

UCH - FC
DOC - Q
D737
C.1



Estudio del Efecto de la Incorporación de Nanopartículas en Películas Poliméricas de Diferente Estructura y Morfología sobre sus Propiedades Barrera

Tesis entregada a la Universidad de Chile en cumplimiento parcial de los requisitos para optar al grado de Doctor en Química

Por

VIVIANNE NELLY DOUGNAC OPITZ



Director de Tesis: Dr. Raúl Quijada A.

Agosto 2010

FACULTAD DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD DE CHILE

INFORME DE APROBACIÓN
TESIS DE DOCTORADO

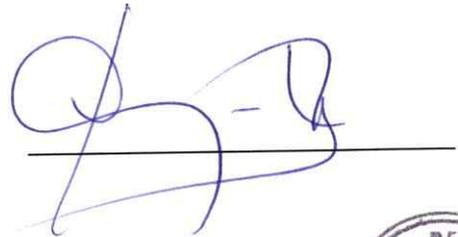
Se informa a la Escuela de Postgrado de la Facultad de Ciencias que la
Tesis de Doctorado presentada por la candidata:

VIVIANNE NELLY DOUGNAC OPITZ

Ha sido aprobada por la comisión de Evaluación de la tesis como requisito
para optar al grado de Doctor en Química, en el examen de Defensa Privada
de tesis rendido el día 4 de agosto del año 2010.

Director de Tesis:

Dr. Raúl Quijada



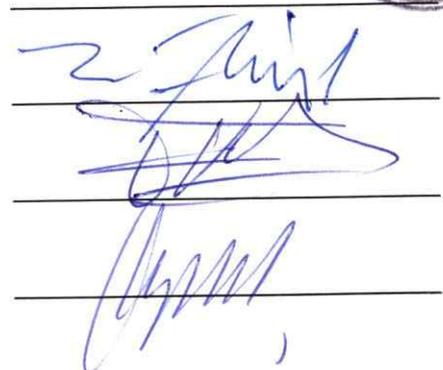
Comisión de evaluación de la Tesis

Dr. Guillermo González (presidente)

Dr. Hernán Ríos

Dr. Fernando Valenzuela

Dr. Ángel Leiva





Para mi familia con cariño



Vivianne Dougnac ingresó a la Universidad de Chile para estudiar Química Ambiental, carrera impartida por la Facultad de Ciencias. Su seminario de título lo realizó en el laboratorio de fisicoquímica de la facultad, trabajando en el abatimiento de compuestos fenólicos utilizando complejos interpolielectrolitos. A mediados del año 2005 obtuvo su título y decidió ingresar al programa de Doctorado en Química. Su trabajo de tesis lo realizó en el laboratorio de polímeros de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, donde trabajó bajo la dirección del profesor Raúl Quijada. Su trabajo de tesis se centró en el efecto que tienen distintas partículas inorgánicas en la permeabilidad de películas poliméricas, específicamente de polipropileno y policaprolactama.



AGRADECIMIENTOS

Aunque mi nombre está al frente de esta tesis, el desarrollo de ésta es el resultado de la colaboración de muchas personas sin las cuales el desarrollo de esta tesis no hubiese sido posible. Quisiera agradecer a mi profesor guía, profesor Raúl Quijada por su apoyo, consejos y por darme la oportunidad de conocer diversos países durante la participación en congresos y estadías de investigación.

También quiero agradecer a los profesores Guillermo González, Hernán Ríos, Fernando Valenzuela y Ángel Leiva por sus comentarios, sugerencias y aportes entregados para el buen desarrollo de mi trabajo de tesis.

Al profesor Walter Sierralta por su buena disponibilidad y apoyo en el análisis de las muestras por microscopía electrónica de transmisión.

A Lorena, Juanito y Paulina por toda la ayuda brindada en el laboratorio tanto para la preparación de las muestras como su análisis.

A todas las personas del grupo del laboratorio de polímeros cuyos comentarios y sugerencias fueron un gran aporte para esta tesis.

A mi familia por todo su apoyo durante este periodo. Gracias por estar conmigo y acompañarme en todo momento.

Finalmente, quisiera agradecer a CONICYT por las becas de doctorado, de apoyo a la realización de la tesis doctoral y de asistencia a eventos y cursos cortos en el extranjero. Además, por el financiamiento para el desarrollo de esta tesis a través de proyecto FONDAP 11980002.

PUBLICACIONES DURANTE EL PERIODO DE DOCTORADO

- A Study of the synthesis and characterization of ethylene/ dicyclopentadiene copolymers using a metallocene catalyst, European Polymer Journal, 2009, 45, 102-106.
- Effect of Particle Diameter on the Permeability of Polypropylene/SiO₂ Nanocomposites, Polymer, 2010, 51, 2918-2926.
- PA6/SiO₂ nanospheres composites. Effect of nanoparticle diameter on permeability. Manuscrito en preparación.

PARTICIPACIÓN EN CONGRESOS

Los resultados obtenidos en este trabajo de tesis fueron presentados en congresos nacionales como internacionales. Se destacan los siguientes:

- 10th International Conferences on Frontiers of Polymers and Advanced Materials (10th ICFPAM), V.N .**Dougnac**, B.C. Peoples and R .Quijada, "Effect on nanospheres size on the barrier properties of polypropylene nanocomposites", presentación oral, 2009, Chile.
- 11th International Conference on Advanced Materials (ICAM 2009).V.N. **Dougnac** and R. Quijada, "Optimized preparation of polyamide nanocomposites based on the clay modifier structure and processing conditions", poster, 2009, Brasil.
- 238th ACS National Meeting, **Vivianne N. Dougnac** and Raúl Quijada, "Preparation and characterization of polyamide/montmorillonita nanocomposites" poster, 2009, USA.
- International Workshop: Frontiers in materials research IV, **Vivianne Dougnac**, Raúl Quijada, "The effect of organic modifier structure in the formation of Polymer clay nanocomposites", poster, 2008, Chile.



ÍNDICE DE MATERIAS



Índice de Figuras.....	xi
Índice de Tablas.....	xvi
Resumen.....	xviii
Abstract.....	xxi
Lista de Abreviaciones.....	xxiv
CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Introducción.....	2
1.1.1 Antecedentes generales.....	2
1.1.2 Nanocompositos poliméricos.....	5
1.1.3 Propiedades de barrera.....	8
1.1.3.1 Efecto de las nanopartículas en las propiedades de barrera.....	12
1.1.4 Matrices poliméricas.....	13
1.1.4.1 Policaprolactama (PA6).....	15
1.1.4.2 Polipropileno (PP).....	16
1.1.5 Partículas inorgánicas.....	17
1.1.5.1 Arcillas.....	18
1.1.5.2 Esferas.....	29
1.2 Hipótesis.....	37
1.3 Objetivos.....	38
1.3.1 Objetivo general.....	38
1.3.2 Objetivos específicos.....	38
1.4 Bibliografía.....	39



CAPÍTULO II: PARTE EXPERIMENTAL.....	46
2.1 Materiales y métodos	47
2.1.1 Polímeros.....	47
2.1.2 Partículas inorgánicas.....	48
2.1.3 Preparación nanocompositos.....	50
2.1.4 Preparación de películas poliméricas.....	51
2.1.5 Secado de policaprolactama.....	51
2.2 Técnicas de caracterización	52
2.2.1 Difracción de Rayos-X.....	52
2.2.2 Microscopía electrónica de transmisión	52
2.2.3 Ensayos tracción-deformación.....	53
2.2.4 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	53
2.2.5 Análisis termogravimétrico (TGA).....	54
2.2.6 Determinación del porcentaje de carga en los nanocompositos.....	54
2.3 Bibliografía.....	55
CAPÍTULO III: MODIFICACIÓN DE ARCILLAS.....	56
3.1 Introducción.....	57
3.2 Materiales y métodos.....	58
3.3 Resultados y discusión.....	60
3.3.1 Modificadores orgánicos sintetizados.....	60
3.3.2 Modificadores orgánicos comerciales.....	63
3.4 Conclusión.....	69
3.5 Bibliografía.....	70

CAPÍTULO IV: NANOCOMPOSITOS DE POLICAPROLACTAMA Y POLIPROPILENO CON ARCILLAS MODIFICADAS.....	71
4.1 Introducción.....	72
4.2 Resultados y discusión.....	74
4.2.1 Nanocompositos de policaprolactama (PA6).....	74
4.2.1.1 Efecto del modificador orgánico.....	75
4.2.1.1.1 Propiedades mecánicas.....	78
4.2.1.2 Optimización de las condiciones de procesamiento.....	81
4.2.1.2.1 Propiedades mecánicas.....	83
4.2.1.3 Caracterización de los nanocompositos PA6-C30B.....	84
4.2.1.3.1 Morfología.....	84
4.2.1.3.2 Propiedades mecánicas.....	86
4.2.1.3.3 Propiedades térmicas.....	87
4.2.1.4 Nanocompositos de PA6 con las arcillas modificadas.....	93
4.2.1.4.1 Morfología.....	94
4.2.1.4.2 Propiedades mecánicas.....	107
4.2.1.4.3 Propiedades térmicas.....	110
4.2.2 Nanocompositos de polipropileno (PP).....	114
4.2.2.1 Efecto del peso molecular de PP y concentración del modificador en la arcilla.....	114
4.2.2.1.1 Morfología.....	115
4.2.2.1.2 Propiedades mecánicas.....	120
4.2.2.1.3 Propiedades térmicas.....	123
4.2.2.2 Nanocompositos de PP13 con arcilla modificada.....	125
4.2.2.2.1 Morfología.....	125
4.2.2.2.2 Propiedades mecánicas.....	134
4.2.2.2.3 Propiedades térmicas.....	136
4.2.3 Comparación entre policaprolactama y polipropileno.....	138
4.3 Conclusión.....	140
4.4 Bibliografía.....	141



CAPÍTULO V: NANOCOMPOSITOS DE POLICAPROLACTAMA Y POLIPROPILENO CON NANOESFERAS DE SiO₂	144
5.1 Introducción.....	145
5.2 Materiales y métodos.....	145
5.3 Resultados y discusión.....	147
5.3.1 Nanocompositos de polipropileno.....	154
5.3.1.1 Propiedades térmicas.....	154
5.3.1.2 Propiedades mecánicas.....	156
5.3.1.3 Efecto del porcentaje de carga.....	158
5.3.1.4 Efecto del peso molecular del polipropileno.....	159
5.3.2 Nanocompositos de policaprolactama.....	160
5.3.2.1 Propiedades térmicas.....	160
5.3.2.2 Difracción de Rayos-X.....	162
5.3.2.3 Propiedades mecánicas.....	163
5.3.2.4 Efecto del porcentaje de carga.....	164
5.4 Conclusión.....	166
5.5 Bibliografía.....	167

CAPÍTULO VI: PROPIEDADES BARRERA DE LOS NANOCOMPOSITOS POLIMÉRICOS	168
6.1 Introducción.....	169
6.2 Materiales y métodos.....	171
6.3 Resultados y discusión.....	175
6.3.1 Nanocompositos de policaprolactama con arcillas modificadas.....	175
6.3.1.1 Permeabilidad a O ₂ y N ₂ de los nanocompositos PA6-C30B.....	175
6.3.1.2 Velocidad de transmisión de vapor de agua de los nanocompositos PA6-C30B.....	177
6.3.1.3 Permeabilidad a O ₂ y N ₂ de nanocompositos PA6-CNa ⁺ modificada.....	178
6.3.1.4 Velocidad de transmisión de vapor de agua de los nanocompositos PA6-CNa ⁺ /modificada.....	183
6.3.2 Nanocompositos de polipropileno con arcillas modificadas.....	186



6.3.2.1 Permeabilidad a O ₂ y N ₂ de los nanocompositos PP-C15A.....	187
6.3.2.2 Velocidad de transmisión de vapor de agua de los nanocompositos PP-C15A.....	189
6.3.2.3 Permeabilidad a O ₂ y N ₂ de los nanocompositos PP13-CNa ⁺ modificada.....	190
6.3.2.4 Velocidad de transmisión de vapor de agua de los nanocompositos PP13-CNa ⁺ /modificada.....	194
6.3.3 Nanocompositos de polipropileno con nanoesferas.....	197
6.3.3.1 Permeabilidad a O ₂ y N ₂ de los nanocompositos PP-nanoesferas...	197
6.3.3.2 Velocidad de transmisión de vapor de agua de los nanocompositos PP-nanoesferas.....	201
6.3.3.3 Efecto del porcentaje de carga	204
6.3.3.4 Efecto del peso molecular del polipropileno.....	205
6.3.4 Nanocompositos de policaprolactama con nanoesferas.....	206
6.3.4.1 Permeabilidad a O ₂ y N ₂ de los nanocompositos PA6-nanoesferas	206
6.3.4.2 Velocidad de transmisión de vapor de agua de los nanocompositos PA6-nanoesferas.....	216
6.3.4.3 Efecto del porcentaje de carga	218
6.3.5 Comparación entre los nanocompositos de policaprolactama y polipropileno.....	221
6.4 Conclusión.....	223
6.5 Bibliografía.....	225
 CAPÍTULO VII: CONCLUSIONES.....	 227
7.1 Conclusiones.....	228
7.2 Modificación de arcillas.....	228
7.3 Nanocompositos de PA6 y PP con arcillas modificadas.....	228
7.4 Nanocompositos de PA6 y PP con nanoesferas.....	230
7.5 Conclusión final.....	231



APÉNDICE A	232
A.1 Introducción.....	233
A.2 Materiales y métodos.....	236
A.2.1 Síntesis de modificadores orgánicos.....	236
A.2.2 Técnica de caracterización.....	239
A.3 Resultados y discusión.....	240
A.3.1 Síntesis de ácido 3,3'-(octadecilazanedil)dipropanoico.....	240
A.3.2 Esterificación del ácido 3-bromopopanoico.....	241
A.3.3 Síntesis de 3,3'-(octadecilazanedil)dipropanoato de metilo.....	244
A.3.4 Síntesis de yoduro de <i>N,N,N</i> -trietyl-1-octadecilamonio.....	250
A.3.5 Síntesis de <i>N</i> -octadecil-10-undecenamida.....	253
A.3.6 Síntesis de <i>N,N</i> -diidopropilestereamida.....	258
A.4 Conclusión.....	260
A.5 Bibliografía.....	261



ÍNDICE DE FIGURAS



CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN.....	1
Figura 1.1 Esquema del transporte de un gas a través de una película polimérica.....	9
Figura 1.2 Esquema del paso de un gas a través de un nanocomposito.....	13
Figura 1.3 Esquema general de la polimerización de la policaprolactama.....	15
Figura 1.4 Esquema general de la polimerización del polipropileno.....	16
Figura 1.5 Esquema general de la estructura de la montmorillonita.....	19
Figura 1.6 Estructuras en nanocompositos poliméricos preparados con arcillas.	21
Figura 1.7 Esquema general del proceso de intercambio catiónico.....	22
Figura 1.8 Estructura de los modificadores orgánicos comerciales.....	23
Figura 1.9 Posibles interacciones entre los componentes de un nanocomposito polimérico preparado con arcillas modificadas orgánicamente.....	28
Figura 1.10 Esquema general del proceso sol-gel.....	31
Figura 1.11 Estructura del alcóxido metálico tetraetilortosilicato (TEOS).....	32
Figura 1.12 Reacciones involucradas en el proceso de sol-gel.....	33
CAPÍTULO II: PARTE EXPERIMENTAL.....	46
Figura 2.1 Estructura de los polímeros y compatibilizante usados en la preparación de nanocompositos.....	48
Figura 2.2 Estructura de los modificadores orgánicos presentes en las arcillas comerciales.....	49
Figura 3.3 Imagen de la cámara de mezclado del equipo Brabender	50

CAPÍTULO III: MODIFICACIÓN DE ARCILLAS.....	56
Figura 3.1 Estructura de los modificadores orgánicos utilizados.....	59
Figura 3.2 Patrones de difracción de rayos-X de la modificación de la CNa ⁺ modificada con los compuestos sintetizados y octadecilamina.....	61
Figura 3.3 Solubilidad en agua de los modificadores orgánicos comerciales.....	64
Figura 3.4 Solubilidad en agua a 80 °C de los modificadores orgánicos comerciales después de 10 min de agitación ultrasónica.....	65
Figura 3.5 Patrones de difracción de rayos-X de la CNa ⁺ modificada con los compuestos comerciales.....	66

CAPÍTULO IV: NANOCOMPOSITOS DE POLICAPROLACTAMA Y POLIPROPILENO CON ARCILLAS MODIFICADAS.....	71
Figura 4.1 Patrones de difracción de rayos-X de nanocompositos PA6-C30B	76
Figura 4.2 Patrones de difracción de rayos-X de nanocompositos PA6-C20A	77
Figura 4.3 Patrones de difracción de rayos-X de los nanocompositos PA6-C30B con diferentes condiciones de procesamiento.....	82
Figura 4.4 Patrones de difracción de rayos-X de los nanocompositos PA6-C30B con las condiciones de procesamiento optimizadas...	85
Figura 4.5 Imágenes de TEM de los nanocompositos PA6-C30B con condiciones de procesamiento optimizadas.....	86
Figura 4.6 Esquemas de los enlaces por puente de hidrógeno en las fases cristalinas α y γ en la policaprolactama.....	89
Figura 4.7 Curvas de fusión para la policaprolactama y sus nanocompositos.	92
Figura 4.8 XRD de los nanocompositos de PA6 con las arcillas modificadas con los compuestos sintetizados.....	96
Figura 4.9 XRD de los nanocompositos de PA6 con las arcillas modificadas con los compuestos comerciales.....	96
Figura 4.10 Curvas de deconvolución de un patrón de difracción de rayos-X..	98
Figura 4.11 Imágenes de las muestras de PA6 y sus nanocompositos con ODA, OEster y OC11.....	101
Figura 4.12 Imágenes de las muestras de PA6 y sus nanocompositos con C30B, CP, CB, AR y CD.....	102



Figura 4.13 Imágenes de TEM de los nanocompositos de PA6 con CNa^+ modificada con los compuestos sintetizados.....	104
Figura 4.14 Imágenes de TEM de los nanocompositos de PA6 con CNa^+ modificada con los compuestos comerciales.....	106
Figura 4.15 Curvas de fusión de los nanocompositos de PA6- CNa^+ / modificada con los compuestos sintetizados.....	112
Figura 4.16 Curvas de fusión de los nanocompositos de PA6- CNa^+ / modificada con los compuestos comerciales.....	113
Figura 4.17 Patrones de difracción de rayos-X de los nanocompositos PP13-C15A.....	116
Figura 4.18 Patrones de difracción de rayos-X de los nanocompositos PP13-C20A.....	117
Figura 4.19 Patrones de difracción de rayos-X de los nanocompositos PP26-C15A.....	119
Figura 4.20 Patrones de difracción de rayos-X de los nanocompositos PP26-C20A.....	119
Figura 4.21 Patrones de difracción de rayos-X de los nanocompositos PP13- CNa^+ /modificada con los compuestos sintetizados.....	126
Figura 4.22 Patrones de difracción de rayos-X de los nanocompositos PP13- CNa^+ /modificada con los compuestos comerciales.....	128
Figura 4.23 Muestras de PP13 y sus nanocompositos con OC11, ODA y OEster.....	130
Figura 4.24 Muestras de PP13 y sus nanocompositos con C15A, CB, CP, AR y CD.....	131
Figura 4.25 Imágenes de TEM seleccionadas de los nanocompositos de PP13	133

CAPÍTULO V: NANOCOMPOSITOS DE POLICAPROLACTAMA Y POLIPROPILENO CON NANOESFERAS DE SiO_2 144

Figura 5.1 Imágenes de TEM de las nanoesferas por el método de Batch A y semi-batch.....	149
Figura 5.2 Imágenes de TEM de las nanoesferas en solución.....	152
Figura 5.3 Imágenes de HRTEM de las esferas en solución.....	153



CAPÍTULO VI: PROPIEDADES BARRERA DE LOS NANOCOMPOSITOS POLIMÉRICOS.....	168
Figura 6.1 Ejemplo de curva de permeación obtenida por el método de tiempo de retardo.....	172
Figura 6.2 Esquema de la celda de permeabilidad.....	173
Figura 6.3 Esquema del sistema utilizado para medir la VTVA.....	174
Figura 6.4 Imágenes de TEM de nanocompositos seleccionados de PP.....	200
Figura 6.5 VTVA para los nanocompositos de PP26 con las nanoesferas.....	203
Figura 6.6 VTVA para los nanocompositos de PP13 con las nanoesferas.....	203
Figura 6.7 Esquema de la adsorción de agua sobre las nanoesferas de SiO ₂	204
Figura 6.8 Permeabilidad a O ₂ y N ₂ de los nanocompositos PA6-nanoesferas.	209
Figura 6.9 Imágenes de TEM de nanocompositos seleccionados de PA6 con nanoesferas.....	209
Figura 6.10 Número de esferas versus permeabilidad.....	213
Figura 6.11 Esquema de una esfera y la cavidad generada en la matriz polimérica.....	215
Figura 6.12 Permeabilidad vs volumen total de cavidades formadas por las esferas.....	215
Figura 6.13 VTVA de los nanocompositos PA6-nanoesferas.....	218
Figura 6.14 Permeabilidad al O ₂ y N ₂ de los nanocompositos de PA6 con distinto contenido de esferas.....	219
Figura 6.15 Permeabilidad al O ₂ y N ₂ de los nanocompositos de PA6 con respecto al número de esferas.....	220
 APÉNDICE A.....	 232
Figura 1 Esquema general de alquilación de una amina primaria para formar una sal de amonio cuaternaria.....	233
Figura 2 Esquema general del mecanismo de alquilación de una amina primaria.....	234
Figura 3 Reacción de una amina con un haluro de hidrógeno.....	235
Figura 4 Estructura del producto 3-bromo- <i>N</i> -octadecilpropanamida.....	241
Figura 5 Esquema general del mecanismo de esterificación de un ácido.....	242



Figura 6 Espectro $^1\text{HRMN}$ del compuesto 3,3'-(octadecilazanedil)dipropanoato de metilo.....	247
Figura 7 Espectro $^1\text{HRMN}$ de <i>N</i> -(3-metoxi-3-oxopropil)-1-octadecilamina....	249
Figura 8 Espectro $^1\text{HRMN}$ del compuesto etil-octadecilamina.....	251
Figura 9 Espectro $^1\text{HRMN}$ de yoduro de <i>N,N,N</i> -trietyl-1-octadecil-1-amonio..	252
Figura 10 Mecanismo general de formación de un haluro de acilo a partir de un ácido carboxílico.....	254
Figura 11 Esquema general de reacción de una amina primaria y un cloruro de acilo.....	256
Figura 12 Espectro $^1\text{HRMN}$ del compuesto <i>N</i> -octadecil-10-undecenamida....	257
Figura 13 Espectro $^1\text{HRMN}$ del compuesto <i>N,N</i> -diisopropilestereamida.....	259

ÍNDICE DE TABLAS

CAPÍTULO II: PARTE EXPERIMENTAL.....	46
Tabla 2.1 Características de las arcillas comerciales.....	49
CAPÍTULO III: MODIFICACIÓN DE ARCILLAS.....	56
Tabla 3.1 Porcentaje en peso de modificador orgánico en las muestras de arcillas.....	68
CAPÍTULO IV: NANOCOMPOSITOS DE POLICAPROLACTAMA Y POLIPROPILENO CON ARCILLAS MODIFICADAS.....	71
Tabla 4.1 Propiedades mecánicas de nanocompositos PA6-C30B y C20A.....	80
Tabla 4.2 Condiciones de procesamiento para nanocompositos PA6-C30B....	81
Tabla 4.3 Propiedades mecánicas de los nanocompositos PA6-C30B con diferentes condiciones de procesamiento.....	83
Tabla 4.4 Propiedades mecánicas para los nanocompositos PA6-C30B.....	87
Tabla 4.5 Propiedades térmicas para los nanocompositos PA6-C30B.....	93
Tabla 4.6 Porcentaje de formas cristalinas y amorfa de los nanocompositos...	99
Tabla 4.7 Propiedades mecánicas de los nanocompositos de PA6-CNa ⁺ / modificada.....	109
Tabla 4.8 Propiedades térmicas de los nanocompositos de PA6-CNa ⁺ / modificada.....	111
Tabla 4.9 Propiedades mecánicas de nanocompositos PP13-C20A y C15A....	121
Tabla 4.10 Propiedades mecánicas de nanocompositos PP26-C20A y C15A...	122
Tabla 4.11 Propiedades térmicas de los nanocompositos PP-C15A.....	124
Tabla 4.12 Propiedades mecánicas de los nanocompositos de PP13 con las arcillas modificadas.....	136
Tabla 4.13 Propiedades térmicas de los nanocompositos de PP13 con las arcillas modificadas.....	137



CAPÍTULO V: NANOCOMPOSITOS DE POLICAPROLACTAMA Y POLIPROPILENO CON NANOESFERAS DE SiO₂.....	144
Tabla 5.1 Concentración de reactivos y tamaño de las esferas sintetizadas.....	151
Tabla 5.2 Propiedades térmicas de los nanocompositos de polipropileno.....	155
Tabla 5.3 Propiedades mecánicas de los nanocompositos de polipropileno....	157
Tabla 5.4 Propiedades térmicas de los nanocompositos de policaprolactama...	161
Tabla 5.5 Proporción de las formas cristalinas y amorfa de PA6.....	162
Tabla 5.6 Propiedades mecánicas de nanocompositos de policaprolactama....	163

CAPÍTULO VI: PROPIEDADES BARRERA DE LOS NANOCOMPOSITOS POLIMÉRICOS.....	168
Tabla 6.1 Permeabilidad a O ₂ y N ₂ de los nanocompositos PA6-C30B.....	177
Tabla 6.2 VTVA de los nanocompositos PA6-C30B.....	178
Tabla 6.3 Permeabilidad a O ₂ y N ₂ en los nanocompositos PA6 preparados con la CNa ⁺ modificada.....	183
Tabla 6.4 VTVA para los nanocompositos PA6-CNa ⁺ /modificada.....	186
Tabla 6.5 Permeabilidad a O ₂ y N ₂ en los nanocompositos PP-C15A.....	188
Tabla 6.6 VTVA para los nanocompositos PP-C15A.....	190
Tabla 6.7 Permeabilidad a O ₂ y N ₂ de los nanocompositos PP13- CNa ⁺ / modificada.....	193
Tabla 6.8 VTVA para los nanocompositos PP13-CNa ⁺ /modificada.....	196
Tabla 6.9 Permeabilidad a O ₂ y N ₂ de los nanocompositos PP-nanoesferas....	199
Tabla 6.10 Permeabilidad a O ₂ y N ₂ en los nanocompositos PA6-nanoesferas	208
Tabla 6.11 Valores de volumen y número de esferas.....	211
Tabla 6.12 Valores para volumen total de cavidades formadas en la matriz....	214
Tabla 6.13 VTVA para los nanocompositos PA6-nanoesferas.....	217



RESUMEN

La incorporación de nanopartículas inorgánicas a matrices poliméricas ha probado ser una técnica eficiente para mejorar, entre otras, las propiedades mecánicas y de barrera de los polímeros. Esto, da la posibilidad de usar estos nuevos materiales (nanocompositos) en casi todos los rubros de la industria. Por ejemplo en el embalaje de alimentos, donde las propiedades de barrera del material son de gran importancia. Sin embargo, la aplicación real de estos materiales no ha sido posible aún, debido a que cada sistema polímero/nanocomposito es diferente y requiere de un estudio separado de optimización para preparar un material con las características deseadas para una industria. Por este motivo, en este trabajo se estudiaron las propiedades de barrera, mecánicas y térmicas de nanocompositos de policaprolactama (PA6) y polipropileno (PP) usando arcillas naturales modificadas y nanoesferas de SiO_2 como material inorgánico.

Primero se realizó la modificación de la arcilla Cloisite Na^+ con diferentes compuestos orgánicos. La eficacia de estos compuestos para modificar la arcilla fue determinada evaluando la distancia interlaminar (d_{001}) de cada muestra. Se encontró que la modificación eficiente de la arcilla depende fuertemente de la solubilidad de los modificadores en agua. Así, el compuesto *N*-(3-metoxi-3-oxopropil)-1-octadecilamonio, que tardó sólo 5 minutos en solubilizarse, produjo un aumento de d_{001} de 6 Å. En cambio, el compuesto *N*-octadecil-10-undecenamida, cuya solubilización tardó más de 1 hora y no fue completa, sólo generó un aumento de 1,5 Å en d_{001} . Las muestras de arcilla con el mayor aumento en d_{001} fueron utilizadas

para preparar nanocompositos con PA6 y PP. Se evalúa el efecto de la estructura del modificador orgánico en la dispersión de las láminas de arcilla en las matrices poliméricas mediante difracción de rayos-X y microscopía electrónica de transmisión. Se encontró que en las muestras de PA6, las arcillas mostraron una mejor dispersión, debido a la polaridad de la matriz. La dispersión de la arcilla fue diferente dependiendo de la estructura del modificador; así la arcilla modificada con cloruro de dimetil-1-octadecil- $\{(3\text{-trimetoxisilil})\text{propil}\}$ amonio formó aglomerados de arcilla en el polímero, debido a la generación de un gran impedimento estérico para el polímero producto de su estructura. A diferencia de lo que sucede al utilizar el compuesto *N*-bencil-*N,N*-dimetil-1-octadecilamonio, donde no hubo formación de aglomerados. Las propiedades mecánicas de los nanocompositos mostraron un aumento de 30% en el módulo de Young, independiente del modificador y polímero usado. Las propiedades térmicas muestran una disminución de 20% en la cristalinidad en las muestras de PA6 mientras que para PP no se observaron cambios.

Las propiedades de barrera de los compositos de PA6 (3 % p/p de carga) con buena dispersión de arcilla mostraron un aumento promedio de 20 % para O₂ y N₂ y de 40% para el agua. Las muestras con baja dispersión incrementaron la permeación a los gases y sólo disminuyeron la del agua en 16%. En las muestras de PP se obtuvo una disminución de 23 % en la permeación de O₂ y N₂ y de 37% para la velocidad de transmisión de vapor de agua. Las muestras con baja dispersión también aumentaron la permeación a O₂, N₂ y vapor de agua.

Se sintetizaron nanoesferas de SiO₂ mediante el método de sol-gel, donde para controlar el diámetro de las esferas se empleó octadecilamina, obteniéndose esferas de tamaño en el rango de 12-150 nm. Las esferas se adicionaron a las matrices de PA6 y de PP y se evaluaron las propiedades mecánicas, térmicas y de barrera de las muestras. Los resultados muestran que el módulo de Young de los polímeros no es afectado significativamente por las esferas. Se observa una disminución de 20% en la cristalinidad en todos los composites de PA6 y en los de PP no hubo cambios en la cristalinidad. La permeabilidad a O₂ y N₂ de las muestras de PP aumenta con la adición de las esferas en correlación al tamaño de esfera, salvo con las esferas de 12 nm, donde hay una disminución de 12%. La permeación al agua también aumenta pero en relación contraria al diámetro de las esferas, estando este aumento relacionado con el área superficial de las esferas. En los composites de PA6 se encontró que la permeabilidad a ambos gases y al vapor de agua aumenta en relación directa con el número de esferas adicionadas y no con respecto al diámetro de éstas.

Los resultados obtenidos en esta tesis confirman que la adición de nanopartículas inorgánicas a matrices poliméricas puede tener un gran impacto en sus propiedades físicas, térmicas y de barrera. Tal vez, lo más interesante es que el efecto de una partícula determinada en una matriz polimérica, no sólo depende de su concentración y dispersión, sino que también depende de su forma y de su interacción con la matriz polimérica.

ABSTRACT

The incorporation of nanoparticles into polymeric matrices has been shown to be an efficient technique to improve, amongst others, the mechanical, thermal and barrier properties of polymeric matrices. This makes it possible to use these new materials (nanocomposites) in nearly all facets of industry. For instance, in food packaging where the barrier properties of the material are a very important issue. The real world application of these materials, however has not yet been possible, as each polymer/nanocomposite system is different and requires a separate optimization to prepare a material with the desired characteristics for an industry. Therefore, in this work, the barrier, mechanical and thermal properties of polycaprolactam (PA6) and polypropylene (PP) nanocomposites, prepared using inorganic materials such as natural clays and synthetic SiO₂ nanospheres, were evaluated.

The modification of the natural clay Cloisite Na⁺ with different organic compounds was first performed. The efficacy of these compounds modifying the clay was determined by measuring the interlaminar distance (d_{001}) in each sample. It was found that the efficient modification of the clay is strongly dependent on the water solubility of the organic compound. For instance, the compound *N*-(3-methoxy-3-oxopropyl)-1-octadecylammonium, which takes 5 min to solubilize, generates an increase in d_{001} of 6 Å. However, the compound *N*-octadecyl-10-undecenamide, which even after 1 hour solubilization was not complete soluble, produced an increase only of 1,5 Å in d_{001} . The clay samples with the greatest increases in d_{001} , were used to prepare

nanocomposites with PA6 and PP. The effect of the modifier structure on the clay dispersion in the polymer, was evaluated by X-ray diffraction and transmission electronic microscopy. It was found that the PA6 clays samples were better dispersed, due to the polarity of the polymer. Depending of the modifier structure, the clay dispersion is different. The clay modified with dimethyl-1-octadecyl-{(3-trimethoxysilyl)propyl}ammonium chloride generates clay agglomerates in the polymer, likely due to the large steric impediments caused by its structure. This is in direct contrast to what happens with *N*-benzyl-*N,N*-dimethyl-1-octadecylammonium, where the polymer entrance into the clay interlaminar space is efficient and there is no clay agglomerate formation. The mechanical properties show a 30% increase in the Young's modulus, independent of the modifier and polymer used. The thermal properties show a decrease of 20% in the PA6 crystallinity while for PP there were no observed changes.

The barrier properties of the PA6 composites (3 wt% of filler) with good clay dispersion increase an average of 20% for O₂ and N₂ and 40% for water. The samples with poor clay dispersion increase the permeation to gases and decrease the water permeation by 16%. In PP nanocomposite samples a decrease of 23% in the O₂ and N₂ permeability was obtained with a decrease of 37% in the water vapor transmission rate. The samples with poor clay dispersion generate an increase in the water vapor, oxygen and nitrogen permeability.

SiO₂ nanospheres were synthesized by the sol-gel method and octadecylamine was used to control the sphere diameter. The diameters of the spheres were varied from

12 to 150 nm. The spheres were added to the PA6 and PP matrices and the mechanical, thermal and barrier properties evaluated. The results show that the Young's modulus was not significantly affected by the spheres. A 20% decrease in the crystallinity of the PA6 composites was observed while the crystallinity of the PP samples did not change. The O₂ and N₂ permeability of the PP composites increased with the addition of the nanospheres and was correlated with the sphere diameter, except for the 12 nm spheres, where a 12% decrease was found. The water permeation also increased but in this instance the increase was inversely related to the sphere diameter and proportional to the surface area of the sphere. The PA6 samples show an increase in the permeability to both gases and water vapor. This increase was found to be directly related with the number of spheres added and not with the sphere diameter.

The results obtained in this thesis support the idea that the addition of inorganic particles to polymer matrices can have a profound impact on their physical, thermal and barrier properties. Perhaps, more interesting is that the effect of a given particle on a matrix is dependant not only on its concentration and dispersion but also upon the form of the filler and their interactions with the matrix.

LISTA DE ABREVIACIONES

PA6	: Policaprolactama
PP	: Polipropileno
P	: Permeabilidad
D	: Coeficiente de Difusión
S	: Coeficiente de Solubilidad
CEC	: Capacidad de intercambio catiónico
MMT	: Montmorillonita
TEOS	: Tetraetilortosilicato
t_g	: Temperatura de transición vítrea
MFI	: Índice de fluidez
PP-g-AM	: Polipropileno injertado con anhídrido maleico
CNa^+	: Cloisite Na^+
CMO	: Concentración modificador orgánico
d_{001}	: Distancia interlaminar
C30B	: Cloisite 30B
C15A	: Cloisite 15A
C20A	: Cloisite 20A
XRD	: Difracción de rayos-X
TEM	: Microscopía electrónica de transmisión
HRTEM	: Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución
DSC	: Calorimetría diferencial de barrido
TGA	: Análisis termogravimétrico
OEster	: <i>N</i> -(3-metoxi-3-oxopropil)-1-octadecilamonio
OEtil	: Yoduro de <i>N,N,N</i> -trietyl-1-octadecilamonio
OC11	: <i>N</i> -octadecil-10-undecenamida
ODiisopropil	: <i>N,N</i> -diisopropilestereamida
ODA	: Octadecilamina
CB	: <i>N</i> -bencil- <i>N,N</i> -dimetil-1-octadecilamonio
CP	: Cloruro de tributil-tetradecil fosfonio
AR	: Arquad 2HT-75
CD	: Cloruro de dimetil-1-octadecil- $\{(3\text{-trimetoxisilil})\text{propil}\}$ amonio
%p/p	: Porcentaje peso-peso
T_c	: Temperatura de inicio de cristalización
T_f	: Temperatura de fusión
χ_c	: Porcentaje de cristalinidad
VTVA	: Velocidad de transmisión de vapor de agua

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

1.1 INTRODUCCION

1.1.1 Antecedentes generales

En la industria del embalaje, en especial en el envasado de alimentos y bebidas se utiliza una amplia variedad de polímeros debido a sus propiedades únicas de alta barrera a gases y vapores, buenas propiedades mecánicas (rigidez) y a su habilidad de ser claros u opacos. (Maged, A. O., y col.,2004, Zeng, Q. H., y col.,2005, Zou, H., y col.,2008) Propiedades que son un criterio importante para la fabricación tanto de envases como películas para almacenar y proteger los alimentos y bebidas. En la industria del envasado de alimentos, los polímeros han ido reemplazando a los materiales tradicionales como vidrio, metal y cartón, debido a que son más flexibles y livianos. (Choudalakis, G. y Gotsis, A. D.,2009)

Las propiedades de barrera de los envases y películas poliméricas juegan un rol fundamental en la determinación de la vida útil de los alimentos. Es así, que éstas controlan la velocidad a la que una molécula de bajo peso molecular permea hacia adentro o fuera de un paquete, con lo que se disminuye el deterioro del alimento. (Del Nobile, M. A., y col.,2002, Sapalidis, A. A., y col.,2007) La selección del polímero a utilizar dependerá del alimento o bebida que se quiera envasar. En general, se requiere que los envases y películas sean resistentes al calor, abrasión y perforación. Además, deben tener una adecuada estabilidad mecánica y una buena barrera al oxígeno y vapor de agua, debido a que estos últimos alteran las propiedades organolépticas (sabor, olor,

color, apariencia) de los alimentos, disminuyendo su tiempo de vida útil (tiempo que el alimento mantiene sus características higiénicas y sensoriales). (Kanekura, K., y col.,2005, Maged, A. O., y col. ,2004)

Los polímeros que cumplen con estos requisitos para el envasado de alimentos y que, por lo tanto tienen un uso extendido en el sector del embalaje de alimentos son polipropileno (PP), policaprolactama (PA6), poliestireno (PS), polietileno (PE), polietilenterftalato (PET) y copolímeros de etileno-alcohol vinílico (EVOH).(Brydson, J.,1989, Gustafsson, K., y col.,2006, Samyn, F., y col.,2008, Sapalidis, A. A., y col. ,2007).

Los envases no sólo deben mantener el O₂ y vapor de agua fuera del paquete sino que también deben retener el sabor, olor y algunos gases dentro del envoltorio. Dependiendo del tipo de alimento a envasar se utilizan diferentes polímeros para fabricar el contenedor. Por ejemplo, para el envasado de galletas, mezclas en polvo, *snacks* (papas fritas, pretzels, etc), sopas, frutas y masas secas, donde se requiere de una buena barrera al vapor de agua, se utiliza PP como materia prima del envase.(Brody, A. L. y Cord, J. B.,2000) En el caso del envasado de quesos, carnes, alimentos congelados y comida seca, la PA6 es una buena opción debido a que es una excelente barrera al oxígeno.(Robertson, G. L.,2006) Para el envasado de bebidas carbonatadas el PET se usa ampliamente debido a su gran impermeabilidad al CO₂ manteniendo el gas en el interior del envase. (Hu, Y. H.,2006)

La vida útil de un producto se puede mejorar considerablemente si se perfeccionan estas propiedades del envase. (Dumont, M. J., y col.,2007, Minelli, M., y col.,2008) Por lo tanto, constantemente se buscan formas y técnicas que permitan modificar las propiedades de barrera de los polímeros. La búsqueda de nuevos materiales se hace principalmente modificando las propiedades de polímeros que ya existen, debido a que la síntesis de nuevos polímeros es un proceso laborioso y costoso. El proceso que más se utiliza en la industria es la formación de multicapas de diferentes polímeros para aprovechar las propiedades barreras de un polímero sin que pierdan sus otras propiedades. (Russo, G. M., y col.,2006, Vaia, R. A. y Giannelis, E. P.,2001) Una alternativa que está recibiendo mucha atención en los últimos años es la adición de partículas inorgánicas de dimensiones nanométricas a las matrices poliméricas.(Alexandre, M. y Dubois, P.,2000, Zou, H., y col. ,2008) A este tipo de compuestos se les llama nanocompositos. El tamaño de estas partículas permite adicionar bajas cantidades (1-10 % p/p) para generar un incremento notable de las propiedades mecánicas como rigidez (módulo de Young), estabilidad térmica y propiedades barreras sin comprometer propiedades como peso y transparencia.(Choudalakis, G. y Gotsis, A. D.,2009, Francesco, C., y col.,2008, Paul, D. R. y Robeson, L. M.,2008, Pavlidou, S. y Papaspyrides, C. D.,2008, Sun, L., y col.,2007)

La adición de estas nanopartículas a diferentes matrices poliméricas ha mostrado disminuir considerablemente la permeabilidad a gases como oxígeno, nitrógeno, dióxido de carbono y vapores orgánicos como metanol, etanol, tolueno, etc, utilizando

concentraciones de partículas ente 1 a 7 % p/p. (Choudalakis, G. y Gotsis, A. D.,2009, Francesco, C., y col. ,2008, Paul, D. R. y Robeson, L. M.,2008, Pavlidou, S. y Papaspyrides, C. D.,2008) La buena combinación de propiedades barreras y mecánicas que se consigue al preparar nanocompositos da la posibilidad de eliminar la necesidad de la formación de multicapas poliméricas diseñadas en el embalaje de alimentos con lo que se aumenta la probabilidad de reciclar los envases de comida y bebidas. (Vaia, R. A. y Giannelis, E. P.,2001) Además, el bajo porcentaje de carga facilita su procesamiento y reduce la densidad del material final. (Russo, G. M., y col. ,2006)

Por lo tanto, la adición de nanopartículas a matrices poliméricas es una excelente aproximación para controlar la permeabilidad de películas poliméricas, debido a que pequeños cambios en la estructura del polímero tiene una gran influencia en la difusión de moléculas pequeñas a través de ellos. En este trabajo de tesis se estudian las propiedades barreras de nanocompositos preparados con las matrices de polipropileno y policaprolactama utilizando partículas inorgánicas de diferente morfología (laminares y esféricas).

1.1.2 Nanocompositos poliméricos

Los nanocompositos poliméricos son un nuevo tipo de material que se definen como un material compuesto de una fase continua (matriz polimérica), en donde se han adicionado partículas inorgánicas que tienen al menos una de sus

dimensiones en el rango de 1-100 nm (fase dispersa).(Alemán, J., y col.,2007, Miltner, H. E., y col.,2006, Shah, R. K., y col.,2006)

Los nanocompositos poliméricos se pueden obtener por varias técnicas pero las más comunes son tres: mezclado en solución, polimerización *in-situ* y mezclado en estado fundido.(Francesco, C., y col. ,2008, Pavlidou, S. y Papaspyrides, C. D.,2008) A continuación se da una breve descripción de cada proceso.

Método mezclado en solución: Las nanopartículas se adicionan a un solvente en que el polímero sea soluble y se dispersan. A continuación se agrega el polímero y la mezcla se agita por un periodo de tiempo determinado. Finalmente, el solvente se elimina quedando el polímero con las nanopartículas dispersas. Una gran desventaja que este método posee es el uso de solventes, debido a que los polímeros son solubles en pocos solventes y generalmente los solventes que funcionan son muy tóxicos para el ser humano.

Método de polimerización in situ: Este método consiste en adicionar las nanopartículas al medio de polimerización. Así, a medida que crecen las cadenas del polímero, las nanopartículas se van dispersando en la matriz. Este método posee dos desventajas, una es el uso de solventes y la otra es que las partículas alteran la morfología del polímero.

Método de mezclado en estado fundido: Consiste en adicionar las nanopartículas al polímero cuando éste se encuentra en estado fundido. Las partículas se dispersan en la matriz polimérica mediante agitación. Este método presenta varias ventajas frente a los dos métodos descritos anteriormente. Es compatible a las técnicas actuales de procesamiento de polímeros, no utiliza solventes por lo que es medioambientalmente más amigable y además, es más económico y simple que la polimerización *in situ*. (Hua, W., y col.,2001, Li, L., y col.,2006, Pavlidou, S. y Papaspyrides, C. D.,2008) Todas estas ventajas, lo hacen un método atractivo para la preparación de nanocompositos y además mediante este método la mayoría de los polímeros utilizados en la industria del embalaje pueden ser procesados. Por estas razones se elige el método de mezclado en estado fundido para la preparación de nanocompositos para este trabajo de tesis

La adición de nanopartículas inorgánicas a polímeros permite la modificación de muchas de sus propiedades, consiguiéndose propiedades mejores o iguales que las obtenidas en compositos tradicionales pero utilizando una menor cantidad de partículas (1-10 % p/p) comparado con la concentración que se utiliza en los compositos tradicionales (40-50 % p/p). (Kenji, T., y col.,2009, Russo, G. M., y col. ,2006) El incremento en las propiedades utilizando menor contenido de partículas, se debe al considerable aumento de su área superficial producto del reducido tamaño de las nanopartículas.(Zeng, Q. H., y col. ,2005)

Las propiedades de las matrices poliméricas que se ven mejoradas por la presencia de las nanopartículas son principalmente las propiedades mecánicas, térmicas,

de barrera, ópticas, eléctricas y de resistencia a la llama. (Francesco, C., y col. ,2008, Paul, D. R. y Robeson, L. M.,2008, Pavlidou, S. y Papaspyrides, C. D.,2008, Zeng, Q. H., y col. ,2005, Zou, H., y col. ,2008) De todas estas propiedades, las que son de interés para esta tesis son las propiedades de barrera. Además de estas propiedades, las propiedades térmicas y mecánicas del producto final también serán evaluadas en este trabajo debido a que son de gran importancia tanto para el procesamiento como para la utilización de los nanocompositos.

1.1.3 Propiedades de barrera

Las propiedades de barrera de una película polimérica, corresponden a la medida del transporte de moléculas de bajo peso molecular como gases, vapores y líquidos a través de la película. Para que ocurra este paso de moléculas de un lado de la películas hacia el otro lado debe haber una fuerza motriz que lo impulse. Esta fuerza motriz corresponde a un diferencial de potencial químico. (Ulbricht, M.,2006)

La permeación de gases a través de una película polimérica está descrita por el modelo de “solución-difusión”.(Choudalakis, G. y Gotsis, A. D.,2009, Kanchan, G. y Benny, D. F.,1994, Zou, H., y col. ,2008) En este modelo se plantea que la permeación de gases consiste en tres pasos: sorción, difusión y desorción. En el primer paso, el gas se solubiliza en la superficie de la película desde la fase gas en el lado de alta presión. Luego, el gas difunde a través de la película polimérica llegando hasta el lado de baja presión. Finalmente, se produce la desorción del gas (Figura 1.1).

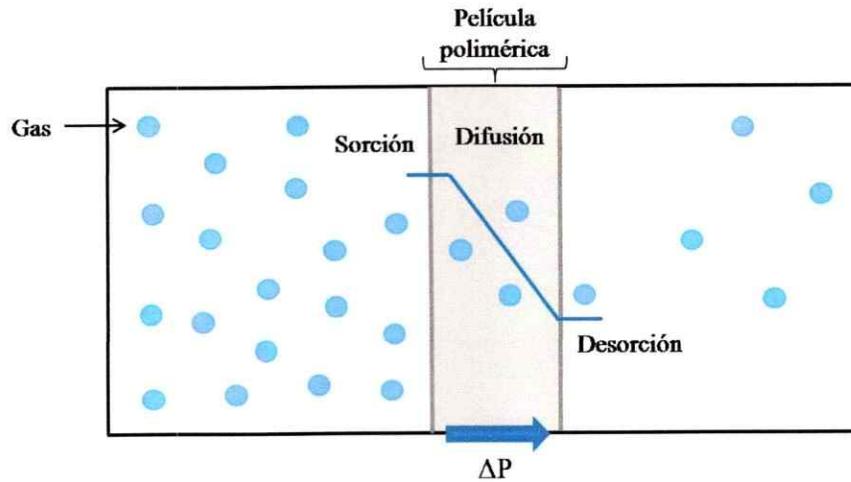


Figura 1.1: Esquema del transporte de un gas a través de una película polimérica

Una forma de evaluar las propiedades de barrera de una película polimérica es mediante la determinación de la permeabilidad o coeficiente de permeabilidad (P), que corresponde a la resistencia que ofrece el material al paso del gas. La permeabilidad depende de dos factores, uno es el coeficiente de difusión y el otro corresponde al coeficiente de solubilidad.(Choudalakis, G. y Gotsis, A. D.,2009, Kanchan, G. y Benny, D. F.,1994, Scheichl, R., y col.,2005)

La difusión de un gas a través de una película polimérica sigue la ley de Fick, donde el flujo o velocidad de permeación por unidad de área de película está expresada por la ecuación 1.1

$$N = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{Ec. 1.1})$$

donde N corresponde al flujo de las moléculas de gas a través de la película por unidad de tiempo, D es el coeficiente de difusión y $\frac{\partial C}{\partial x}$ es el gradiente de concentración. El proceso de difusión es la etapa que controla el proceso de permeación en una matriz polimérica. (Freeman, B. D.,1999)

La solubilidad del gas (S) viene dada por la Ley de Henry (Ecuación 1.2), donde C corresponde a la concentración del gas en la película y p es la presión parcial del gas.

$$S = \frac{C}{p} \quad (\text{Ec. 1.2})$$

Sustituyendo la ecuación 1.2 en la ecuación 1 e integrando se obtiene la Ecuación 1.3, donde l representa el espesor de la película polimérica. p_1 y p_2 corresponden a la presión en la zona de alta y baja presión, respectivamente

$$N = \frac{1}{l} \int_{p_1}^{p_2} DSdp \quad (\text{Ec. 1.3})$$

Al resolver la integral se obtiene:

$$DS = \frac{N \cdot l}{(p_2 - p_1)} \quad (\text{Ec. 1.4})$$

donde el producto DS corresponde al coeficiente de permeabilidad (P). (Freeman, B. D.,1999)

Tanto el coeficiente de difusión como el de solubilidad dependen del gas y del polímero utilizado en la preparación de la película. En el caso del coeficiente de difusión, los factores que principalmente afectan el paso del gas a través de la película son el tamaño del gas y el volumen libre del polímero. Los gases con menor diámetro cinético como el He (2,60 Å) difunden más rápido a través de un polímero que gases como O₂ (3,46 Å) y N₂ (3,64 Å) que tienen un mayor tamaño. (Freeman, B. D.,1999, Kanchan, G. y Benny, D. F.,1994, Vladimirov, V., y col.,2006) El volumen libre del polímero, que corresponde al volumen de sitios vacantes o cavidades que no están ocupados por las cadenas del polímero,(Alger, M. y Alger, M. S. M.,1997) es importante pues debe haber un espacio suficiente para que la molécula de gas se pueda desplazar través de un polímero.(Espeso, J., y col.,2006)

Los factores que influyen en el coeficiente de solubilidad son la temperatura crítica del gas (T_c) y las interacciones polímero-gas. (Lin, H. y Freeman, B. D.,2005) La T_c corresponde a la temperatura máxima a la cual el gas puede condensar a una presión dada. Esta temperatura da cuenta de la fuerza de las interacciones intermoleculares del gas. Mayor T_c en un gas implica una mayor cohesividad en las moléculas y, por lo tanto el gas es más soluble que otro con menor T_c. Las interacciones polímero-gas son importantes debido a que gases polares tendrán mayor interacción con polímeros que presenten en su estructura grupos polares, debido a que hay una mayor solubilidad del gas en comparación con el transporte de una molécula polar en un polímero apolar, donde no hay ninguna interacción que favorezca la solubilidad del gas. (Lin, H. y Freeman, B. D.,2005)

En polímeros semi-cristalinos como el polipropileno y la policaprolactama, el transporte de gases se ve fuertemente afectado por el tamaño y forma de los cristales y por el grado de cristalinidad del polímero. (Choudalakis, G. y Gotsis, A. D.,2009). Se considera que los cristales en la matriz polimérica son impermeables a gases y, por lo tanto el proceso de difusión sólo ocurre en la parte amorfa del polímero. (Del Nobile, M. A., y col. ,2002, Espeso, J., y col. ,2006, Laguna, M. F., y col.,2003), así cambios en el grado de cristalinidad del polímero afectan fuertemente la permeabilidad. Por lo tanto, en este trabajo también se evalúan las propiedades térmicas (temperaturas de fusión, de cristalización y entalpías respectivas) de los nanocompositos preparados.

1.1.3.1 Efecto de las nanopartículas en las propiedades de barrera de un polímero.

Se mencionó anteriormente que una forma de mejorar las propiedades de barrera (disminuir la permeabilidad) de un polímero es mediante la adición de nanopartículas inorgánicas a la matriz. La disminución en permeabilidad observada en los nanocompositos con respecto a las matrices poliméricas puras principalmente se atribuye a la fase inorgánica (partículas esféricas, láminares, etc). Las partículas introducen una barrera física para la difusión de las moléculas, mediante la generación de un camino más tortuoso para los gases dentro del polímero por lo que los gases deben recorrer un camino más largo en presencia de las partículas en el polímero como se muestra en la Figura 1.2. (Bharadwaj, R. K.,2001, Choudalakis, G. y Gotsis, A. D.,2009, Minelli, M., y col. ,2008)

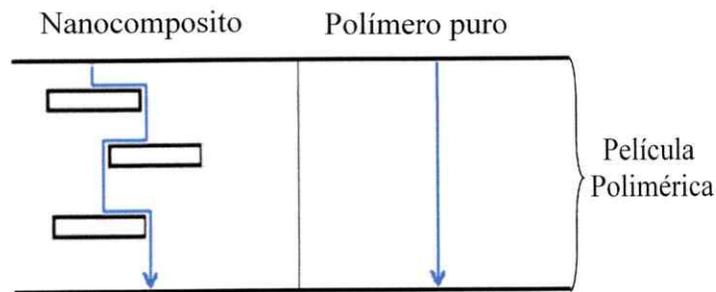


Figura 1.2: Esquema del paso de un gas a través de un nanocomposito

Otro efecto que pueden generar las partículas inorgánicas es modificar las fases cristalinas de los polímeros. Esto es, pueden propiciar la formación de fases cristalinas secundarias como ha sido reportado para el caso de la policaprolactama, donde se ha visto la aparición de la forma cristalina γ , que no es la forma que comúnmente presenta la policaprolactama (forma α). (Liu, T. X., y col.,2003, Qiuju, W., y col.,2001, Ting-Cheng, L., y col.,2007, Tzong-Ming, W. y Chien-Shiun, L.,2000) Cambios en la zona cristalina del polímero pueden ser favorables para la disminución en la permeabilidad de un determinado material.

1.1.4 Matrices poliméricas

Dos matrices poliméricas que son de gran interés para la industria del embalaje de alimentos son la policaprolactama (PA6) y el polipropileno (PP) debido a su buena procesabilidad, flexibilidad, transparencia, estabilidad térmica y buen balance entre sus propiedades físicas y de barrera.(Hasan, M. M., y col.,2006, Robertson, G. L.,2006,

Villaluenga, J. P. G., y col.,2007) Estos polímeros fueron escogidos para este trabajo de tesis, no sólo debido a la gran importancia que tienen en el embalaje de alimentos, sino que también porque estas matrices poliméricas presentan estructuras muy diferentes que las llevan a tener distintas características tanto de polaridad y como de flexibilidad.

Los polímeros recién señalados presentan grandes diferencias en cuanto a su polaridad. La policaprolactama presenta grupos funcionales en su estructura (grupos amida), por lo que es un polímero más compatible con las partículas inorgánica, debido a que la mayoría de éstas son bastante hidrofílicas. Así, la dispersión de las nanopartículas en esta matriz polimérica será mejor que en el caso del polipropileno, una matriz apolar. Por otra parte, la presencia de los grupos amida en la policaprolactama permite que sus cadenas interaccionen entre sí mediante puentes de hidrógeno, lo que genera que la estructura de este polímero sea considerablemente más rígida que la del polipropileno. Debido a estos enlaces la PA6 presenta una temperatura de transición vítrea (T_g), mayor que el PP. La T_g corresponde a la temperatura bajo la cual el polímero se vuelve rígido, es decir, sus cadenas ya no tienen movimiento. (Billmeyer, F. W.,1975) Los polímeros con cadenas flexibles como el polipropileno presentan una T_g bajo cero (-20°C),(Maier, C. y Calafut, T.,1998); por lo tanto a temperatura ambiente se encuentran en estado *rubbery* o blando a diferencia de la policaprolactama que tiene una T_g de $\sim 50^\circ\text{C}$ y por este motivo a temperatura ambiente se encuentra en estado *glassy*. (Maier, C. y Calafut, T.,1998) Estas diferencias en T_g y en polaridad que presentan estos polímeros, entrega la posibilidad de comparar el efecto que tendrán las

nanopartículas en las propiedades de barrera de los materiales finales preparados con los polímeros elegidos.

1.1.4.1 Policaprolactama (PA 6)

La policaprolactama, también conocida como poliamida 6 se obtiene mediante una polimerización por crecimiento de cadena a partir del monómero ϵ -caprolactama, Figura 1.3.(Billmeyer, F. W.,1975)

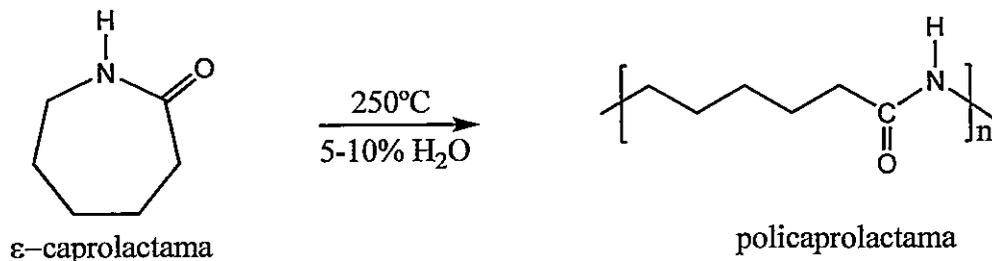


Figura 1.3: Esquema general de la polimerización de la policaprolactama

La policaprolactama se caracteriza por una buena combinación de alta resistencia mecánica, rigidez, dureza y tenacidad encontrándose clasificada como un polímero de ingeniería. (Hasan, M. M., y col. ,2006, Samyn, F., y col. ,2008) Esto debido a que la PA6, además de tener excelentes propiedades mecánicas, presenta buenas propiedades térmicas y químicas.(Kanekura, K., y col. ,2005) La PA6 tiene una alta resistencia a la abrasión, solventes, aceite, compuestos alcalinos y al desgaste, se puede utilizar con buen rendimiento hasta temperaturas de 185°C (Robertson, G. L.,2006) y presenta muy buena barrera al oxígeno ($18 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \times \text{día}$) siendo mejor que el polietilentereftalato (140

cm³/m² x día) y considerablemente mejor que el polipropileno (2500 cm³/m² x día). (Toray Reserch Center,2006) Una de sus principales desventajas es que presenta una alta permeabilidad al vapor de agua (40 g/ m² •día) debido a los grupos amida de su estructura. Las moléculas de agua interrumpen los enlaces por puente de hidrógeno entre sus cadenas causando una disminución de la cohesión entre las cadenas, lo que aumenta la fracción de volumen libre en el polímero (efecto plastificante) y como consecuencia de ello, la permeabilidad al oxígeno también aumenta.(Lasagabaster, A., y col.,2006, Robertson, G. L.,2006, Toray Reserch Center,2006)

1.1.4.2 Polipropileno (PP)

El polipropileno se obtiene mediante una polimerización de coordinación a partir del monómero propeno.(Billmeyer, F. W.,1975) (Figura 1.4). En este caso particular el PP utilizado corresponde a polipropileno isotáctico, es decir, todos los grupos metilos se encuentran al mismo lado de la cadena.

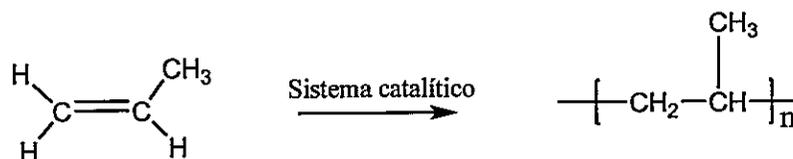


Figura 1.4: Esquema general de la polimerización del polipropileno

El PP es uno de los polímeros *commodity* más usado, representando el 18 % del consumo mundial de plásticos. Es ampliamente utilizado en la industria del embalaje de

alimentos debido a sus buenas propiedades mecánicas, flexibilidad, transparencia y presenta una buena relación costo/desempeño (su producción es 3 veces más económica que la de PA6). (Maged, A. O., y col.,2007, Samyn, F., y col. ,2008, Villaluenga, J. P. G., y col. ,2007) Además, permite la modificación de sus propiedades en un amplio rango y es una excelente barrera al vapor de agua ($1,7 \text{ g/m}^2 \times \text{día}$) mostrando mejor comportamiento que polímeros como el PET ($50 \text{ g/m}^2 \times \text{día}$) y, por supuesto es mejor barrera al agua que la PA6 ($40 \text{ g/m}^2 \times \text{día}$) debido a que no hay ninguna interacción entre sus cadenas y las moléculas de agua.(Toray Reserch Center,2006)

1.1.5 Partículas Inorgánicas

Las partículas inorgánicas de tamaño nanométrico que se han utilizado en la preparación de nanocompositos presentan variadas estructuras, tamaños, composición química y formas. (Jordan, J., y col.,2005, Paul, D. R. y Robeson, L. M.,2008) Dependiendo de estas características y de la interacción que presenten con el polímero y grado de dispersión, es que se logran obtener diferentes propiedades en las matrices poliméricas donde se adiciona las partículas. (Fu, S.-Y., y col.,2008, Jordan, J., y col. ,2005) En este trabajo de tesis se han escogido dos tipos de partículas inorgánicas, partículas laminares de origen natural (arcilla) y otras de origen sintético con forma esférica.

1.1.5.1 Arcillas

Existe una amplia variedad de arcillas tanto naturales como sintéticas que se han utilizado en la preparación de nanocompositos con diferentes matrices poliméricas. (Francesco, C., y col. ,2008) Las arcillas han mostrado una buena eficiencia para mejorar diferentes propiedades de los polímeros, especialmente las propiedades mecánicas, estabilidad térmica y propiedades de barrera.(Paul, D. R. y Robeson, L. M.,2008, Pavlidou, S. y Papaspyrides, C. D.,2008, Zeng, Q. H., y col. ,2005) Dentro del grupo de arcillas que existen, las arcillas naturales son las que se utilizan en mayor proporción, especialmente la arcilla denominada montmorillonita. Esto, debido a su buena capacidad de hinchamiento, alta capacidad de intercambio catiónico (CEC), alta razón de aspecto (largo/ancho) de las láminas individuales, gran área superficial, abundancia en la naturaleza y bajo costo. (Chen, B.,2004)

La montmorillonita (MMT) es un silicato laminar que naturalmente existe en una estructura tactoide compuesta de varios decimos de láminas apiladas. Pertenece a la familia general de los aluminosilicatos tipo 2:1. Su estructura consiste en dos capas tetraédricas de óxido de silicio (SiO_5^{-2}) y una capa central octaédrica de hidróxido de aluminio ($\text{Al}(\text{OH})_6^{-3}$). Cada lámina de arcilla posee un espesor de 1 nm y su largo puede variar desde 50 a 500 nm. Estas láminas se encuentran unidas por fuerzas de Van der Waals débiles. La suma de una lámina e interlámina representa la unidad repetitiva de apilamiento y se denomina espacio d o espacio basal d_{001} . En el espacio interlaminar hay cationes como Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , que compensan la carga negativa de cada lámina de MMT

que se genera debido a las sustituciones isomórficas que se producen en el proceso natural de formación de las arcillas. Generalmente, las sustituciones son de Si^{+4} por Al^{+3} o Al^{+3} por Mg^{+2} o Fe^{+2} . (Alexandre, M. y Dubois, P.,2000, Pavlidou, S. y Papaspyrides, C. D.,2008) Un esquema general de la estructura de la MMT se muestra en la Figura 1.5.

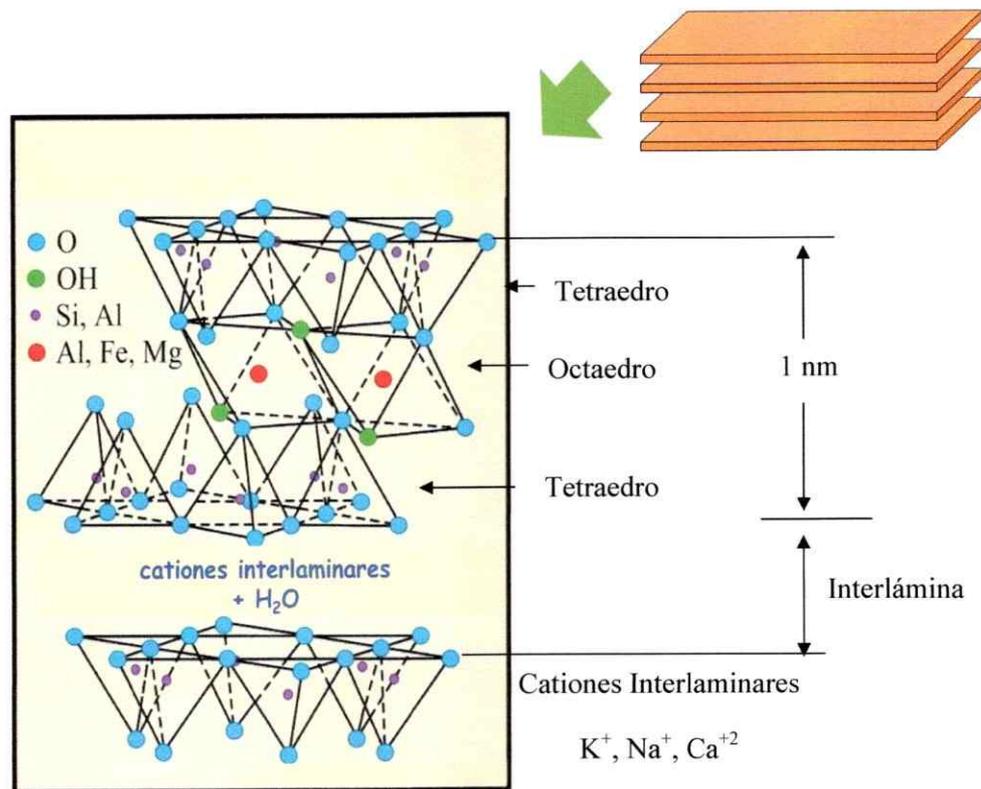


Figura 1.5: Esquema general de la estructura de la montmorillonita

Químicamente la montmorillonita es un silicato de hidróxidos hidratados de sodio, calcio, aluminio y magnesio que tiene como fórmula química general $(\text{Na},\text{Ca})_{0.33}(\text{Al},\text{Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. La razón exacta de los cationes varía según la

fuente de donde se obtenga la arcilla. La carga de la arcilla no es constante, varía de lámina en lámina y su valor promedio de todo el cristal genera la capacidad de intercambio catiónico (CEC), que corresponde a la capacidad de sustituir cationes entre las láminas de arcilla con otros cationes orgánicos y generalmente se expresa en meq/100g de arcilla. (Chen, B.,2004, Francesco, C., y col. ,2008, García-López, D., y col.,2005, Pavlidou, S. y Papaspyrides, C. D.,2008)

Dependiendo de la fuerza de las interacciones interfaciales entre el polímero y la arcilla se pueden generar básicamente tres tipos de estructuras en la matriz polimérica: tactoide, intercalada o exfoliada. (Paul, D. R. y Robeson, L. M.,2008, Pavlidou, S. y Papaspyrides, C. D.,2008). En el primer caso hay una mala interacción entre la arcilla y el polímero, por lo tanto la arcilla permanece en su estado tactoide original. La estructura intercalada se forma por la inserción de las cadenas poliméricas entre las láminas de la arcilla, aumentando su espaciado interlaminar, dando por resultado un estado altamente ordenado. Finalmente el estado exfoliado consiste en la dispersión individual de las láminas de arcilla en la matriz polimérica. (Paul, D. R. y Robeson, L. M.,2008, Pavlidou, S. y Papaspyrides, C. D.,2008) En la Figura 1.6 se muestran los tres tipos de compositos posibles que se pueden generar al adicionar arcillas naturales a una matriz polimérica.

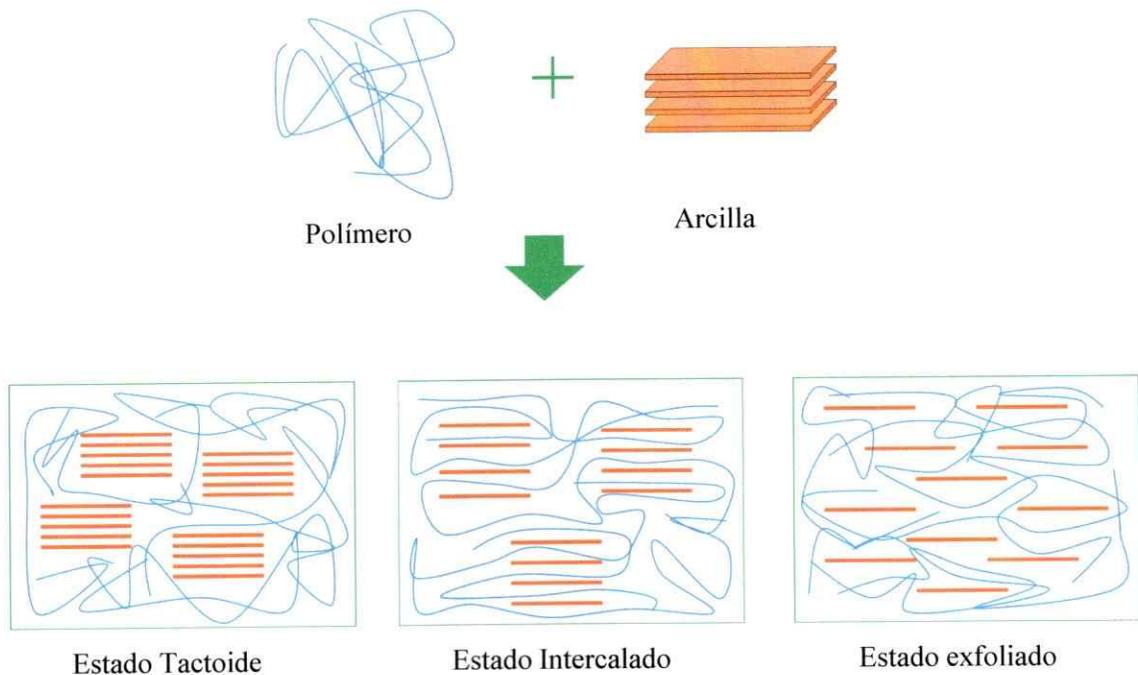


Figura 1.6: Estructuras en nanocompositos poliméricos preparados con arcillas

Las propiedades de los polímeros se mejoran cuando las láminas de arcilla están bien distribuidas, es decir, formando estados exfoliados. (Zeng, Q. H., y col. ,2005) Las arcillas naturales teniendo sus cationes interlaminares no se dispersan bien en las matrices poliméricas debido a la diferencia en polaridad que existe entre ellos.(Pavlidou, S. y Papaspyrides, C. D.,2008) Además, la distancia interlaminar no es suficiente para que las cadenas del polímero ingresen y separen las láminas generando un estado tactoide. Por este motivo, es necesario intercambiar los cationes interlaminares por compuestos orgánicos que tengan la capacidad de disminuir la atracción entre las láminas de arcilla, generando el espacio adecuado para que las cadenas del polímero ingresen y además disminuyan la hidrofiliidad de la arcilla. (García-López, D., y col.

,2005, Pavlidou, S. y Papaspyrides, C. D.,2008, Zeng, Q. H., y col. ,2005) Este proceso se denomina intercambio catiónico y lo que obtiene al final es una arcilla modificada. Un esquema general del proceso de intercambio catiónico se muestra en la Figura 1.7.

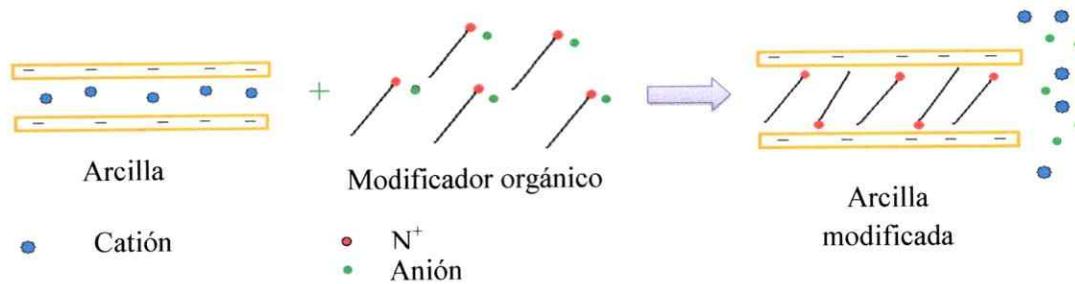
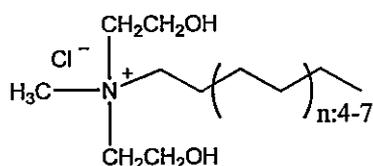


Figura 1.7: Esquema general del proceso de intercambio catiónico

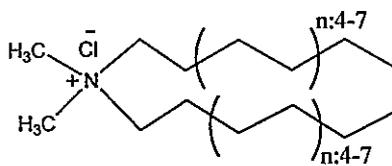
Los cationes alquilamonio bajan la energía superficial de las láminas de arcilla mejorando las interacciones con la matriz polimérica y eso resulta en un aumento en la distancia interlaminar. Además, los cationes alquilamonio pueden tener grupos funcionales que interactúen con la matriz polimérica, lo que tiene mejora las interacciones polímero-arcilla y con eso se obtiene un mejor grado de dispersión de las partículas.(Fu, S.-Y., y col. ,2008)

Los compuestos orgánicos o modificadores orgánicos, que generalmente se utilizan en el intercambio de cationes, corresponden a sales de amonio o fosfonio cuaternarias como las que se muestran en la Figura 1.8. Estos compuestos se utilizan en la modificación de las arcillas debido a que presentan altas temperaturas de

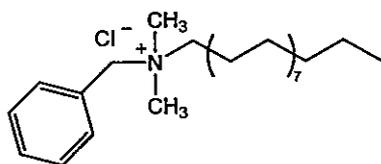
descomposición (250-300°C), característica que es fundamental para preparar nanocompositos por el método de mezclado en estado fundido. Estas sales cuaternarias deben tener en su estructura al menos una cadena alquílica larga (al menos 12 átomos de carbono) para que ésta aumente la distancia entre las láminas un valor suficiente (5-7Å) para que las cadenas poliméricas entren en el espacio interlaminar. Por último, su estructura química debe ser compatible con el polímero que se utiliza como matriz. (Fornes, T. D., y col.,2002, Rohlmann, C. O., y col.,2008)



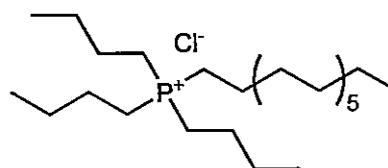
Cloruro de bis-(2-hidroxietil)-metil octadecil amonio



Cloruro de dimetil- dioctadecil-amonio



Cloruro de *N*-bencil-*N,N*-dimetil-1-octadecil-amonio



Cloruro de tributil-tetradecil fosfonio

Figura 1.8: Estructura de algunos modificadores orgánicos comerciales

En la Figura 1.8 se aprecia que la estructura de los modificadores orgánicos puede ser muy variada y su uso como modificador va a depender del polímero en el que se quiere dispersar la arcilla. Se ha reportado que nanocompositos preparados con polipropileno y con la arcilla Cloisite C15A, modificada con cloruro de dimetildioctadecil-amonio, presenta una estructura intercalada y parcialmente exfoliada. La arcilla modificada con octadecilamina y cloruro de metil-dioctadecilamonio presentan estructuras intercaladas pero la distancia interlaminar es 1.4 veces menor que la obtenida con la Cloisite C15A. Al utilizar compuestos más polares en la modificación como cloruro de bis-(2-hidroxietil)-metil - octadecil amonio y Cloruro de *N*-bencil-*N,N*-dimetil-1-octadecilamonio, la dispersión de la arcilla es mucho menor, logrando distancias interlaminares 2 veces menor que para la Cloisite C15A debido a la baja interacción con el polipropileno que es apolar. (Rohlmann, C. O., y col. ,2008) En general se reporta que para polímeros apolares el modificador orgánico debe tener dos cadenas carbonadas largas para obtener una mejor dispersión en la matriz.(Francesco, C., y col. ,2008, Maged, A. O., y col. ,2007, Paul, D. R. y Robeson, L. M.,2008)

En el caso de polímeros como la policaprolactama se reportan mejor dispersión de la arcilla con modificadores con grupos polares en su estructura, como el que tiene la Cloisite 30B (cloruro de bis-(2-hidroxietil)-metil - octadecil amonio) debido a que eso favorece la interacción polímero-arcilla.(Fornes, T. D., y col.,2004) Además, se requiere que el modificador sólo tenga una cadena alquílica larga, de lo contrario la policaprolactama no ingresa al espacio interlaminar y sólo se obtienen

estructuras intercaladas en vez de exfoliadas. (Fornes, T. D., y col. ,2004, Fornes, T. D., y col. ,2002)

Existen compuestos comerciales para ser usados como modificadores orgánicos en arcillas, como los que se muestran en la Figura 1.8, pero también los modificadores puede ser sintetizados con el fin de adicionar a la estructura grupos funcionales como grupos amidas, carboxílicos o esteres, entre otros que pueden ayudar a mejorar la interacción polímero-arcilla.

Las arcillas modificadas generan cambios en las propiedades de los polímeros como se señaló anteriormente. En general, producen un aumento en las propiedades mecánicas de los polímeros a los cuales se adicionan.(Paul, D. R. y Robeson, L. M.,2008, Pavlidou, S. y Papaspyrides, C. D.,2008, Zeng, Q. H., y col. ,2005) Así, se han reportado incrementos en el módulo de Young de la policaprolactama de 32 y 68 % usando 2,5 y 5 % p/p de arcilla modificada con cloruro de dodecilamina, respectivamente. Sin embargo, se obtiene una significativa baja en la elongación a la rotura del polímero, de 39 % (PA6 pura) a 2% (5 % p/p de arcilla). (Kenji, T., y col. ,2009) El efecto del número de cadenas alquílicas largas, presentes en el modificador, en las propiedades mecánicas de PA6 también ha sido reportado. Se ha observado un aumento en el módulo de Young de 30 % modificando la arcilla con tetrametilamina. Al utilizar como modificador trimetil-1-octadecilamina se reporta un aumento de 54% en el módulo y al modificar con dimetil-dioctadecilamina el incremento disminuye a 40%. Esto, utilizando un 3 % p/p

de arcilla modificada en la preparación de los nanocompositos. (Fornes, T. D., y col. ,2004) En otro artículo se reporta las diferencias en las propiedades mecánicas de la PA6 utilizando como modificadores orgánicos cloruro de bis-(2-hidroxiethyl)-metil - octadecil amonio, bromuro de hexadecil-trimetilamonio y cloruro de octadecilamonio. Los resultados muestran un cambio en el módulo de la policaprolactama desde 3400 MPa a 4897, 4562 y 4371 MPa, respectivamente, con 5 % p/p de arcilla. Los compuestos con mayor módulo mostraron una mejor dispersión de la arcilla en la matriz. (Smita, M. y Sanjay, K. N.,2007) Se observa claramente la mejor interacción de la PA6 con el modificador que presenta los grupos hidroxilos.

En el caso de nanocompositos de polipropileno se reporta un mayor incremento en el módulo de Young utilizando como modificador orgánico cloruro de dimetil-dioctadecil-amonio que cloruro de bis-(2-hidroxiethyl)-metil-octadecil amonio, mostrando la influencia de la polaridad del modificador orgánico y del número de cadenas de 18 átomos de carbono. (Rohlmann, C. O., y col. ,2008) Utilizando 5 % p/p de Cloisite 15A se han reportado incrementos de 66 % en el módulo de Young del polipropileno.(Pereira De Abreu, D. A., y col.,2007)

Las láminas de arcilla actúan como barrera al paso de gases o vapores a través de una película polimérica causando una disminución significativa de la permeabilidad del polímero debido a la generación de un camino más tortuoso para el gas.(Choudalakis, G. y Gotsis, A. D.,2009, Francesco, C., y col. ,2008, Pavlidou, S. y Papaspyrides, C. D.,2008, Zeng, Q. H., y col. ,2005) Se han reportado

disminuciones de 32%, 25% y 20 % en la permeabilidad a He, H₂ y H₂O, respectivamente, en nanocompositos de policaprolactama preparados con 6 % p/p de Cloisite 30B. (Picard, E., y col.,2007) Se ha reportado una disminución de 75% en la permeabilidad a vapor de metanol utilizando como modificador orgánico dodecilamina y 5 % p/p de arcilla modificada.(Kenji, T., y col. ,2009) En el caso de polipropileno, se ha reportado una disminución de la velocidad de transmisión del oxígeno desde 480 a 374 cm³/m² x día, usando 5 % p/p de la arcilla Cloisite 15A (modificador: cloruro de dimetil-dioctadecil-amonio).(Maged, A. O., y col. ,2007, Pereira De Abreu, D. A., y col. ,2007) Osman et al, (Maged, A. O., y col. ,2007) reportan que al adicionar 3 % p/p de arcilla modificada con cloruro de octadecil-trimetilamonio se obtiene un 17% de disminución en la permeabilidad a O₂; al usar bromuro de dimetil-dioctadecilamonio se obtiene un 34% de disminución en la permeabilidad. Esto muestra que la utilización de un modificador con dos cadenas de 18 átomos de carbono es mejor que sólo una. Además, se reporta que al utilizar una cadena alquílica larga pero de 22 átomos de carbono se obtiene una disminución de 30 % en la permeabilidad a O₂, casi el doble que al emplear el compuesto con una cadena de 18 átomos de carbono.

Al adicionar una arcilla modificada orgánicamente a una matriz polimérica, existen varias interacciones posibles entre los componentes de la mezcla,(Debashis, S., y col.,2008, Katti, K. S., y col.,2006) como se aprecia en la Figura 1.9.

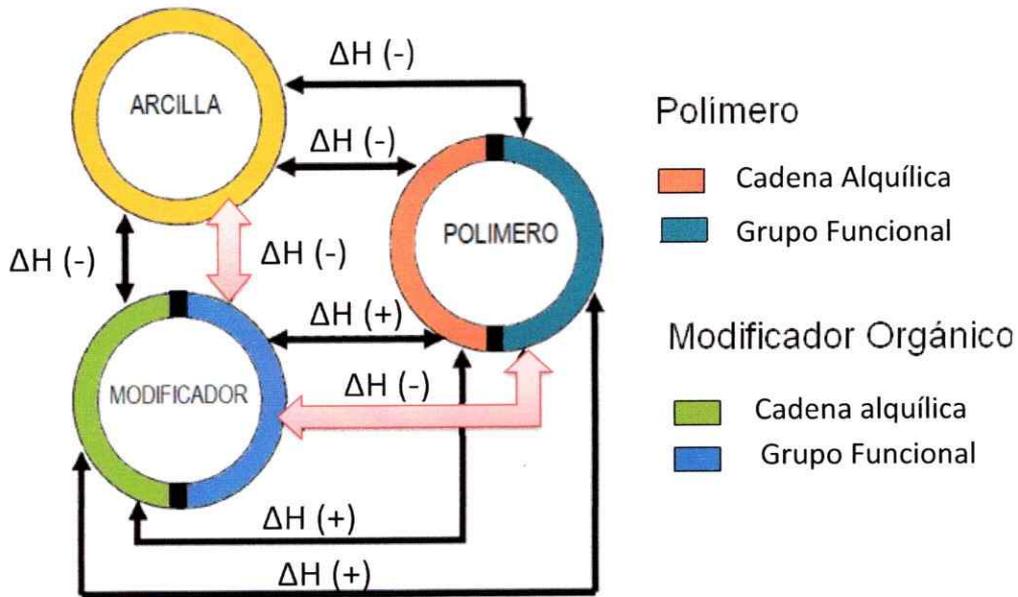


Figura 1.9: Posibles interacciones entre los componentes de un nanocomposito polimérico preparado con arcillas modificadas orgánicamente.

Las interacciones polímero-arcilla determinan la extensión de la separación de las láminas y la inclusión en el polímero. En este trabajo de tesis se busca mejorar la interacción polímero-modificador sin perjudicar la interacción arcilla-modificador, con el fin de lograr una buena dispersión de las láminas de arcilla en el polímero y como consecuencia de ello, lograr aumentar las propiedades de barrera de las películas poliméricas de policaprolactama y polipropileno.

1.1.5.2 Esferas

Avances en la física de polímeros y en la preparación de nanocompositos ha mostrado que la forma y dimensiones de los materiales incorporados en las matrices poliméricas juega un rol esencial en la eficacia de modificar las propiedades de los materiales producidos.(Alexandre, M. y Dubois, P.,2000, Maier, C. C., Teresa,1998) Adicionar arcillas naturales modificadas a matrices poliméricas permite la producción de nanocompositos de calidad, sin embargo, estos materiales (arcillas) están limitados por la forma y dimensiones que naturalmente presentan,(Alexandre, M. y Dubois, P.,2000, Moncada, E., y col.,2006), lo que impide que una variable clave (forma y dimensiones) pueda ser modificada para estudiar su efecto en las propiedades de los polímeros. La síntesis de materiales inorgánicos ha mostrado grandes avances en las últimas décadas, lo que ha propiciado el desarrollo de numerosos métodos para construir materiales inorgánicos con un rango diverso de composición química tales como: TiO_2 , MoS_2 , SiO_2 y también ha permitido variar la forma y tamaño de los materiales. Se han sintetizado partículas con formas de esferas (Moncada, E., y col.,2007), láminas (Yun, S. K. y Maier, J.,1999), fibras (Nakamura, H. y Matsui, Y.,1995) y cubos (Yu, K., y col.,2005). De la variedad de formas de nanopartículas que se pueden sintetizar, en este trabajo se está interesado en utilizar nanopartículas de forma esférica de óxido de silicio, debido a que el efecto de la incorporación de este tipo de partículas sobre las propiedades de barrera de polipropileno y policaprolactama no ha recibido mucha atención, a diferencia de lo que ocurre con las arcillas y otros materiales laminares.

Un método de síntesis que es de gran utilidad para preparar nanoesferas de silicio es el método de sol-gel, debido a que utiliza condiciones suaves de reacción (baja temperatura y presión), es una síntesis rápida y permite la obtención de esferas con una distribución de tamaño monomodal. Además, si se modifican las condiciones de reacción, tales como pH, razón agua/alcóxido metálico, temperatura y tiempo de reacción, y también a través de la adición de detergentes y agentes moldeadores, se puede variar el tamaño de las esferas en un amplio rango. (Chen, Y., y col.,2005, Hench, L. L. y West, J. K.,2002, Kim, K. D. y Kim, H. T.,2002, Moncada, E., y col. ,2007, Stöber, W., y col.,1968) Esta característica de la síntesis es de particular interés en este trabajo, debido a que se quiere evaluar el efecto del tamaño de las nanoesferas en las propiedades de barrera de los nanocompositos preparados con PA6 y PP.

La síntesis por sol-gel consiste en la evolución de una red inorgánica a través de la formación de una suspensión coloidal de oligómeros inorgánicos (sol) y la gelación del sol para formar una red en una fase líquida continua (gel). (Castelvetto, V. y De Vita, C.,2004, Hench, L. L. y West, J. K.,2002) Un esquema general del proceso de sol-gel se muestra en la Figura 1.10.

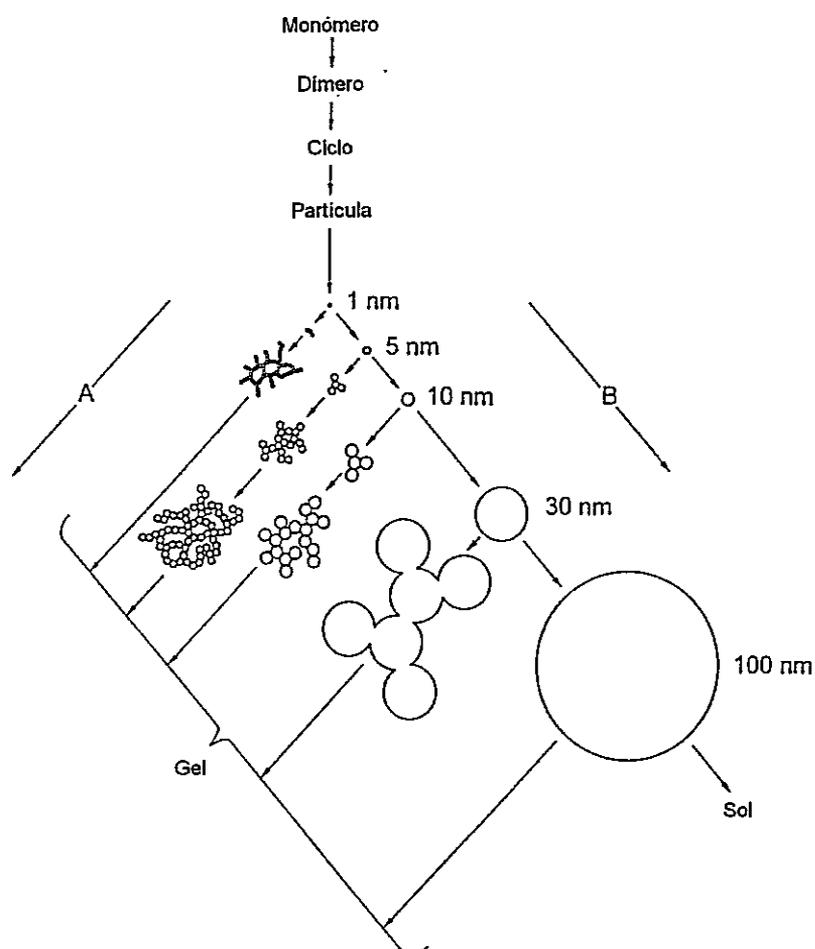


Figura 1.10: Esquema general del proceso de sol-gel. A: Condiciones ácidas;
 B: Condiciones básicas. (Schubert, U. y Husing, N.,2005)

La formación del sol y posterior gelificación ocurre mediante la hidrólisis y condensación de un precursor inorgánico, que en general corresponde a un alcóxido metálico debido a que estos compuestos reaccionan rápidamente con agua. En este caso, el alcóxido escogido es el compuesto tetraetilortosilicato (TEOS) cuya estructura se muestra en la Figura 1.11. Para que las reacciones procedan a una velocidad adecuada se

necesita de la presencia de un catalizador que puede ser un ácido o una base dependiendo de la forma de la nanopartícula que se quiera obtener. En el caso de nanopartículas esféricas se utiliza una base (NH_4OH) como catalizador.(Chen, Y., y col. ,2005, Kim, K. D. y Kim, H. T.,2002) La hidrólisis catalizada por una base involucra el ataque nucleofílico del grupo hidroxilo del agua sobre el átomo de silicio, luego el OH desplaza al grupo OR dejando la especie hidrolizada. A continuación ocurren las reacciones de condensación, donde un grupo silanol desprotonado (Si-O^-) ataca un átomo de silicio ácido (Si-OH) para formar el enlace siloxano (Si-O-Si) correspondiente, generando como productos secundarios agua o alcohol.(Kim, K. D. y Kim, H. T.,2002) En la Figura 1.12 se muestran las reacciones de hidrólisis y condensación involucradas en el proceso de sol-gel.(Hench, L. L. y West, J. K.,2002)

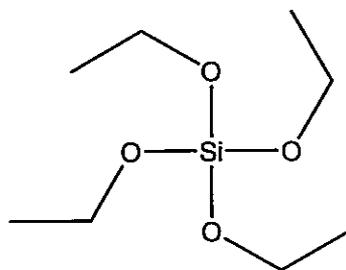
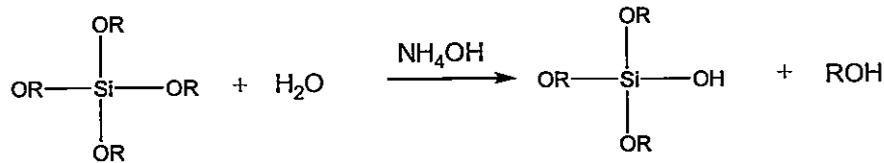


Figura 1.11: Estructura del alcóxido metálico tetraetilortosilicato (TEOS)

Reacción de hidrólisis



Reacciones de condensación

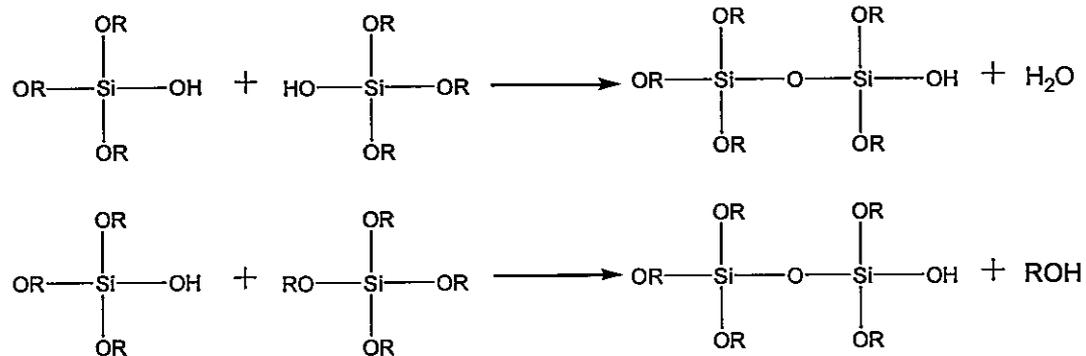


Figura 1.12. Reacciones involucradas en el proceso de sol-gel.

A pH básico, la condensación ocurre entre especies altamente condensadas y especies menos condensadas. Las especies condensadas se encuentran ionizadas, por lo tanto se repelen mutuamente. Entonces, el crecimiento de las partículas ocurre a través de la adición de monómeros a las partículas altamente condensadas. Debido a la alta solubilidad de la sílice sobre pH 7, las partículas crecen en tamaño y decrecen en número debido a que las partículas pequeñas se disuelven y reprecipitan sobre las partículas más grandes y menos solubles. El crecimiento se detiene cuando la diferencia en solubilidad entre las partículas se vuelve indistinguible. (Brinker, C. J. y Scherer, G.

W.,1990) Para la síntesis de las esferas sólo se requiere de la formación del sol como se observa en la Figura 1.10, por lo tanto en la síntesis no se realiza la parte que lleva a la generación del gel.

Se han reportado numerosos estudios relacionados con la modificación de las propiedades de barrera tanto de la policaprolactama como del polipropileno, (Adame, D. y Beall, G. W.,2009, Gorrasi, G., y col.,2003, Jiang, T., y col.,2005, Lew, C. Y., y col.,2004, Maged, A. O., y col. ,2007, Mirzadeh, A. y Kokabi, M.,2007, Mittal, V.,2007, Naoki, H. y Arimitsu, U.,2004, Picard, E., y col. ,2007, Villaluenga, J. P. G., y col. ,2007, Vlasveld, D. P. N., y col.,2005), sin embargo mientras las arcillas y otros materiales laminares han sido estudiados extensivamente, el efecto de la incorporación de nanoesferas en la permeabilidad de estos materiales no ha recibido mucha atención.

Mucha de la literatura que se encuentra referente al uso de nanoesferas para la modificación de la permeabilidad en polímeros, discute el efecto que tienen las esferas en polímeros *glassy*, con altas temperaturas de transición vítrea como policarbonato (t_g : 145°C), polieterimida (t_g : 218 °C), poli(1-trimetilsilil-1-propino) (t_g : 250°C), entre otros. (Andrady, A. L., y col.,2004, Espeso, J., y col. ,2006, Takahashi, S. y Paul, D. R.,2006) Estos polímeros rígidos y de alto volumen libre son útiles para la preparación de membranas de separación de gases debido a su excelente balance permeabilidad-selectividad.(Huang, Y. y Paul, D. R.,2004) En general la adición de nanopartículas no porosas en matrices poliméricas, produce una disminución de la permeabilidad debido a que las partículas actúan como barrera al paso de gases a través del polímero. (Cong, H.,

y col.,2007, Merkel, T. C., y col.,2002) Sin embargo, recientemente se ha descubierto que la adición de éstas a ciertos polímeros *glassy* puede aumentar significativamente la permeabilidad a gases. (Andrady, A. L., y col. ,2004, Cong, H., y col. ,2007, Merkel, T. C., y col. ,2002) Esto debido a que la nanoesferas interrumpen el empaquetamiento de las cadenas de estos polímeros, creando espacios o cavidades por donde los gases pueden viajar más libremente. (Andrady, A. L., y col. ,2004, Cong, H., y col. ,2007, Merkel, T. C., y col. ,2002, Zhou, J.-H., y col.,2006) En estos sistemas se ha estudiado tanto el efecto del porcentaje de carga como del tamaño de las esferas adicionadas a la matriz. Se ha encontrado que al aumentar el porcentaje de carga en la matriz polimérica se incrementa la permeabilidad y que al disminuir el tamaño de las nanoesferas se logra un mayor aumento de la permeabilidad. En este caso es el número de esferas el que causa el incremento en permeabilidad, mayor cantidad de esferas generan un mayor volumen libre.(Andrady, A. L., y col. ,2004)

No existe disponible mucha literatura que discuta el efecto de las esferas en las propiedades de permeación de la policaprolactama, un polímero *glassy* menos rígido que los polímeros mencionados en el párrafo anterior. Se ha reportado que la adición de nanoesferas de SiO₂ con tamaño entre 12-20 nm a la policaprolactama produce un gran incremento en la permeabilidad a N₂ y CO₂. En el nanocomposito con 1 %p/p de esferas se reporta una permeabilidad a CO₂ de $1,63 \times 10^6$ barrer que es mucho mayor que para la policaprolactama pura ($8,64 \times 10^2$ barrer) y en el caso de N₂ se incrementa la permeabilidad desde $1,04 \times 10^3$ barrer (PA6) a $1,73 \times 10^6$ barrer. Al incrementar el porcentaje de carga de nanoesferas a 5 %p/p se obtienen valores más bajos para la

permeabilidad de ambos gases, $1,94 \times 10^4$ y $2,64 \times 10^4$ barrer. (Monserrat, G., y col.,2004) Comportamiento diferente al reportado para otros polímeros *glassy* donde un incremento de la concentración de esferas produce un aumento mayor en la permeabilidad.(Andrady, A. L., y col. ,2004, Merkel, T. C., y col. ,2002, Zhou, J.-H., y col. ,2006)

En el caso de nanocompositos de polipropileno, tampoco hay mucha literatura referente al efecto de la adición de esferas de SiO_2 en sus propiedades de permeación. Sin embargo, estudios recientes han mostrado que el contenido de partículas en la matriz tiene un gran efecto en la permeabilidad de PP; compositos con 1 %p/p producen una pequeña disminución en permeabilidad comparado con la matriz polimérica pura, mientras que los que tienen 10 %p/p presentan un decrecimiento de 38%, 33% y 61% en la permeabilidad de N_2 , O_2 y CO_2 , respectivamente usando esferas con un diámetro de 12 nm. Además, los autores señalan que la selectividad de los materiales cambia en función del porcentaje en peso siendo la permeabilidad del nitrógeno la que más disminuye en comparación con oxígeno. (Vassiliou, A., y col.,2007)

El efecto que tiene el tamaño de las esferas adicionadas en ambos polímeros (policaprolactama y polipropileno) no ha sido muy estudiado. En este trabajo de tesis se evalúa el efecto de las nanoesferas, tanto tamaño como porcentaje de carga en polímeros más flexibles como PA6 y el PP.

De acuerdo a los antecedentes expuestos, se plantea la siguiente hipótesis de trabajo:

1.2 HIPOTESIS

Utilizando compuestos orgánicos del tipo alquilamonio con diferentes grupos funcionales en su estructura como grupos carboxilos, esterres o amidas, se espera que en contacto con la policaprolactama y polipropileno se obtenga una mejor interacción polímero- arcilla modificada. Así, al haber mayor afinidad entre la nanopartícula y la matriz polimérica, se obtendrá una mejoría en las propiedades barrera finales del nanocomposito preparado.

Utilizando nanopartículas esféricas de diferente diámetro se espera que éstas interaccionen de forma diferente con las matrices poliméricas, por lo que tendrán un efecto distinto en las propiedades barrera finales del material dependiendo del tipo de polímero utilizado.

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 Objetivo general

Estudiar el efecto de la incorporación de nanopartículas de distinto origen a películas poliméricas de diferente estructura y morfología sobre sus propiedades de barrera.

1.3.2 Objetivos específicos

- Preparar nanocompositos de policaprolactama (PA6) y polipropileno (PP) con arcillas naturales y nanoesferas.
- Estudiar el efecto de la estructura del modificador orgánico en la dispersión de la arcilla modificada en las matrices de PA6 y PP
- Sintetizar nanoesferas de diferentes diámetros mediante el método de sol-gel
- Determinar la permeabilidad a oxígeno, nitrógeno y vapor de agua de los nanocompositos preparados tanto con arcillas modificadas como con nanoesferas; y relacionar la morfología de las nanopartículas en dichas propiedades.

1.4 BIBLIOGRAFÍA

Adame, D. y Beall, G. W. 2009. Direct measurement of the constrained polymer region in polyamide/clay nanocomposites and the implications for gas diffusion. *Applied Clay Science*. 42. 545-552

Alemán, J., Chadwick, A. V., He, J., Hess, M., Horie, K., Jones, R. G., Kratochvil, P., Meisel, I., Mita, I., Moad, G., Penczek, S. y Stepto, R. F. T. 2007. Definitions of terms relating to the structure and processing of sols, gels, networks, and inorganic-organic hybrid materials *Pure Applied Chemistry*. 79. 1801-1829

Alexandre, M. y Dubois, P. 2000. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 28. 1-63

Alger, M. y Alger, M. S. M. 1997. *Polymer science dictionary*. 211. Springer. Gran Bretaña

Andrady, A. L., Merkel, T. C. y Toy, L. G. 2004. Effect of Particle Size on Gas Permeability of Filled Superglassy Polymers. *Macromolecules*. 37. 4329-4331

Bharadwaj, R. K. 2001. Modeling the Barrier Properties of Polymer-Layered Silicate Nanocomposites. *Macromolecules*. 34. 9189-9192

Billmeyer, F. W. 1975. *Ciencia de los polímeros* Reverte S.A.

Brinker, C. J. y Scherer, G. W. 1990. *Sol-Gel science: The physics and chemistry of the sol-gel processing* Academic Press. New York

Brody, A. L. y Cord, J. B. 2000. *Developing new food products for a changing market place*. 184. CRC press.

Brydson, J. 1989. *Plastics materials*. Butterworth-hinermann. Oxford

Castelvetto, V. y De Vita, C. 2004. Nanostructured hybrid materials from aqueous polymer dispersions. *Advances in Colloid and Interface Science*. 108-109. 167-185

Cong, H., Hu, X., Radosz, M. y Shen, Y. 2007. Brominated Poly(2,6-diphenyl-1,4-phenylene oxide) and Its Silica Nanocomposite Membranes for Gas Separation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 46. 2567-2575

Chen, B. 2004. Polymer-clay nanocomposites: an overview with emphasis on interaction mechanisms. *British ceramic transaction*. 103. 241-249

Chen, Y., Zhou, S., Chen, G. y Wu, L. 2005. Preparation and characterization of polyester/silica nanocomposite resins. *Progress in Organic Coatings*. 54. 120-126

Choudalakis, G. y Gotsis, A. D. 2009. Permeability of polymer/clay nanocomposites: A review. *European Polymer Journal*. 45. 967-984

Debashis, S., Dinesh, R. K. y Kalpana, S. K. 2008. The role of interfacial interactions on the crystallinity and nanomechanical properties of clay-polymer nanocomposites: A molecular dynamics study. *Journal of Applied Polymer Science*. 107. 3137-3148

Del Nobile, M. A., Fava, P. y Piergiovanni, L. 2002. Water transport properties of cellophane flexible films intended for food packaging applications. *Journal of Food Engineering*. 53. 295-300

Dumont, M. J., Reyna-Valencia, A., Emond, J. P. y Bousmina, M. 2007. Barrier properties of polypropylene/organoclay nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*. 103. 618-625

Espeso, J., Lozano, A. E., De La Campa, J. G. y De Abajo, J. 2006. Effect of substituents on the permeation properties of polyamide membranes. *Journal of Membrane Science*. 280. 659-665

Fornes, T. D., Hunter, D. L. y Paul, D. R. 2004. Nylon-6 Nanocomposites from Alkylammonium-Modified Clay: The Role of Alkyl Tails on Exfoliation. *Macromolecules*. 37. 1793-1798

Fornes, T. D., Yoon, P. J., Hunter, D. L., Keskkula, H. y Paul, D. R. 2002. Effect of organoclay structure on nylon 6 nanocomposite morphology and properties. *Polymer*. 43. 5915-5933

Francesco, C., Serena, C., Elisa, P., Andrea, P. y Giacomo, R. 2008. Nanocomposites based on polyolefins and functional thermoplastic materials. *Polymer International*. 57. 805-836

Freeman, B. D. 1999. Basis of Permeability/Selectivity Tradeoff Relations in Polymeric Gas Separation Membranes. *Macromolecules*. 32. 375-380

Fu, S.-Y., Feng, X.-Q., Lauke, B. y Mai, Y.-W. 2008. Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate-polymer composites. *Composites Part B: Engineering*. 39. 933-961

García-López, D., Gobernado-Mitre, I., Fernández, J. F., Merino, J. C. y Pastor, J. M. 2005. Influence of clay modification process in PA6-layered silicate nanocomposite properties. *Polymer*. 46. 2758-2765

Gorrasi, G., Tortora, M., Vittoria, V., Kaempfer, D. y Mülhaupt, R. 2003. Transport properties of organic vapors in nanocomposites of organophilic layered silicate and syndiotactic polypropylene. *Polymer*. 44. 3679-3685

Gustafsson, K., Sparks, L., Jonson, G. y Smith, D. 2006. Retailing logistics & fresh food packaging: managing change in the supply chain. Kogan pag Publisher. USA

Hasan, M. M., Zhou, Y., Mahfuz, H. y Jeelani, S. 2006. Effect of SiO₂ nanoparticle on thermal and tensile behavior of nylon-6. *Materials Science and Engineering: A*. 429. 181-188

Hench, L. L. y West, J. K. 2002. The sol-gel process. *Chemical Reviews*. 90. 33-72

Hu, Y. H. 2006. Handbook of food science technology and engineering. 131-7. CRC press.

Hua, W., Changchun, Z., Mark, E., Lee, L. J. y Kurt, W. K. 2001. Processing and properties of polymeric nano-composites. *Polymer Engineering & Science*. 41. 2036-2046

Huang, Y. y Paul, D. R. 2004. Physical aging of thin glassy polymer films monitored by gas permeability. *Polymer*. 45. 8377-8393

Jiang, T., Wang, Y.-H., Yeh, J.-T. y Fan, Z.-Q. 2005. Study on solvent permeation resistance properties of nylon6/clay nanocomposite. *European Polymer Journal*. 41. 459-466

Jordan, J., Jacob, K. I., Tannenbaum, R., Sharaf, M. A. y Jasiuk, I. 2005. Experimental trends in polymer nanocomposites--a review. *Materials Science and Engineering A*. 393. 1-11

Kanchan, G. y Benny, D. F. 1994. Gas separation using polymer membranes: an overview. *Polymers for Advanced Technologies*. 5. 673-697

Kanekura, K., Tsujita, Y., Yoshimizu, H., Okamoto, S., Kunisada, H. y Goto, M. 2005. Characterization and transport properties of a novel aliphatic polyamide with an ethyl branch. *Journal of Applied Polymer Science*. 98. 1955-1960

Katti, K. S., Sikdar, D., Katti, D. R., Ghosh, P. y Verma, D. 2006. Molecular interactions in intercalated organically modified clay and clay-polycaprolactam nanocomposites: Experiments and modeling. *Polymer*. 47. 403-414

Kenji, T., Hikaru, U., Hirohisa, Y. y Kiyoshi, U. 2009. Layered silicate-polyamide-6 nanocomposites: Influence of silicate species on morphology and properties. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 47. 583-595

Kim, K. D. y Kim, H. T. 2002. Formation of Silica Nanoparticles by Hydrolysis of TEOS Using a Mixed Semi-Batch/Batch Method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 25. 183-189

Laguna, M. F., Cerrada, M. L., Benavente, R. y Pérez, E. 2003. Effect of the comonomer content on the permeation behavior in polyolefin films synthesized with metallocene catalysts. *Journal of Membrane Science*. 212. 167-176

Lasagabaster, A., Abad, M. J., Barral, L. y Ares, A. 2006. FTIR study on the nature of water sorbed in polypropylene (PP)/ethylene alcohol vinyl (EVOH) films. *European Polymer Journal*. 42. 3121-3132

Lew, C. Y., Murphy, W. R. y McNally, G. M. 2004. Preparation and properties of polyolefin-clay nanocomposites. *Polymer Engineering and Science*. 44. 1027-1035

Li, L., Bellan, L. M., Craighead, H. G. y Frey, M. W. 2006. Formation and properties of nylon-6 and nylon-6/montmorillonite composite nanofibers. *Polymer*. 47. 6208-6217

Lin, H. y Freeman, B. D. 2005. Gas and Vapor Solubility in Cross-Linked Poly(ethylene Glycol Diacrylate). *Macromolecules*. 38. 8394-8407

Liu, T. X., Liu, Z. H., Ma, K. X., Shen, L., Zeng, K. Y. y He, C. B. 2003. Morphology, thermal and mechanical behavior of polyamide 6/layered-silicate nanocomposites. *Composites Science and Technology*. 63. 331-337

Maged, A. O., Vikas, M. y Hans Rudolf, L. 2004. The Aspect Ratio and Gas Permeation in Polymer-Layered Silicate Nanocomposites. *Macromolecular Rapid Communications*. 25. 1145-1149

Maged, A. O., Vikas, M. y Ulrich, W. S. 2007. Poly(propylene)-Layered Silicate Nanocomposites: Gas Permeation Properties and Clay Exfoliation. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 208. 68-75

Maier, C. y Calafut, T. 1998. *Polypropylene: The definitive user's guide and databook*. USA

Merkel, T. C., Freeman, B. D., Spontak, R. J., He, Z., Pinnau, I., Meakin, P. y Hill, A. J. 2002. Sorption, Transport, and Structural Evidence for Enhanced Free Volume in Poly(4-methyl-2-pentyne)/Fumed Silica Nanocomposite Membranes. *Chemistry of Materials*. 15. 109-123

Miltner, H. E., Assche, G. V., Pozsgay, A., Pukánszky, B. y Mele, B. V. 2006. Restricted chain segment mobility in poly(amide) 6/clay nanocomposites evidenced by quasi-isothermal crystallization. *Polymer*. 47. 826-835

Minelli, M., De Angelis, M. G., Doghieri, F., Marini, M., Toselli, M. y Pilati, F. 2008. Oxygen permeability of novel organic-inorganic coatings: I. Effects of organic-inorganic ratio and molecular weight of the organic component. *European Polymer Journal*. 44. 2581-2588

Mirzadeh, A. y Kokabi, M. 2007. The effect of composition and draw-down ratio on morphology and oxygen permeability of polypropylene nanocomposite blown films. *European Polymer Journal*. 43. 3757-3765

Mittal, V. 2007. Gas permeation and mechanical properties of polypropylene nanocomposites with thermally-stable imidazolium modified clay. *European Polymer Journal*. 43. 3727-3736

Moncada, E., Quijada, R., Lieberwirth, I. y Yazdani-Pedram, M. 2006. Use of PP Grafted with Itaconic Acid as a New Compatibilizer for PP/Clay Nanocomposites. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 207. 1376-1386

Moncada, E., Quijada, R. y Retuert, J. 2007. Nanoparticles prepared by the sol-gel method and their use in the formation of nanocomposites with polypropylene. *Nanotechnology*. 18. 0957-4484

Monserrat, G., Jonathan, B., Ramon, E. G., Daniele, C., Javier, G.-T., Werner, E. V. Z., Henk, V. y Dave, H. A. B. 2004. Hybrid organic inorganic nylon-6/SiO₂ nanocomposites: Transport properties. *Polymer Engineering and Science*. 44. 1240-1246

Nakamura, H. y Matsui, Y. 1995. Silica Gel Nanotubes Obtained by the Sol-Gel Method. *Journal of the American Chemical Society*. 117. 2651-2652

Naoki, H. y Arimitsu, U. 2004. Silicate layer exfoliation in polyolefin/clay nanocomposites based on maleic anhydride modified polyolefins and organophilic clay. *Journal of Applied Polymer Science*. 93. 464-470

Paul, D. R. y Robeson, L. M. 2008. Polymer nanotechnology: Nanocomposites. *Polymer*. 49. 3187-3204

Pavlidou, S. y Papaspyrides, C. D. 2008. A review on polymer-layered silicate nanocomposites. *Progress in Polymer Science*. 33. 1119-1198

Pereira De Abreu, D. A., Paseiro Losada, P., Angulo, I. y Cruz, J. M. 2007. Development of new polyolefin films with nanoclays for application in food packaging. *European Polymer Journal*. 43. 2229-2243

Picard, E., Vermogen, A., Gérard, J. F. y Espuche, E. 2007. Barrier properties of nylon 6-montmorillonite nanocomposite membranes prepared by melt blending: Influence of the clay content and dispersion state: Consequences on modelling. *Journal of Membrane Science*. 292. 133-144

Qiuju, W., Xiaohui, L. y Lars, A. B. 2001. An Unusual Crystallization Behavior in Polyamide 6/Montmorillonite Nanocomposites. *Macromolecular Rapid Communications*. 22. 1438-1440

- Robertson, G. L. 2006. Food packaging principles and practice. CRC press.
- Rohlmann, C. O., Horst, M. F., Quinzani, L. M. y Failla, M. D. 2008. Comparative analysis of nanocomposites based on polypropylene and different montmorillonites. *European Polymer Journal*. 44. 2749-2760
- Russo, G. M., Simon, G. P. y Incarnato, L. 2006. Correlation between Rheological, Mechanical, and Barrier Properties in New Copolyamide-Based Nanocomposite Films. *Macromolecules*. 39. 3855-3864
- Samyn, F., Bourbigot, S., Jama, C., Bellayer, S., Nazare, S., Hull, R., Castrovinci, A., Fina, A. y Camino, G. 2008. Crossed characterisation of polymer-layered silicate (PLS) nanocomposite morphology: TEM, X-ray diffraction, rheology and solid-state nuclear magnetic resonance measurements. *European Polymer Journal*. 44. 1642-1653
- Sapalidis, A. A., Katsaros, F. K., Romanos, G. E., Kakizis, N. K. y Kanellopoulos, N. K. 2007. Preparation and characterization of novel poly-(vinyl alcohol)-Zostera flakes composites for packaging applications. *Composites Part B: Engineering*. 38. 398-404
- Scheichl, R., Klopffer, M. H., Benjelloun-Dabaghi, Z. y Flaconnèche, B. 2005. Permeation of gases in polymers: parameter identification and nonlinear regression analysis. *Journal of Membrane Science*. 254. 275-293
- Shah, R. K., Krishnaswamy, R. K., Takahashi, S. y Paul, D. R. 2006. Blown films of nanocomposites prepared from low density polyethylene and a sodium ionomer of poly(ethylene-co-methacrylic acid). *Polymer*. 47. 6187-6201
- Smita, M. y Sanjay, K. N. 2007. Effect of clay exfoliation and organic modification on morphological, dynamic mechanical, and thermal behavior of melt-compounded polyamide-6 nanocomposites. *Polymer Composites*. 28. 153-162
- Stöber, W., Fink, A. y Bohn, E. 1968. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *Journal of Colloid and Interface Science*. 26. 62-69
- Sun, L., Yang, J.-T., Lin, G.-Y. y Zhong, M.-Q. 2007. Crystallization and thermal properties of polyamide 6 composites filled with different nanofillers. *Materials Letters*. 61. 3963-3966
- Takahashi, S. y Paul, D. R. 2006. Gas permeation in poly(ether imide) nanocomposite membranes based on surface-treated silica. Part 2: With chemical coupling to matrix. *Polymer*. 47. 7535-7547
- Ting-Cheng, L., Jianhua, M., Min, W., Wuiwui Chauhari, T., Tianxi, L. y Wei, H. 2007. Effect of clay addition on the morphology and thermal behavior of polyamide 6. *Journal of Applied Polymer Science*. 103. 1191-1199

Toray Reserch Center. 2006. Printing technology for flexible substrates . Manufacturing technology for electronic devices utilizing the roll-to-roll process. Interlingua publisher. USA

Tzong-Ming, W. y Chien-Shiun, L. 2000. Polymorphism in nylon 6/clay nanocomposites. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 201. 2820-2825

Ulbricht, M. 2006. Advanced functional polymer membranes. *Polymer*. 47. 2217-2262

Vaia, R. A. y Giannelis, E. P. 2001. Polymer nanocomposites: status and opportunities. *MRS Bulletin*. 394-401

Villaluenga, J. P. G., Khayet, M., López-Manchado, M. A., Valentin, J. L., Seoane, B. y Mengual, J. I. 2007. Gas transport properties of polypropylene/clay composite membranes. *European Polymer Journal*. 43. 1132-1143

Vladimirov, V., Betchev, C., Vassiliou, A., Papageorgiou, G. y Bikiaris, D. 2006. Dynamic mechanical and morphological studies of isotactic polypropylene/fumed silica nanocomposites with enhanced gas barrier properties. *Composites Science and Technology*. 66. 2935-2944

Vlasveld, D. P. N., Groenewold, J., Bersee, H. E. N. y Picken, S. J. 2005. Moisture absorption in polyamide-6 silicate nanocomposites and its influence on the mechanical properties. *Polymer*. 46. 12567-12576

Yu, K., Guo, Y., Ding, X., Zhao, J. y Wang, Z. 2005. Synthesis of silica nanocubes by sol-gel method. *Materials Letters*. 59. 4013-4015

Yun, S. K. y Maier, J. 1999. Layered and Hexagonal Aluminosilicate-Hexadecylamine Mesostructures: Solid State Transformation and Ionic Conductivity. *Inorganic Chemistry*. 38. 545-549

Zeng, Q. H., Yu, A. B., Lu, G. Q. M. y Paul, D. R. 2005. Clay-Based Polymer Nanocomposites: Research and Commercial Development *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 5. 1574-1592

Zhou, J.-H., Zhu, R.-X., Zhou, J.-M. y Chen, M.-B. 2006. Molecular dynamics simulation of diffusion of gases in pure and silica-filled poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) [PTMSP]. *Polymer*. 47. 5206-5212

Zou, H., Wu, S. y Shen, J. 2008. Polymer/Silica Nanocomposites: Preparation, Characterization, Properties, and Applications. *Chemical Reviews*. 108. 3893-3957

CAPITULO II

PARTE EXPERIMENTAL

2.1 MATERIALES Y MÉTODOS

En esta sección se describen los materiales, procedimientos y técnicas de caracterización utilizadas para la preparación y caracterización de todas las muestras usadas en este trabajo. Detalles específicos de la síntesis de modificantes orgánicos, proceso de modificación de las arcillas, síntesis de nanoesferas y determinación de las propiedades barrera de los nanocompositos, se describen en los respectivos capítulos.

2.1.1 Polímeros: Las matrices poliméricas empleadas para la preparación de los nanocompositos corresponden a policaprolactama (PA6) de MFI: 5,9 g/10 min, conocida con el nombre comercial de ultramid B33L; y polipropileno isotáctico (PP), con dos pesos moleculares diferentes uno con peso molecular de 150.000 g/mol (PP26, MFI: 26 g/10min) y otro con un peso molecular de 250.000 g/mol (PP13, MFI: 13 g/10 min). Para los nanocompositos de PP se utilizó como compatibilizante polipropileno injertado con anhídrido maleico (PP-g-AM), con un porcentaje de injerto de 1 % p/p conocido comercialmente con el nombre de Polybond 3150. MFI corresponde al índice de fluidez del polímero y se define como la masa en gramos que fluye en 10 min en un capilar de diámetro y largo específico producto de la aplicación de una presión establecida por la norma ASTM D1238.

En la Figura 2.1 se muestran las estructuras de las matrices poliméricas y del compatibilizante utilizados en este trabajo.

2.1.2 Partículas inorgánicas: Las partículas inorgánicas utilizadas en la preparación de los nanocompositos con las diferentes matrices poliméricas corresponden a una arcilla natural del tipo montmorillonita y a nanoesferas de SiO₂ sintetizadas por el método de sol-gel (detalles de síntesis en capítulo V). La arcilla natural corresponde a Cloisite Na⁺ (CNa⁺) que fue modificada con compuestos orgánicos sintetizados y comerciales. Como arcillas comparativas se utilizan arcillas comerciales que se encuentran modificadas con los compuestos que se muestran en la Figura 2.2. Las características principales de todas las arcillas utilizadas se muestran en la Tabla 2.1. Todas las arcillas provienen de la empresa Southern Clay Products.

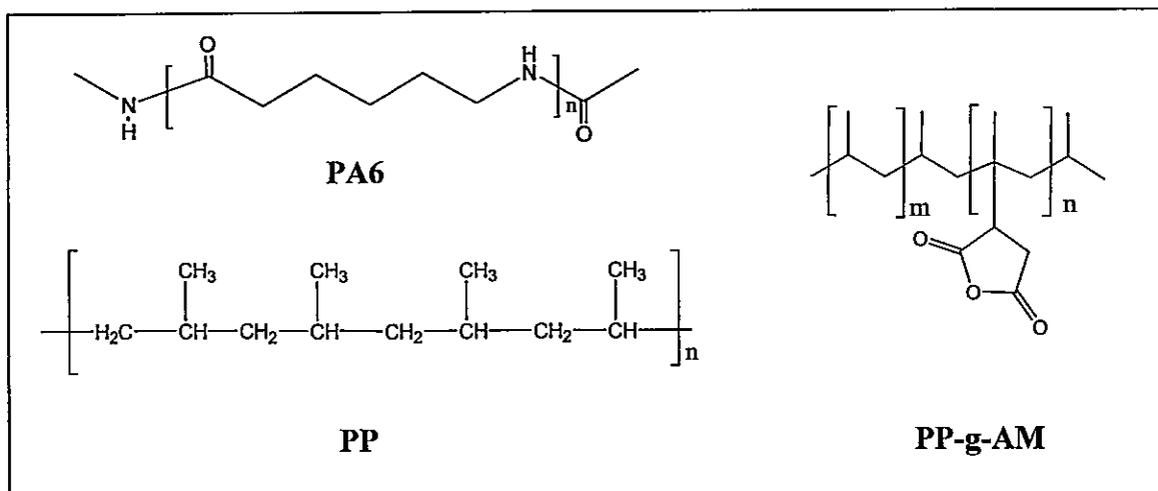


Figura 2.1 Estructura de los polímeros y compatibilizante usados en la preparación de nanocompositos.

Tabla 2.1: Características de las arcillas comerciales

Arcilla	Modificador orgánico	d ₀₀₁ (Å)	CMO ³ (% p/p)
Cloisite Na ⁺	-	11,9	-
Cloisite 30B	N ⁺ (CH ₂ CH ₂ OH) ₂ (CH ₃)T ¹	18,0	90
Cloisite 20A	N ⁺ (HT ²) ₂ (CH ₃) ₂	24,2	95
Cloisite 15A	N ⁺ (HT) ₂ (CH ₃) ₂	31,5	125

¹T: Cadena alquilica constituida por 65% C18, 30% C16 y 5% C12; ²HT: La mayoría de los dobles enlaces de T han sido hidrogenados; ³CMO: Concentración de modificador orgánico

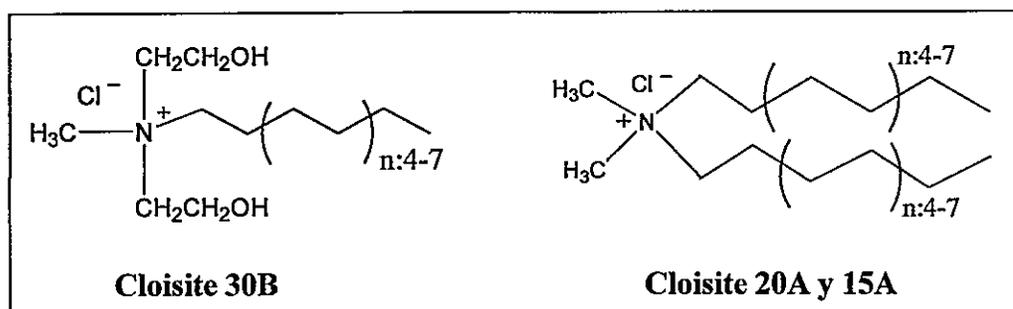


Figura 2.2: Estructura de los modificadores orgánicos presentes en las arcillas comerciales

2.1.3 Preparación de Nanocompositos: Los nanocompositos se prepararon mediante la técnica de mezclado en estado fundido empleando un mezclador discontinuo del tipo Brabender Plasti Corder (PLE331) de doble tornillo con una cámara de 60 cm³ de capacidad (Figura 2.3). La técnica consiste en adicionar los componentes de la mezcla, esto es polímero y partículas inorgánicas, dentro de la cámara del Brabender que se encuentra 30°C por sobre la temperatura de fusión del polímero. Los componentes de la muestra se mezclan mediante agitación mecánica generada por dos tornillos que giran a una velocidad determinada para cada mezcla. La cámara se cierra y la mezcla se realiza en presencia de un flujo constante de nitrógeno. Para los nanocompositos de polipropileno fue necesario adicionar un antioxidante a la mezcla para evitar la oxidación del polímero. El antioxidante utilizado corresponde a una mezcla de los productos Irganox 1010 e Irgafos 168 en proporción 2:1, respectivamente.

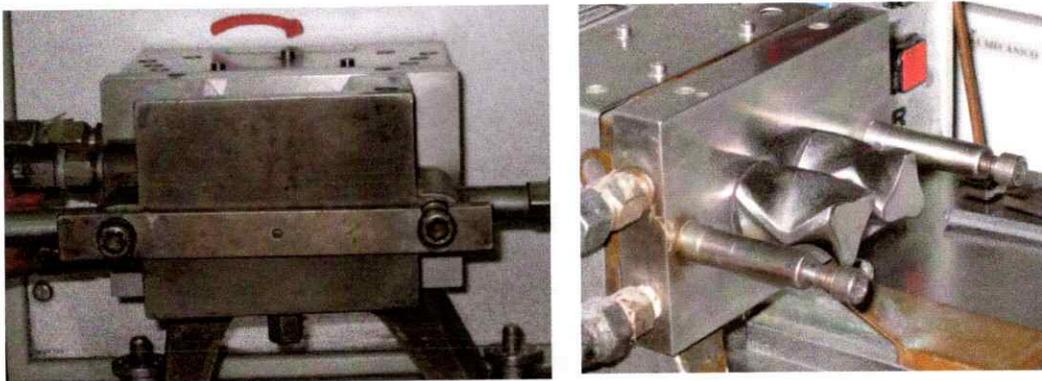


Figura 2.3: Imagen de la cámara de mezclado del equipo Brabender.

2.1.4 Preparación de películas poliméricas: Las películas poliméricas tanto de los polímeros puros como de los nanocompositos, fueron preparadas en una prensa hidráulica HP con sistema de calentamiento, modelo D-50. La muestra se funde a una temperatura 30°C sobre la temperatura de fusión del polímero y luego se aplica una presión de 50 bar. Finalmente, las muestras se enfrían liberando la presión con un flujo de agua fría. Con este procedimiento se prepararon películas con espesores entre 0,15 y 0,25 mm.

2.1.5 Secado de la policaprolactama y arcillas modificadas: La policaprolactama y las arcillas se secaron a 80°C durante 12 horas en estufa de vacío antes de ser usadas en la preparación de los nanocompositos. Todas las muestras de nanocompositos preparadas con policaprolactama fueron secadas bajo las mismas condiciones descritas antes de ser sometidas a los análisis mecánicos y de permeabilidad.

2.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

2.2.1 Difracción de Rayos X (XRD): El espaciamiento interlaminar de las arcillas, así como también en las matrices poliméricas se determinó análisis de difracción de rayos-X de polvo en un equipo Siemens D5000 para muestras policristalinas con una longitud de onda del tubo de rayos-X con Cu ($K\alpha$) $\lambda=1.546$ Å. Las distancias interlaminares (d_{001}) se determinaron haciendo uso de la ecuación de Bragg, la que relaciona el ángulo de difracción (θ) con d_{001} . (Ecuación 2.1)

$$n\lambda = 2d_{001}\text{sen}\theta \quad (\text{Ec.2.1})$$

2.2.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM): La dispersión de las nanopartículas en la matriz polimérica, fue observada en un Microscopio Electrónico de Transmisión Philips Modelo CM100 que opera a 80kV. Las muestras fueron cortadas con un espesor de 70 nm utilizando un ultramicrotomo Reichert-Jung (Leica) Ultracut con cuchillo de diamante. Una vez que las muestras fueron cortadas, se depositaron en una grilla de cobre de 100 mesh. En el caso de la determinación del tamaño de las nanoesferas de SiO_2 se utilizó un Microscopio Electrónico de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM) FEI-Tecnai G2 F20 S-Twin HRTEM equipado con Field Emission Gun (FEG) operado con un voltaje de 120 kV. Las nanoesferas fueron

suspendidas en etanol absoluto y sonicadas por dos horas. Una vez terminado este tiempo, 1 mL de la suspensión fue depositado directamente en una grilla de Cu.

2.2.3 Ensayos Tracción-Deformación: Las propiedades mecánicas de los polímeros puros y nanocompositos se determinaron mediante ensayos de tracción-deformación, en un dinamómetro HP Instron D-500 a una velocidad de 50 mm/min a 21 ± 1 °C. Las probetas fueron cortadas con un molde de acero de 30 mm x 5 mm con un espesor de 0.2 mm. Las muestras se moldearon en la prensa hidráulica HP modelo D-50 en las mismas condiciones utilizadas para la preparación de las películas poliméricas. Se midió un mínimo de tres probetas para cada material y se reporta su valor promedio. El análisis de las propiedades mecánicas se realizó de acuerdo a la norma ASTM D638.

2.2.4 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC): El análisis térmico fue realizado en un equipo DSC 2920 Modulated TA Instruments. Las curvas calorimétricas fueron registradas a una velocidad de 10 °C/min. Se realizó un primer barrido desde 25 °C hasta 250 °C con el consiguiente enfriamiento y un segundo calentamiento en el mismo rango. El porcentaje de cristalinidad (X_c) de las muestras fue calculado usando la Ecuación 2.2.

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0(1 - \phi)} \times 100\% \quad (\text{Ec.2.2})$$

donde ΔH_f corresponde a la entalpía de fusión de la muestra y ΔH_f^o es la entalpía de fusión teórica del polímero puro 100 % cristalino. Para el caso de la policaprolactama el valor para ΔH_f^o es de 240 J/g (Smita, M. y Sanjay, K. N.,2007) y para polipropileno es de 165 J/g.(Canevarolo, S. y De Candia, F.,1995) Estos valores se utilizaron para todos los cálculos de cristalinidad de las muestras. Finalmente, φ representa la fracción en peso de material inorgánico en la matriz polimérica.

2.2.5 Análisis termogravimétrico (TGA). Mediante análisis termogravimétrico se determino el porcentaje de modificador orgánico presente en cada arcilla modificada. Se utilizó un equipo Termal Gravimetric Analysis Instrument SAT 2960. Las muestras fueron calentadas a una velocidad de 20°C/min y en ambiente de nitrógeno entre 25°C y 700°C.

2.2.6 Determinación del porcentaje de carga en los nanocompositos: El porcentaje final de partículas en los nanocompositos se determinó por gravimetría utilizando un horno Nabertherm con controlador de temperatura S-27. Se tomaron 2 g de cada muestra y se incineraron a 800 °C usando las siguientes rampas de calentamiento: la muestra se calienta desde temperatura ambiente hasta 150°C en 20 min y se mantiene a esa temperatura por 3 min, luego la temperatura sube a 500 °C en 45 minutos, permaneciendo a esa temperatura por 3 minutos. A continuación, la temperatura sube a 800°C en 15 minutos y se queda en esa temperatura por 45 minutos. Finalmente, la muestra calcinada se deja enfriar hasta temperatura ambiente para pesarla. (Fornes, T. D., y col.,2004) Los valores informados en las tablas corresponden a la aproximación al

número entero correspondiente. La diferencia entre la masa inicial adicionada y la final determinada es menor a 0,1%.

2.3 BIBLIOGRAFÍA

Canevarolo, S. y De Candia, F. 1995. Stereoblock polypropylene/isotactic polypropylene blends. III. Isothermal crystallization kinetics of iPP component. *Journal of Applied Polymer Science*. 57. 533-538

Fornes, T. D., Hunter, D. L. y Paul, D. R. 2004. Nylon-6 Nanocomposites from Alkylammonium-Modified Clay: The Role of Alkyl Tails on Exfoliation. *Macromolecules*. 37. 1793-1798

Smita, M. y Sanjay, K. N. 2007. Effect of clay exfoliation and organic modification on morphological, dynamic mechanical, and thermal behavior of melt-compounded polyamide-6 nanocomposites. *Polymer Composites*. 28. 153-162

CAPÍTULO III

MODIFICACIÓN DE ARCILLAS

3.1 INTRODUCCIÓN

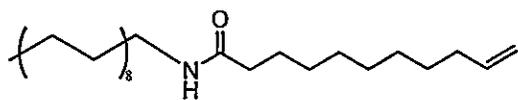
Las arcillas naturales deben ser modificadas con compuestos orgánicos para poder dispersar las láminas de manera eficiente en la matriz polimérica.(Pavlidou, S. y Papaspyrides, C. D.,2008, Zeng, Q. H., y col.,2005) Esto es, se deben intercambiar los cationes interlaminares de la arcilla por compuestos que presenten al menos una cadena alquílica larga (12-22 átomos de carbono) y un átomo cargado positivamente. Los modificadores que principalmente se utilizan corresponden a sales cuaternarias de amonio o fosfonio. Lo que se busca es mejorar la interacción polímero-arcilla mediante interacciones favorables entre el modificador orgánico y el polímero.(Fornes, T. D., y col.,2002, Rohlmann, C. O., y col.,2008) Los modificadores orgánicos pueden ser de origen comercial como sintetizados a nivel de laboratorio y dependiendo de su estructura química interaccionaran de manera diferente tanto con la arcilla como con la matriz polimérica. En este trabajo de tesis se utilizan ocho compuestos orgánicos, tanto comerciales como sintéticos, con diferentes estructuras para modificar la arcilla natural Cloisite Na⁺ (montmorillonita). Se evalúa el efecto de la estructura del modificador en la modificación de la arcilla. En literatura se reporta que para dispersar las arcillas de manera eficiente en un matriz polimérica se debe agregar alrededor de un 30% de modificante orgánico, lo que equivale a una proporción 1:1 (modificador: CEC). Agregar un exceso de modificador orgánico no genera ninguna ventaja en cuanto a aumento en las propiedades del material o formación de nanocompositos exfoliados.(Fornes, T. D., y col. ,2002) Por este motivo, en este trabajo se utiliza una razón 1:1 (modificador: CEC) para modificar la arcilla Cloisite Na⁺.

3.2 MATERIALES Y MÉTODOS

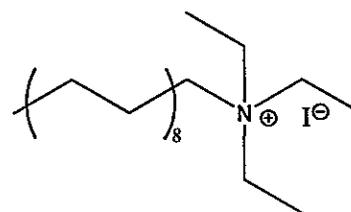
En esta sección se describen los detalles experimentales del procedimiento de modificación de las arcillas. Además, se muestran las estructuras de los modificantes tanto como comerciales como sintetizados (Apéndice 1).

Procedimiento de Modificación de arcillas: 10 g de la arcilla Cloisite Na⁺ se colocan en un vaso pp. con 1 L de agua destilada a 80 °C y se agita a 600 r.p.m. por 2 horas. A continuación, se adiciona una solución al 4% de HCl hasta ajustar el pH de la suspensión a 5. Lentamente se agrega el modificador orgánico solubilizado en agua a 80 °C y la suspensión se deja en agitación por 2 horas más. Terminado el tiempo de reacción, la suspensión se deja enfriar a temperatura ambiente para luego filtrarla. El sólido se lava hasta que no se detecten iones cloruros al adicionar AgNO₃ al agua del lavado. Finalmente, la arcilla modificada se seca en una estufa de vacío a 80 °C por un periodo de 3 días. (Leuteritz, A., y col.,2002, Wang, K. H., y col.,2001) La modificación de las arcillas se hizo en proporción 1:1 (CEC: modificador orgánico). Las arcillas secas se molieron completamente utilizando un molino eléctrico (analytical mil) Cole Parmer que presenta un baño con control digital de temperatura Polyscience. Las estructuras de los modificadores orgánicos utilizados se muestran en la Figura 3.1

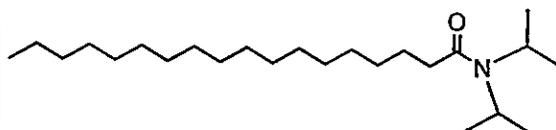
Compuestos sintetizados



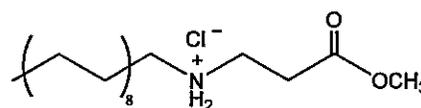
N-octadecil-10-undecenamida



Yoduro de *N,N,N*-trietiloctadecil-1-amonio

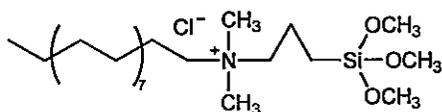


N,N-diisoprolestereamida

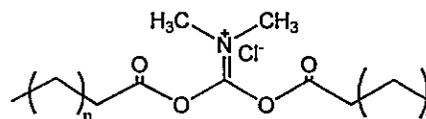


Cloruro de *N*-(3-metoxi-3-oxopropil)-1-octadecilamonio

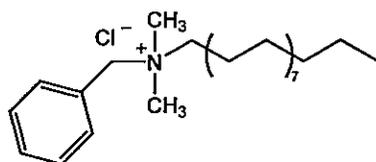
Compuestos comerciales



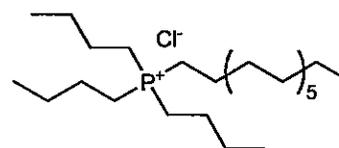
Cloruro de dimetil-1-octadecil-3-(trimetoxisilil)propil}amonio



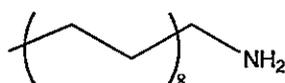
Arquad 2HT-75



Cloruro de *N*-bencil-*N,N*-dimetil-1-octadecil amonio



Cloruro de tributil-tetradecil fosfonio



Octadecilamina

Figura 3.1: Estructura de los modificadores orgánicos utilizados

3.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se muestra la modificación de la arcilla Cloisite Na⁺ (CNa⁺), con los compuestos orgánicos sintetizados y comerciales. Los detalles experimentales y caracterización de la síntesis de los modificadores orgánicos se encuentran en el Apéndice 1.

3.3.1 Modificadores orgánicos sintetizados.

Los modificadores orgánicos sintetizados se abrevian de la siguiente manera: *N*-(3-metoxi-3-oxopropil)-1-octadecilamonio (OEster), Yoduro de *N,N,N*-trietyl-1-octadecilamonio (OEtíl), *N*-octadecil-10-undecenamida (OC11) y *N,N*-diisopropilestereamida (ODiisopropil). Los resultados de la modificación de la arcilla son comparados con los obtenidos al modificar la arcilla con el compuesto comercial Octadecilamina (ODA).

La distancia del espacio basal (d_{001}) de la arcilla modificada se determinó mediante difracción de rayos-X. En la Figura 3.1 se muestran los patrones de difracción de las arcillas modificadas con los compuestos sintetizados.

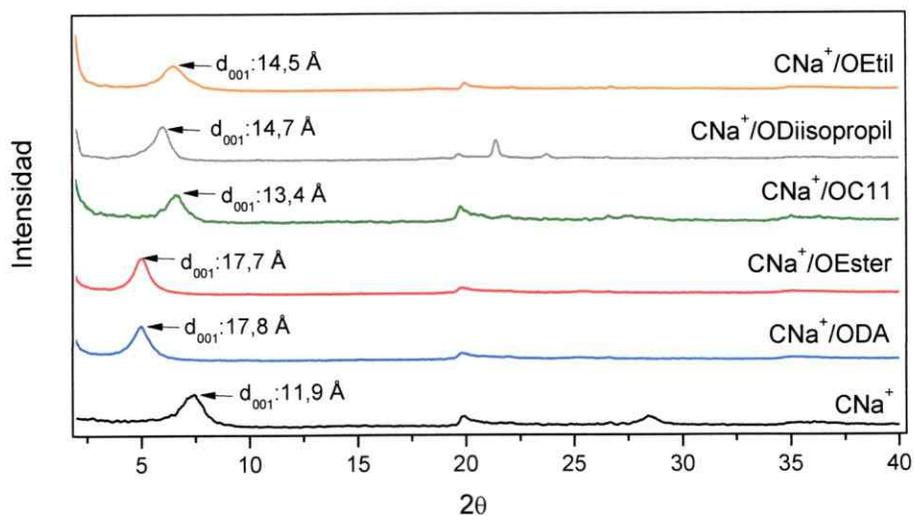


Figura 3.2: Patrones de difracción de rayos-X de la modificación de la CNa⁺ con los compuestos sintetizados y con octadecilamina.

En la Figura 3.2 se observa que con todos los compuestos utilizados en la modificación de la arcilla, se logró aumentar su distancia interlaminar. Sin embargo, el compuesto *N*-(3-metoxi-3-oxopropil)-1-octadecilamonio (OEster), fue el que mejor funcionó, generando una distancia interlaminar de d_{001} : 17,7 Å, igual que la obtenida con el compuesto comercial octadecilamina (ODA). Los otros tres compuestos sintetizados *N*-octadecil-10-undecenamida (OC11), *N,N,N*-trietyl-1-octadecilamonio (OEt) y *N,N*-diisopropilestereamida (ODiisopropil) sólo desplazaron las láminas de arcilla 1.5, 2.8 y 2.6 Å, respectivamente. Se esperaba que el compuesto OEt modificara en mayor extensión la arcilla, debido a que este compuesto presenta una estructura similar al modificador orgánico presente en la arcilla comercial Cloisite 20 A. Sin embargo, en

este caso no funcionó bien, lo que se debe a que en su síntesis se logró un bajo rendimiento del producto y, además se obtuvo dentro de una mezcla de otros productos difíciles de separar del producto principal, lo que lleva a tener compuestos en la modificación que no entran en el espacio interlaminar de arcilla (Apéndice 1). En el caso de los compuestos *N*-octadecil-10-undecenamida y *N,N*-diisopropilestereamida su mal desempeño en la modificación de la arcilla se puede deber a que el nitrógeno no es suficientemente fuerte para interaccionar con la arcilla debido a la presencia del oxígeno en el enlace amida, lo que genera que ingrese entre las láminas de arcilla una menor cantidad de compuesto.

Otro factor que influencia de manera significativa la modificación de las arcillas es la solubilidad que los compuestos tienen en agua. La completa solubilización de los compuestos OEster y ODA demoró sólo 5 minutos en cambio la de los productos OC11 y ODiisopropil tardó más de 1 hora y no fue completa. Esto dificulta su entrada entre las láminas de arcilla. En el caso del compuesto OEtil su solubilización en agua sólo tardó 10 min, por lo que el principal motivo para su baja eficiencia está en el bajo rendimiento y pureza obtenidos en su síntesis.

Según los resultados obtenidos, las arcillas que se usan para preparar nanocompositos con las matrices de policaprolactama y polipropileno son las modificadas con ODA y OEster debido a que estos compuestos aumentan el espaciamiento interlaminar de la arcilla en más de 5 Å, distancia comparable a arcillas modificadas comercialmente como la Cloisite 30B. También, se utiliza la arcilla

modificada con el compuesto *N*-octadecil-10-undecenamida para estudiar si es posible dispersar las láminas de arcillas a pesar de no estar bien separadas. Las otras dos muestras (ODiisopropil y OEtil) no se usan debido a que la cantidad de modificador orgánico producido en la síntesis no es suficiente y la síntesis de ellos no tiene buenos rendimientos.

3.3.2 Modificadores orgánicos comerciales.

Los compuestos comerciales utilizados son cloruro de *N*-bencil-*N,N*-dimetil-1-octadecilamonio (CB), cloruro de tributil-tetradecil fosfonio (CP), cloruro de dimetil-1-octadecil-{{(3-trimetoxisilil)propil}amonio (CD) y Arquad 2HT-75 (AR). Las diferencias que existen en las estructuras de estos compuestos permiten estudiar su efecto tanto en la modificación de la Cloisite Na⁺ como en las propiedades finales de los nanocompositos preparados. Los resultados se comparan con los obtenidos al utilizar las arcillas Cloisite 30B y Cloisite 15A.

Estos compuestos orgánicos presentan distintas solubilidades en agua fría como se observa en la Figura 3.3, lo que hace que la modificación de la arcilla sea un tanto diferente entre ellos.

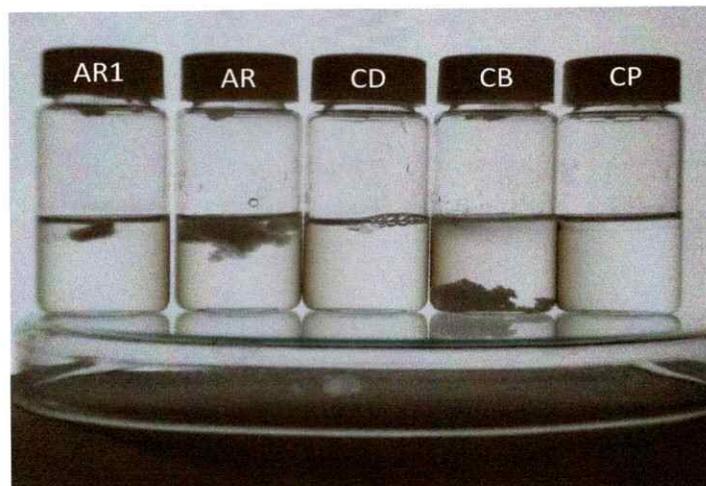


Figura 3.3: Solubilidad en agua de los modificadores orgánicos comerciales

En la Figura 3.3 se observa que el compuesto cloruro de tributil-tetradecil fosfonio (CP) se solubiliza inmediatamente al adicionarlo a agua fría, es un compuesto bastante hidrofílico, lo que se observa al sacarlo del frasco debido a que inmediatamente se empieza a disolver. El compuesto cloruro de *N*-bencil-*N,N*-dimetil-1-octadecilamonio (CB) es un polvo fino que la adicionarlo al agua fría queda en el fondo del frasco sin solubilizarse. El cloruro de dimetil-1-octadecil- $\{(3\text{-trimetoxisilil})\text{ propil}\}$ amonio (CD) es un líquido bastante viscoso que al agregarlo al agua se solidifica como se aprecia en la Figura 3.3 quedando en la parte superior del agua. El compuesto Arquad 2HT-75 (AR) es un sólido pastoso que no se solubiliza en agua fría, la indicación para solubilizarlo es fundirlo antes de agregarlo al agua (AR1) y como se aprecia en la Figura 3.3, eso ayuda bastante.

Los modificadores orgánicos deben estar completamente solubles en agua para poder adicionarlos a la suspensión que contiene la arcilla, por este motivo es que se solubilizan en agua a 80 °C. En la Figura 3.4 se muestra como quedan las soluciones después de 10 min de agitación en un baño de ultrasonido a 80 °C.

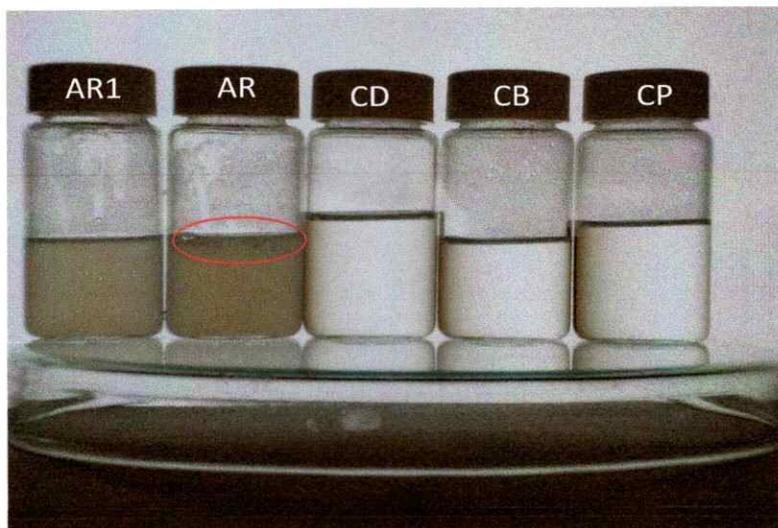


Figura 3.4: Solubilidad en agua a 80 °C de los modificadores orgánicos después de 10 min de agitación ultrasónica

En la Figura 3.4 se observa que prácticamente todas las muestras se solubilaron después de someterlas a un baño de agua a 80 °C con 10 minutos de agitación, sólo la muestra que contiene AR no se solubilizó quedando restos del producto en la parte superior del agua. El compuesto fundido AR1 se solubilizó mejor pero aún no se obtiene una solución transparente. Por este motivo, el compuesto AR fue fundido antes de ser adicionado a agua a 80 °C y se adicionó muy lentamente para lograr obtener la completa solubilización del compuesto.

Las muestras de la arcilla modificada con estos compuestos se analizó por difracción de rayos-X y los patrones de difracción se muestran en la Figura 3.5. Se observa que todos los compuestos aumentaron considerablemente la distancia interlaminar de la arcilla, logrando valores comparables a arcillas comerciales Cloisite 30 B (d_{001} :18,5 Å) y Cloisite 20A (d_{001} :24,2 Å).

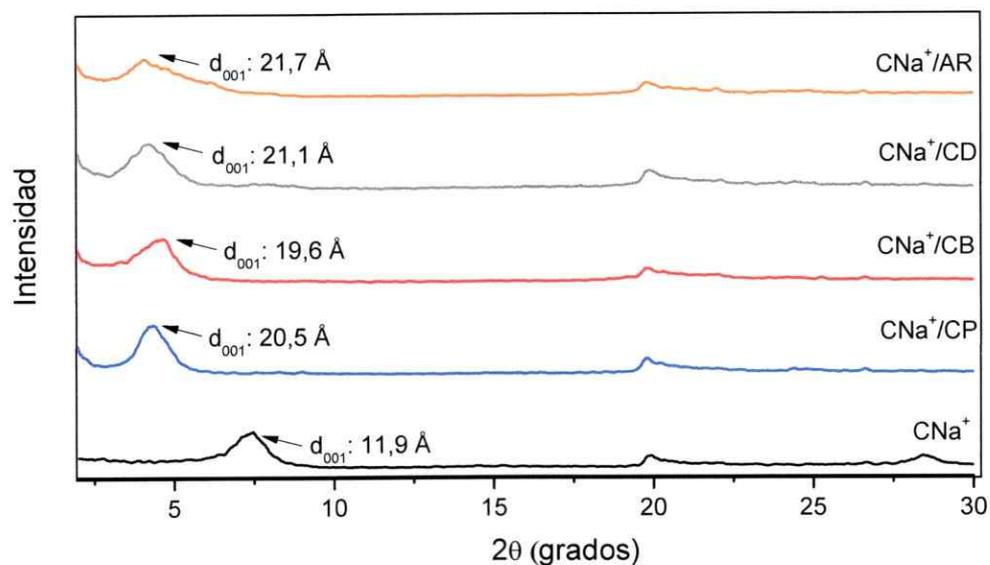


Figura 3.5. Patrones de difracción de rayos- X de las arcilla CNa⁺ modificada con los modificadores comerciales.

El compuesto Arquad-2HT-75 (AR), que tiene dos cadenas alquílicas largas en su estructura, fue el que más expandió la distancia interlaminar de la arcilla. Luego le siguen los compuestos cloruro de dimetil-1-octadecil- $\{(3\text{-trimetoxisilil})\text{propil}\}$ amonio (CD) y cloruro de tributil-tetradecil fosfonio (CP) que sólo tienen una cadena alquílica larga, pero el primero de ellos tiene una cadena de 18 átomos de carbono y el segundo sólo de 14 átomos de carbono. Esto produce la diferencia en la distancia interlaminar conseguida. Finalmente, el compuesto *N*-bencil-*N,N*-dimetil-1-octadecilamonio (CB) es el que menos incrementa la distancia entre las láminas de arcilla. Esto se puede deber a que pese que presenta una cadena alquílica de 18 átomos de carbono sus grupos laterales son mucho menos voluminosos que el de los otros dos compuestos (CD y CP). Por lo tanto, su efecto en la variación de la distancia d_{001} de la arcilla es menor, lo que señala que los grupos laterales de las sales cuaternarias tienen un pequeño efecto en el aumento de la distancia interlaminar de la Cloisite Na^+ . El compuesto CD presenta en su estructura un átomo de Si que puede estar interaccionando con la lámina de arcilla contraria a la del átomo de nitrógeno y eso puede ayudar a aumentar la distancia interlaminar de la arcilla al quedar la molécula más estirada entre las láminas.

Considerando los resultados, todas las arcillas modificadas con los compuestos comerciales son utilizadas en la preparación de nanocompositos de policaprolactama y polipropileno.

El porcentaje en peso de modificador orgánico de las muestras de arcilla que presentaron un mayor aumento en la distancia interlaminar, fue determinado mediante análisis termogravimétrico y los resultados se muestran en la Tabla 3.1. Se observa que la concentración es de alrededor de 30 % p/p para todas las muestras, con variaciones entre muestras que no son significativas. Por lo tanto, los cambios en la distancia interlaminar de la arcilla modificada se debe sólo al efecto de la estructura del modificador orgánico utilizado y no a la cantidad de modificador presente en el espacio interlaminar.

Tabla 3.1: Porcentaje en peso de modificador orgánico en las muestras de arcilla

Muestra	Modificador orgánico (% p/p)
CNa ⁺ /OEster	27
CNa ⁺ /ODA	28
CNa ⁺ /CB	31
CNa ⁺ /CP	30
CNa ⁺ /AR	28
CNa ⁺ /CD	29

3.4 CONCLUSIÓN

En la modificación de la arcilla natural Cloisite Na⁺, que tiene una naturaleza altamente hidrofílica, es importante tener modificadores orgánicos que sean considerablemente solubles en agua para conseguir una adecuada modificación. Este hecho se vuelve un problema debido a que muchas veces la estructura de un modificador orgánico, que puede tener una buena compatibilidad con el polímero al que se le va a adicionar la arcilla, no es siempre soluble en agua. Así, los compuestos orgánicos sintetizados ODiisopropil y OC11 que presentaron una muy baja solubilidad en agua llevaron a una pobre modificación de la arcilla natural, esto es, no aumentaron el espaciamiento interlaminar de la arcilla de manera significativa, a diferencia del compuesto OEster cuya solubilidad en agua es alta y por lo tanto, genera una adecuada modificación de la Cloisite Na⁺.

Los modificadores orgánicos comerciales escogidos modifican la arcilla de manera significativa. Sin embargo, los compuestos CD y AR requirieron de mayor temperatura y tiempo de agitación para solubilizarse en agua. La arcilla modificada con estos dos compuestos no mostró el hinchamiento típico de una arcilla bien modificada presentando una estructura muy aglomerada y dura, a diferencia de la estructura obtenida con los compuestos CP y CB, una estructura bien hinchada, suave y con aglomeraciones blandas.

3.5 BIBLIOGRAFÍA

Fornes, T. D., Yoon, P. J., Hunter, D. L., Keskkula, H. y Paul, D. R. 2002. Effect of organoclay structure on nylon 6 nanocomposite morphology and properties. *Polymer*. 43. 5915-5933

Leuteritz, A., Pospiech, D., Kretzchmar, D., Jehnichen, K., Heger, K., Jentzsch, U. y Wagenknecht, U. 2002. Design of interface in polypropylene -clay nanocomposites *Polymer Materials and Engineering*. 87. 297-299

Pavlidou, S. y Papaspyrides, C. D. 2008. A review on polymer-layered silicate nanocomposites. *Progress in Polymer Science*. 33. 1119-1198

Rohlmann, C. O., Horst, M. F., Quinzani, L. M. y Failla, M. D. 2008. Comparative analysis of nanocomposites based on polypropylene and different montmorillonites. *European Polymer Journal*. 44. 2749-2760

Wang, K. H., Choi, M. H., Koo, Y. S. y Chung, I. J. 2001. Synthesis and characterization of maleated polyethylene/clay nanocomposites. *Polymer*. 42. 9819-9826

Zeng, Q. H., Yu, A. B., Lu, G. Q. M. y Paul, D. R. 2005. Clay-Based Polymer Nanocomposites: Research and Commercial Development *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 5. 1574-1592

CAPITULO IV

**NANOCOMPOSITOS DE POLICAPROLACTAMA Y POLIPROPILENO
PREPARADOS CON ARCILLAS MODIFICADAS**

4.1 INTRODUCCIÓN

La adición de arcillas modificadas orgánicamente a diferentes matrices poliméricas ha mostrado buenos resultados para mejorar las propiedades de barrera y mecánicas en comparación a los polímeros puros. Esto debido a la alta razón de aspecto que presentan las arcillas al estar deslaminadas y dispersas en el polímero. Idealmente se busca preparar nanocompositos de estructura exfoliada y para lograrlo se debe conseguir una buena interacción polímero-arcilla. Uno de los factores importantes para lograr una interacción óptima entre la arcilla y el polímero es la estructura del modificador orgánico.

En general en polímeros de naturaleza polar como la policaprolactama, el uso de un modificador orgánico que presente una estructura compatible con la PA6 es suficiente para obtener una buena interacción con la arcilla y formar estructuras exfoliadas. (Pavlidou, S. y Papaspyrides, C. D.,2008) Sin embargo, en polímeros de naturaleza apolar como el polipropileno, la diferencia de hidrofiliidad entre éste y la arcilla sigue siendo significativa y el modificador orgánico no logra establecer una interacción adecuada polímero-arcilla, por lo tanto es necesario adicionar un tercer componente a la mezcla. Este tercer componente se denomina compatibilizante y consiste en un polímero que tiene injertada en su estructura alguna estructura polar que ayude en la compatibilidad.(García-López, D., y col.,2003) En el caso específico de esta tesis, el compatibilizante corresponde a PP injertado con anhídrido maléico

(Figura 2.1), debido a que se han reportado buenos resultados en la preparación de nanocompositos con este tipo de compatibilizante. (Naoki, H. y Arimitsu, U.,2004, Wang, Y., y col.,2004)

Otro factor que influye en la dispersión de las láminas de arcilla en las matrices poliméricas son las condiciones de preparación de los nanocompositos. Esto es, tiempo, temperatura y velocidad de mezcla.

En este capítulo se estudia el efecto de la estructura de los modificadores orgánicos (comerciales y sintetizados) en la morfología, propiedades mecánicas y térmicas de los nanocompositos preparados con la Cloisite Na⁺ modificada. Los resultados se comparan con nanocompositos preparados con arcillas que son modificadas comercialmente (Cloisite 30B y Cloisite 20A y 15A). Además, utilizando estas arcillas comerciales se realiza un estudio de la optimización de las condiciones de procesamiento de los nanocompositos.

4.2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

En esta sección se presentan los resultados obtenidos en la preparación de los nanocompositos usando las matrices de policaprolactama y polipropileno. Específicamente, se muestran los resultados de la optimización de las condiciones de procesamiento de la preparación de los nanocompositos y la caracterización morfológica, mecánica y térmica de todas las muestras preparadas.

4.2.1 Nanocompositos de policaprolactama (PA6)

En primer lugar, se realizó la optimización de las condiciones de preparación de los nanocompositos de PA6. Para ello, se utilizan las arcillas comerciales Cloisite 30B (C30B) y Cloisite 20A (C20A). Estas arcillas se diferencian en la estructura de sus modificadores orgánicos. La C30B tiene sólo una cadena de 18 átomos de carbono y dos grupos hidroxilos a diferencia de la C20A que tiene dos cadenas de 18 átomos de carbono y dos grupos metilo (Figura 2.2). Con estas dos arcillas se estudia el efecto de la estructura del modificador orgánico en las propiedades de los nanocompositos. La arcilla que presente el mejor comportamiento en cuanto a dispersión de las láminas de arcilla en la matriz polimérica y propiedades mecánicas se utilizará para optimizar las condiciones de procesamiento (temperatura, tiempo y velocidad de mezcla) de los nanocompositos.

4.2.1.1 Efecto del modificador orgánico

En la preparación de los nanocompositos de policaprolactama con las arcillas C30B y C20A se utilizó como condiciones de procesamiento una temperatura de 235°C, 3 minutos de tiempo de mezclado y una velocidad de mezcla de 110 r.p.m y un porcentaje de arcillas de 1, 3 y 5 % p/p. La caracterización morfológica de los nanocompositos se realizó mediante difracción de rayos-X, evaluando el cambio en el peak d_{001} característico de cada arcilla. Los patrones de difracción obtenidos se muestran en las Figuras 4.1 y 4.2. Se observa que ambas arcillas muestran un fuerte peak de difracción a bajo ángulo $2\theta = 4,8^\circ$ (C30B) y $2\theta = 3,8^\circ$ (C20A) que corresponde a una distancia d_{001} de 18,0 y 24,2 Å, respectivamente. En todos los nanocompositos se ve un corrimiento de la señal del plano d_{001} hacia menores ángulos, lo que indica un mayor espaciamiento de las láminas de arcilla, debido al ingreso de las cadenas de policaprolactama entre las láminas de arcilla. (Dennis, H. R., y col.,2001, García-López, D., y col.,2005) En los nanocompositos preparados con Cloisite 30B el desplazamiento es mucho mayor, logrando tener estructuras deslaminadas para las muestras con 1 y 3 % p/p de arcilla y un peak poco acentuado y ancho para la muestra con 5 % p/p de carga, a diferencia de lo que sucede con los nanocompositos preparados con Cloisite 20A. Esto último se explica por el efecto que tiene la estructura del modificador orgánico en las interacciones policaprolactama-arcilla. El modificador orgánico con dos cadenas de 18 átomos de carbono (C20A) limita el acceso de la policaprolactama en el espacio interlaminaar más que el compuesto con una sola cadena larga (C30B). Además, el modificador de C20A crea un ambiente más apolar en la superficie de las láminas

debido a las cadenas alquílicas que posee. Esto disminuye la afinidad de la polycaprolactama con la arcilla.(Fornes, T. D., y col.,2004) En el caso de la arcilla C30B, los grupos polares en su estructura ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) ayudan a generar una mejor interacción PA6-arcilla debido a que los grupos hidroxilos pueden interaccionar con el grupo amida del polímero mediante puentes de hidrógeno presentando una mejor compatibilidad entre los dos componentes del nanocomposito.(Yang, K. y Ozisik, R.,2006)

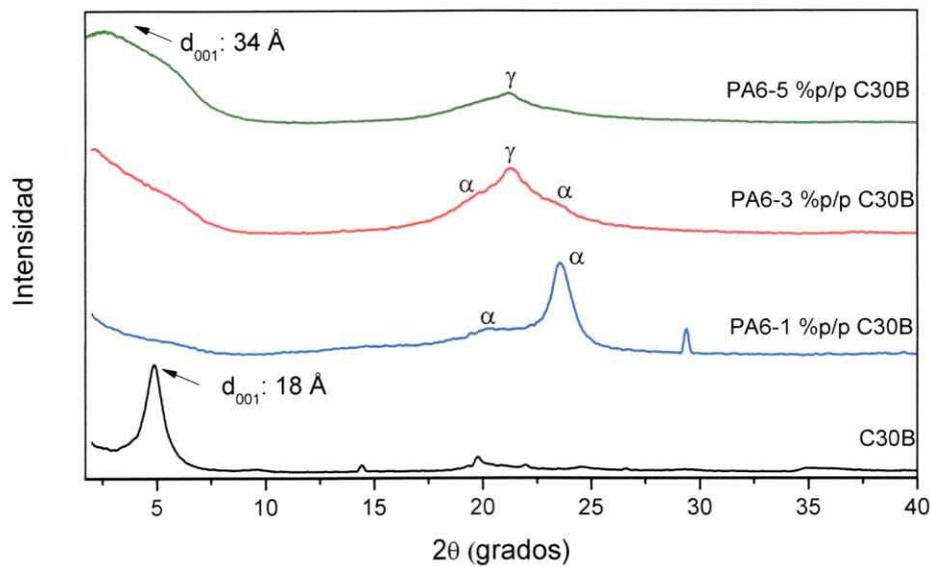


Figura 4.1: Patrones de difracción de rayos-X de nanocompositos PA6-C30B

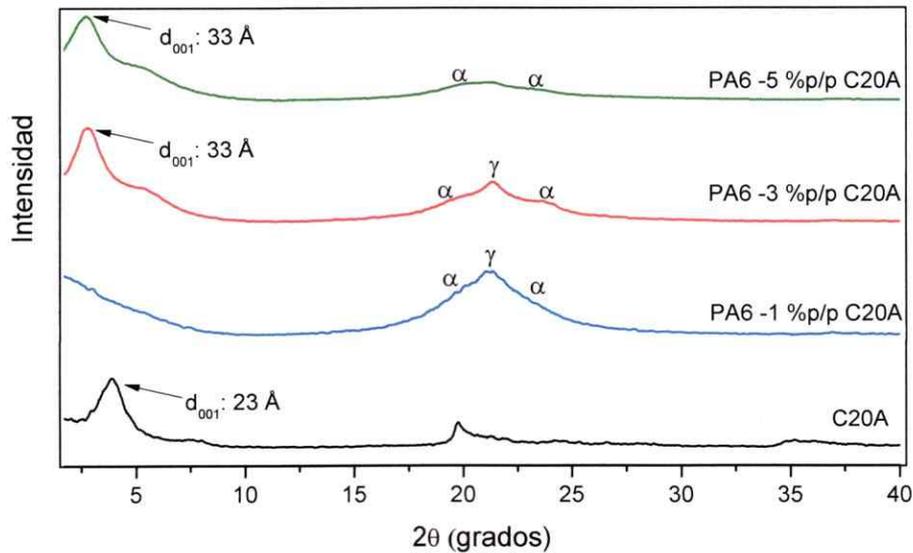


Figura 4.2: Patrones de difracción de rayos-X de nanocompositos PA6-C20A

En los patrones de difracción de rayos-X también se observan las señales que corresponden a las formas cristalinas de la policaprolactama, forma α y forma γ (detalles de su estructura se darán más adelante en el capítulo). Los *peaks* característicos para estas estructuras cristalinas son aproximadamente $2\theta = 20,0^\circ$ y $23,7^\circ$ para la forma cristalina α y $21,3^\circ$ y $11,0^\circ$ para la forma γ . (Fornes, T. D. y Paul, D. R.,2003, Tzong-Ming, W. y Chien-Shiun, L.,2000) La forma α es la más estable y es la que generalmente presenta la policaprolactama en su estado inicial, sin ser sometida a procesos de calentamiento ni enfriamiento. (Fornes, T. D. y Paul, D. R.,2003) Estudios han reportado que la forma cristalina de la policaprolactama es afectada por la adición

de arcillas, debido a que éstas propician la formación de la forma cristalina γ . (Fornes, T. D. y Paul, D. R.,2003, Ivan, K., y col.,2007, Limin, L., y col.,1999) El efecto de la arcilla en las formas cristalinas de la policaprolactama se puede observar en las Figuras 4.1 y 4.2. En los nanocompositos preparados con estas condiciones de procesamiento y usando la arcilla Cloisite 30B se observa que para el composito que tiene 1 % p/p de carga, la forma cristalina que predomina es la α , mostrando sus dos *peaks* característicos. En el caso de los nanocompositos preparados con mayor cantidad de arcillas se observa que la forma γ aparece en la matriz polimérica. Esto indica que la cantidad de arcilla adicionada afecta la forma cristalina de la policaprolactama generando la aparición de la forma γ . En el caso de los nanocompositos preparados con la arcilla Cloisite 20A se observa que la forma γ está presente en todos los casos junto con la forma α , por lo tanto no sólo la cantidad de arcilla adicionada afecta las formas cristalinas de la policaprolactama sino que también lo hace el tipo de modificador orgánico que tienen entre sus láminas.

4.2.1.1.1 Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas de los nanocompositos de policaprolactama con las arcillas modificadas se resumen en la Tabla 4.1. Se observa que hay un aumento en el Módulo de Young (rigidez) en todas las muestras. Este aumento está en proporción con el porcentaje de arcilla incorporada, alcanzando un incremento promedio de 20% en el módulo de Young para los nanocompositos preparados con Cloisite 30B y de 17% para los nanocompositos con Cloisite 20A. El aumento en el módulo es debido

mayoritariamente a la presencia de fases poliméricas inmovilizadas o parcialmente movilizadas como consecuencia de la interacción de las cadenas poliméricas con los modificadores orgánicos de las arcillas. También, es posible que la orientación de las láminas de arcilla así como la orientación molecular a lo largo de la dirección del flujo tenga una contribución en el reforzamiento observado. (Yu, S., y col.,2007) La adición de partículas inorgánicas con altos módulos son resistentes al estiramiento, así cuando una matriz relativamente suave como los polímeros, es reforzada con estas partículas se vuelve mecánicamente restringida y esto permite que una porción significativa de la fuerza aplicada sea absorbida por las partículas inorgánicas.(Pavlidou, S. y Papaspyrides, C. D.,2008)

Los resultados muestran que la arcilla C30B es levemente mejor para la preparación de los nanocompositos de policaprolactama. En la Tabla 4.1, también se observa una disminución de la elongación a la rotura, lo que es característico de materiales que han sido reforzados con partículas inorgánicas preparados por mezclado en estado fundido debido a que la deformación plástica del polímero se ve disminuida al aumentar la rigidez de la matriz. (Liu, T. X., y col.,2003)

Tabla 4.1: Propiedades mecánicas de nanocompositos PA6-C30B y C20A.

Muestra	Modulo de Young (MPa)	Elongación a la rotura (%)
PA6	1761	31
1 % p/p C30B	2047	15
3 % p/p C30B	2112	8
5 % p/p C30B	2202	8
1 % p/p C20A	1974	16
3 % p/p C20A	2059	9
5 % p/p C20A	2160	9

Error: 10%, C30B: Cloisite 30B y C20A: Cloisite 20A

Considerando que los resultados obtenidos para las propiedades mecánicas no muestran una diferencia significativa entre las dos arcillas, los difractogramas de rayos-X fueron utilizados para determinar la arcilla que mejor se comporta para la preparación de nanocompositos con policaprolactama. La arcilla escogida es la Cloisite 30B debido a que presenta la mejor dispersión en la matriz polimérica. Por lo tanto, se preparan nanocompositos de PA6 con C30B y se determinan las condiciones óptimas de procesamiento para los nanocompositos, esto es, obtener en todos los porcentajes de arcilla la completa desaparición del peak correspondiente al plano d_{001} .

4.2.1.2 Optimización de las condiciones de procesamiento.

Los nanocompositos fueron preparados con un porcentaje de 5 % p/p de Cloisite 30B debido a que con esta concentración de arcilla se observa el peak de difracción d_{001} en los materiales preparados en las condiciones descritas anteriormente. Para determinar las mejores condiciones de procesamiento se realizaron varias mezclas de policaprolactama con C30B, variando los parámetros que se muestran en la Tabla 4.2. Estos parámetros se eligieron según lo reportado en literatura para este tipo de nanocompositos. El estudio se llevó a cabo mediante el análisis de las muestras por difracción de rayos-X y de sus propiedades mecánicas.

Tabla 4.2: Condiciones de procesamiento para nanocompositos PA6-C30B.

Parámetro	Valor
Temperatura (°C)	235 y 245
Tiempo de mezclado (min)	3 y 5
Velocidad de mezclado (rpm)	110 y 80

En la Figura 4.3 se muestran los difractogramas de rayos-X para los nanocompositos preparados con las diferentes condiciones de procesamiento. Se observa que el *peak* de difracción d_{001} desaparece al disminuir la velocidad de mezclado a 80 rpm y aumentar la temperatura a 245°C. Al incrementar el tiempo de mezclado se

produce una visible degradación del polímero; la mezcla es significativamente más oscura que las preparadas con tiempo de reacción de 3 minutos y eso es un signo de degradación del polímero (Fornes, T. D., y col.,2003) (confirmado también por el bajo módulo de Young obtenido, Tabla 4.4). Además, se observa que las condiciones de procesamiento también afectan la proporción de las formas cristalinas en la matriz polimérica como ha sido reportado en literatura.(Ivan, K., y col. ,2007, Kelnar, I., y col.,2007)

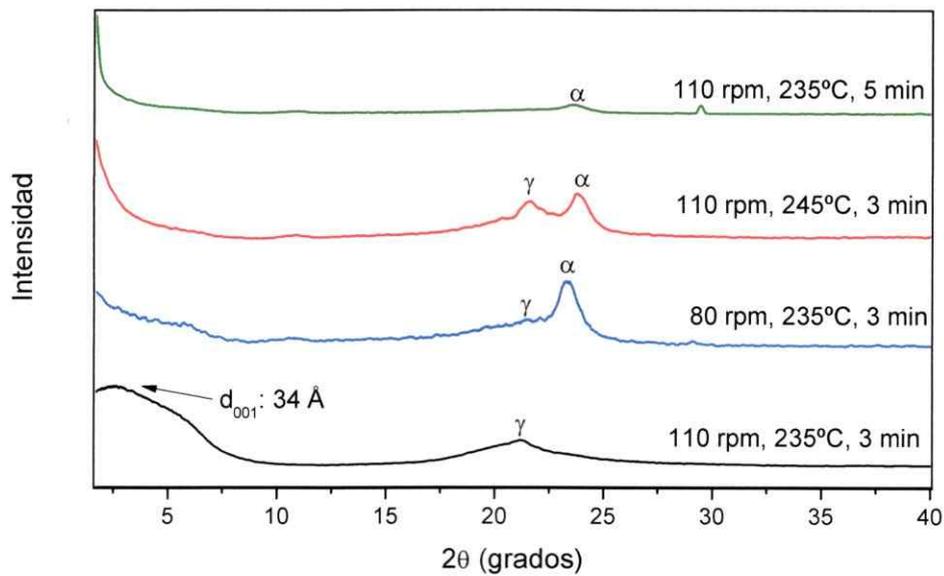


Figura 4.3: Patrones de difracción de rayos-X de los nanocompositos PA6-C30B con diferentes condiciones de procesamiento.

4.2.1.2.1 Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas de los nanocompositos PA6-C30B se muestran en la Tabla 4.3 y se observa que el módulo de Young aumenta cuando se usan como condiciones de mezclado 80 rpm y 245 °C. Esto está en concordancia con en análisis de difracción de rayos-X. Considerando los resultados, se concluye que las mejores condiciones de procesamiento para preparar estos nanocompositos son 80 rpm, 245 °C y 3 min de mezclado. Nanocompositos de policaprolactama con Cloisite C30B se preparan usando las nuevas condiciones de procesamiento con un porcentaje de carga de arcilla de 1, 3 y 5 % p/p. Los materiales se caracterizan mediante análisis morfológico, propiedades mecánicas y térmicas.

Tabla 4.3: Propiedades mecánicas de los nanocompositos PA6-C30B con diferentes condiciones de procesamiento.

Condiciones de procesamiento	Modulo de Young (MPa)	Elongación a la rotura (%)
110 rpm, 235 °C, 3 min	2202	8
80 rpm, 235 °C, 3 min	2327	10
110 rpm 245 °C, 3 min	2345	8
110 rpm, 235 °C, 5 min	1953	4
80 rpm, 245 °C, 3 min	2363	7

Error :10%; Contenido de arcilla: 5 % p/p

4.2.1.3 Caracterización de los nanocompositos PA6-C30B

Una vez optimizadas las condiciones de procesamiento, se prepararon nanocompositos de policaprolactama con las arcilla Cloisite 30B con 1, 3 y 5 % p/p de contenido de partículas inorgánicas. Los nanocompositos se caracterizaron mediante XRD, TEM, análisis de sus propiedades mecánicas y térmicas.

4.2.1.3.1 Morfología

La morfología de los nanocompositos PA6-C30B se evaluó mediante XRD y TEM. El patrón de difracción de rayos-X de estos materiales se muestra en la Figura 4.4 y las imágenes de TEM en la Figura 4.5. En la primera Figura se observa que las dos formas cristalinas de la policaprolactama están presentes. Además, se ve que el *peak* d_{001} característico de la arcilla desaparece en todas las muestras, indicando que las láminas de arcilla se encuentran bien dispersas en la matriz polimérica. Esto está en concordancia con lo que se observa en las imágenes de TEM, donde se ven líneas negras que corresponden a la intersección de las láminas de arcillas dispersadas en la policaprolactama y un fondo claro que corresponde a la matriz polimérica. También, se ven algunas zonas más oscuras que corresponden a estados intercalados, pero como se aprecia son la minoría.

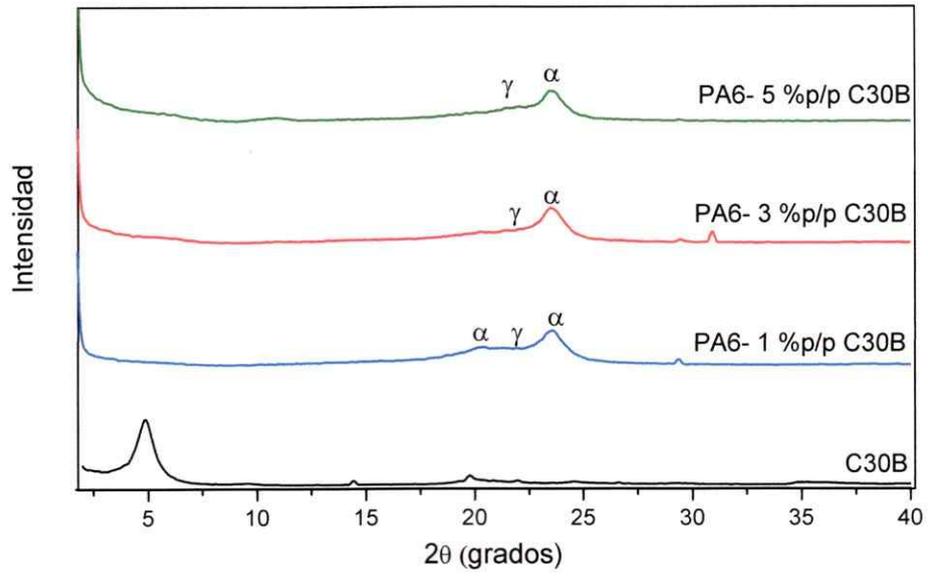


Figura 4.4: Patrones de difracción de rayos-X de los nanocompositos PA6-C30B con las condiciones de procesamiento optimizadas

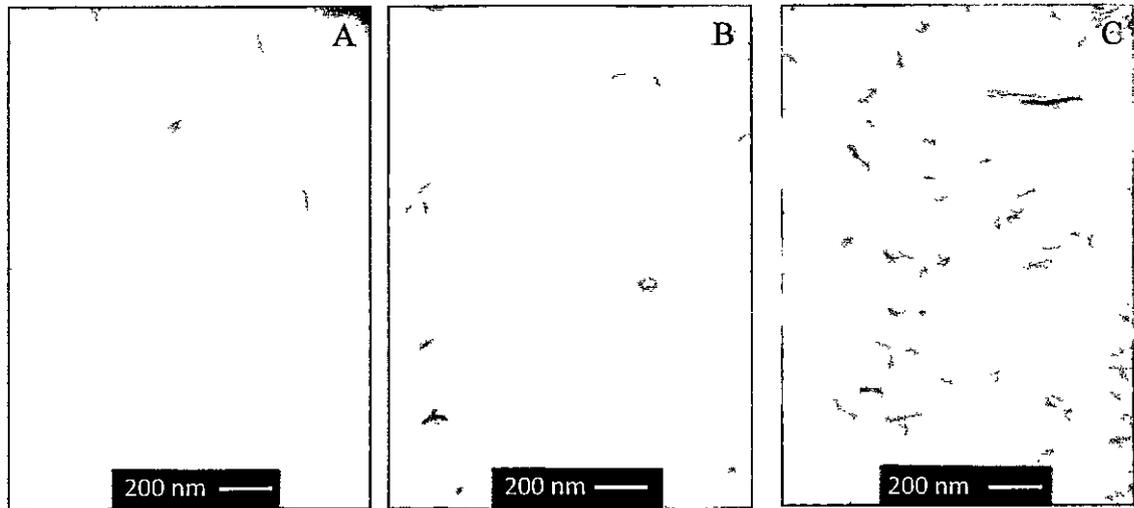


Figura 4.5: Imágenes de TEM de los nanocompositos PA6-C30B con condiciones de procesamiento optimizadas: A) 1 % p/p, B) 3 % p/p y C) 5 % p/p.

4.2.1.3.2 Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas de los nanocompositos de policaprolactama (PA6) con Cloisite 30B con distinto porcentaje de carga se resumen en la Tabla 4.4. Se observa que hay un incremento en el módulo de Young en proporción con la cantidad de arcilla adicionada a la matriz. Se obtuvo un aumento de 15, 23 y 34% para los nanocompositos con 1, 3 y 5 % p/p de arcilla, respectivamente. Además, como era de esperarse hay una disminución en los valores para la elongación a la rotura que también se correlaciona con la cantidad de arcilla presente en el nanocomposito, así el material preparado con 5 % p/p presenta el menor valor en comparación con el polímero puro.

Tabla 4.4: Propiedades mecánicas para los nanocompositos PA6-C30B

Muestra	Modulo de Young (MPa)	Elongación a la rotura (%)
PA6	1761	31
1 % p/p C30B	2017	14
3 % p/p C30B	2167	9
5 % p/p C30B	2363	7

Error: 10%, PA6: Policaprolactama, C30B: Cloisite 30B

4.2.1.3.3 Propiedades Térmicas

La policaprolactama presenta fuertes enlaces por puentes de hidrógeno en su estructura y siempre busca maximizar esos enlaces tanto dentro de la cadena como entre cadenas poliméricas. Todos los posibles enlaces por puente de hidrógeno son satisfechos en las regiones cristalinas y una vasta mayoría en la zona amorfa. Estos enlaces son los que dominan el comportamiento físico de la policaprolactama. Para lograr una maximización de estos enlaces en el estado cristalino, las cadenas poliméricas deben adoptar dos configuraciones: a) completamente extendida conocida como forma cristalina α , donde las cadenas del polímero están orientadas de forma anti-paralela o b) completamente dobladas o giradas, configuración conocida como forma γ , donde los enlaces se producen entre cadenas paralelas. (Fornes, T. D. y Paul, D. R.,2003)

En el caso de la forma cristalina α las cadenas están situadas de tal manera que el enlace amida y las unidades metileno se encuentren en el mismo plano. Los enlaces por puente de hidrógeno se generan entre cadenas anti-paralelas adyacentes formando láminas y esta estructura se repite creando un apilamiento estas láminas en un cristal monoclinico. En la forma cristalina γ los enlaces amida se giran aproximadamente en 60° fuera del plano para optimizar los enlaces. La forma de empaquetamiento de las cadenas se asemeja bastante a una estructura hexagonal y se le denomina pseudo-hexagonal. (Fornes, T. D. y Paul, D. R.,2003) En la Figura 4.6 se muestra un esquema de los enlaces en las formas cristalinas α y γ .

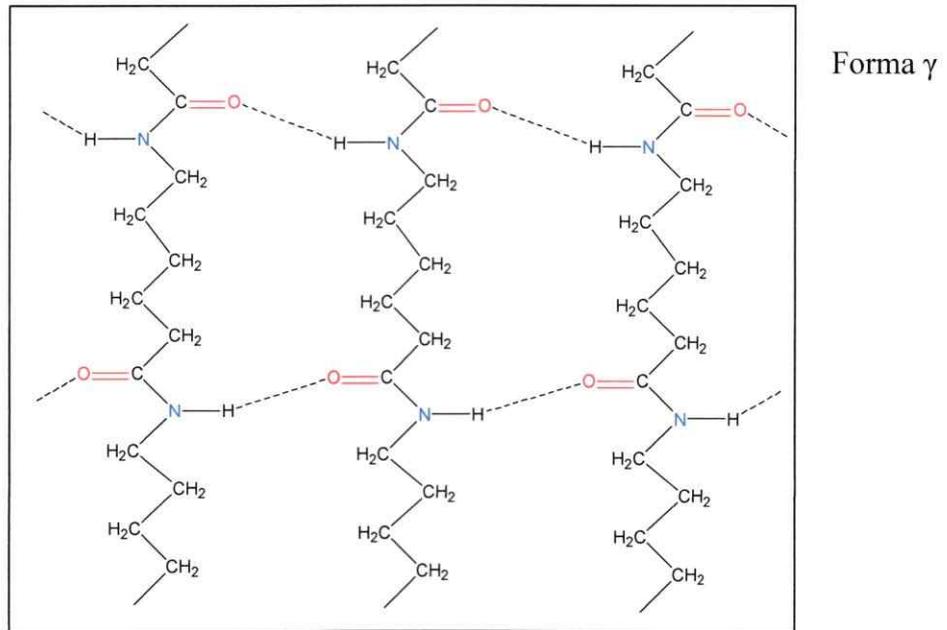
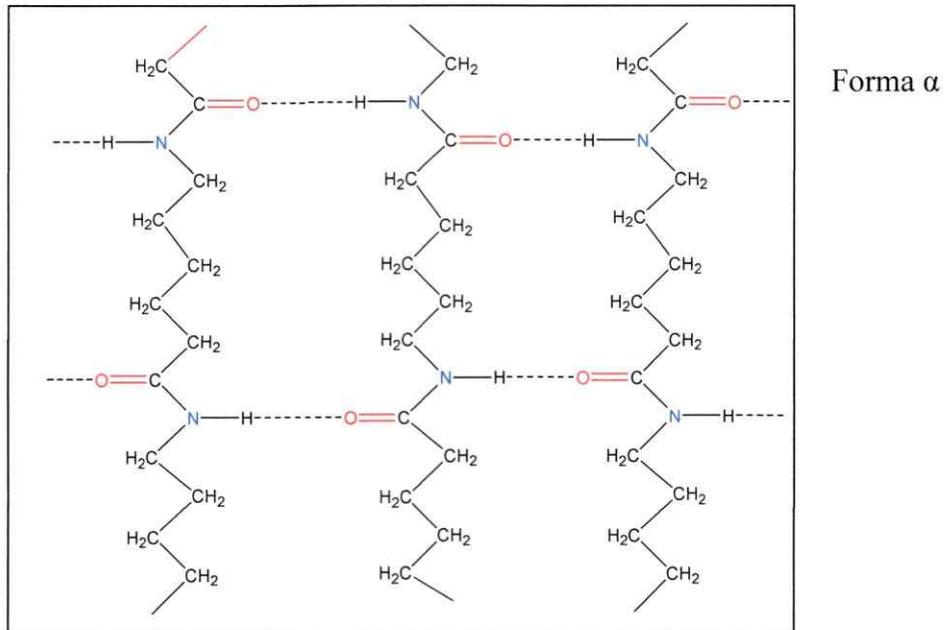


Figura 4.6: Esquema de los enlaces por puentes de hidrógeno en las formas cristalinas α y γ de la policaprolactama.

La forma más estable termodinámicamente es la estructura α y es la que principalmente está presente en la policaprolactama. La aparición de la forma γ está influenciada por condiciones térmicas, aplicación de estrés, presencia de humedad y por aditivos presentes en la matriz polimérica.(Kelnar, I., y col. ,2007) Se ha reportado que la adición de arcillas a matrices poliméricas de policaprolactama propicia la formación de la estructura cristalina γ y esto afecta las propiedades finales del material.(Fornes, T. D. y Paul, D. R.,2003, Kelnar, I., y col. ,2007, Limin, L., y col. ,1999) Además, las láminas de arcillas pueden actuar como agentes nucleantes incrementando la temperatura de inicio de cristalización y también, pueden cambiar el grado de cristalinidad del polímero. (Cho, J. W. y Paul, D. R.,2001) Por este motivo, es necesario analizar las propiedades térmicas de los nanocompositos. En la Figura 4.7 se muestran las curvas de fusión de los nanocompositos. Se observa que todas las muestras presentan un doble peak de fusión, indicando la presencia de las formas cristalinas α y γ . Las temperaturas de fusión asociadas a estas estructuras cristalinas son 221 °C (α) y 215 °C (γ). (Liu, T. X., y col. ,2003, Sun, L., y col.,2007) En la Tabla 4.5 se resumen los valores determinados para cada temperatura y se puede ver que las temperaturas de fusión de ambas formas cristalinas no varían significativamente con respecto al polímero puro, presentando valores de 223 °C y 217-215 °C para la forma cristalina α y γ , respectivamente. La disminución en las temperaturas de fusión se debe a imperfecciones en la lamela cristalina causada por la presencia de las láminas de arcilla en el polímero.(Cho, J. W. y Paul, D. R.,2001) La temperatura de inicio de cristalización decrece levemente, indicando que en este caso las láminas de arcillas no están actuando como agentes nucleantes sino que están retardando el proceso de cristalización.(Fornes,

T. D. y Paul, D. R.,2003, Yu, S., y col. ,2007) El porcentaje de cristalinidad disminuye en promedio 21% para todas las muestras y esto se debe a que las cadenas poliméricas no pueden incorporarse completamente dentro de la lamela en crecimiento. En otras palabras, la presencia de las láminas de arcilla previene que los dominios cristalinos se formen debido al limitado espacio y restricciones que se le imponen a las cadenas poliméricas y esto lleva a que se formen estructuras cristalinas más pequeñas y a la aparición de defectos en la lamela cristalina.(Fornes, T. D. y Paul, D. R.,2003, Homminga, D. S., y col.,2006)

Las propiedades de los nanocompositos de policaprolactama con la arcilla Cloisite 30B fueron comparados con el polímero sometido a las mismas condiciones de todas las muestras, debido a que el proceso de mezclado aumenta significativamente la temperatura de cristalización del polímero, desde 157 °C para la matriz sin procesar hasta 187 °C para el polímero procesado.

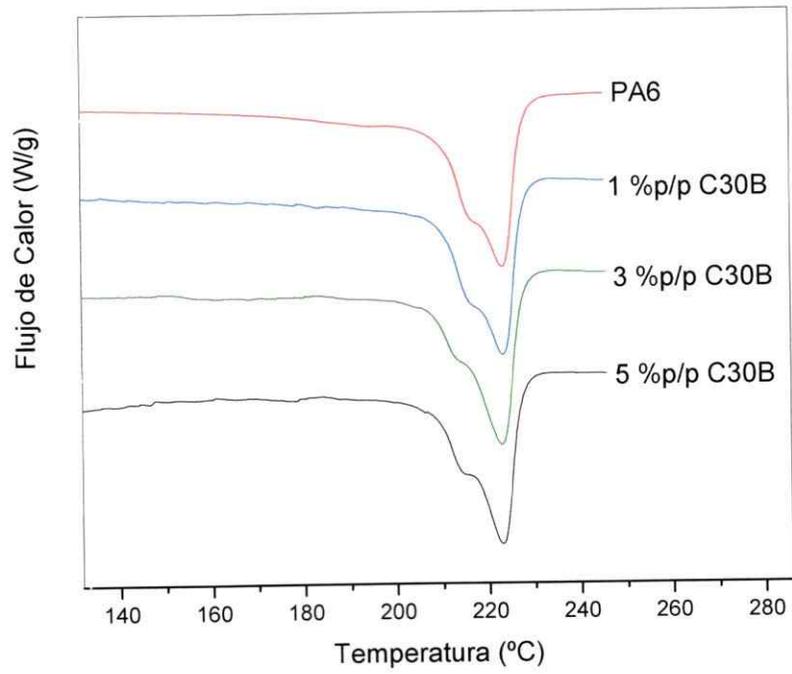


Figura 4.7: Curvas de fusión para la policaprolactama y sus nanocompositos

(Exoterma↑)

Tabla 4.5: Propiedades térmicas de nanocompositos de PA6 con diferente % p/p C30B

Muestra	T _c (°C)	T _f α (°C)	T _f γ (°C)	χ _c (%)
PA6	202	223	217	38
1 % p/p C30B	201	223	217	31
3 % p/p C30B	201	223	215	30
5 % p/p C30B	198	223	215	29

T_c: temperatura inicio cristalización; T_f: Temperatura de fusión;

χ_c: Porcentaje de cristalinidad

4.2.1.4 Nanocompositos de PA6 con las arcillas modificadas.

En esta sección se estudia el efecto de la estructura del modificador orgánico en las propiedades mecánicas y térmicas del material. Se utilizó como porcentaje de carga de 3 % p/p de arcilla modificada, debido a que con este porcentaje los peaks de difracción de la arcilla se observan en XRD a diferencia de lo que ocurre con un porcentaje de arcilla de 1 % p/p. Además, el polímero no queda tan frágil como ocurre cuando se aumenta el porcentaje a 5 % p/p. Las arcillas utilizadas están modificadas con *N*-(3-metoxi-3-oxopropil)-1-octadecil amonio (OEster), *N*-octadecil-10-undecenamida (OC11), octadecilamina (ODA), cloruro de *N*-bencil-*N,N*- dimetil 1-octadecil amonio (CB), cloruro de tributil-tetradecil- fosfonio (CP), cloruro de dimetil-1-octadecil- $\{3$ -(trimetoxisilil)propil $\}$ amonio (CD) y arquad 2HT-75 (AR).

4.2.1.4.1 Morfología

Difracción de rayos-X

En primer lugar se evaluó la morfología y características cristalinas de los nanocompositos mediante XRD. En las Figuras 4.8 y 4.9 se muestran los difractogramas de los nanocompositos de policaprolactama preparados con las arcillas modificadas con los compuestos sintetizados y con los compuestos comerciales, respectivamente.

En la Figura 4.8 se aprecia que el nanocomposito preparado con la arcilla sin modificar, Cloisite Na⁺ (CNa⁺) tiene un peak de difracción d_{001} a $2\theta = 7,4^\circ$ que es característico de la arcilla y que corresponde a una distancia interlaminar de 17Å. Esto indica que el polímero ingresa entre las láminas de arcilla pero no logra dispersarlas completamente en la matriz polimérica. En el caso de todas las otras muestras, se observa que el peak característico de la arcilla desaparece completamente, lo que señala que la policaprolactama fue capaz de entrar entre las láminas de arcilla y dispersarlas en la matriz polimérica. Entonces, el modificador orgánico es importante para obtener nanocompositos exfoliado.

La Figura 4.9 muestra que el peak d_{001} característico de la arcilla desaparece completamente en el nanocomposito preparado con la arcilla modificada con *N*-bencil-*N,N*- dimetil 1-octadecil amonio (CB). En el caso de los otros nanocompositos se observa un peak de difracción a los ángulos $2\theta = 2,6^\circ$ (d_{001} : 33,9Å), $2\theta = 3,2^\circ$

(d_{001} : 27,8Å) y $2\theta = 4,0^\circ$ (d_{001} : 22,0Å) para las muestras donde se utilizó los compuestos cloruro de tributil-tetradecil-fosfonio (CP), cloruro de dimetil-1-octadecil-{3-(trimetoxisilil)propil} amonio (CD) y Arquad 2HT-75 (AR), respectivamente. Estas distancias interlaminares indican que los nanocompositos presentan estructuras intercaladas mayoritariamente.

El motivo para que el *peak* de la arcilla no haya desaparecido está relacionado con la estructura de los modificadores orgánicos empleados (Figura 3.1). El modificador orgánico AR tiene dos cadenas alquílicas largas que impiden la entrada de las cadenas poliméricas entre las láminas de la arcilla y los oxígenos en estas cadenas no son suficientes para generar una mejor interacción con la policaprolactama, predominando el efecto de impedimento estérico. En el caso de la muestra con CP, se observa una distancia interlaminar menor que para el modificador AR, debido principalmente al ambiente apolar que genera con su estructura totalmente apolar. Por lo tanto, las cadenas de la policaprolactama no se sienten muy atraídas a ingresar en el espacio interlaminar donde se encuentra el modificador orgánico CP. La muestra con CD es la que tiene el peor comportamiento, manteniendo la distancia interlaminar obtenida en la modificación de la arcilla con este compuesto. En este caso, las cadenas de la PA6 casi no ingresaron en el espacio interlaminar, debido a que posiblemente el átomo de silicio está interactuando con el otro extremo de la lámina de arcilla y esto ocasiona o un gran impedimento estérico para las cadenas de la policaprolactama.

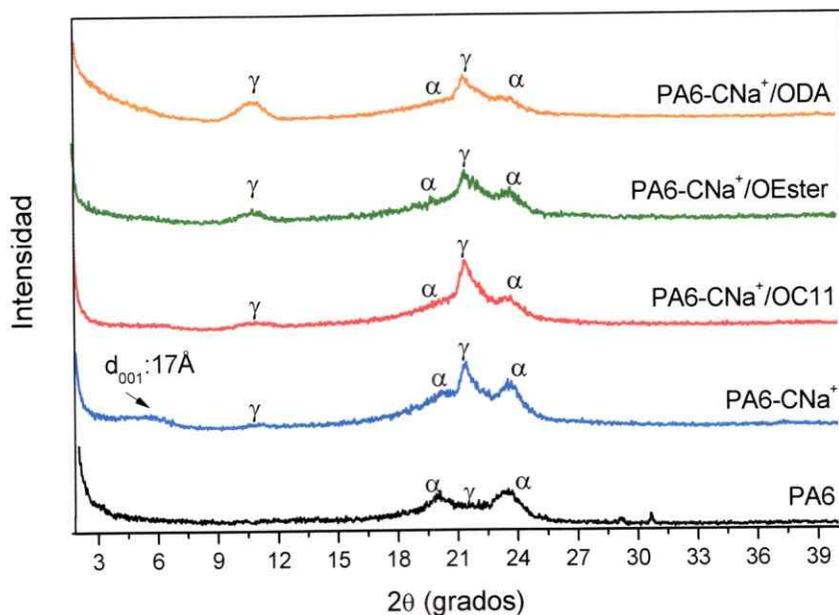


Figura 4.8: XRD de los nanocompositos de PA6 con las arcillas modificadas con los compuestos sintetizados

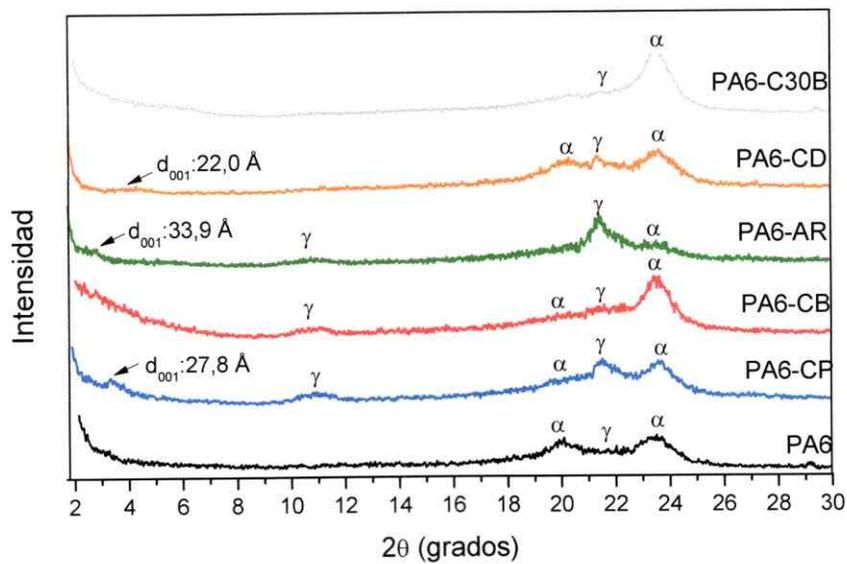


Figura 4.9: XRD de los nanocompositos de PA6 con las arcillas modificadas con los compuestos comerciales

En los difractogramas de rayos-X también se observan los *peaks* característicos de las formas cristalinas de la policaprolactama. Se observa que en todas las muestras coexisten ambas formas cristalinas en la matriz polimérica, distinguiéndose claramente los *peaks* a $2\theta = 23,5^\circ$ y $20,0^\circ$ (forma α); $21,4^\circ$ y $11,0^\circ$ (forma γ). (Tzong-Ming, W. y Chien-Shiun, L., 2000)

Además del análisis morfológico de los nanocompositos mediante XRD, también se analizó por esta técnica la variación del porcentaje de las formas cristalinas de la policaprolactama, así como de su zona amorfa. Para ello se hizo una deconvolución de cada curva obteniéndose cinco componentes aproximando los *peaks* a curvas Gaussianas.

Los cinco componentes corresponden a los *peaks* de difracción γ (020), γ (200), α (200), α (002) que aparecen a $2\theta = 11,0^\circ$; $21,4^\circ$; $20,0^\circ$ y $23,5^\circ$, respectivamente y un *peak* ancho que corresponde a la parte amorfa del polímero. (Joshua, M. S., y col., 1999) En la Figura 4.10 se muestra un ejemplo de la deconvolución de las curvas de un patrón de difracción y en la Tabla 4.6 se resumen los porcentajes calculados de las formas cristalinas y para la zona amorfa de cada nanocomposito.

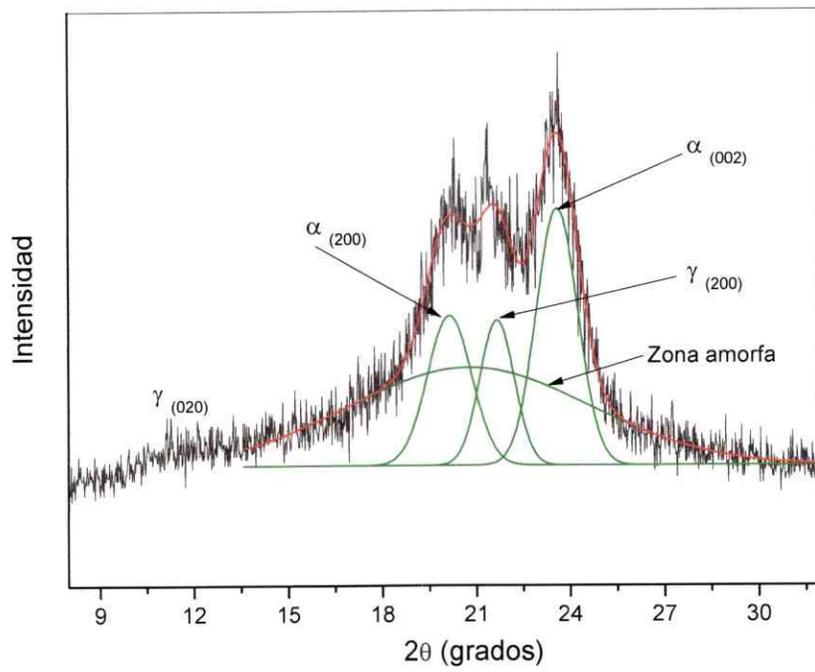


Figura 4.10: Curvas de deconvolución de un patrón de difracción de rayos-X

Tabla 4.6: Porcentajes de las formas cristalinas y amorfas de los nanocompositos.

Muestra	α (%)	γ (%)	Amorfo (%)
PA6	48,1	11,4	40,5
PA6-CNa ⁺	9,0	9,2	81,8
PA6-C30B	39,7	3,8	56,5
PA6-CNa ⁺ /OC11	5,9	24,2	70,0
PA6-CNa ⁺ /OEster	17,8	30,8	51,5
PA6-CNa ⁺ /ODA	9,4	30,0	60,5
PA6-CD	37,5	10,9	51,6
PA6- AR	6,4	26,2	67,4
PA6-CB	31,8	15,1	53,1
PA6-CP	23,1	23,2	53,7

En la Tabla 4.6 se observa que todas las arcillas modificadas aumentan el porcentaje de la forma cristalina γ . Esto sugiere que la forma γ tiene un mecanismo de nucleación heterogénea. Se observa que cada estructura de modificador orgánico usado afecta de manera diferente la proporción de las formas cristalinas. Por otra parte, se ve que la adición de las arcillas modificadas aumenta la proporción de la parte amorfa del polímero, debido a que la arcilla interrumpe el ordenamiento de las cadenas poliméricas. La arcilla sin modificador (CNa⁺) presenta el más alto porcentaje de zona amorfa y eso se debe a la mala dispersión de la arcilla en policaprolactama interrumpiendo de mayor manera el ordenamiento de sus cadenas (ver Figura 4.13 A).

Análisis fotográfico

Es importante señalar que los nanocompositos de policaprolactama preparados con las arcillas modificadas con estos compuestos presentan diferente apariencia como se puede ver en las Figuras 4.11 y 4.12.

En la Figura 4.11 se aprecia que el nanocomposito PA6-CNa⁺/OC11 presenta una cantidad considerable de aglomeraciones de arcilla claramente visibles, a diferencia de lo que ocurre con las muestras PA6-CNa⁺/OEster y PA6-CNa⁺/ODA, donde casi no hay aglomeraciones, especialmente en la muestra CNa⁺/OEster. Esto se debe a la mejor interacción entre la policaprolactama y la arcilla modificada con OEster. Esta tendencia se puede observar en la Tabla 4.9, donde el porcentaje de zona amorfa sigue el orden: CNa⁺/OC11 > CNa⁺/ODA > CNa⁺/OEster.

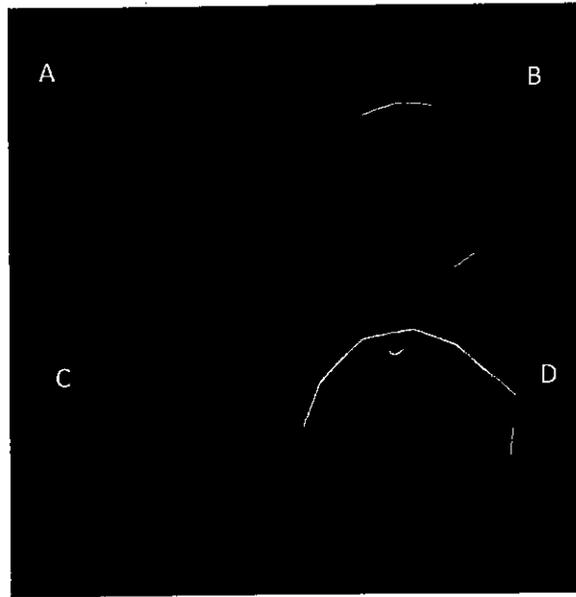


Figura 4.11: Imágenes de las muestras de PA6 (A) y sus nanocompositos con: B) ODA, C) OEster y D) OC11.

La Figura 4.12 muestra que los nanocompositos preparados con las arcillas C30B, CNa^+/CB y CNa^+/CP no presentan aglomeraciones de arcilla a diferencia de lo que ocurre con las nanocompositos de PA6 preparados con las arcillas CNa^+/AR y CNa^+/CD . En estas muestras se observan claramente grandes aglomerados y la muestra preparada con CNa^+/CD es la que tiene la mayor cantidad de aglomerados y de mayor tamaño. Esto se relaciona con la baja interacción entre la arcilla modificada y la matriz polimérica producto del impedimento estérico para las cadenas poliméricas debido posiblemente a la interacción del átomo de Si con el otro extremo de la lámina de arcilla. El impedimento estérico generado por la estructura del modificador AR explica las aglomeraciones de arcilla encontradas en la muestra PA6- CNa^+/AR .

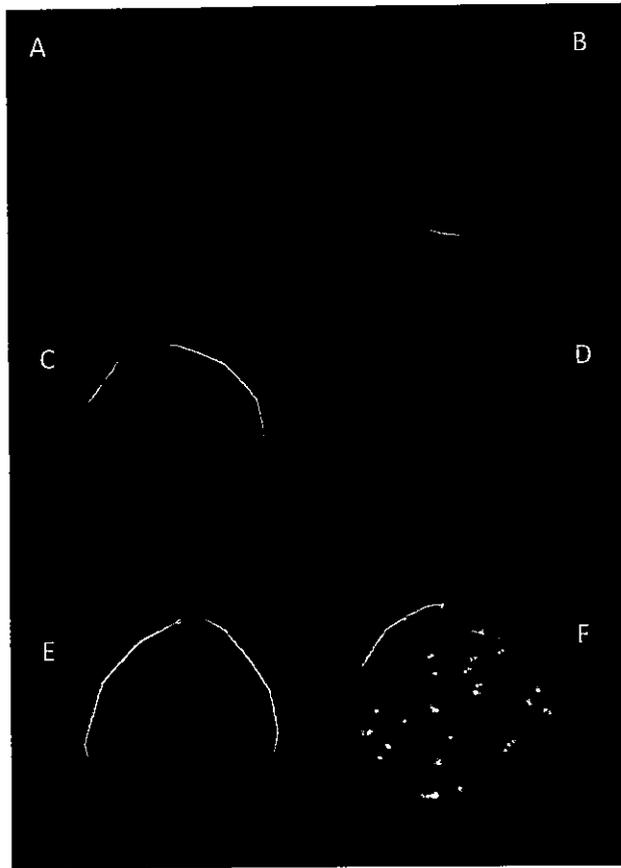


Figura 4.12: Imágenes de las muestras de PA6 (A) y sus nanocompositos con: B) C30B, C) CP, D) CB, E) AR y F) CD.

Microscopía electrónica de transmisión

Las Figuras 4.13 y 4.14 muestran las imágenes de TEM de los nanocompositos preparados con los modificadores orgánicos sintetizados y comerciales, respectivamente.

En la Figura 4.13 se observa que el material preparado con la arcilla sin modificador orgánico (Figura 4.13A) presenta un estado tactoide o aglomerado (zonas negras grandes), sin embargo, se pueden ver algunas zonas negras más pequeñas que corresponden a estados intercalados. Esto está en concordancia con el difractograma de rayos-X (Figura 4.8). En la Figura 4.13B se ven algunas láminas bien dispersas de la arcilla modificada con OC11 y también estados intercalados. Con respecto a la arcilla modificada con OEster se ve que las láminas de arcilla están muy bien dispersas a lo largo de la matriz de PA6 (Figura 4.13C), comportamiento similar al encontrado para la arcilla modificada con ODA (Figura 4.13D). La dispersión de las láminas de arcilla modificadas con OEster y ODA es considerablemente mejor que la obtenida en la arcilla modificada con *N*-octadecil-10-undecenamida. Sin embargo, en las imágenes de TEM no se muestran los grandes aglomerados de arcilla que hay presente en la muestra preparada con este último compuesto, debido a que son muy grandes y, por lo tanto cubren todo el lente de la cámara del equipo. Estos aglomerados tampoco aparecen en XRD (Figura 4.8), donde no se observa el peak característico de la arcilla. Esto también es debido al rango de medición del equipo.

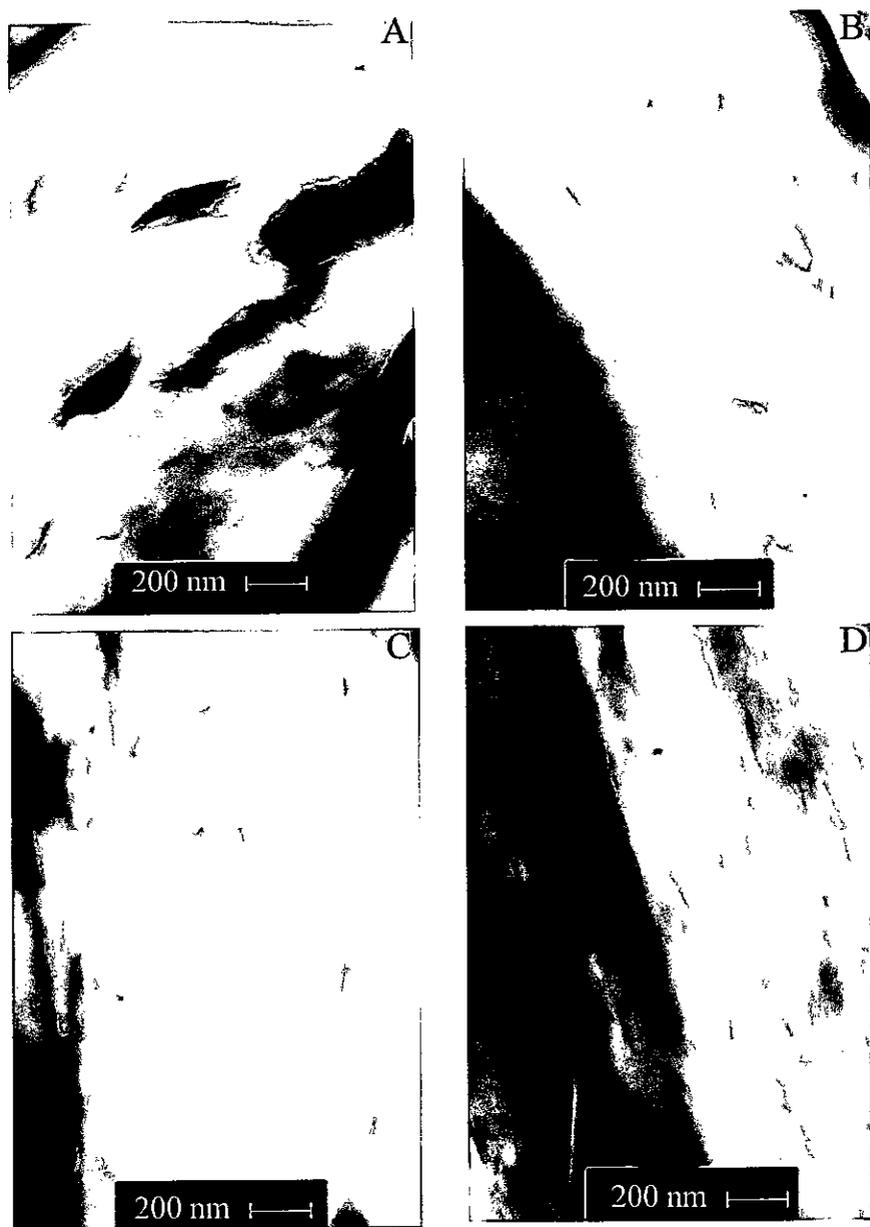


Figura 4.13: Imágenes de TEM de los nanocompositos de PA6 con: A.) CNa⁺,
B) CNa⁺/OC11, C) CNa⁺/OEster y D) CNa⁺/ODA

La Figura 4.14 muestra que los nanocompositos de policaprolactama preparados con la Cloisite Na⁺ modificada con *N,N*- dimetil 1-octadecil amonio, cloruro de tributil-tetradecil-fosfonio y Arquad 2HT-75 presentan una buena dispersión de las láminas de arcilla en la matriz (Figura 4.14 A-C). En la Figura 4.14 C se pueden observar estados intercalados de la arcilla que se deben a la diferencia de polaridad entre la matriz polar y el compuesto apolar CP. En el caso de la arcilla modificada con CD, además, de encontrarse estados intercalados, también se ven estructuras tactoides (Figura 4.14D). En las imágenes de TEM tampoco se observan los grandes aglomerados en los nanocompositos preparados con las arcillas CNa⁺/CD y CNa⁺/AR debido nuevamente a la sensibilidad del equipo.

Los resultados de XRD y TEM muestran que es necesaria la modificación de la arcilla para poder obtener una adecuada dispersión de ésta en la matriz polimérica y, además que la compatibilidad entre el modificador orgánico y el polímero es un factor que ayuda en la formación de estados exfoliados y no estados intercalados.

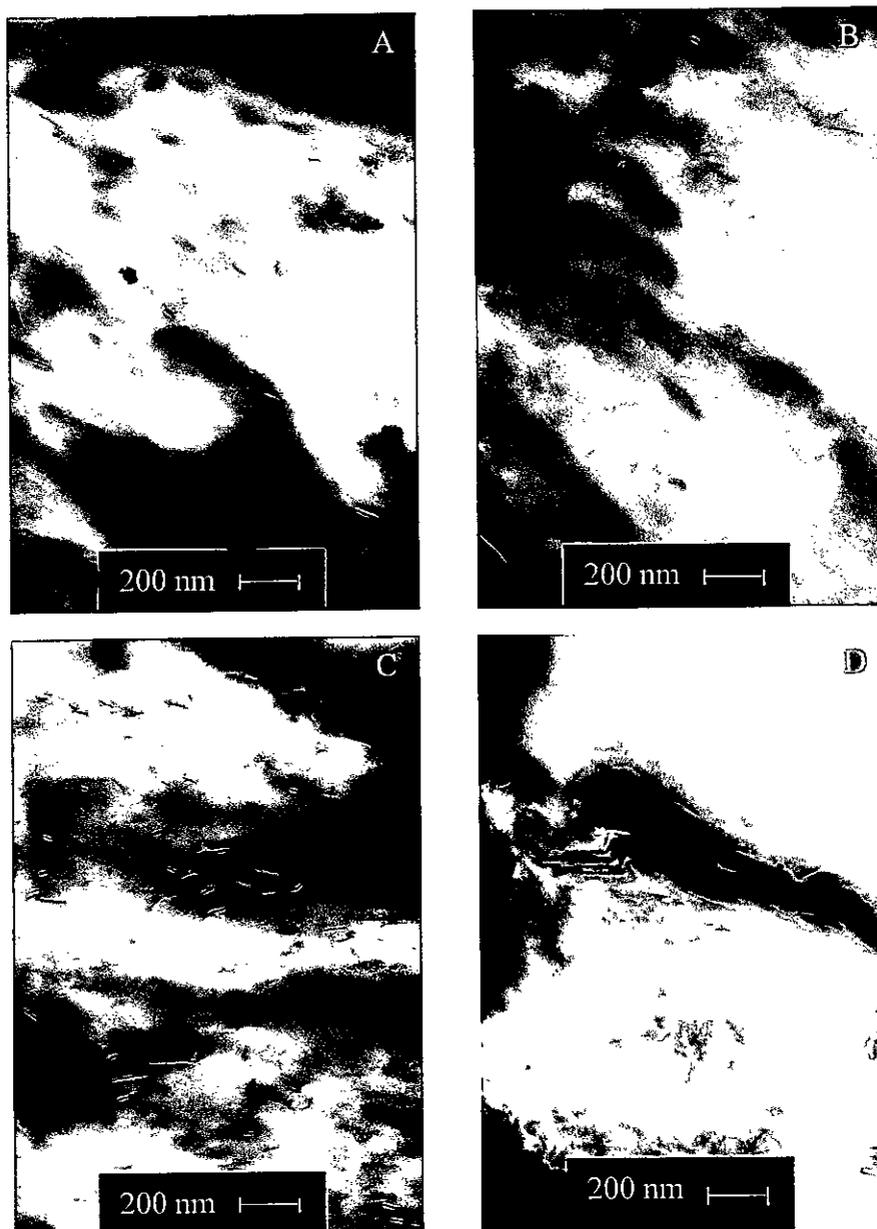


Figura 4.14: Imágenes de TEM de los nanocompositos de PA6 con: A) CNa^+/AR ,
B) CNa^+/CB , C) CNa^+/CP y D) CNa^+/CD

4.2.1.4.2 Propiedades mecánicas

Se evaluaron las propiedades mecánicas de los nanocompositos y los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 4.7. Se observa que el nanocomposito preparado con la arcilla sin modificador orgánico (CNa^+) no presenta un aumento en el módulo de Young en comparación con los otros nanocompositos. Esto está en concordancia con la poca dispersión de las láminas de arcilla en la matriz polimérica como se muestra en la Figura 4.13A. Los nanocompositos de policaprolactama preparados con las arcillas $\text{CNa}^+/\text{OC11}$, $\text{CNa}^+/\text{OEster}$ y CNa^+/ODA presentan un aumento en el módulo de Young de 25, 32 y 33 %, respectivamente. El mayor aumento en módulo encontrado para los dos últimos compositos se debe a la mejor dispersión de la arcilla en la matriz como se aprecia en la Figura 4.11. No se observa mayor diferencia entre las propiedades mecánicas encontradas para $\text{CNa}^+/\text{OEster}$ y CNa^+/ODA , indicando que no hay una influencia del grupo ester para mejorar estas propiedades.

En el caso de los nanocompositos preparados con las arcillas modificadas con los compuestos comerciales, se observa que en todas las muestras se obtiene un aumento en el módulo de Young en comparación con la PA6 pura. Con las arcillas modificadas con CB, CP, y AR se obtienen valores similares en el módulo que implican un aumento de 32 %, valor que es superior al encontrado para el nanocomposito preparado con la arcilla comercial Cloisite 30B cuyo aumento fue de 20 % con respecto a la policaprolactama pura. La muestra con el compuesto CD muestra el menor incremento, alcanzando un valor sólo 13 % mayor que la matriz pura.

Debido a que la muestra PA6-CNa⁺/OC11 presenta un aumento en el módulo de Young y que no hay grandes diferencias en los valores obtenidos al variar el modificador orgánico, se puede concluir que el efecto que propicia un aumento en esta propiedad es la simple adición de una partícula inorgánica a una matriz polimérica (efecto macro) y no a un efecto nano.(Paul, D. R. y Robeson, L. M.,2008) Esto se puede explicar utilizando la regla de las mezclas (Pavlidou, S. y Papaspyrides, C. D.,2008), donde el módulo de Young final de material corresponde la suma de los módulos de cada componente de la mezcla por separado considerando su proporción en la mezcla (Ec. 4.1), y que la arcilla presenta un módulo de Young de 60 GPa.(Chen, B. y Evans, J. R. G.,2006)

$$E = E_1\phi_1 + E_2\phi_2 \quad \text{Ec. 4.1}$$

donde E corresponde al módulo de Young del nanocomposito y los subíndices 1 y 2 representan al polímero y la arcilla, respectivamente. ϕ corresponde a la fracción volumétrica de cada componente en la mezcla.

La elongación a la rotura disminuye en todos los casos como era de esperarse para nanocompositos preparados por mezclado en estado fundido. El material preparado con la arcilla sin modificar presenta una disminución menor (13) en comparación con el polímero puro. Esto da cuenta que esa muestra sufrió una descomposición menor que las otras, lo que se puede deber a la presencia de los modificadores orgánicos en la arcilla.

Tabla 4.7: Propiedades mecánicas de los nanocompositos PA6-CNa⁺/modificada.

Muestra	Modulo de Young (MPa)	Elongación a la rotura (%)
PA6	1761	31
PA6-CNa ⁺	1787	13
PA6-CNa ⁺ /OC11	2193	6
PA6-CNa ⁺ /OEster	2320	4
PA6-CNa ⁺ / ODA	2344	5
PA6-CNa ⁺ /C30B	2112	8
PA6-CNa ⁺ / CD	1994	4
PA6-CNa ⁺ / AR	2324	5
PA6-CNa ⁺ /CB	2336	9
PA6-CNa ⁺ / CP	2331	5

Error:10%; Contenido de arcilla :3 % p/p

4.2.1.4.3 Propiedades térmicas

Los resultados obtenidos para las propiedades térmicas de los nanocompositos se muestran en la Tabla 4.8. Se observa que la temperatura de fusión de las dos formas cristalinas que coexisten en la policaprolactama presenta una pequeña variación con respecto al polímero puro. La temperatura de fusión de la forma cristalina α y γ prácticamente no sufre variaciones. Las curvas de las temperaturas de fusión se muestran en la Figuras 4.15 y 4.16. En estas Figuras se aprecian claramente los dos *peaks* de fusión en todas las muestras. La temperatura de inicio de cristalización muestra una disminución en comparación con el polímero puro. El comportamiento indica que las láminas de arcilla no actúan como agentes nucleante sino más bien retrasan el proceso de cristalización. El porcentaje de cristalinidad de todas las muestras disminuye en promedio un 25%. Estos resultados están en concordancia con los encontrados por XRD. Las muestras con mejor interacción con la matriz polimérica muestran la menor disminución en el porcentaje de cristalinidad, lo que indica que interrumpen de menor manera el empaquetamiento de las cadenas poliméricas. Las muestras que presentan aglomeraciones en los nanocompositos tienen el menor porcentaje de cristalinidad debido a que generan un obstáculo mayor para que las cadenas del polímero se ordenen al cristalizar.

En la Figura 4.15 se observa además, que los nanocompositos preparados con $\text{CNa}^+/\text{OEster}$ y CNa^+/ODA presentan un tercer *peak* de fusión denominado *peak* de recalentamiento.

Tabla 4.8: Propiedades térmicas de los nanocompositos PA6-CNa⁺/modificada

Muestra	T _c (°C)	T _f α (°C)	T _f γ (°C)	χ _c (%)
PA6	202	223	217	38
CNa ⁺	190	222	213	23
CNa ⁺ /OC11	192	222	215	25
CNa ⁺ OEster	199	223	216	34
CNa ⁺ /ODA	195	221	215	28
CNa ⁺ /CD	190	222	213	27
CNa ⁺ /AR	200	222	215	26
CNa ⁺ /CB	194	222	213	29
CNa ⁺ /CP	196	222	213	29

T_c: Temperatura inicio cristalización; T_f: Temperatura de fusión; χ_c: Porcentaje de cristalinidad, Contenido de arcilla: 3 % p/p

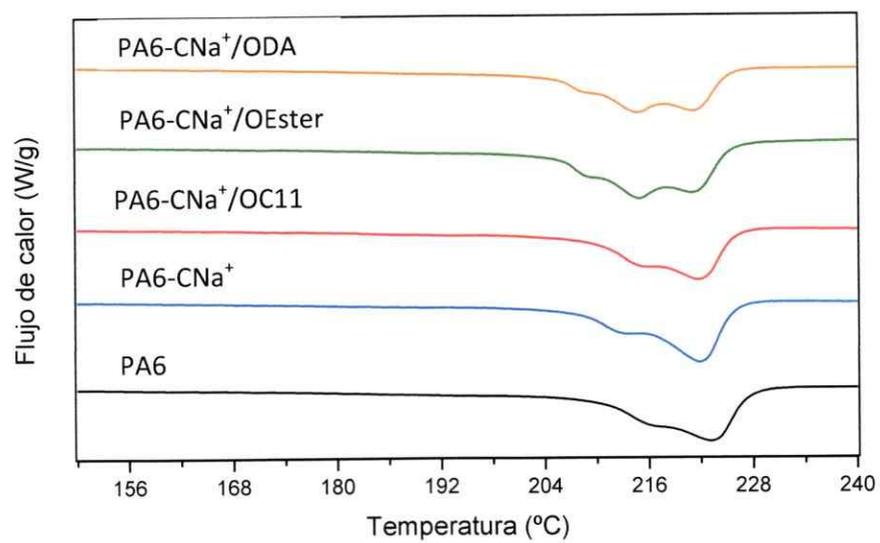


Figura 4.15: Curvas de fusión de los nanocompositos PA6-CNa⁺ / modificada con los compuestos sintetizados (Exoterma↑)

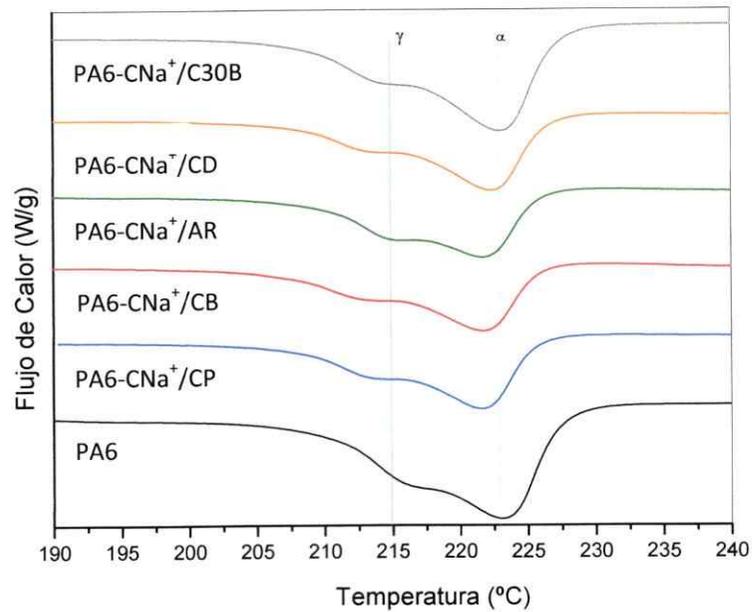


Figura 4.16: Curvas de fusión de los nanocompositos de PA6-CNa⁺ modificada con los compuestos comerciales (Exoterma \uparrow)

Ahora que los nanocompositos de policaprolactama están caracterizados en cuanto a morfología, propiedades mecánicas y térmicas, se realiza la misma caracterización para los nanocompositos de polipropileno.

4.2.2 Nanocompositos de polipropileno (PP)

Al igual que en el caso de la policaprolactama, primero se realiza la optimización de las condiciones de preparación de los nanocompositos de polipropileno. En la preparación de los nanocompositos se utilizó dos matrices de PP con diferente peso molecular para evaluar el efecto de esta característica en las propiedades finales de los materiales preparados. Se usaron dos arcillas modificadas comercialmente, Cloisite 15A y Cloisite 20A, que se diferencian en el % p/p de modificador orgánico que tienen entre sus láminas. La arcilla que lleve a nanocompositos con mejores propiedades se usa como comparación para los materiales preparados con la arcilla Cloisite Na⁺ modificada.

4.2.2.1 Efecto del peso molecular de PP y de la concentración de modificador en la arcilla.

El efecto del peso molecular se evaluó preparando nanocompositos con las matrices poliméricas PP26 (MFI: 26 g/10 min) y PP13 (MFI: 13 g/10 min) y usando porcentajes de carga 1, 3 y 5 % p/p de las arcillas Cloisite 15A y Cloisite 20A. Estas arcillas están modificadas con la misma sal de amonio cuaternaria (Figura 2.2) pero tiene distinta concentración del compuesto orgánico, C20A presenta un 38 % p/p de contenido orgánico y la arcilla C15A contiene un 43 % p/p. Esto genera que la distancia interlaminar d_{001} de las arcillas sea 24,2 y 31,5 Å, respectivamente. Las propiedades finales de los nanocompositos se comparan con las matrices de los polímeros puro, que corresponden a PP mezclado con el compatibilizante en las mismas condiciones de procesamiento usadas para la preparación de los nanocompositos.

4.2.2.1.1 Morfología

Los difractogramas de rayos-X de los nanocompositos preparados con PP13 y las arcillas C15A y C20A se muestran en las Figuras 4.17 y 4.18. Se observa que el peak característico de las arcillas está presente en todos los nanocompositos formando estructuras intercaladas en la matriz polimérica. (Dong, Y. y Bhattacharyya, D.,2008) Esto se debe principalmente a que la afinidad entre la arcilla modificada orgánicamente y el polipropileno no fue suficiente para lograr una buena dispersión de las láminas de la arcilla incluso usando como compatibilizante PP-g-AM, que posee en su estructura grupos carbonilos que ayudan en la interacción de todos los componentes del nanocomposito.(García-López, D., y col.,2007, Santos, K. S., y col.,2008)

En la Figura 4.17 también se observa que la distancia interlaminar de los nanocompositos con 1 % p/p y 3 % p/p de C15A aumenta desde un valor de 31,5 Å (C15A pura) a un valor de 33 y 35,2 Å, respectivamente. La muestra preparada con 5 % p/p de arcilla no muestra un incremento en la distancia interlaminar manteniendo el valor original. Esto muestra que las cadenas poliméricas, en las primeras muestras (1 y 3 % p/p), separaron las láminas de arcilla. Sin embargo, al aumentar la concentración de arcilla a 5 % p/p, las cadenas poliméricas no ingresaron en el espacio interlaminar, debido a que mayores cantidades de arcilla llevan a una dispersión no uniforme de ésta y a la formación de aglomerados de arcilla y como consecuencia impiden la entrada del polímero al espacio interlaminar de la arcilla.(Lew, C. Y., y col.,2004)

En el caso de los nanocompositos preparados con la arcilla C20A (Figura 4.18) se observa que hay un aumento en la distancia interlaminar de la arcilla en todas las muestras, pero el aumento es mayor en el nanocompositos con 1 % p/p. Este comportamiento no es el que se encuentra habitualmente en literatura y no ha sido bien explicado, pero al igual que en el caso de los nanocompositos preparados con 5 % p/p de arcilla C15A, al haber mayor concentración de material inorgánico es más difícil la entrada de las cadenas de PP entre las láminas de arcilla. (Yoon, P. J., y col.,2003) En general se observa en la Figuras 4.17 y 4.18 que hay un mayor aumento en d_{001} en los nanocompositos preparados con la arcilla C20A. Esto se debe a que la concentración de modificador orgánico es menor que la usada en la arcilla C15A, por lo tanto hay más espacio disponible para que entre mayor cantidad de cadenas poliméricas.

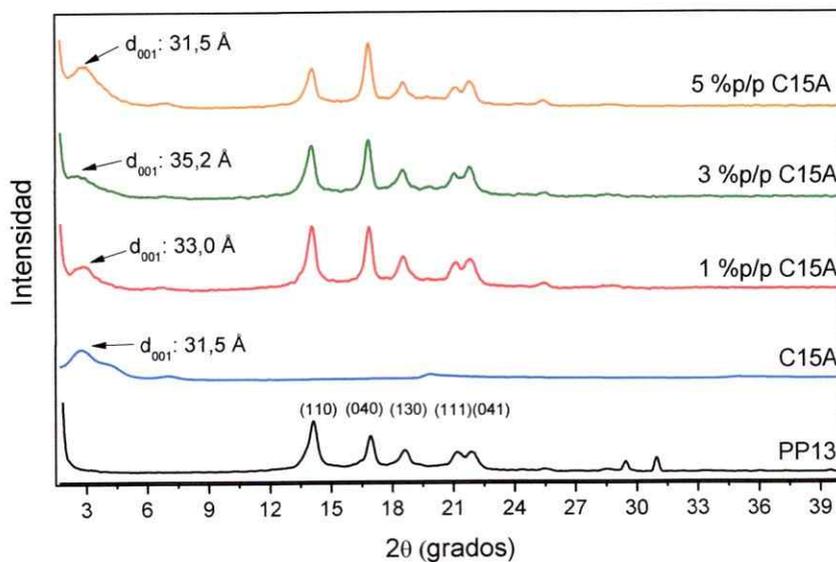


Figura 4.17 Patrones de difracción de rayos-X de los nanocompositos PP13-C15A.

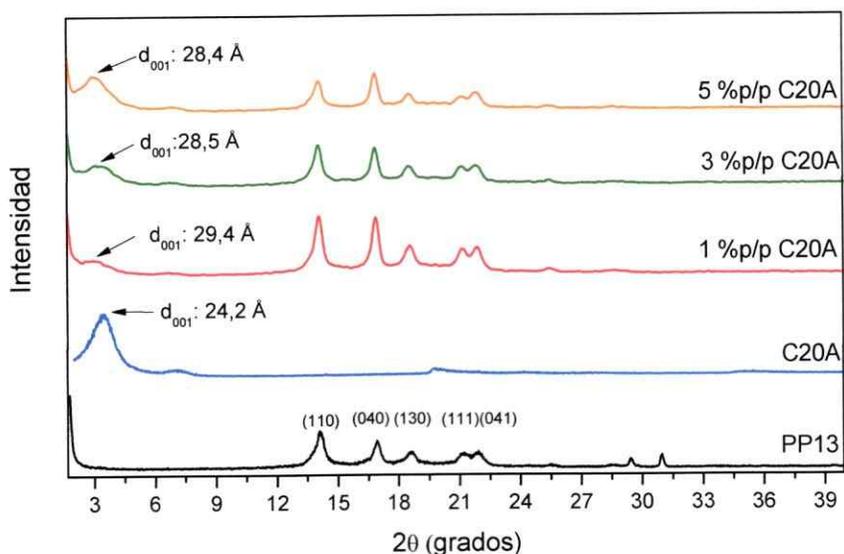


Figura 4.18 Patrones de difracción de rayos-X de los nanocompositos PP13-C20A.

El comportamiento encontrado para los nanocompositos preparados con PP26 y las arcillas C20A y C15A es bastante similar al descrito para los nanocompositos con la matriz de PP13 como se puede ver en las Figura 4.19 y 4.20. Se observa que a medida que se aumenta el contenido de arcilla se obtiene un menor aumento de d_{001} , debido a las aglomeraciones y distribución no homogénea de las arcillas en la matriz polimérica. Este efecto es mucho más marcado en el caso de las muestras PP26-C15A (Figura 4.19), donde se observa que hay incluso una disminución de la distancia interlamilar con respecto a la arcilla pura al usar 3 y 5 % p/p de arcilla. Esto se puede explicar considerando que algunas moléculas de modificador son expulsadas de la galería de la arcilla durante el proceso de mezclado con el polímero. (Yoon, P. J., y col. ,2003)

Al comparar las distancias interlaminares de los nanocompositos preparados con PP13 y con PP26, se observa que el polímero con mayor viscosidad (MFI: 13 g/10 min) tiene una mejor dispersión de la arcilla. Esto se debe a la asistencia mecánica para deslaminar la arcilla producido por la mayor fuerza de cizalla generada en el proceso de mezclado debido a la mayor viscosidad del polímero PP13. (Gianelli, W., y col.,2005)

En los difractogramas de rayos-X, también se observan las cinco señales características de la forma cristalina más común del PP (forma α) que aparecen a los ángulos 2θ de 14° , 17° , 19° , 21° y 22° aproximadamente y que corresponden a los planos cristalinos (110), (040), (130),(111) y (131), respectivamente. (Rozanski, A., y col.,2009) Las arcillas no afectan la forma cristalina del polímero como ocurre en el caso de la policaprolactama.

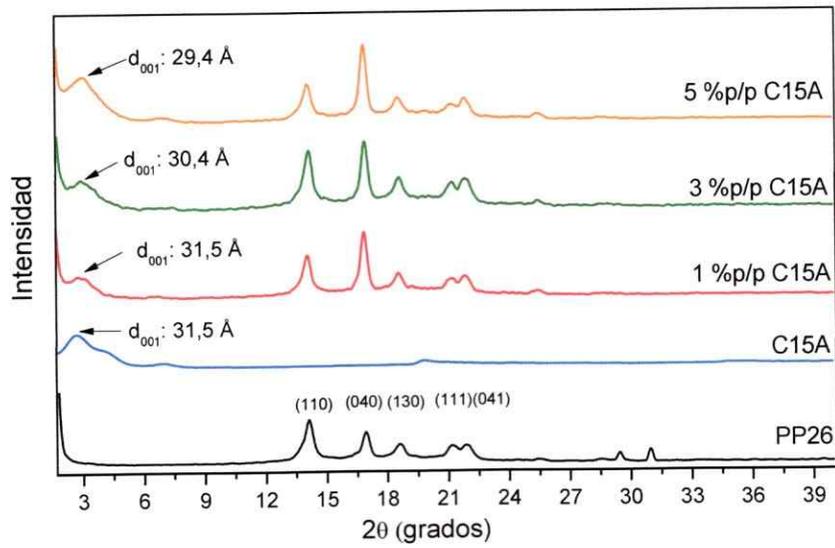


Figura 4.19: Patrones de difracción de rayos-X de los nanocompositos PP26-C15A

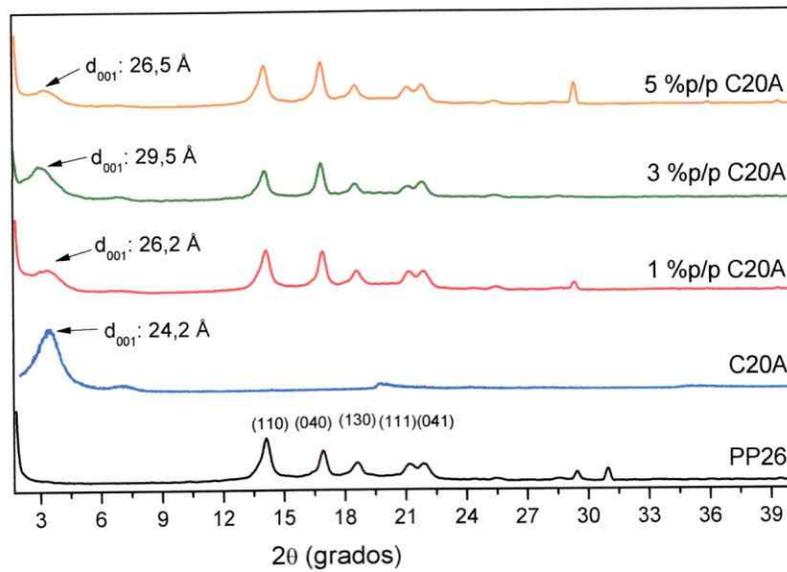


Figura 4.20. Patrones de difracción de rayos-X de los nanocompositos PP26-C20A

4.2.2.1.2 Propiedades mecánicas

Los resultados de las propiedades mecánicas de los nanocompositos se resumen en las Tablas 4.9 y 4.10. Se observa que en todas las muestras hay un aumento en el módulo de Young que va en proporción con la concentración de arcilla adicionada a la matriz polimérica. También, se observa una disminución en la elongación a la rotura como ocurre generalmente con los nanocompositos preparados por mezclado en estado fundido. Los nanocompositos preparados con la matriz de polipropileno de mayor peso molecular (PP13) y la arcilla C15A muestran un mayor aumento en el módulo de Young que los nanocompositos preparados con la arcilla C20A. El porcentaje de aumento en el módulo de Young con respecto al PP13 puro, alcanza valores de 28, 33 y 43% para los nanocompositos con 1, 3 y 5 % p/p, respectivamente. Un comportamiento similar se puede ver para los nanocompositos preparados con PP26, donde el incremento en el módulo de las muestras con C15A fue de 17, 21 y 35 %, con 1, 3 y 5 % p/p, respectivamente. El mayor aumento en el módulo de Young obtenido con la arcilla C15A se debe a la mayor distancia interlaminar que se logró con esta arcilla y por lo tanto, las láminas de la arcilla se encuentran un poco más separadas entre sí, ayudando en el incremento de la rigidez del polímero.

El polímero con mayor viscosidad (PP13) muestra un mayor aumento en el módulo de Young en comparación con la matriz de menor viscosidad (PP26) como se aprecia en las Tablas 4.10 y 4.11. Esto debido a la mayor fuerza de cizalla generada por

el polímero más viscoso. (Shah, R. K. y Paul, D. R.,2004) La elongación a la rotura disminuye sin una clara preferencia por el tipo de arcilla o matriz polimérica utilizada.

Tabla 4.9: Propiedades Mecánicas de nanocompositos PP13-C20A y C15A

Muestra	Modulo de Young (MPa)	Elongación a la rotura (%)
PP13	1076	8
1 % p/p C20A	1234	8
3 % p/p C20A	1334	8
5 % p/p C20A	1530	6
1 % p/p C15A	1382	7
3 % p/p C15A	1432	6
5 % p/p C15A	1540	6

Error: 10%

Tabla 4.10: Propiedades mecánicas de nanocompositos PP26-C20A y C15A

Muestra	Modulo de Young (MPa)	Elongación a la rotura (%)
PP26	1123	7
1 % p/p C20A	1172	7
3 % p/p C20A	1346	4
5 % p/p C20A	1499	4
1 % p/p C15A	1317	7
3 % p/p C15A	1359	7
5 % p/p C15A	1517	6

Error: 10%

De acuerdo a los resultados obtenidos se escogieron los nanocompositos de PP preparados con la arcilla C15A para evaluar las propiedades térmicas y de permeación debido a que con esta arcilla se obtuvo el mayor incremento en propiedades mecánicas.

4.2.2.1.3 Propiedades térmicas

Las propiedades térmicas de los nanocompositos se resumen en la Tabla 4.11. Se observa que las temperaturas de fusión y de cristalización de los nanocompositos no cambian significativamente con respecto a las matrices puras.

El porcentaje de cristalinidad disminuye alrededor de un 4% para las muestras preparadas con la matriz de PP26 con 3 y 5 % p/p de arcilla y no cambia en el nanocomposito que contiene 1 % p/p de C15A. En el caso de los nanocompositos de PP13 hay un incremento del porcentaje de cristalinidad de 8, 5 y 2% para las muestras con 1, 3 y 5 % p/p de C15A, respectivamente. La disminución en el porcentaje de cristalinidad se debe a que la presencia de las láminas de arcilla dispersas en la matriz polimérica ocasiona que se formen estructuras cristalinas más pequeñas y también generan la aparición de defectos en las lamelas cristalinas debido a que las arcillas restringen la incorporación de las cadenas poliméricas dentro de la lamela que está en crecimiento.(Cho, J. W. y Paul, D. R.,2001) Este efecto es mayor cuando hay más contenido de arcilla en el nanocomposito (5 % p/p).En general, se puede concluir que los cambios observados en las propiedades térmicas no son significativos, por lo tanto las arcillas modificadas no afectan estas propiedades con respecto al polímero puro.

Tabla 4.11: Propiedades térmicas de los nanocompositos PP-C15A

Contenido de C15A	PP26			PP13		
	T _c (°C)	T _f (°C)	χ _c (%)	T _c (°C)	T _f (°C)	χ _c (%)
0 % p/p	126	163	64	123	163	61
1 % p/p	126	163	64	126	164	66
3 % p/p	125	164	62	125	164	64
5 % p/p	125	164	61	125	163	62

T_c: Temperatura inicio de cristalización, T_f: Temperatura de fusión;
 χ_c: Porcentaje de cristalinidad

Según los resultados obtenidos para las propiedades térmicas, no hay diferencias significativas entre las dos diferentes matrices de polipropileno. Por lo tanto, los nanocompositos preparados con PP13 y la arcilla C15A son los escogidos para comparar los resultados que se obtendrán al preparar los nanocompositos con la Cloisite Na⁺ modificada con los compuestos sintetizados y comerciales.

4.2.2.2 Nanocompositos de PP13 con arcillas modificadas.

La arcilla Cloisite Na⁺ modificada con los compuestos sintetizados y comerciales (Figura 2.2) se adicionó a la matriz de polipropileno con mayor viscosidad PP13 para estudiar su efecto en las propiedades finales de los materiales. Se adicionan todas las muestras modificadas pese a que algunos de los modificadores orgánicos no presentan estructuras compatibles con la matriz de PP. Sin embargo, estos podrían interactuar positivamente con el compatibilizante, polipropileno injertado con anhídrido maleico (PP-g-AM), adicionado a los compositos.

4.2.2.2.1 Morfología.

Difracción de rayos-X

Los difractogramas de los nanocompositos preparados con la arcilla modificada con los compuestos sintetizados y comerciales, se muestran en las Figuras 4.21 y 4.22, respectivamente.

En la Figura 4.21 se observa que las muestras preparadas con la arcilla sin modificador (CNa⁺) y con la arcilla CNa⁺/OC11 no muestran ninguna variación en la distancia interlaminar en comparación con los valores originales de las arcillas. Esto indica que las cadenas poliméricas no ingresaron entre las láminas de arcilla y sólo rodearon la arcilla, manteniendo el estado aglomerado o tactoide original de ellas. En el

caso de los nanocompositos preparados con $\text{CNa}^+/\text{OEster}$ y CNa^+/ODA se observa un comportamiento similar. Sin embargo, al dispersarlas en la matriz polimérica se forman estructuras intercaladas y en el caso particular de la muestra con CNa^+/ODA algunas cadenas del polímero ingresaron en la arcilla, logrando separar las láminas de arcilla. Esto lleva a la formación de dos estructuras intercaladas que tienen diferente distancia interlaminar (dos peaks d_{001}).

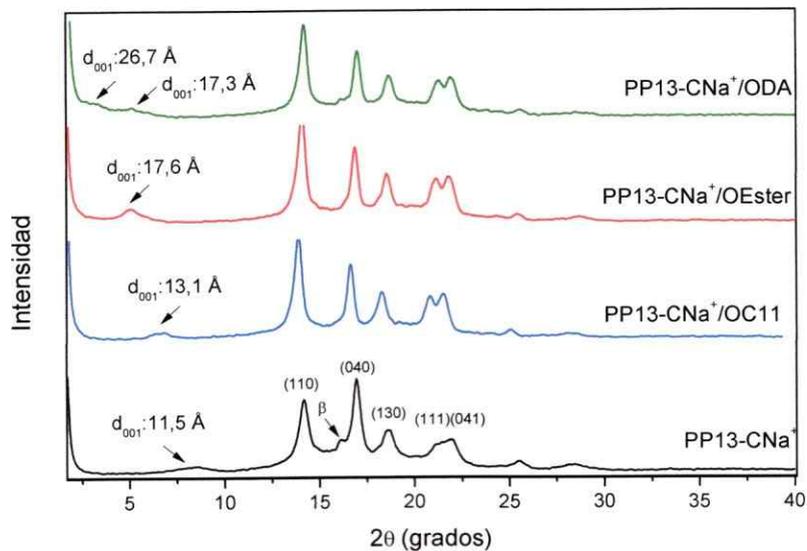


Figura 4.21: Patrones de difracción de rayos-X de los nanocompositos PP13-CNa⁺ modificada con los compuestos sintetizados

En la Figura 4.22 se observa que en los nanocompositos con las arcilla CNa^+/CP CNa^+/CB no hubo aumento en la distancia interlaminar. Esto indica que el polímero nuevamente sólo rodeo las arcillas, manteniendo su estado original. En el caso de la muestra $\text{PP13-CNa}^+/\text{AR}$, incluso se observa un decrecimiento de la distancia basal de las láminas de arcilla de d_{001} : 21,7 a d_{001} : 17 Å. Este comportamiento ha sido reportado en la literatura y se ha interpretado en términos de la degradación del modificador orgánico en las galerías de la arcilla debido a las altas temperaturas de procesamiento. (Jacquelot, E., y col.,2006) Debido a que esto sólo ocurre en los nanocompositos de PP13 y no de PA6, donde la temperatura de mezcla usada es 55 °C mayor, se cree que la degradación del modificante se debe a la mayor exposición de la arcilla a altas temperaturas (8 min de mezclado en comparación a los 3 min de mezclado usados en PA6). En la muestra $\text{PP13-CNa}^+/\text{CD}$ se observa un aumento de la distancia d_{001} desde 21,1 Å a 22,2 Å. Esto muestra que el modificador orgánico usado en esta arcilla logró una mejor interacción con el polímero que en los otros casos, seguramente debido a las cadenas carbonadas largas que presenta en su estructura que ayudaron a bajar la hidrofiliidad de la arcilla.

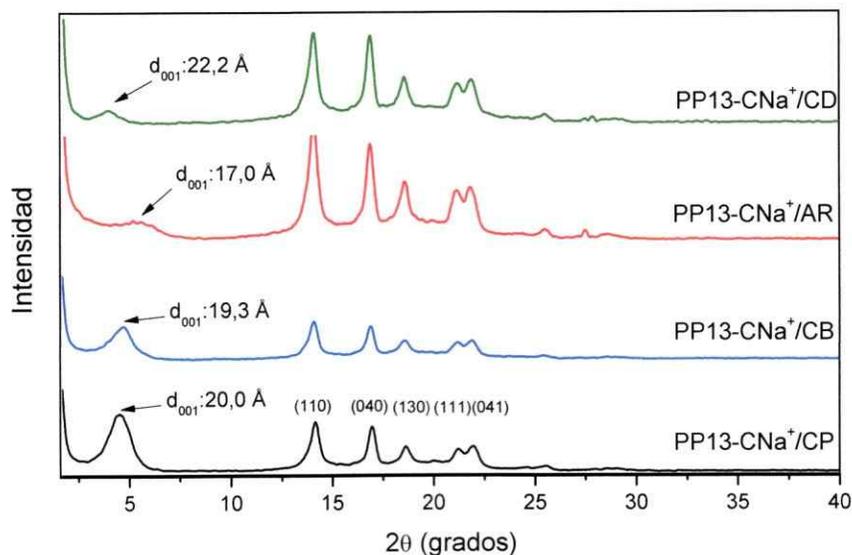


Figura 4.22: Patrones de difracción de rayos-X de los nanocompositos PP13-CNa⁺ modificada con los compuestos comerciales

En las Figuras 4.21 y 4.22 también se observan las señales características de la forma cristalina α del PP. Esto indica que las arcillas modificadas orgánicamente no cambian la forma cristalina del polímero. El difractograma de la muestra preparada con las arcilla sin modificar (Figura 4.21) muestra la aparición de un peak de difracción a un ángulo $2\theta = 16^\circ$ que corresponde al plano (300) de la forma cristalina β del polipropileno. Debería aparecer otro peak a un ángulo $2\theta = 21,2^\circ$ correspondiente al plano (301) de la forma β , sin embargo está solapado con el peak del plano (111) de la forma cristalina α . (Chrissopoulou, K., y col.,2008) La aparición de las señales

correspondiente a la forma cristalina del PP menos estable indica que la arcilla sin modificar propicia su formación.

Análisis Fotográfico

La apariencia de los nanocompositos preparados con PP13 y las arcillas modificadas con los compuestos sintetizados y comerciales se muestran en las Figuras 4.23 y 4.24. En la primera Figura se observa que todas las muestras presentan aglomeraciones de arcilla claramente visibles. Esto da cuenta de la mala interacción de la arcilla con la matriz polimérica, obteniéndose el peor comportamiento con la arcilla CNa^+ modificada con *N*-octadecil-10-undecenamida (OC11). La muestra con *N*-(3-metoxi-3-oxopropil)-1-octadecil amonio (OEster) muestra aglomeraciones más pequeñas y en menor cantidad que la muestra de arcilla con octadecilamina (ODA). Esto podría deberse a que el grupo ester de la estructura estaría interaccionando con el compatibilizante (PP-g-AM) mediante puentes de hidrógeno y eso ayudaría dispersar la arcilla de mejor manera.

En la Figura 4.24 se observa que las muestras preparadas con la arcilla CNa^+ modificada con cloruro de dimetil-1-octadecil- $\{3\text{-(trimetoxisilil)propil}\}$ amonio (CD) y arquad 2HT-75 (AR) presentan aglomerados de arcilla visibles a simple vista. Esto debido a que la interacción con la matriz polimérica no fue la mejor, lo que ocasiona que las arcillas sientan mayor atracción entre si y se aglomeren. Difracción de rayos-X nuevamente no muestra estos aglomerados, especialmente en la muestra

PP13-CNa⁺/CD, donde se observa incluso un aumento en la distancia interlamilar, seguramente de algunas estructuras intercaladas dispersas en la matriz que el haz de rayos-X analizó y que no corresponde al valor de los aglomerados que se ven en el nanocomposito, que son muchos más que los que presenta la muestra PP13-CNa⁺/AR. Los nanocompositos preparados con las arcillas CNa⁺ modificada con cloruro de *N*-bencil-*N,N*- dimetil 1-octadecil amonio (CB) y cloruro de tributil-tetradecil- fosfonio (CP), casi no presentan aglomeraciones de la arcilla en el polímero, por lo tanto, hay mejor afinidad por la matriz polimérica debido a que en su estructura sólo presentan grupos apolares.

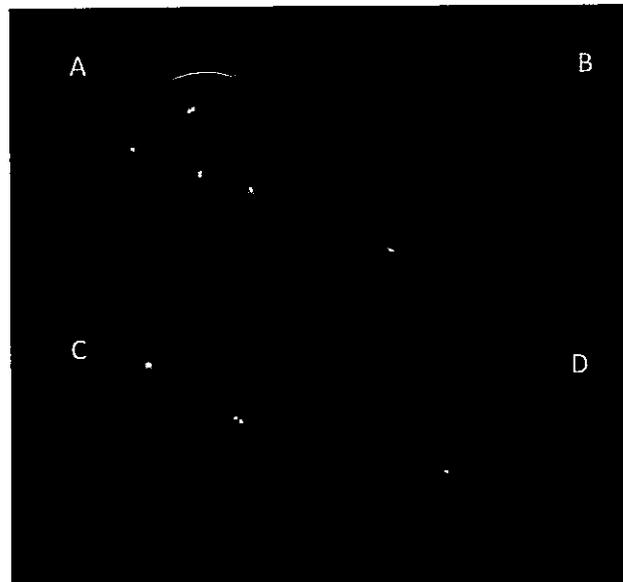


Figura 4.23: Muestras de PP13 (B) y sus nanocompositos con: A) OC11, C) ODA y D) OEster

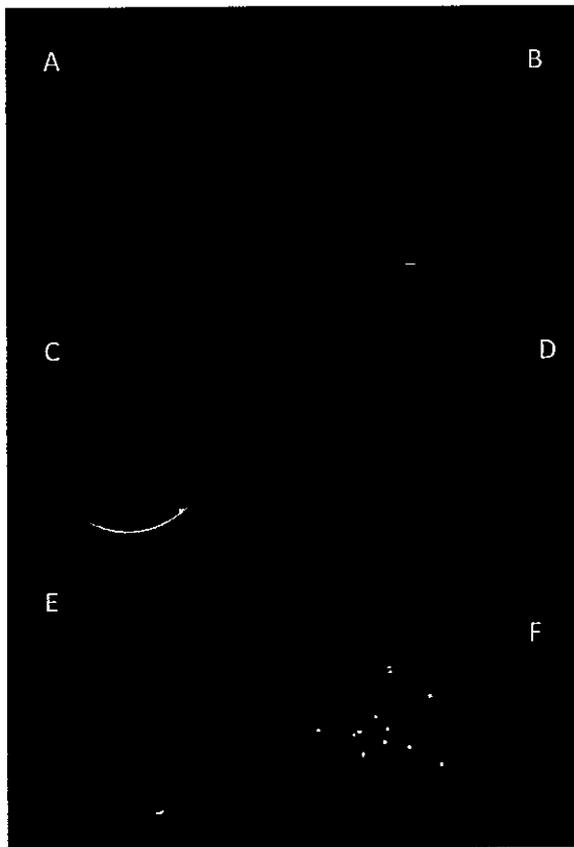


Figura 4.24: Muestras de PP13 (A) y sus nanocompositos con: B) C15A, C) CB, D) CP, E) AR y F) CD

Microscopía electrónica de transmisión

En la Figura 4.25 se muestran las imágenes de TEM de muestras seleccionadas de los nanocompositos preparados. En la Figura 4.25A se observa que la arcilla sin modificar (CNa^+) no se dispersa en la matriz poliméricas, quedando en su estado tactoide original. En Figuras 4.25 B y C se ve que la dispersión de las arcillas $\text{CNa}^+/\text{OEster}$ y CNa^+/ODA no es completa formando estructuras intercaladas e incluso se observan partículas de arcilla en estado tactoide. La dispersión de la arcilla CNa^+/CB es mucho mejor que la obtenida con las muestras anteriores indicando una mejor interacción entre la matriz y la arcilla modificada. Finalmente en la Figura 4.25 E se observa que la arcilla CNa^+/CD no muestra una buena dispersión, presentando estructuras tactoides e intercaladas. En general, todas las arcillas modificadas ayudaron a dispersar las láminas de arcilla de mejor manera que la arcilla sin modificar CNa^+ . Estos resultados están en concordancia con los obtenidos por difracción de rayos-X.

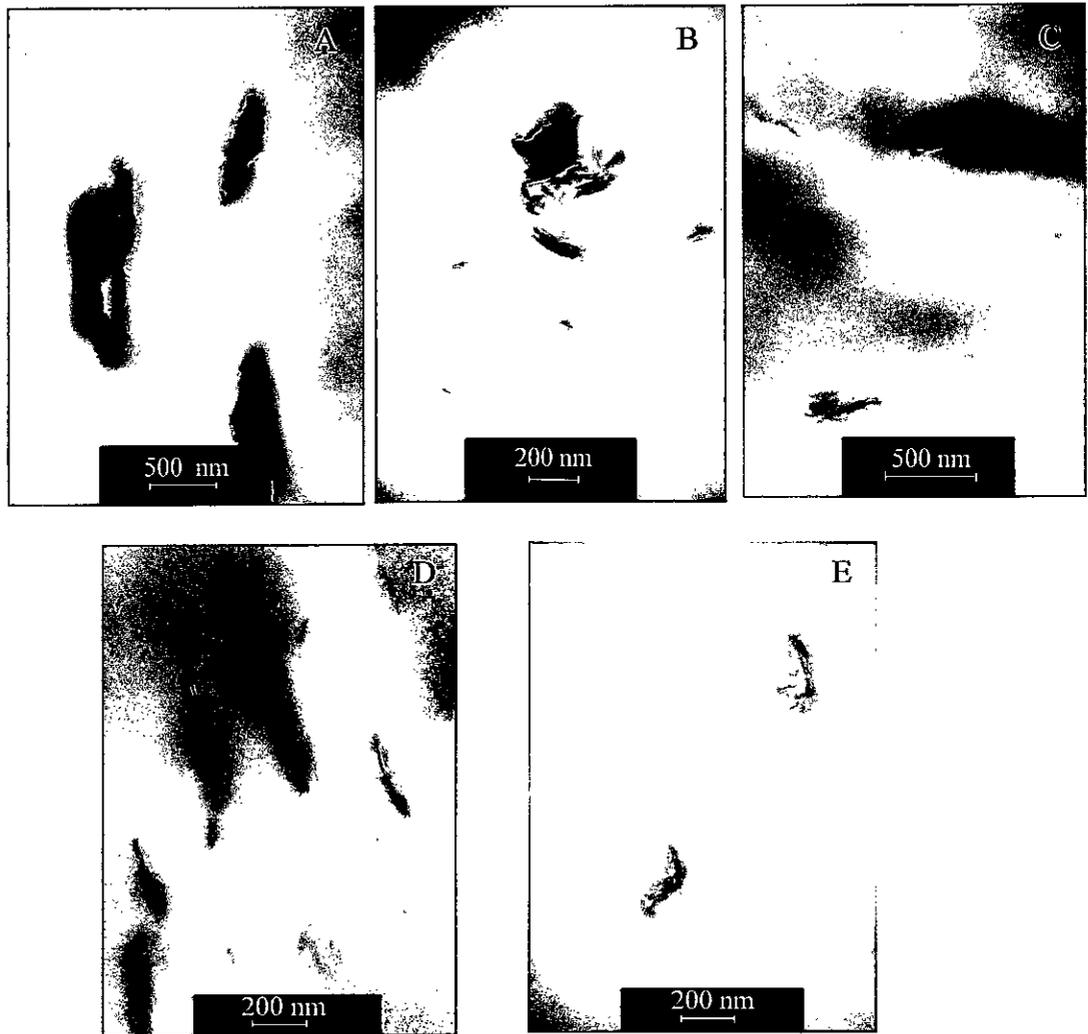


Figura 4.25: Imágenes de TEM seleccionadas de los nanocompositos de PP13 con las arcillas: A) CNa^+ , B) CNa^+/ODA , C) $\text{CNa}^+/\text{OEster}$, D) CNa^+/CB y E) CNa^+/CD

4.2.2.2 Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas de los nanocompositos de PP13 se resumen en la Tabla 4.12. Se observa que las muestras de los compuestos sintetizados que presentaron distancia interlaminares mayores que 17 Å, (CNa⁺/ODA y CNa⁺/OEster) producen un aumento en el módulo de Young en comparación con la matriz polimérica pura, alcanzando un incremento de 27 y 34%, respectivamente. Estos valores son más altos que el obtenido para la arcilla C15A (1303 MPa). Los nanocompositos PP13-CNa⁺ y PP13-CNa⁺/OC11 no incrementan el módulo de Young, es más disminuyen su valor. El comportamiento encontrado indica que se requiere de una separación mínima de las láminas de arcilla para obtener una mejor interacción con la matriz polimérica y así incrementar el módulo, de lo contrario al sólo haber aglomerados de arcilla en la matriz polimérica la interacción arcilla-polímero es muy pobre, lo que debilita el polímero disminuyendo su módulo.

En el caso de los nanocompositos preparados con la arcilla modificada con los compuestos comerciales, se observa que hay un aumento en el módulo de Young en todas las muestras sin una preferencia por el tipo de modificador orgánico, alcanzándose un incremento promedio de 23% con respecto al polímero puro. Valores comparables con el obtenido para la muestra preparada con la arcilla comercial Cloisite 15A. No se observa una relación directa entre la distancia interlaminar alcanzada en la arcilla al dispersarla en la matriz polimérica (Figura 4.22) con el aumento en el modulo de Young. El nanocomposito PP13-CNa⁺/ CD con un valor de 22,2 Å presenta un módulo de

Young de 1329 MPa que es levemente inferior al valor de 1333 MPa de la muestra PP13-CNa⁺/AR cuyo d_{001} es bastante menor (17 Å). Considerando las propiedades mecánicas se puede concluir que no hay una preferencia clara hacia un modificador en particular para aumentarlas.

De acuerdo a los valores observados en el módulo de Young para todas las muestras de arcillas modificadas, se puede concluir que su aumento se debe a la adición y dispersión de material inorgánico a la matriz polimérica explicado por la teoría de las mezclas y no a un efecto nanométrico.

La elongación a la rotura disminuye como es habitual en los nanocompositos preparados mediante la técnica de mezclado en estado fundido.

Tabla 4.12: Propiedades mecánicas de los nanocompositos de PP13 con las arcillas modificadas

Muestra	Modulo de Young (MPa)	Elongación a la rotura (%)
PP13	1076	8
PP13-CNa ⁺	1017	7
PP13- CNa ⁺ / OC11	1016	5
PP13-CNa ⁺ / OEster	1447	6
PP13-CNa ⁺ / ODA	1367	5
PP13-CNa ⁺ / CP	1352	7
PP13- CNa ⁺ / CB	1297	8
PP13-CNa ⁺ / CD	1329	5
PP13-CNa ⁺ / AR	1333	4

Error: 10% ; Contenido de arcilla: 3 % p/p

4.2.2.2.3 Propiedades Térmicas

Las propiedades térmicas de los nanocompositos de PP13 con las arcillas modificadas se resumen en la Tabla 4.13 Se observa que las temperaturas de fusión y de inicio de cristalización de los nanocompositos no cambian con respecto al polímero puro. La única muestra que presenta un incremento de 6°C en el nanocomposito PP13-CNa⁺/CD, por lo tanto en este caso la arcilla modificada estaría actuando como un agente nucleante. En el caso del grado de cristalinidad casi no hay variación salvo para

esta última muestra que presenta un incremento de un 8 % con respecto al polímero puro.

Tabla: 4.13 Propiedades térmicas de los nanocompositos de PP13 con las arcillas modificadas

Muestra	T _c (°C)	T _f (°C)	χ _c (%)
PP13	123	163	61
PP13-CNa ⁺	125	163	63
PP13-CNa ⁺ /OC11	125	164	61
PP13-CNa ⁺ /OEster	124	163	63
PP13-CNa ⁺ /ODA	125	163	63
PP13-CNa ⁺ /CP	126	164	62
PP13-CNa ⁺ /CB	125	164	63
PP13-CNa ⁺ /CD	129	164	66
PP13-CNa ⁺ /AR	126	163	63

T_c: Temperatura inicio cristalización, T_f: Temperatura fusión,
 χ_c: Porcentaje cristalinidad, Contenido de arcilla: 3 % p/p

4.2.3 Comparación entre los nanocompositos de policaprolactama y polipropileno

La gran diferencia en estructura entre la policaprolactama y el polipropileno genera que las arcillas modificadas se dispersen y comporten diferentes en cada una de estas matrices poliméricas. Al comparar los difractogramas de los nanocompositos de la policaprolactama con la arcilla Cloisite 30 B (condiciones optimizadas) con la muestra equivalente en los nanocompositos de polipropileno (Cloisite 15A), se observa que en todas las muestras de PA6 el peak característico de la arcilla desaparece completamente (Figura 4.4) a diferencia de lo que ocurre en la matriz de PP, donde todas las muestras con Cloisite 15A presentan su peak de difracción y sólo se logra aumentar la distancia interlaminar hasta 33-35Å. (Figura 4.17) Esto da cuenta de que las arcillas que tienen una naturaleza polar interaccionan de mejor manera con el polímero que también es polar (PA6). En las imágenes de TEM de las muestras de los nanocompositos preparados con la arcilla Cloisite Na⁺ modificada con octadecilamina y *N*-(3-metoxi-3-oxopropil)-1-octadecil amonio se observa que las muestras de PA6 (Figura 4.13 C y D) presentan una buena dispersión de las láminas de arcilla en la matriz, sin mostrar estados tactoides ni intercalados. En el caso de la matriz de PP (Figura 4.25 B y C), la dispersión de la arcilla es muy baja mostrando mayoritariamente estados intercalados e incluso tactoides. Comportamiento que también se observa en el análisis fotográfico de las muestras, donde los nanocompositos de PA6 (Figura 4.11 B y C) casi no presentan aglomerados a diferencia de los nanocompositos de PP (Figura 4.23 C y D). Esto muestra que a pesar de tener un modificador orgánico completamente apolar, como es la octadecilamina, la naturaleza polar de la PA6 sigue siendo un factor importante para

lograr una buena compatibilidad con esa arcilla, situación que no ocurre con el PP, donde su falta de grupos funcionales hace la dispersión de la arcilla modificada más difícil.

Al comparar el cambio en el grado de cristalinidad de los nanocompositos se puede notar que la arcilla modificada disminuye en 20 % la cristalinidad de la PA6 y no afecta significativamente la cristalinidad del PP. Esto debido a que la PA6 es un polímero más rígido, presentando enlaces por puentes de hidrógeno entre sus cadenas, lo que ocasiona que cualquier interrupción en el ordenamiento de las cadenas producto de las arcillas sea más importante que en el polipropileno que es un polímero más flexible y no presenta mucha afinidad por la arcilla.

En el caso de las propiedades mecánicas no hay mayor diferencia entre los resultados encontrados para la policaprolactama y el polipropileno, indicando que el mayor efecto se debe al refuerzo neto que ocasiona el material inorgánico adicionado a la matriz y no a la dispersión o interacciones polímero-arcilla.

4.3 CONCLUSIÓN

La variación de las propiedades de los polímeros, producto de la incorporación de arcillas modificadas orgánicamente, depende de varios factores y dentro de ellos se encuentran las condiciones de procesamiento (temperatura, tiempo y velocidad de mezclado) del material y de las interacciones del polímero con la arcilla modificada, que dependen de la estructura del modificador orgánico, estructura del polímero y del proceso de modificación de la arcilla.

La incorporación de arcillas modificadas orgánicamente a la matriz de policaprolactama genera un aumento en el módulo de Young y una disminución en la elongación a la rotura en todos los nanocompositos.

La buena dispersión de las arcillas en la matriz polimérica depende tanto de la estructura del modificador orgánico como del proceso de modificación de la arcilla. Así, el aumentar el espaciado interlaminar de las arcillas no es suficiente para lograr una buena interacción con el polímero y separar las láminas de arcilla en la matriz.

En los nanocompositos de PA6, las condiciones de procesamiento afectan la dispersión de la arcilla en la matriz polimérica. Además, las arcillas disminuyen en el grado de cristalinidad del polímero y varían los porcentajes de las fases cristalinas α y γ de la PA6 promoviendo la formación de la fase γ .

4.4 BIBLIOGRAFÍA

Chen, B. y Evans, J. R. G. 2006. Elastic moduli of clay platelets. *Scripta Materialia*. 54. 1581-1585

Cho, J. W. y Paul, D. R. 2001. Nylon 6 nanocomposites by melt compounding. *Polymer*. 42. 1083-1094

Chrissopoulou, K., Altintzi, I., Andrianaki, I., Shemesh, R., Retsos, H., Giannelis, E. P. y Anastasiadis, S. H. 2008. Understanding and controlling the structure of polypropylene/layered silicate nanocomposites. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 46. 2683-2695

Dennis, H. R., Hunter, D. L., Chang, D., Kim, S., White, J. L., Cho, J. W. y Paul, D. R. 2001. Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites. *Polymer*. 42. 9513-9522

Dong, Y. y Bhattacharyya, D. 2008. Effects of clay type, clay/compatibiliser content and matrix viscosity on the mechanical properties of polypropylene/organoclay nanocomposites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 39. 1177-1191

Fornes, T. D., Hunter, D. L. y Paul, D. R. 2004. Nylon-6 Nanocomposites from Alkylammonium-Modified Clay: The Role of Alkyl Tails on Exfoliation. *Macromolecules*. 37. 1793-1798

Fornes, T. D. y Paul, D. R. 2003. *Polímeros: Ciencia e tecnología*. 13. 212-217

Fornes, T. D. y Paul, D. R. 2003. Crystallization behavior of nylon 6 nanocomposites. *Polymer*. 44. 3945-3961

Fornes, T. D., Yoon, P. J. y Paul, D. R. 2003. Polymer matrix degradation and color formation in melt processed nylon 6/clay nanocomposites. *Polymer*. 44. 7545-7556

García-López, D., Gobernado-Mitre, I., Fernández, J. F., Merino, J. C. y Pastor, J. M. 2005. Influence of clay modification process in PA6-layered silicate nanocomposite properties. *Polymer*. 46. 2758-2765

García-López, D., Gobernado-Mitre, I., Merino, J. C. y Pastor, J. M. 2007. Effect of the Amount and Functionalization Grade of PPgMA Compatibilization Agent in Polypropylene/clay nanocomposites. *Polymer Bulletin*. 59. 667-676

García-López, D., Picazo, O., Merino, J. C. y Pastor, J. M. 2003. Polypropylene-clay nanocomposites: effect of compatibilizing agents on clay dispersion. *European Polymer Journal*. 39. 945-950

Gianelli, W., Ferrara, G., Camino, G., Pellegatti, G., Rosenthal, J. y Trombini, R. C. 2005. Effect of matrix features on polypropylene layered silicate nanocomposites. *Polymer*. 46. 7037-7046

Homminga, D. S., Goderis, B., Mathot, V. B. F. y Groeninckx, G. 2006. Crystallization behavior of polymer/montmorillonite nanocomposites. Part III. Polyamide-6/montmorillonite nanocomposites, influence of matrix molecular weight, and of montmorillonite type and concentration. *Polymer*. 47. 1630-1639

Ivan, K., Jaroslav, K. y Jana, M. 2007. Shear flow effect on the crystalline forms in polyamide 6/montmorillonite nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*. 106. 3387-3393

Jacquelot, E., Espuche, E., Gérard, J. F., Duchet, J. y Mazabraud, P. 2006. Morphology and gas barrier properties of polyethylene-based nanocomposites. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 44. 431-440

Joshua, M. S., Jerold, M. S., Jing, W., Benjamin, H., Fengji, Y. y Rainer, K. 1999. Study of the structure development during the melt spinning of nylon 6 fiber by on-line wide-angle synchrotron X-ray scattering techniques. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 37. 1277-1287

Kelnar, I., Kratochvíl, J. y Mikescaronová, J. 2007. Shear flow effect on the crystalline forms in polyamide 6/montmorillonite nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*. 106. 3387-3393

Lew, C. Y., Murphy, W. R. y McNally, G. M. 2004. Preparation and properties of polyolefin-clay nanocomposites. *Polymer Engineering and Science*. 44. 1027-1035

Limin, L., Zongneng, Q. y Xiaoguang, Z. 1999. Studies on nylon 6/clay nanocomposites by melt-intercalation process. *Journal of Applied Polymer Science*. 71. 1133-1138

Liu, T. X., Liu, Z. H., Ma, K. X., Shen, L., Zeng, K. Y. y He, C. B. 2003. Morphology, thermal and mechanical behavior of polyamide 6/layered-silicate nanocomposites. *Composites Science and Technology*. 63. 331-337

Naoki, H. y Arimitsu, U. 2004. Silicate layer exfoliation in polyolefin/clay nanocomposites based on maleic anhydride modified polyolefins and organophilic clay. *Journal of Applied Polymer Science*. 93. 464-470

Paul, D. R. y Robeson, L. M. 2008. Polymer nanotechnology: Nanocomposites. *Polymer*. 49. 3187-3204

Pavlidou, S. y Papaspyrides, C. D. 2008. A review on polymer-layered silicate nanocomposites. *Progress in Polymer Science*. 33. 1119-1198

Rozanski, A., Monasse, B., Szkudlarek, E., Pawlak, A., Piorkowska, E., Galeski, A. y Haudin, J. M. 2009. Shear-induced crystallization of isotactic polypropylene based nanocomposites with montmorillonite. *European Polymer Journal*. 45. 88-101

Santos, K. S., Liberman, S. A., Oviedo, M. A. S. y Mauler, R. S. 2008. Polyolefin-based nanocomposite: The effect of organoclay modifier. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 46. 2519-2531

Shah, R. K. y Paul, D. R. 2004. Nylon 6 nanocomposites prepared by a melt mixing masterbatch process. *Polymer*. 45. 2991-3000

Sun, L., Yang, J.-T., Lin, G.-Y. y Zhong, M.-Q. 2007. Crystallization and thermal properties of polyamide 6 composites filled with different nanofillers. *Materials Letters*. 61. 3963-3966

Tzong-Ming, W. y Chien-Shiun, L. 2000. Polymorphism in nylon 6/clay nanocomposites. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 201. 2820-2825

Wang, Y., Chen, F.-B., Li, Y.-C. y Wu, K.-C. 2004. Melt processing of polypropylene/clay nanocomposites modified with maleated polypropylene compatibilizers. *Composites Part B: Engineering*. 35. 111-124

Yang, K. y Ozisik, R. 2006. Effects of processing parameters on the preparation of nylon 6 nanocomposites. *Polymer*. 47. 2849-2855

Yoon, P. J., Hunter, D. L. y Paul, D. R. 2003. Polycarbonate nanocomposites. Part 1. Effect of organoclay structure on morphology and properties. *Polymer*. 44. 5323-5339

Yu, S., Zhao, J., Chen, G., Juay, Y. K. y Yong, M. S. 2007. The characteristics of polyamide layered-silicate nanocomposites. *Journal of Materials Processing Technology*. 192-193. 410-414

CAPITULO V

NANOCOMPOSITOS DE POLIPROPILENO Y POLICAPROLACTAMA CON NANOESFERAS DE SiO₂

5.1 INTRODUCCIÓN

En este capítulo se estudia la síntesis de nanoesferas de SiO₂ preparadas por el método de sol-gel. El diámetro de las esferas fue controlado mediante el uso de octadecilamina en la reacción. La octadecilamina permitió la síntesis de esferas con diámetros en el rango de 12 a 150 nm. Estas esferas se adicionan a las matrices de polipropileno y policaprolactama y se evalúa el efecto del diámetro de las esferas en las propiedades mecánicas y térmicas de estas matrices

5.2 MATERIALES Y MÉTODOS

En la síntesis de las nanoesferas de SiO₂ se utilizó el método de sol-gel usando tres metodologías diferentes que se detallan a continuación.

Síntesis de nanoesferas mediante el método Batch A: Se prepara una solución (1) que contiene 54 mL de agua destilada, 2,2 mL de hidróxido de amonio, 23,5 mL de etanol y 0.342 g de octadecilamina (ODA) en un balón con atmósfera de nitrógeno. La solución se agita por un periodo de 30 min a 500 rpm y 50°C. En un balón acondicionado previamente con nitrógeno, se preparara una solución (2) con 55 mL de tetraetilortosilicato (TEOS) y 23 mL de etanol, la que se agita por 10 min a 50°C. Luego esta solución se adiciona lentamente a la solución (1) y se deja reaccionando durante 20 horas a 50 °C con una agitación de 500 rpm.(Moncada, E., y col.,2007)

Síntesis de nanoesferas mediante el método semi-batch: Se prepara una solución (1) con 2 mL de agua destilada, 0.7 mL de hidróxido de amonio, 23 mL de etanol y 0.08 g de ODA en un balón con atmósfera de nitrógeno. La solución se agita por 30 min a 40°C y 500 rpm. En un segundo balón acondicionado con nitrógeno, se prepara una solución (2) con 3 mL de TEOS y 22 mL de etanol; y se agita por 10 min a 40 °C. Pasado este tiempo, la solución (2) se adiciona lentamente a la solución (1) y se deja reaccionando durante 1 hora a 40 °C y agitando a 500 rpm. El procedimiento se repite dos veces, es decir, se preparan nuevamente las soluciones 1 y 2 y se adicionan a la solución resultante de la primera etapa. Todo se deja reaccionando por 60 min más en las mismas condiciones anteriores.(Kim, K. D. y Kim, H. T.,2002)

Síntesis de nanoesferas mediante el método Batch B: Las nanoesferas se prepararon usando un método de dos soluciones igual al descrito anteriormente (Batch A), sólo que en este caso se emplea una menor concentración de TEOS y menor tiempo de reacción. La solución (1) contiene una mezcla de agua, hidróxido de amonio, ODA y etanol, mientras que la solución (2) consiste de TEOS y etanol. La composición de la solución (1) fue variada con el fin de obtener nanoesferas de diferente tamaño. Esta solución fue agitada a 40°C por 30 min para completa solubilización de la octadecilamina. La solución (2) se agrega lentamente a la solución (1) y esta solución se deja agitando a 500 rpm por 2 horas con una temperatura de 40 °C.

En todos los métodos el solvente fue evaporado a 80 ± 10 °C obteniéndose un polvo fino, que fue secado en vacío por un periodo de 20 horas a 130 ± 10 °C. Finalmente, el polvo fue homogenizado usando un molino analítico a 5.0 ± 0.1 °C

5.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Uno de los objetivos de este trabajo de tesis es preparar nanocompositos de policaprolactama y polipropileno usando como carga nanoesferas de silicio de diferente tamaño. Por este motivo el primer paso fue sintetizar esferas cuyo diámetro estuviese en un rango entre 12 y 150 nm.

La primera síntesis se enfocó en el método de Batch A, el que ya se había desarrollado en nuestro laboratorio (Moncada, E., y col. ,2007), método con el que se sintetizaron esferas de un diámetro de 12 nm (Figura 5.1A) con una distribución de tamaños monomodal. Sin embargo, este método requiere de largos tiempos de reacción (20 hrs) y mucha cantidad de tetraetilortosilicato (TEOS). Además, se encontró que la reacción es susceptible a gelarse produciendo un sol de sílice sólido, lo que no permite variar las condiciones del procedimiento de una manera sencilla.

Al utilizar el método de semi-batch, se produjo esferas con diámetros de 70 nm (Figura 5.1B) y el tiempo de reacción se redujo a sólo 2 hrs. El tamaño de las esferas

generadas con este método fue más disperso, teniendo una distribución bi y trimodal. Este resultado es producto de la naturaleza de la reacción de semi-batch, debido a que se adicionan dos veces todos los reactantes. Con estos resultados se modificó el procedimiento del método de Batch A, acortando el tiempo de reacción a 2 horas y variando la concentración de octadecilamina (ODA) para variar en un rango amplio de tamaños el diámetro de las esferas (Batch B) y sin la formación de un gel como se observó en el primer procedimiento del método de Batch A.

El uso de la octadecilamina es para variar el tamaño de las nanoesferas como se mencionó en el párrafo anterior, para separar las esferas y también para ayudar con la compatibilización con la matriz de polipropileno. Se ha reportado que cuando las nanoesferas sin ODA se adicionan a una matriz de polipropileno no se dispersan bien debido a la fuerte interacción que existe entre las nanoesferas de naturaleza hidrofílica y a la pobre interacción con la matriz de polipropileno. (Kazuo, A., y col., 2006, Moncada, E., y col., 2007) En el caso de utilizar policaprolactama como matriz polimérica, se espera que la dispersión de las esferas en ésta sea mejor, debido a la naturaleza polar del polímero. (Montserrat, G., y col., 2004)

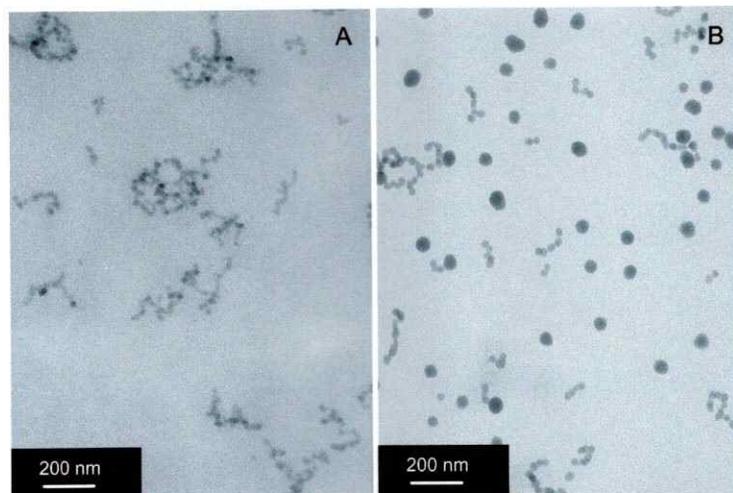


Figura 5.1: Imágenes de TEM de las nanoesferas sintetizadas por:

A) Método Batch A y B) Método semi-batch.

La concentración de octadecilamina y el diámetro de las partículas obtenidas se muestran en la Tabla 5.1 y en la Figura 5.2A-E se muestran las imágenes de TEM de las nanoesferas sintetizadas. En la Tabla 5.1 se observa que en las esferas con diámetro de 30 a 70 nm hay una clara relación entre el tamaño y la concentración de octadecilamina utilizada. A menor concentración de ODA mayor es el tamaño de la esfera formada. Un comportamiento diferente se observa con las esferas de 12 y 150 nm que al parecer presentarían la tendencia contraria. Sin embargo, si se observa la imagen de TEM de las esferas de 150 nm (Figura 5.2E) se ve que estas esferas están formadas por pequeñas esferas con diámetros de 12 nm, que al ser tan pequeñas la

fuerza de atracción entre ellas es muy fuerte y por lo tanto se aglomeran formando esferas de mayor tamaño. Las esferas de 12 nm preparadas con bajas concentraciones de octadecilamina tienen una forma casi de fibra (Figura 5.2A), no encontrándose separadas y por este motivo están fuera de la tendencia de la Tabla 5.1. La diferencia de tamaño de las esferas producto de la concentración de octadecilamina, está relacionado con el ordenamiento que presenta este compuesto en la solución de reacción. Esto es, el tamaño de las micelas que forma varía de acuerdo a la concentración de ODA usada en la reacción.

En general se puede ver que con concentraciones intermedias de ODA se producen esferas bien dispersas (comparar Figura 5.2A con la Figura 5.2B-D). Las esferas más pequeñas se aglomeran más que las grandes, siendo difícil encontrar esferas de 12 nm aisladas o formando pequeñas agrupaciones. Además, al observar las esferas más pequeñas por TEM de alta resolución (Figura 5.3.3) se encuentra que su forma esférica no está bien definida en comparación con las esferas de mayor tamaño. La aglomeración de esferas pequeñas que forman las esferas de 150 nm no fue un hecho aislado y se asocia con síntesis donde la concentración de ODA es más alta que la concentración de TEOS. Esferas de cerca de 200 nm de diámetros se forman también de esferas de diámetros menores (36 nm) como se puede ver en la Figura 5.3D.

Tabla 5.1: Concentración de reactivos y tamaño de las esferas sintetizadas

Muestra	ODA (mmol)	Diámetro esferas (nm)
1	2,968	150
2	1,187	30
3	0,890	36
4	0,594	44
5	0,594 ¹	70
6	0,297	12

TEOS:3 mL, Agua: 2,05 mL, ¹Más diluído (100.1 mL)

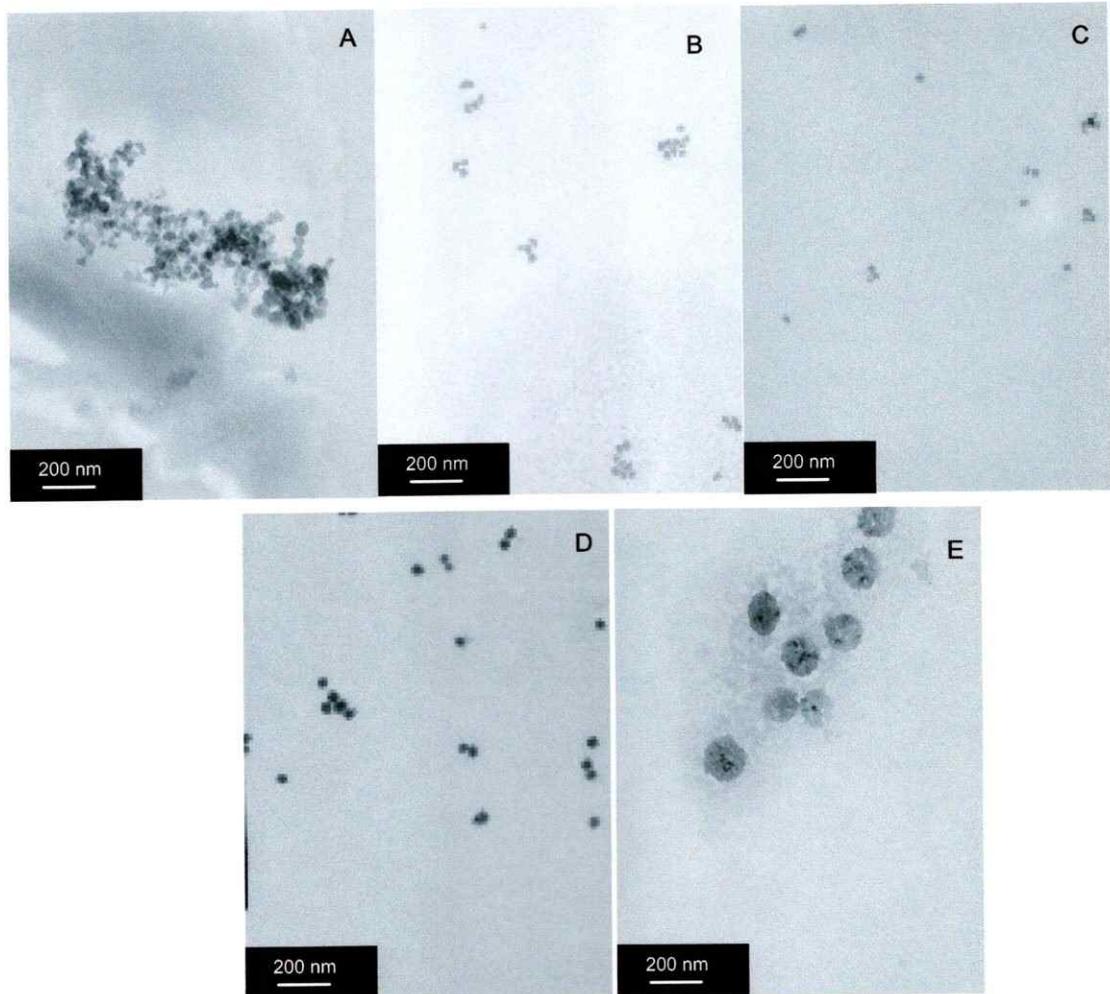


Figura 5.2: Imágenes de TEM de las nanoesferas en solución, A) 12 nm, B) 30 nm, C) 36 nm, D) 44 nm, E) 150 nm.

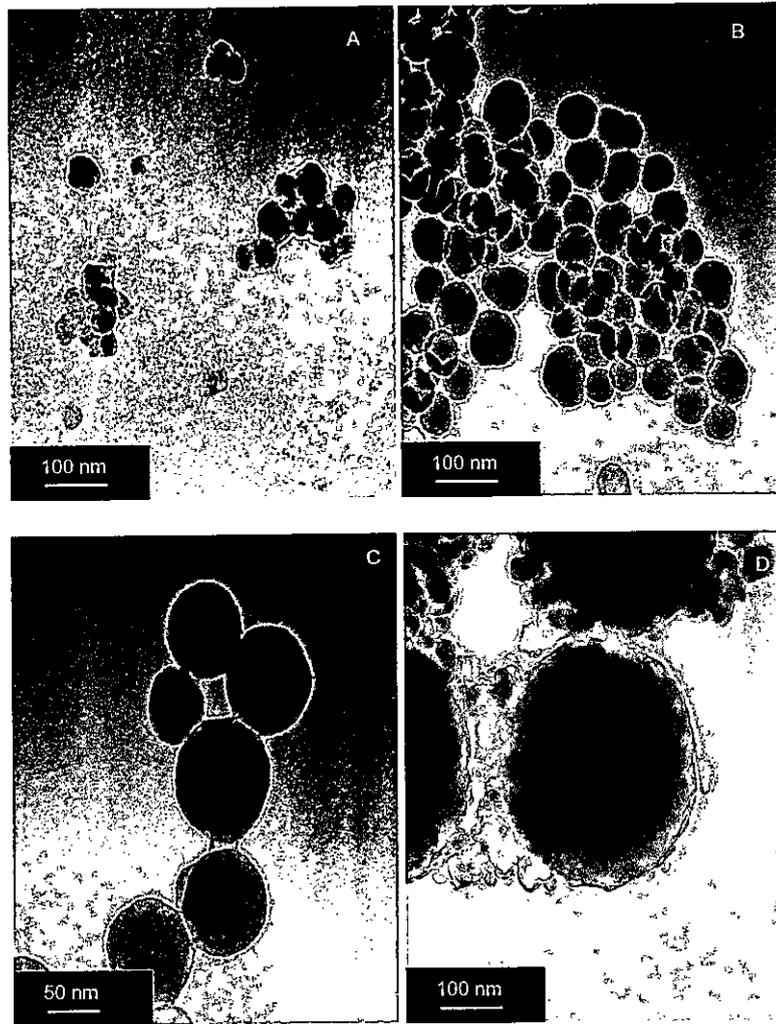


Figura 5.3: Imágenes de HRTEM de las nanoesferas en solución: A) 30 nm, B) 44 nm, C) 70 nm y D) 200 nm.

Las esferas sintetizadas por el método de Batch B son las usadas en la preparación de nanocompositos de policaprolactama y polipropileno.

5.3.1 Nanocompositos de polipropileno

Los nanocompositos de polipropileno (PP) con las nanoesferas se prepararon utilizando las matrices de polipropileno con distinto peso molecular, PP26 y PP13 conteniendo un 1 % p/p de nanoesferas como carga. Los resultados obtenidos de la caracterización de estos nanocompositos se muestran en esta sección. Mezclas de los polipropilenos con compatibilizante (PP-g-AM) sin nanoesferas fueron preparadas en las mismas condiciones de los nanocompositos para usarlas como blanco

5.3.1.1 Propiedades térmicas.

En varias ocasiones los cambios en las propiedades físicas de las matrices poliméricas debido a la adición de partículas inorgánicas puede ser explicada por diferencias en las propiedades térmicas de la mezcla resultante. Se ha observado que cambios en la cristalinidad, temperaturas de fusión y cristalización y entalpías de cristalización pueden generar amplias diferencias en las propiedades finales del polímero. Se esperaba que las nanoesferas pudieran actuar como agentes nucleantes y que eso influenciara las propiedades de los nanocompositos. Por lo tanto, las propiedades térmicas de estos compositos fueron evaluadas y los resultados se resumen en la Tabla 5.2. Se observa que la temperatura de fusión de todos los nanocompositos decrece levemente en comparación con el polímero puro. La disminución varía en las muestras en el rango de 1-3 °C sin ninguna tendencia en particular. La temperatura de inicio de la cristalización de los nanocompositos preparados con PP26 disminuye de

2 a 3 °C mientras que la de los nanocompositos con PP13 no cambia (variación de 1°C). La diferencia de comportamiento en la temperatura de inicio de la cristalización de los dos tipos de polipropileno indica que el polímero con mayor índice de fluidez (PP26) tiene mejor incorporadas las nanoesferas como indica su mayor efecto en el proceso de cristalización. La disminución en la cristalización indica que las esferas no están actuando como agentes nucleantes y que en realidad están interrumpiendo el proceso de cristalización, ya sea por su sola presencia o a través de la octadecilamina enlazada a ellas, de cualquier forma el efecto es mínimo.

Tabla 5.2 Propiedades térmicas de los nanocompositos de polipropileno.

Diámetro de esferas (nm)	PP26			PP13		
	T _c (°C)	T _f (°C)	χ _c (%)	T _c (°C)	T _f (°C)	χ _c (%)
–	126	163	64	123	163	61
12	125	160	64	122	159	64
30	123	162	68	123	163	58
36	123	160	64	123	161	62
44	123	161	66	123	162	64
70	124	162	65	123	161	65
150	124	162	67	123	161	64

T_c: Temperatura inicio de cristalización, T_f: Temperatura de fusión;

χ_c: Porcentaje de cristalinidad, Contenido de esferas: 1 % p/p

5.3.1.2 Propiedades mecánicas

La diferencia en viscosidades entre los dos polipropilenos debería afectar la dispersión de las partículas de silicio en la matriz polimérica. El polímero PP26 con más alto índice de fluidez, menos viscoso bajo las condiciones de procesamiento, debería generar nanocompositos de mejor calidad. Los resultados para el análisis de las propiedades mecánicas se muestran en la Tabla 5.3. Se observa que hay un aumento promedio en el módulo de Young en el PP26 de aproximadamente 15%. Hay una variación de acuerdo a las partículas usadas, sin embargo, no hay una tendencia clara. Por ejemplo, el nanocomposito preparado con las esferas de 30 nm de diámetro presenta un incremento en el módulo de Young de 21% mientras que el preparado con las esferas de 44 nm tiene un incremento de 16 % y finalmente las esferas más pequeñas (12 nm) un aumento de 11%. La elongación a la rotura, que en general decrece en los compositos poliméricos muestra una pequeña disminución en casi todas las muestras, con sólo una muestra que mantiene el valor original.

Tabla 5.3. Propiedades mecánicas de los nanocompositos de polipropileno.

Diámetro esferas (nm)	PP26		PP13	
	Modulo de Young (MPa)	Elongación a la rotura (%)	Modulo de Young (MPa)	Elongación a la rotura (%)
–	1123	7	1076	8
12	1252	4	1063	4
30	1361	7	1107	7
36	1305	4	1148	7
44	1316	5	1147	6
70	1170	7	1098	7
150	1326	5	1085	9

Error : 10%, Contenido de esferas: 1 % p/p

La incorporación de las esferas en la matriz de PP13 resulta en un aumento del modulo de Young de menos de un 10 %, menor que el observado en las muestras preparadas con PP26. La elongación a la rotura también se ve modificada, así con el uso de las esferas más pequeñas se obtiene una disminución de cerca de 50% y las muestras con las esferas de mayor tamaño (30, 36 y 44 nm) muestran una disminución de la elongación a la rotura de 18, 18 y 30 %, respectivamente. La muestra que contiene las esferas de 150 nm genera un aumento de cerca de un 8% en la elongación a la rotura. Esto es sorprendente, ya que la incorporación de materiales inorgánicos en poliolefinas

en general genera una disminución en la elongación a la rotura incluso con cargas muy pequeñas.

En resumen se puede decir que las nanoesferas de silicio tienen un pequeño efecto en las propiedades mecánicas del material, lo que era esperado debido a su baja razón de aspecto (~ 1).

5.3.1.3 Efecto del porcentaje de carga.

El efecto del contenido de las nanoesferas en la matriz de polipropileno se estudio usando 3 y 5 % p/p como porcentaje de carga en nanocompositos preparados con PP26 y las esferas con un diámetro de 30 nm. Se eligieron estas esferas debido a su comportamiento de permeabilidad, son las esferas más pequeñas que producen un aumento en la permeabilidad como se verá en el Capítulo VI.

Las propiedades térmicas indican que la incorporación adicional de esferas no afecta las temperaturas de inicio de cristalización y de fusión, comparados con las muestras con 1 % p/p de esferas. Los valores obtenidos para los nanocompositos que contienen 3 % p/p y 5 % p/p fueron T_c : 126 °C y 128 °C, y T_f : 162 °C y 163 °C, respectivamente. El porcentaje de cristalinidad muestra un pequeño cambio 68% (3 % p/p) y 63% (5 % p/p), pero no es muy significativo.

El modulo de Young de los polímeros no cambia significativamente con el aumento del porcentaje de carga, con la muestra de 3 % p/p presenta un valor de módulo de 1013 MPa y en la muestra con 5 % p/p de 1065 MPa. Estos valores representan un decrecimiento comparado con las muestras de 1 % p/p pero son iguales al valor obtenido para el PP26 puro.

5.3.1.4. Efecto del peso molecular del polipropileno.

Se pensó que la selección de dos polipropilenos con distinto peso molecular podría producir distintos comportamientos al adicionarles nanopartículas esféricas. Las propiedades físicas soportan esta conclusión; el módulo de Young de los nanocompositos de PP26 aumenta en promedio 165 MPa (15%) mientras que para el PP13 aumenta en promedio 32 Mpa (3%). Esto debido a la menor viscosidad del PP26, lo que ayuda a dispersar de mejor manera las esferas en la matriz y eso permite un mejor refuerzo del polímero.

5.3.2 Nanocompositos de policaprolactama

Los nanocompositos de policaprolactama se prepararon con las nanoesferas con un porcentaje de carga de 3 % p/p. La policaprolactama que se utiliza como blanco corresponde al polímero sometido a las mismas condiciones de mezcla que los nanocompositos.

5.3.2.1 Propiedades térmicas

Al igual que en la caso de los nanocompositos preparados con polipropileno, se estudiaron las propiedades térmicas de los nanocompositos de policaprolactama y los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 5.4. Se observa que la adición de las nanoesferas a la matriz de policaprolactama disminuye levemente la temperatura de inicio de cristalización (1-4 °C), indicando que las nanoesferas no están actuando como agentes nucleantes sino que están retrasando la velocidad de cristalización. La temperatura de fusión de la forma cristalina α y γ no se modifican significativamente con las nanoesferas mostrando una variación de sólo 2 °C. Por otra parte, se observa que la adición de las esferas al polímero provoca una disminución de aproximadamente 20 % en el porcentaje de cristalinidad. Esto se debe a que las esferas interrumpen el empaquetamiento de las cadenas poliméricas debido a la rigidez estructural de la policaprolactama, lo que no le permite acomodar nanopartículas sin tener un cambio significativo en el ordenamiento de sus cadenas.(Andrady, A. L., y col.,2004) Por otra

parte, la octadecilamina presente en las nanoesferas, también podría estar impidiendo que las cadenas del polímero se ordenen de manera adecuada.

Tabla 5.4: Propiedades térmicas de nanocompositos de policaprolactama.

Diámetro de esferas (nm)	T _c (°C)	T _f α (°C)	T _f γ (°C)	χ _c (%)
-	202	223	217	38
12	196	222	217	29
30	197	222	215	28
36	201	223	216	31
44	200	222	216	28
70	198	221	216	29
150	198	222	216	28

T_c: Temp. inicio de cristalización, T_f: Temp.de fusión;
 χ_c: Porcentaje de cristalinidad, Contenido de arcilla: 3 % p/p

5.3.2.2 Difracción de Rayos-X

Mediante difracción de rayos-X se determinó la proporción de ambas formas cristalinas y zona amorfa de la PA6 en cada muestra. Para ello se siguió el mismo procedimiento descrito en el capítulo IV (Figura 4.10). Los resultados se muestran en la Tabla 5.5. Se observa que en todas las muestras hay una disminución del porcentaje de las formas cristalinas, manteniéndose en mayor proporción la forma α . No existe una diferencia significativa en los valores encontrados para las diferentes muestras, en general el porcentaje de forma α es en promedio 32 % y la forma γ permanece con un valor de alrededor de 6 %, independiente del diámetro de las esferas. La única diferencia está en la muestra con esferas de 12 nm, donde el valor de la forma γ es de 2%. La zona amorfa presenta casi el mismo valor en todas las muestras (alrededor de 60%), independiente de las proporciones de cada forma cristalina.

Tabla 5.5: Porcentaje de las formas cristalinas y zona amorfa de PA6

Muestra	Forma α (%)	Forma γ (%)	Zona amorfa (%)
PA6	48,1	11,4	40,5
12 nm	36,4	2,0	61,6
30 nm	30,7	5,6	64,0
36 nm	33,9	6,6	59,4
44 nm	26,9	6,4	66,3
70 nm	34,8	5,4	59,8
150 nm	30,9	7,0	62,0

5.3.2.3 Propiedades mecánicas

Los resultados obtenidos en el análisis de las propiedades mecánicas de los nanocompositos de policaprolactama con nanoesferas se muestran en la Tabla 5.6. Se observa que la adición de las nanoesferas en la matriz polimérica incrementa el módulo de Young en todas las muestras, pero no presenta una correlación entre el tamaño de la esfera utilizada y el incremento alcanzado. Los nanocompositos preparados con las esferas de 30 y 150 nm casi no presentan un aumento módulo de Young, mientras que las muestras preparadas con las esferas de 36, 44 y 70 nm muestran un incremento promedio de 8 %. La elongación a la rotura disminuye en promedio un 34 %.

Tabla 5.6: Propiedades mecánicas de los nanocompositos de policaprolactama

Diámetro esferas (nm)	Módulo de Young (MPa)	Elongación a la rotura (%)
-	1761	31
12	1931	10
30	1766	12
36	1954	7
44	1836	11
70	1923	10
150	1778	12

Error : 10%; Contenido de esferas: 3 % p/p

Al igual que en el caso de los nanocompositos de polipropileno, las nanoesferas no afectan significativamente las propiedades mecánicas del material debido a su baja razón de aspecto (~ 1).

5.3.2.4 Efecto del porcentaje de carga.

De la misma manera que para el caso de polipropileno, se evaluó el efecto del contenido de las nanoesferas en la matriz de policaprolactama y para ello se usó 1 y 5 wt % como porcentaje de esferas con un diámetro de 44 nm.

Los resultados de las propiedades térmicas muestran que la incorporación adicional de esferas no afecta las temperaturas de inicio de cristalización y de fusión comparados con las muestras con 3 wt%. Los valores obtenidos para los nanocompositos que contienen 1 % p/p y 5 % p/p fueron T_c : 202 °C y 202 °C, $T_f \alpha$: 222 °C y 222 °C, y $T_f \gamma$: 216 °C y 217 °C, respectivamente. El porcentaje de cristalinidad para el nanocompositos con 1 % p/p y 5 % p/p presentan los siguientes valores 36% y 28 %, siguiendo la tendencia de los nanocompositos con 3 % p/p.

El modulo de Young de los nanocompositos no cambia significativamente con el aumento del porcentaje de carga a 5 % p/p, obteniéndose un valor de 1865 MPa. Al disminuir el porcentaje de esferas a 1 % p/p se observa una pequeña disminución en el valor del módulo de Young (1770 MPa) en comparación con la muestra con 5 % p/p. Sin embargo, las diferencias encontradas para el valor del módulo de Young no son

significativas, estando casi en el porcentaje de error. La elongación a la rotura disminuye en igual proporción, mostrando leves diferencias. Por lo tanto, se puede concluir que no hay variaciones importantes en las propiedades mecánicas al usar porcentajes de esferas entre 1 y 5 % p/p.

5.4 CONCLUSIÓN

En esta sección se muestra la síntesis de nanoesferas de silicio con una distribución monomodal de tamaño y su incorporación en dos polipropilenos de diferente peso molecular y policaprolactama. Los nanocompositos presentan un aumento en el módulo de Young y una disminución en la elongación a la rotura en comparación con el polímero puro.

Polipropileno

La incorporación de las nanoesferas no afecta significativamente las propiedades térmicas de las matrices de polipropileno. El PP con el índice de fluidez (MFI) más alto, probó producir una mejor dispersión de las partículas, indicando que la selección de la matriz polimérica es importante en la preparación de nanocompositos de calidad.

Policaprolactama

Las temperaturas de fusión de las fases cristalinas de la policaprolactama no se ven significativamente afectadas al incorporar las nanoesferas a la matriz polimérica. Sin embargo, el grado de cristalinidad presenta una disminución de 20% independiente del tamaño de esfera adicionada. Las nanoesferas no están actuando como agentes nucleantes en los nanocompositos como lo indica la disminución de la temperatura de inicio de cristalización.

5.5 BIBLIOGRAFÍA

Andrady, A. L., Merkel, T. C. y Toy, L. G. 2004. Effect of particle size on gas permeability of filled superglassy polymers. *Macromolecules*. 37. 4329-4331

Kazuo, A., Boping, L., Minoru, T. y Koh-Hei, N. 2006. Homogeneously Dispersed Poly(propylene)/SiO₂ Nanocomposites with Unprecedented Transparency. *Macromolecular Rapid Communications*. 27. 910-913

Kim, K. D. y Kim, H. T. 2002. Formation of Silica Nanoparticles by Hydrolysis of TEOS Using a Mixed Semi-Batch/Batch Method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 25. 183-189

Moncada, E., Quijada, R. y Retuert, J. 2007. Nanoparticles prepared by the sol-gel method and their use in the formation of nanocomposites with polypropylene. *Nanotechnology*. 18. 0957-4484

Monserrat, G., Jonathan, B., Ramon, E. G., Daniele, C., Javier, G.-T., Werner, E. V. Z., Henk, V. y Dave, H. A. B. 2004. Hybrid organic inorganic nylon-6/SiO₂ nanocomposites: Transport properties. *Polymer Engineering and Science*. 44. 1240-1246

CAPITULO VI

PROPIEDADES BARRERA DE LOS NANOCOMPOSITOS POLIMÉRICOS

6.1 INTRODUCCIÓN

Las propiedades de barrera de una película polimérica se pueden modificar adicionando partículas inorgánicas no porosas como arcillas naturales y nanoesferas de SiO_2 .(Choudalakis, G. y Gotsis, A. D.,2009, Francesco, C., y col.,2008, Pavlidou, S. y Papaspyrides, C. D.,2008, Zou, H., y col.,2008) Las arcillas modificadas al ser adicionadas a una matriz polimérica producen una mejoría en las propiedades de barrera, debido a que crean un camino más tortuoso para el gas y por lo tanto, disminuyen la permeabilidad de la película. (Bharadwaj, R. K.,2001, Minelli, M., y col.,2008) Dependiendo de la estructura del modificador orgánico se obtienen distintas interacciones polímero-arcilla y eso lleva a una diferente dispersión de las láminas de arcilla y como consecuencia las propiedades barreras finales del material cambian en distinta proporción.(Debashis, S., y col.,2008, Fu, S.-Y., y col.,2008, Katti, K. S., y col.,2006)

Por otro lado, la adición de nanoesferas a los polímeros puede tener dos efectos. En primer lugar pueden actuar como barrera al paso de gases disminuyendo la permeabilidad del material mediante la generación de un camino más tortuoso para el gas. Sin embargo, las esferas también pueden aumentar la permeabilidad a gases de las diferentes películas poliméricas debido a que las esferas pueden generar cavidades en las matrices poliméricas por donde los gases pueden viajar más libremente. (Andrady, A. L., y col.,2004, Cong, H., y col.,2007, Merkel, T. C., y col.,2002, Zhou, J.-H., y col.,2006)

Estas cavidades o agujeros se pueden generar por mala interacción entre el polímero y las esferas y/o por la habilidad de las esferas de interrumpir el empaquetamiento de las cadenas de los polímeros, especialmente en polímeros polares como la policaprolactama. Con esto se aumenta el volumen libre del polímero (Cornelius, C. J. y Marand, E.,2002) y por lo tanto, los gases tienen más lugares por donde pasar a través de la película sin enfrentar ninguna barrera.

En este capítulo se discuten las propiedades barreras de todos los nanocompositos de polipropileno y policaprolactama preparados tanto con arcillas modificadas orgánicamente como con las nanoesferas de SiO_2 . Las propiedades barreras se evalúan determinando la permeabilidad hacia los gases de oxígeno y nitrógeno; y la velocidad de transmisión de vapor de agua que presentan las diferentes muestras.

6.2 MATERIALES Y MÉTODOS

Medidas de permeabilidad: Las películas para medidas de permeabilidad fueron preparadas mediante el prensado de los nanocompositos a 250 °C (policaprolactama) y a 190°C (polipropileno). El espesor de las películas fue de 0,20 mm. Círculos de 2 cm de diámetro fueron cortados de las regiones más homogéneas de las películas para ser colocadas en la celda de permeabilidad.

La permeabilidad de los nanocompositos poliméricos fue evaluada usando el método del tiempo de retardo. En este procedimiento se registra la presión de salida (baja presión) con respecto al tiempo y se construye un gráfico con los datos obtenidos (Figura 6.1). Una vez que se alcanza el estado estacionario se determina la pendiente de la zona lineal del gráfico y con este valor se calcula la permeabilidad de la muestra (Ec. 6.1). El equipo de medición corresponde a una celda de permeación construida en nuestro laboratorio, cuyo diseño se muestra en la Figura 6.2. La celda se sella y ambos lados de la película se someten a un vacío de (10^{-3} bares) por 2 horas. Un lado de la celda es expuesto a una presión entre 1-4 bar de oxígeno o nitrógeno y la permeación a través de la película polimérica es medida monitoreando el aumento de presión en el otro lado de la película. Una vez que se alcanzan las condiciones de estado estacionario se calcula la permeabilidad (P) usando la Ecuación 6.1.

$$P = \frac{273}{76} \left(\frac{V_b I}{A T p_a} \right) \frac{dp_b}{dt} \quad (\text{Ec.6.1})$$

donde V_b es el volumen del lado de baja presión, l es el espesor de la película polimérica, A es el área efectiva de la película polimérica, p_a es la presión aplicada de gas en el lado de alta presión, dp_b/dt corresponde a la pendiente de la curva presión vs tiempo luego que el sistema alcanza el estado estacionario (región lineal) y T es la temperatura absoluta. La permeabilidad se expresa en unidades de barrer, donde $1 \text{ barrer} = (10^{-10} \text{ cm}^3 (\text{STP}) \text{ cm}/\text{cm}^2 \text{ s cm Hg})$.

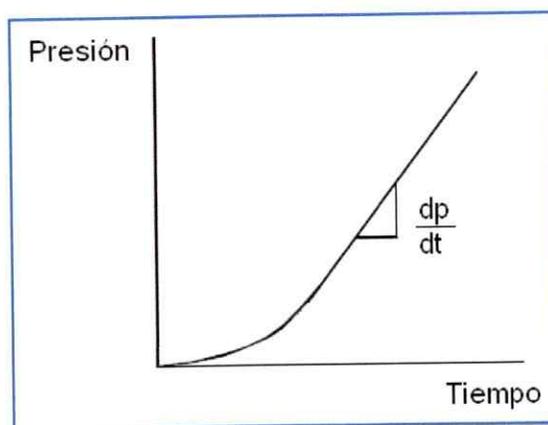


Figura 6.1: Ejemplo de curva de permeación obtenida por el método de tiempo de retardo

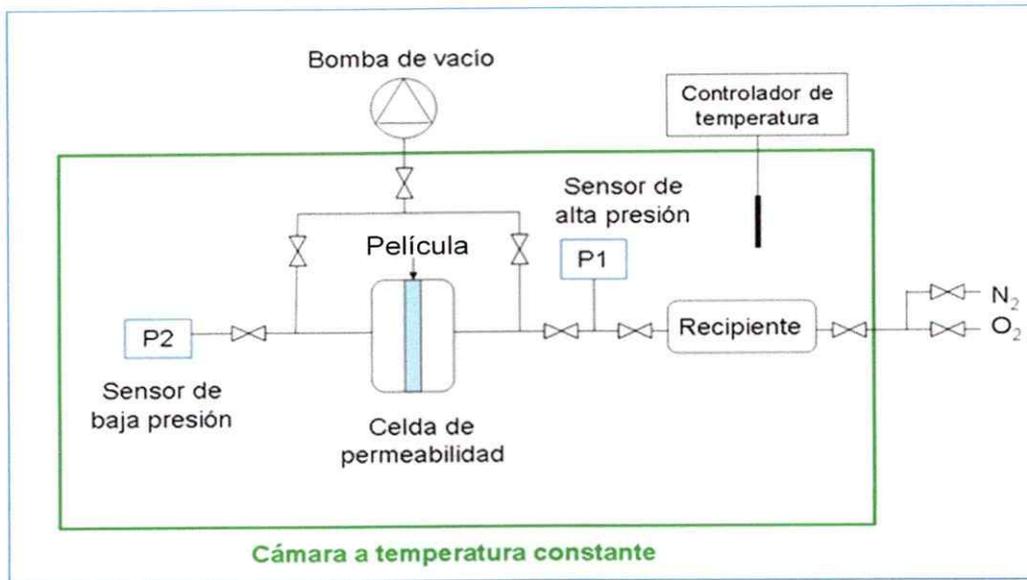


Figura 6.2: Esquema de la celda de permeabilidad

Medidas de la velocidad de transmisión de vapor de agua (VTVA): La velocidad de transmisión de vapor de agua fue medida usando el método *dry-cup*, usando un vaso de aluminio equipado con o-rings de goma para sellar. Los vasos de aluminio fueron llenados parcialmente con pentóxido de fósforo y en la parte superior se colocó la película de la muestra a medir; encima de la muestra se pone un seguro que afirma a la película. Los vasos se colocan en una cámara cerrada, que tiene una humedad relativa de 90% y una temperatura 23°C. El peso de las muestras fue registrado cada 24 horas por un mínimo de 7 días. Un esquema del sistema utilizado se muestra en la Figura 6.3.

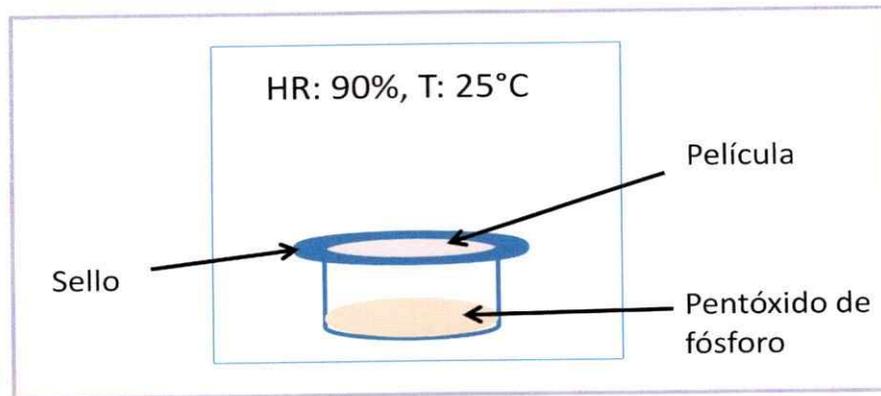


Figura 6.3: Esquema del sistema utilizado para medir la VTVA

6.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se muestran y discuten los resultados obtenidos en las medidas de la velocidad de transmisión de vapor de agua junto con la permeabilidad hacia los gases oxígeno y nitrógeno de todas las muestras caracterizadas en los capítulos IV y V.

6.3.1 Nanocompositos de policaprolactama con arcillas modificadas

Los resultados obtenidos para la permeación de O₂, N₂ y vapor de agua, de los nanocompositos de policaprolactama (PA6) preparados con la arcilla Cloisite 30B (C30B) y con las muestras de la arcilla Cloisite Na⁺ modificada, tanto con los compuestos sintetizados como con los comerciales, se analizan en esta sección.

6.3.1.1 Permeabilidad a O₂ y N₂ de los nanocompositos PA6-C30B

Los valores determinados para la permeabilidad a oxígeno y nitrógeno de los nanocompositos PA6-C30B se muestran en la Tabla 6.1. Se observa que en todas las muestras la adición de arcilla produce una disminución en la permeabilidad a ambos gases y este decrecimiento va en directa correlación con el porcentaje de arcilla adicionado a la matriz polimérica. La muestra con 1 % p/p de arcilla presenta una disminución en permeabilidad de 6 %, al aumentar la cantidad de arcilla a 3 % p/p la permeabilidad disminuye en 19 %, y para los nanocompositos con 5 % p/p se obtiene un decrecimiento del 40 %. Por lo tanto, las láminas de arcilla están actuando como una

superficie impermeable hacia los gases, por lo que estos gases deben seguir un camino más largo para pasar a través de la película polimérica, es decir, se crea un camino más tortuoso para el gas. (Choudalakis, G. y Gotsis, A. D.,2009, Picard, E., y col.,2007) En la Tabla 4.6 se observa que el porcentaje de cristalinidad de los nanocompositos es 20 % menor que la cristalinidad de la policaprolactama pura, esto debería llevar a un aumento en la permeabilidad debido a que la zona cristalina de los polímero actúa como barrera (Kanchan, G. y Benny, D. F.,1994). Sin embargo, los resultados indican que el efecto en la disminución de la cristalinidad no afecta a la permeabilidad sino que el efecto de las láminas de arcillas dispersas en la matriz es mucho más significativo. Esto se debe a que las láminas de las arcillas presentan una alta razón de aspecto (largo/espesor) y al estar bien dispersas en el polímero (Figura 4.5) el área superficial total es grande, generando un aumento en las propiedades barrera del material. En la Tabla 6.1, también se observa que la selectividad de los nanocompositos se mantiene constante independiente de la concentración de arcilla adicionada. Por lo tanto, no hay efecto de las arcillas en la selectividad a estos gases en el composito.

Tabla 6.1: Permeabilidad a O₂ y N₂ en los nanocompositos PA6-C30B.

Muestra	PO ₂ (Barrer)	PN ₂ (Barrer)	Selectividad (O ₂ /N ₂)
PA6	0,64	0,60	1,1
PA6-1 % p/p C30B	0,60	0,58	1,0
PA6-3 % p/p C30B	0,52	0,48	1,1
PA6-5 % p/p C30B	0,39	0,33	1,2

P: Permeabilidad, C30B: Cloisite 30B, PA6: Policaprolactama

6.3.1.2 Velocidad de transmisión de vapor de agua de los nanocompositos PA6-C30B

Los resultados determinados para la velocidad de transmisión de vapor de agua (VTVA) se pueden ver en la Tabla 6.2. Se observa que la VTVA de los nanocompositos disminuye significativamente en comparación con el polímero puro y esta disminución se correlaciona con la cantidad de arcilla adicionada. Así, los nanocompositos preparados con 1 % p/p presentan una disminución de un 19 % (7,3 g/m² x día) y los preparados con 5 % p/p de 73 % (2,4 g/m² x día) con respecto a la PA6. Nuevamente, las láminas de arcillas están actuando como una barrera al paso del vapor de agua a través de la película polimérica, retrasando el paso de las moléculas de agua mediante el mecanismo de camino tortuoso (Choudalakis, G. y Gotsis, A. D., 2009, Picard, E., y col., 2007).

Tabla 6.2: VTVA de los nanocompositos PA6-C30B

Muestra	VTVA (g/m ² x día)
PA6	9,0
PA6-1 % p/p C30B	7,3
PA6-3 % p/p C30B	4,5
PA6-5 % p/p C30B	2,4

6.3.1.3 Permeabilidad a O₂ y N₂ de los nanocompositos PA6-CNa⁺/modificada

La permeabilidad a O₂ y N₂ de los nanocompositos preparados con la Cloisite Na⁺ modificada con *N*-(3-metoxi-3-oxopropil)-1-octadecil amonio (OEster), *N*-octadecil-10-undecenamida (OC11), octadecilamina (ODA), cloruro de *N*-bencil-*N,N*-dimetil 1-octadecil amonio (CB), cloruro de tributil-tetradecil- fosfonio (CP), cloruro de dimetil-1-octadecil- $\{3\text{-(trimetoxisilil)propil}\}$ amonio (CD) y arquad 2HT-75 (AR), se muestran en la Tabla 6.3. Se observa que en la muestra PA6-CNa⁺/OEster hay una dsminución en la permeabilidad al O₂ de 27 % y al N₂ en 28%. En la muestra PA6-CNa⁺/ODA hay una disminución de 14 y 10 % para O₂ y N₂, respectivamente, en comparación con la matriz polimérica pura. La disminución en la permeabilidad a ambos gases indica que las láminas de arcillas en el polímero actúan como barrera al paso del O₂ y N₂ a través de la película (Choudalakis, G. y Gotsis, A. D.,2009). La diferencia entre los valores de permeabilidad de estas muestras se debe a la mejor interacción de la

policaprolactama con la arcilla modificada con OEster que con la arcilla modificada con ODA. Esto lleva a que en el nanocomposito preparado con la primera arcilla, la zona amorfa del polímero sea menor que para el caso de la segunda muestra (PA6-CNa⁺/ODA) como se observa en la Tabla 4.9. Esto afecta la permeabilidad debido a que los gases viajan a través de la zona amorfa del polímero y la zona cristalina actúa como una barrera para estos. En el caso del nanocomposito preparado con la arcilla sin modificador (CNa⁺) se ve un aumento significativo para la permeabilidad a O₂ y N₂ con respecto al polímero puro. Esto se debe a la baja o nula dispersión de las láminas de arcilla en la matriz polimérica, que genera una mala interacción polímero-arcilla, por lo que se crean cavidades alrededor de los aglomerados de arcilla. Con esto se aumenta el volumen libre del polímero y los gases encuentran más zonas disponibles para viajar más libremente a través de la matriz polimérica (Monserrat, G., y col.,2004, Takahashi, S. y Paul, D. R.,2006).

La muestra PA6-CNa⁺/OC11 presenta un gran incremento en la permeabilidad hacia ambos gases, comparado con el polímero puro y con la muestra PA6-CNa⁺, a pesar que esta última muestra presenta un mayor porcentaje de zona amorfa. La razón de este comportamiento se debe principalmente a las aglomeraciones formadas en el nanocomposito preparado con la arcilla CNa⁺/OC11 como se aprecia en la Figura 4.11D. Estas aglomeraciones de arcilla, producto de la mala interacción polímero-arcilla, generan espacios o cavidades significativamente grandes alrededor de la arcilla y como consecuencia el efecto barrera de las arcillas se ve solapado por el aumento del volumen

libre del polímero. Así, los gases pasan rápidamente y sin obstáculo por las cavidades generadas y aumentan significativamente la permeabilidad de la muestra.

En el caso de las muestras de arcillas que fueron modificadas con los compuestos comerciales (CB, CP, CD y AR). Se observa que los nanocompositos preparados con la arcilla CNa^+ modificada con cloruro de *N*-bencil-*N,N*- dimetil-1-octadecil amonio (CB), y cloruro de tributil-tetradecil-fosfonio (CP) muestran una disminución a la permeabilidad hacia ambos gases. La muestra PA6- CNa^+ /CB presenta una disminución de 22% para O_2 y de 27% para N_2 en comparación con la policaprolactama pura. En el caso de la muestra PA6- CNa^+ /CB la disminución en permeabilidad alcanza valores de 17% y 28 % para O_2 y N_2 , respectivamente. En este caso las láminas de arcilla están actuando como barrera a los gases, debido a que se encuentran bien dispersas en la matriz polimérica como se aprecia en las imágenes de TEM (Figura 4.14). Ambas muestras de arcilla mostraron una buena dispersión en la matriz polimérica sin la formación de aglomerados de arcilla como se parecía en la Figura 4.12 C y D. Esto indica que hubo una buena interacción polímero-arcilla a pesar que los grupos presentes en su estructura no son polares como en el caso de la Cloisite 30 B (2 grupos hidroxilos). De todas formas la dispersión de la arcilla modificada con el compuesto que presenta un anillo bencénico (CB) es mejor que la obtenida con el compuesto CP, que tiene sólo cadenas apolares en su estructura, como se observa en los patrones de difracción de rayos-X (Figura 4.9), donde la muestra con CP presenta el peak de difracción de la arcilla. El anillo bencénico presenta un menor impedimento estérico para las cadenas de

la policaprolactama cuando entran en el espacio interlaminar de la arcilla y por lo tanto se dispersa de mejor manera que el compuesto CP que presenta 3 grupos butilo.

En la Tabla 6.3, también se observa que las muestras PA6-CNa⁺/AR y PA6-CNa⁺/CD presentan aumento significativo en la permeabilidad a oxígeno y nitrógeno, alcanzando valores de permeabilidad de 11,4 y 45,8 barrer para oxígeno y para nitrógeno se obtienen valores de 7,33 y 45,6 barrer, respectivamente. Este aumento en la permeabilidad se debe principalmente a la formación de aglomerados de arcilla en los nanocompositos (Figura 4.14 E y F) que generan cavidades en la matriz polimérica alrededor de la arcilla. Este efecto es mucho mayor con la arcilla CNa⁺/CD, que mostró la peor interacción con la PA6 formando mayor número de aglomerados y de mayor tamaño. En el caso de la muestra PA6-CNa⁺/AR, las cavidades formados son más pequeñas debido a que la interacción PA6-arcilla fue levemente mejor. La gran diferencia entre estas dos muestras se debe a la estructura de los modificadores orgánicos (Figura 3.1). El compuesto cloruro de dimetil-1-octadecil-{3-(trimetoxisilil)propil} amonio (CD) presenta un átomo de silicio que puede estar interaccionando con la lámina de arcilla opuesta a la del nitrógeno, por lo tanto eso crea un gran impedimento estérico para las cadenas poliméricas y muy pocas de ellas lograron ingresar al espacio interlaminar como se aprecia en el patrón de difracción de rayos-X (Figura 4.9), donde sólo se encontró un aumento de 1 Å en la distancia interlaminar. El mismo efecto se observa en la imagen de TEM (Figura 4.14 D), donde se aprecian los estados tactoides de la arcilla. Esta pobre interacción con el polímero ocasiona las aglomeraciones de arcilla en la muestra y las cadenas del polímero sólo

rodean la arcilla, dejando grandes cavidades alrededor de la arcilla. En el caso de la muestra con Arquad (AR), son las dos cadenas alquílicas que tiene en su estructura las que generan el impedimento estérico. Sin embargo, no es tan dramático que el ocasionado por el compuesto CD, por lo que las cadenas de la policaprolactama pueden entrar en el espaciamiento interlaminar en mayor proporción como se observa en el patrón de difracción de rayos-X, donde hay un incremento de la distancia interlaminar de 12,2 Å y en las imágenes de TEM, donde no se ven estados tactoides sino que aparecen estados intercalados y exfoliados.

En los nanocompositos preparados con la Cloisite Na⁺ modificada con los compuestos CB, CP y CD no hay diferencia en la selectividad de las muestras con respecto al polímero puro. Sin embargo, la muestra con AR tiene un aumento en la selectividad hacia el oxígeno, por lo que podría ser usada potencialmente como una membrana para separación de oxígeno de nitrógeno.

En general, se observa que para todas las muestras el O₂ permea de manera más rápida que el N₂ y esto se debe a la diferencia de tamaño que existe entre estos gases, siendo el oxígeno (3,46 Å) más pequeño que el nitrógeno (3,64 Å). (Vladimirov, V., y col.,2006)

Tabla 6.3: Permeabilidad a O₂ y N₂ de los nanocompositos de PA6 preparados con la CNa⁺/modificada

Muestra	PO ₂ (Barrer)	PN ₂ (Barrer)	Selectividad (O ₂ /N ₂)
PA6	0,64	0,60	1,1
PA6-CNa ⁺	8,32	7,75	1,1
PA6- CNa ⁺ /OC11	19,9	16,9	1,2
PA6- CNa ⁺ /OEster	0,47	0,43	1,1
PA6- CNa ⁺ /ODA	0,55	0,54	1,0
PA6- CNa ⁺ /CD	45,8	45,6	1,0
PA6- CNa ⁺ /AR	11,4	7,33	1,6
PA6- CNa ⁺ /CB	0,50	0,44	1,1
PA6- CNa ⁺ /CP	0,53	0,43	1,2

P: Permeabilidad; Contenido arcilla: 3 % p/p

6.3.1.4 Velocidad de transmisión de vapor de agua de los nanocompositos PA6- CNa⁺/modificada.

Los valores para la velocidad de transmisión de vapor de agua (VTVA) se muestran en la Tabla 6.4. Se observa que en todas las muestras hay una disminución en VTVA. Las muestras PA6-CNa⁺/OEster y PA6-CNa⁺/ODA presentan la mayor disminución alcanzando valores de 5,3 y 5,5 g/m² x día, respectivamente. Valores que son en promedio 40 % más bajos que la VTVA del polímero puro (9,0 g/m² x día). Al

igual que en el caso de la permeabilidad a O_2 y N_2 , las láminas de arcilla están actuando como barrera hacia el paso del vapor de agua. El valor de VTVA determinado para el nanocomposito PA6-CNa⁺/OEster es comparable al obtenido para los nanocompositos preparados con C30B (4,48 g/m² x día). Esto permite inferir que si el modificante sintetizado tuviese dos grupos ester o incluso tres, se podría mejorar su comportamiento en comparación con el conseguido con la arcilla C30B que es la que comúnmente se usa para preparar nanocompositos con policaprolactama.

Los nanocompositos PA6-CNa⁺/OC11 y PA6-CNa⁺ no muestran un aumento en la VTVA como ocurre en la permeabilidad a O_2 y N_2 , es más presentan una disminución de 22 % y 10 %, respectivamente en comparación con el polímero puro. Este comportamiento se debe a que la molécula de agua tiene una naturaleza polar, por lo tanto siente atracción hacia las arcillas que son hidrofílicas. Entonces, el agua se puede adsorber en las láminas de arcilla y eso tiene como consecuencia el retraso de su paso a través de la película, consiguiendo una disminución en el valor final de VTVA. La diferencia en los valores encontrados para ambas muestras se puede deber a que la muestra PA-CNa⁺/OC11 presenta algunas láminas dispersas en la matriz, lo que genera más sitios de contacto con las moléculas de agua, debido al aumento del área superficial total en comparación con la arcilla CNa⁺ que se encuentra principalmente en estado tactoide.

La velocidad de transmisión de vapor de agua obtenida para los nanocompositos preparados con cloruro de *N*-bencil-*N,N*- dimetil 1-octadecil amonio (CB), cloruro de

tributil-tetradecil- fosfonio (CP), cloruro de dimetil-1-octadecil-{3-(trimetoxisilil)propil} amonio (CD) y arquad 2HT-75 (AR) también se muestran en la Tabla 6.4. Se observa que en todas las muestras hay una disminución en la VTVA en comparación con el polímero puro. Se obtienen disminuciones de 32 % (CB), 42 % (CP), 38 % (CD) y 44 % (AR), valores inferiores que el determinado para la arcilla Cloisite 30B. Sin embargo, no se observa una clara tendencia entre los diferentes modificadores orgánicos usados en la Cloisite Na⁺. A pesar que en las muestras CD y AR se forman grandes aglomerados de arcilla en el nanocomposito (Figura 4.12 E y F), el vapor de agua retrasa su paso a través de la película, debido a la atracción que existe entre esta y la naturaleza hidrofílica de la arcilla. Al comparar estos resultados con el nanocomposito preparado con *N*-octadecil-10-undecenamida (OC11), que también presenta aglomerados de arcilla, se observa que la disminución de la VTVA es mayor con los compuestos que aumentaron la distancia interlaminar en más de 5 Å. Esto, debido a que existen más superficies de contacto para las moléculas de agua y eso ayuda a retrasar de manera más efectiva su paso a través del polímero. Con estos resultados se puede concluir que la dispersión de las láminas de arcillas no es tan crítica para la disminución de la VTVA, como si lo es en el caso del decrecimiento de la permeabilidad a O₂ y N₂. De todas formas, la arcilla comercial C30B, con dos grupos hidroxilos en la estructura del modificador orgánico, presenta el mejor comportamiento. Esto debido a la mejor interacción polímero-arcilla y por lo tanto a la mejor dispersión de la arcilla, lo que genera mayor superficie de contacto para las moléculas de agua.

Tabla 6.4: VTVA para los nanocompositos PA6-CNa⁺/modificada

Muestra	VTVA (g/m ² x día)
PA6	9,0
PA6-CNa ⁺	8,1
PA6-CNa ⁺ /OC11	7,0
PA6-CNa ⁺ /OEster	5,3
PA6-CNa ⁺ /ODA	5,5
PA6-CNa ⁺ /CD	5,6
PA6-CNa ⁺ /AR	5,0
PA6-CNa ⁺ /CB	6,1
PA6-CNa ⁺ /CP	5,2

Contenido arcilla: 3 % p/p

6.3.2. Nanocompositos de Polipropileno con arcillas modificadas

En esta sección se analizan los resultados de permeabilidad obtenidos en los nanocompositos preparados con las matrices de polipropileno PP26 (MFI: 26 g/10 min) y PP13 (MFI: 13 g/10 min) usando como carga las arcillas Cloisite 15A y Cloisite Na⁺ modificada con diferentes compuestos orgánicos.

6.3.2.1 Permeabilidad a O₂ y N₂ de los nanocompositos PP-C15A

En la Tabla 6.5 se muestran los resultados obtenidos para la permeabilidad al oxígeno y nitrógeno de las muestras preparadas usando ambas matrices de polipropileno y distintos porcentajes de la arcilla Cloisite 15A. En la Tabla se observa que para ambas matrices poliméricas hay una disminución de la permeabilidad a O₂ y N₂ al adicionar la arcilla y esta disminución va en correlación con la cantidad de arcilla adicionada. Para los nanocompositos con PP13 se obtienen disminuciones para O₂ de 19, 27 y 36 % con porcentajes de arcilla de 1, 3 y 5 % p/p, respectivamente. Los nanocompositos preparados con PP26 muestran una tendencia similar con disminuciones para oxígeno de 20, 28 y 41 % para las muestras con 1, 3 y 5 % p/p de arcilla, respectivamente. Nuevamente, las láminas de arcilla están actuando como barrera al paso de gases a través de las películas poliméricas, mediante el mecanismo de camino tortuoso. (Choudalakis, G. y Gotsis, A. D., 2009, Picard, E., y col., 2007)

Al igual que en el caso de la policaprolactama el oxígeno permea más rápido a través de la película debido a que es de menor tamaño (3,46Å) que el nitrógeno (3,64Å). (Vladimirov, V., y col., 2006) La selectividad de las muestras no varía significativamente con la adición de las arcillas, por lo que no hay preferencia hacia ninguno de los gases estudiados. No se observan grandes diferencias en la disminución de la permeabilidad a oxígeno y nitrógeno debido al peso molecular del polímero. Por lo tanto, la diferencia de peso molecular de 100,000 g/mol entre ambas matrices

poliméricas, no es significativa para lograr una mayor disminución en permeabilidad a O₂ y N₂.

Tabla 6.5: Permeabilidad a O₂ y N₂ de los nanocompositos PP-C15A

Muestra	PO ₂ (Barrer)	PN ₂ (Barrer)	Selectividad (O ₂ /N ₂)
PP13	1,95	0,67	2,9
1 % p/p C15A	1,58	0,49	3,2
3 % p/p C15A	1,42	0,43	3,3
5 % p/p C15A	1,24	0,38	3,3
PP26	1,13	0,58	1,9
1 % p/p C15A	0,90	0,42	2,1
3 % p/p C15A	0,81	0,37	2,2
5 % p/p C15A	0,67	0,29	2,3

P: permeabilidad; Compatibilizante: PP-g-AM

6.3.2.2 Velocidad de transmisión de vapor de agua para los nanocompositos PP-C15A

Los resultados obtenidos para la velocidad de transmisión de vapor de agua de se muestran en la Tabla 6.6. Se observa que para todo contenido de arcilla hay una disminución en la VTVA y este decrecimiento va en proporción con la cantidad de arcilla adicionada a la matriz polimérica. Este comportamiento indica que la arcilla actúa como barrera al paso de las moléculas de agua a través del polímero. Mientras mayor es el contenido de arcilla, mayor es la disminución de la VTVA.(Choudalakis, G. y Gotsis, A. D.,2009) Los nanocompositos preparados con la matriz PP26 presentan una disminución en VTVA de 38, 44 y 47% para las muestras con 1, 3 y 5 % p/p de C15A, respectivamente en comparación con el polímero puro. En el caso de los nanocompositos de PP13 se observa la misma tendencia con valores para la disminución de 25, 40 y 44% para los nanocompositos con 1, 3 y 5 % p/p de C15A. Los resultados muestran que no hay diferencias significativas en la VTVA entre las dos matrices poliméricas. Esto indica que la diferencia en peso molecular entre P26 y PP13, no está jugando un rol significativo en la disminución en el paso del agua a través del polímero.

Tabla 6.6: VTVA para los nanocompositos de PP-C15A

Contenido de arcilla	VTVA ($\text{g/m}^2 \times \text{día}$)	
	PP26	PP13
-	1,25	1,01
1 % p/p C15A	0,77	0,76
3 % p/p C15A	0,70	0,61
5 % p/p C15A	0,66	0,57

De acuerdo a los resultados obtenidos para los nanocompositos PP-C15A, se escoge la matriz de PP13 para preparar las muestras con Cloisite Na^+ modificada tanto con los compuestos sintetizados como comerciales. Se elige la matriz PP13 debido a que presenta el mayor aumento en las propiedades mecánicas. Por otra parte, a una carga de 3 % p/p, no hay una diferencia significativa en la disminución de la permeabilidad entre ambas matrices poliméricas.

6.3.2.3 Permeabilidad a O_2 y N_2 de los nanocompositos PP13- CNa^+ /modificada.

Los nanocompositos se prepararon con todas las muestras de arcilla modificada, a pesar que se ha visto que los modificadores con dos cadenas alquílicas largas y de estructura completamente apolar muestran los mejores comportamientos. Se utilizan todas las muestras, debido a que en la preparación de los nanocompositos se agrega un compatibilizante que presenta grupos carbonilo en su estructura, por lo tanto es posible

que estos grupos interactúen con los grupos funcionales de algunos de los modificadores orgánicos utilizados y eso ayude a la compatibilidad de la arcilla con el polímero.

Los resultados de permeabilidad a O₂ y N₂ de los nanocompositos preparados con la matriz PP13 y con las muestras de CNa⁺/modificada, se presentan en la Tabla 6.7. Se observa que las muestras preparadas con Cloisite Na⁺ modificada con los compuestos *N*-octadecil-10-undecenamida (OC11), octadecilamina (ODA) cloruro de dimetil-1-octadecil- $\{3\text{-(trimetoxisilil)propil}\}$ amonio (CD) y Arquad 2HT-75 (AR), así como la arcilla sin modificar, presentan un incremento en la permeabilidad al O₂ y N₂. Los incrementos con respecto al polímero puro son de 21% (OC11), 30 % (ODA), 10 % (CD) y 46 % (AR) para la permeabilidad al O₂ y de 10 % (OC11), 27 % (ODA), 3% (CD) y 56% (AR) para el nitrógeno. Todas estas muestras presentaron aglomeraciones de arcilla en los nanocompositos (Figuras 4.23 y Figura 4.24). Esto es indicativo de la mala interacción entre el polímero y la arcilla, lo que evitó que las láminas de arcilla se dispersaran de manera adecuada en la matriz polimérica y por lo tanto no actuaran como barrera hacia los gases. El peor comportamiento se obtiene con la muestra de arcilla CNa⁺/AR, posiblemente debido a que la estructura del modificador orgánico no fue compatible con el PP. Este compuesto presenta dos cadenas alquílicas de 18 átomos de carbono, similar al modificador de la arcilla Cloisite 15A, pero las cadenas también tienen átomos de oxígeno que pueden ocasionar una mala compatibilidad con las cadenas del polímero y esto se ve reflejado en la formación de canales o cavidades alrededor de la arcilla dispersa en la matriz, aumentando las zonas por donde los gases pueden viajar con más libertad. La muestra que sigue en mal comportamiento es la

arcilla modificada con ODA, modificador que presenta sólo una cadena de 18 átomos de carbono en su estructura. Posiblemente, este modificador no fue suficiente para bajar la hidrofiliidad de la arcilla y a pesar de ser muy compatible con las cadenas poliméricas, la interacción polímero-arcilla no fue adecuada para obtener una buena dispersión de las láminas de arcilla. Los otros dos modificadores OC11 y CD presentan una mejor interacción con el polímero, debido posiblemente a que disminuyeron la hidrofiliidad de la arcilla de manera adecuada y además posibles interacciones con el compatibilizante adicionado a la mezcla. Por este motivo, la dispersión de las arcillas es mejor y con eso se obtuvo un menor aumento en la permeabilidad a oxígeno y nitrógeno. En el caso de la arcilla sin modificador, hay un aumento de 15 y 16 % en la permeabilidad a oxígeno y nitrógeno, respectivamente. Esto se debe a que esta arcilla no se dispersión en la matriz de PP presentando sólo estado tactoides. Así, al redor de ellos se forman cavidades y con ellos aumenta el volumen libre del polímero, lo que tiene como consecuencia un aumento en la permeabilidad a gases.

Las muestras preparadas con la arcilla Cloisite Na⁺ modificada con los compuestos *N*-(3-metoxi-3-oxopropil)-1-octadecil amonio (OEster), cloruro de *N*-bencil-*N,N*- dimetil 1-octadecil amonio (CB) y cloruro de tributil-tetradecil- fosfonio (CP), muestran una disminución de 22%, 10% y 26% en la permeabilidad al O₂, respectivamente. En el caso de la permeabilidad a N₂ hay una disminución de 16% (OEster), 16% (CB) y 28 % (CP). En este caso, claramente hubo una mejor interacción polímero-arcilla en comparación con los compuestos anteriormente mencionados. En el modificador OEster hay dos hidrógenos disponibles para interactuar con el

compatibilizante mediante puentes de hidrógeno y eso puede ayudar a la compatibilidad con el PP. Los otros dos compuestos son completamente apolares y con ello se logró disminuir la hidrofiliidad de la arcilla haciéndola más compatible. El compuesto fosforado muestra el mejor comportamiento, debido a que posee tres grupos butilos además de su cadena alquílica larga. Por lo tanto, este modificador bajó la hidrofiliidad de la arcilla en mayor proporción que el compuesto CB y así se obtuvo una mayor dispersión de las láminas de arcilla en la matriz.

Tabla 6.7: Permeabilidad a O₂ y N₂ de los nanocompositos PP13-CNa⁺/modificada

Muestra	PO ₂ (Barrer)	PN ₂ (Barrer)	Selectividad (O ₂ /N ₂)
PP13	1,95	0,67	2,9
PP13-CNa ⁺	2,25	0,78	2,9
PP13- CNa ⁺ /OC11	2,36	0,74	3,2
PP13- CNa ⁺ /OEster	1,52	0,54	2,8
PP13- CNa ⁺ /ODA	2,53	0,85	3,0
PP13- CNa ⁺ /CD	2,14	0,69	3,1
PP13- CNa ⁺ /AR	2,84	1,05	2,7
PP13- CNa ⁺ /CB	1,76	0,56	3,1
PP13- CNa ⁺ /CP	1,45	0,48	3,0

P: Permeabilidad, Contenido de arcilla: 3 % p/p

6.3.2.4 Velocidad de transmisión de vapor de agua de los nanocompositos PP13-CNa⁺/modificada.

Los valores para la velocidad de transmisión de vapor de agua de los nanocompositos se presentan en la Tabla 6.8. Se observa que las muestras preparadas con las arcillas CNa⁺/OEster y CNa⁺/ODA disminuyen la VTVA en 12 y 17 %, respectivamente. La arcilla CNa⁺ (sin modificador orgánico) al ser adicionada en la matriz forma aglomerados que no se dispersan homogéneamente en la matriz, pero que según los resultados mostrados en la Tabla 6.8 también ayudan a disminuir el paso del agua a través de la película polimérica. Esto se debe posiblemente a la atracción que siente el agua por la arcilla y así se retrasa su paso a través del polímero. Al igual que en el caso de la permeabilidad hacia el O₂ y N₂, la muestra preparada con la arcilla CNa⁺/OC11 genera un aumento del 10 % en la VTVA. Esto principalmente debido a la baja interacción polímero-arcilla, que como se ve en la Figura 4.21, no hay un aumento de la distancia interlamina, presentando la misma distancia obtenida al modificar la arcilla, 13Å, que no es suficiente para que las cadenas del polímero ingresen. A pesar de poder interactuar con el compatibilizante a través del hidrógeno disponible en su estructura.

En el caso de los compuestos CB, CP, CD y AR, se observa que hay una disminución de la VTVA para todas las muestras, alcanzando su máximo decrecimiento para la muestra PP13-CNa⁺/CB con un valor de 0,63 g/m² x día que corresponde a una disminución de 38% con respecto al polímero puro. Este valor es comparable al

obtenido para la muestra preparada con la arcilla Cloisite 15A ($0,61 \text{ g/m}^2 \times \text{día}$). Las muestras que presentan aglomerados de arcilla, PP13-CNa⁺/CD y PP13-CNa⁺/AR (Figura 4.24) presentan la menor disminución en la VTVA. Debido a que alrededor de los aglomerados se forman canales por donde las moléculas de agua pueden viajar libremente y hay más de estos canales en la muestra preparada con la arcilla CNa⁺/CD debido a que presenta una mayor cantidad y tamaño de aglomerados con respecto a la muestra que contiene la arcilla CNa⁺/AR. Por este motivo, el valor para la VTVA de PP13-CNa⁺/CD es más alto ($0,85 \text{ g/m}^2 \times \text{día}$) que el encontrado para PP13-CNa⁺/AR ($0,76 \text{ g/m}^2 \times \text{día}$). Los nanocompositos que no presentan aglomerados muestran el mayor descenso en la VTVA. Al igual que en el caso de la policaprolactama, independiente de la dispersión de arcilla obtenida por estas arcillas en la matriz siempre se obtiene una disminución en la velocidad de transmisión de vapor de agua. Sin embargo, las arcillas que mejor se dispersaron en la matriz, son las que permiten una mayor disminución en la VTVA, debido a que hay más superficies de contacto para las moléculas de agua.

Tabla 6.8: VTVA para los nanocompositos PP13-CNa⁺/modificada

Muestra	VTVA (g/m ² x día)
PP13	1,01
PP13-CNa ⁺	0,97
PP13-CNa ⁺ /O C11	1,11
PP13-CNa ⁺ / OEster	0,89
PP13-CNa ⁺ / ODA	0,84
PP13-CNa ⁺ / CD	0,85
PP13-CNa ⁺ /AR	0,76
PP13- CNa ⁺ /CB	0,63
PP13-CNa ⁺ / CP	0,65

Contenido de arcilla: 3 % p/p

6.3.3 Nanocompositos de polipropileno con nanoesferas

En esta sección se discuten los resultados de permeabilidad obtenidos para los nanocompositos de polipropileno preparados con las esferas de diferente diámetro.

6.3.3.1 Permeabilidad a O_2 y N_2 de los nanocompositos PP-Nanoesferas

Los valores obtenidos para la permeabilidad de los nanocompositos se muestran en la Tabla 6.9. La permeabilidad de los nanocompositos a ambos gases (O_2 y N_2) aumenta en casi todas las muestras y la permeabilidad aumenta con el diámetro de las esferas. Sin embargo, los gases tienen una tendencia diferente, la permeabilidad a oxígeno aumenta a una velocidad dos veces más rápida que las del nitrógeno. Para los nanocompositos de PP26, con las esferas más grandes, se observa un aumento de 26 % para O_2 y de 13 % para N_2 ; y en el caso de los nanocompositos preparados con PP13 se ve un aumento de 25 y 12 % en O_2 y N_2 , respectivamente.

Se ha reportado que con la adición de esferas pequeñas (1-10 nm) se reduce la permeabilidad del polipropileno debido al mecanismo de camino tortuoso (Alexandros, V., y col., 2007, Vladimirov, V., y col., 2006). Es así, que en los nanocompositos que se prepararon con las esferas de 12 nm de diámetro se observa una disminución en la permeabilidad. Sin embargo, las muestras con las esferas de mayor tamaño muestran un aumento en la permeabilidad. La diferencia se debe a la calidad de la dispersión de las esferas en las matrices poliméricas. En la Figura 6.4A se observa que las esferas de 12

nm de diámetro forman grandes agregados y si las esferas no están bien dispersas en la matriz ya no se comportan como una partícula solitaria sino como una gran partícula que actúa como barrera a gases.

Las partículas de mayor tamaño están mejor dispersas en la matriz polimérica como se puede ver en la Figura 6.4B y mientras ellas podrían actuar como una barrera, aparentemente hay contribuciones secundarias que solapan ese efecto. Se ha observado que la adición de nanoesferas a polímeros resulta en la formación de cavidades alrededor de las esferas y esto aumenta el volumen libre en la matriz y por lo tanto se incrementa la permeabilidad a gases. Las esferas de mayor tamaño están generando una mayor formación de cavidades y, por lo tanto producen el mayor incremento en la permeabilidad.

Se observa que hay un mayor aumento de permeabilidad del oxígeno con respecto al nitrógeno, ya que su diámetro cinético es más pequeño (3.46 Å), y así un aumento en la difusión lo afecta más que al nitrógeno que posee un mayor diámetro cinético (3.64 Å). (Vladimirov, V., y col., 2006) En la Tabla 6.9 también se observa que la selectividad cambia levemente con la adición de las partículas, indicando que el O₂ atraviesa la película polimérica más rápido que el N₂.

En teoría, el compatibilizante debería reducir la formación de cavidades mejorando la compatibilidad entre las nanoesferas y el polímero. Esto se puede ver al medir la permeabilidad a oxígeno y nitrógeno de los nanocompositos de PP26 sin

compatibilizante, usando como carga las esferas de 44 y 70 nm de diámetro. La permeabilidad de los nanocompositos de PP26/44 nm aumenta en 49 y 80% para O₂ y N₂ (1,95 y 1,12 barrer) respectivamente, mientras que el composito PP26/70 nm la incrementa en 71 y 103% para oxígeno y nitrógeno (2,35 y 1,31 barrer), respectivamente. Es claro que debido a las naturalezas incompatibles del polipropileno y las esferas, se requiere de un compatibilizante para dispersar las nanopartículas en la matriz de PP. La permeabilidad de los nanocompositos preparados sin compatibilizante demuestran que este componente es necesario para alcanzar una mejor compatibilidad y reducir la formación de cavidades en la matriz.

Tabla 6.9 Permeabilidad a O₂ y N₂ de los nanocompositos PP-nanoesferas.

Diámetro esferas (nm)	PP26			PP13		
	PO ₂ (Barrer)	PN ₂ (Barrer)	Selectividad O ₂ /N ₂	PO ₂ (Barrer)	PN ₂ (Barrer)	Selectividad O ₂ /N ₂
-	1,13	0,58	1,9	1,95	0,67	2,9
12	0,99	0,55	1,8	1,92	0,65	3,0
30	1,21	0,62	2,0	2,11	0,69	3,0
36	1,29	0,62	2,0	2,25	0,75	3,0
44	1,31	0,63	2,1	2,35	0,77	3,0
70	1,37	0,64	2,1	2,53	0,75	3,4
150	1,42	0,65	2,2	2,55	0,76	3,4

P: Coeficiente de permeabilidad; Contenido esferas: 1 % p/p; Presión: 2 bar.

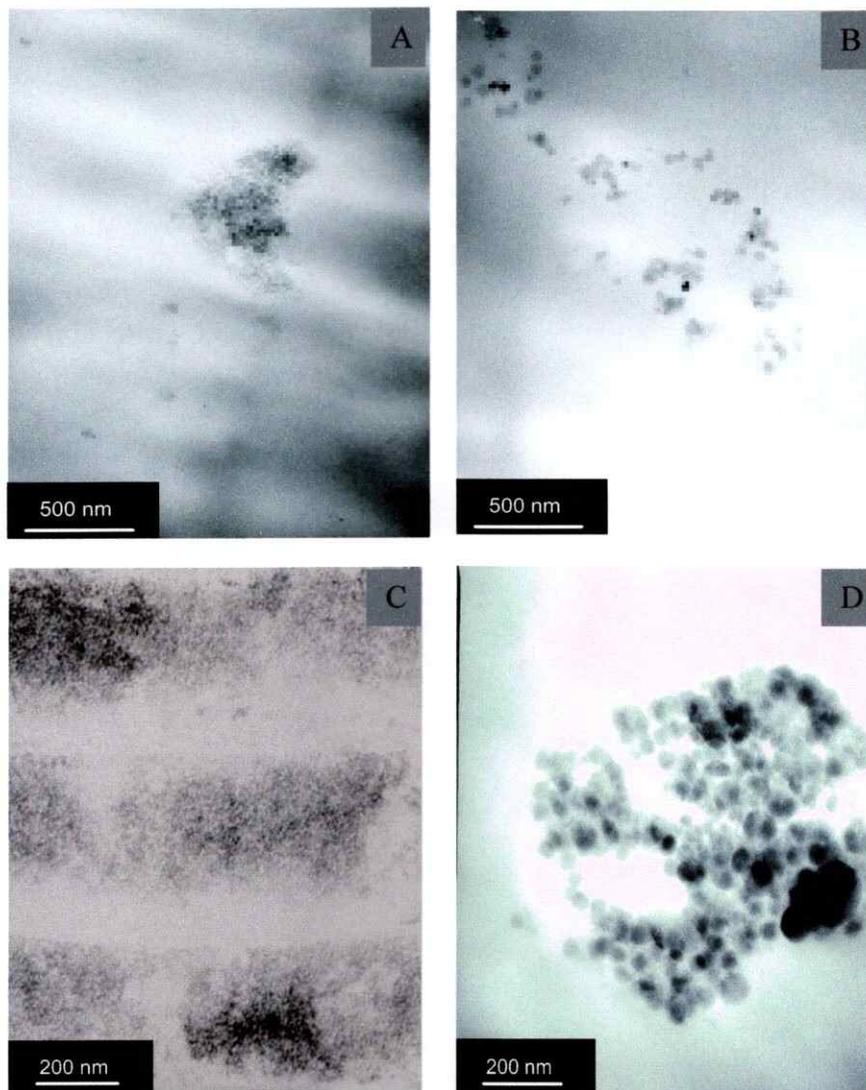


Figure 6.4: Imágenes de TEM de nanocompositos seleccionados de PP: A) PP26/12 nm; B) PP26/70 nm; C) PP13/12 nm y D) PP13/ 70 nm

Un factor potencial que puede afectar significativamente la permeabilidad de las muestras es la cristalinidad. El porcentaje de cristalinidad de los nanocompositos muestra un pequeño aumento (Tabla 5.2) y este cambio debería disminuir la

permeabilidad. Sin embargo, se encontró que hay un aumento de ésta y por lo tanto, el efecto de la cristalinidad en el comportamiento de permeación de los nanocompositos se puede decir que es mínimo.

6.3.3.2 Velocidad de transmisión de vapor de agua de los nanocompositos PP-Nanoesferas

La incorporación de las nanoesferas en las matrices de polipropileno resulta en un aumento de la velocidad de transmisión de vapor de agua como se observa en las Figuras 6.5 y 6.6 Este aumento es inversamente proporcional al diámetro de las nanoesferas y se relaciona con el área superficial per unidad de volumen ($3/r$) de las esferas. Esto sugiere el vapor de agua se adsorbe sobre las nanoesferas de silicio debido a la presencia de grupos OH en la superficie de las esferas como se observa en la Figura 6.7. Como consecuencia de esta adsorción se genera un incremento de la solubilidad de la matriz polimérica y eso lleva al aumento de la VTVA. Este comportamiento se ha observado previamente en nanocompositos de polipropileno con arcillas preparados usando como compatibilizante PP-g-AM.(Dumont, M. J., y col.,2007) Este aumento fue atribuido a la afinidad con el agua de la superficie de la arcilla. Así, en la arcilla el agua se puede adsorber y eso genera un incremento de la solubilidad de las moléculas de agua en el composito polimérico. La formación de canales o cavidades entre las partículas adyacentes debido a la pobre dispersión e interacción con el polímero, promueve el aumento en la VTVA. El incremento en la velocidad de transmisión de vapor de agua al

adicionar esferas de 30 nm de diámetro a las matrices de polipropileno muestra un aumento sustancial de 80-90 % comparado con las dos matrices de polipropileno. La VTVA de los polímeros disminuye con el diámetro de las esferas. Con un aumento de 20, 45 y 133 % en el tamaño de las esferas (36, 44 y 70 nm) se obtiene un aumento de la VTVA comparado con la mezcla de polipropileno/compatibilizante pero es menor que el obtenido para las esferas de 30 nm. Nuevamente, se observa que los composites con las esferas de 12 nm de diámetro muestran un comportamiento diferente en comparación con las otras partículas. Esto, debido principalmente a su alta aglomeración, lo que causa que estas esferas tengan una baja área superficial por unidad de volumen. Los dos PP se comportan de una forma similar, sin embargo, el polipropileno con menor peso molecular y, por lo tanto menor viscosidad (PP26) tiene una velocidad de transmisión de agua inicial que es $0.25 \text{ g/m}^2 \times \text{día}$, más alta que el de PP13 y esa diferencia se mantiene en todas las muestras.

Se puede concluir que con las esferas de mayor tamaño el efecto de tortuosidad que debería generar la adición de nanopartículas inorgánicas en una matriz polimérica, está solapado por la capacidad de las esferas de interrumpir el ordenamiento de las cadenas, aumentando el volumen libre del polímero.

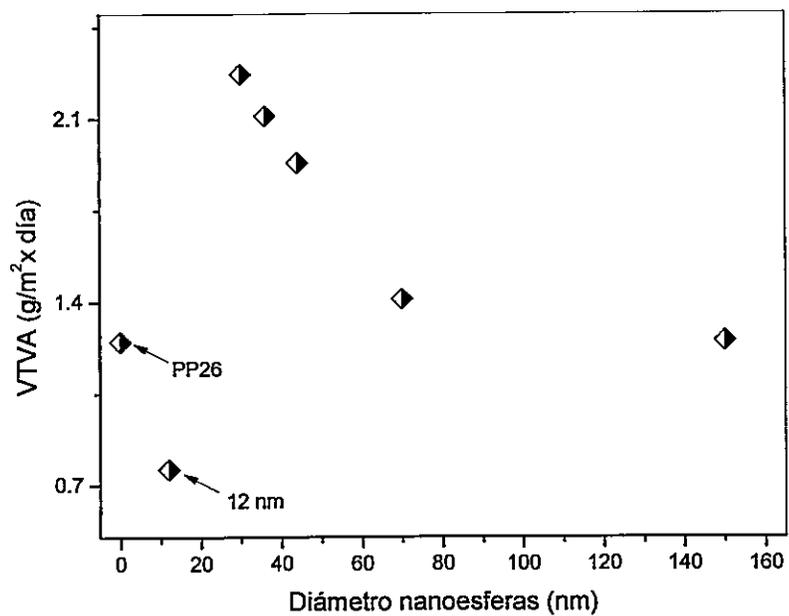


Figura 6.5: VTVA para los nanocompositos de PP26 con las nanoesferas.

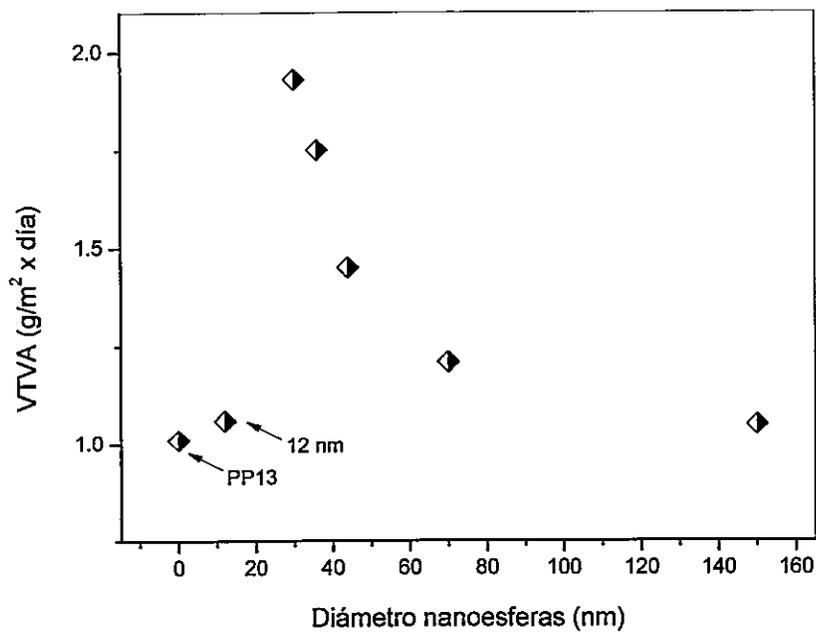


Figura 6.6: VTVA para los nanocompositos de PP13 con las nanoesferas

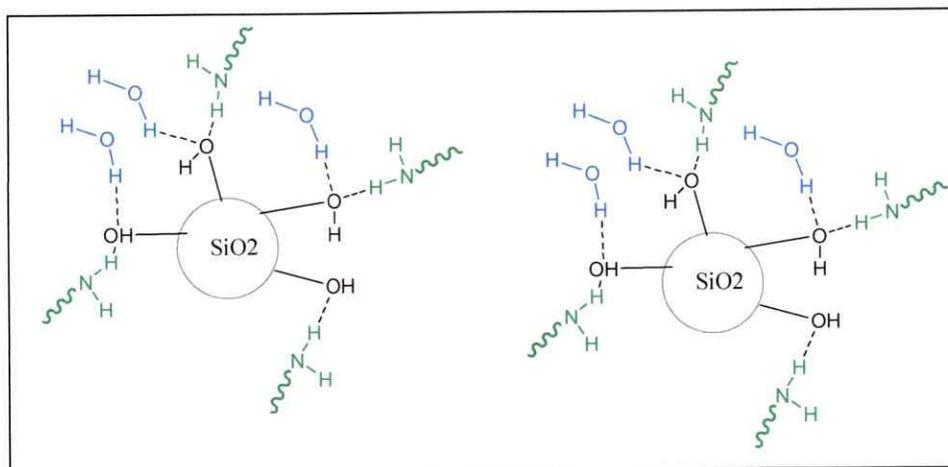


Figura 6.7: Esquema de la adsorción de agua sobre las nanoesferas de SiO₂

6.3.3.3 Efecto del porcentaje de carga

El efecto del porcentaje de carga se evaluó utilizando las esferas de 30 nm de diámetro. La permeabilidad al oxígeno de los compositos con 3 y 5 % p/p se encontró que aumenta desde 1,21 barrer para el composito con 1 wt%, a 1,50 y 1,71 para las muestras con 3 y 5 % p/p, respectivamente. La permeabilidad a nitrógeno aumenta en 50% para la muestra con 5 % p/p presentando un valor de 0,91 barrer. La velocidad de transmisión de vapor de agua tiene un incremento cuando el contenido de nanoesferas es mayor, alcanzando valores de 3,53 g /m² x día, para el nanocomposito con 3 % p/p y un valor de 4.24 g /m² x día, usando 5 % p/p de nanoesferas. Esto representa un aumento de 56 % y 86 % respectivamente, comparado con el composito con 1 % p/p de nanoesferas. Este aumento se debe a la formación de canales entre las partículas y a

medida que hay mayor cantidad de partículas en la matriz mayor es la cantidad o tamaño de las cavidades o canales por donde los gases pueden viajar más libremente. Además, en el caso del vapor de agua hay un incremento en el área superficial de los composites al haber una mayor concentración de esferas y eso lleva a incrementar la solubilidad del vapor de agua.

6.3.3.4 Efecto del peso molecular del polipropileno.

Se pensó que la selección de dos polipropilenos con distinto peso molecular podría producir distintos comportamientos al adicionarles nanopartículas esféricas. La permeabilidad absoluta de los composites de PP13 (PO_2 incrementa en promedio 0,41 barrer) fue dos veces la observada para PP26 (PO_2 incrementa en promedio 0,19 barrer) y este gran aumento es debido a la formación de cavidades más grandes asociado con la pobre compatibilidad entre las partículas y la matriz de polipropileno. La diferencia en la calidad de dispersión se puede observar en la Figura 6.4A-D. Los nanocomposites preparados con PP13 muestran menor compatibilidad y agregados más grandes que los que se ven con PP26 bajo las mismas condiciones de procesamiento.

6.3.4 Nanocompositos de policaprolactama con nanoesferas

En esta sección se evalúan los resultados obtenidos para la permeabilidad al oxígeno, nitrógeno y velocidad de transmisión de vapor de agua de los nanocompositos preparados con la matriz de policaprolactama y las nanoesferas de SiO₂ con diferente diámetro.

6.3.4.1 Permeabilidad a O₂ y N₂ de los nanocompositos PA6-Nanoesferas

Los resultados para la permeabilidad al O₂ y N₂ de los nanocompositos se muestran en la Tabla 6.10 y en la Figura 6.8. Se observa que hay un aumento significativo en la permeabilidad hacia ambos gases para todas las muestras. Este aumento en la permeabilidad se debe a que las nanoesferas interrumpen el empaquetamiento de las cadenas poliméricas creando cavidades alrededor de las partículas, lo que lleva a una baja interacción polímero-esfera. La policaprolactama, siendo un polímero *glassy* no tiene la habilidad de acomodar las nanopartículas sin tener una interrupción significativa en el empaquetamiento de sus cadenas y esto causa un incremento del volumen libre del polímero.(Andrady, A. L., y col. ,2004) El aumento encontrado en la permeabilidad a ambos gases está inversamente relacionado con el diámetro de las nanoesferas adicionadas a la matriz polimérica. El nanocomposito preparado con las esferas de 30 nm de diámetro muestra el mayor aumento, alcanzando un valor de 30 barrer para la permeabilidad al O₂ y la muestra preparada con las esferas de 150 nm presentan un valor de permeabilidad de 14,3 y 11,9 barrer para O₂ y N₂,

respectivamente. Este comportamiento no es el señalado para la adición de cargas convencionales a matrices poliméricas. Sin embargo, es consistente con varios resultados reportados para polímeros *glassy*. (Andrady, A. L., y col. ,2004, Cong, H., y col. ,2007, Takahashi, S. y Paul, D. R.,2006, Zhou, J.-H., y col. ,2006) Nuevamente, el efecto de tortuosidad que deberían generar las esferas se ve solapado por su capacidad de interrumpir el empaquetamiento de las cadenas poliméricas, especialmente en polímeros *glassy*, con lo que incrementan significativamente el volumen libre del polímero. Esto crea más zonas por donde los gases pueden viajar libremente y sin interrupciones.

Las esferas de 12 nm muestran un comportamiento diferente a la tendencia exhibida por las otras esferas. Esto es, el nanocomposito muestra un menor aumento en la permeabilidad a los gases (9 barrer). Esto no es lo esperado, debido a que según lo reportado, mientras más pequeñas las esferas, mayor es la interrupción que causan en el ordenamiento de las cadenas y, por lo tanto mayor debería ser el aumento en la permeabilidad. Sin embargo, en este caso las esferas más pequeñas no provocaron ese efecto. Esto podría deberse a la interacción que tuvieron con la matriz polimérica, generando aglomeraciones de esferas más pequeñas (~100-180 nm) que por ejemplo las de 30 nm (~500 nm) y 150 nm (~ 3 μ m), como se aprecia en la Figura 6.9A, B y C. Así, la interrupción en el empaquetamiento de las cadenas de la policaprolactama es mucho menor en el primer caso, aumentando en menor proporción el volumen libre del polímero y por lo tanto, la permeabilidad no se incrementa en una proporción tan alta

como es el caso de las esferas de 30 nm. En la Tabla 6.10, se observa también que las esferas no alteran la selectividad del polímero.

En la Tabla 5.5 se observa que hay una disminución de alrededor de 20 % en el porcentaje de cristalinidad en todas las muestras preparadas con las nanoesferas, independiente de su diámetro. Esto debe llevar a un incremento de un 20% en la permeabilidad a gases en todas las muestras. Sin embargo, el aumento de permeabilidad es significativamente mayor y, por lo tanto se debe principalmente a la formación de cavidades en la matriz polimérica; y la contribución de la disminución de cristalinidad a los valores de permeabilidad obtenidos es insignificante.

Tabla 6.10: Permeabilidad a O₂ y N₂ de los nanocompositos PA6-nanoesferas.

Diámetro esferas (nm)	PO ₂ (Barrer)	PN ₂ (Barrer)	Selectividad O ₂ /N ₂
–	0,64	0,60	1,1
12	9,8	7,0	1,4
30	38,5	30,3	1,3
36	31,4	25,8	1,2
44	25,9	19,7	1,3
70	20,0	15,9	1,3
150	14,3	11,9	1,2

P: Permeabilidad; Contenido esferas: 3 % p/p; Presión: 2 bar.

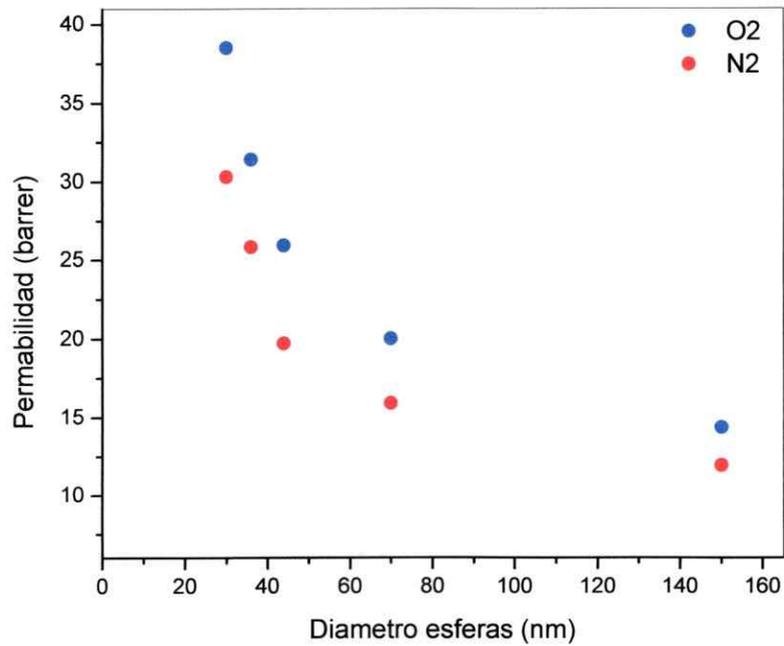


Figura 6.8: Permeabilidad a O₂ y N₂ de los nanocompositos de PA6-nanoesferas

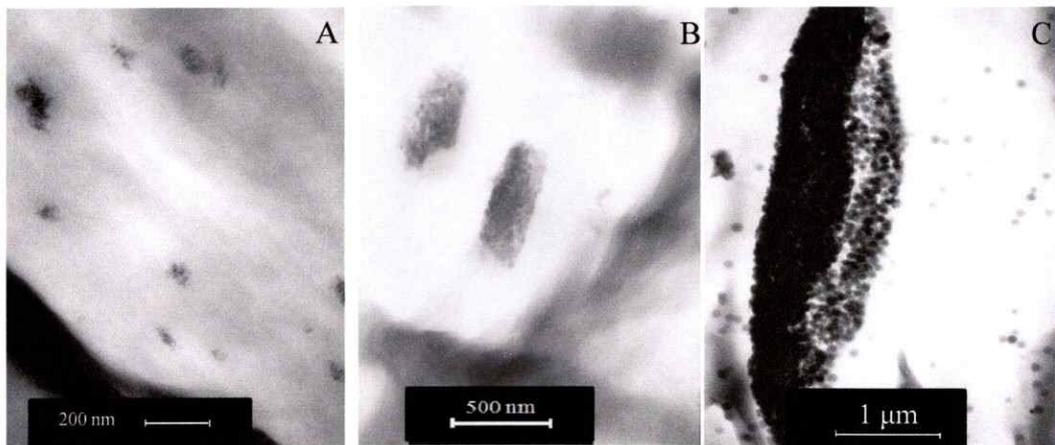


Figure 6.9: Imágenes de TEM de nanocompositos seleccionados de PA6 con esferas de:

A) 12 nm, B) 30 nm y C) 150 nm

Considerando sólo el diámetro de las nanoesferas adicionadas a la matriz polimérica, el comportamiento observado para la permeabilidad no queda bien explicado. Por lo tanto, se calculó el número de esferas ($N_{esferas}$) por volumen de SiO_2 utilizado en la preparación de los nanocompositos (Ecuación 6.1) y ese valor se graficó con respecto a la permeabilidad como se muestra en la Figura 6.10.

$$N_{esferas} = \frac{V_{total}}{V_{esfera}} \quad (\text{Ec. 6.1})$$

La determinación del volumen total de esferas (V_{total}) utilizado fue calculado utilizando la Ecuación 6.2, donde R corresponde al radio de la esferas y V_{SiO_2} al volumen de SiO_2 empleado en la preparación de los nanocompositos. Este último valor se calculó con la Ecuación 6.3, donde m corresponde a la masa de nanoesferas (3 % p/p = 1,35g) y d es la densidad de SiO_2 (2,2 g/cm³), obteniéndose un valor de 0,614 cm³ para el V_{SiO_2} . En la Tabla 6.11 se resumen los valores determinados para las esferas de distinto diámetro.

$$V_{total} = \frac{4}{3} \pi R^3 V_{\text{SiO}_2} \quad (\text{Ec. 6.2})$$

$$V_{\text{SiO}_2} = \frac{m}{d} \quad (\text{Ec. 6.3})$$

Tabla 6.11: Valores de volumen y número de esferas.

Diámetro esfera (nm)	V_{esfera} (nm ³)	$N_{esferas}$ (x10 ⁻¹⁴)
12	9,1 x10 ²	6780
30	1,4 x10 ⁴	434
36	2,4 x10 ⁴	251
44	4,5 x10 ⁴	138
70	1,8 x10 ⁵	34
150	1,8 x10 ⁶	3,5

En la Figura 6.10 se observa que al aumentar el número de esferas se incrementa la permeabilidad de ambos gases. Por lo tanto, la permeabilidad está directamente relacionada con la cantidad de esferas adicionadas en la matriz. Este comportamiento es un resultado inesperado, no sólo porque los modelos teóricos señalan que el único parámetro que es importante considerar es la fracción volumétrica de la carga, sino que además, las esferas de sílice no existen como partículas individuales en una matriz polimérica.(Andrady, A. L., y col. ,2004, Xue, L., y col.,2006, Zhou, J.-H., y col. ,2006) Los nanocompositos preparados con las esferas de diámetro más pequeño son las que tienen una mayor cantidad de esferas en el mismo volumen y, por lo tanto hay mayor área superficial por partícula. Por lo tanto, debería haber una mayor área interfacial polímero-esfera con las partículas más pequeñas. Sin embargo, el comportamiento encontrado sugiere que la interface polímero-partícula no es suficiente y así, la

policaprolactama no es capaz de empaquetarse de manera eficiente alrededor de la esfera. Esto resulta en una baja área interfacial polímero-esfera, lo que incrementa el volumen libre del polímero y como consecuencia aumenta la permeabilidad. (Andrady, A. L., y col. ,2004, Xue, L., y col. ,2006, Zhou, J.-H., y col. ,2006) Las partículas más pequeñas ocasionan un mayor incremento debido a su mayor capacidad de interrumpir el empaquetamiento de las cadenas poliméricas.

En el gráfico no se colocan las esferas de 12 nm de diámetro debido a que presentan un comportamiento diferente en la permeabilidad como se explicó anteriormente.

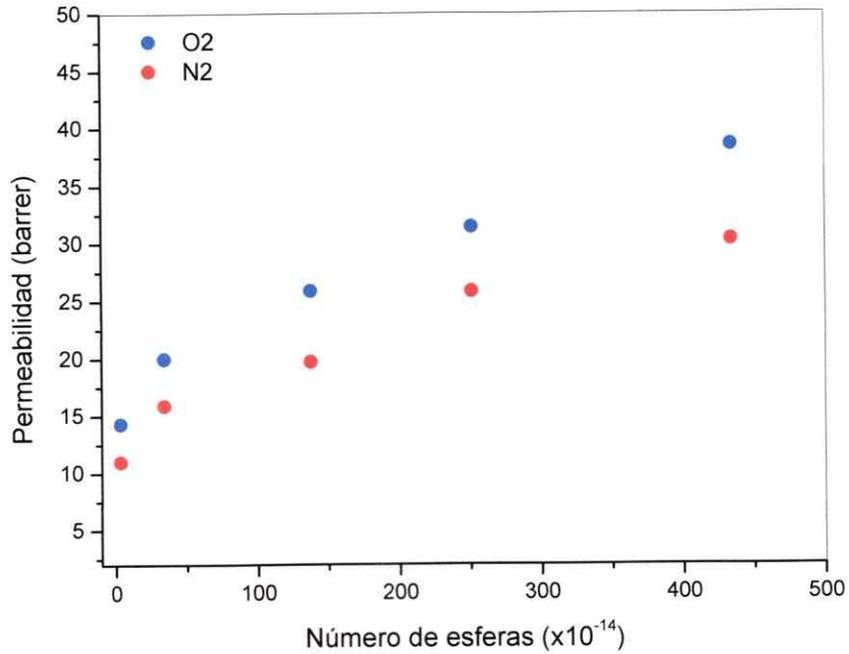


Figura 6.10: Número de esferas versus permeabilidad

Debido a que la permeabilidad en un polímero depende del volumen libre, se determinó el volumen total de las cavidades o canales generados por las diferentes esferas y se grafica su valor con respecto al diámetro de las esferas (Figura 6.12) El volumen de las cavidades formadas en la matriz polimérica causados por la presencia de las nanoesferas se calculó utilizando la Ecuación 6.4 y los valores obtenidos se muestran en la Tabla 6.12.

$$V_{Cavidades} = (V_{ET} - V_{esfera}) \times N_{esferas} \quad (\text{Ec. 6.4})$$

V_{ET} corresponde al volumen total de una esfera más la cavidad formada por esa esfera.

El V_{ET} se calcula empleando la Ecuación 6.5.

$$V_{ET} = \frac{4}{3}\pi(R + X)^3 \quad (\text{Ec. 6.5})$$

X corresponde al radio de la cavidad generada por la esfera, tal como se observa en la Figura 6.11. Este parámetro se consideró contante y se le asignó un valor de 1 nm.

Tabla 6.12: Valores para volumen total de cavidades formadas en la matriz.

Diámetro esfera (nm)	V_{ET} (nm ³)	$V_{Cavidades}$ (nm ³)
30	1,72 x 10 ⁴	1,31x 10 ²⁰
36	2,87 x 10 ⁴	1,08 x10 ²⁰
44	5,10 x 10 ⁴	8,75x 10 ¹⁹
70	1,95 x 10 ⁵	5,41 x 10 ¹⁹
150	1,84 x 10 ⁶	2,49 x 10 ¹⁹

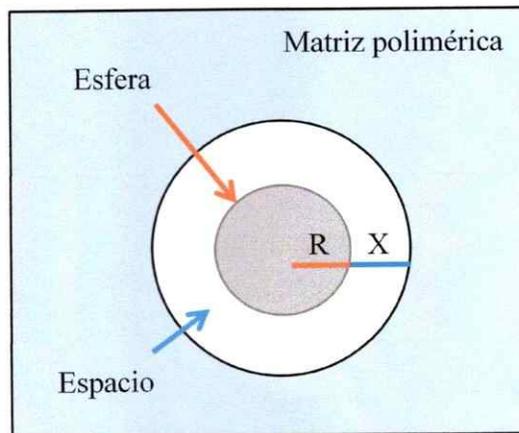


Figura 6.11: Esquema de una esfera y la cavidad generada en la matriz polimérica

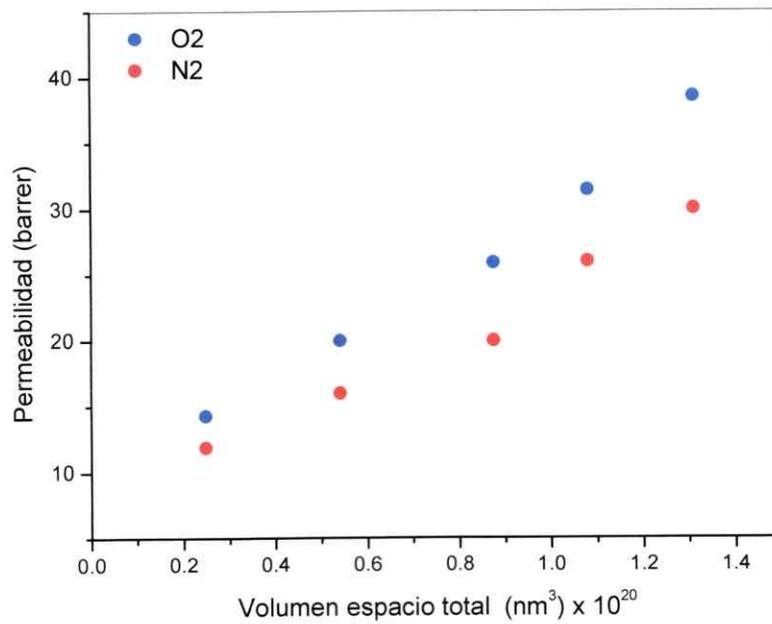


Figura 6.12: Permeabilidad vs volumen total de cavidades formadas por las esferas

En la Figura 6.12 se observa que la permeabilidad está directamente relacionada con el volumen total de las cavidades generadas por las esferas. Las esferas más pequeñas, que se encuentran en mayor número, generan el mayor valor para el volumen de cavidades. Por lo tanto, producen el mayor incremento en la permeabilidad a oxígeno y nitrógeno. Las esferas de 30 nm de diámetro generan un volumen total de cavidades de $1,31 \times 10^{20}$, lo que se traduce en una permeabilidad de 38,5 barrer para el O₂. En cambio las esferas de 150 nm presentan un valor de $V_{Cavidades}$ de $2,49 \times 10^{19}$ y una permeabilidad a O₂ de 14,3 barrer. Con estos resultados, se evidencia que las esferas de menos tamaño son las que más aumentan el volumen libre de la matriz de policaprolactama.

6.3.4.2 Velocidad de transmisión de vapor de agua de los nanocompositos PA6-Nanoesferas

La incorporación de nanoesferas en la matriz de policaprolactama genera un aumento significativo en la velocidad de transmisión de vapor de agua como se muestra en la Tabla 6.13 y Figura 6.13. Se observa que el aumento en la VTVA es inversamente proporcional al diámetro de esferas adicionadas. En el caso de los nanocompositos de PP, este aumento se explicó mediante un aumento en la solubilidad de la matriz debido a la adsorción de las moléculas de agua sobre las nanoesferas. Sin embargo, la solubilidad del agua en la policaprolactama es alta y por lo tanto, un aumento de este parámetro producto de la adición de las nanoesferas es poco significativo. El mayor efecto sigue siendo el aumento del volumen libre en la matriz polimérica. Las esferas con un

diámetro de 30 nm alcanzan un valor de 29,4 g/m² x día y el nanocompositos preparado con las esferas de 150 nm de diámetro tiene un valor de 18,9 g/m² x día. La tendencia se explica igual que en el caso de la permeabilidad a oxígeno y nitrógeno. Las esferas más pequeñas generan el mayor volumen de cavidades y por lo tanto el mayor incremento en la VTVA. Nuevamente, la muestra preparada con las esferas de 12 nm de diámetro tiene una tendencia diferente en relación con las otras nanoesferas, que probablemente se debe a la formación de aglomerados más pequeños en la matriz y, por lo tanto a una menor interrupción del empaquetamiento de las cadenas de la policaprolactama.

Tabla 6.13: VTVA de los nanocompositos PA6-nanoesferas

Muestra	VTVA (g/m ² x día)
PA6	9,0
PA6-12 nm	10,7
PA6-30 nm	29,4
PA6-36 nm	22,1
PA6-44 nm	21,2
PA6-70 nm	19,1
PA6-150 nm	18,9

Contenido esferas: 3 % p/p

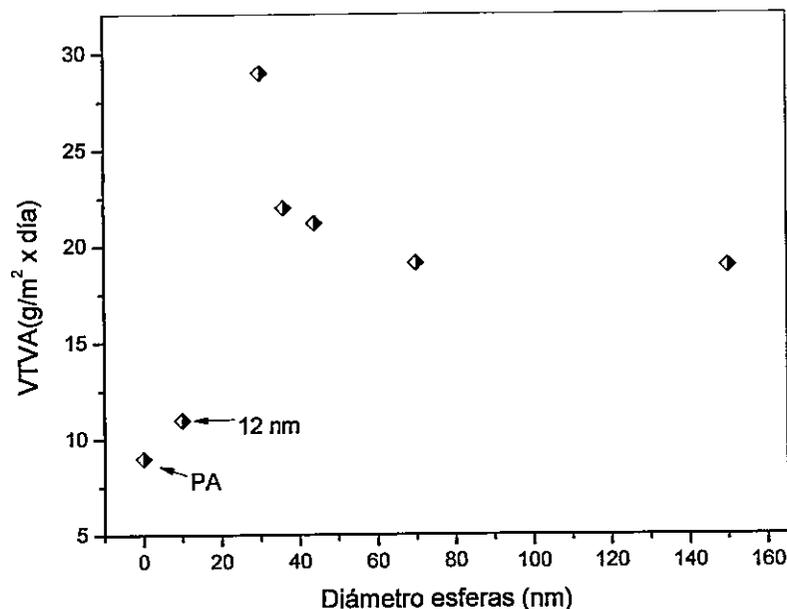


Figura 6.13: VTVA de los nanocompositos PA6-nanoesferas.

6.3.4.3 Efecto del porcentaje de carga

El efecto del porcentaje de carga se estudió utilizando las esferas de 44 nm de diámetro. El comportamiento obtenido para la permeabilidad con respecto al contenido de esferas era el esperado. La permeabilidad al O₂ y N₂ presenta un aumento al utilizar un 5 % p/p de esferas, alcanzando valores de 35,6 y 44,1 barrer para N₂ y O₂, respectivamente. Estos valores decrecen al disminuir la cantidad de esferas a 1 % p/p, obteniéndose valores de 12,3 barrer (N₂) y 13,0 barrer (O₂). Este comportamiento ha sido reportado en literatura para nanocompositos preparados con polímeros *glassy* más

rígidos que la policaprolactama como poli(1-trimetilsilil-1-propine).(Andrady, A. L., y col. ,2004, Merkel, T. C., y col. ,2002, Xue, L., y col. ,2006, Zhou, J.-H., y col. ,2006) Mientras mayor es el contenido de esferas, mayor es la interrupción en el empaquetamiento de las cadenas poliméricas y, por lo tanto hay más volumen libre en la matriz. El comportamiento encontrado se muestra en las Figuras 6.14 y 6.15, donde se presentan los gráficos de la permeabilidad de los nanocompositos con respecto al contenido y número de esferas. Se observa que al aumentar el contenido de esferas y, por lo tanto el número de esferas en un determinado volumen se produce un mayor valor de permeabilidad, debido a que los gases pueden viajar más libremente a través del polímero.

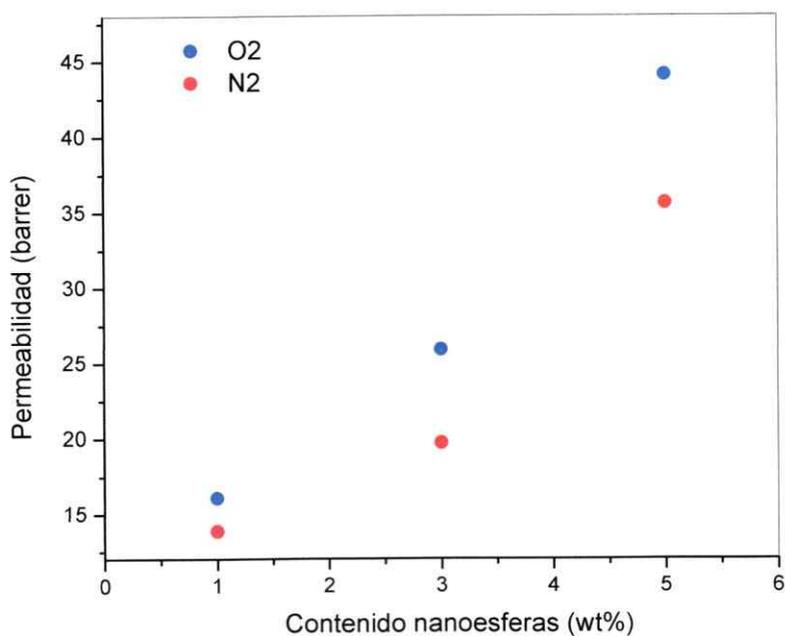


Figura 6.14: Permeabilidad a O₂ y N₂ de los nanocompositos de PA6 con distinto contenido de esferas.

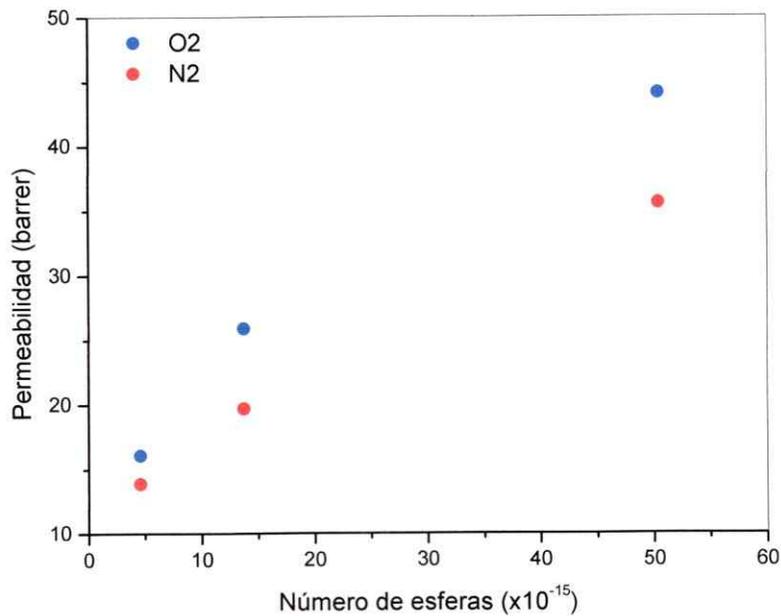


Figura 6.15: Permeabilidad a O₂ y N₂ de los nanocompositos de PA6 con respecto al número de esferas.

La velocidad de transmisión de vapor de agua presenta una disminución cuando se utiliza una menor carga de partículas 1 % p/p (14,0 g /m² x día) y al adicionar un 5 % p/p de partículas la VTVA aumenta alcanzando un valor de 20,9 g/m² x día. La disminución en esta propiedad se debe a la reducción del volumen de cavidades en la matriz, lo que disminuye la difusión de las moléculas de agua y por supuesto, el aumento se debe al mayor volumen libre generado en la matriz por las nanoesferas.

6.3.5 Comparación entre los nanocompositos de policaprolactama y polipropileno.

Los resultados de permeabilidad obtenidos para los nanocompositos de policaprolactama y polipropileno con las arcillas modificadas muestran que si las arcillas están bien dispersas en la matriz polimérica se logran similares disminuciones en la permeabilidad a oxígeno y nitrógeno; así como también en la velocidad de transmisión de vapor de agua. Sin embargo, cuando hay aglomeraciones de arcilla en los nanocompositos, que causan aumento en la permeación de gases y vapores, los incrementos presentados en las muestras de policaprolactama (Figura 6.3) son significativamente mayores que los de polipropileno (Figura 6.7). Esto, debido a la diferencia en rigidez que presentan ambos polímeros. La policaprolactama presenta enlaces por puentes de hidrógeno entre sus cadenas que lo hacen un polímero mucho más rígido que el polipropileno, así cualquier interrupción en el empaquetamiento de sus cadenas es mucho más dramático que para el caso del polipropileno, el que puede acomodar de mejor manera aglomeraciones de partículas en su estructura sin sufrir grandes cambios en su volumen libre debido a la mayor flexibilidad de sus cadenas.

En el caso de las nanoesferas, el comportamiento antes descrito es mucho más marcado. Por ejemplo, si se compara la permeabilidad a oxígeno de la muestra preparada con las esferas de 30 nm de diámetro a un mismo porcentaje de carga de 3 % p/p, se observa que el incremento en la permeabilidad en el nanocompositos de polipropileno es de 32,7% (Ver sección efecto de carga). Sin embargo, en el caso de la policaprolactama ese incremento es de casi de 2000 %, como se aprecia en la Tabla 6.10. Esto debido a la

naturaleza de la policaprolactama que no le permite acomodar las esferas sin sufrir grandes cambios en su volumen libre. En el caso de la velocidad de transmisión de velocidad de agua el comportamiento es el mismo.

6.4 CONCLUSIONES

Nanocompositos de policaprolactama y polipropileno con arcillas modificadas

La dispersión de las láminas de arcillas en las matrices poliméricas tanto de policaprolactama como de polipropileno juega un rol fundamental en la disminución de la permeabilidad al O_2 y N_2 de los nanocompositos. Es así, que en las muestras que no hay aglomerados de arcilla se obtiene una disminución en la permeabilidad al oxígeno y nitrógeno, debido a que las láminas de arcilla actúan como barrera al paso de los gases mediante el mecanismo de camino tortuoso. En el caso de los nanocompositos con aglomerados de arcilla, es decir, que presentan una pobre interacción con el polímero, se observa un aumento en la permeabilidad a O_2 y N_2 .

La velocidad de transmisión de vapor de agua disminuye en todos los nanocompositos preparados con las arcillas modificadas orgánicamente aunque no se tenga una buena dispersión de las láminas de arcilla en las matrices poliméricas. De todas formas, los nanocompositos con mejor dispersión de la arcilla muestran la mayor disminución de la VTVA.

Nanocompositos de polipropileno con nanoesferas

La permeabilidad de los nanocompositos a O_2 y N_2 aumenta en correlación con el diámetro de las esferas en el rango de 30 a 150 nm. La selectividad de los polímeros a

oxígeno aumenta levemente debido a un incremento en la difusión de este gas. Las esferas con 12 nm de diámetro mostraron una disminución de la permeabilidad a ambos gases. En este caso las esferas actúan como barrera mediante un aumento de la tortuosidad en la matriz polimérica. La velocidad de transmisión de vapor de agua muestra una gran dependencia con el diámetro de las esferas, doblando casi el valor con las esferas pequeñas (30 nm). Nuevamente, las esferas de 12 nm muestran el comportamiento contrario. La adición de una mayor cantidad de esferas (3 y 5 % p/p) produce un aumento en la permeabilidad a gases y agua sin una reducción de las propiedades físicas.

Nanocompositos de policaprolactama con nanoesferas

La permeabilidad a O₂ y N₂ de los nanocompositos aumenta de manera inversa al tamaño de las esferas y es directamente proporcional al número de esferas. Además, la permeabilidad depende directamente del volumen total de las cavidades generadas en la matriz polimérica. Las esferas de 12 nm muestran un comportamiento diferente debido posiblemente a una mejor interacción con la matriz polimérica. La selectividad de los nanocompositos a O₂ presenta un leve aumento. La velocidad de transmisión de vapor de agua aumenta al incorporar las nanoesferas y este incremento se relaciona con el tamaño de las esferas siendo las esferas más grandes las que presentan el menor aumento. La incorporación de diferentes % p/p de nanoesferas en la matriz de policaprolactama presenta una clara tendencia en la permeabilidad al O₂, N₂ y velocidad

de transmisión de vapor de agua. Esto es, la permeabilidad aumenta a medida que se incrementa el porcentaje de esferas en el polímero.

6.5 BIBLIOGRAFÍA

Andrady, A. L., Merkel, T. C. y Toy, L. G. 2004. Effect of particle size on gas permeability of filled superglassy polymers. *Macromolecules*. 37. 4329-4331

Bharadwaj, R. K. 2001. Modeling the Barrier Properties of Polymer-Layered Silicate Nanocomposites. *Macromolecules*. 34. 9189-9192

Cong, H., Hu, X., Radosz, M. y Shen, Y. 2007. Brominated Poly(2,6-diphenyl-1,4-phenylene oxide) and Its Silica Nanocomposite Membranes for Gas Separation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 46. 2567-2575

Cornelius, C. J. y Marand, E. 2002. Hybrid silica-polyimide composite membranes: gas transport properties. *Journal of Membrane Science*. 202. 97-118

Choudalakis, G. y Gotsis, A. D. 2009. Permeability of polymer/clay nanocomposites: A review. *European Polymer Journal*. 45. 967-984

Debashis, S., Dinesh, R. K. y Kalpana, S. K. 2008. The role of interfacial interactions on the crystallinity and nanomechanical properties of clay-polymer nanocomposites: A molecular dynamics study. *Journal of Applied Polymer Science*. 107. 3137-3148

Dumont, M. J., Reyna-Valencia, A., Emond, J. P. y Bousmina, M. 2007. Barrier properties of polypropylene/organoclay nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*. 103. 618-625

Francesco, C., Serena, C., Elisa, P., Andrea, P. y Giacomo, R. 2008. Nanocomposites based on polyolefins and functional thermoplastic materials. *Polymer International*. 57. 805-836

Fu, S.-Y., Feng, X.-Q., Lauke, B. y Mai, Y.-W. 2008. Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate-polymer composites. *Composites Part B: Engineering*. 39. 933-961

Kanchan, G. y Benny, D. F. 1994. Gas separation using polymer membranes: an overview. *Polymers for Advanced Technologies*. 5. 673-697

Katti, K. S., Sikdar, D., Katti, D. R., Ghosh, P. y Verma, D. 2006. Molecular interactions in intercalated organically modified clay and clay-polycaprolactam nanocomposites: Experiments and modeling. *Polymer*. 47. 403-414

Merkel, T. C., Freeman, B. D., Spontak, R. J., He, Z., Pinnau, I., Meakin, P. y Hill, A. J. 2002. Sorption, Transport, and Structural Evidence for Enhanced Free Volume in Poly(4-methyl-2-pentyne)/Fumed Silica Nanocomposite Membranes. *Chemistry of Materials*. 15. 109-123

Minelli, M., De Angelis, M. G., Doghieri, F., Marini, M., Toselli, M. y Pilati, F. 2008. Oxygen permeability of novel organic-inorganic coatings: I. Effects of organic-inorganic ratio and molecular weight of the organic component. *European Polymer Journal*. 44. 2581-2588

Monserrat, G., Jonathan, B., Ramon, E. G., Daniele, C., Javier, G.-T., Werner, E. V. Z., Henk, V. y Dave, H. A. B. 2004. Hybrid organic inorganic nylon-6/SiO₂ nanocomposites: Transport properties. *Polymer Engineering and Science*. 44. 1240-1246

Pavlidou, S. y Papaspyrides, C. D. 2008. A review on polymer-layered silicate nanocomposites. *Progress in Polymer Science*. 33. 1119-1198

Picard, E., Vermogen, A., Gérard, J. F. y Espuche, E. 2007. Barrier properties of nylon 6-montmorillonite nanocomposite membranes prepared by melt blending: Influence of the clay content and dispersion state: Consequences on modelling. *Journal of Membrane Science*. 292. 133-144

Takahashi, S. y Paul, D. R. 2006. Gas permeation in poly(ether imide) nanocomposite membranes based on surface-treated silica. Part 2: With chemical coupling to matrix. *Polymer*. 47. 7535-7547

Vladimirov, V., Betchev, C., Vassiliou, A., Papageorgiou, G. y Bikiaris, D. 2006. Dynamic mechanical and morphological studies of isotactic polypropylene/fumed silica nanocomposites with enhanced gas barrier properties. *Composites Science and Technology*. 66. 2935-2944

Xue, L., Borodin, O. y Smith, G. D. 2006. Modeling of enhanced penetrant diffusion in nanoparticle-polymer composite membranes. *Journal of Membrane Science*. 286. 293-300

Zhou, J.-H., Zhu, R.-X., Zhou, J.-M. y Chen, M.-B. 2006. Molecular dynamics simulation of diffusion of gases in pure and silica-filled poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) [PTMSP]. *Polymer*. 47. 5206-5212

Zou, H., Wu, S. y Shen, J. 2008. Polymer/Silica Nanocomposites: Preparation, Characterization, Properties, and Applications. *Chemical Reviews*. 108. 3893-3957

CAPÍTULO VII

CONCLUSIONES

7.1 CONCLUSIONES

En este capítulo se entregan las conclusiones finales del trabajo de tesis según los resultados obtenidos en la modificación de la arcilla Cloisite Na⁺ con diferentes compuestos orgánicos; caracterización de los nanocompositos de policaprolactama y polipropileno preparados con las muestras de arcilla modificadas y con las nanoesferas de SiO₂ y propiedades de barrera de los nanocompositos preparados.

7.2 Modificación de la arcilla Cloisite Na⁺

La modificación eficiente de la arcilla Cloisite Na⁺ con compuestos orgánicos, depende fuertemente de la solubilidad de estos compuestos en agua. Los modificadores con baja solubilidad como los compuestos amídicos no incrementan en más de 3 Å la distancia interlaminar de la arcilla, a diferencia de lo que sucede con los compuestos con alta solubilidad en agua como es el caso de sales de amonio cuaternarias. Estas aumentan la distancia interlaminar de la arcilla en 6 Å o más.

7.3 Nanocompositos de policaprolactama y polipropileno con arcillas modificadas

La adición de una arcilla modificada a una matriz polimérica no asegura su buena dispersión en el polímero, a pesar de haber sido modificada con compuestos que sean estructuralmente compatibles con la matriz y de tener una adecuada separación entre sus láminas ($\geq 5,5\text{Å}$). La dispersión de las láminas de arcillas depende fuertemente

de dos factores. Uno de ellos es la posibilidad de las cadenas poliméricas de ingresar al espacio interlaminar y eso está controlado por la conformación que adquiere el modificador orgánico en la arcilla que no debe generar un impedimento estérico para el polímero. En segundo lugar, depende de las interacciones favorables o compatibilidad entre la estructura del modificador y las cadenas del polímero.

La disminución de la permeabilidad a oxígeno y nitrógeno se consigue con una buena interacción polímero-arcilla, que tiene como consecuencia una adecuada dispersión de las láminas de arcilla en la matriz para generar una mayor tortuosidad al paso de los gases a través de la matriz polimérica. Si se forman aglomerados de arcilla en la matriz, producto de una pobre interacción con el polímero, la permeabilidad de los gases se incrementa y este aumento se debe a la formación de cavidades alrededor de las partículas por donde los gases pueden viajar más libremente. En el caso de la policaprolactama este efecto es más significativo debido a la mayor rigidez que presenta ($t_g \sim 50^\circ\text{C}$) en comparación con el polipropileno.

La disminución de velocidad de transmisión de vapor de agua se ve menos afectada por la dispersión de la arcilla en la matriz. En efecto, incluso con la formación de aglomerados de arcilla se obtiene un decrecimiento de la VTVA. Por lo tanto, su disminución se debe a la adsorción de las moléculas de agua en la superficie de las láminas de arcilla, lo que retrasa su paso a través de la película polimérica.

7.4 Nanocompositos de policaprolactama y polipropileno con nanoesferas

La adición de nanoesferas a las matrices de policaprolactama y polipropileno genera un aumento del volumen libre del polímero. Esto debido a la formación de cavidades alrededor de las partículas producto de la interrupción del empaquetamiento de las cadenas poliméricas. Este comportamiento es mucho más significativo en el caso de la policaprolactama debido a su mayor rigidez como consecuencia de los enlaces por puentes de hidrógeno que existen entre sus cadenas.

En el caso de los nanocompositos de policaprolactama, este aumento en el volumen libre genera un incremento significativo en su permeabilidad a O₂ y N₂, y también en la velocidad de transmisión de vapor de agua. Este aumento en la permeación está directamente relacionado con el número de esferas adicionadas en el polímero y con el volumen total de cavidades formadas en la matriz. El efecto de tortuosidad que debería producir la adición de partículas inorgánicas impermeables se ve solapado por el efecto que tienen las esferas para interrumpir el empaquetamiento de sus cadenas poliméricas.

Los nanocompositos de polipropileno también presentan un aumento en la permeabilidad al O₂ y N₂; y velocidad de transmisión de vapor de agua. Sin embargo, este aumento es menos significativo que en el caso de la policaprolactama, debido a que el polipropileno puede acomodar las esferas sin sufrir grandes cambios en el empaquetamiento de sus cadenas producto de su mayor flexibilidad (tg ~ -20°C).

El incremento en la permeabilidad a los gases está inversamente relacionado con el diámetro de las esferas, esferas más grandes generan mayores cavidades y por lo tanto mayores valores de permeabilidad. En el caso de la velocidad de transmisión de vapor de agua, el aumento de esta propiedad está inversamente relacionado con el diámetro de las esferas y se debe principalmente a un aumento en la solubilidad de agua en la matriz de polipropileno como consecuencia de la adsorción de las moléculas de agua en la superficie de las esferas. Las esferas de 12 nm de diámetros disminuyen la permeación de oxígeno, nitrógeno y vapor de agua del polímero como consecuencia de la generación de una mayor tortuosidad para el paso de gases y vapores a través del polímero. Esto es consecuencia del tipo de aglomerados formados en la matriz.

7.5 Conclusión final

Los resultados de esta tesis muestran que la adición de nanopartículas inorgánicas en matrices poliméricas tiene un gran impacto en las propiedades físicas, térmicas y de barrera de los polímeros. Sin embargo, lo más interesante es que el efecto de una partícula no sólo depende de la concentración y dispersión, sino que depende fuertemente de su forma e interacciones con el polímero.

APÉNDICE A

SÍNTESIS DE MODIFICADORES ORGÁNICOS

A.1 INTRODUCCIÓN

Los modificadores orgánicos que se sintetizaron corresponden a sales de amonio cuaternarias y compuestos amídicos. La síntesis de una sal de amonio cuaternaria requiere de la completa alquilación de la amina primaria (R-NH₂) y esto se logra haciendo reaccionar una amina primaria con los equivalentes necesarios de un haluro de alquilo (R-X). El primer paso es generar la amina terciaria para luego producir la sal. (Morrison, R. y Boyd, R., 1976) Un esquema general de la reacción de alquilación de una amina primaria para formar una sal de amonio cuaternaria se muestra en la Figura 1.

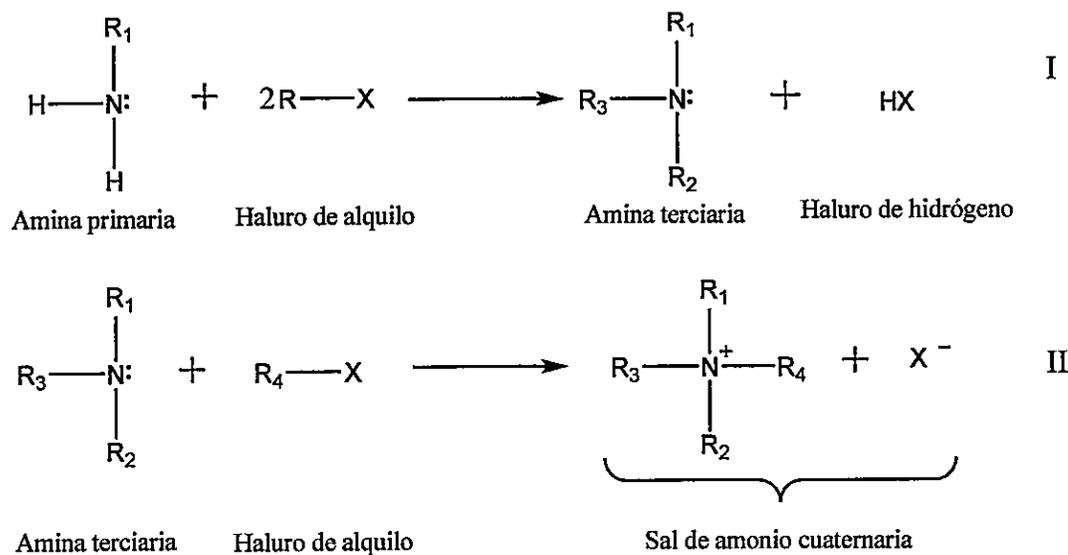


Figura 1: Esquema general de alquilación de una amina primaria para formar una sal de amonio cuaternaria

La reacción de alquilación de una amina primaria para producir una amina terciaria (I) tiene como segundo producto un ácido formado con el H^+ liberado de la amina y el halógeno del haluro de alquilo. El ácido puede protonar nuevamente a la amina que queda sin reaccionar generando una mezcla de productos en la síntesis que es difícil de separar, por lo tanto en estas reacciones se necesita usar una base inorgánica (NaOH, $NaHCO_3$ o NaOtBu) que neutralice el ácido y así evitar la protonación de la amina y obtener el producto deseado. La reacción (I) corresponde a una sustitución nucleofílica alifática SN_2 , donde el N de la amina actúa como nucleófilo y ataca el carbono (electrófilo) del haluro de alquilo, desplazando el bromuro y creando un nuevo enlace C-N. En el siguiente paso, la base en exceso desprotona el nitrógeno positivo generando el producto alquilado y la correspondiente sal inorgánica (Figura 2).

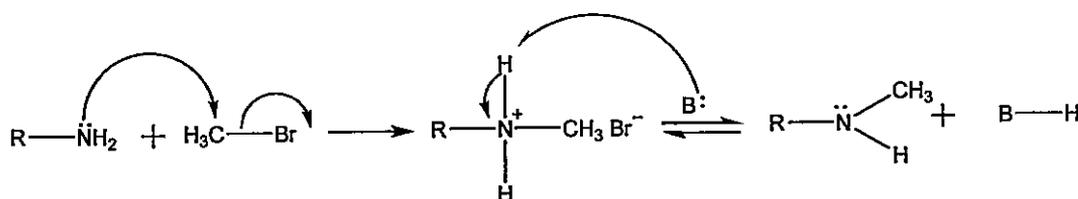


Figura 2: Esquema general del mecanismo de alquilación de una amina primaria

La formación de una sal de amonio cuaternaria se hará de dos formas:

- 1) Reacción de una amina terciaria con un haluro de alquilo como se muestra en la Figura 1, reacción (II). Esta reacción recibe el nombre de Menshutkin y también corresponde a una sustitución nucleofílica alifática SN_2 o
- 2) Reacción de una amina con los equivalentes necesarios de un ácido inorgánico del tipo haluro de hidrógeno (HCl) como se muestra en la Figura 3. (Egan, R.,1967)



Figura 3: Reacción de una amina con un haluro de hidrógeno.

Basados en las reacciones descritas anteriormente se realiza la síntesis de aminas secundarias y terciarias para luego generar como producto final las sales de amonio cuaternarias requeridas. Los modificadores orgánicos sintetizados tienen una cadena de 18 átomos de carbono y diferentes grupos funcionales, como grupos carboxílicos, ésteres, amidas, y también grupos etilos y diisopropilos, entre otros.

A.2 MATERIALES Y MÉTODOS

A.2.1 Síntesis de modificadores orgánicos

3-bromopropanoano de metilo: (Moumne, R., y col.,2006) 25g de ácido 3-bromopropanoico se adicionan a un balón y se solubilizan en 330 mL de metanol. Una vez solubilizado el ácido, se agregan 5 mL de ácido sulfúrico concentrado al balón y se coloca en reflujo por un periodo de 3 horas. Terminado el tiempo de reflujo, la solución se deja enfriar a temperatura ambiente y luego se concentra en vacío. A la solución concentrada se le adiciona una solución al 5% de NaHCO_3 hasta completa neutralización del ácido sulfúrico; luego se agregan 50 mL de una solución saturada de NaCl . A continuación, la solución se lava 3 veces con dietileter, separando las fases cada vez. A la solución de dietiléter se le adiciona agua destilada, se separan las fases y se obtiene el producto (aceite amarillo). El producto se encuentra en la fase orgánica. El rendimiento obtenido es de un 50%.

3,3'-(octadecilazanedil)dipropanoato de metilo: (Sommer, H. Z. y Jackson, L. L.,1970, Zhao, D., y col.,2000) 100 mg de octadecilamina (1 equivalente) se solubilizan en 5 mL de hexano a 30°C. A la solución anterior se le adicionan 5 mL de una solución que contiene 2 equivalentes de 3-bromopropanoano de metilo en hexano y se agita por 10 min a 30°C. A continuación se agregan 5 mL de una solución de 2,6-lutidina (2 equivalentes) en hexano. La solución final se deja agitando 24 horas a 30°C. Se separa el

sobrenadante del precipitado formado y la solución es evaporada lentamente hasta obtener el producto (sólido blanco).

N-(3-metoxi-3-oxopropil)-1-octadecilamina: 5 g de octadecilamina se solubilizan en hexano. A la solución resultante se le adiciona una solución en hexano de 3-bromopropanoato de metilo (2 equivalentes) y se deja en agitación por 10 min. A continuación, se agrega una solución de lutidina (2 equivalentes) en hexano y la solución se deja en reflujo por 8 horas. Terminado el tiempo de reacción, la solución se filtra en caliente, se evapora el solvente y el sólido formado se lava 3 veces con dietileter. El producto se seca en vacío.

Yoduro de N, N, N-trietil-1-octadecil amonio: 1 g de octadecilamina (1 equivalente) se solubiliza en metanol. A esta solución se agrega una solución de 2,6-lutidina (2 equivalentes) en metanol y se agitan por 30 min. A continuación, se adiciona una solución que contiene 4 equivalentes de yodoetano en metanol y la solución resultante se deja en reflujo por 10 días. El sobrenadante es separado del precipitado y se evapora lentamente para obtener el producto. (Sommer, H. Z. y Jackson, L. L., 1970) El producto formado sólo tiene un grupo etilo enlazado a la amina, por lo tanto 2 g de este compuesto se solubilizan en una mezcla de agua/metanol (50/10) a 80°C y se le adiciona una solución acuosa de yodoetano (3 equivalentes). Luego, se agrega una solución acuosa de NaHCO₃ (3 equivalentes) y se deja en reflujo por 4 días. Terminado el tiempo de reacción, la solución se deja enfriar hasta temperatura ambiente y luego el

producto se filtra y seca en vacio. (Chingakham, B. S., y col.,2007) El rendimiento es de 10%.

N-octadecil-10-undecenamida: (Bruckner, R.,2002) 4,2 g de ácido 10-undecenoico (1,2 equivalentes) se agregan a un balón y se solubilizan en hexano. Una vez soluble, se adiciona una solución en hexano con 2.5 g de dicloruro de ácido oxálico (1,1 equivalente) y se agita por 20 min. A continuación, se agrega una solución de trietilamina (1,4 equivalentes) y se deja agitando por un periodo de 1 hora. Terminado este tiempo, la solución se filtra utilizando una frita y al sobrenadante se le adiciona una solución en hexano que contiene 1 equivalente de octadecilamina (5 g) y 1 equivalente de 2,6-lutidina. La solución resultante se deja agitando a 60°C por 24 horas. Una vez finalizado el tiempo de reacción, la solución se filtra y el producto obtenido se seca en vacio. El rendimiento es de 60%.

N,N-diisopropilestereamida: (Bruckner, R.,2002) 5 g de ácido esteárico (1 equivalente) se solubilizan en hexano. A la solución resultante se le adiciona una solución de dicloruro de ácido oxálico (1 equivalente) en hexano y se agita por 10 min hasta que el humo desaparece. Luego, se agrega una solución en hexano que contiene 1 equivalente de diisopropilamina y se deja en agitación por 24 horas a 60°C. Terminado el tiempo de reacción, la solución se filtra, el sólido obtenido se lava 3 veces con hexano y se seca en vacio. Se obtiene una estructura con sólo 30 mol% de grupos diisopropilos.

A.2.2 Técnica de caracterización

La síntesis fue verificada mediante resonancia magnética nuclear protónica y como espectros de referencia se utilizaron los que se encuentran disponibles en el sitio:

"Spectral Database for Organic Compounds, SDBS".

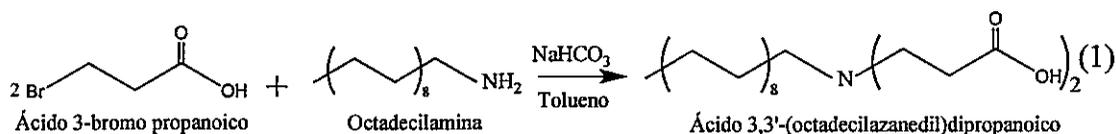
([Http://Riodb01.Ibase.Aist.Go.Jp/Sdbs/Cgi-Bin/Cre_Index.Cgi?Lang=Eng](http://Riodb01.Ibase.Aist.Go.Jp/Sdbs/Cgi-Bin/Cre_Index.Cgi?Lang=Eng))

Resonancia Magnética Nuclear Protónica (¹H-RMN): Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear (RMN), fueron tomados usando un espectrómetro Bruker modelo AC-400 que opera a una frecuencia de 200 Hz. Se utiliza cloroformo y agua como solventes, todos del tipo deuterado, con TMS (1%) como sustancia de referencia interna.

A.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A.3.1 Síntesis del ácido 3,3'-(octadecilazanedil)dipropanoico.

El primer compuesto en que se estaba interesado en sintetizar es el ácido 3,3'-(octadecilazanedil)dipropanoico, utilizando como amina de partida la octadecilamina y el compuesto ácido 3-bromopropanoico como se muestra en la reacción (1).



Se esperaba que la reacción (1) fuera una ruta simple para la adición de grupos carboxilos a la cadena principal de la octadecilamina, según lo reportado en literatura para otras síntesis similares. Sin embargo, la reacción no lleva a la formación del compuesto sino que genera el compuesto ácido 3-bromo-*N*-octadecilpropanamida (Figura 4), donde sólo se adiciona un grupo carboxilo a la octadecilamina y lo hace a través del grupo OH, formando un enlace amida. (Pine, S. H., y col., 1988)

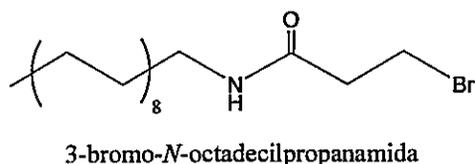


Figura 4: Estructura del producto 3-bromo-*N*-octadecilpropanamida.

Debido a que con la reacción (1) no se obtiene el producto requerido, se procede a proteger el grupo carboxílico del ácido mediante una reacción de esterificación para luego formar una amina terciaria con grupos esteres en su estructura y no carboxilos.

A.3.2 Esterificación del ácido 3-bromopropoico

La esterificación de un ácido carboxílico se realiza utilizando en exceso metanol y como catalizador ácido sulfúrico (March, J.,1992). En la Figura 5 se muestra un esquema general del mecanismo de esterificación de un ácido carboxílico.

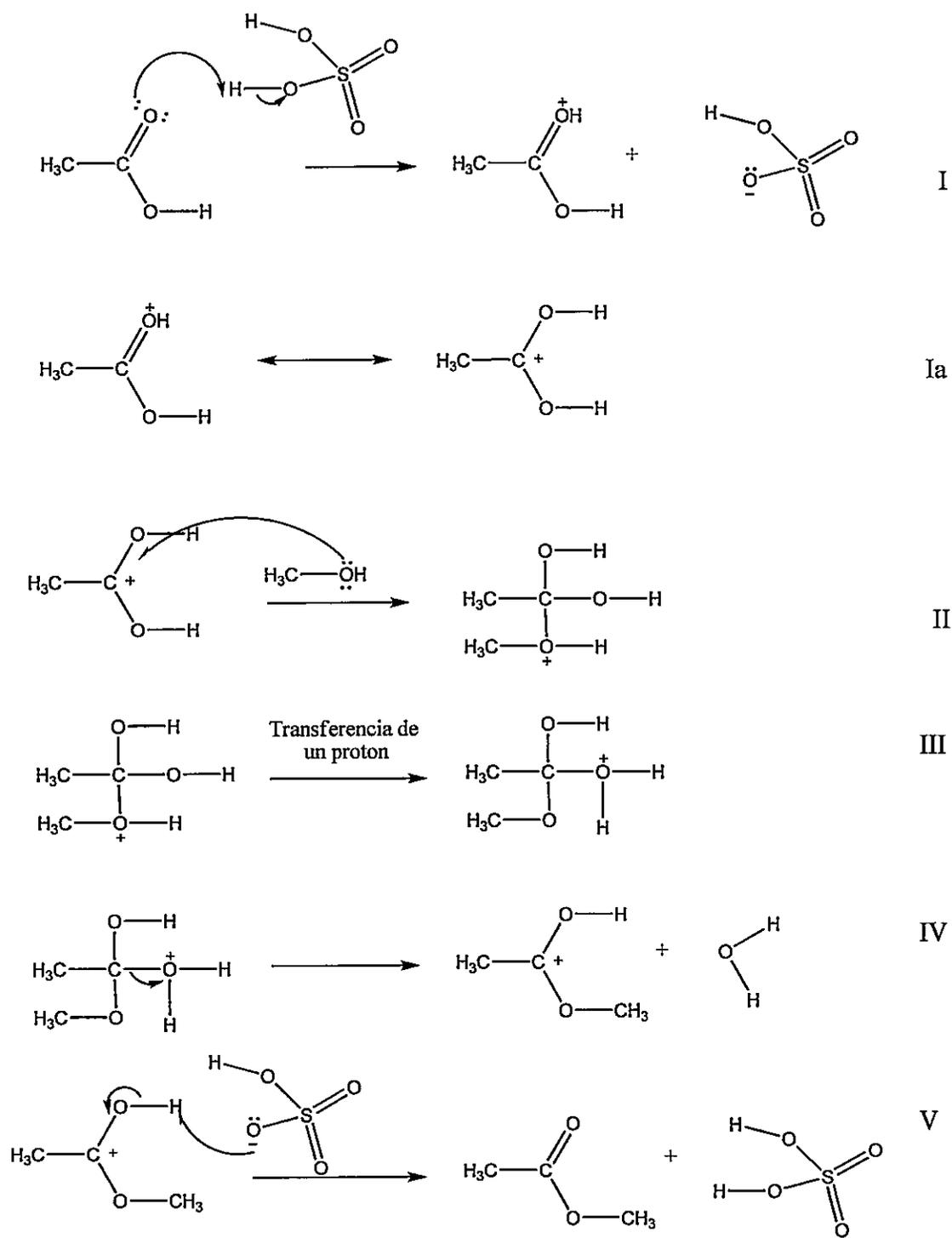
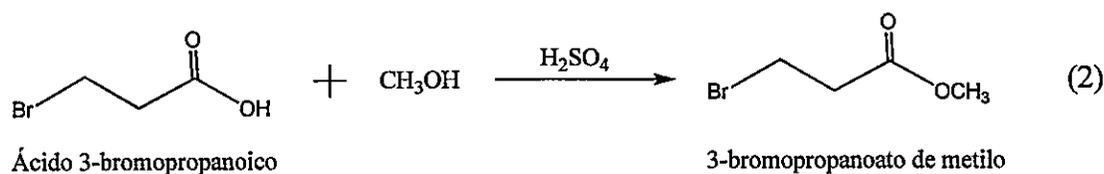


Figura 5: Esquema general del mecanismo de esterificación de un ácido carboxílico

El mecanismo de esterificación de un ácido carboxílico es del tipo tetraédrico (Aac2 o A2). (Zimmermann, H. y Rudolph, J., 1965) En el paso I, el ácido carboxílico toma un protón del ácido sulfúrico concentrado y este se va al par de electrones libres del oxígeno que está enlazado al carbono por un doble enlace. Esta carga está deslocalizada en la estructura, como se observa en Ia por lo tanto, para continuar con la explicación del mecanismo se elige como estructura la que presenta el carbono con carga positiva. El siguiente paso (II) consiste en el ataque del carbono positivo por uno de los pares de electrones libres del oxígeno presente en el metanol. Luego, paso III, hay una transferencia de un protón hacia uno de los oxígenos superiores de la estructura. En el paso IV una molécula de agua se libera desde el ion. Finalmente, el hidrógeno de la estructura es removido por el ion bisulfato formado en el paso I y así se obtiene el ester del ácido carboxílico deseado y el catalizador vuelve a formarse. (March, J., 1992)

Teniendo en cuenta el mecanismo anterior así como los detalles de la reacción, se hizo la esterificación del ácido 3-bromopropanoico con metanol y ácido sulfúrico concentrado como catalizador como se muestra en la reacción (2)

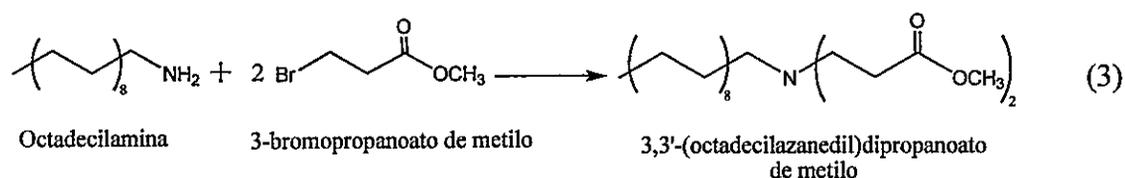


La reacción en escala pequeña (100 mg) produce el ester requerido. Sin embargo, al aumentar la escala a 25 g el producto que se forma es una mezcla de productos que no se pueden separar ni distinguir en un espectro $^1\text{HRMN}$. Por este motivo, se usó un

exceso de metanol (3 veces) y el doble de ácido sulfúrico y el resultado fue el producto 3-bromopropanoato de metilo sin impurezas. El compuesto fue analizado por $^1\text{HRMN}$ donde se observaron claramente las señales: 2,9 ppm (m, 2H); 3,6 ppm (m, 2H) y 3,7 ppm (s, 3H) correspondientes al producto buscado.

El compuesto 3-bromopropanoato de metilo se utiliza en la formación de una amina terciaria que tendrá en su estructura dos grupos esteres.

A.3.3 Síntesis de 3,3'-(octadecilazanedil)dipropanoato de metilo



La reacción 3 requiere de una base para que ocurra. La base seleccionada fue NaHCO_3 , ya que es una base suave que no va a hidrolizar el haluro de alquilo reacción que ocurre al utilizar bases inorgánicas fuertes. (Sommer, H. Z. y Jackson, L. L., 1970) Además, el NaHCO_3 no es un compuesto peligroso ni tóxico. El solvente utilizado fue metanol y la síntesis se llevo a cabo en reflujo por 12 horas. Al utilizar NaHCO_3 se genera agua en la reacción la que debe ser eliminada, pues puede reaccionar con la amina por lo tanto, al sistema de síntesis se acopló un *dean stark*.

El producto generado en la síntesis fue una mezcla de compuestos de la cual no se pudo identificar el compuesto requerido y mucho menos separarlo de los otros. La composición de la mezcla de productos depende de la concentración molar de los reactantes, temperatura, basicidad de la amina de partida y de la alquilada, configuración estérica de todas las especies reactivas y de sus solubilidades en el solvente. (Sommer, H. Z. y Jackson, L. L., 1970) La formación de una mezcla de productos no es inusual como se ha reportado en la literatura (Karrer, P., 1950), sobre todo considerando que la octadecilamina presenta una cadena de 18 átomos de carbono, que hace que la reacción de alquilación sea muy lenta y complicada. Por ejemplo, en la literatura se ha reportado que la alquilación de compuestos aromáticos con un grupo metilo es 2,5 veces más rápida que con un grupo etilo. (Berg, U., y col., 1980) Por otro lado, *Friedli et al*, reporta que la cuaternización de trietilamina con cloruro de bencilo es dos veces más rápida que la de triestearilamina, en las condiciones de reacción del artículo. (Friedli, F. E., 1990)

Dado que la reacción generó una mezcla de producto se escogió tres nuevas bases para realizar la reacción a escala de 100 mg. Dentro de estas bases se escogió una inorgánica que no generará agua en la reacción como producto secundario como el *tert*-butóxido de sodio y dos bases orgánicas como son la trietilamina ($pK_a=10,75$) y la diisopropilamina ($pK_a=11,05$). Éstas últimas fueron escogidas de acuerdo a las características que una base orgánica debe cumplir para este tipo de síntesis, es decir, presentar solubilidades similares con la amina de partida, ser más fuertes, estar rápidamente disponibles y deben alquilarse más lento que la octadecilamina

($pK_a=10,60$) debido a que son aminas sustituidas. (Sommer, H. Z. y Jackson, L. L.,1970)

Al utilizar *tert*-butóxido de sodio, trietilamina y diisopropilamina como bases en la reacción, todas dieron como resultado una mezcla de productos. Sin embargo, los correspondientes espectros 1H RMN fueron bastantes limpios, pero todavía no se puede separar el producto que se requiere. Al adicionar todos los reactivos al balón de reacción con el *ter*-butóxido de sodio, se observa la formación de un precipitado blanco a los 5 minutos de empezar la reacción al utilizar, que corresponde a la sal bromuro de sodio. Su formación es demasiado rápida, por lo que la octadecilamina no alcanza a alquilarse completamente durante la reacción. Al utilizar las bases orgánicas, el precipitado se forma a los 15 minutos de reacción, un poco más lento que con la base inorgánica, y corresponde a la sal de cada amina. Su formación en tan corto tiempo indica que la trietilamina y diisopropilamina se alquilan más rápido que la octadecilamina. Por lo tanto, estas bases no son útiles para la síntesis.

Teniendo en cuenta los resultados anteriores, se escogieron dos bases orgánicas más suaves, piridina y 2,6-lutidina. Al adicionar el ester a cada base por separado, se observó la formación de su sal a los 60 min de iniciada la reacción con piridina y a los 120 minutos con 2,6-lutidina, por este motivo se escogió la última base para realizar la alquilación de la octadecilamina con 3-bromopropanoato de metilo.

La reacción (3) generó como resultado el producto que se estaba buscando según el análisis de $^1\text{HRMN}$ que se muestra en la Figura 6. En el espectro se observan las señales a 0,86 ppm (s, 3H); 1,23 ppm (s, 32H) correspondientes a la cadena de 18 átomos de carbono; señales a 2,9 ppm (t, 2H); 3,6 ppm (m, 2H) y 3,7 ppm (s, 3H) correspondientes a los dos grupos ester enlazados y también se observa una señal a 2.8 ppm (s, 3H) de 2,6-lutidina y una señal a 2,16 ppm que corresponde al peak de acetona. Las señales a 2,68 ppm del CH_2 enlazado al nitrógeno y a 5,4 ppm del enlace NH no se alcanzan a ver en el espectro debido a que son peaks muy pequeños.

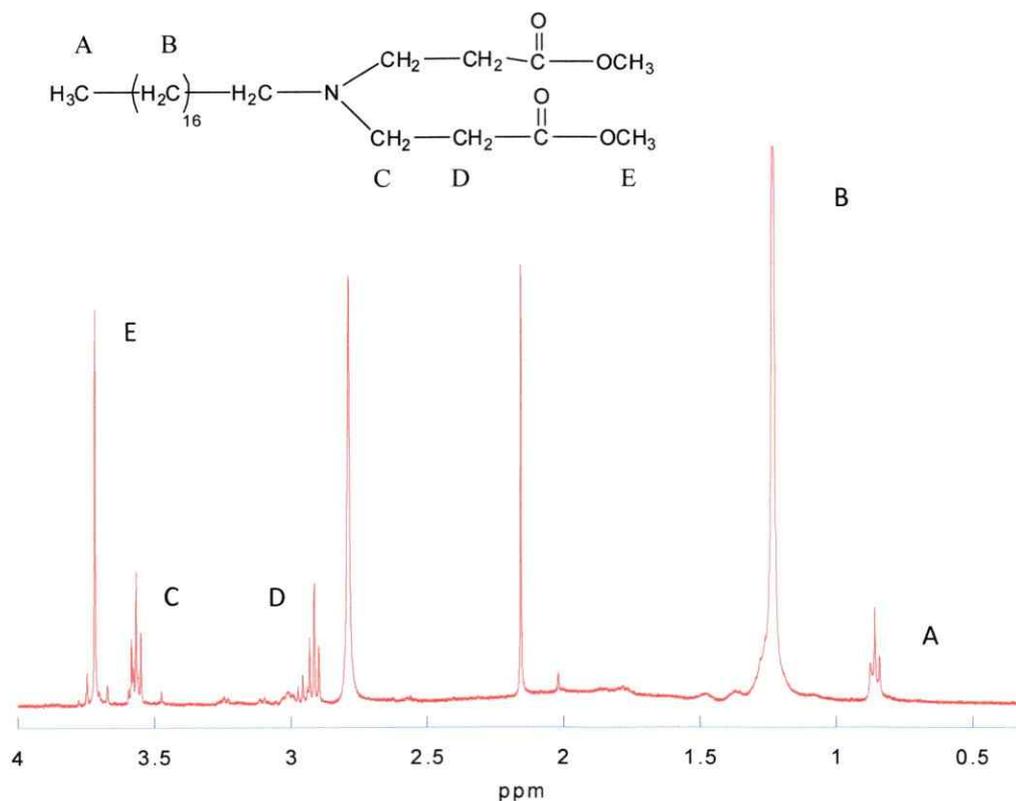
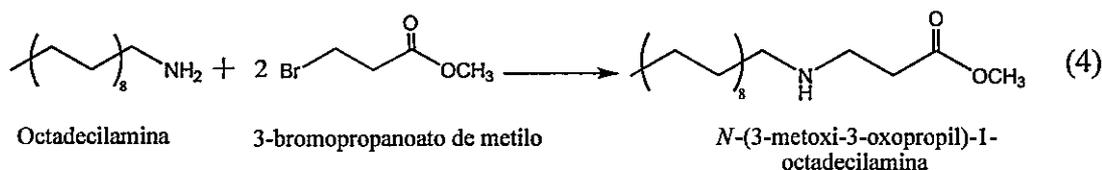


Figura 6: Espectro $^1\text{HRMN}$ del compuesto 3,3'-(octadecilazanediil) dipropionato de metilo

Una vez obtenido el compuesto a escala de 100 mg, se procedió a realizar la reacción de 5g. El resultado de aumentar la cantidad de cada reactivo fue la alquilación de la octadecilamina pero mayoritariamente con sólo un grupo ester enlazado como se observa en la reacción (4).



Las condiciones de reacción se cambiaron varias veces para tratar de lograr la alquilación de la octadecilamina con los dos grupos ester. Entonces, se aumentó la concentración del ester, de la base, se incrementó la temperatura y tiempos de reacción, pero no fue posible conseguir el producto buscado. El producto que mayoritariamente se obtiene en la reacción es la amina con sólo un grupo ester en la estructura, según lo muestra el análisis de las integrales el espectro de $^1\text{HRMN}$ (Figura 7).

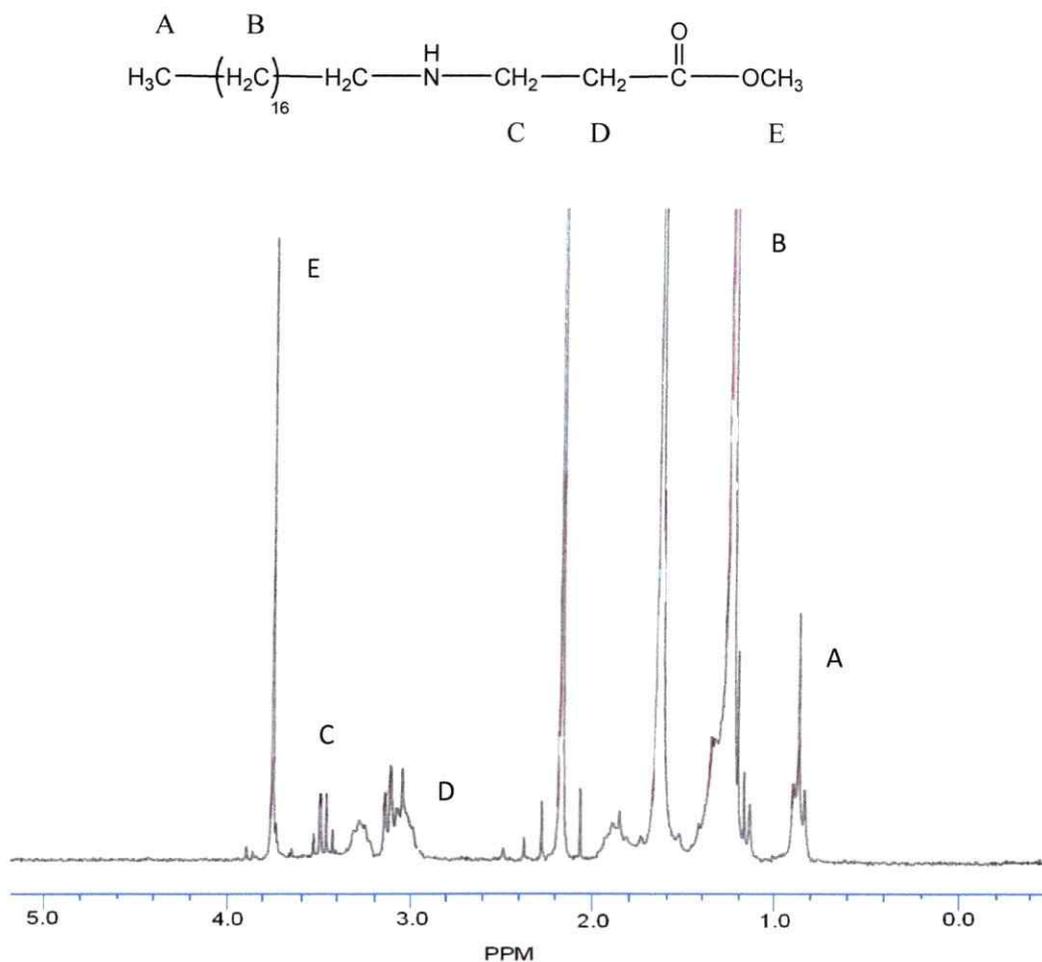
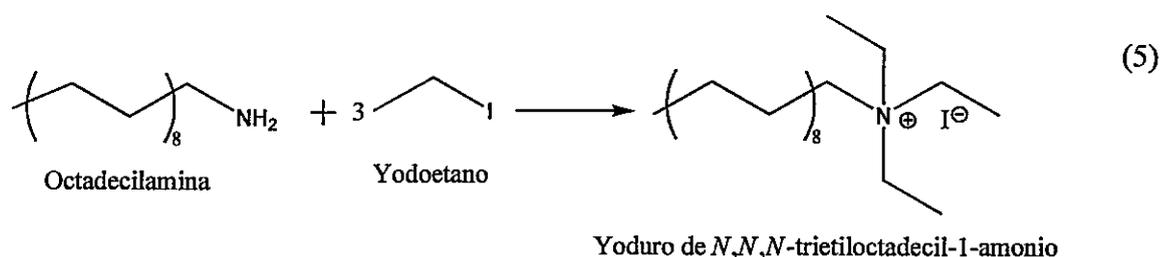


Figura 7: Espectro ¹HRMN de *N*-(3-metoxi-3-oxopropil)-1-octadecilamina

En el espectro se observan las señales: 0,88 ppm (s, 3H); 1,26 ppm (s, 32H) correspondientes a la cadena de 18 átomos de carbono; señales a 3,1 ppm (t, 2H); 3,6 ppm (m, 2H) y 3,7 ppm (s, 3H) correspondientes a los dos grupos ester enlazados y también se observa una señal a 1,58 ppm que corresponde a la señal característica del agua y una señal a 2,15 ppm característico de la acetona.

A.3.4 Síntesis de Yoduro de *N, N, N*-tri-etil-1-octadecil amonio



La reacción (5) se realizó utilizando 2,6-lutidina y yodo etano con 8 horas de reflujo. En estas condiciones el producto fue una mezcla de compuestos imposible de separar. Tomando en cuenta que el paso de una amina primaria a secundaria es mucho más lento que de secundaria a terciaria, se aumentó considerablemente el tiempo de reacción a 10 días de reflujo y se aumentó la concentración de yodo etano. El producto que se obtuvo fue la octadecilamina alquilada con sólo un grupo etilo como se comprobó al analizar las integrales del espectro $^1\text{HRMN}$ que se muestra en la Figura 8, donde se pueden ver las siguientes señales: 0,88 ppm (t, 3H); 1,26 ppm (s, 32H); 2,7 ppm (m, 2H) correspondientes a la cadena de 18 átomos de carbono y señales a 3,4 ppm (m, 2H); 1,07 ppm (t, 3H) de los grupos etilo en la cadena principal, también se ve la señal de agua a 1.56 ppm.

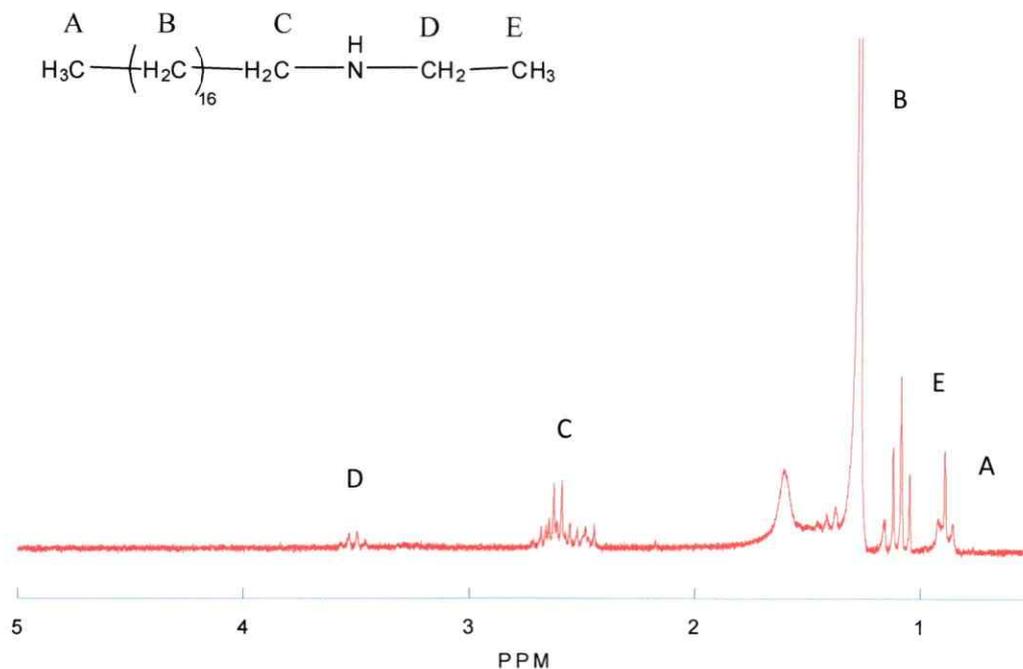


Figura 8: Espectro ¹HRMN del compuesto etil-octadecilamina

Luego, se tomó el producto etil-octadecilamina y se procedió a adicionar dos grupos etilos más, empleando las mismas condiciones de su síntesis. Sin embargo, no se produjo la formación de la sal de amonio cuaternario. El siguiente paso fue cambiar la base inorgánica de la reacción a NaHCO₃, pues se ha reportado que ha sido útil para formar sales de amonio cuaternarias. (Chingakham, B. S., y col. ,2007) La reacción dio como resultado la sal de amonio cuaternaria luego de 24 horas de reflujo. El espectro ¹HRMN del producto se muestra en la Figura 9.

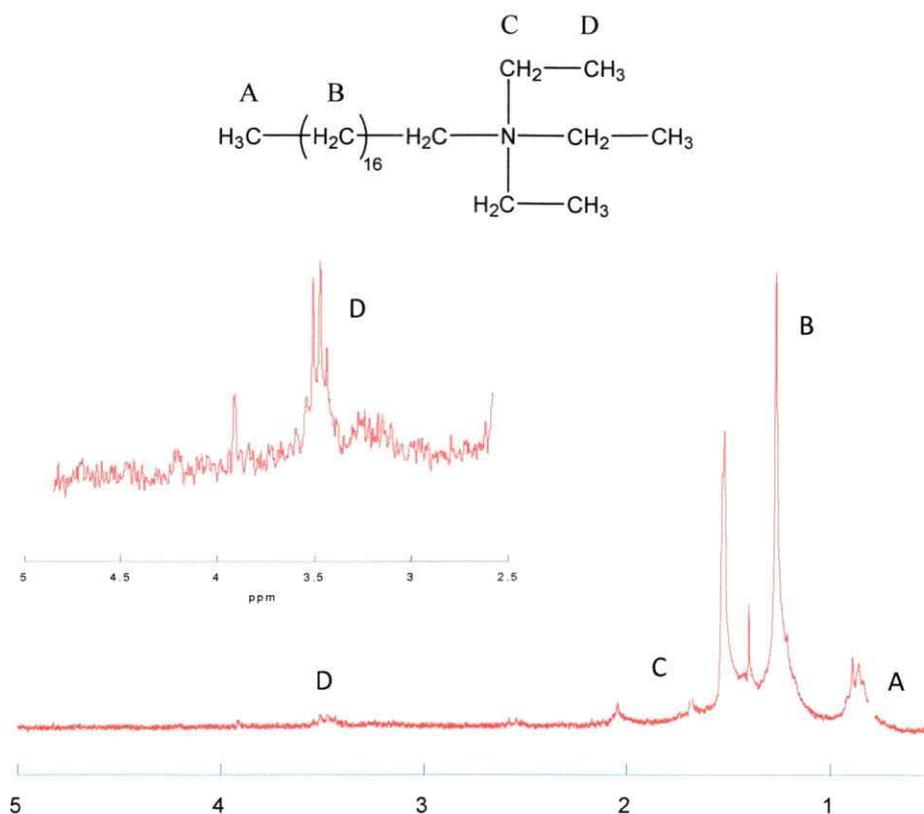
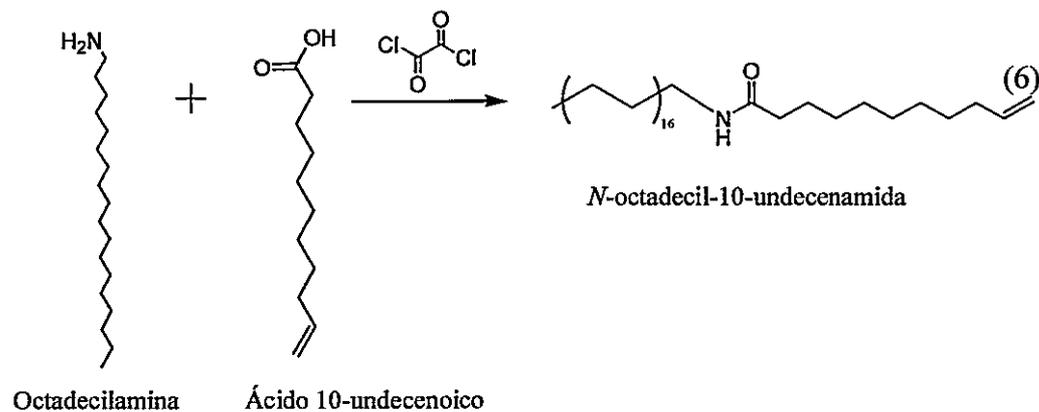


Figura 9: Espectro ^1H RMN de yoduro de *N,N,N*-trietilooctadecil-1-amonio.

En el espectro se observan las señales correspondientes a la cadena de 18 átomos de carbono 0,88 ppm y 1,26 ppm así como también las señales de los grupos etilos en la cadena principal: 3,4 ppm (m, 2H), 1,79 ppm (m, 2H), además se observa la señal de agua a 1.56 ppm. La señal a 3,4 ppm es muy pequeña por lo que se muestra el zoom de esta en el mismo espectro. El producto formado fue solubilizado en agua para comprobar que se trataba de una sal.

A.3.5 Síntesis de *N*-octadecil-10-undecenamida



El primer paso de la reacción (6) consiste en la formación de cloruro de acilo del ácido carboxílico, esto es, reemplazar el grupo OH por un grupo haluro, para luego hacer reaccionar el producto con la amina primaria y formar el producto mostrado en la reacción (6). El mecanismo general de la reacción se muestra en la Figura 10.

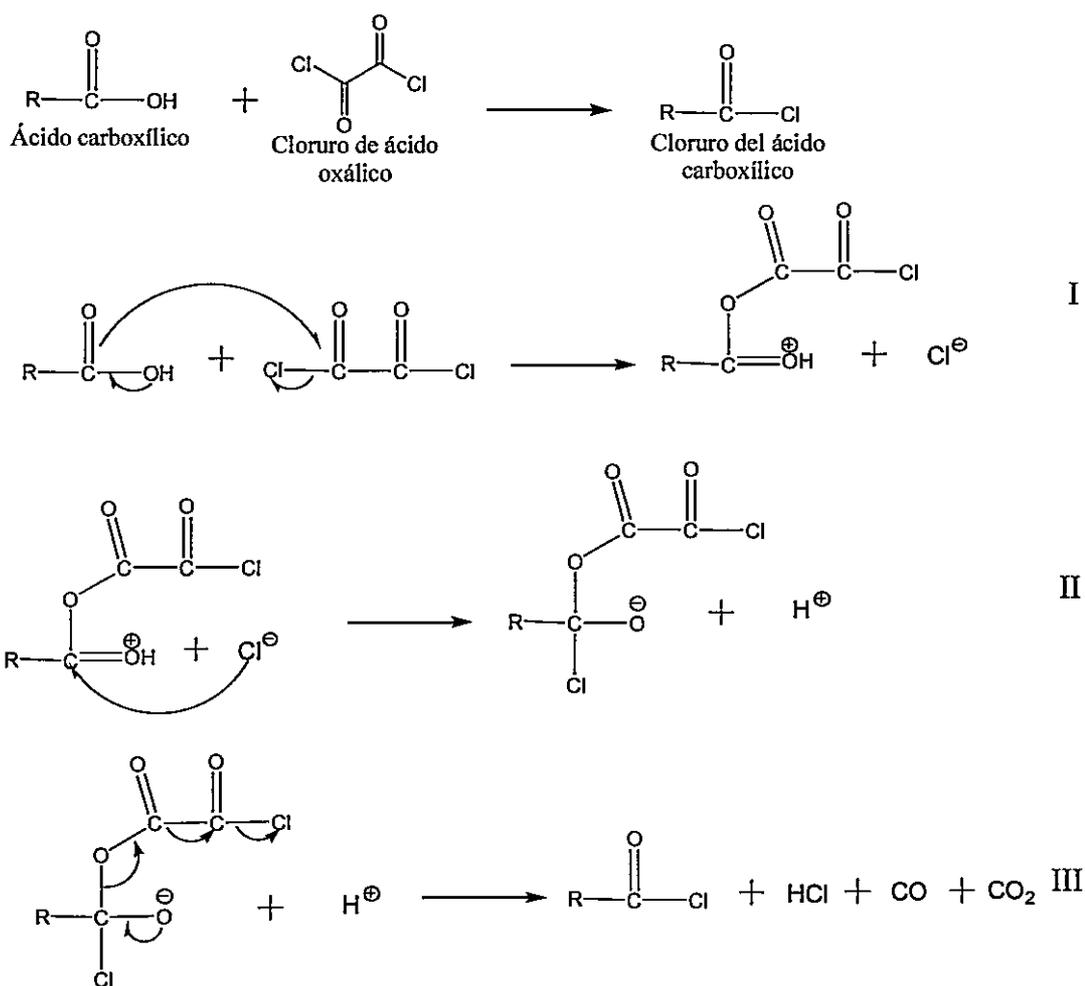


Figura 10: Mecanismo general de formación de un haluro de acilo a partir de un ácido carboxílico.

En la reacción entre el ácido carboxílico y el dicloruro de ácido oxálico se forma como producto secundario ácido clorhídrico, el cual debe ser neutralizado mediante el uso de una base como la trietilamina. Al reaccionar el HCl con la trietilamina se forma la sal cuaternaria de amonio, la que precipita y así se va desplazando el equilibrio hacia la

formación del producto. En el mecanismo, ocurre la formación de un compuesto anhidro por ataque nucleofílico del ácido carboxílico sobre el carbón carbonilo del cloruro de ácido oxálico (Paso I), luego se forma un intermediario tetraédrico (II) con el cloruro que queda en el medio de reacción y se libera un protón. A continuación, el grupo saliente Cl-CO-CO-O^- es liberado, este es un grupo de vida corta que se fragmenta rápidamente y se forman los productos gaseosos de la reacción. (Bruckner, R., 2002)

Una vez que se termina la reacción, la suspensión resultante se filtra para eliminar la sal de la base y el sobrenadante, que contiene el producto y se hace reaccionar con octadecilamina a 60°C por 24 horas. (March, J., 1992)

El mecanismo general de la reacción entre la amina primaria y el cloruro de acilo se muestra en la Figura 11. En el paso I ocurre un ataque nucleofílico del par de electrones solitarios en el átomo de nitrógeno, sobre el carbono con densidad de carga positiva del cloruro de acilo, luego viene el paso de eliminación (II), donde el doble enlace carbono-oxígeno se vuelve a formar y se elimina un ion cloruro. En el paso III ocurre la remoción de un hidrógeno de la estructura por el ion cloruro para formar ácido clorhídrico. (March, J., 1992)

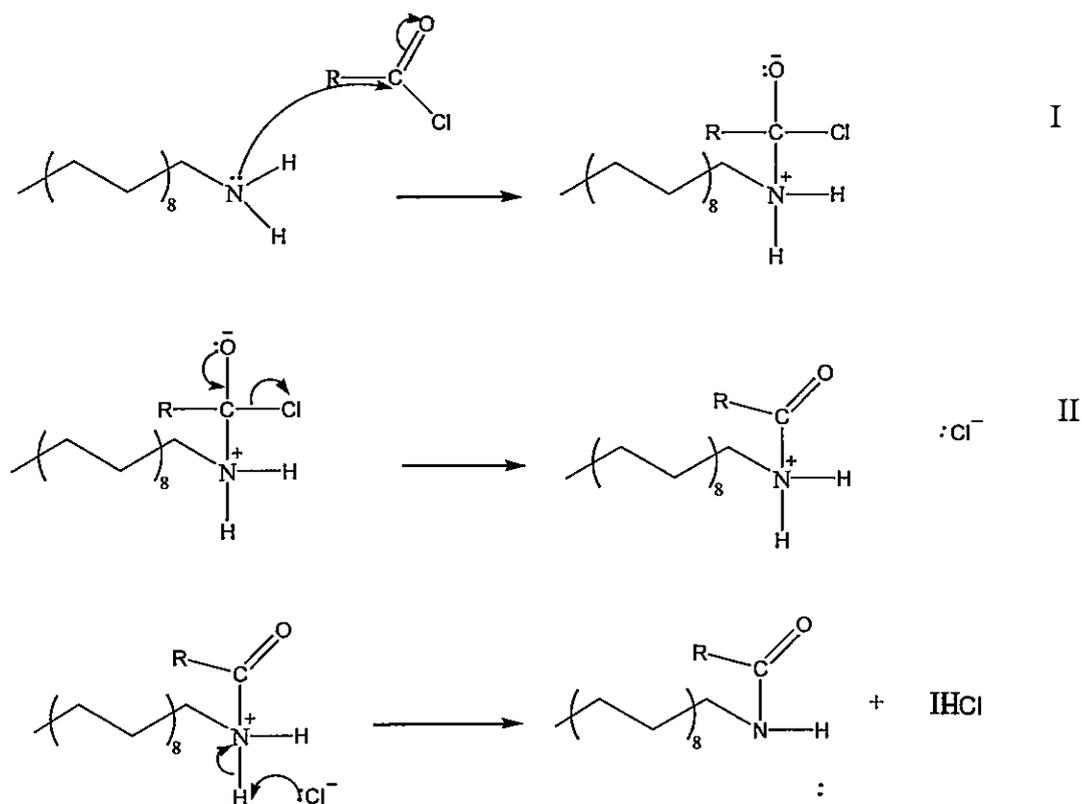


Figura 11: Esquema general de reacción de una amina primaria y un cloruro de acilo

Para evitar que el ácido clorhídrico reaccione con la octadecilamina, se adiciona a la reacción como base 2,6-lutidina, la que elimina el HCl generando su sal. El producto obtenido corresponde *N*-octadecil-10-undecenamida y su espectro ¹HRMN se muestra en la Figura 12, donde se pueden observar las siguientes señales: 0,88 ppm (s, 3H); 1,26 ppm (s, 32H) correspondientes a la cadena de 18 átomos de carbono; 1,26 (s, 10H); 2,0 ppm (m, 2H); 2,1 ppm (t, 2H); 3,24 ppm (m, 2H); 4,9 ppm (2H); 5,4 ppm (1H) y 5,8 ppm (m, 1H) correspondientes a la cadena de 11 átomos de carbono. La señal a 1,62 ppm (F) no se alcanza a ver en el espectro pues se encuentra solapada con otro peak.

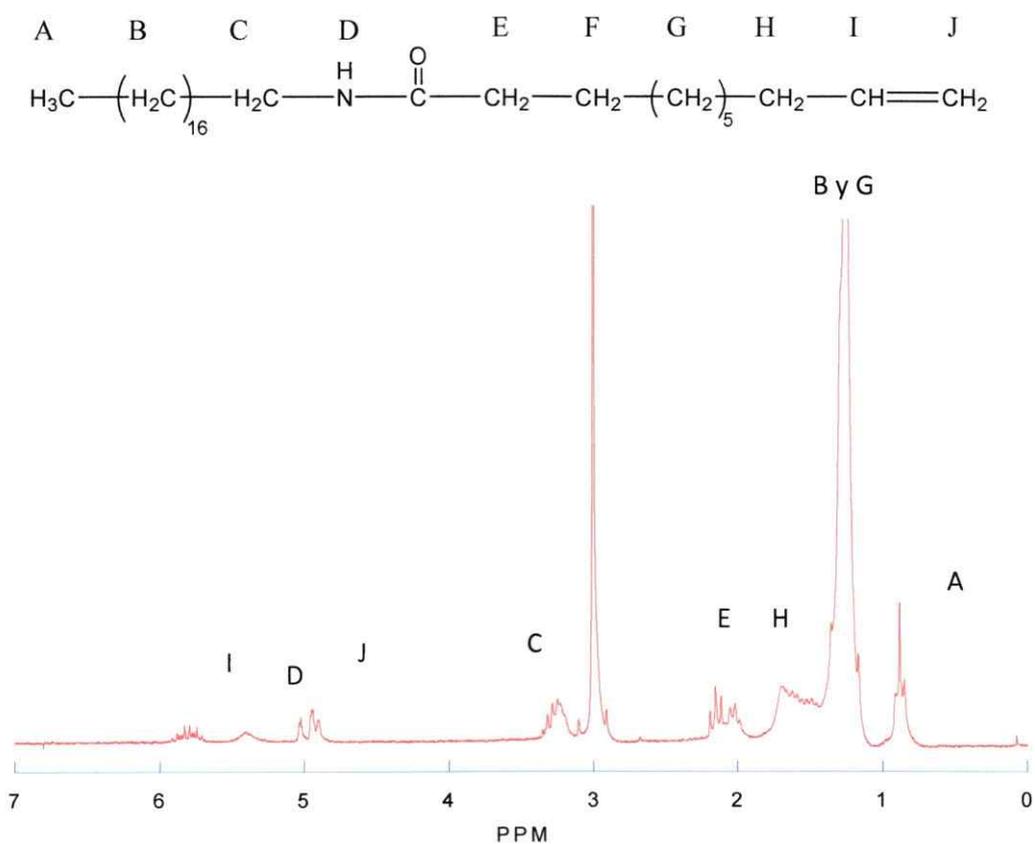
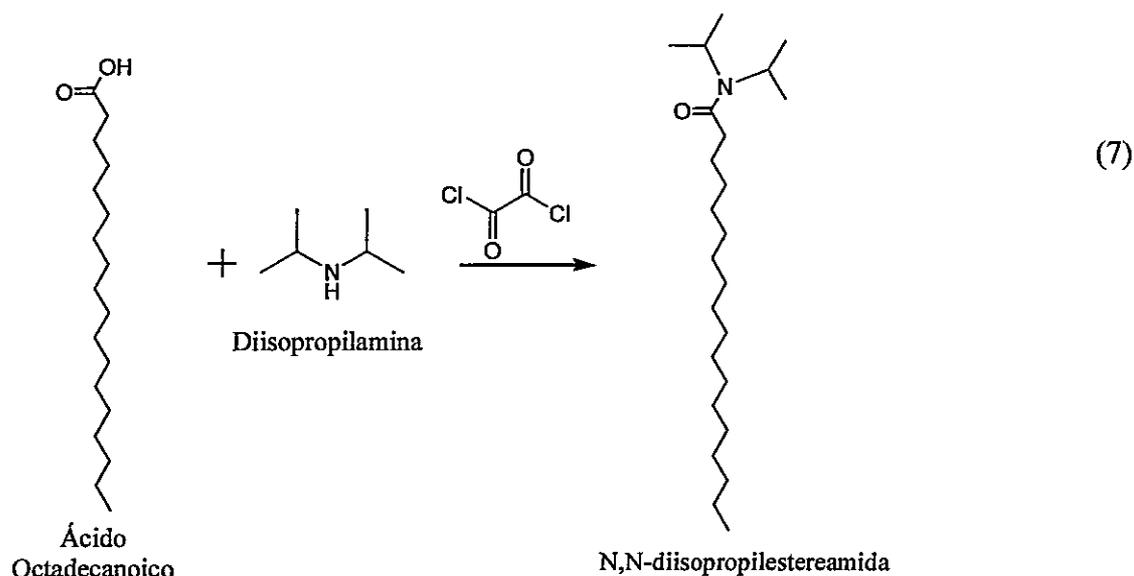


Figura 12: Espectro ^1H RMN del compuesto *N*-octadecil-10-undecenamida

A.3.6 Síntesis de *N,N*-diisopropilestereamida



Al igual que en la reacción (6) primero se genera el cloruro del ácido carboxílico del ácido octadecanoico y luego se hace reaccionar la amina, que en este caso corresponde a diisopropilamina para que se enlace a la estructura del ácido. Una vez finalizada la reacción, la suspensión se filtra y el precipitado corresponde al producto. El mecanismo de reacción corresponde al ya descrito en las Figuras 10 y 11. El espectro $^1\text{HRMN}$ del compuesto *N,N*-diisopropilestereamida se muestra en la Figura 13 y se observan las señales: 0,88 ppm (s, 3H), 1,26 ppm (s, 28H) 1,5 ppm (m, 2H); 2,36 ppm (t, 2H) correspondientes a la cadena de 18 átomos de carbono; 1,26 ppm (s,12H); señales en 3,9 ppm correspondiente al grupo propilo de la cadena.

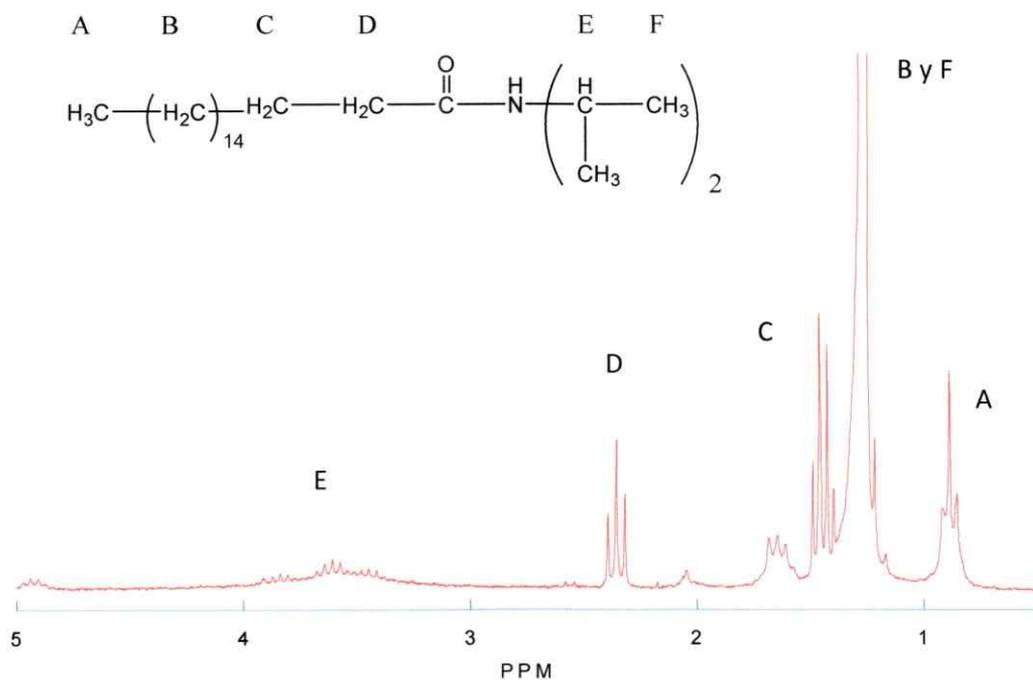


Figura 13: Espectro ^1H RMN del compuesto *N,N*-diisopropilestereamida

El producto sintetizado sólo tiene un 30 %mol de diisopropilamina en la estructura del ácido octadecanoico. Esto se puede deber a que la amina además de reaccionar con el cloruro del ácido carboxílico reaccionó con el HCl que se forma en la reacción, lo que genera la formación de la sal de la amina, que precipita y no queda disponible para la reacción.

A.4 CONCLUSIÓN

En la literatura en general se muestra que la síntesis de aminas terciarias a partir de aminas primarias es simple y directa al utilizar aminas de cadenas alquílicas cortas (2-4 átomos de carbono) o anillos aromáticos en su estructura. Sin embargo, no hay mucha información con respecto a la alquilación de aminas primarias que presenten en su estructura una cadena carbonada larga (14-22 átomos de carbono). La síntesis de una amina terciaria a partir de la octadecilamina es extremadamente lenta, se obtienen bajos rendimientos, se genera una mezcla de productos (aminas primarias, secundarias y terciarias) cuya purificación es muy difícil.

En la síntesis de compuestos orgánicos del tipo alquilamonio es de gran importancia la selección de la base utilizada en la reacción, tanto su naturaleza orgánica o inorgánica, impedimento estérico de su estructura, constante de acidez, solubilidad y su concentración en el medio de reacción. Un factor importante en la síntesis de aminas terciarias a partir de una amina primaria es la escala a la que se realiza la reacción. A una escala de miligramos la síntesis procede de manera exitosa pero al utilizar la escala de gramos no se obtiene el producto con un rendimiento aceptable.

A.5 BIBLIOGRAFÍA

Berg, U., Gallo, R., Klatte, G. y Metzger, J. 1980. Determination of a new scale of ortho-steric parameters S_0 from N-methylation of pyridines. *Journal of Chemistry Society Perkin II*. 9.

Chingakham, B. S., Veerababurao, K., Akshaya, K. S. y Bhisma, K. P. 2007. Aqueous-Mediated N-Alkylation of Amines. *European Journal of Organic Chemistry*. 2007. 1369-1377

Egan, R. 1967. The preparation and properties of amines and cationic surfactants from fatty acids. *The Journal of the American Oil Chemists Society* 45. 481-486

Friedli, F. E. 1990. Effect of chain length on the rate of quaternization of alkyl amines. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 67. 469-471

[Http://Riodb01.Ibase.Aist.Go.Jp/Sdbs/Cgi-Bin/Cre_Index.Cgi?Lang=Eng](http://Riodb01.Ibase.Aist.Go.Jp/Sdbs/Cgi-Bin/Cre_Index.Cgi?Lang=Eng).

Moumne, R., Lavielle, S. y Karoyan, P. 2006. Efficient Synthesis of α -Amino Acid by Homologation of β -Amino Acids Involving the Reformatsky Reaction and Mannich-Type Iminium Electrophile. *The Journal of Organic Chemistry*. 71. 3332-3334

Sommer, H. Z. y Jackson, L. L. 1970. Alkylation of amines. New method for the synthesis of quaternary ammonium compounds from primary and secondary amines. *The Journal of Organic Chemistry*. 35. 1558-1562

Zhao, D., Chen, C., Xu, F., Tan, L., Tillyer, R., Pierce, M. E. y Moore, J. R. 2000. Preparation of [R-(R,S)]- β -methyl- α -phenyl-1-pyrrolidineethanol. *organic syntheses*. Coll 10.

Zimmermann, H. y Rudolph, J. 1965. Protonic States and the Mechanism of Acid-Catalysed Esterification. *Angewandte Chemie International Edition in English*. 4. 40-49