlaminar, Figura 2.4.

Moléculas orgánicas, más o menos grandes pueden incorporarse directamente dentro del espacio interlaminar. La modificación de la superficie de la arcilla con la molécula orgánica, típicamente se logra por reacciones de intercambio iónico. Las moléculas orgánicas se fijan en la superficie basal de los átomos de oxígeno del tetraedro, por enlaces de Van der Waals o hidrógeno. Ambos enlaces tienen efectos relativamente débiles y permiten cierta movilidad de las moléculas.

Las moléculas pueden orientarse paralela o perpendicularmente en el espacio interlaminar. Si lo hacen paralelamente, una o varias capas de material pueden estar presentes. En suma, la adsorción de una molécula orgánica se acompaña por la desorción de un número de moléculas de agua, inicialmente coordinadas al catión, favoreciendo la adsorción.

La formación de complejos con compuestos orgánicos polares está afectada por la naturaleza del catión intercambiable y el contenido de agua (estado de hidratación) de la arcilla. La manifestación más obvia de la introducción de moléculas orgánicas en el espacio interlaminar de la arcilla es la modificación del espacio basal, por consiguiente, la formación de un complejo interlaminar puede determinarse por difracción de rayos-X.

La unión entre los cationes orgánicos y la superficie de los silicatos es fundamentalmente electrostática, aunque se han postulado mecanismos de interacción entre las moléculas adsorbidas y la superficie de las arcillas, como puentes de hidrógeno del tipo: $\text{NH}\cdots\text{O}$, $\text{OH}\cdots\text{O}$, $\text{CH}\cdots\text{O}$ y fuerzas de Van der Waals, que dan estabilidad a los complejos orgánicos formados.

Para la preparación de nanocompuestos se han desarrollado diferentes métodos: intercalación in-situ (método de polimerización), intercalación en solución e intercalación en fundido. Este último involucra el templado estático o bajo esfuerzos cortantes de la mezcla polietileno/arcilla. Este método tiene diferentes ventajas sobre la intercalación en fundido y en solución, desde los puntos de vista industrial y ambiental.

El proceso de intercalación en fundido involucra la previa modificación química de la superficie de la arcilla, mediante intercambio catiónico, para obtener una superficie organofílica. Tal modificación expande el espacio de la galería de la arcilla, esta estructura es necesaria para permitir que las cadenas poliméricas penetren en el espacio interlaminar y ejerzan tensión local que exfolie la estructura de la arcilla, cuando el nanocompuesto sea sometido a esfuerzos cortantes. Generalmente, las arcillas modificadas son mezcladas en estado fundido con un polímero que sea compatible con el surfactante empleado para la

modificación de la superficie de la arcilla. El proceso de mezclado usualmente se lleva a cabo en un mezclador por lotes o en un proceso continuo como extrusión.

Una característica que distingue a los nanocompuestos polímero/arcilla y otros materiales nanoestructurados es su morfología, en la cual el tamaño de las partículas inorgánicas es comparable al espacio entre partículas, los cuales son nanoscópicos (1-100 nm). La conformación dinámica y orientación depende de la matriz polimérica y de la morfología de las partículas inorgánicas. Por tanto, una caracterización detallada del nanocompuesto es crítica para establecer una relación estructura-propiedades de estos materiales. Convencionalmente, la caracterización morfológica se establece mediante difracción de rayos-X (XRD) y microscopía electrónica de transmisión (TEM).

De la mezcla de polímeros con silicatos laminados pueden resultar tres estructuras diferentes, que dependen de las interacciones entre las cadenas y la superficie orgánica. En la primer estructura el polímero y la fase orgánica son incompatibles. Cuando el polímero y la arcilla son compatibles existen dos morfologías ideales, intercalada y exfoliada, Figura 2.5, estas dependen del grado de penetración de la matriz polimérica en la galería de la arcilla orgánicamente modificada.

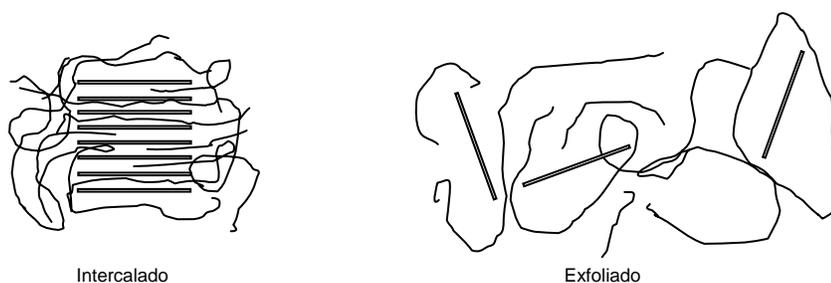


Figura 2.5. Modelo de configuraciones ideales de nanocompuestos poliméricos.

En la práctica, muchos sistemas polímero/arcilla se encuentran entre estas morfologías idealizadas. De acuerdo con Bousmina M. [18], a distancias cortas las fuerzas de Van der Waals son las principales fuerzas de adhesión entre las láminas de arcilla, y son mayores que la energía de enlace covalente carbono-carbono ($E_{C-C} \approx 84$ kcal). Contrariamente, la energía de adhesión entre las placas de arcillas es menor que E_{C-C} únicamente cuando la

distancia de separación es mayor que una distancia crítica $d_c \approx 3.4$ nm. La expansión del espacio interlaminar superior a d_c usualmente se logra por intercambio catiónico, facilitando así la exfoliación de la arcilla.

El injerto de grupos polares en la cadena polimérica es un procedimiento que mejora la compatibilidad de las mezclas, y en los nanocompuestos poliméricos, entre la arcilla y la matriz polimérica. Existen diferentes métodos que incluyen radicales libres como iniciadores (en fundido, en solución, en suspensión), pero el injerto en estado fundido iniciado con radicales libres es de gran importancia industrial, desde el punto de vista económico y ambiental.

2.4 Nanocompuestos de polietileno

Los nanocompuestos de polietileno han sido objeto de diversos estudios. Wang K. et al. [19]. analizan el efecto de la relación de aspecto de los silicatos (montmorillonita, laponita y SiO_2), en la preparación de nanocompuestos de polietileno injertado con anhídrido maleico/silicato. Los compuestos fueron preparados en cámaras de mezclado, con tiempos de mezclado de 20 min, se encontró mejor dispersión en la matriz polimérica, y mayor exfoliación del silicato con mayor relación de aspecto, montmorillonita. La estructura de los silicatos tiene un papel crucial en la preparación de nanocompuestos, debido a que la orientación de los compuestos orgánicos en el espacio interlaminar depende del tamaño y la cantidad de los mismos, así, como de la densidad del ion interlaminar. Y la exfoliación tiene lugar a distancias interlaminares mayores que la crítica pero las propiedades de los nanocompuestos dependen de las interacciones interfaciales [20].

Gopakumar, Lee y Kontopolou [21] reportan la influencia del nivel de exfoliación de las placas de arcilla en la matriz de polietileno de alta densidad, las cuales actúan como agentes nucleantes e incrementan significativamente la viscosidad, la elasticidad y el módulo de Young. Los autores concluyen que es necesaria la modificación química del PE y la arcilla, para lograr producir nanocompuestos. Wang K. et al. [22], reportan que la exfoliación de la arcilla en nanocompuestos basados en PELBD se promueve cuando los modificadores de la arcilla tienen mas de 16 grupos metil y el porcentaje de injerto de anhídrido maleico en el PE es mayor que 1%.

Liang G. et al. [23] reportan el efecto de diferentes modificadores de la arcilla en la preparación de nanocompuestos de polietileno y polietileno-injertado con anhídrido maleico (PE-g-AhM). Los autores concluyen que el efecto de intercalación en el nanocompuesto podría mejorarse usando arcillas modificadas por surfactantes catiónicos que contengan grupos benzil o largas cadenas alquílicas. El efecto de cadenas alquílicas y grupos fenilo como modificadores de arcillas; ha sido estudiado. Mientras que las estructuras aromáticas en el espacio interlaminar, crean mayor interacción entre las láminas de arcillas, reduciendo así la exfoliación de la arcilla en los nanocompuestos formulados. Las cadenas alquílicas aumentan el espacio interlaminar, reduciendo la energía superficial [24]. Por su parte Araujo E. y col. [25], estudian el efecto intercalante de cuatro diferentes sales cuaternarias de amonio, en la montmorillonita y su impacto en las propiedades mecánicas de nanocompuestos de PE/arcilla químicamente modificada. Los resultados reportados muestran mejores propiedades mecánicas para el intercalante que mayor expande el espacio basal de la arcilla.

Hotta y Paul [26], en su trabajo sobre los nanocompuestos de polietileno lineal de baja densidad y organoarcillas, preparados por extrusión en doblehusillo, concluyen que los nanocompuestos basados en organoarcillas modificadas con sales de amonio con dos terminaciones alquílicas son superiores a las organoarcillas que tienen una sola terminación alquílicas, en términos de mejora en la propiedades mecánicas. Las propiedades reológicas de los nanocompuestos derivados de organoarcillas que tienen dos terminaciones alquílicas se incrementan con el contenido de arcilla y de PELBD injertado con anhídrido maleico, mientras que la permeabilidad a los gases decrece con la adición de arcilla. Truss y Yeow [27], logran mejores propiedades mecánicas como consecuencia de una buena dispersión de la organoarcilla en polietileno lineal de baja densidad injertado con anhídrido maleico, que en polietileno lineal de baja densidad puro. Otros autores han reportado resultados análogos en la preparación de nanocompuestos de polietileno de baja densidad con arcilla y concluyen que es necesario injertar la matriz polimérica con grupos polares y modificar químicamente la arcilla. Además reportan una disminución considerable en la permeabilidad de los gases al aumentar el contenido de arcilla [28, 29].

Durmuş et al. [30] estudian la estructura y propiedades físicas y de barrera de nanocompuestos PELBD/MMT-orgánica, emplean como compatibilizador polietileno de bajo peso molecular que contiene átomos de oxígeno en su cadena y diferentes números ácidos. De acuerdo con los autores, la mejora en propiedades mecánicas y de barrera podrían deberse a la facilidad con que las cadenas de polietileno con átomos de oxígeno se difunden en la galería de las arcillas.

Kato M. y col. [31], en su trabajo enfocado en nanocompuestos de polietileno injertado con 0.9 % de anhídrido maleico y montmorillonita modificada con octadecilamina reportan que la tensión y el módulo de los nanocompuestos son mas altos comparados con el polímero puro. Las mezclas se prepararon por extrusión, con tiempo de residencia de 12 min y perfil de temperaturas de 200°C-220°C. Los autores concluyen que las mejoras obtenidas se deben, en gran parte, a la buena dispersión de las arcilla y del polímero injertado en la matriz polimérica.

Xu, Fang y Tong [32] analizan las propiedades mecánicas y térmicas de las mezclas de polietileno de alta densidad-injertado con ácido acrílico y bentonita orgánicamente modificada, preparadas en cámara de mezclado con un tiempo de residencia de 20 min. Reportan que no hay cambios significativos en la temperatura de fundido, a diferentes concentraciones de arcilla, entre 1 y 4%, mientras que la resistencia a la tensión y el módulo se incrementan con el contenido de arcilla, lo que puede ser consecuencia de una buena adhesión interfacial entre la arcilla y la matriz polimérica.

Zhai y col. [33] caracterizan y comparan las propiedades térmicas de nanocompuestos de arcilla químicamente modificada y matriz polimérica de polietileno injertado con anhídrido maleico o sin injertar, preparados en cámaras de mezclado. Encontraron con las técnicas de caracterización difracción de rayos X y microscopía electrónica, que las mezclas de polietileno puro y arcilla tienen una dispersión y efecto de intercalación limitados, contrario al nanocompuesto polietileno-injertado con anhídrido maleico/arcilla, además de una mayor estabilidad térmica.

Xie et al. [34] analizan la influencia de la montmorillonita orgánicamente modificada en la morfología y en la cristalización del polietileno injertado con anhídrido maleico. Los autores reportan que los nanocompuestos cambian del tipo exfoliado al tipo intercalado al aumentar el contenido de arcilla, lo cual está determinado por el equilibrio entre las interacciones interfaciales de PE injertado con anhídrido maleico-arcilla y la atracción de Van der Waals arcilla-arcilla. También concluyen que el enlace químico o atracción entre los grupos anhídrido injertados al polietileno y las moléculas orgánicas intercaladas en la arcilla, mejoran la compatibilidad polímero-arcilla. Adicionalmente, Bellucci F., et al. [35], reportan que un parámetro de gran importancia en la síntesis de nanocompuestos es la dispersión de la arcilla, pues para obtener los efectos benéficos no es necesaria una conexión física entre las partículas.

Otros autores [36] concluyen que para compuestos de polietileno injertado con anhídrido maleico y arcilla orgánicamente modificada, el factor más importante y que determina la estructura del compuesto resultante, micro o nanocompuesto, es la proporción PE-g-AhM a organoarcilla, ya que a proporciones entre 0 y 0.45:1, se obtienen microcompuestos; para proporciones entre 0.72:1 y 2.7:1, se obtiene una mezcla entre estructuras intercaladas y exfoliadas; y para proporciones mayores 2.7:1, se logra exfoliar y dispersar completamente la arcilla en la matriz polimérica. Denis H. et al. [37], reportan que una vía para lograr un alto grado de delaminación y dispersión de la arcilla en la matriz polimérica es incrementar el tiempo de residencia en el extrusor, con mejoras en el sistema de mezclado por esfuerzos cortantes. Sin embargo, esfuerzos cortantes altos pueden tener como consecuencia una disminución en las propiedades mecánicas.

Shah y Paul [38], en su estudio sobre la degradación de arcillas orgánicamente modificadas, reportan una pérdida de intercalante orgánico durante el proceso de extrusión mayor que la pérdida reportada por análisis termogravimétrico a la misma temperatura, posiblemente como consecuencia de los esfuerzos generados durante el proceso de extrusión. De acuerdo con los autores, las organoarcillas basadas en surfactantes con múltiples grupos alquilo, tienen mayor estabilidad térmica que los surfactantes con una sola terminación alquilo. Por tanto, para obtener los beneficios de un nanocompuesto se debe evaluar la estabilidad térmica de la organoarcilla.

Capítulo 3. Materiales y Métodos

En este capítulo se describen los materiales y equipos, así como las técnicas de caracterización que se emplean en el desarrollo experimental de este trabajo. Se incluye una breve descripción de su utilidad en la caracterización de nanocompuestos. Finalmente, se describe el procedimiento experimental desarrollado.

3.1 Materiales

- Polietileno de alta densidad, (PEAD), Padmex 56035, de PEMEX grado extrusión-soplo con índice de fluidez 0.35 g/10 min.
- Polietileno lineal de baja densidad, (PELBD), DFDA 7059 Natural 7, con índice de fluidez 2 g/10 min de DOW.
- Polietileno de baja densidad, (PEBD), 150E, con índice de fluidez 0.25 g/10 min de DOW.
- Anhídrido maleico y peróxido de benzoílo de Aldrich, usados sin purificar.
- Bentonita, Actisil 220 FF con CEC 41.45 meq/100gr [1], Tonsil de México, Sud-Chemie
- L-lisina monohidroclorada grado alimenticio con 99 % de pureza de Sewon.

3.2 Equipos

- Un extrusor monohusillo Haake-Rhecord, equipado con un cabezal mezclador estático [2] al final del husillo.
- Equipo de Inyección, Ergotech 50-200 Compact de Mannesmann Demag.

3.3 Caracterización de Nanocompuestos Polímero/arcilla

Los aspectos característicos de los nanocompuestos polímero-arcilla son sus propiedades mecánicas mejoradas con bajas concentraciones de arcilla y su morfología; en la cual las placas de arcilla están dispersas y exfoliadas o intercaladas en la matriz polimérica.

Convencionalmente, para la caracterización morfológica, se emplean difracción de Rayos-X y microscopía electrónica de transmisión [3]. Recientemente, se ha propuesto el uso de criterios reológicos para explicar la relación estructura-propiedades de estos compuestos.

En este trabajo, se utilizan las técnicas mencionadas para la caracterización estructural de nanocompuestos. Adicionalmente, se emplean otras técnicas de caracterización de polímeros, como espectroscopía y análisis térmico.

3.3.1 Difracción de Rayos-X (XRD)

La cristalografía de rayos X es una técnica que consiste en hacer pasar un haz de rayos X a través de un cristal de la sustancia sujeta a estudio. El haz se divide en varias direcciones debido a la simetría de la agrupación de átomos y, por difracción, da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, aplicando la ley de Bragg. Esta técnica se emplea ampliamente para la caracterización de arcillas y, recientemente, de nanocompuestos poliméricos.

Debido a su facilidad de uso y disponibilidad, XRD se emplea comúnmente para determinar la estructura de los nanocompuestos, por detección de la posición, forma e intensidad de la reflexión basal de las láminas de silicatos distribuidas en la matriz polimérica. Para una estructura intercalada, el pico característico (001), tiende a cambiar a bajos ángulos, debido a la expansión del espacio basal. Aunque el espacio interlaminar aumente, aún existen fuerzas atractivas entre las láminas de los silicatos, que mantienen estructuras ordenadas. En contraste, para un nanocompuesto exfoliado, la separación laminar extensiva asociada con la delaminación de los tactoides iniciales dentro de la matriz polimérica tiene como resultado la eventual desaparición de la difracción de rayos X correspondiente, debido a la pérdida de la estructura cristalina de las láminas. La ausencia de picos de difracción de Bragg en los nanocompuestos puede indicar que la arcilla ha sido completamente exfoliada. Este criterio puede llevar a interpretaciones equivocadas sobre la exfoliación de la arcilla, factores como concentración y orden de la arcilla, pueden influir en los patrones de rayos X de las arcillas laminadas [4, 5]. Aunque XRD ofrece un método

conveniente para determinar el espacio interlaminar de la arcilla, poco puede decir sobre la dispersión de la arcilla en la matriz polimérica.

En este trabajo, las películas de aproximadamente 1 mm de espesor, para XRD, se prepararon en moldeo por compresión, y se caracterizaron en un equipo D8 Advance de Bruker AXS, con monocromador de grafito.

3.3.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

MET permite un entendimiento cualitativo de la estructura interna espacial de las fases y de los defectos en la estructura a través de observación directa. Para realizar MET es necesario tener especial cuidado en la selección de la muestra para garantizar que es una sección representativa del material en estudio.

En este trabajo, las muestras provenientes de las probetas de tensión o impacto, previamente fracturadas, se cortaron en secciones ultradelgadas (~80 nm) con un microtomo, provisto de cuchillas de diamante, en nitrógeno líquido. Las muestras se observaron en un microscopio electrónico de transmisión Carl Zeiss, EM910 con un voltaje de aceleración 120 kV.

3.3.3 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Los instrumentos de microscopía electrónica tienen resoluciones mejores que 5 nm y son ampliamente usados para la caracterización de superficies y la determinación de topografías de superficies. En microscopía electrónica de barrido, un haz de electrones finamente enfocado hace un barrido a través del espécimen y los electrones esparcidos, emitidos en cada punto se colectan por detectores apropiados, que forman una imagen [6].

Contrario a microscopía electrónica de transmisión, en MEB se requiere poca preparación de la muestra, para los polímeros que son pobres conductores, se deben resolver problemas como el aumento de carga. Esto, generalmente se logra cubriendo la muestra con una fina capa de un material conductor.

En este trabajo, las muestras para MEB, se cortaron en la zona de fractura de las probetas empleadas en las pruebas de impacto. Después de cubrirse al alto vacío con una capa de oro se observaron en un microscopio electrónico de barrido, Stereoscan, modelo 440.

3.3.4 Espectroscopía de Infrarrojo

La espectroscopía es el estudio de las interacciones de la radiación electromagnética con la materia. La radiación electromagnética puede dividirse en diferentes regiones de energía, que corresponden a diferentes técnicas espectroscópicas. La región desde 4000 a 400 cm^{-1} se considera la región media infrarroja, donde las bandas vibracionales y rotacionales son observadas. La energía total de una molécula tiene contribuciones electrónicas, vibracionales y rotacionales. La energía vibracional se debe a cambios en la distancia intermolecular de dos ó mas átomos; este proceso puede generar un espectro IR. Seis tipos de vibraciones corresponden a una molécula éstos son, estiramientos, simétricos o asimétricos y flexiones, que pueden ser simétricas o asimétricas, dentro o fuera del plano [7].

Los grupos funcionales tienden a absorber la radiación IR en el mismo intervalo de número de onda, independientemente de la estructura del resto de la molécula en la que el grupo funcional se encuentre. Una gráfica de la intensidad de radiación infrarroja versus el número de onda es conocida como espectro infrarrojo. El espectro IR, puede dividirse en tres regiones IR-lejano ($<400\text{cm}^{-1}$), el IR-medio (4000-400 cm^{-1}) y el IR-cercano (13000-4000 cm^{-1}). La mayoría de las aplicaciones emplean la región IR-media, la cual puede dividirse en cuatro regiones, éstas son: región de extensión X-H (4000-2500 cm^{-1}), la región de triple enlace (2500-2000 cm^{-1}), la región de doble enlace (2000-1500 cm^{-1}) y la región de caracterización (1500-600 cm^{-1}).

En este trabajo, las muestras se observaron en un espectrómetro FT-IR, Perkin-Elmer, Spectrum-100.

3.3.5 Resonancia Magnética Nuclear

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) es una herramienta para la caracterización de materiales y para el estudio de relaciones estructura-propiedades. Los estudios RMN en polímeros se hacen con el objetivo de establecer y averiguar la configuración de una cadena, la secuencia de distribución y la estructura propiamente. Como herramienta analítica esta técnica permite confirmar estructuras isoméricas y evaluar la composición de copolímeros, incluyendo la composición de polímeros selectos.

En espectroscopia RMN se aplica un campo magnético a un núcleo (^{13}C , ^{15}N , ^{17}O , ^{19}F), el cual divide el nivel de energía en dos estados con spin paralelo y anti-paralelo al campo. El cambio químico (en la escala de 0 a δ en unidades ppm) es útil para determinar la cantidad del núcleo respectivo en el compuesto.

La técnica ^1H RMN es particularmente ventajosa ya que permite estudiar el movimiento y ubicación de los protones, lo que no se logra fácilmente por otros enfoques de estudio y análisis.

Muchos polímeros son difíciles de disolver o insolubles. La RMN de sólidos generalmente da líneas amplias por efecto del acoplamiento bipolar entre núcleos y del cambio de anisotropía química, estos efectos se reducen en gel.

Para las muestras de interés ^1H RMN se efectuó en un espectrómetro Buker-advance 400 a 110 °C, las muestras se disolvieron en 1,1,2,3,-tetracloroetano deuterado. RMN de sólidos, RMN ^{13}C , se llevó a cabo en el mismo equipo con las adaptaciones correspondientes.

3.3.6 Análisis Térmico

La respuesta térmica en polímeros no se limita únicamente a medir varias transiciones de fase, también proporciona amplia información de la naturaleza y mecanismos de los procesos térmicamente inducidos, como degradación, curado y descomposición. Entre los métodos térmicos más empleados están el análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido.

El análisis termogravimétrico (TGA), se basa en medir la pérdida de masa de una muestra del espécimen como una función de la temperatura. La muestra puede mantenerse en un ambiente definido y los cambios en la temperatura pueden establecerse a una velocidad. La masa y la temperatura son los dos factores más importantes, y deben determinarse con precisión para una caracterización apropiada del material por TGA. Las principales aplicaciones de TGA en polímeros incluyen la determinación de la estabilidad térmica de los polímeros, análisis de composición e identificación de polímeros a partir de su patrón de descomposición. En este trabajo, se empleó una termobalanza 2950 de TA Instruments.

Calorimetría Diferencial de Barrido

Las aplicaciones de calorimetría diferencial de barrido en caracterización de polímeros son numerosas. La muestra se calienta progresivamente desde una temperatura inicial hasta una temperatura alta, en una atmósfera inerte. En la Figura 3.1, se presenta una curva típica de DSC, que muestra diferentes transiciones y reacciones de un polímero.

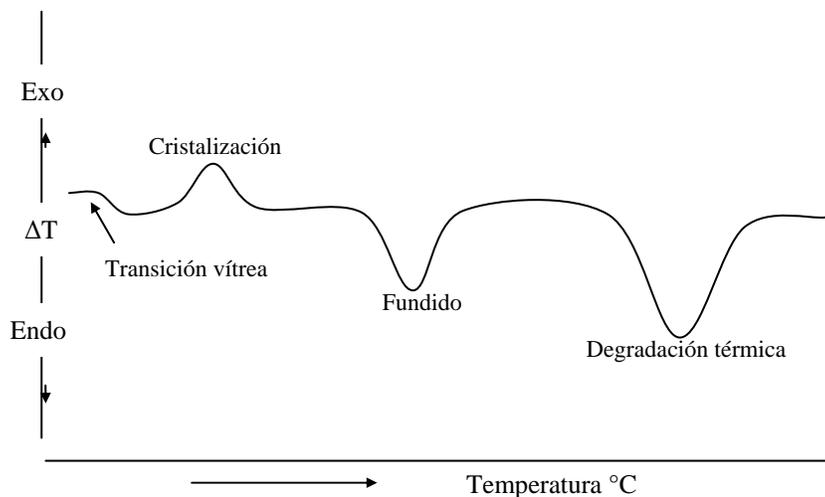


Figura 3.1 Curva DSC esquemática.

La temperatura real a la que un polímero sufre cada uno de los eventos térmicos depende de la estructura del polímero. Empezando por la temperatura más baja, la primera discontinuidad observada es la transición vítrea, la cual aparece como un cambio en la línea base, correspondiente a la diferencia en la capacidad calorífica, antes y después de la

transición. Cuando la temperatura se incrementa puede haber un pico de cristalización, seguido de un pico de fundido. A temperaturas altas (150-220°C), si el polímero es un termofijo sin curar, una exóterma debe ocurrir indicando la reacción de curado. A temperaturas aún más altas (250-500°C), el polímero sufre degradación, resultando escisión de la cadena principal, entrecruzamiento y pérdida de fracciones volátiles [8,9].

3.3.7 Propiedades Mecánicas

La caracterización de polímeros se basa principalmente en la relación estructura-propiedades. Las pruebas, basadas en propiedades mecánicas, son rutinarias para predecir el desempeño del polímero cuando se someten a esfuerzos mecánicos, así como para identificar y caracterizar a los mismos. Las fuerzas mecánicas pueden aplicarse como tracción, corte, torsión y compresión [10].

Resistencia a la tensión. Es una medida de la capacidad de un polímero para resistir fuerzas de tracción. La última resistencia a la tensión es igual a la carga que causa la fractura dividida por área transversal mínima, ASTM D-638.

Deformación. Se define como la razón de cambio de la longitud de la muestra.

Modulo elástico. Se define como la relación esfuerzo entre deformación y es la pendiente de la curva esfuerzo-deformación.

Resistencia al Impacto: Mide la energía necesaria para romper una barra con una muesca, de acuerdo a la norma correspondiente, por una carga bajo impulso y, por lo tanto, es un indicio de la tenacidad en presencia de muescas, de un material sometido a cargas de choque.

Resistencia al rasgado, se define como la medida de la capacidad de láminas o películas para soportar fuerzas de tracción, en una muestra con una muesca inicial. El método comúnmente empleado para determinar la resistencia al desgarramiento de películas plásticas es ASTM D-1004.

En este trabajo, las probetas para determinar las propiedades de tensión y de rasgado se moldearon por inyección y extrusión, de acuerdo con las normas ASTM D638 y ASTM D1004, respectivamente. Y las propiedades mecánicas se determinaron en un equipo de pruebas Instron-5500R.

3.3.8 Reología

El comportamiento reológico de los compuestos poliméricos en estado fundido es muy crítico para entender la procesabilidad y la relación estructura-propiedades de estos materiales.

En un amplio sentido, el término reología se refiere al estudio de la deformación, así como al flujo de materiales bajo la influencia de esfuerzos aplicados. Entonces, el comportamiento reológico de los polímeros comprende un amplio intervalo de fenómenos macroscópicos, incluyendo:

- Flujo de líquidos viscosos, esto es, deformación irreversible
- Propiedades mecánicas de sólidos elásticos
- Viscoelasticidad, esto es, propiedades de flujo que dependen del tiempo

En términos clásicos, las propiedades mecánicas de sólidos elásticos pueden ser descritas por la ley de Hooke, la cual declara que un esfuerzo aplicado es proporcional a la deformación resultante, pero independiente de la velocidad de deformación. Para líquidos, la declaración correspondiente se conoce como ley de Newton, con el esfuerzo independiente de la deformación, pero proporcional a la velocidad de deformación. Ambas leyes son limitadas, ya que, en muchos casos, los materiales exhiben características tanto de líquidos como sólidos y ninguna de las leyes puede describir este comportamiento, se dice que el sistema es viscoelástico. Los polímeros son viscoelásticos, y son altamente dependientes de la temperatura en sus propiedades viscoelásticas. La componente elástica de un material se puede caracterizar por el módulo de almacenamiento, G' , mientras que la componente viscosa por el módulo de pérdida, G'' .

Las componentes G' y G'' , se miden mediante experimentos de corte oscilatorio. Una prueba oscilatoria, se lleva a cabo en un intervalo de frecuencia. Los valores de G' y G'' , varían con la frecuencia aplicada, ω .

En este trabajo, las pruebas reológicas fueron realizadas en un reómetro de la marca TA-Instruments, AR-1000, de esfuerzo controlado con geometría de platos paralelos de 25mm de diámetro y un espacio entre platos de 500 μm . Todas las pruebas reológicas fueron hechas a temperatura de 200 $^{\circ}\text{C}$.

3.4 Experimentación

Para el desarrollo del nanocompuesto polimérico PEAD/PEBD/PELBD/arcilla, se propuso un esquema experimental constituido por tres etapas, Figura 3.2.

- 1^a. Etapa. Formulación de una mezcla de polietilenos con propiedades mecánicas superiores.
- 2^a. Etapa. Funcionalización de la mezcla polimérica con propiedades mecánicas superiores.
- 3^a. Etapa. Formulación de nanocompuesto.

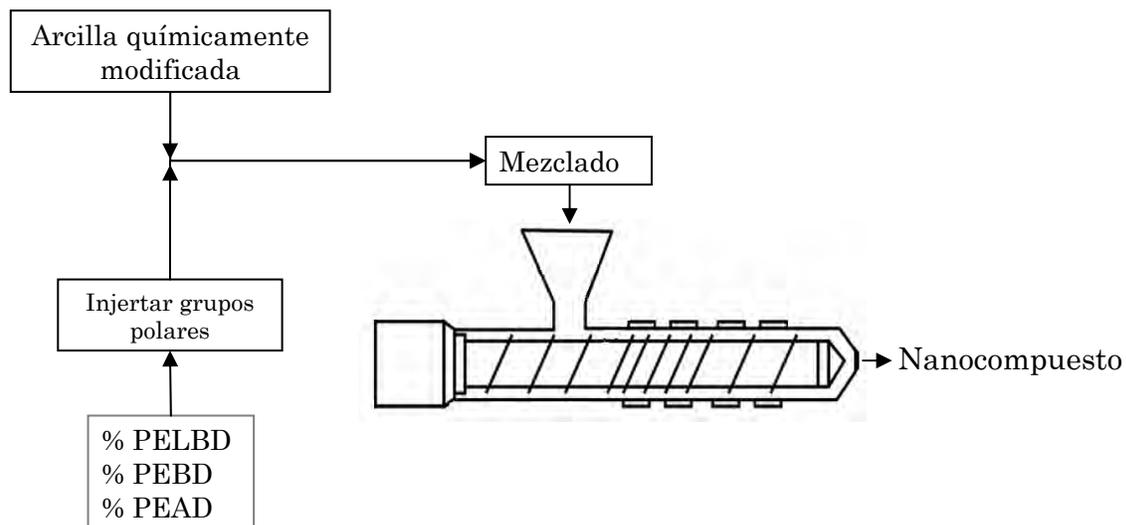


Figura 3.2. Esquema experimental propuesto.

1ª etapa. Mezcla de polietilenos.

En esta primera etapa experimental se preparó una mezcla de polietilenos, con las mejores propiedades mecánicas, por tanto la guía para el desarrollo de esta mezcla fueron las propiedades de tensión y rasgado. Las mezclas se procesaron en un extrusor monohusillo con cabezal mezclador estático, a 50 rpm y con un perfil de temperaturas 160, 180, 200 y 220°C, con dado de filamento, enfriado en baño de agua, para peletizar inmediatamente.

2ª. Etapa: Funcionalización de la mezcla polimérica.

Una vez desarrollado la mezcla de polietilenos con propiedades mecánicas superiores, la siguiente etapa consiste en funcionalizar la mezcla de polietilenos, con la finalidad de injertar grupos polares que la hagan compatible con la arcilla, para la formulación de nanocompuestos y a la vez se mejore la compatibilidad de la mezcla. El injerto se llevó a cabo por extrusión reactiva, con peróxido de benzoílo como iniciador y como molécula injertante al anhídrido maleico.

Para una mejor dispersión del anhídrido maleico (AhM) y del peróxido de benzoílo en el polímero, estos se disuelven en acetona, la disolución se mezcla con el polímero, y después de evaporar el disolvente se procede con la extrusión.

Contenido de anhídrido maleico injertado

Para determinar el porcentaje de anhídrido maleico en el polietileno injertado, en primer lugar se purifica la muestra, para eliminar la fracción insoluble y el anhídrido maleico sin reaccionar, mediante el siguiente procedimiento:

Purificación de la muestra

Para eliminar el anhídrido maleico residual, sin reaccionar, se llevó a reflujo 5-6 g de la muestra injertada en 200 ml de xileno, durante 4 h. La solución caliente se filtró en 400 ml de acetona, el precipitado se filtró y se lavó dos veces con acetona. Este polímero, soluble en xileno, se precipitó en acetona y se secó a 60 °C durante toda la noche.

El contenido de anhídrido maleico del polímero soluble o del polímero purificado, se calculó por el número ácido. El cual se obtiene calentando a reflujo de 0.4-0.6 g de polímero durante 1 h en 100 ml de xileno saturado con agua. La solución caliente fue titulada inmediatamente con solución 0.05 etanólica de hidróxido de potasio 0.05 N, con 3 o 4 gotas de azul de timol al 1% en DMF como indicador. Se añadió 0.5-1 ml de KOH en exceso, para retrotitular la solución azul, por adición de solución isopropanólica de ácido clorhídrico 0.05 N, hasta el punto amarillo final.

El número ácido se convirtió a contenido de anhídrido maleico, mediante las siguientes formulas:

$$\text{No. Ácido (mg KOH/g)} = \frac{V_{\text{KOH}} (\text{mL}) * C_{\text{KOH}} (N) * 56.1}{g_{\text{polimero}}}$$

$$\text{Porcentaje de injerto} = \frac{\text{No. Acido} * 98.1}{2 * 561} * 100\%$$

3ª. Etapa: Formulación de Nanocompuestos

Para el desarrollo del nanocompuesto PEAD/PEBD/PELBD/arcilla, en primer lugar se modificó químicamente la bentonita. La modificación química se realizó con L-lisina monoclóhidratada.

Modificación con L-lisina monoclóhidratada

Se disolvieron 20 g de L-lisina monoclóhidratada en 1 l de agua a 60 °C, con agitación constante durante 10 min. Se adicionó a la solución 200 g de bentonita, manteniendo con agitación durante 30 min, para secar a 90°C durante toda la noche. El sólido resultante se pulverizó en un molino de alta velocidad.

Una vez modificada la bentonita, se procedió a la formulación del nanocompuesto PEAD/PEBD/PELBD/arcilla, la cual se realizó en dos etapas: En la primera etapa se injertó el anhídrido maleico en el polietileno de baja densidad. En la segunda etapa se mezclaron los polietilenos puros con el polietileno injertado con anhídrido maleico y una de las arcillas químicamente modificadas. La mezcla formulada se procesó en un extrusor monohusillo con mezclador estático, con un perfil de temperaturas 160, 180, 200 y 220 °C, a 50 rpm.

3.5 Procesamiento en solución

Con el único propósito de intentar esclarecer el mecanismo de interacción polietileno/bentonita se sintetizó en solución un nanocompuesto polietileno de baja densidad injertado con 2 phr de anhídrido maleico y 5 phr de bentonita modificada con L-lisina. En un matraz de tres cuellos se disolvieron 2 g de polietileno de baja densidad injertado con 2 phr de anhídrido en 400 ml de xileno la solución se dejó en reflujo durante 60 min, posteriormente se adicionaron 0.05gr de bentonita L-lisina la solución se llevó a reflujo 30 min. Transcurrido el tiempo de reacción la solución se filtró y el sólido obtenido se secó a 140 °C hasta peso constante. Esta muestra se identificó como Nano-solución.

Capítulo 4. Resultados: Análisis y Discusión.

En este capítulo se describen y analizan los resultados experimentales obtenidos. El orden de presentación se realiza de acuerdo con el esquema experimental propuesto.

4.1 Mezcla de Polietilenos

Previo a la formulación de la mezcla de polietilenos, se caracterizó cada uno de los componentes mediante propiedades mecánicas y térmicas, Tabla 4.1 y 4.2.

Tabla 4.1. Resumen de propiedades mecánicas.

Muestra	Tensión (MPa)	Módulo (MPa)	Deformac. %	Tenacidad (MPa)	Energía (J)	Rasgado (kg _f /mm)
PEAD	21	481	109	14	34	12
PEBD	13	93	82	8	20	9
PELBD	12	147	539	50	125	11

Tabla 4.2. Propiedades térmicas de polietilenos.

Muestra	T _f (°C)	Estabilidad Térmica
PEAD	143	442 °C
PEBD	120	431 °C
PELBD	131	441 °C

Para formular la mezcla de polietilenos con mejores propiedades mecánicas, se considera como punto inicial la composición de una mezcla comercial PEAD 18%, PEBD 12% y PELBD 70%. A partir de esta formulación se realizan las primeras mezclas, con mínimas variaciones a la composición de referencia. Las propiedades mecánicas de estas mezclas se presentan en la tabla 4.3.

Muestra 1: 18% PEAD, 13% PEBD y 69% PELBD

Muestra 2: 18% PEAD, 22% PEBD y 60% PELBD

Muestra 3: 30% PEAD, 10% PEBD y 60% PELBD

Tabla 4.3 Propiedades mecánicas.

Muestra	Tensión (MPa)	Módulo (MPa)	Deformac. %	Tenacidad (MPa)	Energía (J)	Rasgado (kg _f /mm)
Muestra 1	15	155	146	63	52	10.2
Muestra 2	17	191	148	43	79	10.9
Muestra 3	19	238	127	40	82	11.3

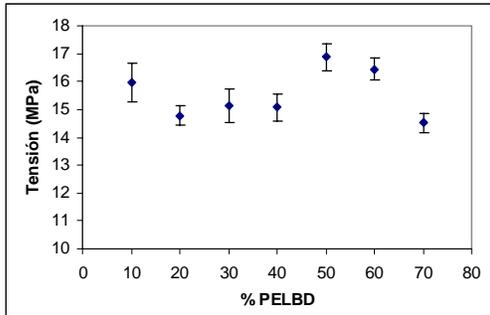
En las propiedades mecánicas se observa que variar la proporción de polietileno de alta densidad, en más de un **25% no impacta notablemente en las propiedades mecánicas de la mezcla**. Por tanto, la proporción de polietileno de alta densidad se fija en 25% y se realiza un barrido con proporción variable de los polietilenos de baja densidad y lineal de baja densidad, de acuerdo a la Tabla 4.4

Tabla 4.4. Mezclas de polietilenos variando el porcentaje de PELBD y PEBD.

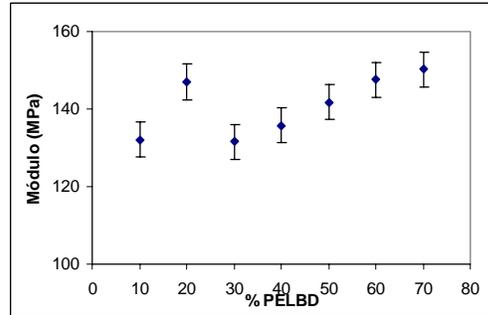
Muestra	% PEAD	% PEBD	% PELBD
4	25	5	70
5	25	15	60
6	25	25	50
7	25	35	40
8	25	45	30
9	25	55	20
10	25	65	10

En la Figura 4.1, se observa que las propiedades mecánicas de las mezclas de polietilenos se dividen en tres zonas, una zona pobre en PELBD, una segunda zona rica en PELBD con propiedades mecánicas superiores y una tercera zona de transición entre ambos comportamientos, 40-50% de PELBD. De acuerdo con este comportamiento no es posible maximizar todas las propiedades mecánicas en una mezcla. Como la resistencia al rasgado es una propiedad mecánica importante en la fabricación de películas poliméricas, se considera a la resistencia al rasgado como una propiedad mecánica crítica para esta formulación y por tanto como el criterio de decisión. La Figura 4.1-f muestra que la resistencia al rasgado tiene valores superiores en concentraciones de PELBD cercanas a 30%. Para verificar la concentración óptima se realiza un barrido más estrecho entre 38% y

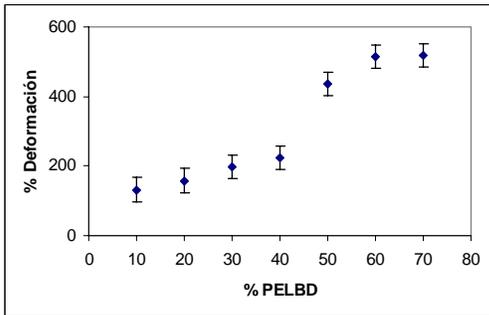
50% de PELBD, cuyas propiedades mecánicas y composición se presentan en la Tabla 4.5, en donde todas las mezclas formuladas contienen 25 % de PEAD.



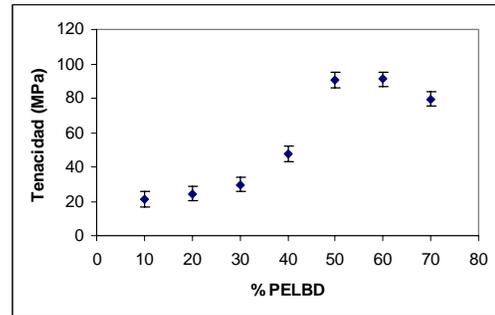
a). Tensión vs % PELBD



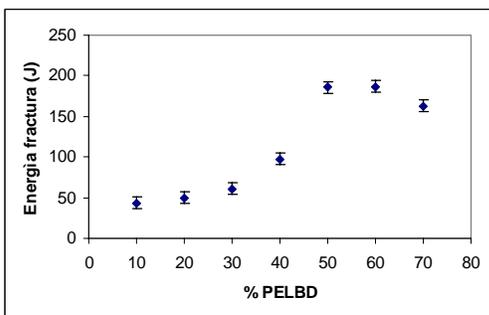
b). Módulo vs % PELBD



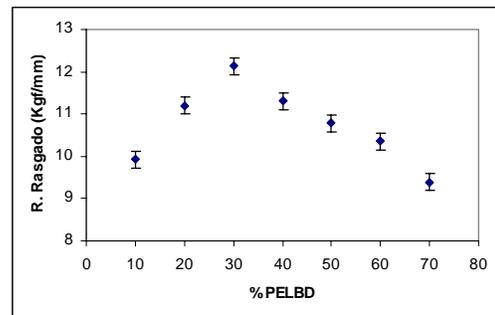
c). Deformación vs % PELBD



d). Tenacidad vs % PELBD



e). Energía de fractura vs % PELBD



f). Resistencia al rasgado vs % PELBD

Figura 4.1. Propiedades mecánicas de mezclas de polietilenos con porcentaje de PELBD y PEAD variable.

Tabla 4.5. Propiedades mecánicas de mezclas con el porcentaje de PELBD variable.

% PELBD	Tensión (MPa)	Módulo (MPa)	Deformac. (%)	Tenacidad (MPa)	Energía (J)	Rasgado (kg _f /mm)
38	15	167	225	32	78	10.9
40	15	150	224	47	97	11.3
42	17	174	224	67	164	11.8
44	18	157	257	65	158	11.2
46	17	160	270	69	169	10.9
48	17	157	322	77	188	10.5
50	117	142	437	91	186	10.7

De acuerdo con la Tabla 4.5 la formulación con propiedades mecánicas superiores, con referencia al rasgado y al módulo, y que será la matriz polimérica para la formulación del nanocompuesto PEAD/PEBD/PELBD/arcilla, que presenta la siguiente composición:

Mezcla óptima:

25% Polietileno de alta densidad

33% Polietileno de baja densidad

42% Polietileno lineal de baja densidad

Para la mezcla óptima, el valor de las propiedades mecánicas calculadas con la regla de mezclado, en su mayoría son menores que los valores obtenidos experimentalmente, Tabla 4.6.

Tabla 4.6. Propiedades mecánicas experimentales y teóricas para mezcla óptima.

Muestra	Tensión (MPa)	Módulo (MPa)	Deformac. %	Tenacidad (MPa)	Energía (J)	Rasgado (kg _f /mm)
Mezcla óptima	17	174	224	67	164	11.8
Regla de mezclado	1514.6	213	281	27	68	11.6

4.1.1 Propiedades Reológicas de la Mezcla Óptima de Polietilenos.

La procesabilidad de los materiales poliméricos está estrechamente relacionada a las propiedades reológicas en estado fundido. Por ejemplo, la estabilidad de la burbuja en la producción de películas por extrusión-soplado del PELBD es inferior que la del PEBD con índices de fluidez similares. Esta inestabilidad frecuentemente representa un problema en el procesamiento comercial de polímeros.

En la Figura 4.2 se muestra el comportamiento de la viscosidad cortante de la mezcla de polietilenos óptima y de los polietilenos componentes de esta mezcla, en la gráfica se observa que a bajas frecuencias de corte la viscosidad de la mezcla óptima de polietilenos tiene un valor entre el polietileno lineal de baja densidad y los polietilenos de alta y baja densidad. A altas frecuencias, el valor de la viscosidad de la mezcla y de los componentes tiende al mismo valor. Entonces, la mezcla óptima ofrece la oportunidad de obtener un material con propiedades mecánicas que combinan los beneficios de los componentes y sin la dificultad de procesamiento del PEAD y del PEBD.

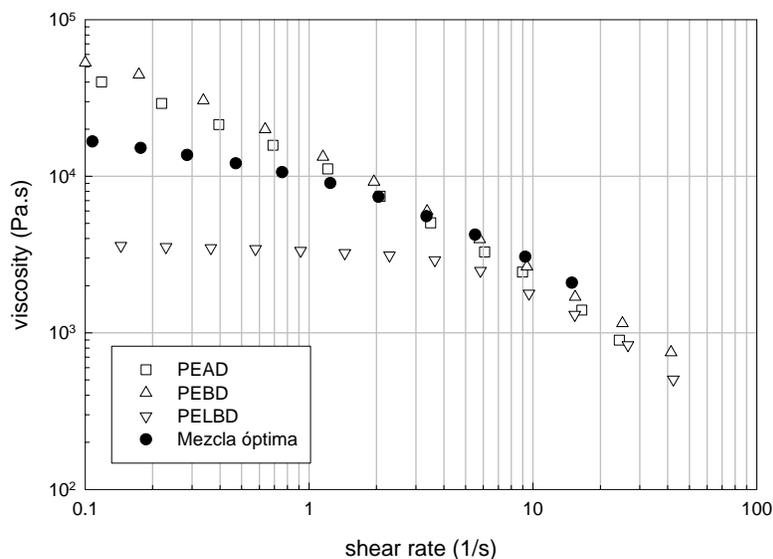


Figura 4.2. Viscosidad cortante de mezcla de polietilenos puros.

4.2 Injerto de Anhídrido Maleico

El injerto de anhídrido maleico en uno de los componentes de la mezcla de polietilenos mejora la compatibilidad de la mezcla al mismo tiempo, modifica la polaridad de la misma [1], de tal manera que, la formación de interacciones con la arcilla químicamente modificada en la síntesis de nanocompuestos polímero-arcilla es posible.

4.2.1 Propiedades Mecánicas

Para seleccionar el polietileno en el cual se debe injertar el anhídrido maleico, se prepararon mezclas injertando un polietileno con anhídrido maleico a la vez; el injerto se efectúa en diferentes cantidades. En la Tabla 4.7, se describen las composiciones de las mezclas preparadas. Para estas mezclas, el polietileno injertado con anhídrido maleico se adiciona en la proporción correspondiente a la mezcla óptima (25% PEAD+33% PEBD+42% PELBD).

Tabla 4.7. Composición de mezclas con polietilenos injertados con anhídrido maleico.

Mezcla	Composición
AD-1	Mezcla óptima de polietilenos con PEAD injertado con 0.5 phr AhM + 0.05 phr BPO
AD-2	Mezcla óptima de polietilenos con PEAD injertado con 1.0 phr AhM + 0.10 phr BPO
BD-1	Mezcla óptima de polietilenos con PEBD injertado con 0.5 phr AhM + 0.05 phr BPO
BD-2	Mezcla óptima de polietilenos con PEBD injertado con 1.0 phr AhM + 0.10 phr BPO
BD-3	Mezcla óptima de polietilenos con PEBD injertado con 1.5 phr AhM + 0.15 phr BPO
LB-1	Mezcla óptima de polietilenos con PELBD injertado con 0.5 phr AhM + 0.05 phr BPO
LB-2	Mezcla óptima de polietilenos con PELBD injertado con 1.0 phr AhM + 0.10 phr BPO

La Tabla 4.8 presenta las propiedades mecánicas de las mezclas preparadas con un polietileno injertado con anhídrido maleico. En las mezclas que contienen polietileno de alta densidad injertado con anhídrido maleico (AD-1, AD-2 y AD-3) no se reporta la resistencia al rasgado, debido a la dificultad para formar la película.

Tabla 4.8. Propiedades mecánicas de las mezclas con los polietilenos injertados.

Mezcla	Tensión (MPa)	Módulo (MPa)	Deformac. (%)	Tenacidad (MPa)	Energía (J)	Rasgado (kg _f /mm)
Mezcla óptima	17	174	224	67	164	11.8
AD-1	23	617	13	16	40	--
AD-2	24	610	13	12	33	--
BD-1	16	225	459	66	157	10.3
BD-2	17	210	493	75	179	11.8
BD-3	16	195	481	71	170	10.6
LB-1	12	147	531	50	130	9.1
LB-2	13	154	534	47	141	9.6

En las propiedades mecánicas de las mezclas con un polietileno injertado, Tabla 4.8, se observa un aumento generalizado. Los beneficios más significativos se obtienen en la mezcla con el polietileno de baja densidad injertado. Por tanto, para la formulación de nanocompuestos de PEAD/PEBD/PELBD/arcilla, se selecciona la formulación:

25% PEAD

33% PEBD injertado con 0.5 phr de anhídrido maleico

42% PELBD

La mejora en las propiedades mecánicas es consecuencia de factores como: el porcentaje de injerto, la ausencia de entrecruzamiento y de la miscibilidad de la mezcla.

4.2.2 Miscibilidad de la mezcla y curva maestra.

Una técnica ampliamente usada para determinar la compatibilidad de mezclas es calorimetría diferencial de barrido, que para mezclas miscibles muestra un solo pico de fusión. Y para mezclas inmiscibles se observan diferentes picos de fusión, los cuales corresponden a cada componente.

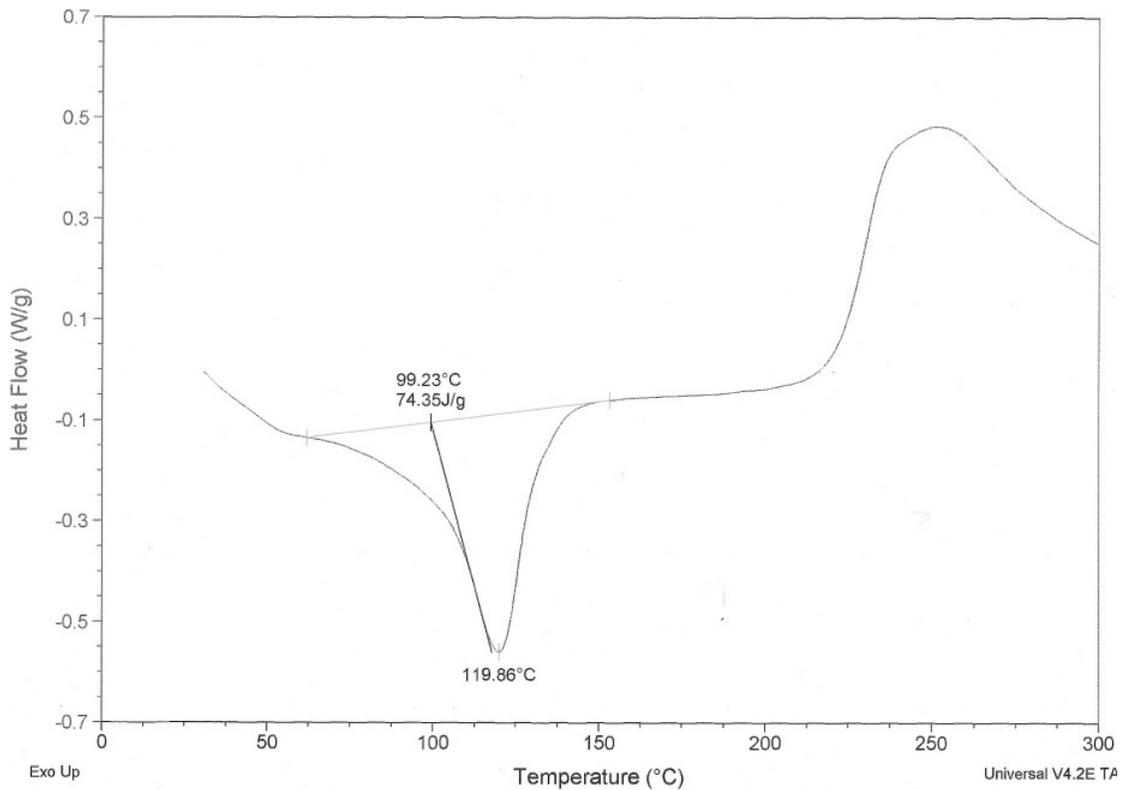


Figura 4.3. Calorimetría diferencial de barrido de la mezcla BD-1.

En el termograma de la mezcla BD-1 se observa un solo pico de fusión en 119°C, que en mezclas poliméricas es indicativo de compatibilidad de las mismas. Aunque debido a la proximidad de los puntos de fusión de los componentes, es posible que en la señal única se traslapen los puntos de fusión de los componentes, por tanto el criterio de compatibilidad es limitada es este caso.

Chae Dae y Hsiao-Ken [2], reportan que en la grafica del módulo de pérdida contra el módulo de almacenamiento, llamada gráfica Cole-Cole de mezclas miscibles, se produce una curva maestra independiente de la composición y la temperatura, pues la razón de cantidad de energía almacenada G' a la cantidad de energía disipada G'' será independiente de la composición de la mezcla.

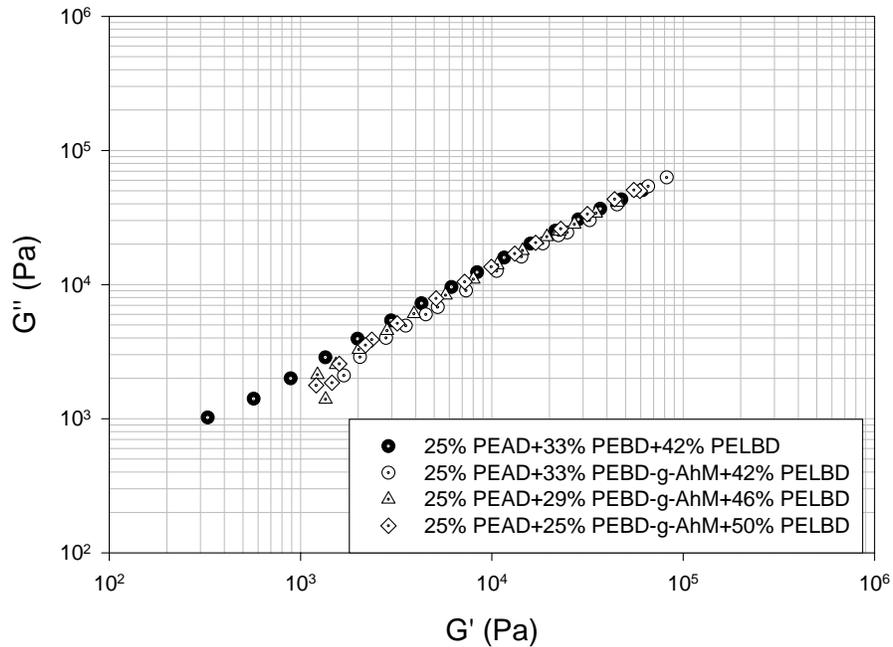


Figura 4.4. Gráfica Cole-Cole para mezclas de polietilenos con diferentes porcentajes de PEBD injertado con 0.5 phr de anhídrido maleico.

Con base en la Figura 4.4, la mezcla BD-1 para el intervalo analizado es miscible y la miscibilidad de la mezcla es independiente de la cantidad de polietileno de baja densidad injertado. En la grafica Cole-Cole se observa dispersión de las curvas a bajas frecuencias. Esto puede deberse a cadenas poliméricas de bajo peso molecular [3].

4.2.3 Injerto de anhídrido maleico

De acuerdo a la Tabla 4.8 el injerto que ofrece mayores beneficios en las propiedades mecánicas de la mezcla de polietilenos es el injerto de 0.5 phr de anhídrido maleico en el polietileno de baja densidad; la presencia de anhídrido maleico en el polietileno de baja densidad mejora la compatibilidad de la mezcla, reflejándose en propiedades mecánicas superiores: De este comportamiento es posible suponer la existencia de una interacción química entre el grupo polar injertado y las cadenas de polietileno puro adyacentes [4]. Esta interacción química, se atribuye interacciones dipolo-dipolo (Figura 4.5), que es una de las contribuciones más importantes de los grupos funcionales injertados en la mejora de compatibilidad de mezclas poliméricas [5].

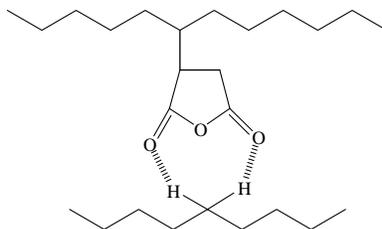


Figura 4.5. Posibles interacciones en la mezcla polimérica funcionalizada.

Para caracterizar los polietilenos injertados y con la finalidad de aportar evidencias sobre las diferencias estructurales moleculares de los injertos, se determina, en primer lugar, el porcentaje de injerto de anhídrido maleico logrado. En la Tabla 4.9 se describen los porcentajes de anhídrido maleico injertado para los polietilenos PEAD, PEDB y PELBD a 1 phr.

Tabla 4.9 Porcentaje de anhídrido maleico injertado en polietilenos.

Polietileno	Anhídrido maleico (phr)	% de anhídrido maleico injertado
PEAD	1	0.30
PEBD	1	0.78
PELBD	1	0.41

La diferencia en el porcentaje de anhídrido maleico injertado en los polietilenos de alta densidad, de baja densidad y lineal de baja densidad son evidencia de las desigualdades estructurales en la molécula injertada, así como, de la diferencia en la posición y estructura del injerto. Adicionalmente, el desempeño de adhesión y compatibilidad de polietilenos funcionalizados con anhídrido maleico dependen en gran parte de la microestructura, cuyo conocimiento detallado es importante. Muchas propuestas se han hecho en la literatura sobre la estructura de los polietilenos injertados con anhídrido maleico, pero los bajos niveles de injerto hacen difícil la caracterización de la estructura injertada. Diversos estudios han demostrado que las vías de reacción dependen de la estructura molecular de las poliolefinas y que el uso de peróxidos como iniciador puede causar entrecruzamiento o escisión de la cadena simultáneamente con la reacción de injerto.

4.2.4 Espectroscopía IR

Para verificar el injerto de anhídrido maleico se realiza espectroscopía infrarrojo a los polietilenos injertados. Espectroscopía IR no es una herramienta que permita diferenciar el anhídrido maleico no reaccionado de las moléculas injertadas, por tanto la técnica de IR, se realiza a muestras previamente purificadas. El anhídrido maleico es altamente soluble en acetona, por tanto, después de purificar la muestra es poco probable que persista anhídrido maleico sin reaccionar en la muestra.

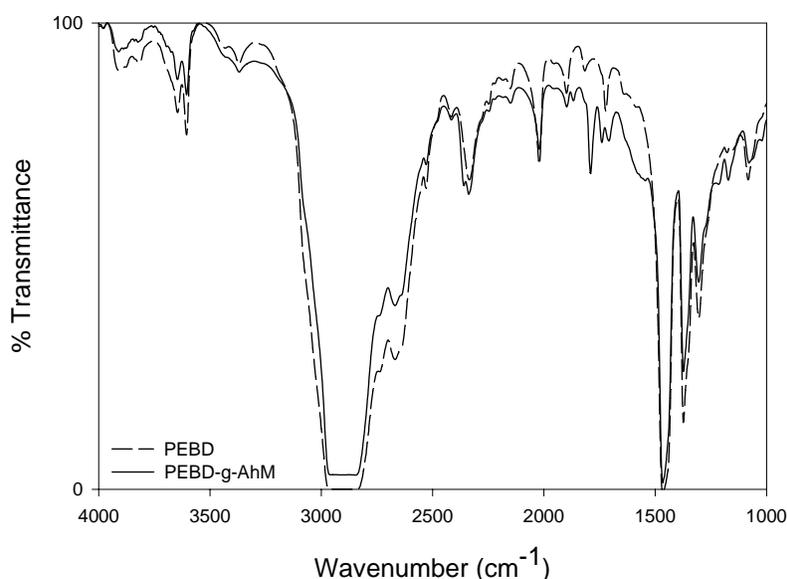


Figura 4.6. IR polietileno de baja densidad injertado con anhídrido maleico.

La Figura 4.6 presenta las curvas comparativas entre el polietileno de baja densidad y el polietileno de baja densidad injertado con anhídrido maleico, en donde se observan las señales características del anhídrido maleico injertado en 1851 y 1788 cm^{-1} , correspondientes a las extensiones simétricas y asimétricas del grupo carbonilo; la señal en 1712 cm^{-1} , corresponde al anhídrido maleico hidrolizado. Sheshkali H., Assempour H. y Nazockdast H. [6], reportan que la banda característica del anhídrido maleico se ubica entre 1830 - 1750 cm^{-1} , mientras que Liu N., Baker W. y Russell K. [7] y Wang Y., et al. [8], reportan las bandas de absorción características del grupo carbonilo del anhídrido maleico en 1786 cm^{-1} . Li C., et al. [9]. reportan que las bandas de absorción del polietileno de baja

densidad injertado con anhídrido maleico se localizan en 1865 para el anhídrido maleico y en 1711 para el ácido maleico. En congruencia con lo reportado por estos autores, la señal detectada en el polietileno injertado en 1786 cm^{-1} , corresponde al injerto de anhídrido maleico en el PEBD, la cual se confirma con la presencia de una señal de menor intensidad en 1164 cm^{-1} . Ranganathan y col. [10] reportan que el IR es una herramienta que puede emplearse para la identificación de residuos de anhídrido maleico, debido a que los anhídridos cíclicos saturados con un anillo de 5 carbonos, como los producidos en el anhídrido maleico injertado, exhiben bandas en 1865 cm^{-1} y en 1786 cm^{-1} correspondientes a las extensiones asimétricas y simétricas del C=O.

El IR no aporta evidencia sobre el sitio de injerto o configuración del mismo, por esta razón, se deben emplear técnicas adicionales que complementen la información obtenida sobre el injerto de anhídrido maleico en el polietileno de baja densidad.

Sitio de injerto

Algunos estudios realizados en compuestos modelo y su análisis espectroscópico de RMN, aportan evidencia que permite concluir que en el PEBD se injertan anillos individuales de anhídrido succínico, mientras que en el PEAD el injerto es en oligómeros de 2 o 3 unidades.

Según Ranganathan et. al., el injerto puede tener lugar en los carbonos terciarios, secundarios, y primarios a lo largo de la cadena de hidrocarburos, en donde el orden de preferencia es terciario > secundario > primario. En el caso del PEBD, los autores concluyen que el anhídrido maleico se injerta principalmente en carbonos terciarios como unidades, atribuible a la presencia de sitios terciarios en la cadena con hidrógenos fácilmente transferibles que pueden terminar la reacción. En poliolefinas lineales, el injerto está aleatoriamente distribuido.

Heinen W. et al. [11] en sus estudios realizados en RMN, sobre la estructura molecular de las poliolefinas injertadas con anhídrido maleico concluyen que la presencia de señales de carbonos metileno después de la adición de anhídrido maleico a un macrorradical, o de un

radical succínico en el caso de oligomerización de anhídrido maleico, tiene lugar por transferencia de átomos de hidrogeno de la cadenas poliméricas. La ausencia de oligómeros de anhídrido maleico injertados en estructuras altamente ramificadas puede explicarse por la abundancia de hidrógenos unidos a carbonos terciarios fácilmente transferibles en estos materiales. La generación de macrorradicales por la transferencia de hidrógeno a radicales succinil son nuevos sitios disponibles para reacciones de injerto, esto significa que más de una unidad de anhídrido maleico puede ser injertado por un solo iniciador radical.

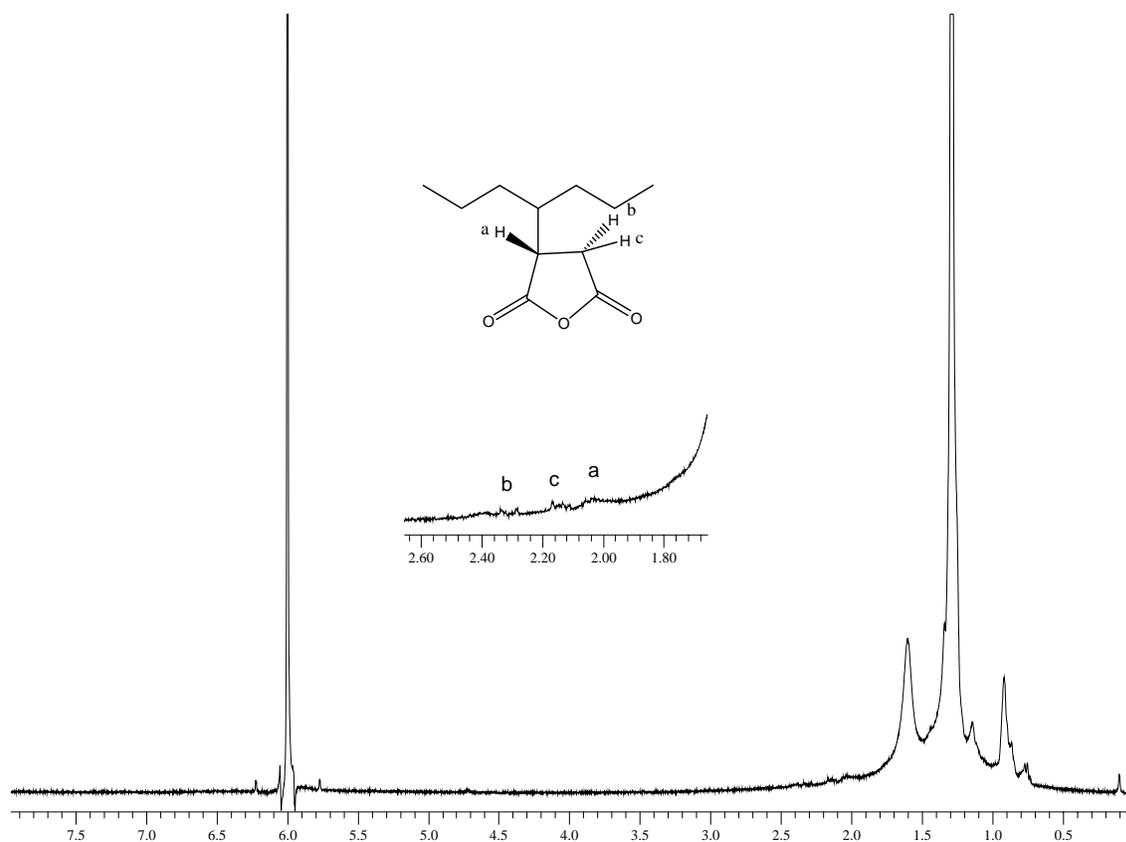


Figura 4.7. ¹H RMN Polietileno injertado con anhídrido maleico.

El espectro ¹H RMN del polietileno de baja densidad injertado con anhídrido maleico se muestra en la Figura 4.7. Además de las señales para CH₃ ($\delta=1.327$ ppm) y (CH₂)_n ($\delta=0.907$ ppm), aparecen algunas señales débiles en 1.7-4.8 ppm, que han sido asociadas al anhídrido succínico sustituido [12-15].

De acuerdo con lo anterior y los resultados experimentales obtenidos, el PEBD tiene el grado de injerto más alto, probablemente debido a la mayor cantidad de hidrógenos unidos a carbonos terciarios por cadena, los cuales son más lábiles y, por tanto, extraíbles con más facilidad, lo que genera sitios activos para la inserción de anhídrido maleico. Por otro lado, el polietileno con menor porcentaje de injerto es el PEAD, por ser la cadena con menos ramificaciones, prácticamente lineal. Sin embargo, la presencia de antioxidantes y otros estabilizadores pueden afectar el proceso de inserción debido a su función específica y, consecuentemente, disminuir el grado de injerto.

Liu y Baker [7] reportan que RMN aporta evidencias suficientes para concluir que el anhídrido succínico se injerta unitariamente a las cadenas ramificadas de polietileno. Por otra parte y apoyando esta teoría, Russell K. [16 y 17] en su trabajo sobre injerto de anhídrido maleico en compuestos modelo, reporta que en la caracterización con H^1 -RMN hay evidencia suficiente para concluir que los anillos de anhídrido succínico se unen individualmente a la cadena, y los injertos que contienen más de una unidad de anhídrido succínico deben estar ausentes. De estar presentes la proporción es muy baja, y concluye que a temperaturas superiores a $160^{\circ}C$ no hay homopolimerización del anhídrido maleico y que el entrecruzamiento ocurre en todos los casos, pero cuando el porcentaje de injerto no excede al 2% en peso, el entrecruzamiento no es significativo.

4.2.5 Análisis Reológico de los Polietilenos Injertados con Anhídrido Maleico

Para los polietilenos que se emplean en este trabajo el injerto de anhídrido maleico incrementa las propiedades viscoelásticas a bajas frecuencias; a altas frecuencias prácticamente no hay variación. En el polietileno de alta densidad, la viscosidad compleja aumenta aproximadamente 2 veces al injertar 0.5 phr de anhídrido maleico, mientras que el aumento en la viscosidad compleja con 1 phr de injerto es menor, Figura 4.8. El injerto de anhídrido maleico aumenta la elasticidad del polietileno de alta densidad, además reduce la diferencia entre los módulos elástico y viscoso, Figura 4.10 y 4.11.

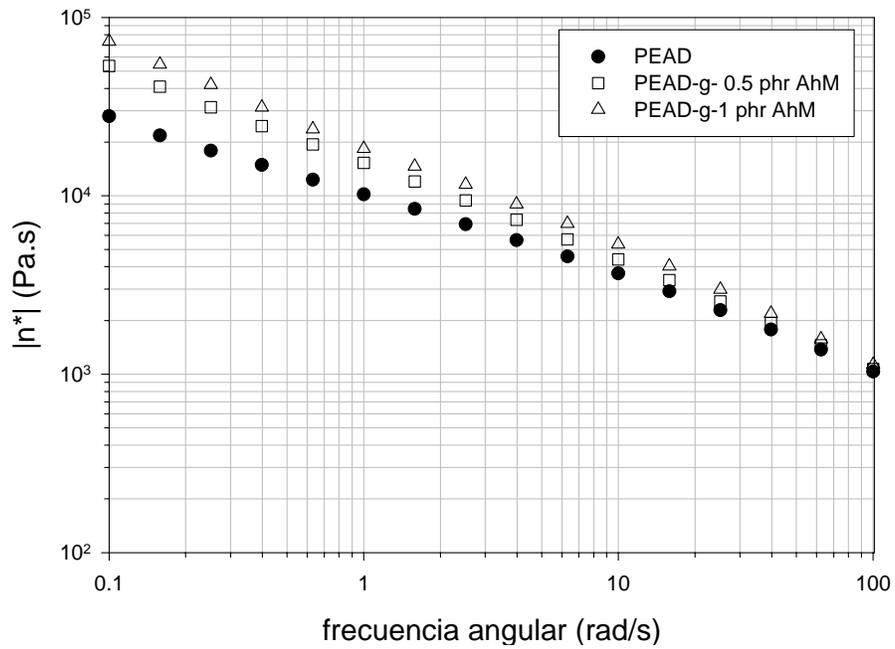


Figura 4.8. Viscosidad compleja polietileno de alta densidad puro e injetado.

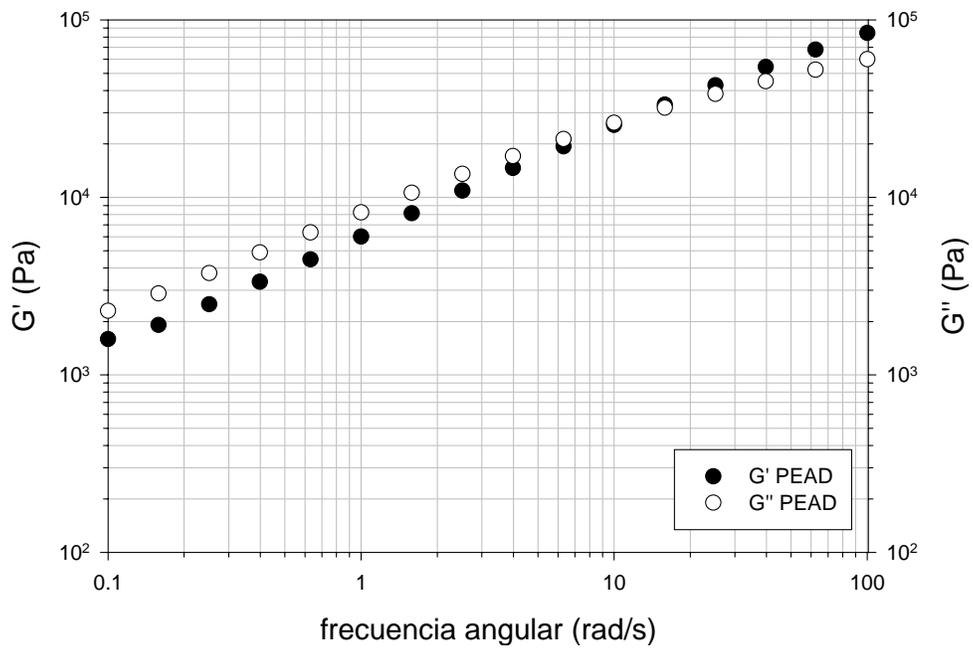


Figura 4.9. Módulo elástico y módulo viscoso del polietileno de alta densidad puro.

El módulo elástico y el módulo viscoso del polietileno de alta densidad puro tienen magnitud similar, Figura 4.9. En el polietileno de alta densidad injertado con 0.5 phr y con 1 phr de anhídrido maleico, se observa la misma tendencia en la magnitud de los módulos, Figuras 4.10 y 4.11. También se observa que el polietileno puro se vuelve más elástico a altas frecuencias y los módulos tienen un punto de cruce, en 12 rad/seg, mientras que las muestras de polietileno de alta densidad injertado con 0.5 y 1 phr de anhídrido maleico, exhiben zonas de superposición.

Las zonas de superposición en los módulos son características de polímeros con una estructura estable. Para el polietileno de alta densidad injertado con anhídrido maleico, esta estructura puede tener origen en el entrecruzamiento del polímero.

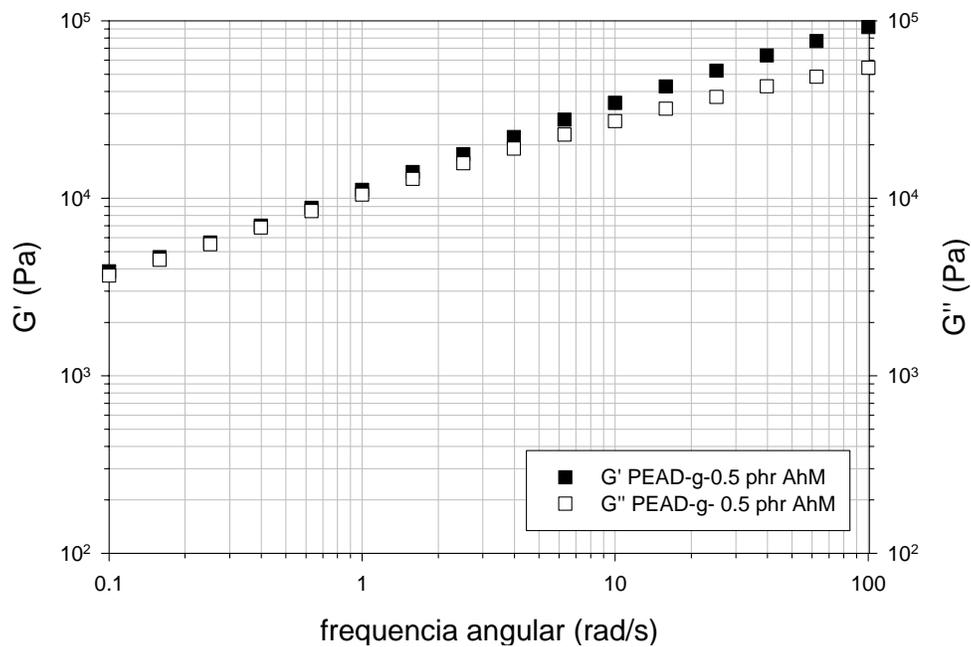


Figura 4.10. Módulo elástico y módulo viscoso del polietileno de alta densidad injertado con 0.5 phr de anhídrido maleico.

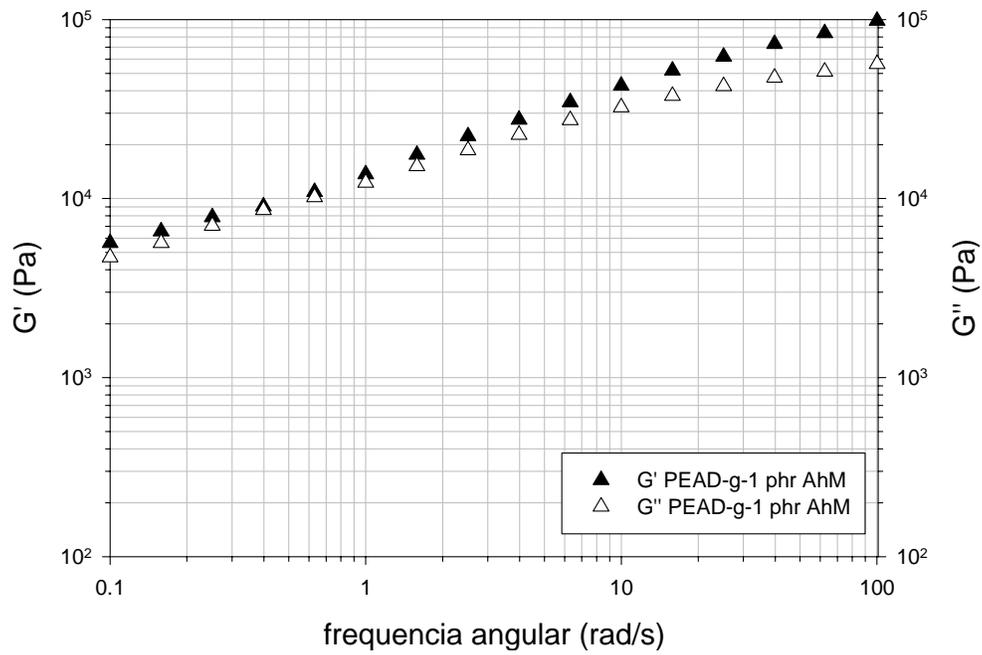


Figura 4.11. Módulo elástico y módulo viscoso del polietileno de alta densidad injertado con 1 phr de anhídrido maleico.

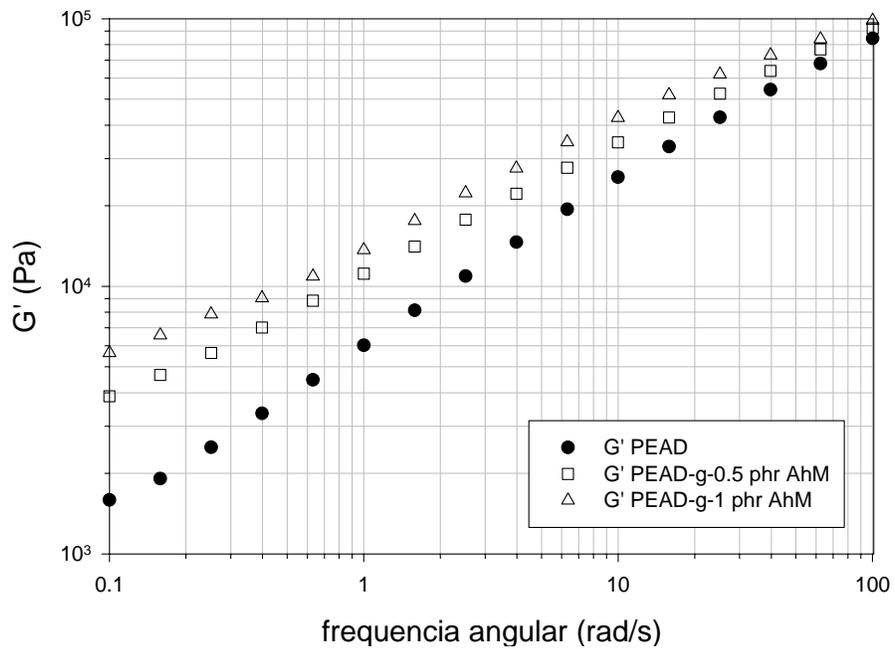


Figura 4.12. Módulo elástico del polietileno de alta densidad puro e injertado.

El módulo de almacenamiento del polietileno de alta densidad aumenta con el injerto de anhídrido maleico, con 0.5 phr de injerto el incremento en el módulo a bajas frecuencias es de 143%, mientras que con 1 phr de injerto es de 254%, Figura 4.12.

Al igual que en el polietileno de alta densidad, en el polietileno de baja densidad las propiedades viscoelásticas aumentan con el injerto de anhídrido maleico, Figura 4.13. El polietileno de baja densidad y los polietilenos de baja densidad injertados con anhídrido maleico son más elásticos a altas frecuencias y a su vez en las muestras injertadas con anhídrido maleico la elasticidad es mayor que en el polietileno de baja densidad puro, Figuras 4.14, 4.15 y 4.16.

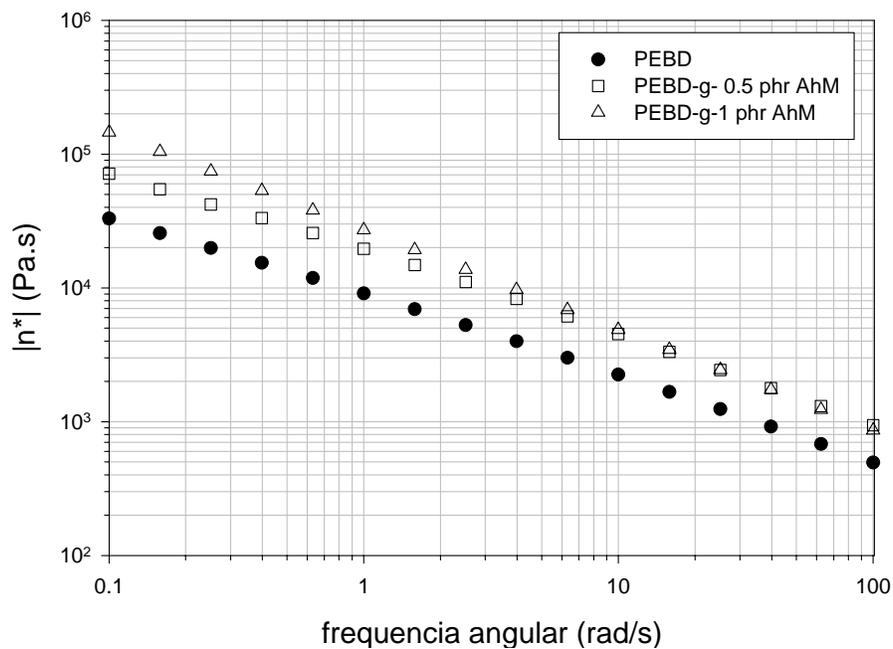


Figura 4.13. Viscosidad compleja del polietileno de baja densidad puro e injertado.

En el polietileno de baja densidad puro domina el comportamiento elástico y el cruce de los módulos elástico y viscoso tiene valor de 0.15 rad/sec, Figura 4.14. En el polietileno de baja densidad injertado con 0.5 phr de anhídrido maleico y el injertado con 1 phr, Figuras 4.15 y 4.16 respectivamente, el módulo elástico es mayor que el módulo viscoso, la diferencia entre estos módulos se incrementa con el aumento en el injerto de anhídrido maleico. De acuerdo con Lee, Kontopoulou y Parent [18], este comportamiento se debe a

las asociaciones intermoleculares que se forman por la presencia de unidades injertadas de anhídrido maleico y ácido succínico.

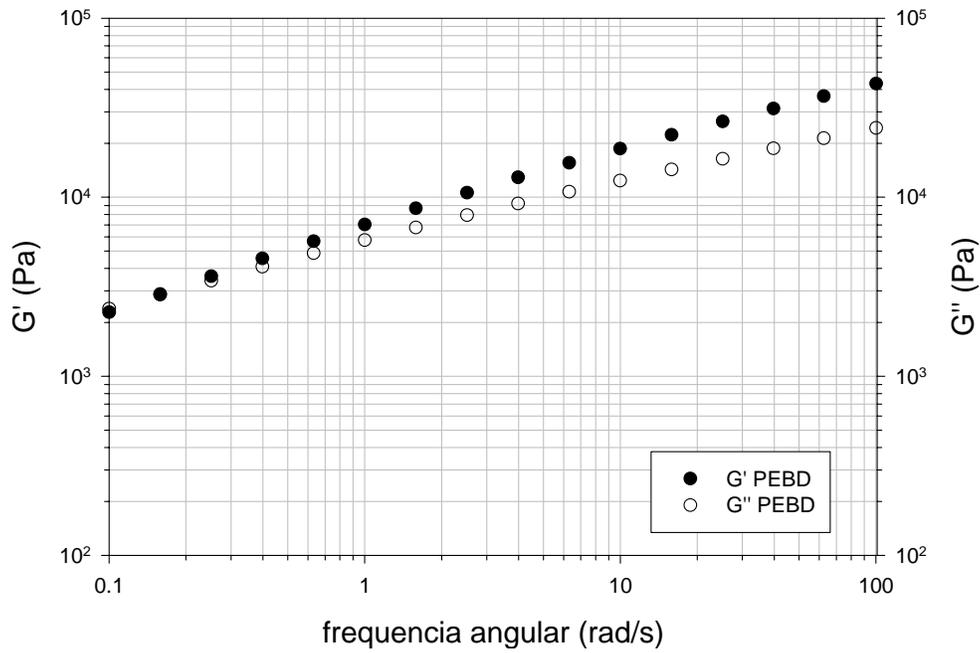


Figura 4.14. Módulo elástico y módulo viscoso del polietileno de baja densidad puro.

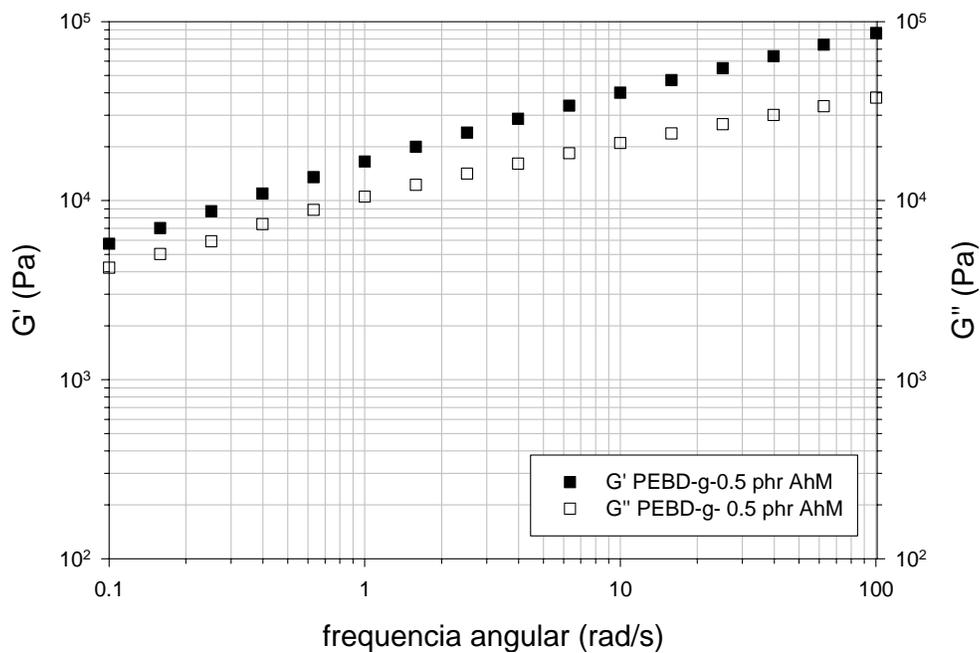


Figura 4.15. Módulo elástico y módulo viscoso del polietileno de baja densidad injertado con 0.5 phr de anhídrido maleico.

El módulo elástico y el viscoso del polietileno de baja densidad injertado con 1 phr de anhídrido maleico aumentan a razón constante; de tal forma que las curvas correspondientes prácticamente son paralelas, Figura 4.16. Este comportamiento ha sido asociado con la formación de estructuras, posiblemente redes físicas que se producen dentro del polietileno injertado con anhídrido maleico por asociaciones intermoleculares dipolo-dipolo o puentes de hidrógeno entre los grupos funcionales [19].

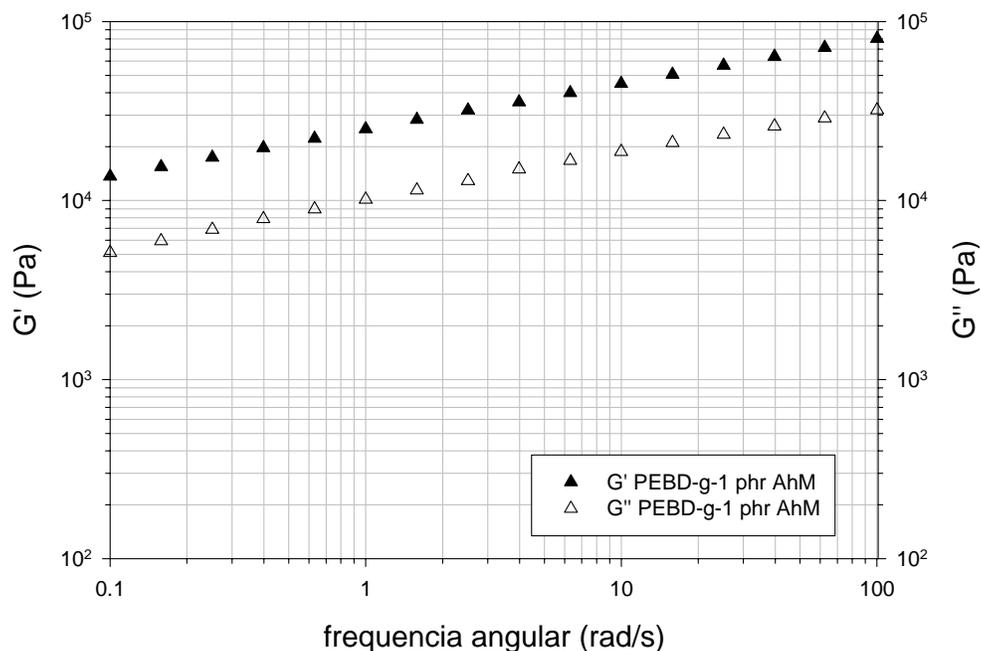


Figura 4.16. Módulo elástico y módulo viscoso del polietileno de baja densidad injertado con 1 phr de anhídrido maleico.

El comportamiento del módulo de almacenamiento del polietileno de baja densidad es similar al del polietileno de alta densidad. Aunque, en este caso la variación en la pendiente es menor, y también hay menor dependencia del módulo elástico con la frecuencia, Figura 4.17. Finalmente el polietileno lineal de baja densidad es el que muestra mayor incremento en sus propiedades viscoelásticas con el injerto de anhídrido maleico, pues con el injerto de 0.5 phr de anhídrido maleico la viscosidad compleja aumenta aproximadamente 7 veces.

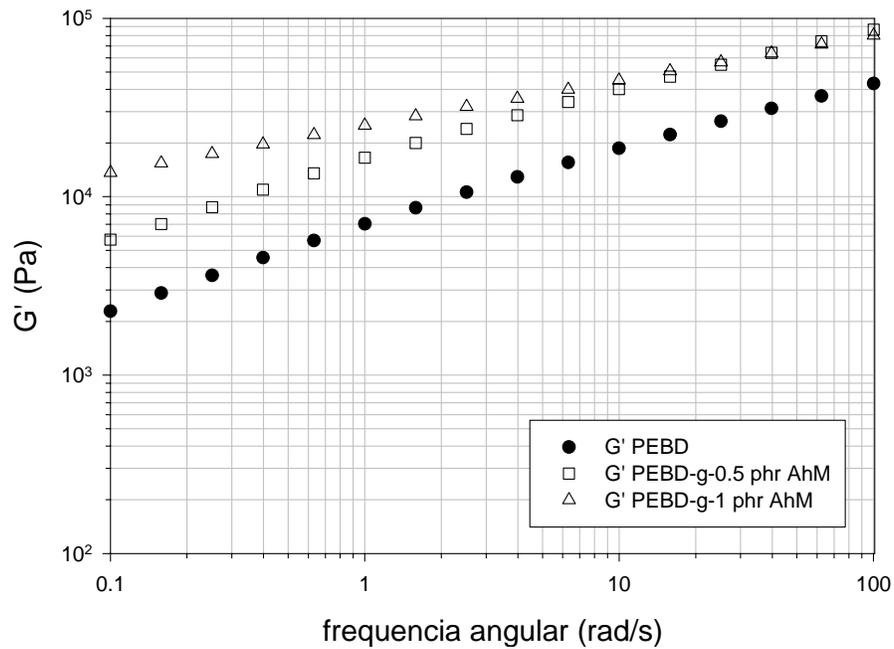


Figura 4.17. Módulo elástico del polietileno de baja densidad puro e injertado.

Al igual que en los dos componentes anteriores, la viscosidad compleja del PELBD disminuye con la frecuencia. El PELBD injertado con 0.5 y el injertado con 1 phr de anhídrido maleico son más elásticos y la diferencia entre sus correspondientes módulos es menor, Figura 4.18.

En el intervalo de análisis del polietileno lineal de baja densidad puro domina el efecto viscoso y ambos módulos aumentan con la frecuencia. Aunque el módulo de elástico crece con mayor rapidez, el efecto viscoso domina el comportamiento de la muestra, Figura 4.19.

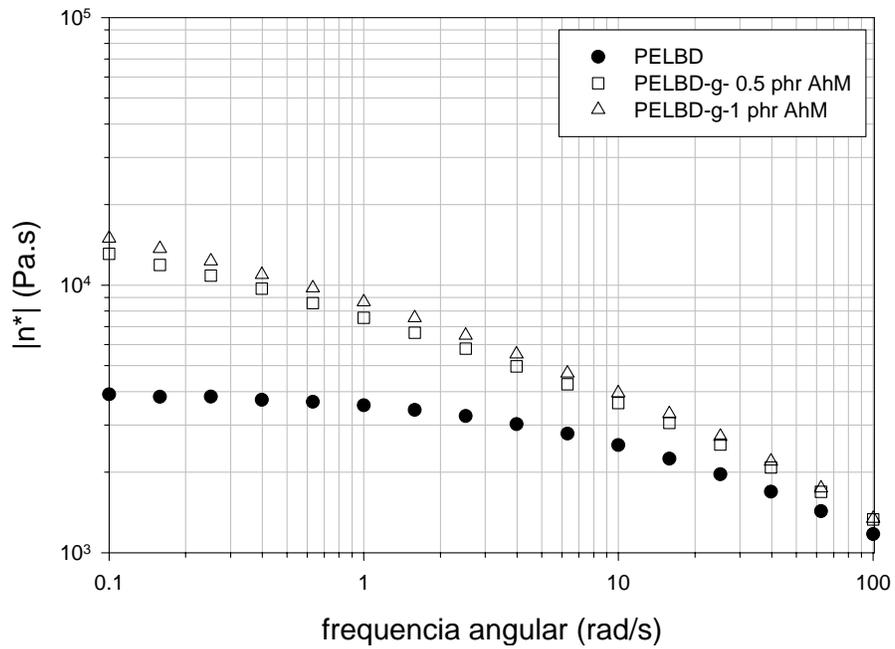


Figura 4.18. Viscosidad compleja del polietileno lineal de baja densidad puro e injertado.

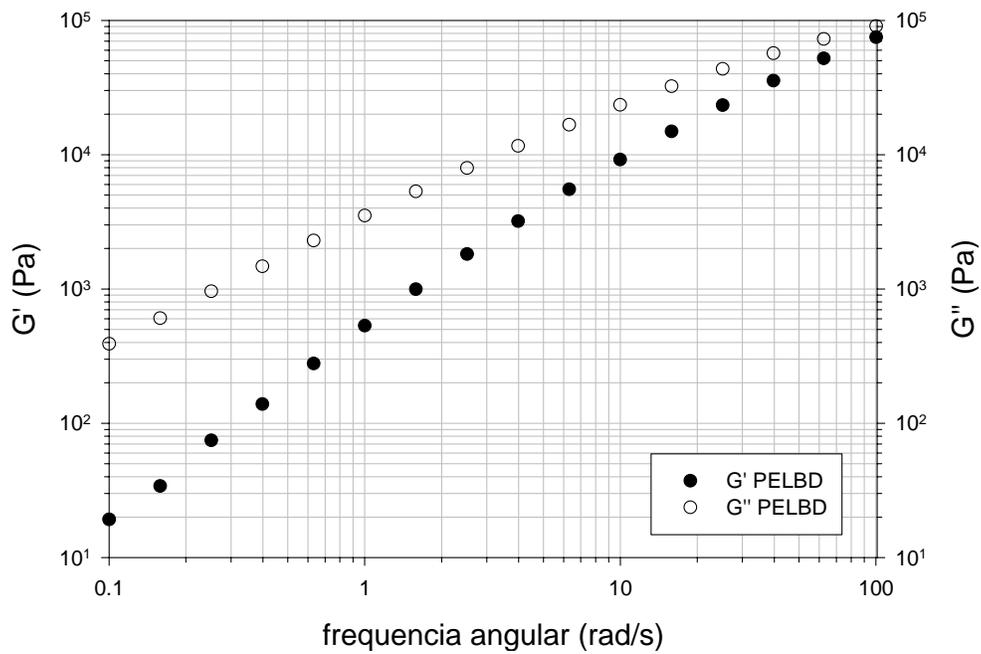


Figura 4.19. Módulo elástico y módulo viscoso del polietileno lineal de baja densidad puro.

El injerto de anhídrido maleico en el polietileno lineal de baja densidad disminuye la frecuencia de cruce de los módulos; de tal forma que el injerto con 0.5 phr de anhídrido maleico tiene una frecuencia de cruce de 69 rad/sec, Figura 4.20, y el injerto con 1 phr tiene

una frecuencia de 46 rad/sec, Figura 4.21, esto implica un aumento en el tiempo de relajamiento de la muestra.

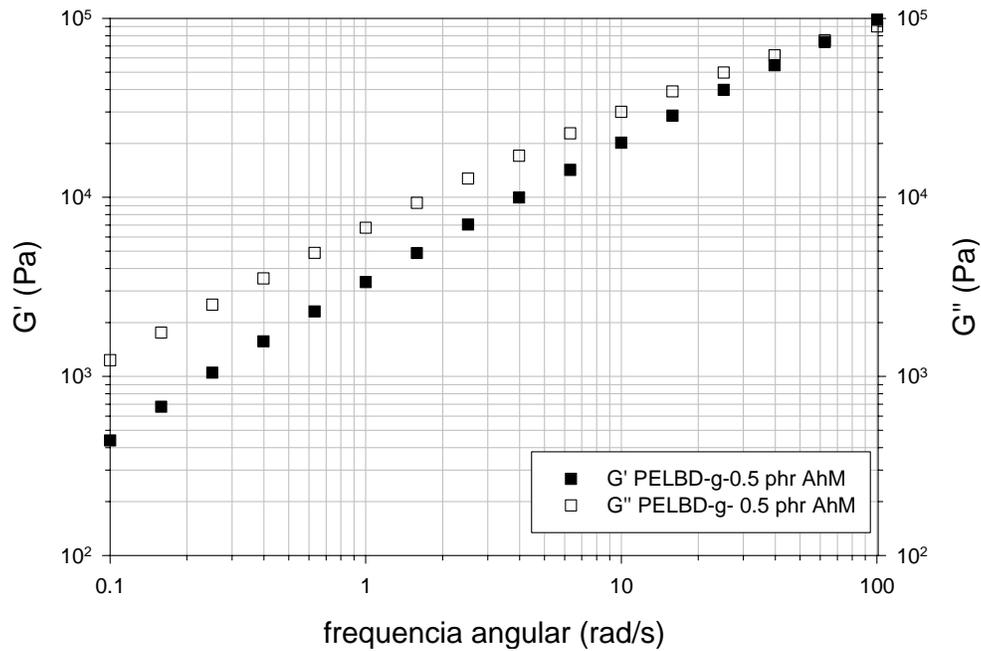


Figura 4.20. Módulo elástico y módulo viscoso del polietileno lineal de baja densidad injertado con 0.5 phr de anhídrido maleico.

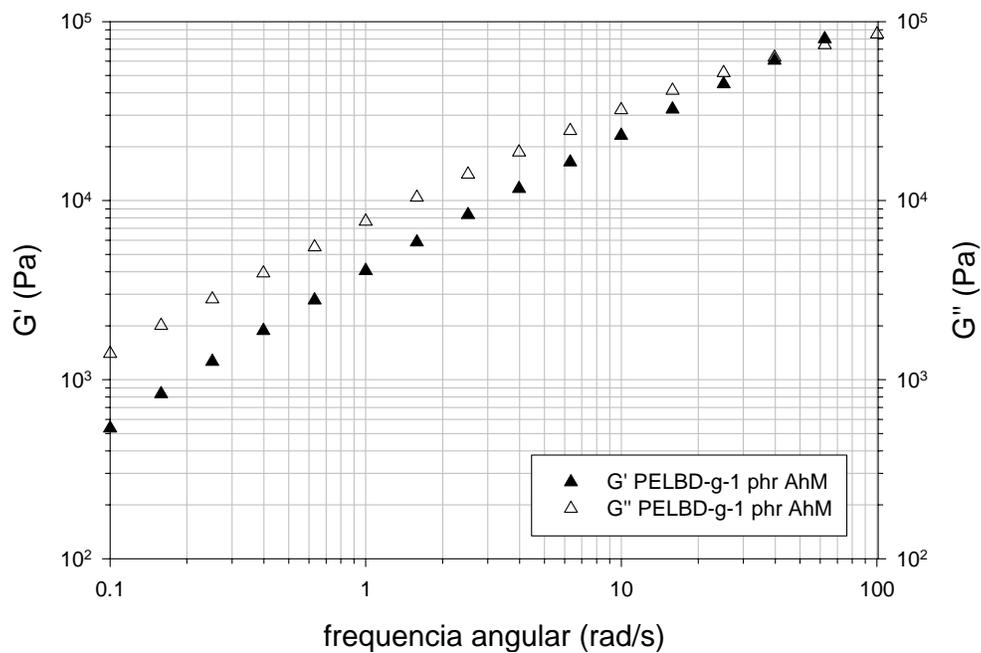


Figura 4.21. Módulo elástico y módulo viscoso del polietileno lineal de baja densidad injertado con 0.5 phr de anhídrido maleico.

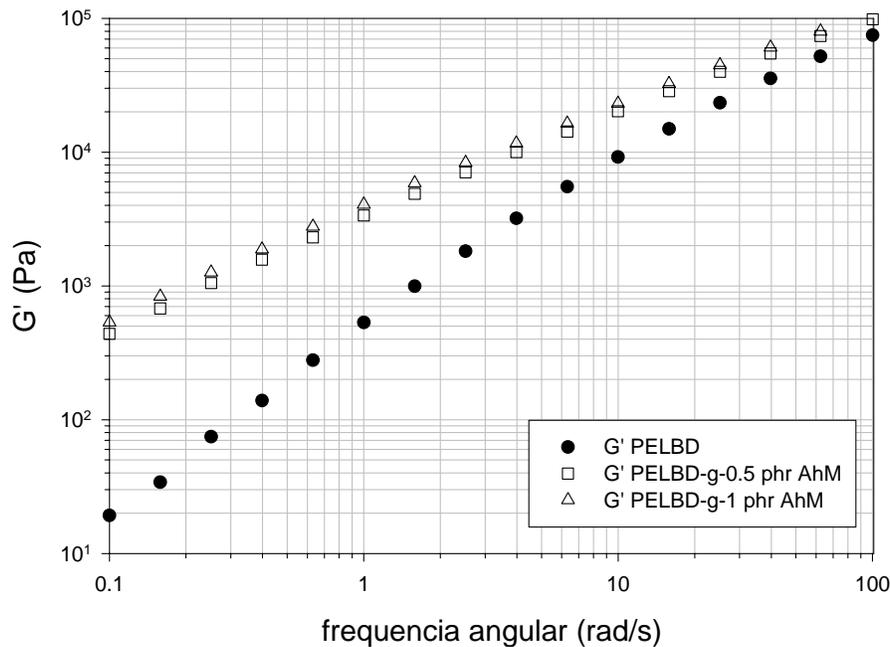


Figura 4.22. Módulo elástico del polietileno lineal de baja densidad puro e injertado.

En la gráfica 4.22 se compara el comportamiento del módulo elástico del polietileno lineal de baja densidad puro e injertado. El módulo del PELBD injertado con 0.5 phr de anhídrido maleico aumenta aproximadamente 22 veces con respecto al polietileno puro como resultado de las interacciones que se forman por la presencia del grupo polar. En contraste, el injerto de 1 phr de anhídrido maleico no aumenta notablemente el módulo con respecto al de 0.5 phr.

En resumen, el injerto de anhídrido maleico en el polietileno incrementa las propiedades viscoelásticas a bajas frecuencias. A altas frecuencias el efecto del injerto no es significativo con respecto al polímero puro correspondiente; esto es una ventaja desde el punto de vista industrial, pues para el procesamiento del polietileno injertado no se incrementa la demanda de energía. Además, no existen diferencias altamente significativas en las propiedades viscoelásticas entre el injerto de 0.5 y de 1 phr de anhídrido maleico. Otro aspecto común con el injerto es el aumento de elasticidad que se debe a las interacciones que se forman en la matriz polimérica por la presencia del grupo polar; o bien a la elasticidad de la estructura formada en las muestras con entrecruzamiento [20].

Adicionalmente, Ghosh, Chattopadhyay y Kumar [21], reportan que el porcentaje de elongación a la fractura decrece gradualmente con el incremento en el porcentaje de injerto. El injerto de grupos polares tiene como consecuencia un incremento en la viscosidad, incluso si no hay entrecruzamiento o incremento del peso molecular, debido a las interacciones específicas entre los grupos polares introducidos.

En la Tabla 4.10, se resumen las propiedades mecánicas del polietileno de baja densidad injertado con diferentes cantidades de anhídrido maleico, en donde se observa que el porcentaje de deformación decrece al aumentar el porcentaje de anhídrido maleico injertado, esto es evidencia del aumento en el porcentaje de entrecruzamiento.

Tabla 4.10. Propiedades mecánicas de PEBD injertado con anhídrido maleico.

Muestra	Tensión (MPa)	Módulo (MPa)	Deformac. %	Tenacidad (MPa)	Energía (J)	Rasgado (kg _f /mm)
PEBD	13	93	82	8	20	9
PEBD-g-0.5	13	98	93	10	25	9.5
PEBD-g-1.0	13	100	83	9	23	8.4

4.3 Modificación Química de la Arcilla

Existen diferentes mecanismos que se pueden llevar a cabo en la adsorción de aminoácidos en el espacio interlaminar de la arcilla. El mecanismo prevaleciente depende principalmente del estado de protonación del aminoácido, la concentración del aminoácido en solución y la naturaleza del catión interlaminar. De acuerdo con Lewis D. [22], una reacción de intercambio iónico se define como una interacción termodinámicamente reversible entre los iones originales que ocupan un número fijo de sitios reactivos con diversas especies iónicas en solución.

En la literatura se ha reportado que la síntesis de nanocompuestos parcialmente exfoliados únicamente se obtiene para formulaciones basadas en organoarcillas con un espacio

interlaminar mayor que 20 Å, porque a partir de esta distancia se reduce la acción de las fuerzas electrostáticas que mantienen unidas las láminas de arcilla. Esta apertura interlaminar se logra intercalando cadenas con un número de átomos de carbono entre 14 a 18. De acuerdo con Bellucci F. et. al. [23], la minimización de las fuerzas de cohesión lámina-lámina es proporcional al incremento del espacio interlaminar. A mayor tamaño del modificador orgánico mayor separación de las láminas. Sin embargo, estos autores también reportan que intercalar en el espacio interlaminar moléculas orgánicas de menor tamaño y de una cadena, se logra mayor eficiencia en la reacción de intercambio catiónico. En adición, Mittal y Herle [24] reportan que moléculas orgánicas de bajo peso molecular se adsorben en grandes cantidades debido a su mejor movilidad en la superficie de la arcilla.

El complejo formado por la inclusión de la molécula orgánica en el espacio interlaminar de la bentonita al desplazar a los cationes del espacio interlaminar (Na^+), puede tener diferentes configuraciones, determinadas por la concentración de L-lisina y los cationes interlaminares desplazados [25]. De acuerdo con los autores, para la concentración molar de L-lisina empleada en este trabajo, 0.12 M, la estructura final de la organoarcilla está constituida, principalmente, por moléculas orgánicas adsorbidas en dirección perpendicular a las láminas de arcilla, Figura 4.23, que tiene una apertura interlaminar característica cercana a 0.9 nm.

Heinz H. et al. [26], reportan que las moléculas orgánicas con un grupo NH_3 , además de estar iónicamente unidas a la superficie de la arcilla, puede formar tres puentes de hidrógeno adicionales a la superficie de la arcilla, $\text{N-H}\cdots\text{O-Si}$, y de esta manera el grupo amino está estrechamente unido a la superficie de la arcilla y el resto de la molécula se orienta verticalmente. En adición, Naidja A. y Huang P. [27] reportan la formación de puentes de hidrógeno entre el grupo amino protonado y el oxígeno estructural de la superficie mineral.

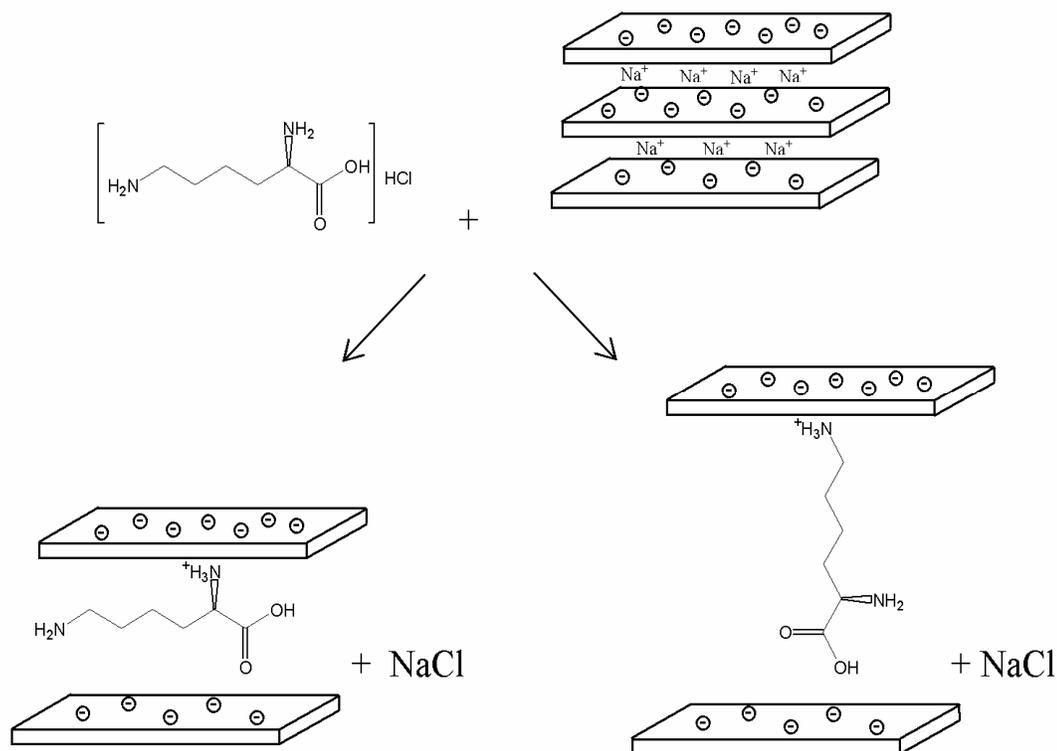


Figura 4.23. Organoarcilla bentonita- L-lisina, representación esquemática.

La modificación química de la arcilla se verifica con difracción de rayos X, para determinar la variación en el espacio interlaminar con la señal que se localiza en la escala 2θ entre 4 y 10° . En la Figura 4.24 se presentan los difractogramas de la bentonita, apertura de espacio laminar 10.95 nm, y de la bentonita modificada con L-lisina, apertura del espacio laminar 12.20 nm, en donde se aprecia que el aumento en la apertura del espacio interlaminar por la intercalación de la L-lisina es de 1.2 nm, acorde con lo reportado por Parbhakar A. et al. [25].

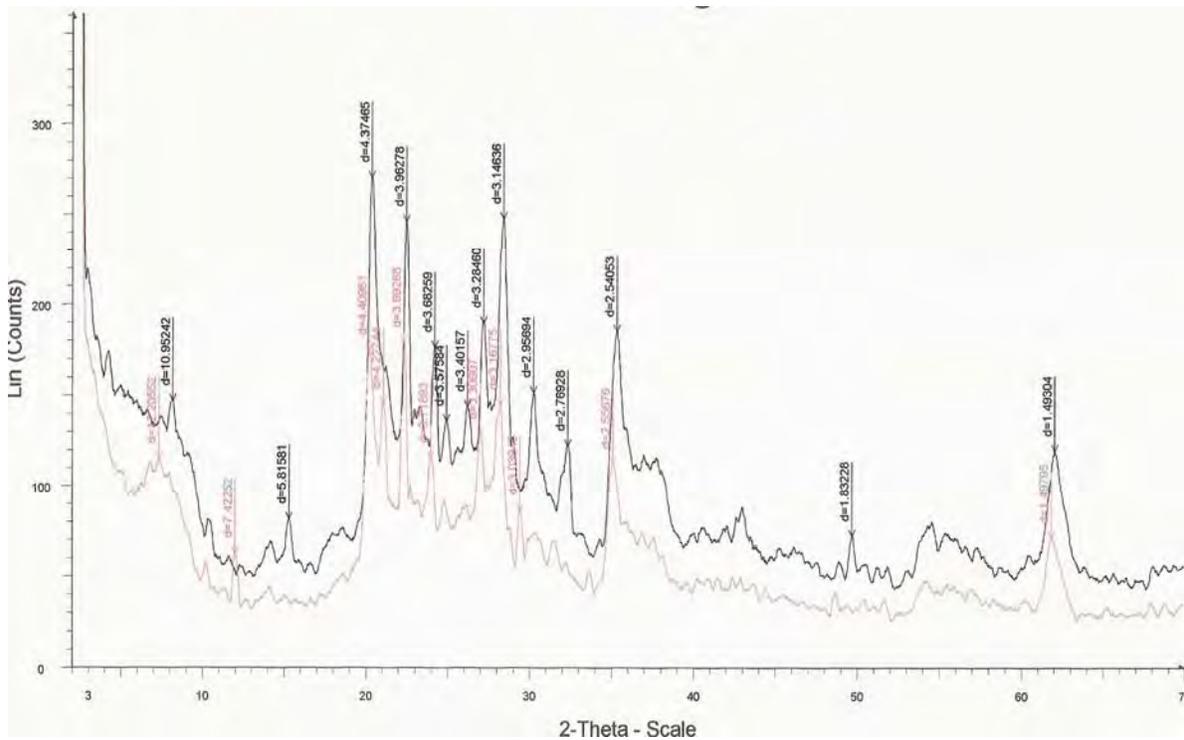


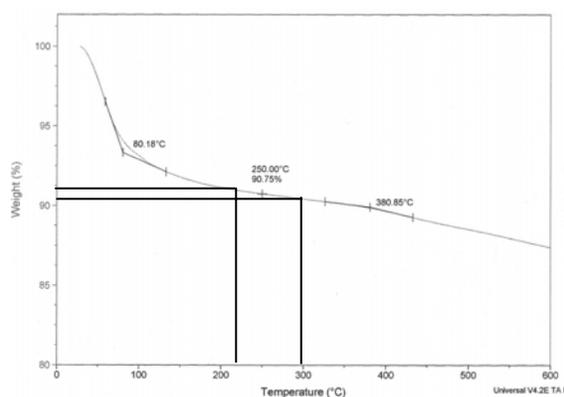
Figura 4.24. Difractograma de bentonita (línea superior) y bentonita-L-lisina (línea inferior).

En adición, Paul et al. [28] sugieren que dentro de la galería de la arcilla, los grupos amino terminales del surfactante están unidos a la superficie de la arcilla, mientras que la cadena de hidrocarburo tiende a adoptar una estructura laminar con conformación desordenada. Para verificar la intercalación de la L-lisina en el espacio interlamilar y la formación de un complejo bentonita-L-lisina se evalúa la estabilidad térmica de la bentonita, de L-lisina y de bentonita modificada con L-lisina, Figura 4.25.

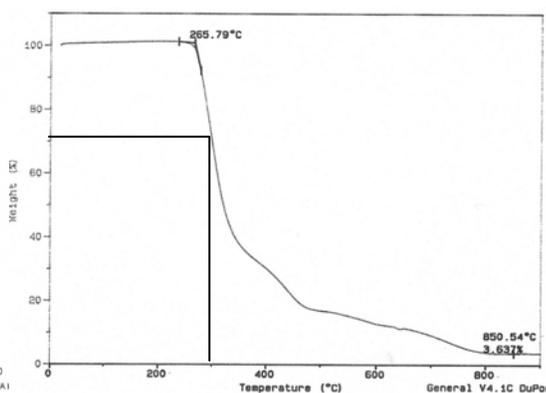
En el análisis de los termogramas a la temperatura de procesamiento, 220°C, se muestra que la L-lisina no reporta pérdidas significativas en peso, la bentonita pierde 9 % en peso y la bentonita modificada con L-lisina pierde 6% en peso. Posiblemente, en ambos casos sea agua adsorbida que se elimina entre 80-90 °C y agua interlamilar [29]. A 300 °C las pérdidas en peso de la bentonita y L-lisina son 10 y 30 %, respectivamente. Y la bentonita modificada con L-lisina perdió 10%. El aumento en la estabilidad térmica de la L-lisina en presencia de la bentonita conduce a la siguiente conclusión. La L-lisina está intercalada en la bentonita. En caso contrario, el porcentaje en peso perdido sería mayor y proporcional la

cantidad de L-lisina correspondiente, $\approx 3\%$. Por tanto, una mayor estabilidad térmica de la molécula orgánica en la bentonita se considera como indicio de intercalación de la misma [30].

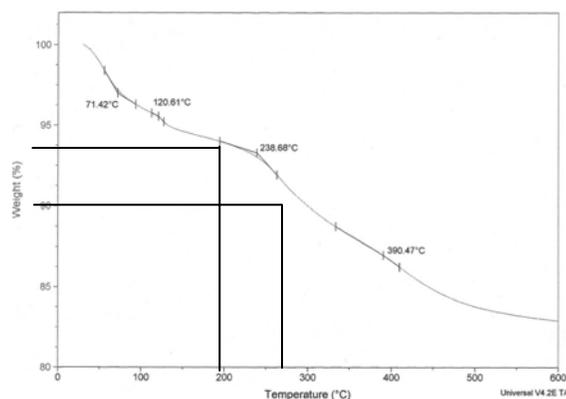
Se ha reportado que las arcillas que contienen un exceso de moléculas orgánicas, que son térmicamente menos estables, podrían inducir interacciones indeseadas con las moléculas adsorbidas y subsecuentemente con la matriz polimérica.



4.25-a. TGA Bentonita



4.25-b. TGA L-lisina



4.25-c TGA Bentonita L-lisina

Figura 4.25. Análisis termogravimétrico.

4.4 Nanocompuestos Poliméricos

4.4.1 Propiedades Mecánicas

Los nanocompuestos polímero-arcilla se preparan dispersando silicatos exfoliados en una matriz polimérica. Los nanocompuestos poliméricos resultantes poseen propiedades únicas,

las cuales son atribuidas al tamaño nanométrico de las láminas de silicato y a su alta área superficial. Entre los principales beneficios obtenidos en la síntesis de nanocompuestos poliméricos están las propiedades mecánicas, que resultan superiores a los componentes puros y a los compuestos convencionales. En este trabajo, para la síntesis del nanocompuesto PEAD/PEBD/PELBD/bentonita, el criterio de desarrollo se basó en los beneficios obtenidos en las propiedades mecánicas del mismo con respecto a la mezcla de polietilenos con composición: PEAD 25%, PEBD 33% y PELBD 42%.

Para seleccionar la cantidad de arcilla que permita obtener los mejores beneficios en las propiedades mecánicas, se formulan mezclas con PEBD injertado con anhídrido maleico (PEBD-g-AhM), al 0.5 phr y diferentes cantidades de arcilla. Las mezclas preparadas se presentan en la Tabla 4.11.

Tabla 4.11. Nanocompuestos para determinar la cantidad óptima de arcilla.

Mezcla	Composición
Nano BD-1	Mezcla óptima de polietilenos con PEBD injertado con 0.5 phr AhM + 0.5 phr B-L
Nano BD-2	Mezcla óptima de polietilenos con PEBD injertado con 0.5 phr AhM + 1.0 phr B-L
Nano BD-3	Mezcla óptima de polietilenos con PEBD injertado con 0.5 phr AhM + 1.5 phr B-L
Nano BD-4	Mezcla óptima de polietilenos con PEBD injertado con 0.5 phr AhM + 2.0 phr B-L
Nano BD-5	Mezcla óptima de polietilenos con PEBD injertado con 0.5 phr AhM + 3.0 phr B-L

Las formulaciones preparadas para determinar la cantidad óptima de arcilla se moldearon por inyección para determinar sus propiedades mecánicas, Tabla 4.12.

Tabla 4.12. Propiedades mecánicas de los nanocompuestos sintetizados.

Mezcla	Tensión (MPa)	Módulo (MPa)	Deformac. (%)	Tenacidad (MPa)	Energía (J)	Rasgado (kg _f /mm)
Mezcla óptima	17	174	224	67	164	11.8
Nano BD-1	17	291	>532	76	183	13.9
Nano BD-2	15	213	503	65	159	12.0
Nano BD-3	15	200	516	67	162	11.2
Nano BD-4	14	202	299	38	94	8.5
Nano BD-5	14	270	227	28	69	8.0

En la tabla 4.12 se observa que al aumentar el contenido de bentonita disminuyen las propiedades mecánicas, posiblemente porque el incremento del porcentaje de arcilla lleva a mayores interacciones polímero-arcilla y por tanto a una pobre dispersión [31]. También se observa que las principales mejoras se obtienen en el módulo y en el porcentaje de deformación, estos resultados coinciden con lo reportado por otros autores para nanocompuestos polietileno/arcilla [32-35]

La mejora en las propiedades mecánicas del nanocompuesto Nano BD-1 (25% PEAD, 33% PEBD-g-AhM 0.5 phr, 42% PELBD/0.5 phr de Bentonita-L-Lisina), es evidencia de la formación de un nanocompuesto con alta compatibilidad entre la matriz polimérica y la arcilla [36]. Stoeffler, Lafleur y Renault [37] reportan que la formación de nanocompuestos poliméricos con organoarcillas que tienen distancias basales menores que 20 Å, sólo es posible cuando un compatibilizador presente en la matriz polimérica favorece la intercalación y la exfoliación. Mientras que, en matrices poliméricas sin grupos que interactúen, la delaminación de la arcilla requiere minimizar la energía de adhesión entre las placas de arcilla y esto se favorece en organoarcillas que presentan grandes espacios interlaminares.

Las propiedades mecánicas no aportan información suficiente acerca de la estructura del nanocompuesto sintetizado. De acuerdo con Chrissopoulou K. et al. [38], la morfología de los nanocompuestos puede modificarse desde fases separadas, inmiscibles, a estructuras casi totalmente exfoliadas variando la proporción del compatibilizador con respecto a la organoarcilla. En la Tabla 4.12 se observa que el porcentaje de deformación del nanocompuesto disminuye con el aumento en el porcentaje de arcilla [39]; de acuerdo con lo reportado por Bousmina M. [40], el aumento drástico en el porcentaje de deformación es característico de estructuras exfoliadas, debido a la flexibilidad inherente de las láminas de arcilla individuales.

Con la finalidad de verificar los resultados obtenidos, en la Tabla 4.13, se incluyen los nanocompuestos con diferentes polietilenos de baja densidad y polietileno lineal de baja densidad injertados con anhídrido maleico y 0.5 phr de bentonita injertada con L-lisina.

Tabla 4.13. Nanocompuestos de polietilenos injertados y arcilla químicamente modificada.

Mezcla	Composición
Nano BD-1	Mezcla óptima de polietilenos con PEBD injertado con 0.5 phr AhM + 0.5 phr B-L
Nano BD-2	Mezcla óptima de polietilenos con PEBD injertado con 1.0 phr AhM + 0.5 phr B-L
Nano BD-3	Mezcla óptima de polietilenos con PEBD injertado con 1.5 phr AhM + 0.5 phr B-L
Nano LB-1	Mezcla óptima de polietilenos con PELBD injertado con 0.5 phr AhM + 0.5 phr B-L
Nano LB-2	Mezcla óptima de polietilenos con PELBD injertado con 1.0 phr AhM + 0.5 phr B-L
Nano LB-3	Mezcla óptima de polietilenos con PELBD injertado con 1.5 phr AhM + 0.5 phr B-L

Las propiedades mecánicas de estos nanocompuestos, se resumen en la tabla 4.14.

Tabla 4.14. Nanocompuestos de polietilenos injertados y arcilla químicamente modificada.

Mezcla	Tensión (MPa)	Módulo (MPa)	Deformac. %	Tenacidad (MPa)	Energía (J)	Rasgado (kg _f /mm)
Nano BD-1	17	291	>532	76	183	13.9
Nano BD-2	15	213	503	65	159	12.0
Nano BD-3	15	200	516	67	162	11.2
Nano LB-1	16	312	384	56	137	10.0
Nano LB-2	14	267	232	31	76	8.7
Nano LB-3	15	221	228	32	26	8.4

En las propiedades mecánicas de los nanocompuestos sintetizados con diferentes porcentajes de anhídrido maleico injertado se observa una tendencia a disminuir con el aumento en el porcentaje de anhídrido maleico injertado, Tabla 4.14. Stoeffler K., Lafleur P. y Renault J. [35] reportan que, para el intervalo de injerto empleado en sus estudios (0.8-1 wt%), pesos moleculares intermedios del agente acoplante llevan a extensiones de exfoliación altas, mientras que agentes acoplantes con peso molecular más alto conducen a delaminación pobre de la arcilla.

La formulación, 25% PEAD, 33% PEBD-g-AhM 0.5 phr y 42% PELBD, con 0.5 phr de bentonita modificada con L-lisina, continúa como el nanocompuesto con propiedades mecánicas superiores. Para verificar los valores obtenidos en las propiedades mecánicas de del nanocompuesto Nano BD-1 y comprobar que dichos valores son reproducibles se sintetizó por triplicado, en la tabla 4.15 se muestran los intervalos de variación obtenidos en

la medición de las propiedades mecánicas. En esta tabla también se incluye la desviación estándar de dichos valores.

Tabla 4.15. Intervalo de variación en las propiedades mecánicas de Nano BD-1.

	Tensión (MPa)	Módulo (MPa)	Deformac. %	Tenacidad (MPa)	Energía (J)	Rasgado (kg _f /mm)
Nano BD-1	17	291	>532	76	183	13.9
Variación	1.5	16	35	5	16	0.5
D. E.	0.6	10	28	2	10	0.2

4.4.2 Difracción de Rayos X

En diferentes trabajos reportados en la literatura científica, se consideran como pruebas terminantes para la caracterización de nanocompuestos, difracción de rayos X y microscopia electrónica de transmisión.

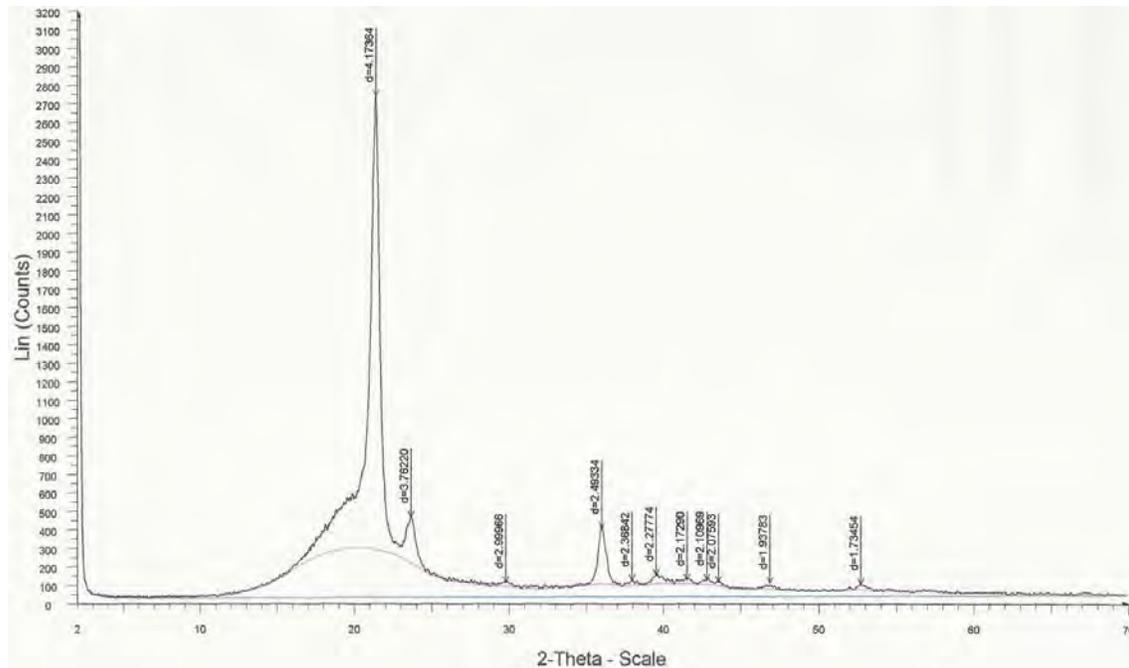


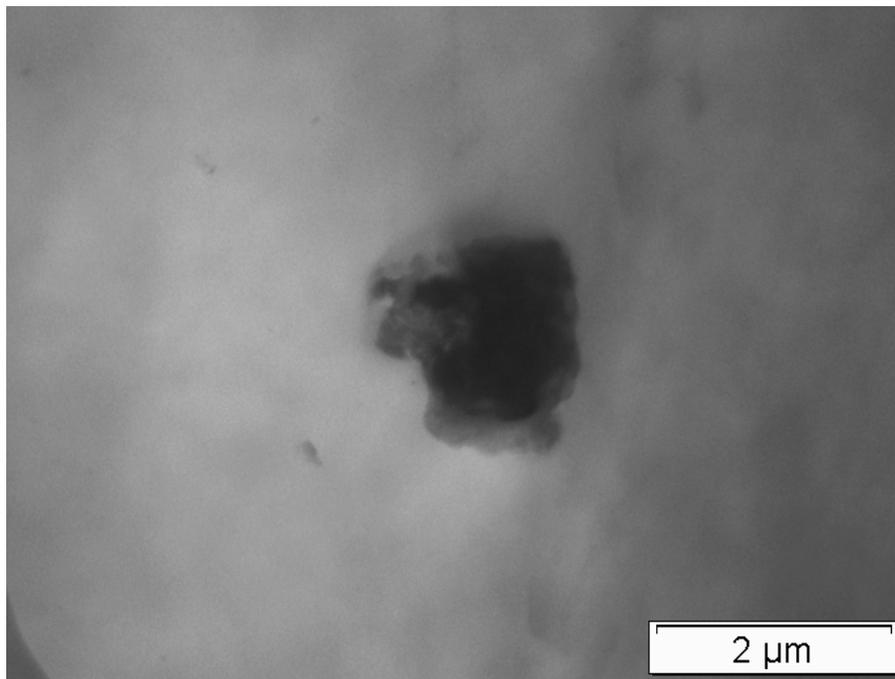
Figura 4.26. Difracción de rayos X del nanocompuesto Nano BD-1.

Para los nanocompuestos sintetizados en este trabajo, difracción de rayos X no es una prueba determinante que permita concluir si la arcilla está exfoliada o no, dentro de la matriz polimérica. Esto es debido a la baja concentración de arcilla en el nanocompuesto formulado. Ya que el difractograma del nanocompuesto formulado puede llevar a la conclusión errónea de exfoliación de la arcilla, por la ausencia de la señal característica de la montmorillonita para $2\Theta < 10^\circ$, Figura 4.26.

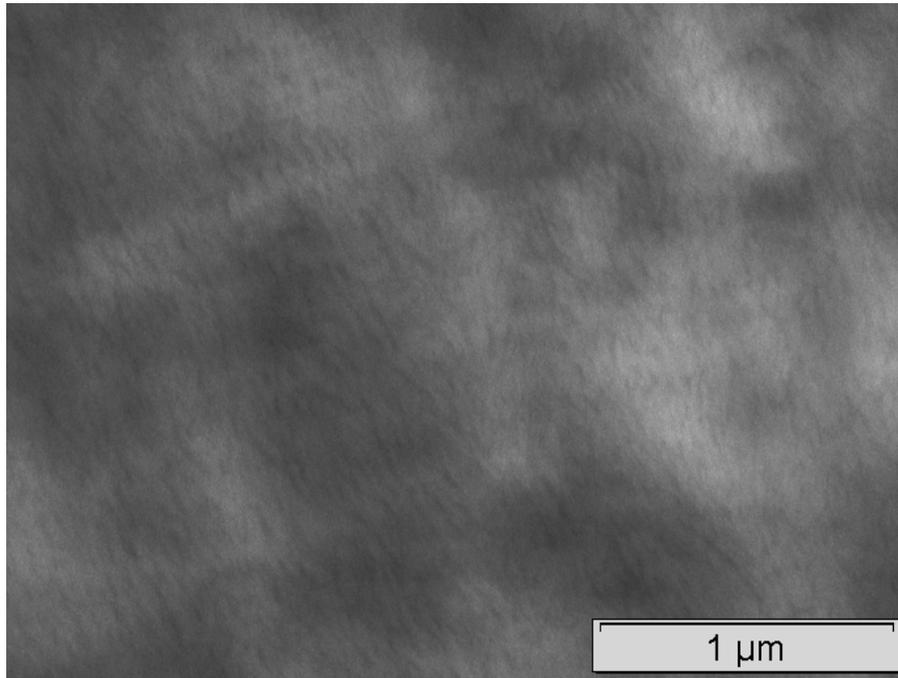
4.4.3 Microscopía Electrónica de Transmisión

La ausencia de la señal característica correspondiente al espacio interlaminar en un difractograma no es prueba concluyente de la exfoliación de la arcilla, por la baja concentración de la misma, por tanto, se realiza microscopía electrónica de transmisión.

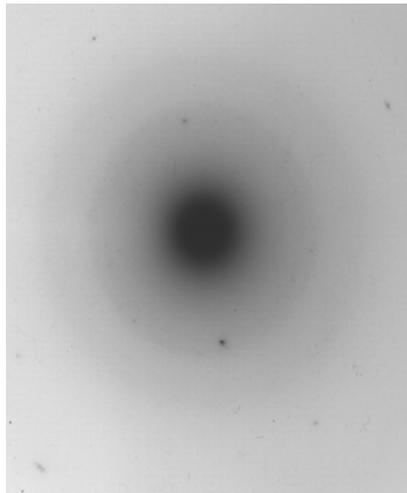
En la micrografía de la mezcla pura de polietilenos (PEAD 25% + PEBD 33% + 42% PELBD) con 0.5 phr de Bentonita-L-Lisina, Figura 4.27-a, se observan los tactoides de arcilla. Esto evidencia la incompatibilidad entre la organoarcilla y la matriz polimérica y, por tanto, la ausencia de la fuerza motriz que propicie la exfoliación de la arcilla.



a) TEM mezcla de polietilenos + 0.5 phr Bentonita-L.



b) TEM nanocompuesto Nano BD-1.



c) Difractograma nanocompuesto Nano BD-1.

Figura 4.27. Micrograffas TEM nanocompuestos.

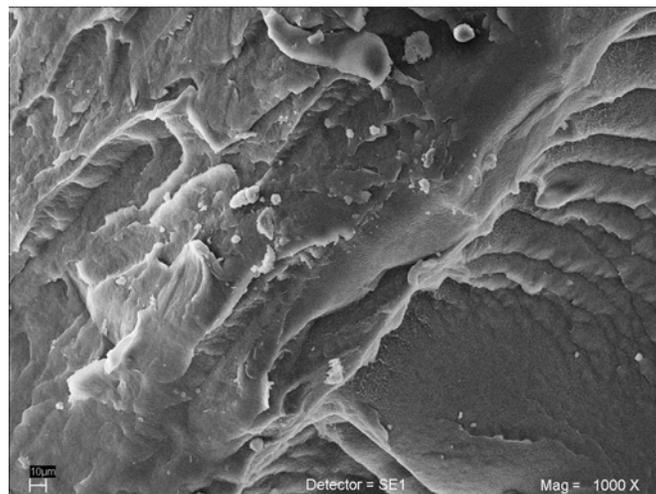
En la Figura 4.27-b se muestran zonas de arcilla intercaladas/exfoliadas dispersas a través de la matriz polimérica. Las líneas oscuras representan las orillas de las láminas de silicatos mientras que la región más clara es la matriz polimérica.

Para verificar la presencia de arcilla en estas micrografías se realiza difracción, Figura 4.27-c. La presencia de arcilla se confirma con el patrón de difracción [41, 42].

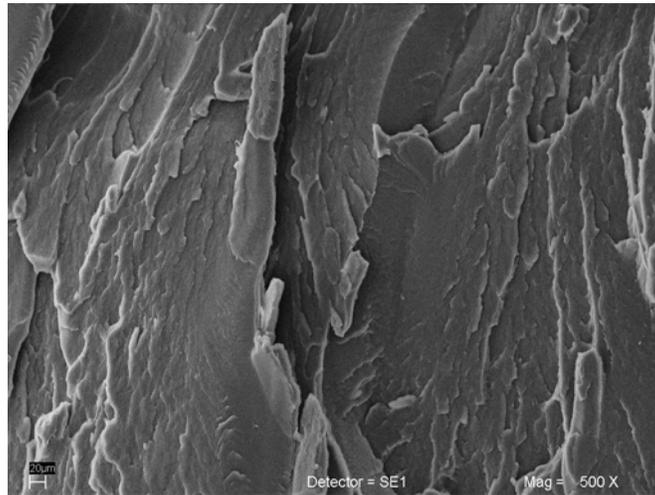
Cuando las láminas individuales de la arcilla están dispersas en la matriz polimérica, un número mayor de cadenas poliméricas entran en contacto con la superficie de los silicatos, esto permite que las interacciones de la arcilla con la matriz polimérica tengan contribuciones importantes en las propiedades del nanocompuesto resultante, incluso a bajas concentraciones de arcilla.

4.4.4 Microscopía Electrónica de Barrido

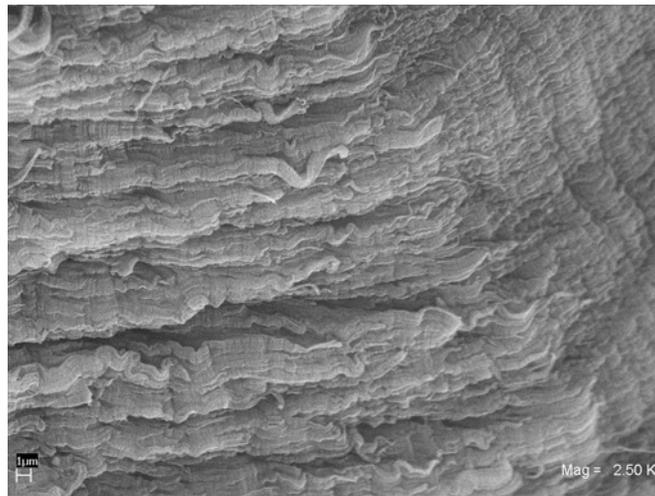
En la imagen SEM de la mezcla de polietilenos que contiene 0.5 phr de Bentonita-L, 4.28-a, se muestra la presencia de tactoides de arcilla, incompatibles con la matriz polimérica. En las micrografías por SEM del nanocompuesto Nano BD-1, provenientes de las probetas de impacto y tensión, Figura 4.28-b y 4.28-c, no se perciben aglomerados de arcilla, lo que verifica la exfoliación de la misma.



a) SEM mezcla de polietilenos + 0.5 phr Bentonita-L.



b) SEM nanocompuesto Nano BD-1, probeta de impacto.



c) SEM nanocompuesto Nano BD-1, probeta de tensión.

Figura 4.28. Micrografías SEM nanocompuestos.

4.4.5 Propiedades Reológicas de los Nanocompuestos

La reología es una herramienta sensible para identificar y detectar cambios microestructurales como cristalinidad, ramificación, distribución de pesos moleculares. Incluso, para nanocompuesto poliméricos, es útil para analizar la estructura del compuesto formado entre la arcilla y la matriz polimérica.

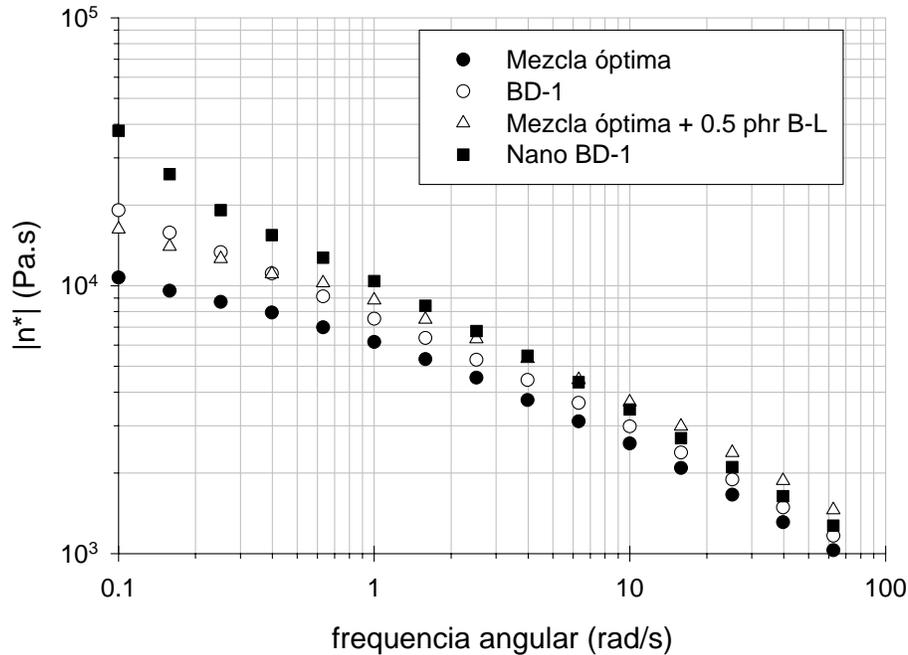


Figura 4.29. Viscosidad compleja del nanocompuesto BD-1 y su matriz polimérica.

La Figura 4.29, muestra el efecto en la viscosidad compleja de adicionar PEBD-g-AhM y organoarcilla a la mezcla de polietilenos; se observa que las propiedades viscoelásticas de los compuestos se incrementa por la adición de arcilla, así como por la adición del polietileno de baja densidad injertado con anhídrido maleico. Sin embargo, la adición de arcilla en presencia de polietileno injertado con anhídrido maleico lleva a un incremento mayor de la viscosidad compleja, posiblemente debido a la presencia de fuertes interacciones polímero-arcilla o bien a posibles reacciones entre los grupos funcionales de los componentes polares y la organoarcilla, presentes en el nanocompuesto. A altas frecuencias, la viscosidad compleja de las muestras disminuye de tal forma que las cualidades reológicas de la matriz polimérica prevalecen [43].

Adicionalmente, se puede concluir que la procesabilidad del nano DB-1 no es afectada significativamente a altas frecuencias pues el Nano BD-1 tiene una procesabilidad similar a la matriz polimérica en el procesamiento en fundido, simplificando así la manufactura de los mismos [44].

Wagener y Reisinger [45] proponen un método reológico como medida semicuantitativa de la exfoliación de la arcilla en la matriz polimérica de los nanocompuestos, el cual aprovecha la disminución de la viscosidad compleja con la frecuencia. En este criterio, las curvas de flujo a baja frecuencias, se aproximan a una recta y se calcula la pendiente. Si la diferencia de pendientes entre el polímero puro y el nanocompuesto es significativa, hay evidencia de exfoliación de la arcilla. Esta medida se realiza a bajas frecuencias para obtener una medida más representativa de las placas sin orientar por el flujo. De acuerdo con lo propuesto por Wagener y Reisinger se calcula la pendiente de las curvas de viscosidad a baja frecuencia, Figura 4.30 y Tabla 4.16.

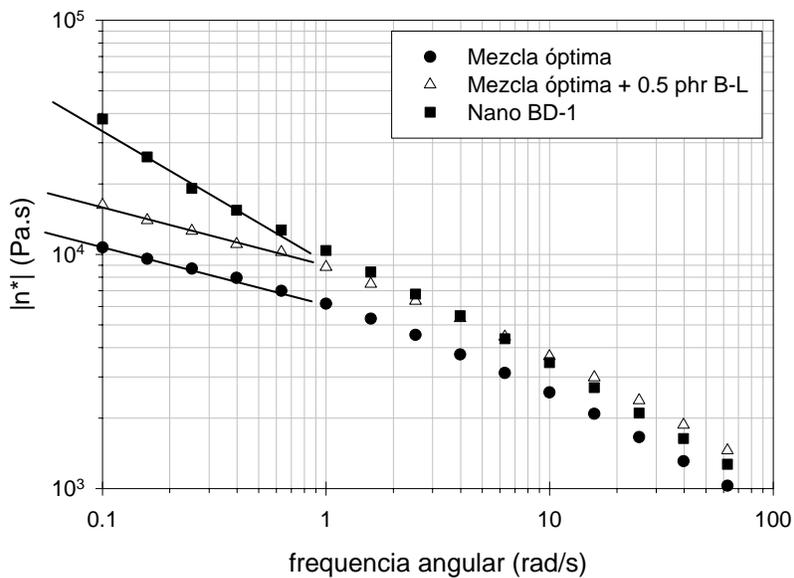


Figura 4.30. Criterio de Wagener y Reisinger para el nanocompuesto BD-1.

Tabla 4.16. Pendiente de la viscosidad a baja frecuencia.

Muestra	Composición	Pendiente
Mezcla óptima	PEAD 25% + PELBD 42% + PEBD 33%	-0.21
Mezcla óptima + 0.5 phr B-L	PEAD 25% + PELBD 42% + PEBD 33% + 0.5 phr B-L	-0.27
Nano BD-1	PEAD 25% + PELBD 42% + PEBD-g- 0.5 phr AhM 33% + 0.5 phr B-L	-0.64

Debido a que el módulo de almacenamiento (G') es una función reológica más sensible que G'' a los cambios estructurales de los nanocompuestos, algunos autores han propuesto otro

criterio basado en el comportamiento de G' . En la Figura 4.18, se presenta la gráfica del módulo de almacenamiento del nanocompuesto Nano BD-1 y algunos de sus precursores. La Figura 4.31 muestra que G' presenta variación en función de la frecuencia, Baghaei y col. [46], reportan que este comportamiento se debe a que a bajas frecuencias, el tiempo es suficientemente largo para desenredar las cadenas, entonces, una cantidad grande de relajación ocurre, la cual resulta en bajos valores del módulo de almacenamiento. En contraste, cuando la muestra polimérica se deforma a altas frecuencias, las cadenas enmarañadas no tienen tiempo de relajarse, entonces el módulo aumenta.

En la Figura 4.18, se observa que todas las muestras exhiben un aumento en el módulo de almacenamiento con respecto a la mezcla de polietilenos pura. La muestra Nano BD-1 exhibe un aumento notable en G' a bajas frecuencias, que ha sido asociado con la formación de un red elástica por la presencia de la arcilla [47] y con la formación de fuertes interacciones entre el polímero y la arcilla [46, 48]. Para la mezcla óptima con 0.5 phr de bentonita-L el aumento es menor y se debe a la sola presencia de partículas, sin interacciones [49].

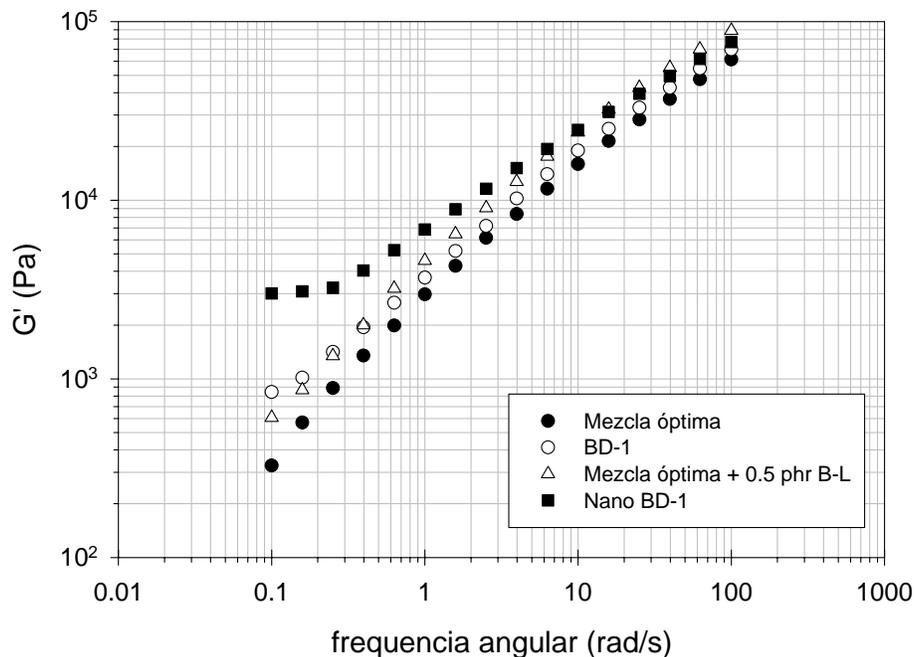


Figura 4.31. Módulo de almacenamiento de nanocompuestos.

En adición, Wang et al. [49] reportan que una disminución en la pendiente del modulo de almacenamiento a bajas frecuencias es evidencia de la formación de una red completa, por interacción entre las placas de arcilla y la matriz polimérica. Taik-Lim y Park [50] concluyen que las estructuras exfoliadas exhiben un aumento en el módulo de almacenamiento a altas frecuencias y la formación de una meseta a bajas frecuencias. Krishnamoorti y Giannelis [51] reportan que la sola presencia de arcillas anisotrópicas sin interacción con la matriz polimérica, no lleva a la formación de una meseta a bajas frecuencias, lo cual es evidente en la Figura 4.31 para la mezcla óptima con organoarcilla.

Zhao, Morgan y Harris [52], desarrollan un técnica reológica que permite analizar la morfología de la arcillas en nanocompuestos polimero/arcilla. De acuerdo con los autores un patrón con doble entrecruzamiento de los módulos y la presencia de una meseta elástica a bajas frecuencias son evidencia de exfoliación de la arcilla en la matriz polimérica. En la Figura 4.32 se observa doble entrecruzamiento de los módulos para el Nano BD-1 y la presencia de una meseta a bajas frecuencias en el modulo elástico.

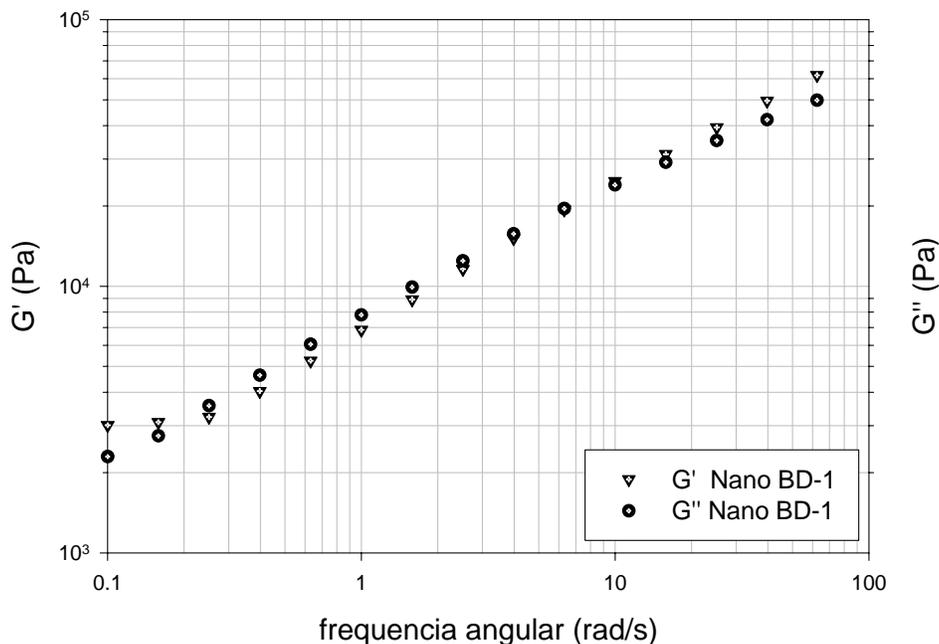


Figura 4.32. Módulos de almacenamiento y pérdida para la mezcla Nano BD-1.

En base a los criterios reológicos empleados, es posible afirmar que en el nanocompuesto BD-1 la arcilla se encuentra exfoliada y dispersa en la matriz polimérica, y los beneficios en las propiedades mecánicas son producto de las interacciones polímero-arcilla [53].

4.5 Posibles Interacciones Polímero-Arcilla

Los nanocompuestos polímero/arcilla han creado gran interés académico e industrial. Como consecuencia, considerables esfuerzos se han dedicado a la preparación y caracterización de los mismos. Aunque los mecanismos de interacción han recibido menor atención, la explicación más frecuente está relacionada al carácter hidrofílico o hidrofóbico de los componentes e involucra algún tipo de interacción polar de caracterización indefinida entre las láminas de silicato y el polímero funcionalizado. Para los nanocompuestos de polietileno injertado con arcilla, la explicación de los mecanismos de interacción entre el polímero funcionalizado y la organoarcilla, más frecuente está relacionada con interacciones polares entre las láminas de arcilla y el polietileno. Kato M. et al. [32] concluyen que la exfoliación y la mejora en las propiedades se debe a la formación de puentes de hidrógeno entre los grupos de oxígeno de la arcilla y el polímero funcionalizado. Cimmino y col. [54] reportan la formación de enlaces imídicos, como producto de la reacción entre el copolímero etileno-polipropileno injertado con anhídrido succínico y poliamida. Walter P. et al. [55] mencionan la posibilidad de reacción química entre el polipropileno injertado con anhídrido maleico y la octadecilamina empleada para modificar químicamente a la arcilla.

El anhídrido maleico es un compuesto altamente reactivo, el cual frecuentemente es empleado como compatibilizador o promotor de adhesión en varios sistemas poliméricos heterogéneos. Los grupos anhídridos injertados en la matriz polimérica pueden ser transformados, principalmente, a ácidos, ésteres y amidas (o imidas) por diferentes reacciones. Százdi, Pukánnsky y Földes [56] reportan la ocurrencia de reacciones químicas en compuestos modelo, entre el polipropileno injertado con anhídrido maleico y el grupo amino de la molécula orgánica empleada para modificar la arcilla, la cual caracterizan con espectroscopia IR.

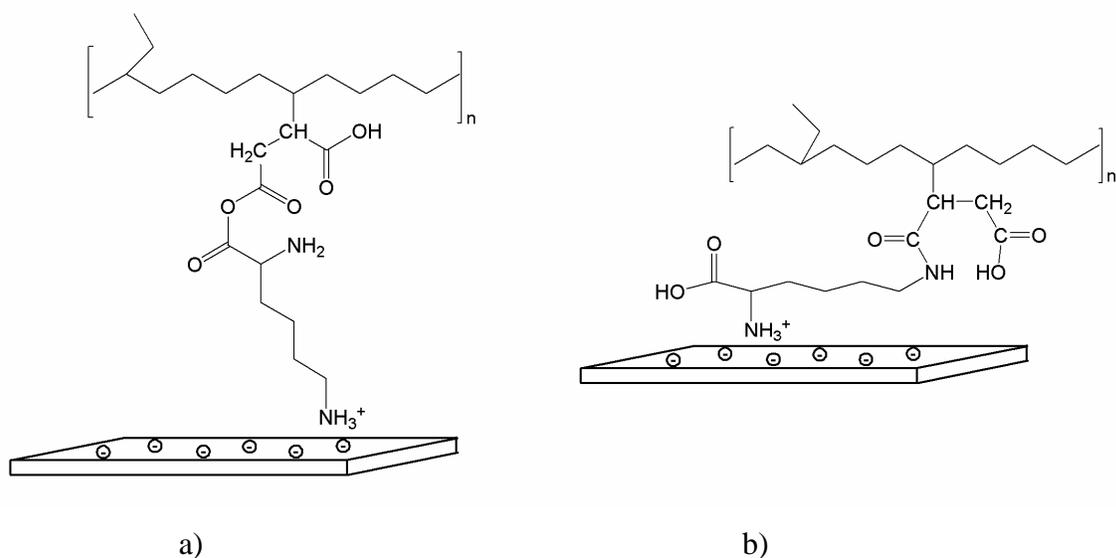


Figura 4.33. Posibles productos de reacción PEBD-g-AhM/Bentonita-L.

En el nanocompuesto Nano BD-1 pueden existir interacciones físicas entre la molécula orgánica de la arcilla y el grupo polar injertado en la matriz polimérica o bien, reacción entre estos componentes. De acuerdo con la conformación de la L-lisina, Figura 4.10, en el espacio interlaminar de la arcilla hay dos reacciones posibles, Figura 4.33. La reacción con mayor posibilidad de suceder tiene lugar entre el grupo hidroxilo del aminoácido y el oxígeno del anillo del anhídrido maleico, cuyo producto es un éster y un ácido carboxílico, Figura 4.33-a. La segunda reacción posible tiene lugar entre el grupo amino terminal de la L-lisina y el oxígeno de anhídrido maleico, que produce una amina secundaria y un ácido carboxílico, Figura 4.33-b.

En ausencia de reacciones, las láminas de arcilla orgánicamente modificadas y el polietileno injertado con anhídrido maleico pueden formar interacciones físicas, principalmente puentes de hidrógeno, Figura 4.34.

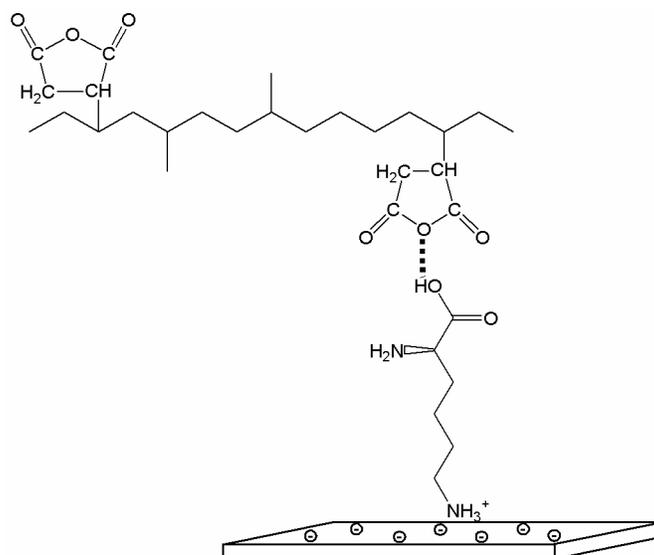


Figura 4.34. Posibles interacciones PEBD-g-AhM----Bentonita-L.

Con el objetivo de aportar evidencias experimentales sobre el verdadero mecanismo de interacción entre la matriz polimérica y la arcilla químicamente modificadas, se realizó análisis IR y RMN al nanocompuesto sintetizado y a algunos componentes intermedarios del mismo.

4.5.1 Espectroscopia Infrarrojo

En el espectro IR de la bentonita modificada con L-lisina, Figura 4.35, se observan señales que corresponden a la molécula orgánica intercalada, L-lisina. La señal en 1612 cm^{-1} , se asocia al grupo amino; esta señal se confirma en 778 cm^{-1} . Las señales en 1000 y 1600 cm^{-1} , están asociadas a los silicatos de la arcilla y la señal en 3600 cm^{-1} , se asocia al agua contenida.

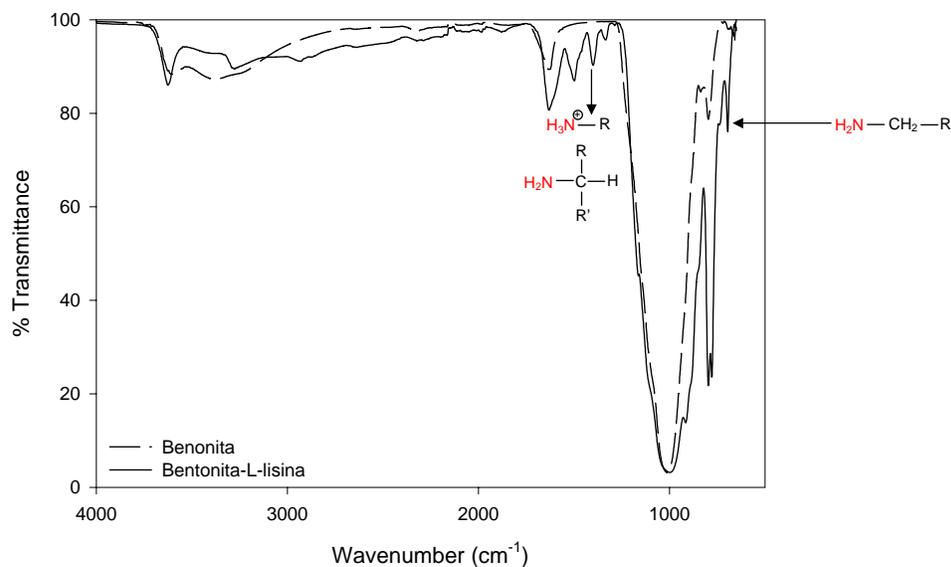


Figura 4.35. IR de la bentonita y bentonita-L.

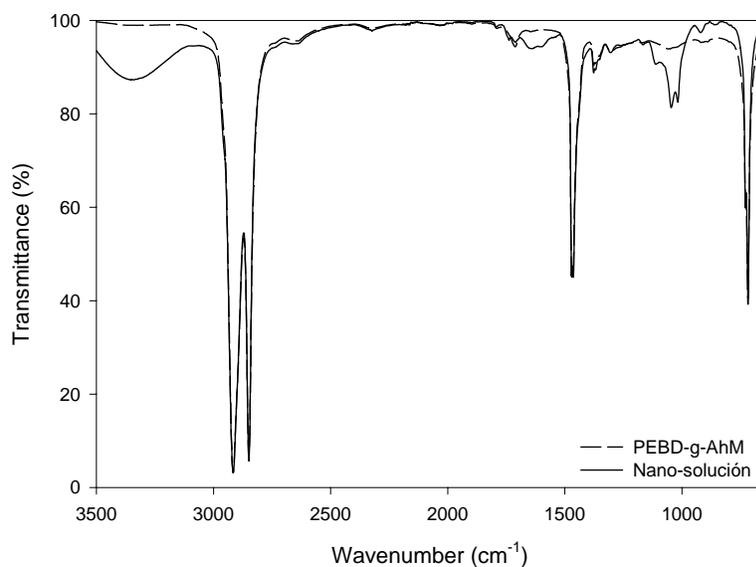


Figura 4.36-a. Espectro IR del nanocompuesto BD-1 y algunos precursores.

En el espectro IR del nanocompuesto Nano B-L, Figura 4.36-a, están presentes diferentes señales características. La arcilla se asocia con las señales en 3311 y 1000 cm^{-1} . Las señales en 2880 , 2632 , 1463 , 1363 , 1299 , 910 y 717 cm^{-1} , pertenecen a los $-\text{CH}_2-$ y $-\text{CH}_3-$, de las cadenas alifáticas de la matriz polimérica. Los ésteres, uno de los posibles productos de la reacción, tienen una frecuencia característica en 1680 y 1850 cm^{-1} [57], esta señal se confirma en 1771 y 1255 cm^{-1} .

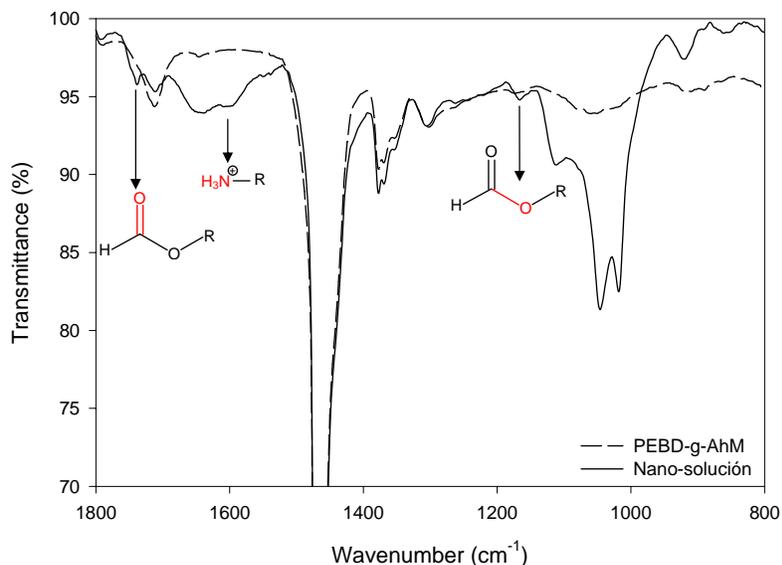


Figura 4.36-b. Espectro IR del nanocompuesto BD-1 y algunos precursores.

En la Figura 4.36-b, se muestra el espectro IR con la atención enfocada hacia el intervalo de longitud de onda entre 1800 y 800 cm^{-1} , en donde la diferencia de las bandas características de los posibles productos son más claras. En esta figura es evidente la aparición de nuevas señales en el espectro de los nanocompuestos, que son señales de la formación de productos. Las señales presentes en el intervalo $1320\text{-}1120\text{ cm}^{-1}$, corresponden a la formación de ésteres. Esta señal se confirma con picos entre $1760\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$; en este intervalo de frecuencia es difícil determinar la pertenencia de las señales por que la vibración de varios grupos se traslapa. En este caso, es difícil distinguir las vibraciones del anhídrido maleico injertado, si aún existiera, de los ésteres formados como producto de la reacción e incluso de la vibración del grupo amino presente. Se ha considerado como signo de reacción la disminución o desaparición de las señales características del anhídrido maleico. En este trabajo este criterio no se emplea debido a que las señales se superponen y la vibración en 1720 cm^{-1} puede deberse al estiramiento asimétrico de $\text{C}=\text{O}$ del ácido maleico o al estiramiento asimétrico del $\text{C}=\text{O}$ del éster formado.

De acuerdo con las configuraciones posibles de la L-lisina, en el espacio interlaminar no se puede excluir la posibilidad de la formación de imidas, pero su existencia no se puede probar, ya que la vibración característica aparece en el intervalo de $1770\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$, y de

existir la cantidad presente sería mínima; ya que esta reacción es poco probable, pues sólo se lleva a cabo en aquellas moléculas de L-lisina que se encuentren unidas a la superficie de la arcilla por el grupo amino del aminoácido, Figura 4.23.

4.5.2 Espectroscopia RMN

Las diferencias entre el espectro ^1H -RMN del polietileno injertado con anhídrido maleico, Figura 4.20 y del nanocompuesto BD-1, Figura 4.37, son indicio de posible reacción entre la bentonita-L-lisina y el anhídrido maleico injertado en el polietileno de baja densidad.

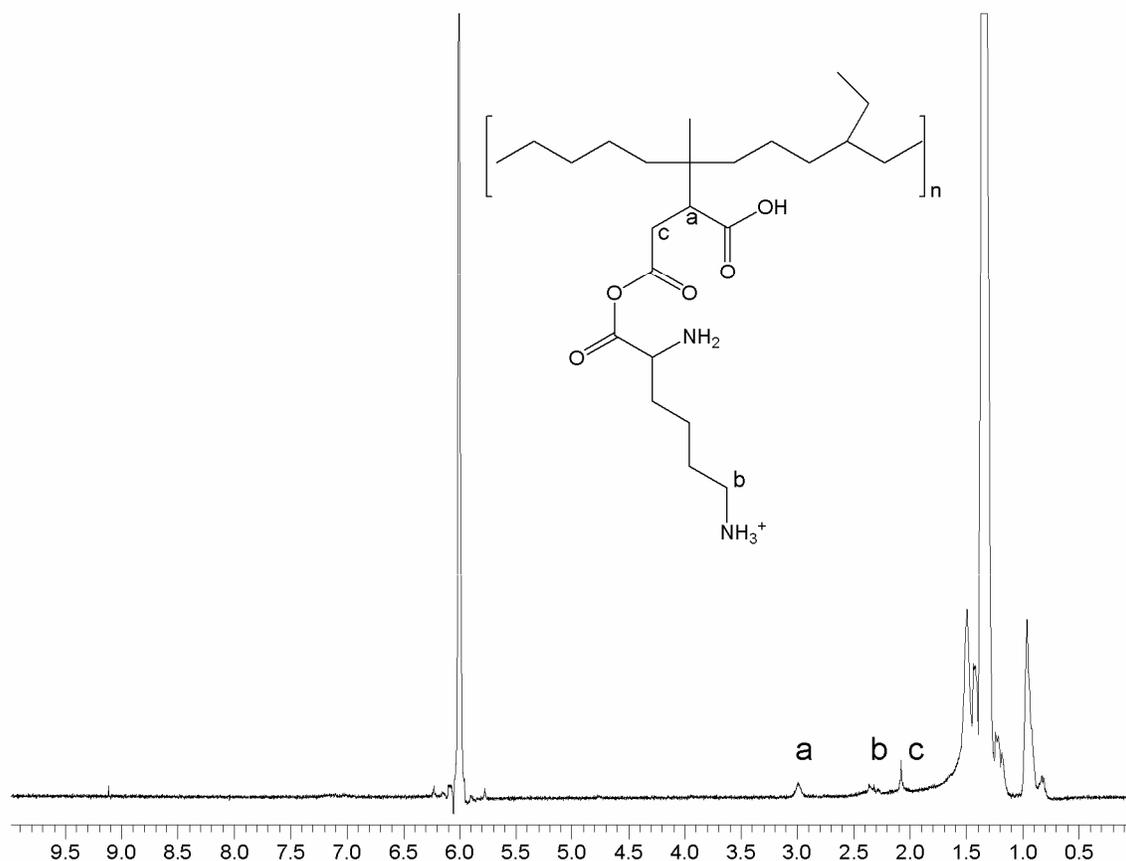


Figura 4.37. ^1H -RMN del nanocompuesto nano-solución

Las señales entre 2 y 3 corresponden al anillo del anhídrido maleico o bien a los posibles productos de la reacción. La señal entre 1.25-1.75 ppm pertenecen a los $-\text{CH}_2-$ y $-\text{CH}_3-$ de la cadena alifática. La señal en 0.9 ppm corresponde a los hidrógenos terminales de la cadena de hidrocarburos. La señal en 6 ppm, corresponde a la señal del disolvente (tetracloroetano deuterado).

A pesar de que ^1H -RMN de la muestra Nano-solución aporta evidencias que permiten proponer reacciones que se basan en resultados experimentales, estas señales no tienen la resolución propia del método, debido a la baja proporción de los productos de reacción comparados con las cadenas poliméricas presentes.

El espectro ^{13}C de la muestra Nano-solución, Figura 4.38, muestra la misma tendencia que el de ^1H -RMN en la intensidad de las señales. La señal en 43 ppm pertenece a los $-\text{CH}_2-$ y $-\text{CH}_3-$ de la cadena alifática y puede incluir a los carbonos de la molécula orgánica. La señal en 131 ppm indica la presencia de dobles enlaces en la cadena polimérica y la señal en 176 ppm pertenece al carbono del ácido carboxílico, carbono a) en la Figura 4.38.

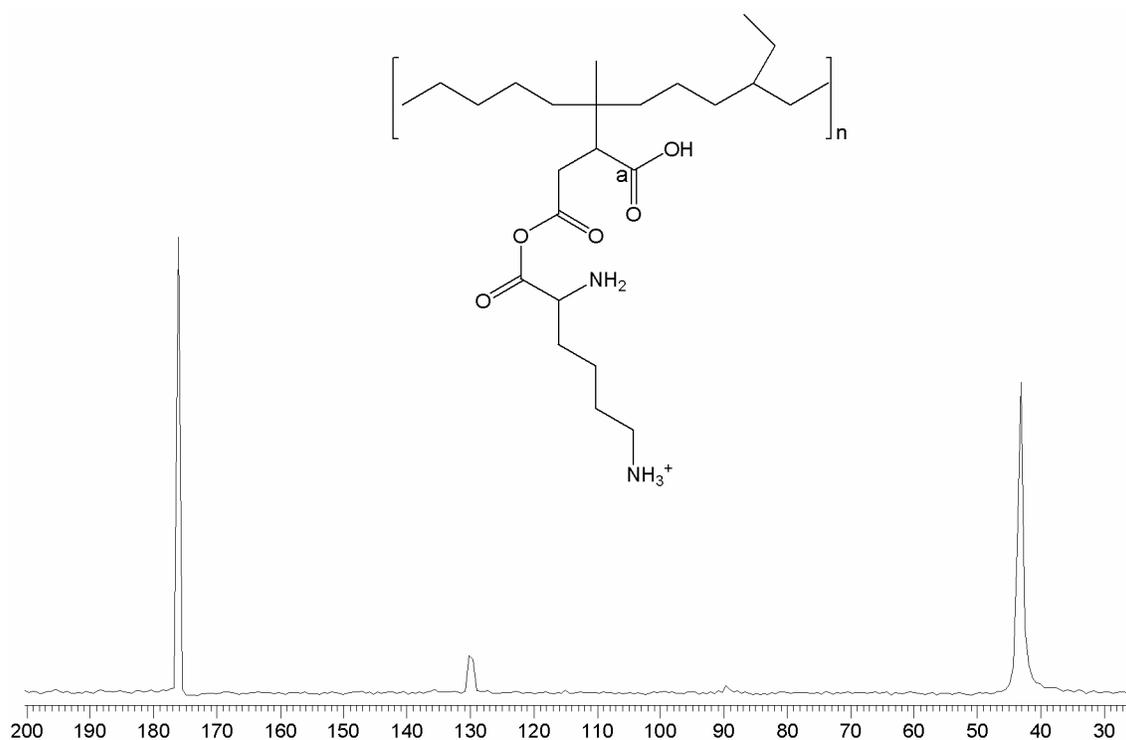


Figura 4.38. ^{13}C -RMN de Nano-solución.

4.5.3 Propiedades Térmicas

Adicionalmente al beneficio en las propiedades mecánicas, el aumento en la estabilidad térmica es una mejora ampliamente reconocida en los nanocompuestos. En la tabla 4.17, se muestra la estabilidad térmica de la matriz polimérica y del nanocompuesto Nano BD-1.

Tabla 4.17. Estabilidad térmica de nanocompuestos.

Muestra	Estabilidad Térmica
Mezcla óptima	421.3°C
Nano BD-1	434.4°C

La mejora en la estabilidad térmica del Nano BD-1 tiene dos posibles explicaciones. Por un lado, la presencia de compuestos cíclicos mejora la estabilidad térmica, ya que la rotación de segmentos de las cadenas es más difícil en polímeros con anillos. Como resultado, tales polímeros son más rígidos y más resistentes a la deformación y tienen temperaturas de fusión y de transición vítrea más altas [58].

Conclusiones y Trabajo Futuro

El objetivo de este trabajo se cumple, al desarrollar una película del nanocompuesto polietileno de alta densidad/polietileno de baja densidad injertado con 0.5 phr de anhídrido maleico/polietileno lineal de baja densidad/0.5 phr de bentonita-L-lisina con propiedades mecánicas superiores. El nanocompuesto tiene una estructura exfoliada y la arcilla está dispersa en la matriz polimérica lo que se refleja en mejoras de 11% en resistencia al rasgado, 13% en tensión, 13% en tenacidad y 140% en deformación; la estabilidad térmica aumenta 13 °C con respecto a la mezcla de polietilenos pura.

Los beneficios en las propiedades mecánicas del nanocompuesto PEAD/PELBD/PEBD-g-AhM/L-lisina son resultado del efecto sinérgico entre el polietileno de baja densidad injertado con anhídrido maleico y la bentonita modificada con L-lisina.

De acuerdo con la hipótesis, planteada al inicio de este trabajo, el injerto de anhídrido maleico tiene como objetivo principal compatibilizar la matriz polimérica con la arcilla orgánicamente modificada. Las mejoras obtenidas en las propiedades mecánicas y térmicas del nanocompuesto son evidencia de la compatibilidad polímero-arcilla, esto confirma que el injerto de grupos polares en uno de los componentes de la mezcla ternaria es suficiente para lograr la compatibilidad polímero-arcilla.

Para obtener los beneficios mecánicos y térmicos del nanocompuesto, se injertó 0.42% de anhídrido maleico en el polietileno de baja densidad. Con este porcentaje de injerto se logra una extensión en la exfoliación y dispersión de la arcilla que impacta notablemente en las propiedades mecánicas, descritas en el capítulo 4. En la reacción de injerto, bajo las condiciones de reacción descritas en el capítulo 3, no hay entrecruzamiento o productos insolubles en xileno.

Adicionalmente, el injerto en uno de los componentes mejora la miscibilidad de la mezcla, posiblemente por la generación de interacciones físicas entre los componentes puros y los

grupos funcionales injertados. Estas interacciones están inducidas por la presencia de un grupo polar en una matriz polimérica con interacciones secundarias débiles.

La bentonita se modifica químicamente con L-lisina, esto tiene como consecuencia una apertura en el espacio interlaminar de 1.2 nm. Contrario a los trabajos reportados previamente, esta apertura en el espacio interlaminar es suficiente para conseguir la exfoliación de la arcilla, posiblemente porque el porcentaje de intercambio catiónico logrado es mayor que con moléculas orgánicas que contienen cadenas más grandes, favoreciendo así, las interacciones polímero-arcilla. O bien porque un mecanismo en la compatibilización polimérica implica disminuir la tensión interfacial entre las fases y la prevención de la coalescencia de las partículas durante el procesamiento en fundido, esto puede lograrse por injerto de grupos polares. También se ha observado que la adición de nanopartículas (principalmente exfoliadas) previene la coalescencia, debido a que el incremento en la viscosidad retarda la coalescencia

Adicionalmente, se verificó que el polietileno sin modificar y la arcilla no interaccionan. Entonces, cuando un grupo funcional como el anhídrido maleico se introduce en la cadena polimérica las interacciones se modifican. Cuando las cadenas de PE-g-AhM se intercalan en el espacio interlaminar de la arcilla debido a las interacciones del anhídrido con la superficie de la arcilla, la cadena polimérica en sí no tiene ninguna interacción con la superficie del silicato y ésta tiende a conservar su conformación enredada dentro de la galería, que conduce a las láminas de arcilla a una estructura exfoliada.

La cantidad de bentonita adicionada es 0.5 phr. Posiblemente este porcentaje de arcilla facilita la dispersión de láminas individuales de arcilla (exfoliadas) en la matriz polimérica y a la vez la formación de estructuras reticulares tridimensionales.

En este trabajo se aportan evidencias experimentales sobre el posible mecanismo de interacción polímero-arcilla, el mecanismo más probable es una reacción entre el anhídrido maleico y la L-lisina intercalada en la arcilla, que forma un éster como producto. La caracterización de los nanocompuestos, para determinar los posibles productos de la reacción, se realizó con espectroscopía IR y RMN, con estas técnicas es posible afirmar que

ocurre una reacción. Sin embargo, la determinación química de los productos del proceso de extrusión es difícil, debido a la baja concentración de los mismos.

Finalmente, el comportamiento de los materiales nanocompuestos no puede ser explicado únicamente con el estado de dispersión de la arcilla; otros factores, como el método de preparación y las posibles interacciones polímero-arcilla son de gran importancia.

Trabajo Futuro

Los trabajos de investigación deben ser aplicados a la industria, con la finalidad de lograr mejoras tecnológicas y productos innovadores. Por esta razón, la película desarrollada en este trabajo debe manufacturarse en el proceso industrial de extrusión soplado, para verificar los beneficios de la formulación y procesamiento de la misma.

Los polietilenos tienen buenas propiedades de barrera a la humedad, pero malas propiedades de barrera al oxígeno y al dióxido de carbono, lo cual los excluye de aplicaciones de empaque en donde se demandan estas cualidades. Analizar las propiedades de barrera de las películas formadas, para ampliar su campo de aplicación es otra tarea que se debe desarrollar.

Referencias Capítulo 1

1. Sperling, L., Introduction to Physical Polymer Science, Wiley-Interscience, 4a. ed., New Jersey, USA, 2006, pp. 757-759
2. Peacock, Andrew J., Handbook of polyethylene. Structure, properties and applications, Marcel-Dekker, USA, 2000, pp 4-5
3. Ledwith A. y North A., Molecular Behavior and the Development of Polymeric Materials, Chapman and Hall, England, 1975
4. Utracki L. y Aji A., Polymer blends handbook vol. 1, Kluwer academic publishers, Dordrecht, The Netherlands, 2002, pp 295-297
5. Koning C., van Duin M., Pagnouille C. y Jerome R., *Strategies for compatibilization of polymer blends*, Prog. Polym. Sci., 23:707-757, (1998)

Referencias Capítulo 2

1. Gupta A., Rana S. y Deopura B., *Flexural and Impact Properties of High-Density Polyethylene/Linear Low-Density Polyethylene Blend*, Journal of Applied Polymer Science, 49:477-485, (1993)
2. Kyucheol C., Lee B., Hwang K., Lee H. y Choe S., *Rheological and Mechanical Properties in Polyethylene Blends*, Polymer Engineering and Science, 38 (12):1969-1975, (1998)
3. Rana S. K., *Blend of High Density Polyethylene and a Linear Low Density Polyethylene with Compositional-Invariant Mechanical Properties*, Journal of Applied Polymer Science, 83:2604-2608, (2002)
4. Srivastava D., *Studies on Mechanical and Thermal Properties of Ternary Blends of Polyethylenes. I*, Journal of Applied Polymer Science, 96:1691-1698, (2005)
5. Gaylord N. y Mehta R., *Role of Homopolymerization in the Peroxide-Catalized Reaction of Maleic Anhydride and Polyethylene in the Absence of Solvent*, Journal of Polymer Science, Polymer Letters Edition, 20:481-486, (1982)
6. Gaylord N. y Mehta R., *Peroxide-Catalized Grafting of Maleic Anhydride onto Molten Polyethylene in the Presence of Polar Organic Compounds*, Journal of Applied Polymer Science, 33:1189-1998, (1987)
7. Wang Y., Ji D., Yang C., Zhang H., Qin C. y Huang B., *Structure y Properties of Maleated High-Density Polyethylene*, Journal of Applied Polymer Science, 52:1411-1417, (1994)

8. Sheshkali H., Assepour H. y Nazockdast H., *Parameters Affecting the Grafting Reaction and Side Reactions Involved in the Free-Radical Melt Grafting of Maleic Anhydride onto High-Density Polyethylene*, Journal of Applied Polymer Science, 105:1869-1881, (2007)
9. Rosales C., Perera R., Ichazo M., González J., Rojas H., Sánchez A. y Díaz Barrios A., *Grafting of Polyethylenes by Reactive Extrusion. I. Influence on the Molecular Structure*, Journal of Applied Polymer Science, 70:161-176, (1998)
10. Machado A., Covas J. y Van Duin M., *A Study of Grafting Reactions During Processing of Polyolefins*, Advances in Polymer Technology, 23:196-210, (2004)
11. Razavi Aghjeh M., Nazockdast H. y Assempour H., *Parameters Affecting the Free-Radical Grafting of Maleic Anhydride onto Linear Low-Density Polyethylene in an Internal Mixer*, Journal of Applied Polymer Science, 99:141-149, (2006)
12. Qiu W., Endo T. y Hirotsu T., *A Novel Technique for Preparing of Maleic Anhydride Grafted Polyolefins*, European Polymer Journal, 41:1979-1984, (2005)
13. Xanthos M., *Reactive Extrusion, Principles and Practice*, Polymer processing institute, Ed. Hanser, 1992, pp.
14. Moad G., *The synthesis of polyolefin graft copolymers by reactive extrusion*, Progress in Polymer Science, 24:81-142, (1999)
15. Gaylord N., Mehta R., Mohan D. y Kumar V., *Maleation of Linear Low-density Polyethylene by Reactive Processing*, Journal of applied polymer science, 44, pp 1941-1949, (1992)
16. Liu N., Baker W. y Russell K., *Functionalization of polyethylene and their use in reactive blending*, Journal of Applied Polymer Science, 41: 2285-2300, (1990)
17. Theng B., *The Chemistry of Clay-organic Reactions*, John Wiley and sons, USA, (1974)
18. Bousmina M., *Study of Intercalation and Exfoliation Processes in Polymer Nanocomposites*, Macromolecules, 39:4259-4263, (2006)
19. Wang K., Choi M., Koo C., Xu M., Chung I., Jang M., Choi S. y Song H., *Morphology and Physical Properties of Polyethylene/Silicate Nanocomposite prepared by Melt Intercalation*, Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 40:1454-1463, (2002)
20. Pozsgay A., Fráter T., Százdí L., Müller P., Sajo I. y Pukánsky B., *Gallery Structure and Exfoliation of Organophilized Montmorillonite: Effect on Composite Properties*, European Polymer Journal, 40:27-36, (2004)

21. Gopakumar T., Lee J., Kontopoulou M., *Influence of Clay Exfoliation on the Physical Properties of Montmorillonite/polyethylene Composites*, Polymer, 43 :5483-5491, (2004)
22. Wang K. H., Choi M. H., Koo C. M., Choi Y. S., y Chung I. J., *Synthesis and Characterization of Maleated Polyethylene/clay Nanocomposites*, Polymer, 42 :9819-9826 (2001)
23. Liang G., Xu J. Bao S. y Xu W., *Polyethylene/Maleic Anhydride grafted Polyethylene/Organic-Montmorillonite Nanocomposites. I. Preparation, Microstructure and Mechanical Properties*, Journal of Applied Polymer Science, 91:3974-3980, (2004)
24. Osman M. y Rupp J., *Interfacial Interactions and Properties of Polyethylene-Layered Silicate Nanocomposites*, Macromolecular Rapid Communications, 26 :880-884, (2005)
25. Araujo E., Barbosa R., Rodrigues A., Melo T. e Ito E., *Processing and Characterization of Polyethylene/Brazilian clay Nanocomposites*, Materials Science and Engineering A, 445-446, pp 141-147, (2007)
26. Hotta S. y Paul D. R., *Nanocomposites formed from Linear low density polyethylene and Organoclays*, Polymer, 45 :7639-7654, (2004)
27. Truss R., Yeow T., *Effect of Exfoliation and Dispersion on the Yield Behavior of Melt-Compounded Polyethylene-Montmorillonite Nanocomposites*, Journal of Applied Polymer Science, 100:3044-3049, (2006)
28. Arunvisut S., Phummanee S. y Somwangthanaroj A., *Effect of Clay on Mechanical and Gas Barrier Properties of Blown Film LDPE/Clay Nanocomposites*, Journal of Applied Polymer Science, 106 :2210-2217, (2007)
29. Zhou Z., Zhai H., Xu W., Guo H., Liu C. y Pan W., *Preparation and Characterization of Polyethylene-g-Maleic Anhydride-Styrene/Montmorillonite Nanocomposites*, Journal of Applied Polymer Science, 101 :805-809, (2006)
30. Durmuş A., Woo M., Kaşgöz, Macosko C. y Tsapatsis M., *Intercalated Linear Low Density Polyethylene (LLDPE)/clay Nanocomposites Prepared with Oxidized Polyethylene as a New Compatibilizer: Structural, Mechanical and Barrier Properties*, European Polymer Journal, 43:3737-3749, (2007)
31. Kato M., Okamoto H., Hasegawa N., Tsukigase A. y Usuki A., *Preparation and Properties of Polyethylene-Clay Hybrids.*, Polymer Engineering and Science, 43:1312-1316, (2003)
32. Xu Y., Fang Z. y Tong L., *On Promoting Intercalation and Exfoliation of Bentonite in High-Density Polyethylene by Grafting Acrylic Acid*, Journal of Applied Polymer Science, 96:2429-2434, (2005)

33. Zhai H., Xu W., Guo H., Zhou Z., Shen S. y Song Q., *Preparation and Characterization of PE y PE-g-MAH/montmorillonite Nanocomposites*, European Polymer Journal, 40:2539-2545, (2004)
34. Xie Y., Yu D., Kong J., Fan X. y Qiao W., *Study on Morphology, Crystallization Behavior of Highly Filled Maleated Polyethylene Layered Silicate Nanocomposites*, Journal of Applied Polymer Science, 100:4004-4011, (2006)
35. Bellucci F., Camino G., Frache A., Ristori V., Sorrentino L., Bian X., Guardasole M. y Vaccaro S., *Effect of organoclay impurities on mechanical properties of EVA-layered silicate nanocomposites*, e-Polymer, 14: 1-10, (2006)
36. Chrissopoulou K., Altinrzi I., Anastasiadis S., Giannelis E., Pitsikalis M., Hadjichrisridis N. y Theophilou N., *Controlling the Miscibility of Polyethylene/Layered Silicate Nanocomposites by Altering the Polymer/Surface Interactions*, Polymer, 46:12440-12451, (2005)
37. Dennis H., Hunter D., Chang D., Kim S., White J., Cho J. y Paul D., *Effect of Melt Processing Conditions en the Extent of Exfoliation in Organoclay-based Nanocomposites*, Polymer, 42:9513-9522, (2001)
38. Shah R. y Paul D., *Organoclay Degradation in Melt Processed Polyethylene Nanocomposites*, Polymer, 47:4075-4084, (2006)

Referencias Capítulo 3

1. Roldan Fernández B. I., *Materiales nanocompuestos a base de polietileno de alta densidad y arcillas bentonitas químicamente modificadas*, Tesis Licenciatura (Ingeniero Químico)-UNAM, 2007
2. Membrillo Flores, Martín, *Producción de nanocompuestos de polietileno de alta densidad y arcillas modificadas por extrusión utilizando un cabezal mezclador estático*, Tesis Licenciatura (Ingeniero Químico)-UNAM, 2006
3. Twardowski T., *Introduction to Nanocomposite Materials*, Ed. DEStech Publications, Inc., Pennsylvania, USA, 2007, pp 2-4,
4. Morgan A. y Gilman J., *Characterization of Polymer-Layered Silicate (Clay) Nanocomposites by Transmission Electronic Microscopy and X-ray Diffraction: A Comparative Study*, Journal of applied polymer science, 87:1329-1338, (2003)
5. Eckel D., Balogh M, Fasulo P. y Rodgers W., *Assessing Organoclay-Dispersion in Polymer Nanocomposites*, Journal of applied polymer science, 93:1110-1117, (2004)

6. Bahadur P. y Sastry N., Principles of Polymer Science, Alpha Science International Ltd., England, 2002, pp.145-151.
7. Smith B., Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Ed. CRC Press, USA, 1996, pp 32-45
8. Characterization and Analysis of Polymers, Wiley-Interscience, New Jersey, USA, 2008, pp. 805-826.
9. Cowie J. y Arrighi V., Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials, CRC Press, Taylor and Francis Group, 3a. Ed., USA, (2008)
10. Carraher Charles E. Polymer Chemistry, Marcel Dekker Inc., 5a. Ed., New York, 2000, pp. 150-158

Referencias Capítulo 4

1. Sanchez-Solis A., Estudio de la mezclas del sistema poli(tereftalato de etileno)-hule estireno butadieno injertado con anhídrido maleico, UNAM, Tesis Doctoral, 2000.
2. Chae Dae Han y Hsiao-Ken Chuang, *Criteria for rheological compatibility of polymer blends*, Journal of Applied Polymer Science, 30:4431-4454, 1985
3. Calderas García F., Estudio reológico del nanocompuesto PET-PEN-Montmorillonita, Tesis Maestría (Ingeniería Química), UNAM-2005
4. Coleman M., Graf J. y Painter P., Specific interactions and the miscibility of polymer blends, Technomic Publishing Company Inc., Pennsylvania, U:S:A., pp 1-18, 1991.
5. Cangelosi F. y Shaw M., Hydrogen Bonding in Polymer-Polymer Systems, Polymer compatibility and incompatibility principles and practices, Hardwood academia publishers, 1982.a
6. Sheshkali H., Assempour H. y Nazockdast H., *Parameters Affecting the Grafting and Side Reactions Involved in the Free-Radical Melt Grafting of Maleic Anhydride onto High-Density Polyethylene*, Journal of Applied Polymer Science, 105:1869-1881, (2007)
7. Liu N., Baker W. y Russell K., *Functionalization of Polyethylenes and their Use in Reactive Blending*, Journal of Applied Polymer Science, 41:2285-2300, (1990)
8. Wang Y., Ji D., Yang C., Zhang H., Qin C. y Huang B., *Structure and Properties of Maleated High-Density Polyethylene*, Journal of Applied Polymer Science, 52:1411-1417, (1994)

9. Li C., Zhang Y. y Zhang Y., *Melt grafting of maleic anhydride onto low-density polyethylene/polypropylene blends*, *Polymer Testing*, 22:191-195, (2003)
10. Ranganathan S., Baker W., Rusell K. y Whitney R., *Peroxide-Initiated Grafting of Maleic Anhydride onto Linear and Branched Hydrocarbons*, *Journal of Polymer Science; Part A: Polymer Chemistry*, 37:3817-3825, (1999)
11. Heinen W., Rosenmöller C., Wenzel C., de Groot H. y Lugtenburg J., *¹³C NMR Study of the Grafting of Maleic Anhydride onto Polyethylene, Polypropene and Ethene-Propene Copolymers*, *Macromolecules*, 29:1151-1157, (1996)
12. Heinen W. y Van Duin M., *¹³C NMR study of the grafting of ¹³C labeled maleic anhydride onto PE, Pp and EPM*, *Macromol. Symp.*, 129:119-125, (1998)
13. Zhang Y., Chen J. y Li H., *Functionalization of polyolefins with maleic anhydride in melt state through ultrasonic initiation*, *Polymer*, 47:4750-4759, (2006)
14. Yang L., Zhang F., Endo T. and Hirotsu T., *Microstructure of maleic anhydride grafted polyethylene by high resolution-state NMR and FTIR spectroscopy*, *Macromolecules*, 36:4709-4718, (2003)
15. Yang L., Zhang F., Endo T. and Hirotsu T., *Structural characterization of maleic anhydride grafted polyethylenene by ¹³C NMR spectroscopy*, *Polymer*, 43:2591-2594, (2002)
16. Russell K., *Grafting of Maleic Anhydride to n-Eicosane*, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 26:2273-2280 (1988)
17. Rusell K. E., *Grafting of Maleic Anhydride to Hydrocarbons below the Ceiling Temperature*, *Journal of Polymer Science; Part A: Polymer Chemistry*, 33:555-561, (1995)
18. Lee J., Kontopoulou M. y Parent S., *Time and shear dependent rheology of maleated polyethylene and its nanocomposites*, *Polymer*, 45:6595:6600, (2004)
19. Blyler L. y Hass T., *The influence of intermolecular hydrogen bonding on the flow behavior of polymer melts*, *Journal of Applied Polymer Science*, 13:2721-2733, (1969)
20. Eon L., Young S., Ha S., Ham M., Jeong B. y Byung K. *Ultra high molecular weight polyethylene /organoclay hybrid nanocomposites*, *Journal of Applied Polymer Science*, 114:1529-1534, (2009)
21. Ghosh P., Chattopadhyay B. y Kumar Sen A., *Modification of low Density Polyethylene (LDPE) by Graft Copolymerization with some Acrylic Monomers*, *Polymer*, 39:193-201, (1998)

22. Lewis D. R., Ion exchange reactions of clays, *Clays and clay technology*, 169:54-69, (1952)
23. Bellucci F., Terenzi A., Leuteritz A., Pospiech D., Frache A., Traverso G. y Camino G., *Intercalation degree in PP/Organoclay Nanocomposites: Role of Surfactant Structure*, *Polymers for Advanced Technologies*, 19:547-555,(2008)
24. Mittal V. y Herle V., *Physical adsorption of organic molecules on the surface of layered silicate clay platelets: A thermogravimetric study*, *Journal of Colloid and Interface Science*, 327:295-301, (2008)
25. Parbhakar A., Cuadros J., Sephton M., Dubbin W., Coles B. y Weiss D., *Adsorption of L-lysine on montmorillonite*, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 307:142-149, (2007)
26. Heinz H., Vaia R., Krishnamoorti R y Farmer B., *Self-assembly of alkylammonium chains on montmorillonite: Effect of chain length, head group structure, and cation exchange capacity*, *Chem. Mater.*, 19:59-68, (2007)
27. Naidja A. y Huang P., *Aspartic acid interaction with Ca-montmorillonite: adsorption, desorption and thermal stability*, *Applied Clay Science*, 9:265-281, (1994)
28. Paul D., Zeng Q., Yu A. y Lu G., *The Interlayer Swelling and Molecular Packing in Organoclays*, *Journal of Colloid and Interface Science* 292:462-468, (2005)
29. Velde B., *Introduction to Clay Minerals: Chemistry, origins, uses, and environmental significance*, Ed. Chapman and Hall, (1992)
30. Cui L., Hunter D., Yoon P. y Paul D., *Effect of Organoclay Purity and Degradation on Nanocomposites Performance, Part 2: Morphology an properties of nanocomposites*, *Polymer*, 49:3762-3769, (2008)
31. Reddy M., Gupta R., Bhattacharya S. y Parthasarathy R., *Structure-property relationship of melt intercalated maleated polyethylene nanocomposites*, *Korea-Australia Rheology Journal*, 19:133-139, (2007)
32. Kato M., Okamoto H., Hasegawa N., Tsukigase A. y Usuki A., *Preparation and Properties of Polyethylene-Clay Hybrids.*, *Polymer Engineering and Science*,43:1312-1316, (2003)
33. Morawiec J., Pawlak A., Slouf M., Galeski A., Piorowska E. y Krasnikowa N., *Preparation and properties of compatibilized LDPE/organo-modified montmorillonite nanocomposites*, *European Polymer Journal*, 41:1115-1122, (2005)
34. Giannakas A., Xidas P., Trintafyllidis K., Katsoulidis A. y Ladavos A., *Preparation of polymer/organosilicate nanocomposites based on unmodified LDPE*, *Journal of applied polymer science*, 114:83-89, (2009)

35. Stoeffler K., Lafleur P. y Denault J., *The effect of clay dispersion on the properties of LLDPE/LLDPE-g-MAH/Montmorillonite nanocomposites*, Polymer Engineering and Science, 48: 2459-2473, 2008
36. Tarapow J., Bernal C. y Alvarez V., *Mechanical properties of polypropylene/clay nanocomposites: Effect of clay content, polymer/clay compatibility, and processing conditions*, Journal of Applied Polymer Science, 111:768-778, (2009)
37. Stoeffler K., Lafleur P. y Denault J., *Effect of Intercalating Agents on Clay Dispersion and Thermal Properties in Polyethylene/Montmorillonite Nanocomposites*, Polymer Engineering and Science, 1449-1446, (2008)
38. Chrissopoulou K., Altintzi I., Andrianaki I., Shemes R., Retsos H., Giannelis E.Y Anastasiadis S., *Understanding and Controlling the Structure of Polypropylene/Layered Silicate Nanocomposites*, Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 46:2683-2695, (2008)
39. Liu C., Wang J. y He J., *Rheological and thermal properties of m-LDPE blends with m-HDPE and LDPE*, Polymers, 43: 3811-3818, (2002)
40. Bousmina M., *Study of intercalation and exfoliation processes in polymer nanocomposites*, Macromolecules, 39:4259-4263, (2006)
41. Ganguly A. y Bhowmick A., *Insights into montmorillonite nanoclay based ex situ nanocomposites from SEBS and modified SEBS by small angle X-ray scattering and modulated DSC studies*, Macromolecules, 41:6246-6253, (2008)
42. Filippi S., Marazzato C., Magagnini P., Famulari A., Arosio P. y Stefano V., *Structure and morphology of HDPE-g-MA/organoclay nanocomposites: Effects of the preparation procedures*, European Polymer Journal, 44:987-1002, (2008)
43. Devendra R., Hatzikiriakos S. y Vogel R., *Rheology of polyethylene-based nanocomposites: Influence of graft modification*, Journal of Rheology, 50(4):415-434, 2006
44. Choi H., Kim S., Hyung Y. y Jhon M., *Preparation and rheological characteristics of solvent cast poly(ethylene oxide)/Montmorillonite nanocomposites*, Macromolecular Rapid Commun., 22(5): 320-325, 2001
45. Wagener R. y Reisinger T., *A rheological method to compare the degree of exfoliation of nanocomposite*, Polymer, 44:7513-7518, (2003)
46. Baghaei B., Jafari S., Khonakdar H., Rezaeian I., As'habi L. y Ahmadian S., *Interfacially compatibilized LDPE/POE blends reinforced with nanoclay: investigation of morphology, rheology and dynamic mechanical properties*, Polymer Bull., 62:255-270, (2009)

47. Sánchez-Solis A., Romero-Ibarra I., Estrada M., Calderas F. y Manero O., *Mechanical and rheological studies on polyethylene terephthalate-montmorillonite nanocomposites*, Polymer Engineering and Science, 44(6): 1094-1102, 2004.
48. Durmus A., Kasgoz A. y Macosko C., Linear low density polyethylene (LLDPE)/clay nanocomposites. Part I: Structural characterization and quantifying clay dispersion by melt rheology, Polymer, 48:4492-4502, (2007)
49. Wang K., Choi M., Min C., Xu M., Jae I., Cheol M., Woong S. y Hoon H., *Morphology and physical properties of polyethylene/silicate nanocomposites prepared by melt intercalation*, Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 40:1454-1463, (2002)
50. Taik-Lim Y. y Park O., *Phase morphology and rheology behavior of polymer/layered silicate nanocomposites*, Rheol. Acta, 40:220-229, 2001
51. Krishnamoorti R. y Giannelis E., *Rheology of end-tethered polymer layered silicate nanocomposites*, Macromolecules, 30:4097-4102, (1997)
52. Zhao J., Morgan A. y Harris J., *Rheological characterization on polystyrene-clay nanocomposites to compare the degree of exfoliation and dispersion*, Polymer, 46:8642-8660, (2005)
53. Marega C., Causin V., Marigo A. y Ferrara G., *Reduction in tactoid size as a mean for reinforcing high-density polyethylene/montmorillonite nanocomposites*, Journal of Applied Polymer Science, 113: 3920-3928, (2009).
54. Cimmino S., D'Orazio L., Greco R., Maglio G., Malinconico M., Mancarella C., Martuscelli E., Palumbo R. y Ragosta G., *Morphology-properties relationship in binary polyamide 6/Rubber blends: Influence of the addition of a functionalized rubber*, Polymer Engineering and Science, 24:48-55, (1984)
55. P. Walter, D. Mader, P. Reichert, and R. Mulhaupt, J., *Novel polypropylene materials*, Macro. MoL Sci.-Pure Appl. Chem., A36, 1613 (1999)
56. Százdi L., Pukánsky B. y Földes E., *Possible mechanism of interaction among the components in MAPP modified layered silicate PP nanocomposites*, Polymer, 46:8001-8010, (2005)
57. Minh Phan T., DeNicola A. y Shadler L., *Effect of addition of polyoxypropylenedianine on the morphology and mechanical properties of maleated polypropylene/maleated rubber blends*, Journal of Applied Polymer Science, 68:1451-1472, 1998
58. Chanda, M. y Roy S., *Plastics Fundamentals, properties, and testing*, CRC Press, Taylor & Francis Group, USA, 2008, pp. 163-65,

Apéndice 1: Congresos y artículos de este trabajo

Congresos:

- Polyethylene ternary blend nanocomposites
E. Bonilla-Blancas, A. Sanchez-Solis, O. Manero
The Polymer Processing Society 24th-Annual Meeting
Salerno, Italia.

Publicaciones:

- 1) “Polyethylene Ternary Blends-Clay Nanocomposites”
Bonilla-Blancas E., Sanchez-Solis A. y Manero O.
Journal of Polymer Engineering
Diciembre 2008
- 2) “Study on molecular interactions in polyethylene-bentonite nanocomposites”
Bonilla-Blancas E., Sanchez-Solis A. y Manero O.
Polymer Engineering and science
Enviado