



**UNIVERSIDAD DE CHILE**

**Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas**

**Departamento de Química Orgánica y Físicoquímica**

**Laboratorio de Polímeros**

**“PREPARACIÓN DE NANOCOMPÓSITOS BASADOS EN  
COPOLIMEROS DE ETILENO-1-OCTENO  
(ENGAGE)/ARCILLAS Y MEZCLAS DE  
POLIPROPILENO/ENGAGE/ARCILLAS Y ESTUDIO DE  
SUS PROPIEDADES”.**

**Memoria para optar al Título Profesional de Químico.**

**RAFAEL CRISTIAN SEPÚLVEDA MOLINA.**

**Profesor Patrocinante**

**Dr. Mehrdad Yazdani-Pedram Z.**

**Director de Memoria**

**Dr. Mehrdad Yazdani-Pedram Z.**

**Santiago, Chile**

**2006**

## *Dedicatoria.*

*Esta memoria esta dedicada a mi familia, quienes han sido el pilar fundamental en mi vida y fuente inagotable de motivación para seguir adelante, partiendo por mis padres Ana Maria Molina Air, de la cual no hay día de mi vida que no de gracias a dios de tener una madre como ella y Carlos Guillermo Sepúlveda Montenegro por que su esfuerzo de años y apoyo no tienen precio. A mis hermanas Elizabeth y Marisol que las mucho, a mi sobrino Nachito y a mi Jaque que me dará el regalo mas lindo de mi vida que seguramente la cambiara.*

*A mi abuelo Tito*

## **Agradecimientos.**

El agradecimiento principal es al Dr. Mehrdad Yazdani-Pedram por haberme dado el privilegio y oportunidad de trabajar con el en este proyecto, por su apoyo y grandes conocimientos de los que estoy muy agradecido y por su calidad humana que prevalece ante todo.

A los compañeros y personal del laboratorio de ingeniería de polímeros, por que de una u otra forma fueron participes de la tesis, y finalmente a mis compañeros de universidad, amigos que me acompañaron en este largo camino y que guardo grandes recuerdos, amigos que les deseo lo mejor y que nunca olvidare.

## **Exposición de resultados y financiamiento.**

Esta memoria ha sido financiada por CONICYT, a través del proyecto FONDECYT 1040927.

Los resultados obtenidos en el desarrollo de ésta tesis han sido presentado en el Internacional Workshop:

Frontiers in Materials Research III, October 11-14, 2006, Viña del Mar, Chile, proceeding Pp 84, y también en la 4ta jornada de trabajo del Centro para la investigación Interdisciplinaria avanzada en Ciencias de los Materiales (CIMAT).

*“MODIFICATION OF NATURAL CLAYS BY USING AN ITACONIC ACID DERIVATIVE AS A NEW INTERCALATION AGENT AND APPLICATION IN POLYOLEFIN NANOCOMPOSITES”*

M. Yazdani-Pedram, R Quijada, **R. Sepúlveda**, C. Lizardi

## TABLA DE CONTENIDOS.

CONTENIDOS.	PAG.
DEDICATORIA.	2
AGRADECIMIENTOS.	4
EXPOSICION DE RESULTADOS Y FINANCIAMIENTO	5
TABLA DE CONTENIDOS.	6
INDICE DE FIGURAS.	8
INDICE DE TABLAS.	10
RESUMEN.	12
SUMMARY.	14
<b>1- INTRODUCCION</b>	16
<b>1.1- Generalidades</b>	16
<b>1.2- Las poliolefinas</b>	18
<b>1.3- El polipropileno</b>	19
<b>1.3.1- Estructura del polipropileno</b>	21
<b>1.4- Los elastómeros</b>	22
<b>1.4.1-Copolímero de etileno y 1-octeno (Engage)</b>	23
<b>1.5- Nanocompósitos</b>	35
<b>1.6- Las arcillas</b>	28
<b>1.6.1- Minerales de silicato</b>	29
<b>1.6.2- Silicatos laminares</b>	29
<b>1.7- Modificación de las arcillas</b>	30
<b>1.8- El uso de Polímeros Funcionalizados como agentes compatibilizantes en nanocompósitos</b>	31
<b>1.8.1- Posible mecanismo de interacción del compatibilizante con la arcilla.</b>	34
<b>2- OBJETIVOS</b>	36
<b>2.1- General</b>	36
<b>2.2- Específicos</b>	36
<b>3- MATERIALES Y METODOS</b>	37
<b>3.1- Materiales y Equipos</b>	37
<b>3.2- Procedimiento experimental</b>	38
<b>3.2.1- Modificación orgánica de la montmorillonita, mediante intercalación orgánica con octadecilamina</b>	38
<b>3.3- Síntesis de compatibilizantes.</b>	39
<b>3.3.1- Caracterización de los polímeros funcionalizados</b>	40

<b>3.4-Preparación de los nanocompósitos de Engage/montmorillonita modificada orgánicamente (MMT-O)</b>	41
<b>3.4.1- Preparación de nanocompósitos de Engage/montmorillonita modificada orgánicamente (MMT-O) sin el uso de Engage injertado con el ácido itacónico como compatibilizante</b>	42
<b>3.4.2-Estudio de nanocompósitos de Engage preparados en fundido usando el masterbatch de Engage preparado en fundido</b>	42
<b>3.4.3-Estudio de nanocompósitos de Engage preparados en fundido usando el masterbatch de Engage preparado en Solución</b>	43
<b>3.4.4-Estudio de nanocompósitos de Engage preparados en solución usando el masterbatch preparado en solución</b>	44
<b>3.5- Preparación de nanocompósitos usando como matriz mezcla de polipropileno/Engage de composición porcentual 70/30</b>	44
<b>3.5.1-Preparación de nanocompósitos sin el uso de PP y Engage funcionalizados como agentes compatibilizantes</b>	45
<b>3.5.2- Preparación de nanocompósitos usando PP y Engage funcionalizados como agentes compatibilizantes y masterbatch de Engage preparado en solución.</b>	45
<b>3.5.3-Preparación de nanocompósito utilizando PP y Engage funcionalizados como agentes compatibilizantes y masterbatch de polipropileno preparado en fundido</b>	46
<b>3.6-Caracterización de los nanocompósitos</b>	46
<b>3.6.1-Propiedades mecánicas</b>	46
<b>3.6.2- Microscopia electrónica de transmisión (TEM)</b>	48
<b>3.6.3- Difracción de Rayos X</b>	49
<b>4- RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	50
<b>4.1-Caracterización de las arcillas mediante difracción de rayos-X</b>	50
<b>4.2-Evidencia y determinación del porcentaje de injerto de los polímeros funcionalizados</b>	51
<b>4.3-Resultados de nanocompósitos de Engage.</b>	54
<b>4.3.1- Estudio de nanocompósitos de Engage/montmorillonita modificada orgánicamente (MMT-O) sin el uso de Engage injertado con el ácido itacónico como compatibilizante</b>	54
<b>4.3.2- Estudio de nanocompósitos de Engage preparados en fundido usando el masterbatch de Engage preparado en fundido</b>	55
<b>4.3.3- Estudio de nanocompósitos de Engage preparados en fundido usando el masterbatch de Engage preparado en solución</b>	57
<b>4.3.4- Estudio de nanocompósitos de Engage preparados en solución usando el masterbatch de Engage preparado en solución</b>	58
<b>4.4-Resultados de nanocompósitos de matriz polipropileno/Engage</b>	63
<b>4.4.1- Estudio de nanocompósitos sin el uso de PP y Engage funcionalizados como agentes compatibilizantes</b>	63
<b>4.4.2-Estudio de la preparación de nanocompósitos usando PP y Engage funcionalizados como agentes compatibilizantes y masterbatch de Engage</b>	64

preparado en solución	
<b>4.4.3-</b> Estudio de la preparación de nanocompuestos usando PP y Engage funcionalizados como agentes compatibilizantes y masterbatch de polipropileno preparado en fundido.	65
<b>4.5-</b> Caracterización de los nanocompuestos por microscopia electrónica de transmisión (TEM).	70
<b>4.5.1-</b> Nanocompuestos de Engage	70
<b>4.5.2-</b> Nanocompuestos de matriz polipropileno/Engage	73
<b>5-</b> CONCLUSIONES	75
<b>6-</b> REFERENCIAS	77
<b>7-</b> NOMENCLATURA	81

### ÍNDICE DE FIGURAS.

FIGURA.	PAG.
<b>Figura 1-</b> Consumo mundial de Poliolefinas por año.	19
<b>Figura 2-</b> Estructura del Polipropileno	20
<b>Figura 3-</b> Representaciones isómeras del Polipropileno.	21
<b>Figura 4-</b> Ejemplos de aplicaciones de los elastómeros	23
<b>Figura 5-</b> Estructura del poli (etileno-co-1-octeno) (Engage).	24
<b>Figura 6-</b> Aplicaciones de Engage	24
<b>Figura 7-</b> Métodos de preparación de nanocompuestos de matriz polimérica.	27
<b>Figura 8 -</b> Diferentes estados de dispersión de las nanoláminas de arcillas en un nanocompuesto de matriz polimérica.	28
<b>Figura 9-</b> Capas tetraédrica y octaédrica de los filosilicatos	29
<b>Figura 10-</b> Unión entre las capas tetraédrica y octaédrica de silicatos laminares	30
<b>Figura 11 -</b> Estructura en capas de los filosilicatos 2:1	31
<b>Figura 12-</b> Representación esquemática de las cargas en la lamina de la arcilla y el espacio interlaminar .	31
<b>Figura 13-</b> Cationes intercambiables presentes entre las láminas de MMT.	32
<b>Figura 14.</b> Representación esquemática de diferentes estados de dispersión de la arcilla en un polímero	33
<b>Figura 15-</b> Esquema de la reacción de injerto de ácido itacónico en PP	34
<b>Figura 16-</b> Posible forma de interacción de la superficie de la arcilla con los grupos polares del compatibilizante, tomando como ejemplo una matriz de Polipropileno.	35



<b>Figura 17-</b> Representación de la modificación orgánica de la montmorillonita mediante intercalación con octadecilamina (O)	39
<b>Figura 18-</b> Diagrama de preparación de los nanocompuestos de Engage.	41
<b>Figura 19-</b> Dimensiones de la probeta utilizada en los ensayos de esfuerzo-deformación de los nanocompuestos de Engage.	47
<b>Figura 20-</b> Dimensiones de la probeta utilizada en los ensayos de tracción de los nanocompuestos de matriz polipropileno-Engage.	47
<b>Figura 21-</b> Microscopio electrónico de transmisión (TEM).	48
<b>Figura 22-</b> Difractograma de rayos X de la MMT sin modificar y la MMT modificada con octadecilamina (MMT-O).	50
<b>Figura 23-</b> Espectro FTIR de PP (a) y PP injertado con 1.8 % de AI (b).	51
<b>Figura 24-</b> Espectro FTIR de (a) Engage y (b) Engage injertado con 1.3 % de AI.	52
<b>Figura 25-</b> Difractograma de rayos X del masterbatch de Engage preparado en fundido y nanocompuestos de Engage preparados en fundido con 1, 3 y 5% de MMT-O.	56
<b>Figura 26-</b> Difractograma de rayos X del masterbatch de Engage preparado en solución y nanocompuestos de Engage preparados en fundido con 1, 3 y 5% de MMT-O.	58
<b>Figura 27-</b> Difractograma de rayos X del masterbatch de Engage preparado en solución y nanocompuestos de Engage preparados en solución con 1, 3 y 5% de MMT-O.	60
<b>Figura 28-</b> Diagrama de tensión-deformación de nanocompuestos de Engage conteniendo 3% de MMT-O preparados por diferentes métodos.	61
<b>Figura 29-</b> Ampliación de la zona elástica de diagramas de esfuerzo-deformación de la figura 28.	62
<b>Figura 30.</b> Difractograma de rayos X, donde se aprecia la MMT-O, el masterbatch de Engage y los nanocompuestos de PP/Eng con 1 y 3% de MMT-O.	65
<b>Figura 31-</b> Difractograma de rayos X, donde se aprecia la MMT-O, el masterbatch de polipropileno y los nanocompuestos de PP/Eng con 1% y 3% de MMT-O.	66
<b>Figura 32-</b> Diagrama de esfuerzo-deformación de nanocompuestos de polipropileno/Engage conteniendo 3% de MMT-O preparados por diferentes métodos.	68
<b>Figura 33-</b> Ampliación de la zona elástica de diagramas de esfuerzo-deformación de la figura 32.	69
<b>Figura 34-</b> Imágenes TEM de nanocompuesto de Engage sin el uso de compatibilizante con 3% MMT-O	70
<b>Figura 35-</b> Imágenes TEM de nanocompuesto de Engage preparado en fundido y usando masterbatch de Engage preparado en fundido con 3% MMT-O.	70
<b>Figura 36-</b> Imágenes TEM de nanocompuestos de Engage preparado en fundido con masterbatch obtenido en solución con 3% MMT-O.	71
<b>Figura 37-</b> Imágenes TEM de nanocompuestos de Engage preparado en solución con masterbatch obtenido por este mismo método con	71

3% MMT-O.	
<b>Figura 38-</b> Imágenes de TEM de nanocompósito de matriz polipropileno /Engage con 3% MMT-O y sin el uso de compatibilizantes	73
<b>Figura 39-</b> Imágenes TEM de nanocompósitos de polipropileno-Engage con masterbatch de polipropileno y 3% MMT-O utilizando Eng-AI y PP-AI como agentes compatibilizantes.	73
<b>Figura 40-</b> Imágenes TEM de nanocompósitos de polipropileno-Engage con masterbatch de Engage y 3% MMT-O utilizando Eng-AI y PP-AI como agentes compatibilizantes.	74

### INDICE DE TABLAS.

TABLAS	PAG.
<b>Tabla 1-</b> Características del polipropileno utilizado.	37
<b>Tabla 2-</b> Características del elastómero utilizado.	37
<b>Tabla 3-</b> Composición de nanocompósitos de Engage/MMT-O sin uso de Engage injertado con el ácido itacónico como compatibilizante.	42
<b>Tabla 4-</b> Composición de los nanocompósitos de Engage preparados en fundido usando el masterbatch de Engage preparado en fundido.	43
<b>Tabla 5-</b> Composición de los nanocompósitos de Engage preparados en fundido usando el masterbatch preparado en solución.	43
<b>Tabla 6-</b> Composición de nanocompósitos de Engage preparados en solución usando el masterbatch preparado en Solución.	44
<b>Tabla 7-</b> Composición de nanocompósitos de PP/Engage y MMT-O.	45
<b>Tabla 8-</b> Composición de nanocompósitos de PP/Engage utilizando PP y Engage funcionalizados como agentes compatibilizantes y masterbatch de Engage preparado en solución.	46
<b>Tabla 9-</b> Composición de nanocompósitos de PP/Engage utilizando PP y Engage funcionalizados como agentes compatibilizantes y masterbatch de polipropileno preparado en fundido.	46
<b>Tabla 10-</b> Propiedades mecánicas de nanocompósitos de Engage/ montmorillonita modificada orgánicamente (MMT-O) sin el uso de Engage injertado con el ácido itacónico como compatibilizante	55
<b>Tabla 11-</b> Propiedades mecánicas de nanocompósitos de Engage preparados en fundido usando el masterbatch de Engage preparado en fundido.	56
<b>Tabla 12-</b> Propiedades mecánicas de nanocompósitos de Engage preparados en fundido usando el masterbatch de Engage preparado en solución.	58
<b>Tabla 13-</b> Propiedades mecánicas de nanocompósitos de Engage preparados en solución usando el masterbatch de Engage preparado en solución.	59
<b>Tabla 14-</b> Propiedades mecánicas de nanocompósitos de polipropileno	64

/Engage sin el uso de PP y Engage funcionalizados como agentes compatibilizantes	
<b>Tabla 15-</b> Propiedades mecánicas de nanocompósitos usando PP y Engage funcionalizados como agentes compatibilizantes y masterbatch de Engage preparado en solución.	64
<b>Tabla 16-</b> Propiedades mecánicas de nanocompósitos usando PP y Engage funcionalizados como agentes compatibilizantes y masterbatch de polipropileno preparado en fundido.	65
<b>Tabla 17-</b> Nomenclatura, símbolos y abreviaturas de la tesis.	81

## RESUMEN

En esta tesis se estudiaron la preparación y caracterización de nanocompuestos de matrices poliolefinicas y una arcilla de estructura laminar con dimensiones nanométricas del tipo filosilicatos 2:1 como es la montmorillonita, empleando diferentes métodos para su preparación. Los polímeros usados como matrices fueron el copolímero estadístico de etileno y 1-octeno (Engage) o una mezcla de polipropileno (PP) y Engage con una composición de 70% PP y 30% de Engage. El copolímero estadístico de etileno y 1-octeno (Engage) corresponde a un elastómero olefínico y el PP a un polímero termoplástico. La montmorillonita fue modificada orgánicamente mediante la intercalación con octadecilamina con el objeto de proporcionarle un carácter más hidrofóbico como también aumentar su distancia interlaminar. Se encontró que la formación de nanocompuestos a base de poliolefinas se dificulta debido a la incompatibilidad existente entre la matriz polimérica de naturaleza apolar con la montmorillonita modificada orgánicamente que aún conserva su carácter polar, no permitiendo establecer las interacciones intermoleculares necesarias para su miscibilidad. Se estudio la influencia de adición de agentes compatibilizantes para mejorar la compatibilidad entre la matriz polimérica y la montmorillonita. Los agentes compatibilizantes fueron sintetizados mediante copolimerización por injerto de ácido itacónico como monómero polar en polipropileno y/o Engage en estado fundido, usando peróxidos orgánicos como iniciador radical y antioxidantes apropiados en un mezclador discontinuo del tipo Brabender-Plasticorder. El agente compatibilizante favorece la interacción entre la arcilla y la matriz polimérica por poseer grupos polares proveniente del ácido itacónico injertado.

La metodología de preparación de los nanocompuestos de Engage/montmorillonita y PP/Engage/montmorillonita, al adicionar agentes compatibilizantes, fue mediante el método de masterbatch. El masterbatch consiste en hacer una premezcla del compatibilizante con la arcilla modificada orgánicamente, en una relación de 3 partes de compatibilizante por 1 parte de arcilla. El nanocompuesto se preparo agregando una cantidad determinada del masterbatch a la matriz polimérica de tal manera que contribuya al porcentaje de arcilla deseado en el nanocompuesto. Tanto los métodos de preparación de los masterbatch como de los nanocompuestos se variaron en este estudio, los que se prepararon tanto en solución o en fundido.

Los nanocompuestos de Engage/montmorillonita fueron obtenidos mediante el uso de método fundido tanto para la preparación del masterbatch como para el nanocompuesto como también por los métodos de preparación del masterbatch en solución y el nanocompuesto en fundido. Además, se utilizó también el método de preparación de tanto el masterbatch como el nanocompuesto en solución. Los resultados indicaron que el nanocompuesto de Engage/montmorillonita preparado en solución con el masterbatch obtenido de la misma manera, posee mejores propiedades mecánicas, producto de la intercalación y exfoliación parcial del polímero en la arcilla, afirmación que se corrobora por análisis de difracción de rayos X que indicó el estado de los planos cristalinos de la arcilla en el polímero y por microscopía electrónica de transmisión (TEM) que demostró el grado de dispersión y el estado de la arcilla en la matriz polimérica.

En el caso de los nanocompuestos de PP/Engage/montmorillonita, estos fueron preparados por el método masterbatch, pero esta vez se cambió tanto la composición como el método de preparación de éste, de manera tal, que la composición final de ambos nanocompuestos sea la misma. El primer método para la preparación del nanocompuesto tipo PP/Engage/montmorillonita fue mediante un masterbatch de Engage preparado en solución para una posterior preparación del nanocompuesto en fundido, y el segundo método fue mediante un masterbatch de polipropileno preparado en fundido para una posterior preparación del nanocompuesto por el mismo método. Los resultados obtenidos de la caracterización de los nanocompuestos indicaron que en ambos métodos se logró un incremento de las propiedades mecánicas producto de la buena intercalación del polímero en la arcilla, como también una buena compatibilidad de los polímeros que componen la matriz, afirmación que también fue corroborada por análisis de difracción de rayos X y microscopía electrónica de transmisión (TEM).

## SUMMARY

### **Preparation of Nanocomposites based on Copolymers of Ethylene-1-Octene (Engage)/ Clays and Mixtures of Polypropylene/Engage/Clays and Study of their Properties**

In this thesis nanocomposites based on polyolefins and a nanoclay of the 2:1 type phyllosilicate such as montmorillonite were prepared and characterized. The nanocomposites were prepared by using different methods, in solution or in the melt phase. The polymeric matrices used were a random copolymer of ethylene and 1-octene (Engage) and a blend of polypropylene (PP) an Engage with a composition of 70% PP and 30 % Engage. The copolymer of ethylene and 1-octene is an olefinic elastomer while PP is a thermoplastic polymer. The montmorillonite was modified organically by intercalation with octadecylamine with the aim of both, increasing its hydrophobicity as well as its interlaminar spacing. It was found that the formation of nanocomposites based on polyolefins was limited due to the incompatibility of the nonpolar polyolefin matrix with organically modified montmorillonite which still conserves its polar character, hence not allowing the intermolecular interaction necessary for miscibility to occur. An study regarding the addition of compatibilizing agents was carried out in order to promote the compatibility between the polymeric matrix and montmorillonite. The compatibilizing agents were synthesized by graft copolymerization of itaconic acid onto Engage or PP in the melt phase and by using organic peroxides as radical initiator and adequate antioxidants in a Brabender Plasticorder type mixer. The role of compatibilizing agent is to promote interactions between the nonpolar polymer and polar montmorillonite through polar functional grupos of grafted itaconic acid.

The methodology used for the preparation of the nanocomposite of Engage/montmorillonite and Engage/PP/montmorillonite containing compatibilizing agents was the method of masterbatch. The masterbatch consists of preparing a mixture of 3 parts of the compatibilizing agent and 1 part of the organically modified clay. The nanocomposite was prepared by adding a determined amount of the masterbatch to the polymer matrix in such a way that it contributes to the final nanocomposite the desired amount of the clay. Both the preparation methods for the masterbatch as well as for the nanocomposites were varied in this study, either in solution or in the melt phase.

Nanocomposites of Engage/montmorillonite were obtained by melt mixing, both for the preparation of the masterbatch as well as for the nanocomposite. This nanocomposite was also prepared by using the method of the preparation of the

masterbatch in solution and the nanocomposite in the melt. Moreover, the solution method was used for the preparation of both the master batch and the Engage/montmorillonite nanocomposite. These nanocomposites were characterized and the results showed that the Engage/montmorillonite nanocomposite prepared in solution by using a masterbatch also prepared by this method has better mechanical properties than nanocomposite prepared by using the melt method. This was attributed to the partial intercalation/exfoliation of the clay by the polymer matrix. This was further confirmed by X ray diffraction analysis and transmission electron microscopy, where loss of clay crystallinity and a higher degree of clay dispersion in the polymer was observed.

In the case of the PP/Engage/montmorillonite nanocomposites, these were prepared by the method of masterbatch but in this case, not only the composition but also the method of their preparation were changed in such a way that both nanocomposites had the same final composition. The first method used for the preparation of the nanocomposite was the preparation of an Engage masterbatch in solution and the second method was the preparation of a PP masterbatch in the melt phase for a further preparation of a nanocomposite by the same method. The results obtained from characterization of the nanocomposites indicated that for both methods an increase in mechanical properties were achieved. This was attributed to a higher degree of the clay intercalation/exfoliation by the polymer matrix. This fact was corroborated by X ray diffraction analysis and transmission electron microscopy (TEM) of the nanocomposites.

# 1-INTRODUCCIÓN

## 1.1-Generalidades.

A lo largo del siglo XX la Ciencia de Polímeros se ha desarrollado de tal manera que se han obtenido materiales extraordinarios, básicos para los desarrollos tecnológicos de la actualidad, pero lo que mucha gente ignora es que siempre hemos vivido en la era de los polímeros. Incluso en las denominadas Edad de Piedra, Edad de Bronce o Edad de Hierro, los polímeros estaban presentes en mayor medida que los materiales que dieron nombre a dichas épocas, puesto que los polímeros forman la base de la vida animal y vegetal.

Gran parte de lo que hay en el mundo son polímeros: fibras, resinas, proteínas, etc. Los hombres primitivos ya utilizaron técnicas rudimentarias de tratamiento de polímeros para curtir las pieles de los animales y transformarlas en cuero o para modelar caparazones de tortuga mediante la aplicación de calor. También aprendieron a procesar, teñir y tejer fibras naturales como la lana, la seda, el lino o el algodón.

Los polímeros, del griego poli (mucho) y meros (unidades), reciben también el nombre de macromoléculas, debido al enorme tamaño de las moléculas que los componen. Estas moléculas gigantes tienen pesos moleculares más de miles veces mayores que los de moléculas pequeñas como el agua. Los polímeros se pueden clasificar en dos grandes grupos: los naturales o biopolímeros, que como su nombre indica se encuentran en la naturaleza; y los sintéticos, fabricados por el hombre.

La tecnología de los polímeros comenzó de forma empírica, debido a la falta de conocimientos científicos en la materia. Los polímeros más utilizados eran entre otros el algodón, el lino, la lana, la seda, el cuero, las láminas de celulosa (papel), el caucho natural, la gutapercha (utilizada para impermeabilizar prendas), y la balata una sustancia similar al caucho que se obtiene del látex. En 1839, norteamericano Charles Goodyear transformó el caucho de la hevea en caucho vulcanizado. Pero no fue hasta 1850 cuando el químico alemán August Kekulé Von Stradonitz desarrolló las técnicas de representación de fórmulas estructurales aceptadas hoy en día, y se empezó a comprender a los polímeros y a su química.



Aunque antes de 1920 la lista de polímeros sintetizados para usos de la industria era de por lo menos diez, la segunda guerra mundial quizás fue el desencadenante para el aprovechamiento a nivel masivo de estos recursos. El nylon, por ejemplo, se desarrolló a raíz de la incapacidad de traer seda del Japón y el lanzamiento en EE.UU. de las primeras medias veladas confeccionadas en ese material fue un gran espectáculo. El dacrón también surgió por un motivo similar ya que remplazó a un producto que se exportaba mayoritariamente de Indonesia, lugar de difícil acceso en los años de la Guerra Mundial.

De acuerdo a lo anterior, el crecimiento de la industria de los polímeros en la segunda mitad del siglo 20 en adelante, ha sido extraordinaria y no presenta signos de decrecimiento, si se considera las ventajas de los polímeros sobre sus materiales competidores como los metales y las cerámicas, es razonable llegar a deducir que el mercado de los materiales, será dominado por los primeros. Se pueden mencionar algunas ventajas y desventajas de los polímeros [1] a continuación:

- Resistencia y dureza.
- La habilidad para absorber energía.
- Ligeros.
- Bajo costo de fabricación.

En cuanto a las principales desventajas, que se buscan mejorar, cabe mencionar:

- Baja resistencia a altas temperaturas
- Fragilidad a baja temperatura
- Baja resistencia al desgaste y la abrasión
- Baja resistencia a la radiación ultravioleta, gama y radiación nuclear.

La importancia de los polímeros sintéticos es tan grande que sin ellos nuestra calidad de vida se reduciría a niveles alarmantes. En la actualidad se está trabajando cada vez más en la investigación y desarrollo de campos relacionados con la ciencia o la tecnología de los polímeros, siendo innumerables los avances tecnológicos conseguidos en este sector, por lo que se ha dado por llamar a nuestro tiempo «la era de los polímeros».

## 1.2-Las poliolefinas.

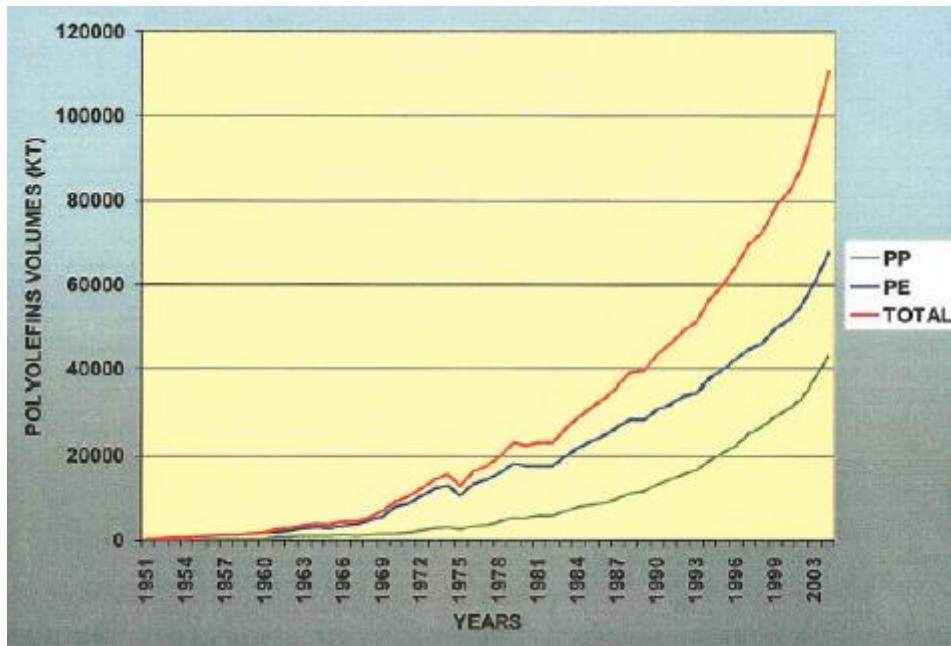
Entre los polímeros de mayor consumo con extensas y potenciales aplicaciones se encuentran las poliolefinas (PO) en sus formas de termoplásticos y elastómeros; esto como consecuencia de su alta disponibilidad en el mercado y por su amplio rango de propiedades y bajo costo. En los últimos años, estos materiales han despertado gran interés por su utilización en el campo de las polimezclas y en materiales compuestos (compósitos).

Las poliolefinas (PO) constituyen una interesante familia de materiales poliméricos. En ella encontramos materiales de uso masivo como lo son el polipropileno (PP) y el polietileno (PE) además de materiales especiales como son los elastómeros olefínicos, por ejemplo los copolímeros estadísticos de etileno y 1-octeno (Engage), el etileno-propileno (EPR), etc. En base a los volúmenes anuales de producción, las poliolefinas son en gran medida la clase más importante de materiales plásticos [2].

El desarrollo de las PO representa una aventura única en la historia de materiales en general. Su mercado en un principio y por los primeros 20 años de su existencia era decepcionante en términos de los volúmenes obtenidos, de la calidad, y la flexibilidad de los materiales. Se carecía de una tecnología versátil que produjera polímeros con buenas propiedades. Podemos indicar hoy, incluso en vista de la universalidad de materiales, que su posición es única en su capacidad de unir de forma perfecta los requisitos básicos para el crecimiento acertado de un material: (1) balance de costo/utilización y (2) producción económica con la consideración dada a los factores ambientales. La base de su desarrollo dinámico y su enorme potencial radica en:

- Su flexibilidad con respecto a sus características y a sus usos físicos y mecánicos.
- Su no toxicidad y bio aceptabilidad.
- Los ahorros de la energía durante su producción y uso, en comparación con otros materiales.
- Su bajo costo y las materias primas fácilmente disponibles.
- Su producción económica, versátil, y no contaminante.

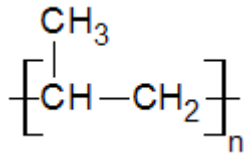
Las Poliolefinas más utilizadas son: PE y PP; su extenso uso es en gran parte debido a sus excelentes propiedades mecánicas, el bajo costo de los monómeros, y la facilidad de su producción, de fabricación, y de procesamiento [2]. La explosión en su desarrollo dinámico, que aun se encuentra en marcha, comenzó en los años 70. Aparece aún más impresionante si se compara su crecimiento con el crecimiento de todos los materiales plásticos, como queda representado en la figura 1.



**Figura 1.** Consumo mundial de Poliolefinas por año.

### 1.3-Polipropileno.

El polipropileno (PP) es un termoplástico semicristalino, que se produce polimerizando propileno en presencia de un catalizador estereo específico. El polipropileno tiene múltiples aplicaciones, por lo que es considerado como uno de los productos termoplásticos de mayor desarrollo en el futuro. Es un producto inerte, totalmente reciclable, su incineración no tiene ningún efecto contaminante, y su tecnología de producción es la de menor impacto ambiental [3]. Esta es una característica atractiva frente a materiales alternativos.



**Figura 2.** Estructura del polipropileno (se omiten fragmentos terminales de la molécula).

La polimerización catalítica del propileno fue descubierta por el italiano Giulio Natta en 1954 [4,5] y marcó un notable hito tanto por su interés científico, como por sus importantes aplicaciones en el ámbito industrial. Empleando catalizadores selectivos, se obtuvo un polímero altamente cristalino formado por la alineación ordenada de moléculas de propileno monómero. Los altos rendimientos de reacción permitieron su rápida explotación comercial. Aunque el polipropileno fue dado a conocer a través de patentes y publicaciones en 1954, su desarrollo comercial comenzó en 1957 por la empresa italiana Montecatini. Pocos años más tarde, otras empresas, entre ellas I.C.I. y Shell también fabricaron el PP.

Este descubrimiento impulsó la investigación de los sistemas catalíticos estereoespecíficos para la polimerización de olefinas y le otorgó a Natta, junto al alemán Karl Ziegler, el premio Nobel de química en 1963[6].

Hoy en día el polipropileno es uno de los termoplásticos más vendidos en el mundo, con una demanda anual estimada de 40 millones de toneladas. Sus incrementos anuales de consumo han sido próximos al 10% durante las últimas décadas (figura 1), confirmando su grado de aceptación en los mercados. La buena acogida que ha tenido ha estado directamente relacionada con su versatilidad, sus buenas propiedades físicas, mecánicas y la competitividad económica de sus procesos de producción. Varios puntos fuertes lo confirman como material idóneo para muchas aplicaciones:

- Baja densidad
- Alta dureza y resistente a la abrasión
- Alta rigidez
- Buena resistencia térmica.
- Excelente resistencia química

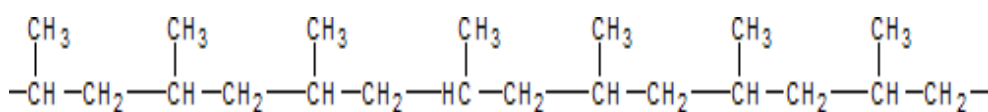
Por la excelente relación entre sus prestaciones y su precio, el polipropileno ha sustituido gradualmente a materiales como el vidrio, los metales o la madera, así como polímeros de amplio uso general (ABS y PVC).

Las principales compañías petroleras del mundo producen polipropileno, bien sea por participación directa, o por medio de filiales. En el transcurso de los últimos años el volumen de negocio del polipropileno ha ido creciendo de manera significativa, tanto en el mundo como dentro del grupo.

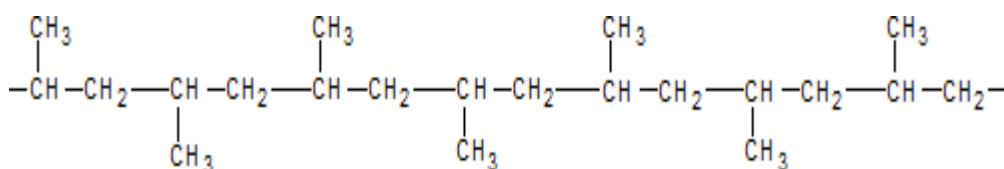
### 1.3.1-Estructura del polipropileno

El polipropileno es un polímero lineal similar al polietileno, solo que uno de los carbonos de la unidad monomérica está unido a un grupo metilo. Esto permite distinguir tres formas isómeras del polipropileno [3]:

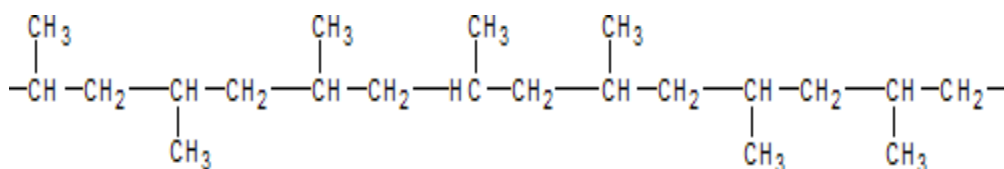
**Figura 3.** Representaciones isómeras del Polipropileno.



*Isotáctica*



*Sindiotáctica*



*Atáctica*

Estas se diferencian por la posición de los grupos metilos con respecto a la cadena principal del polímero.

Las formas isotácticas y sindiotácticas, dada su gran regularidad, tienden a adquirir en estado sólido una disposición espacial ordenada, semicristalina, que confiere al material

unas propiedades físicas excepcionales. La forma atáctica, en cambio, no tiene ningún tipo de cristalinidad. Los procesos industriales más empleados están dirigidos hacia la fabricación de polipropileno isotáctico que es el que ha despertado mayor interés comercial [4,5].

#### **1.4-Los elastómeros.**

Un elastómero es un polímero que posee un alto grado de elasticidad, puede ser deformado considerablemente y volver a su forma original [7,9]. Como en el caso de las fibras, sus moléculas son alargadas, y se alinean cuando se estira el material. La gran diferencia con las fibras es que cuando se elimina la fuerza de estiramiento las moléculas de un elastómero no permanecen extendidas y alineadas; vuelven a sus conformaciones desordenadas originales favorecidas por la entropía. Los elastómeros típicos son polímeros amorfos sin tendencia a cristalizar. Tienen una baja temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ). Los elastómeros termoplásticos, no se basan en los enlaces cruzados para producir gran cantidad de deformación elástica. Se comportan como termoplásticos a temperaturas elevadas y como elastómeros a temperaturas bajas. Este comportamiento permite que se puedan reciclar con mayor facilidad que los elastómeros convencionales [10]. En general, los elastómeros no tienen grupos muy polares o lugares muy aptos para puentes de hidrógeno.

El caucho natural, poli (cis-1,4-isopreno), ilustra estos requisitos estructurales de un elastómero; cadenas largas y flexibles; fuerzas intermoleculares débiles y enlaces intermoleculares ocasionales. De los elastómeros sintéticos el más importante es el SBR un copolímero del butadieno (75%) y estireno (25%) que se produce por medio de radicales libres; compite con el caucho en el uso mayor de los elastómeros, o sea, la manufactura de neumáticos para automóviles. Los copolímeros de etileno y 1-octeno (Engage), etileno-propileno (EPR) y el copolímero de etileno-propileno-butadieno (EPDM) también son ampliamente utilizados como elastómeros.

Los elastómeros poseen amplias aplicaciones industriales entre las que destacan (figura 4): diafragmas flexibles, juntas, perfiles y tubería, extrudidos, válvulas, conectores o mangos son algunos ejemplos de aplicaciones industriales, que en el campo del automóvil se amplían a tubos de vacío, conectores, tapas de bujías, fuelles acampanados, conductos de aire que utilizan elastómeros con bajo nivel de extraíbles, cubiertas de varios tipos, soportes de motor, juntas, casquillos y muchas otras. Una

aplicación singular, presentada por Bayer, es la sustitución de resortes metálicos por elastómero en los embragues de automóvil.

Las mangueras de elastómero, reforzadas o sin reforzar, se utilizan ampliamente en agricultura, minería e industria, y en el campo eléctrico son frecuentes el aislamiento de cables y otros usos.



**Figura 4.** Ejemplos de aplicaciones de los elastómeros

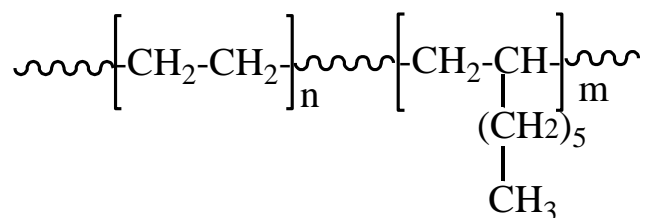
#### **1.4.1-Copolímero de etileno y 1-octeno (Engage)**

Los elastómeros poliolefínicos llamados Engage (Eng), son copolímeros estadísticos de etileno y 1-octeno con diferentes contenidos de etileno. Estos elastómeros ofrecen opciones para modificar o reemplazar materiales poliméricos a través de un amplio espectro de procesos para un rendimiento excepcional y un exclusivo equilibrio de propiedades cuando se los utiliza solos o en mezcla y compósitos [11].

Engage es un elastómero termoplástico diseñado para mejorar la resistencia al impacto, la resistencia a la fusión o la procesabilidad general. Este innovador elastómero posee una buena compatibilidad con la mayoría de materiales olefínicos y ofrece propiedades únicas. Entre sus aplicaciones se destacan su uso en interiores y exteriores de automóviles, modificación de plásticos, cables, bienes de consumo, espumas, calzados, y artículos moldeados por inyección, extrusión y aplicaciones termoformadas.

Los elastómeros poliolefínicos los Engage agregan un enorme valor, cuando son utilizados como polímero principal, modificador o componente de un compuesto en mezclas con otros polímeros, cuando se lo utiliza con Poliolefinas termoplásticas (TPO). Engage aporta una combinación única de procesabilidad y ductilidad/impacto, que además de suavidad y estabilidad UV. En moldeo y extrusión de termoplásticos, los compuestos a base de Engage, reducen el peso y aumentan la resistencia al impacto a

baja temperatura, y en aplicaciones reticuladas, los compuestos a base de Engage mejoran las propiedades de envejecimiento por calor y resistencia a la intemperie [11].



**Figura 5.** Estructura del poli (etileno-co-1-octeno) (Engage).

### ***Propiedades de Engage***

Cuando el Engage es utilizado en TPO, este copolímero ofrece un equilibrio ideal entre dureza y ductilidad, de hecho con cargas de elastómeros equivalentes, se puede obtener un TPO con modulo mas alto y con una ductilidad equivalente, aun a -30°C. Los compuestos a base de Engage mantienen su integridad en aplicaciones de alto impacto. El equilibrio de propiedades que Engage posee permite la producción de piezas más livianas, delgadas, dúctiles y resistentes a la intemperie y a la luz solar. Los compuestos a base de Engage presentan bajo peso y buen flujo.

Si se necesita flexibilidad en frío, los compuestos a base de Engage, conservan las propiedades mecánicas a -40°C, ya que este copolímero tiene la cualidad de resistir las quebraduras a bajas temperaturas, incluso mejor que el PVC plastificado, lo que minimiza el resquebrajamiento, ayudando a mantener la integridad de la aplicación, prolongando la vida útil de los productos finales.



**Figura 6.** Aplicaciones de Engage



## **1.5-Nanocompósitos.**

Los nanocompósitos de polímero-arcilla son relativamente una nueva clase de materiales, que pueden presentar mejores propiedades mecánicas, térmicas y de barrera, cuando son comparados con compósitos convencionales.

Se denomina nanocompósitos a materiales compuestos por dos o más componentes, de los cuales al que se encuentra en mayor porcentaje se le denomina matriz y al de menor porcentaje carga, la cual se encuentra dispersa en tamaño nanométrico.

Tanto la matriz como la carga, pueden ser de diversos materiales; metálica, inorgánica (óxidos metálicos y no metálicos), orgánica (polímeros). Esto permite obtener nanocompósitos de matriz-carga: metal-metal, metal-inorgánico o inorgánico-metal, orgánico-metal, orgánico-inorgánico, entre otras.

Entre los nanocompósitos orgánico-inorgánico se encuentran los basados en polímeros. Estos han mostrado creciente atracción en campos tanto académicos como industrial, debido principalmente a las aplicaciones donde se requiere elevadas propiedades mecánicas, térmicas y de barrera. La dispersión de partículas de tamaño nanométrico en el polímero permite modificar propiedades tales como módulo elástico y límite elástico [11-14], incremento de la resistencia al calor [16], disminución de la permeabilidad a los gases [13,14] y flamabilidad [15,16].

Las cargas micrométricas más comúnmente utilizadas para producir compósitos tradicionales (microcompósitos) son: carbonato de calcio, talco, fibra de vidrio entre otras. Para conseguir eficientes reforzamientos es necesario adicionar entre un 40% a 60% de carga. Sin embargo cuando las partículas de carga son de tamaño nanométrico, se consiguen similares o mejores reforzamientos a los polímeros con la adición de entre 1% a 5% de esta en comparación de las micropartículas.

Las cargas de tamaño nanométrico más comúnmente utilizadas son partículas esféricas de sílica, metal, y otras partículas orgánicas e inorgánicas, este último generalmente obtenido mediante métodos sol-gel [17-19], partículas fibrosas (nanofibras y nanotubos) y nanopartículas de estructuras laminares (carbono grafito, silicatos, aluminosilicatos y otros materiales laminados).

El método más utilizado en la formación de nanocompósitos es la obtención de nanoláminas mediante tratamiento de arcillas y su dispersión en diferentes polímeros. Las arcillas más utilizadas son las del tipo esmectita como: montmorillonita, hectorita, saponita, vermiculita, entre otras. Estos materiales son aluminosilicatos con estructura

lamina definida que se diferencian por los cationes que poseen, lo que les proporciona diferente comportamiento químico y físico. Las propiedades mecánicas de sus láminas no son bien conocidas, pero han sido estudiadas mediante la modelación del módulo elástico en la dirección de la lámina, siendo entre 50 a 400 veces mayor que la de los polímeros convencionales como poliestireno, polietileno, polietilentereftalato, polipropileno, etc. [18]. Estas láminas tienen una alta razón longitud/espesor y cada una es aproximadamente de 1 nm de espesor y sus otras dimensiones puede ser de 30 nm hasta algunos micrones [19].

Los primeros trabajos realizados sobre la dispersión de partículas de arcilla en polímeros se realizaron en la década de los 80 [20-25], pero estos no pudieron hacer historia en la nanotecnología como nanocompuestos, debido a que los resultados obtenidos no presentaron grandes modificaciones comparados con la matriz sin carga. El comienzo de la época de los nanocompuestos de polímero/arcillas comienza con los trabajos de investigación de la empresa TOYOTA entre finales de 1980 y comienzos de 1990 [21-25] relacionadas con la exfoliación de arcillas en una matriz de nylon-6, estos resultados mostraron significativos incrementos en un amplio rango de propiedades para el reforzamiento de polímeros [22,23]. A partir de este hallazgo, se ha producido un gran interés en la investigación sobre nanocompuestos polímero/arcillas utilizando como matriz polipropileno [24], polietileno [25], poliestireno [26], poli(cloruro de vinilo) [27], copolímero de acrilonitrilo butadieno estireno (ABS) [28], poli(metacrilato de metilo) [29], polietilentereftalato (PET) [30], copolímero de etilen y acetato vinilo (EVA) [31], poliacrilonitrilo [32], policarbonato [33], poli (óxido de etileno) (PEO) [34], resinas epoxy [35], poliamidas [36], policaprolactona [37], resinas fenólicas [38], cauchos [39], poliuretanos [40], polivinil piridina [41], entre otros.

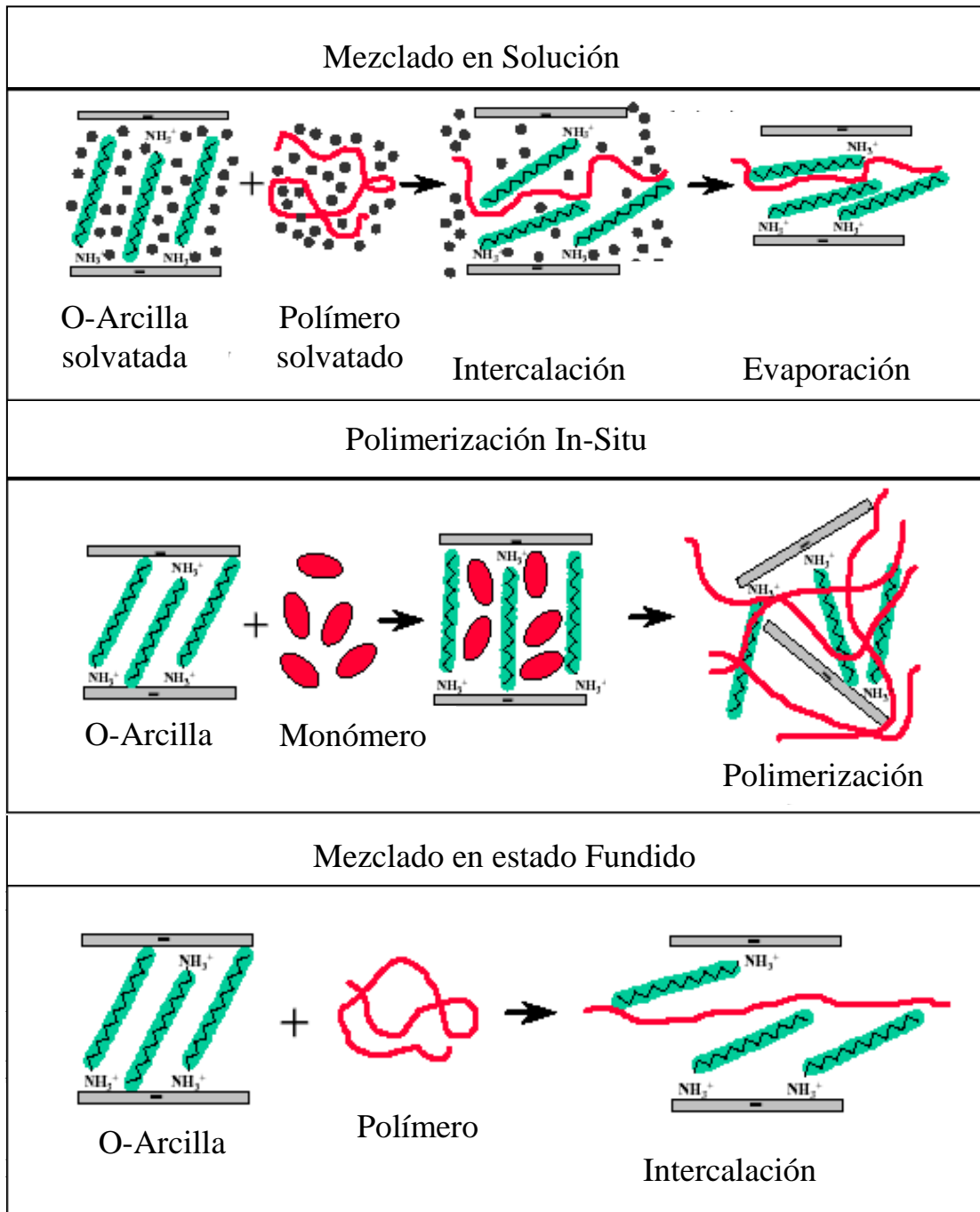
Un esquema de los métodos desarrollados para la producción de nanocompuestos utilizando partículas de arcilla y que han sido utilizados con matrices poliméricas se muestran en la figura 7 estos son:

**Mezclado en solución** [42]: Consiste en dispersar la arcilla en el polímero disuelto en un solvente apropiado. Es necesario utilizar agitación fuerte para que el polímero pueda introducirse entre las láminas de la arcilla. Posteriormente se evapora el solvente para obtener el nanocompuesto.

**Polimerización in-situ** [43]: consiste en intercalar el sistema catalítico necesario para la reacción de polimerización en la región interlamina de las arcillas, y posteriormente

realizar la reacción de polimerización. A medida que crece la cadena de polímero, esta irá separando las láminas hasta dispersarlas.

**Mezclado en Estado Fundido** [44]: consiste en usar un mezclador discontinuo como el Brabender o continuo como una extrusora. A la temperatura de fusión del polímero. La arcilla es adicionada al polímero fundido introduciéndose entre las láminas de ésta.



**exfoliado.** Un esquema de estos estados se presenta en la Figura 8.



**Figura 8.** Diferentes estados de dispersión de las nanoláminas de arcillas en un nanocompósito de matriz polimérica.

## 1.6-Las arcillas

La arcilla es un mineral procedente de la descomposición de rocas originada en un proceso natural que demora cientos de miles de años. Físicamente se considera un coloide, de partícula pequeña y superficie lisa, químicamente es un silicato hidratado de alúmina, cuya fórmula general es  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Se caracteriza por adquirir plasticidad al mezclarla con agua, y dureza al calentarla por encima de  $800^\circ \text{C}$ . El término arcilla no sólo tiene connotaciones mineralógicas, sino también de tamaño de partícula. En general se consideran arcillas toda la fracción de material con un tamaño de grano inferior a  $2 \mu\text{m}$ . Según esto todos los materiales aluminosilicatos laminares (filosilicatos) pueden considerarse verdaderas arcillas si se encuentran dentro de dicho rango de tamaños. Incluso minerales no pertenecientes al grupo de los filosilicatos como cuarzo y feldespatos, pueden ser considerados como arcillas cuando están incluidos en un sedimento de origen arcilloso y que sus tamaños no superan las  $2 \mu\text{m}$ .

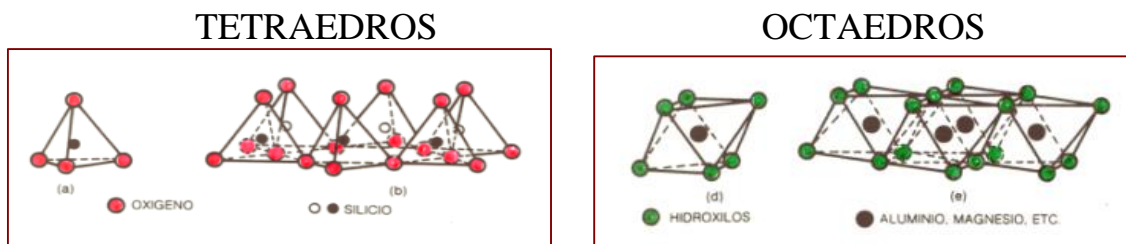
Los componentes químicos principales de las arcillas son los minerales de silicato ( $\text{SiO}_4$ ), los cuales mediante uniones generan diferentes tipos de compuestos. Por tanto es necesario para comprender algunas de las características de estas, poder conocer la estructura y química de los minerales de silicato, así como su papel en la formación de arcillas.

### 1.6.1-Minerales de silicato

Estos compuestos solo tienen existencia en estado sólido. Sus redes están constituidas principalmente por oxígeno ( $\text{O}^{2-}$ ) y por silicio ( $\text{Si}^{4+}$ ). El radio del ion  $\text{O}^{2-}$  es mucho mayor que el de los cationes más frecuentes en los silicatos, por lo que las estructuras de estos compuestos pueden considerarse como derivadas de un empaquetamiento

compacto de iones  $O^{2-}$  con los cationes (incluidos el  $Si^{4+}$ ) distribuidos en los intersticios tetraédricos y octaédricos (figura 9); de modo que el conjunto es eléctricamente neutro.

Estos tetraedros y octaedros pueden sustituir sus cationes por otros generando nuevas familias de compuestos, pero para esto es necesario que los cationes sustituyentes presenten características de tamaño y carga determinadas que se ajusten al tipo de empaquetamiento y mecanismo de sustitución.

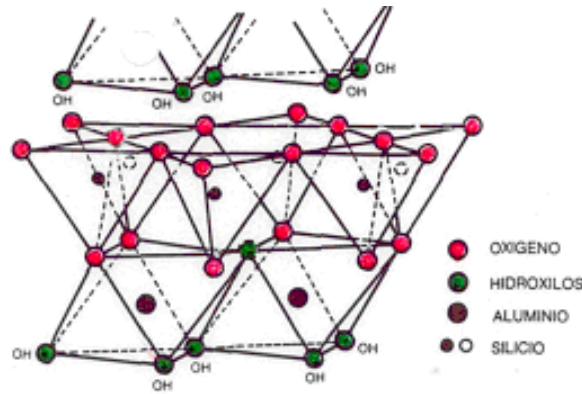


**Figura 9.** Capas tetraédrica y octaédrica de los filosilicatos.

### 1.6.2-Silicatos laminares

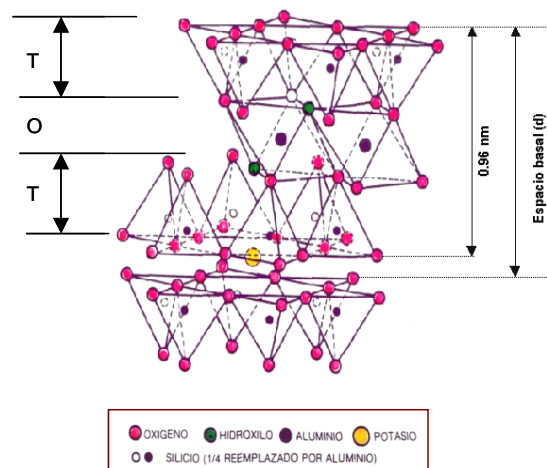
Cuando los tetraedros de silicio y oxígeno, se unen compartiendo tres de sus cuatro oxígenos con otros vecinos forman una capa (tetraedros unidos formando un arreglo laminar), denominada capa tetraédrica de fórmula  $(Si_4O_{10})^{2-}$  como se muestra en la figura 9.a. Además el silicio tetraédrico puede estar sustituido, en parte, por  $Al^{3+}$  generando cargas libres en esta capa. Los oxígenos del cuarto vértice del tetraedro (oxígenos sin compartir u oxígenos apicales), se dirigen perpendicularmente a la capa y pueden formar parte de una capa octaédrica adyacente (figura 9.b), formada por octaedros que se unen compartiendo las aristas. Los cationes de la capa octaédrica son generalmente dependiendo de la arcilla,  $Al^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  o  $Fe^{3+}$ .

El plano de unión entre ambas capas (tetraédrica y octaédrica) está formado por los oxígenos de los tetraedros que se encuentran sin compartir con otros tetraedros (oxígenos apicales) y por grupos  $OH^-$  de la capa octaédrica (figura 10), de tal forma que en este plano quede un  $OH^-$  en el centro de cada hexágono formado por 6 oxígenos apicales. El resto de los grupos  $OH^-$  son reemplazados por los oxígenos de los tetraedros. Una unión similar puede ocurrir en la superficie opuesta de la capa octaédrica, generando la formación de estructuras en capas laminares tetraédrica-octaédrica-tetraédrica, denominados filosilicatos T-O-T o 2:1, a esta unión de capa se le denomina lámina [45].



**Figura 10.** Unión entre las capas tetraédrica y octaédrica de silicatos laminares

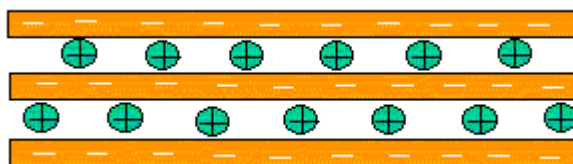
Las sustituciones isomórficas generan cargas negativas en la lámina, y para mantener el balance de cargas en la estructura de la arcilla, pueden ocurrir sustituciones de O<sup>2-</sup> por OH o por F; otra forma es que en el espacio interlaminar, o espacio existente entre dos láminas consecutivas, existan cationes, siendo los más frecuentes los del tipo alcalinos (Na<sup>+</sup> y K<sup>+</sup>) o alcalinotérreos (Mg<sup>++</sup> y Ca<sup>++</sup>). La figura 11, muestra la estructura característica de los filosilicatos 2:1, en la cual se evidencian las capas T-O-T, la posición de los iones intercambiables, las dimensiones de la lámina en su espesor (0.96 nm) y el espacio interlaminar. Entre las arcillas tipo T:O:T, comúnmente denominadas esméctitas, existe una gran variedad dependiendo de la capa donde se realice la sustitución isomórfica (tetraédrica, octaédrica o ambas) y del átomo metálico que se adiciona, es decir, las sustituciones pueden realizarse, ya sea en la lámina tetraédrica, donde generalmente el silicio es sustituido por aluminio, y en la capa octaédrica, donde el aluminio es sustituido por magnesio o litio



**Figura 11.** Estructura en capas de los filosilicatos 2:1

Si en la capa octaédrica se sustituyen en general 1/6 de los átomos de aluminio por magnesio, y en la capa tetraédrica no hay sustituciones, esta arcilla es denominada montmorillonita.

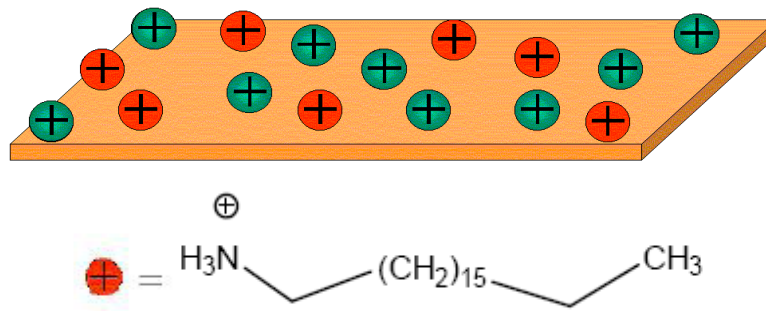
Una de las principales características de los filosilicatos 2:1, es su capacidad de intercambiar sus cationes interlaminares con otros compuestos, proceso denominado capacidad de intercambio catiónico (CEC) expresado en meq cation/ 100g arcilla. Esta propiedad le da un sin número de aplicaciones debido a la posibilidad de incluir una gran variedad de compuestos entre sus láminas, que modifican sus propiedades.



**Figura 12.** Representación esquemática de las cargas en la lamina de la arcilla y el espacio interlaminar.

### 1.7-Modificación de las arcillas

En general muchas sustancias, tal como aceites y contaminantes, aminos, pesticidas, [46,47] y otras [48,49], pueden ser intercambiadas o intercaladas en el espacio interlaminar de las arcillas modificando sus características [50,51]. La intercalación con compuestos de alquil-amina en las arcillas además de aumentar el espaciamiento interlaminar, modifica su polaridad transformando la arcilla en un compuesto más hidrofóbico debido a la cadena carbonada del grupo alquílico. Un esquema de esta reacción es mostrado en la figura 13, donde se observa como la amina protonada desplaza mediante reacción de intercambio catiónico a los cationes presentes entre las laminas de la arcilla. Esto es debido principalmente al efecto del ácido clorhídrico adicionado ya que los cationes del espacio interlaminar forman cloruros muy estables y solubles, permitiendo que los cationes salgan de la interlámina y la amina protonada penetre en esta reemplazándolos.



**Figura 13.** Cationes intercambiables presentes entre las láminas de Montmorillonita (MMT).

Estudios en esta área han mostrado que cuando la alquilamina presenta 18 átomos de carbono se consiguen los mayores aumentos en la distancia interlamina [52,53]. Esto es de vital importancia para muchas de las aplicaciones y en particular para este trabajo debido a que se desea dispersar las láminas de la arcilla en un polímero apolar como es el Engage y la mezcla polipropileno/Engage.

### **1.8-El uso de polímeros funcionalizados como agentes compatibilizantes en nanocompósitos**

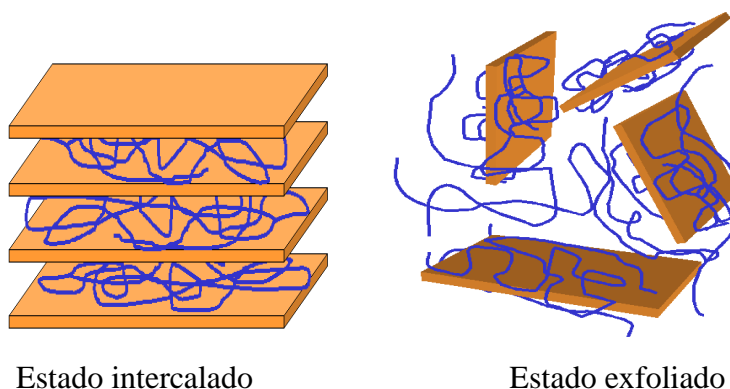
Como se dijo anteriormente, un nanocompósito está formado por una matriz polimérica, y una carga de tamaño nanométrico [54], que en este trabajo es una arcilla del tipo filosilicato 2:1 como la montmorillonita. Sin embargo la mezcla de materiales inorgánicos como son las arcillas, con poliolefinas, presenta una dificultad importante debido a la diferencia de polaridad que poseen estos materiales lo cual genera una interfase polar-apolar, que no es conveniente para la formación de nanocompósitos ya que promueve una separación de fases que se manifiesta en la aglomeración de nanopartículas. En general las arcillas poseen carácter hidrofílico, el cual es modificado mediante reacciones de intercambio catiónico con compuestos de alquilamina [55], lo que permite transformarlas en compuestos más hidrofóbicos. Sin embargo, esta modificación no es suficiente para generar una adecuada dispersión en polímeros apolares [56] como son el copolímero de etileno-1-octeno (Engage) y la mezcla polipropileno-Engage. Por lo tanto, se hace necesario usar un tercer componente con el fin de generar una adecuada interfase entre el polímero y la arcilla [57]. La función de este tercer componente, denominado agente compatibilizante, es promover la compatibilidad entre la arcilla y el polímero mediante el aumento de la adhesión interfacial, esto se logra por medio de la copolimerizaciones de injerto de monómeros



poseedores de grupos polares. Los peróxidos orgánicos son usados como iniciadores radicales en las reacciones de injerto. Por lo tanto, la principal propiedad de estos polímeros funcionalizados con grupos polares (agentes compatibilizantes) es su carácter polar.

Diferentes monómeros con grupos polares han sido injertados en poliolefinas con el fin de crear agentes compatibilizantes, siendo el más utilizado el anhídrido maleico (AM) [58] injertado en polipropileno (PP-AM). (PP-AM) presenta en su estructura la cadena poliolefínica que es compatible con la matriz y grupos carbonilos provenientes de anhídrido maleico injertado el cual posee afinidad con los grupos polares de la arcilla.

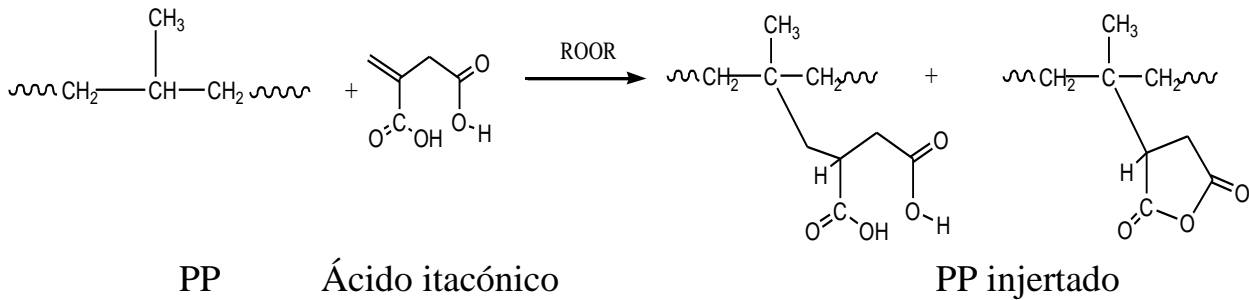
Estudios recientes llevados a cabo por Lertwimolnun et.al. [59] sobre el grado de dispersión de montmorillonita modificada con octadecilamina (O) en nanocompuestos de PP preparados por mezclado en fundido, mostraron que la dispersión de la arcilla en la matriz de PP es favorecida por la adición de PP modificado con anhídrido maleico como agente compatibilizante. Sin embargo, estas mejoras fueron obtenidas con la adición de entre un 10% y un 25 % de agente compatibilizante. Por otro lado, se encontró que la exfoliación dependía principalmente de la capacidad de intercalación del compatibilizante, así como de su composición en el nanocompuesto. [60,61]



**Figura 14.** Representación esquemática de diferentes estados de dispersión de la arcilla en un polímero.

El grupo del Dr. Yazdani-Pedram, ha estudiado el monómero de ácido itacónico para modificar PP [62,63]. El ácido itacónico es un ácido dicarboxílico obtenido mediante la fermentación de productos agrícolas como es la melaza, subproducto de la industria del azúcar. Debido a su doble funcionalidad, el ácido itacónico y sus derivados ofrecen interesantes posibilidades como potenciales monómeros para la modificación de poliolefinas y para el uso de estos nuevos compuestos como agentes compatibilizantes.

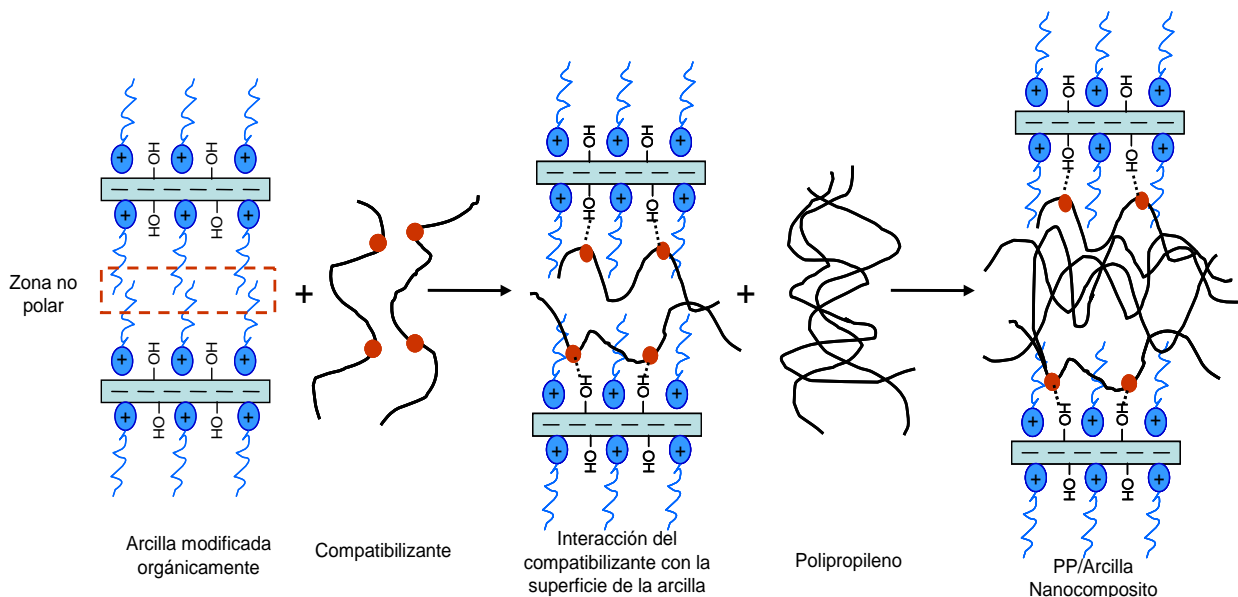
Un esquema general de la reacción de injerto de ácido itacónico en polipropileno es presentado en la figura 15.



**Figura 15.** Esquema de la reacción de injerto de ácido itacónico en PP.

### 1.8.1- Posible mecanismo de interacción del compatibilizante con la arcilla.

Los grupos polares del compatibilizante interactúan mediante atracciones electrostáticas con los grupos OH de la superficie de la arcilla, generando enlaces tipo puente de hidrógeno, mientras que la parte hidrocarbonada del compatibilizante queda disponible para interactuar con la matriz poliolefínica [64,65]. Una posible esquema de este proceso se muestra en la figura 16, donde debido a las interacciones, el carácter hidrofílico de la arcilla disminuye y aumenta la distancia interlaminar por la inclusión del compatibilizante entre sus láminas. Como consecuencia de estas interacciones se produce una región más apolar, la cual facilita la introducción de las cadenas del polipropileno (polímero apolar) entre las láminas de la arcilla pudiendo generar más fácilmente estados exfoliados.



**Figura 16.** Posible forma de interacción de la superficie de la arcilla con los grupos polares del compatibilizante, tomando como ejemplo una matriz de polipropileno [66].

## **2-OBJETIVOS**

### **2.1-General:**

- Preparación de nanocompuestos basados en el copolímero de etileno 1-octeno (Engage), un elastómero olefinico, y mezclas de polipropileno con Engage y una arcilla del tipo filosilicatos 2:1 y la evaluación de sus propiedades mecánicas y morfológicas.

### **2.2-Específicos:**

- Obtener nanocompuestos de elastómero/arcilla utilizando el copolímero de etileno y 1-octeno (Engage) como matriz y una arcilla natural como la montmorillonita para.
- Obtener nanocompuestos de PP/elastómero/arcilla utilizando una mezcla de polipropileno/Engage de composición porcentual 70/30 como matriz y una arcilla natural como la montmorillonita.
- Obtener nanopartículas mediante la modificación de la montmorillonita por medio de reacciones de intercambio catiónico con octadecilamina.
- Utilizar polipropileno y Engage injertados con el ácido itacónico como compatibilizantes en los nanocompuestos.
- Determinar las propiedades mecánicas y morfológicas de los nanocompuestos.

### **3-MATERIALES Y MÉTODOS.**

#### **3.1-Materiales y Equipos.**

##### **Materiales.**

- Ácido Itaconico (Ácido 3-carboxy-3-butenico) p.a. (Sigma)

- Polipropileno PH1310 de MFI= 13 (2g/10min., 2.16 Kg, 230 °C), proporcionado por Petroquím S.A., Chile, cuyas características se muestra en la tabla 1.

**Tabla 1.** Características del polipropileno utilizado.

Grado	MFI (g/10min a 230°C)	Mw (g/mol)	Mw/Mn
PP1310	13	249.000	3.4

- Elastómero: Copolímero de etileno-1-octeno (Engage). (70% etileno-30% Octeno, m.p: 124°C, d: 0.913) “Aldrich” cuyas características se encuentran en la tabla 2.

**Tabla 2.** Características del elastómero utilizado.

Elastómero	Mw (g/mol)	Mw/Mn
Engage	94.000	2.6

- Peróxido de dicumilo [bis (1-metil-feniletíl) peróxido] proporcionado por Akzo U. S. A.
- Mezcla de antioxidantes (1/1): Irganox 1010 [Propionato de pentaeritritil-tetrakis-3-(3,5-ditertbutil-4-hidroxifenilo) e Irgafos 168 [tris(2,4-di-tert-butilfenil)fosfito].
- Octadecilamina técnica 90%, Aldrich.
- Heptano, proporcionado por Petroquímica Cuyo S. A.
- Acetona grado técnico.
- Etanol grado técnico.
- Ácido Clorhídrico grado técnico.
- Nitrógeno 99.995 %, Aga S.A.

## Equipos

- Mezclador Brabender-Plasticorder PLE 331.
- Prensa de laboratorio marca HP.

- Dinamómetro D 500 marca HP.
- Microscopio electrónico de transmisión Joel modelo JEM-1200EXII.
- Balanza analítica Precisa modelo 100A-300M.
- Estufa de vacío Heraeus modelo VTR5036.
- Espectrofotómetro infrarrojo Brucker modelo Vector 22.
- Centrífuga.
- Equipos de calefacción y agitación magnética.
- Equipo de difracción de rayos -X Siemens D 5000.
- Mezclador Heidolph AZA 2050 Electronic.

## **3.2-Procedimiento experimental**

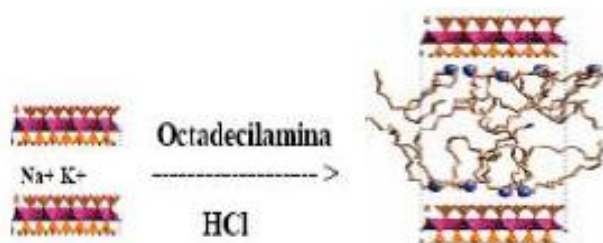
### **3.2.1-Modificación orgánica de la montmorillonita mediante intercalación con octadecilamina (O)**

El proceso de modificación orgánica de la montmorillonita, tiene como objetivo, hacer el intercambio iónico entre los cationes interlaminares que posee la arcilla, sustituyéndolos con octadecilamina, lo anterior tendrá un doble efecto, el primero hará que arcilla tome una carácter mas hidrofóbico y el segundo efecto hará que las distancias interlaminares de la arcilla aumente debido al ingreso de moléculas de mayor tamaño como la octadecilamina. Lo anterior tendrá como consecuencia que cadenas ya sea del agente compatibilizante o de la matriz del polímero ingresen e interactúen en estos sitios con mayor posibilidad, dispersando así la arcilla. Esto permite una mayor posibilidad de obtener nanocompósitos de estados intercalados o exfoliados. Para comprobar el grado de intercalación de la octadecilamina en la arcilla, esta se analizara mediante análisis de difracción de rayos X.

Para modificación de la arcilla se debe conocer la capacidad de intercambio catiónico (CEC) de esta, que para la montmorillonita fue de 100meq/100gr arcilla [67], de manera que se calcula la cantidad necesaria de octadecilamina para 5 g de arcilla.

El procedimiento es el siguiente: se prepara 1L de solución 50:50 de Etanol/Agua para disolver la octadecilamina con agitación y calentamiento previo de la solución, mientras se dispersa la arcilla en 1L de agua destilada con agitación evitando la formación de grumos y sin calentamiento. Se ajusta con HCL a pH 3,5 a ambas

soluciones, y se mezcla en un recipiente con agitación por 2 horas. Posteriormente, se filtra al vacío, se lava con Etanol/Agua 50:50 y se seca el sólido hasta peso constante a 60 °C por 24 hrs usando una estufa con circulación de aire. Finalmente se pulveriza y se hace pasar por una malla de 200 mesh.



**Figura 17.** Representación de la modificación orgánica de la montmorillonita mediante intercalación con octadecilamina (O)

### 3.3-Síntesis de los compatibilizantes

La síntesis de los compatibilizantes se realizó mediante el injerto de ácido itacónico en PP y/o en Engage en condiciones tales que el porcentaje de injerto tanto para Engage, como para PP fueran el mayor, según estudios realizados anteriormente en el grupo de investigación del Dr. Yazdani-Pedram [68-70]. Estos estudios indicaron que el porcentaje máximo de injerto obtenido para el PP fue de 1.8 % y para el Engage de 1.3 %. Las condiciones de reacción utilizada fue 3% de ácido itacónico, 1% de peróxido de dicumilo como iniciador, 0.006g de antioxidante, 35 g de PP o Engage, velocidad de mezclado de 75 rpm, tiempo de 6 minutos y a una temperatura de 190 °C. El procedimiento se describe a continuación.

Las reacciones de funcionalización por injerto tanto del polipropileno como del Engage se realizaron en un equipo Brabender-Plasticorder a 190° C y 75 rpm bajo atmósfera de nitrógeno por 6 minutos. Para ello se introdujeron 33.6 g de polímero (polipropileno o Engage), en tres porciones, luego de ingresar la primera porción se introdujeron 0.35 g de peróxido de dicumilo. Posteriormente se adicionó la segunda porción de polímero y la cantidad predeterminada de monómero (AI) a injertar correspondiente a 1.05 g. para finalizar la carga del mezclador con la tercera porción de polímero y 0.006 g del antioxidante Irganox 1010- Irgafos 168 [70]. Al finalizar la reacción, se retiraron los polímeros funcionalizados del mezclador y enfriaron rápidamente hasta su caracterización.

### **3.3.1-Caracterización de los polímeros funcionalizados**

#### ***Preparación de muestras de los polímeros funcionalizados para análisis de FTIR***

Se masaron 2-2.5 g del polímero funcionalizado, se introdujeron en un vaso precipitado y se disolvieron en 50 mL de xileno a una temperatura de 135° C. Luego fueron precipitados con acetona, filtrados al vacío y lavados con abundante acetona. Este procedimiento se realizó tres veces. Los polímeros reprecipitados son secados bajo presión reducida durante 24 horas a 60 °C [68-71].

Los polímeros funcionalizados fueron fundidos en una prensa equipada con platos calefaccionados durante 1 minuto con el fin de obtener film de un espesor aproximado de 0.1 mm. El polímero fundido se somete a una presión de 50 bar por 1 minuto. Luego se enfría utilizando el dispositivo de refrigeración acoplado a la prensa. Se obtuvieron 7 films de cada muestra de polímero funcionalizado.

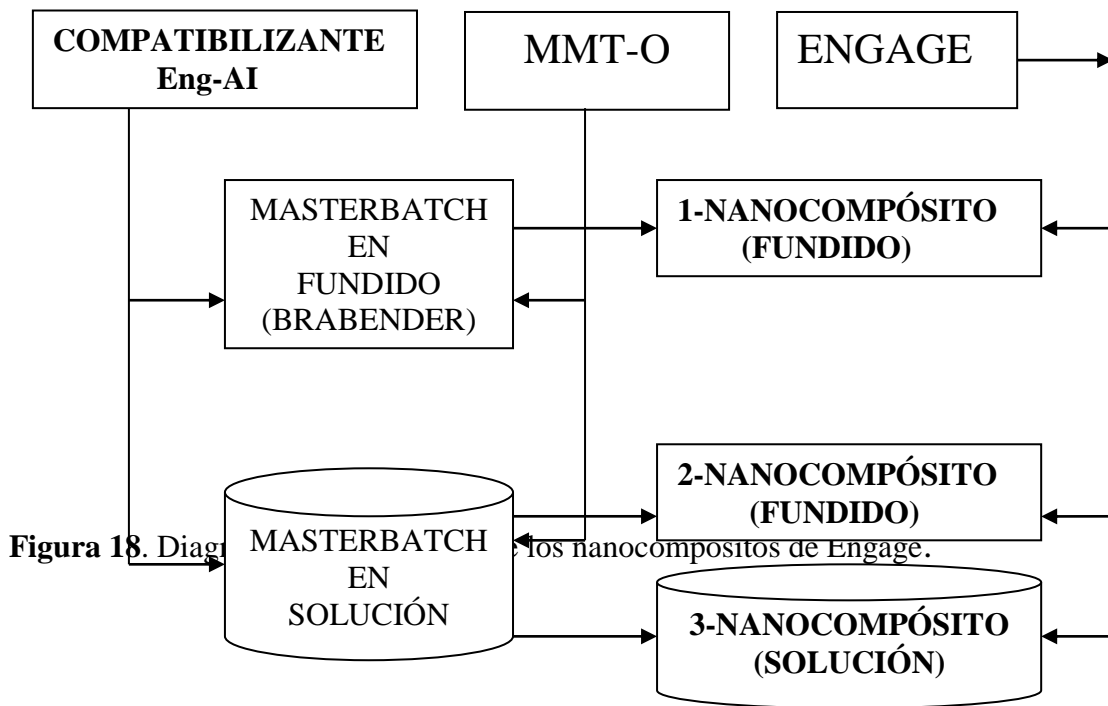
#### ***Determinación del porcentaje de injerto mediante FTIR***

La existencia de injerto y el porcentaje de injerto (grado de inserción en el polímero) se realizó mediante espectroscopia FTIR. El análisis se fundamenta en determinar la relación entre las intensidades de las bandas de absorción de los grupos carbonilos entre 1698  $\text{cm}^{-1}$  y 1800  $\text{cm}^{-1}$  provenientes del monómero (AI) injertado respecto a la banda de absorción de los grupos metilos de PP centrado en 1167  $\text{cm}^{-1}$  y la banda característica del Engage ubicado en 720  $\text{cm}^{-1}$ . Esta relación de intensidades se denomina el índice de carbonilo "Ic". El porcentaje de injerto se estima usando una curva de calibración establecida en estudios previos [68,69]. El procedimiento es el siguiente: Primero se prepararon varias mezclas de PP que contienen diferentes porcentajes de AI. Con estas mezclas se realizaron las mediciones de espectroscopia FTIR con los cuales se construyó la curva de calibración, en la cual se relaciona los valores de Ic con el porcentaje de monómero presente en las mezclas. Con esta curva fue posible estimar el porcentaje de injerto de AI en el polímero funcionalizado por interpolación del valor de Ic obtenido para un determinado muestra de polímero funcionalizado.

### **3.4-Preparación de los nanocompuestos de Engage/montmorillonita modificada orgánicamente (MMT-O)**



Los nanocompuestos se prepararon mediante el método Masterbatch, el que consiste en hacer una premezcla del compatibilizante con la arcilla modificada orgánicamente, en una relación de 3 partes de compatibilizante por 1 parte de arcilla. El nanocompuesto se prepara agregando una cantidad determinada del masterbatch a la matriz polimérica de tal manera que contribuya al porcentaje de arcilla deseado en el nanocompuesto. La figura 18 ilustra los tipos y formas de preparación de los nanocompuestos de Engage a estudiar.



### 3.4.1- Preparación de nanocompuestos de Engage/montmorillonita modificada orgánicamente (MMT-O) sin el uso de Engage injertado con el ácido itacónico como compatibilizante

Se realizaron 3 nanocompuestos de acuerdo a lo detallado en la tabla 3. Las mezclas se realizaron en Brabender-Plasticorder, en atmósfera de nitrógeno, a 190° C, por un período de 15 minutos a una velocidad de mezclado de 110 rpm. Se introdujo en el mezclador la cantidad predeterminada de Engage para cada nanocompuesto, luego de transcurridos 5 minutos y en donde el Engage se encuentra perfectamente fundido, se introdujo al mezclador la cantidad necesaria de arcilla modificada para cada mezcla. Luego de transcurrido el tiempo de mezclado los nanocompuestos son retirados del mezclador, prensados y enfriados para su caracterización.

**Tabla 3.** Composición de nanocompósitos de Engage/MMT-O sin uso de Engage injertado con el ácido itaconico como compatibilizante.

(MMT-O) - Eng %	MMT-O (g)	Eng (g)
1 - 99	0.35	34.65
3 - 97	1.05	33.95
5 - 95	1.75	33.25

### 3.4.2-Estudio de nanocompósitos de Engage preparados en fundido usando el masterbatch de Engage preparado en fundido

#### *Preparación del masterbatch de Engage en Fundido*

La preparación del masterbatch se realizo fundiendo 26.25gr de compatibilizante (Eng-AI) en el mezclador Brabender-Plasticorder a una temperatura de 190 °C y a una velocidad de 110 rpm por 5 minutos. Una vez fundido el compatibilizante, se agrego lentamente por un tiempo de 40 minutos 8.75 g de arcilla modificada (MMT-O). Transcurrido el tiempo de mezclado, el masterbatch es retirado del mezclador, prensado y enfriado para su caracterización.

#### *Preparación de nanocompósitos de Engage en fundido*

Se realizaron 3 nanocompósitos de acuerdo a lo detallado en la tabla 4. Las mezclas se realizaron en Brabender-Plasticorder, en atmósfera de nitrógeno, a 190° C, por un período de 15 minutos a una velocidad de 110 rpm. Se introdujo en el mezclador la cantidad predeterminada de Engage para cada nanocompósito, luego de transcurridos 5 minutos y en donde el Engage se encuentra perfectamente fundido, se introdujo al mezclador la cantidad necesaria del masterbatch con el fin de que contribuya a la cantidad de arcilla requerida para el estudio. Luego de transcurrido el tiempo de mezclado los nanocompósitos son retirados del mezclador, prensados y enfriados para su caracterización.

**Tabla 4.** Composición de los nanocompósitos de Engage preparados en fundido usando el masterbatch de Engage preparado en fundido.

MMT-O / Eng-AI / Eng %	Masterbatch (g)	Eng (g)
1 - 3 - 96	1.4	33.6

3 - 9 - 88	4.2	30.8
5 - 15 - 80	7.0	28.0

### 3.4.3-Estudio de nanocompósitos de Engage preparados en fundido usando el masterbatch de Engage preparado en solución

#### *Preparación del masterbatch de Engage en solución*

La preparación del masterbatch de Engage en solución consistió en disolver 26.25 g de compatibilizante (Eng-AI) en 400 ml de tolueno, en un reactor conectado a un refrigerante el cual se encuentra en un baño termoregulado a 80 °C y agitación mecánica de 100 rpm. Una vez disuelto el compatibilizante, se agrego al reactor una cantidad determinada de la arcilla previamente dispersada en 100 ml de tolueno. La mezcla se agito a 2000 rpm y 80°C por 3 horas. Transcurrido el tiempo de mezclado, el masterbatch fue obtenido evaporando el solvente y posterior secado a peso constante en una estufa al vacío durante 24 horas a 60 °C.

#### *Preparación de nanocompósitos de Engage en fundido*

Se utilizo la misma metodología descrita en la sección 3.4.2 pero agregando el masterbatch sintetizado en solución.

**Tabla 5.** Composición de los nanocompósitos de Engage preparados en fundido usando el masterbatch preparado en solución.

MMT-O / Eng-AI / Eng %	Masterbatch (g)	Eng (g)
1 - 3 - 96	1.4	33.6
3 - 9 - 88	4.2	30.8
5 - 15 - 80	7.0	28.0

### 3.4.4-Estudio de nanocompósitos de Engage preparados en solución usando el masterbatch preparado en solución

Para la preparación de masterbatch de Engage en solución se utilizo el mismo procedimiento descrito en la sección 3.4.3.

#### *Preparación de nanocompósitos de Engage en solución*

Los nanocompósitos de Engage fueron preparados disolviendo la cantidad requerida del masterbatch, según indica la tabla 6, en 500ml de tolueno, en un reactor conectado a un refrigerante el cual se encuentra en un baño termoregulado a 80 °C y agitación mecánica de 100 rpm. Una vez disuelto el masterbatch, se agrego al reactor una cantidad determinada de Engage. La mezcla se agito a 2000 rpm y 80 °C por 1 hora.

Transcurrido el tiempo de mezclado, el nanocompósito fue obtenido evaporando el solvente y posterior secado a peso constante en una estufa al vacío durante 24 horas a 60 °C con el fin de eliminar todo el solvente atrapado por el polímero [72].

**Tabla 6.** Composición de nanocompósitos de Engage preparados en solución usando el masterbatch preparado en solución.

<b>MMT-O / Eng-AI / Eng %</b>	<b>Masterbatch (g)</b>	<b>Eng (g)</b>
1 - 3 - 96	1.4	33.6
3 - 9 - 88	4.2	30.8
5 - 15 - 80	7.0	28.0

### 3.5- Preparación de nanocompósitos usando como matriz mezcla de polipropileno/Engage de composición porcentual 70/30

Los nanocompósitos se prepararon tanto sin el método de masterbatch como también mediante el método masterbatch. Este último consiste en hacer una premezcla del compatibilizante con la arcilla modificada orgánicamente, en una relación de 3 partes de compatibilizante por 1 parte de arcilla. El Nanocompósito se prepara agregando una cantidad determinada del masterbatch a la matriz polimérica de tal manera que contribuya al porcentaje de arcilla deseado.

#### 3.5.1-Preparación de nanocompósitos sin el uso de PP y Engage funcionalizados como agentes compatibilizantes

Se prepararon nanocompósitos de acuerdo a lo detallado en la tabla 7. Las mezclas se realizaron en Brabender-Plasticorder, en atmósfera de nitrógeno, a 190° C, por un período de 15 minutos y a una velocidad de 110 rpm. Se introdujo en el mezclador la cantidad predeterminada de polipropileno indicada en la tabla 7 para cada mezcla, luego de haber transcurrido 5 minutos y en donde el polipropileno se encuentra perfectamente fundido, se introdujo al mezclador la cantidad necesaria de montmorillonita modificada (MMT-O) y 10.5 g de Engage. Transcurrido el tiempo de mezclado los nanocompósitos son retirados del mezclador, prensados y enfriados para su caracterización.

**Tabla 7.** Composición de nanocompósitos de PP/Engage y MMT-O.

<b>PP/MMT-O/Eng (%)</b>	<b>PP (g)</b>	<b>MMT-O (g)</b>	<b>Eng (g)</b>
69.3 - 1 - 29.7	24.25	0.35	10.4
67.9 - 3 - 29.1	23.75	1.05	10.2

### 3.5.2- Preparación de nanocompuestos usando PP y Engage funcionalizados como agentes compatibilizantes y masterbatch de Engage preparado en solución

Se prepararon nanocompuestos de acuerdo a lo detallado en la tabla 8. Las mezclas se realizaron en Brabender-Plasticorder, en atmósfera de nitrógeno, a 190° C, por un período inicial de 5 minutos a una velocidad de giro de las aspas mezcladoras de 75 rpm, periodo en el cual se introduce el PP y el compatibilizante de polipropileno (PP-AI), transcurrido el tiempo, donde se encuentran perfectamente fundidos el PP y PP-AI, se cambia la velocidad de mezclado a 110rpm y se agrega el masterbatch en solución de Engage por un periodo de 10 minutos, transcurrido este tiempo, se agrega la cantidad de Engage y compatibilizante de Engage (Eng-AI) para obtener la composición de la mezcla deseada manteniendo el proceso de mezclado por 10 minutos mas. Luego de transcurrido el tiempo de mezclado los nanocompuestos son retirados del mezclador, prensados y enfriados para su caracterización.

**Tabla 8.** Composición de nanocompuestos de PP/Engage utilizando PP y Engage funcionalizados como agentes compatibilizantes y masterbatch de Engage preparado en solución.

<b>PP/ PP-AI/ MMT-O /Eng-AI/Eng (%)</b>	<b>PP (g)</b>	<b>PP-AI (g)</b>	<b>MMT-O (g)</b>	<b>Eng-AI (g)</b>	<b>Eng (g)</b>
59.5 - 10 - 1 - 10 - 19.5	20.83	3.5	0.35	3.5	6.82
58.5 - 10 - 3 - 10 - 18.5	20.48	3.5	1.05	3.5	6.47

### 3.5.3-Preparación de nanocompuesto utilizando PP y Engage funcionalizados como agentes compatibilizantes y masterbatch de polipropileno preparado en fundido

Se prepararon nanocompuestos de acuerdo a lo detallado en la tabla 9. Las mezclas se realizaron en Brabender-Plasticorder, en atmósfera de nitrógeno, a 190° C, por un período inicial de 5 minutos a una velocidad de 75 rpm, periodo en el cual se introduce el PP y el compatibilizante de polipropileno (PP-AI), transcurrido el tiempo, donde se encuentran perfectamente fundidos el PP y PP-AI, se cambia la velocidad a 110 rpm y

se agrega el masterbatch de Polipropileno por un periodo de 10 minutos. Trascurrido este tiempo, se agrega la cantidad de Engage y compatibilizante de Engage (Eng-AI) necesarias para obtener la composición deseada manteniendo el proceso de mezclado por 10 minutos más. Luego de transcurrido el tiempo de mezclado los nanocompuestos son retirados del mezclador, prensados y enfriados para su caracterización.

**Tabla 9.** Composición de nanocompuestos de PP/Engage utilizando PP y Engage funcionalizados como agentes compatibilizantes y masterbatch de polipropileno preparado en fundido.

PP/PP-AI/MMT-O/Eng-AI/ Eng (%)	PP (g)	PP-AI (g)	MMT-O (g)	Eng-AI (g)	Eng (g)
59.5 - 10 - 1 - 10 - 19.5	20.83	3.5	0.35	3.5	6.82
58.5 - 10 - 3 - 10 - 18.5	20.48	3.5	1.05	3.5	6.47

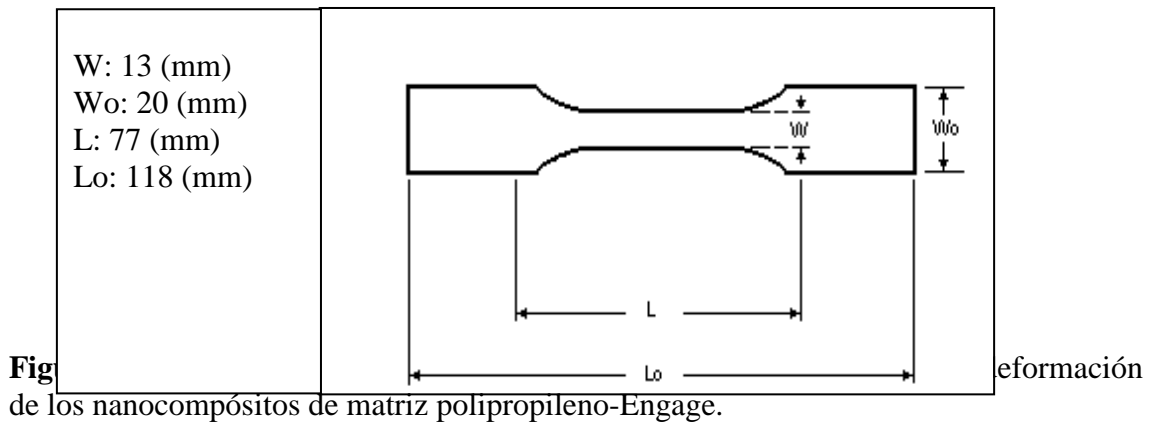
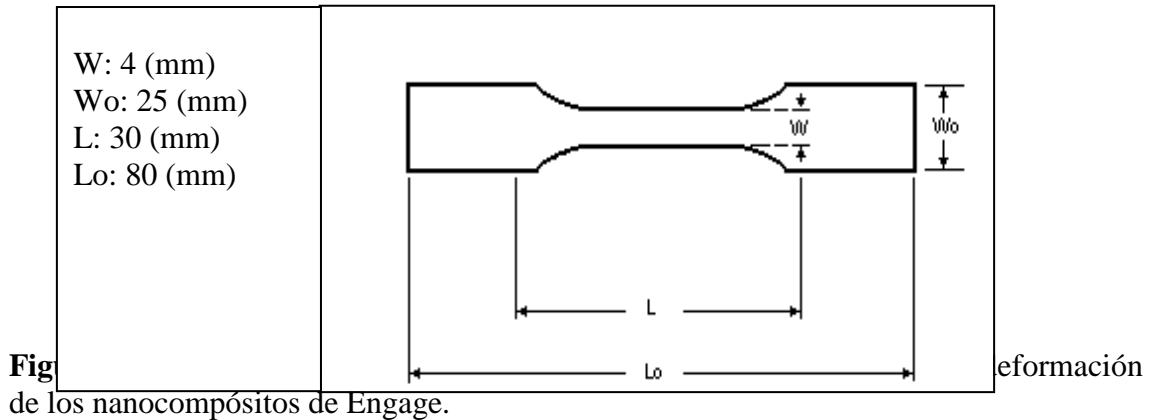
### 3.6- Caracterización de los nanocompuestos

#### 3.6.1- Propiedades mecánicas

Tanto a los polímeros como a los nanocompuestos, se les realizaron ensayos de esfuerzo-deformación para determinar sus propiedades mecánicas, en un dinamómetro HP modelo D-500 a 50 mm/min y 25 °C. Se realizaron 7 mediciones de cada muestra y se reporta el valor promedio así como el error de la medida.

Para la determinación de las propiedades mecánicas fue necesario preparar placas de las cuales se obtuvieron las probetas de acuerdo a la norma específica para éste. Los materiales obtenidos del mezclador Brabender Plasticorder se cortaron en pequeños trozos los cuales se introdujeron en un molde, con el fin de obtener las placas. Para ello se utilizó una prensa equipada con platos calefaccionados. El prensado se efectuó a 190° C durante 8 minutos. Una vez fundida el material, este se sometió a una presión de 50 bar por un período de 3 minutos para eliminar el exceso de material del molde. Las placas obtenidas son enfriadas utilizando el dispositivo de refrigeración acoplado a la prensa. Estas poseen dimensiones regulares y de espesor conocido.

Los ensayos se realizaron bajo la norma ASTM D 638, lo que permite determinar el valor del módulo de elasticidad, resistencia máxima a tracción y elongación a la ruptura en función de la composición de la mezcla. Se ensayaron 7 probetas para cada mezcla, las cuales poseen las dimensiones especificadas en la Figura 19 y 20.



### 3.6.2- Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

El grado de dispersión de la arcilla así como su tamaño fue observado en un microscopio electrónica de transmisión (TEM) ZEISS modelo EM 109 con un potencial máximo de aceleración de 80 KV y provisto de un sistema de registro de imágenes con cámara analógica de 35 mm y de 60 mm. La resolución del equipo es de 10 ángstrom y poder de magnificación de x 250.000 (figura 21). Las muestras fueron preparadas mediante la deposición de una solución de polímero al 1%, la cual se deja caer una gota sobre el agua destilada e inmediatamente se recoge con el porta muestra que consiste en una grilla de cobre de 280 mesh. Posteriormente se deja evaporar el solvente en estufa al vacío a 40° C.



**Figura 21.** Microscopio electrónico de transmisión (TEM).

### 3.6.3- Difracción de Rayos X

La caracterización de la montmorillonita así como la determinación de su espaciamiento interlaminar se realizó mediante difracción de rayos X de polvos acondicionado para bajo ángulo, en un equipo Siemens D 5000 con Cu  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ , realizando barridos en ángulos  $2\theta$  desde  $1.8$  hasta  $40^\circ$ . Las distancias interlaminares son calculadas de acuerdo a la ecuación de Bragg (ecuación 1) en que se pueden relacionar el ángulo de difracción ( $\theta$ ) con la distancia entre los planos ( $d$ ):

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (1)$$

Donde:



- $n$  es un número entero.
- $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X (Cu K $\alpha$  1.54 Å)
- $d$  es la distancia entre los planos de la red cristalina ( $d_{001}$ )
- $\theta$  es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

Los difractogramas de la MMT y MMT-O se obtuvieron colocando 0.5 g de muestra directamente en el porta muestra del equipo de difracción sin ejercer presión ya que se podría orientar la muestra y alterar el resultado de la difracción.

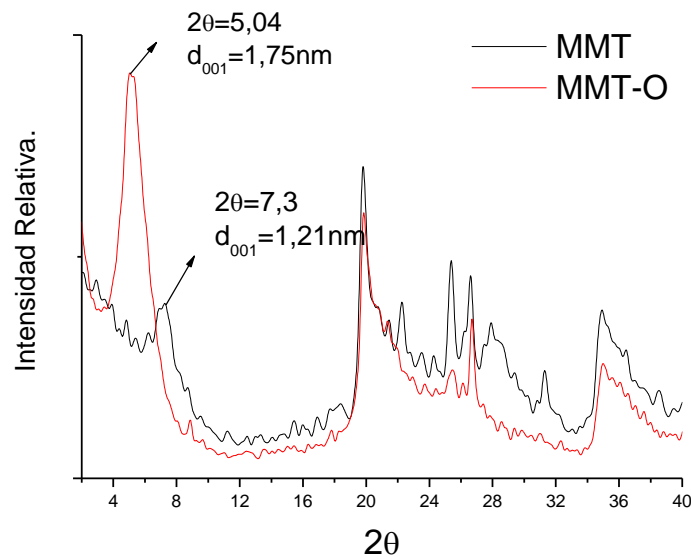
Para el análisis de los nanocompuestos se utiliza un film de espesor de 1 mm el cual se deposita sobre la porta muestra.

## **4-RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### **4.1- Caracterización de las arcillas mediante difracción de rayos-X**

En el análisis de la arcilla por difracción de rayos-X es de especial interés el plano (001) ubicado a bajos ángulos, debido a que esta señal representa la distancia entre las láminas de la arcilla, y como se espera el aumento de esta por la inclusión de octadecilamina, una disminución del ángulo de esta señal debería ser observado tras la modificación.

La figura 22 muestra los difractogramas de rayos-X obtenidos para la montmorillonita y la montmorillonita modificado con octadecilamina mediante intercambio catiónico.



**Figura 22.** Difractograma de rayos X de la MMT sin modificar y la MMT modificada con octadecilamina (MMT-O).

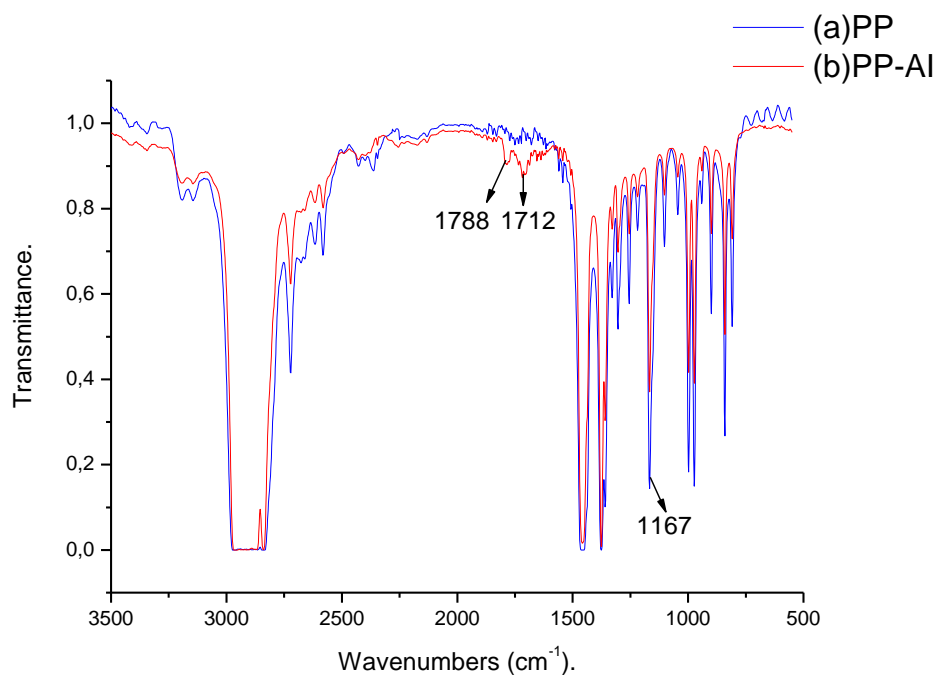
Según el difractograma de la figura 22 se puede observar desplazamiento de la señal del plano (001) de la montmorillonita desde 1.21 nm ( $2\theta = 7,3$ ) hasta 1.75 nm ( $2\theta = 5.04$ ). Esto demuestra que la distancia interlaminar de la arcilla ha sido modificada mediante el método de intercalación de este con octadecilamina, descrito en la sección 3.2.1. Este aumento corresponde a un 40% del valor de la distancia interlaminar para la arcilla sin modificar. Lo anterior confirma que la reacción de intercambio catiónico con octadecilamina fue exitoso, por lo que se espera una mayor interacción entre las nanocapas de la arcilla y las cadenas de la matriz polimérica debido a un aumento tanto de la hidrofobicidad de la arcilla como su distancia interlaminar.

#### **4.2-Evidencia y determinación del porcentaje de injerto de los polímeros funcionalizados**

##### ***Evidencia y determinación del porcentaje de injerto de AI en polipropileno***

La figura 23 presenta el espectro FTIR del polipropileno funcionalizado con AI, en donde se evidencia la presencia de dos bandas de absorción en la región de los grupos carbonilos que se encuentran ausentes en el espectro de PP sin injertar. Las bandas de absorción ubicadas en  $1712\text{ cm}^{-1}$  y  $1788\text{ cm}^{-1}$  son asignadas a vibraciones de tensión de los grupos carbonilos ácidos de este monómero y a las vibraciones de tensión características de los grupos carbonilos anhídridos respectivamente. La formación de anhídrido es causada por la deshidratación del monómero en presencia del peróxido

usado como iniciador en la reacción de injerto [70,71].



**Figura 23.** Espectro infrarrojo FTIR de PP (a) y PP injertado con 1.8 % de AI (b).

El índice de carbonilo fue obtenido como se aprecia en la ecuación 2:

$$I_C = \frac{(A_{1712\text{cm}^{-1}} + A_{1788\text{cm}^{-1}})}{A_{1167\text{cm}^{-1}}} \quad (2)$$

Donde:

$A_{1712\text{cm}^{-1}}$ : Área de integración de la banda de absorción de los grupos carbonilos del AI.

$A_{1788\text{cm}^{-1}}$ : Área de integración de la banda de absorción de los grupos carbonilos de anhídrido.

$A_{1167\text{ cm}^{-1}}$ : Área de integración de la banda de absorción de los grupos metilos del PP.

A partir de la regresión lineal obtenida de curvas de calibración obtenidas del grupo de investigación del Dr. Yazdani-Pedram, para el PP [69], se obtiene:

$$I_c = 0.284 * AI\% \quad (3)$$

La ecuación 2 muestra la relación lineal entre el porcentaje de injerto (G) y el índice de carbonilo  $I_c$ :

$$G (wt\%) = I_c / 0.284 \quad (4)$$

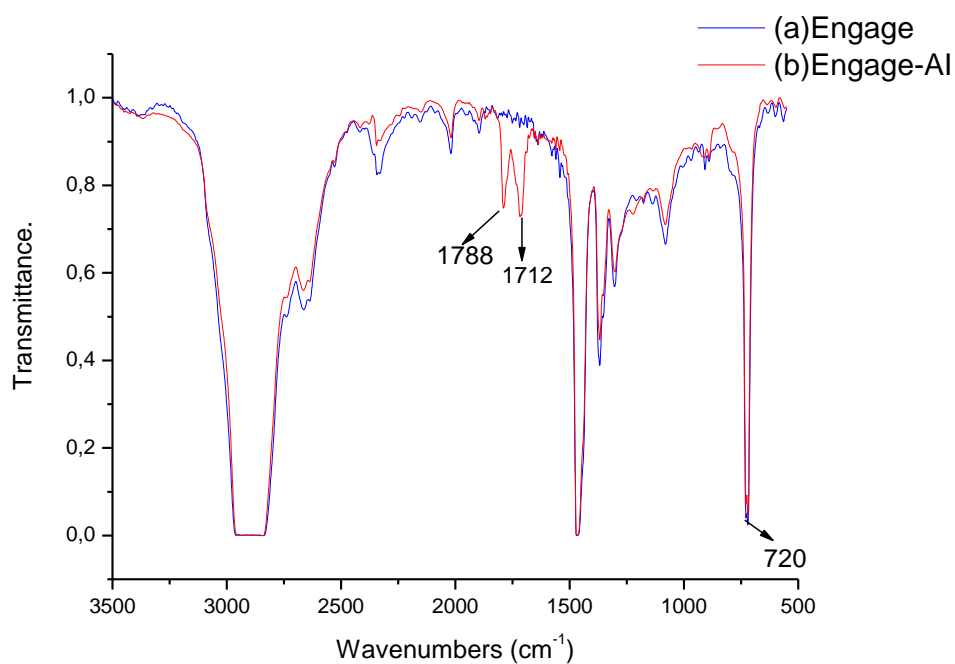
A partir de la ecuación 3 se determina el % de injerto alcanzado:

$$G (wt\%) = I_c / 0.284$$

$$G (wt\%) = 0.531 / 0.284 = 1.87$$

### ***Evidencia y determinación del porcentaje de injerto de AI en Engage***

En la Figura 24 se puede apreciar la aparición de las bandas de absorción de los grupos carbonilos ácidos del monómero en  $1712\text{ cm}^{-1}$  y la banda de absorción en  $1788\text{ cm}^{-1}$  proveniente de la formación del anhídrido correspondiente, lo que evidencia el injerto de AI en Engage. La banda de absorción en  $720\text{ cm}^{-1}$  corresponde los grupos metilenos del Engage



**Figura 24.** Espectro infrarrojo FTIR de (a) Engage y (b) Engage injertado con 1.3 % de AI.

El índice de carbonilo fue obtenido como:

$$I_C = (A_{1712\text{cm}^{-1}} + A_{1788\text{cm}^{-1}}) / A_{720\text{cm}^{-1}} \quad (5)$$

Donde:

$A_{1712\text{cm}^{-1}}$ : Área de integración de la banda de absorción de los grupos carbonilos del AI.

$A_{1788\text{cm}^{-1}}$ : Área de integración de la banda de absorción de los grupos carbonilos de anhídrido.

$A_{720\text{cm}^{-1}}$ : Área de integración de la banda de absorción de los grupos metilenos del Engage.

El Porcentaje de AI injertado sobre Engage (G) fue determinado utilizando la siguiente relación [68,69]:

$$G (\text{wt}\%) = I_c / 0.1268$$

$$G (wt\%) = 0.165 / 0.1268$$

$$G (wt\%) = 1.37$$

### **4.3-Resultados de nanocompósitos de Engage.**

#### **4.3.1- Estudio de nanocompósitos de Engage/montmorillonita modificada orgánicamente (MMT-O) sin el uso de Engage injertado con el ácido itacónico como compatibilizante**

##### ***Propiedades mecánicas***

Con el fin de determinar la influencia que tiene la modificación orgánica de la MMT con octadecilamina y su porcentaje en la formación de nanocompósitos, se determinó el módulo elástico (módulo de Young), la tensión en el punto de fluencia ( $\sigma_y$ ) y la elongación en la rotura ( $\epsilon_m$ ) de mezclas de Engage con diferentes porcentajes de la MMT-O.

Tabla 10 muestra los resultados obtenidos de los ensayo de esfuerzo-deformación realizados a nanocompósitos de Engage/montmorillonita modificada orgánicamente (MMT-O) sin el uso de Engage injertado con el ácido itaconico como compatibilizante. Como se puede observar en la tabla 10, la adición de montmorillonita modificada con octadecilamina (MMT-O), en distintas cantidades, no produjo el efecto esperado de aumentar las propiedades mecánicas, incluso se observa una disminución del modulo elástico al agregar 1 y 3% de arcilla con respecto al Engage, y solo se logra un leve aumento al agregar un 5% de arcilla. Asimismo, se observa una disminución de la elongación a la rotura ( $\epsilon_m$ ). Al aumentar la cantidad de arcilla a 5%, el módulo de Young aumenta levemente. Esto se debe a que existe una gran tensión interfacial entre el Engage de carácter apolar y la MMT-O de carácter polar, lo que se debe a la incompatibilidad de los componentes.

Estos resultados indican que la modificación orgánica de la arcilla no es suficiente para la formación de nanocompósitos de Engage, por lo que se hace necesaria la utilización de Engage injertado con el ácido itaconico como compatibilizante.

**Tabla 10.** Propiedades mecánicas de nanocompósitos de Engage/montmorillonita modificada orgánicamente (MMT-O) sin el uso de Engage injertado con el ácido itaconico como compatibilizante

MMT-O / Eng-AI / Eng %	E (MPa)	$\sigma_y$ (MPa)	$\epsilon_m$ (MPa)
0 - 0 - 100	120± 6	6.4 ±0.2	548± 27
1 - 0 - 99	70 ± 8	8.0 ±0.3	510 ±25
3 - 0 - 97	118 ± 7	7.0 ±0.4	505± 30
5 - 0 - 95	132 ± 8	6.8 ±0.4	430 ±25

#### 4.3.2- Estudio de nanocompósitos de Engage preparados en fundido usando el masterbatch de Engage preparado en fundido

##### *Propiedades mecánicas y análisis por difracción de rayos X*

Los resultados obtenidos de ensayos de esfuerzo-deformación y de difracción de rayos X de los nanocompósitos de Engage, preparados al agregar diferentes cantidades de montmorillonita modificada orgánicamente (1, 3 y 5%), mediante el método masterbatch preparado en fundido se presentan en la tabla 11 y la figura 25 respectivamente. El método masterbatch implica el uso de Engage injertado con el ácido itaconico como agente compatibilizante en este caso.

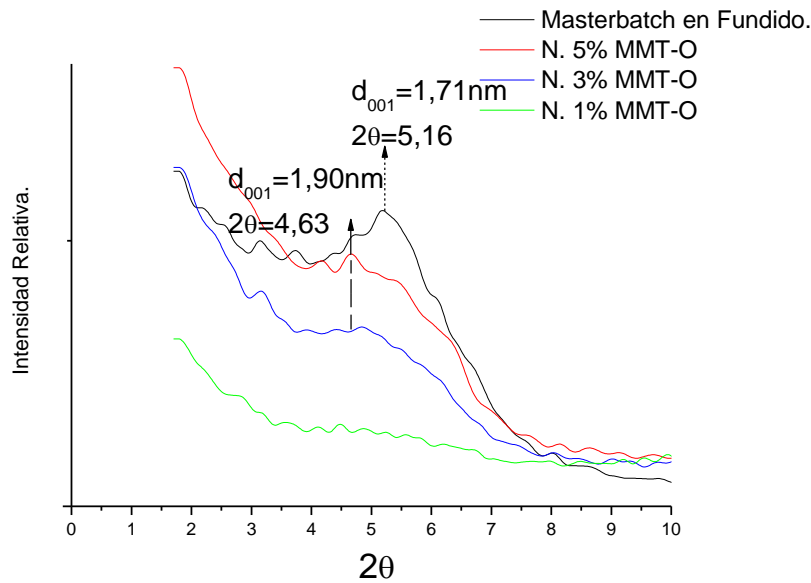
Al observar los resultados obtenidos para las propiedades mecánicas de los diferentes nanocompósitos (tabla 11) se aprecia claramente la influencia que tiene el compatibilizante en mejorar la interacción entre la arcilla y el polímero, lo que se traduce en mejoras en las propiedades mecánicas, ya que se obtienen aumentos del 40% en el modulo elástico (E) y la tensión en el punto de fluencia ( $\sigma_y$ ) con pequeñas cantidades de arcilla. También se puede observar la marcada disminución de la elongación a la rotura ( $\epsilon_m$ ) al aumentar el porcentaje de arcilla. Lo anterior puede indicar que el grado de dispersión de la arcilla en la matriz del polímero no es óptimo. Esto se ve reflejado en el difractograma de rayos X (figura 25), donde la variación del ángulo correspondiente a la máxima difracción del masterbatch es el mismo que el de la MMT-O, indicando que el compatibilizante se intercala sólo parcialmente en la MMT-O por el método de preparación de masterbatch en fundido.

En lo que respecta a los nanocompósitos con 3 y 5% de MMT-O, la variación del ángulo de difracción hacia ángulos menores significa un aumento de la distancia interlaminar de la arcilla de 1.75 nm a 1.9 nm, lo que indica posible estados intercalados del polímero en la arcilla, siendo esto una de las causas del aumento de las propiedades

mecánicas. En lo que se refiere al nanocompósito que contiene 1% de arcilla, no se observa una señal de difracción definida lo que puede indicar un posible estado exfoliado de la arcilla en el polímero como también debido a la baja cantidad de esta en el nanocompósito.

**Tabla 11.** Propiedades mecánicas de nanocompósitos de Engage preparados en fundido usando el masterbatch de Engage preparado en fundido.

MMT-O / Eng-AI / Eng %	E (MPa)	$\sigma_y$ (MPa)	$\epsilon_m$ (MPa)
0 - 0 - 100	$120 \pm 6$	$6.4 \pm 0.2$	$548 \pm 27$
0 - 100 - 0	$122 \pm 8$	$6.7 \pm 0.7$	$380 \pm 30$
1 - 3 - 96	$150 \pm 4$	$7.4 \pm 0.0$	$450 \pm 18$
3 - 9 - 88	$165 \pm 5$	$7.7 \pm 0.1$	$446 \pm 19$
5 - 15 - 80	$170 \pm 6$	$7.3 \pm 0.4$	$435 \pm 28$



**Figura 25.** Difractograma de rayos X del masterbatch de Engage preparado en fundido y nanocompósitos de Engage preparados en fundido con 1, 3 y 5% de MMT-O.

#### 4.3.3- Estudio de nanocompósitos de Engage preparados en fundido usando el masterbatch de Engage preparado en solución

##### *Propiedades mecánicas y análisis por difracción de rayos X*



Los resultados obtenidos de ensayos de esfuerzo-deformación y de difracción de rayos X de los nanocompuestos de Engage, preparados al agregar diferentes cantidades de montmorillonita modificada orgánicamente (1, 3 y 5%), mediante el método masterbatch preparado en solución se presentan en la tabla 12 y la figura 26 respectivamente. El método masterbatch nuevamente implica el uso de Engage injertado con el ácido itaconico como agente compatibilizante en este caso.

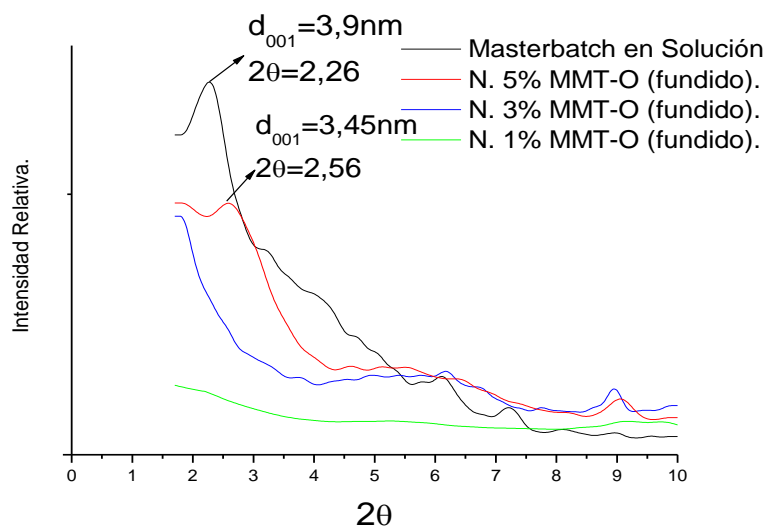
Se aprecia la influencia que tiene el método de preparación del masterbatch en solución al observar los resultados de las propiedades mecánicas presentados en la tabla 12. Efectivamente, se obtuvieron mayores aumentos del módulo elástico (E) (un aumento de 46%) y la tensión en el punto de fluencia ( $\sigma_y$ ) comparados con los valores obtenidos para nanocompuestos preparados por el método de masterbatch en fundido ya descrito en la sección 4.3.2. Estos resultados explican la existencia de una mejor dispersión de la arcilla en el masterbatch obtenido por este método, ya que al disolver el compatibilizante las cadenas del polímero tienen mucho mas posibilidad de intercalarse entre las laminas de la arcilla, lo que ha sido corroborado por análisis de difracción de rayos X.

Los difractogramas de rayos X de los nanocompuestos y el masterbatch preparado en solución presentados en la figura 26 revelan que el ángulo de difracción del plano 001 de la MMT-O ha disminuido notablemente. Esto significa que la distancia interlaminar de la arcilla ha aumentado desde 1.2 nm a 3.9 nm en el masterbatch, lo que conlleva a obtener nanocompuestos de Engage con 1 y 3% de arcilla con alto grado de exfoliación. Esto se debe a la perdida de orden cristalino de la arcilla como consecuencia de un alto grado de dispersión de esta en la matriz polimérica. Sin embargo, la presencia de señal de difracción de baja intensidad para el nanocompuesto que contiene 5% de arcilla puede indicar la formación de un nanocompuesto donde coexisten ambos estados intercalados y exfoliados.

**Tabla 12.** Propiedades mecánicas de nanocompuestos de Engage preparados en fundido usando el masterbatch de Engage preparado en solución.

MMT-O / Eng-AI / Eng %	E (MPa)	$\sigma_y$ (MPa)	$\epsilon_m$ (MPa)
---------------------------	------------	---------------------	-----------------------

0	-	0	-	100	$120 \pm 6$	$6.4 \pm 0.2$	$548 \pm 27$
0	-	100	-	0	$122 \pm 8$	$6.7 \pm 0.7$	$380 \pm 30$
1	-	3	-	96	$165 \pm 4$	$7.28 \pm 0.6$	$480 \pm 18$
3	-	9	-	88	$173 \pm 7$	$7.56 \pm 0.3$	$412 \pm 20$
5	-	15	-	80	$175 \pm 6$	$7.40 \pm 0.5$	$410 \pm 23$



**Figura 26.** Difractograma de rayos X del masterbatch de Engage preparado en solución y nanocompuestos de Engage preparados en fundido con 1, 3 y 5% de MMT-O.

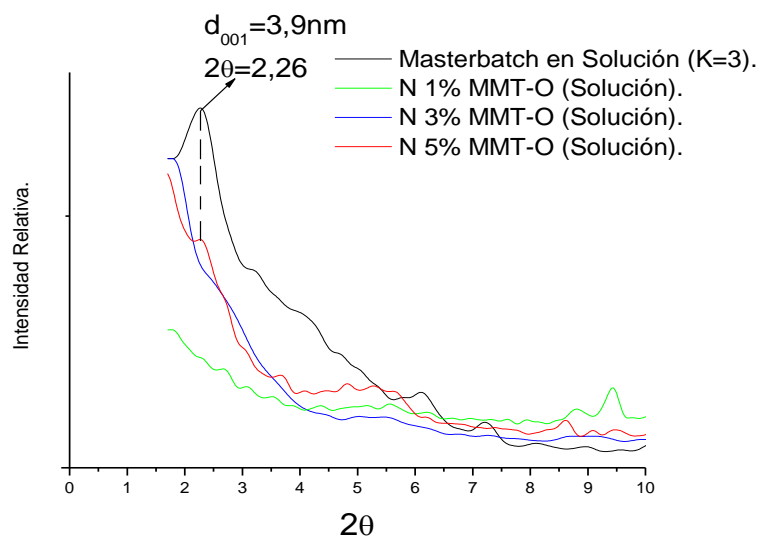
#### 4.3.4- Estudio de nanocompuestos de Engage preparados en solución usando el masterbatch de Engage preparado en solución

Los estudios anteriores demostraron que se obtiene una mayor dispersión de la arcilla en la matriz polimérica cuando se prepara el masterbatch en solución. Por lo tanto, se decidió realizar un estudio sobre la preparación de los nanocompuestos utilizando el método de solución tanto para la obtención del masterbatch como los nanocompuestos. Los resultados obtenidos de ensayos de tensión-deformación y de difracción de rayos-X de los nanocompuestos de Engage preparados en solución que contienen diferentes cantidades de montmorillonita modificada orgánicamente (1, 3 y 5%) se presentan en la tabla 13 y la figura 27. Como se esperaba, se obtuvo un mayor incremento de las propiedades mecánicas que los métodos usados anteriormente (4.3.2 y 4.3.3). Al preparar un nanocompuesto en solución, se logra un incremento del módulo elástico (E) del 75% respecto al Engage, esto cuando el nanocompuesto tiene un 3% de arcilla. Respecto a la tensión en el punto de fluencia ( $\sigma_y$ ), también se logran los mayores

valores superando los 9 Mpa. Otro punto muy interesante a analizar de la tabla es la elongación a la rotura ( $\epsilon_m$ ), la que permanece casi constante para las distintas cantidades de arcilla en estudio, es decir, el polímero muestra prácticamente la misma elongación a la rotura con el aumento de la cantidad de MMT-O, lo que trae como consecuencia que la tenacidad del polímero aumenta. Lo anteriormente discutido fue ratificado por análisis de difracción de rayos X (figura 27), el cual no muestra señal aparente para los nanocompuestos con 1 y 3% de arcilla, lo que indica posibles estados exfoliados de la arcilla en el polímero. Para el nanocompuesto con 5% de arcilla se aprecia una señal de difracción al mismo ángulo que para el masterbatch (3,9 nm), lo que indicaría que al aumentar la cantidad de arcilla existe una mayor dificultad para exfoliarla la arcilla debido a una posible aglomeración de esta, obteniéndose en este caso un nanocompuesto intercalado.

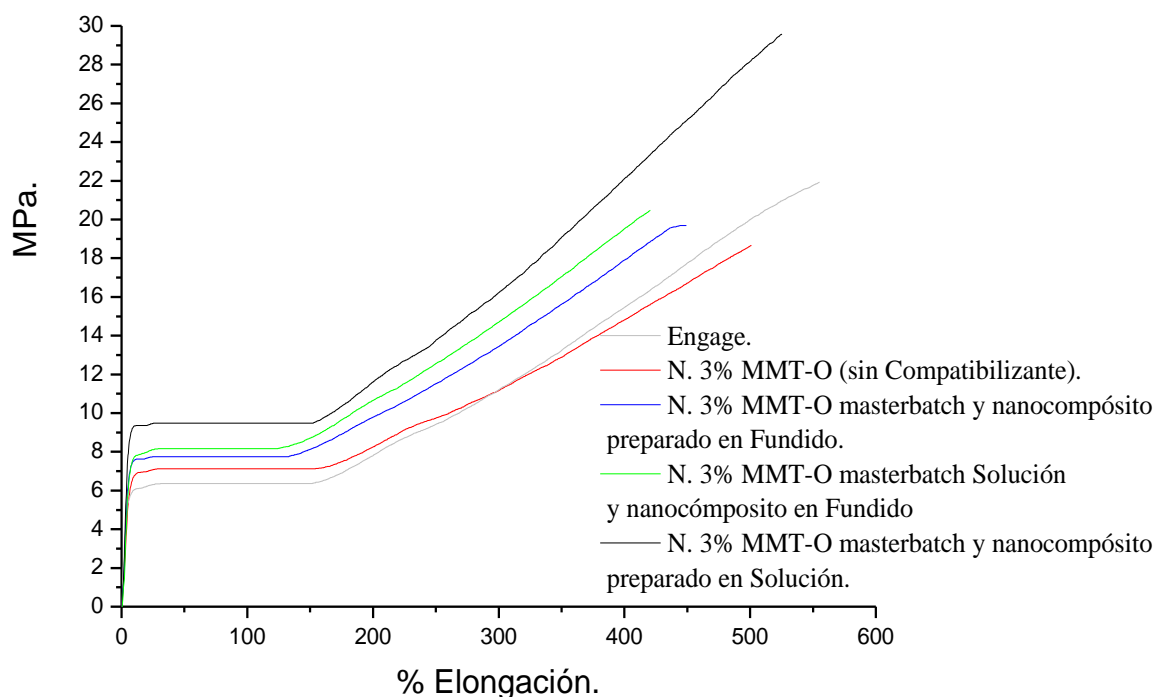
**Tabla 13.** Propiedades mecánicas de nanocompuestos de Engage preparados en solución usando el masterbatch de Engage preparado en solución.

MMT-O / Eng-AI / Eng	E (MPa)	$\sigma_y$ (MPa)	$\epsilon_m$ (MPa)
0 - 0 - 100	120 ± 6	6.4 ± 0.2	548 ± 27
0 - 100 - 0	122 ± 8	6.7 ± 0.7	380 ± 30
1 - 3 - 96	166 ± 7	9.2 ± 0.8	540 ± 35
3 - 9 - 88	205 ± 11	9.4 ± 0.2	538 ± 34
5 - 15 - 80	180 ± 6	9.3 ± 0.3	515 ± 22



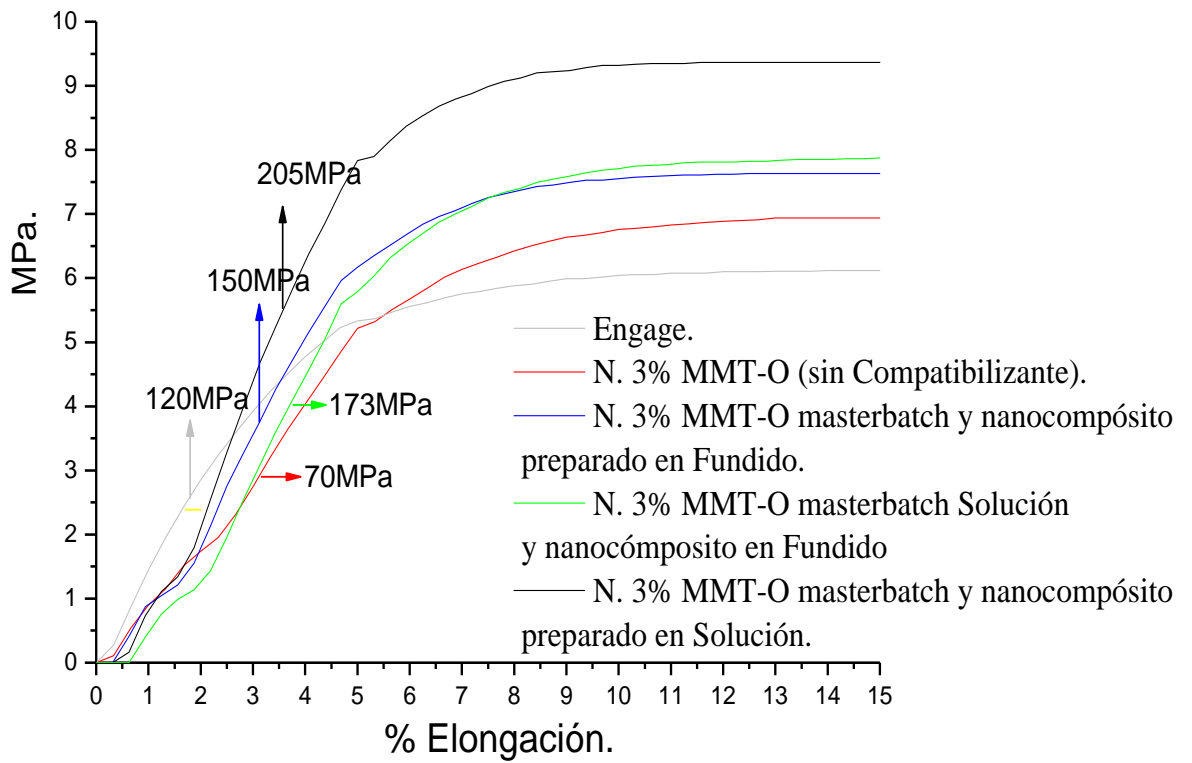
**Figura 27.** Difractograma de rayos X del masterbatch de Engage preparado en solución y nanocompuestos de Engage preparados en solución con 1, 3 y 5% de MMT-O.

Una comparación de comportamiento mecánico de nanocompuestos, preparados por diferentes métodos, se presenta en la figura 28 donde se puede observar claramente la influencia de los distintos métodos en las propiedades mecánicas de los nanocompuestos de Engage. Es de especial interés notar que al preparar un nanocompuesto de Engage en solución, el porcentaje de elongación del elastómero permanece constante, registrándose solo leve disminución, a diferencia de los demás métodos, donde si se ve afectado en forma negativa esta importante propiedad de los elastómeros.



**Figura 28.** Diagrama de tensión-deformación de nanocompuestos de Engage conteniendo 3% de MMT-O preparados por diferentes métodos.

Con el fin de apreciar en forma mas clara la influencia de los distintos métodos de preparación de los nanocompuestos sobre los valores de módulo elástico (E) y el limite elástico ( $\sigma_y$ ) de estos materiales, se amplio la zona elástica de los diagramas de esfuerzo-deformación de la figura 28. El resultado se muestra en la figura 29 donde se puede apreciar la diferencia que existe en los valores obtenidos para el módulo elástico dependiendo del método de preparación de los diferentes nanocompuestos. Una mayor pendiente de la zona lineal está asociada con un mayor módulo elástico.



**Figura 29.** Ampliación de la zona elástica del diagrama de esfuerzo-deformación de la figura 28.

## **4.4-Resultados de nanocompósitos de matriz polipropileno/Engage**

### **4.4.1- Estudio de nanocompósitos sin el uso de PP y Engage funcionalizados como agentes compatibilizantes**

Con el fin de determinar la influencia que tiene la modificación orgánica de la MMT con octadecilamina en la formación de nanocompósitos de polipropileno/Engage, se determinó el módulo elástico (módulo de Young), la tensión en el punto de fluencia ( $\sigma_y$ ) y la elongación en la rotura ( $\epsilon_m$ ) de mezclas de polipropileno/Engage con 1 y 3% de MMT-O.

Cabe señalar que solo se estudio mezclas de polipropileno/Engage con 1 y 3% de arcilla, ya que según publicaciones recientes sobre nanocompósitos de PP [66] y los resultados obtenidos en esta tesis (4.3.1, 4.3.2, 4.3.3 y 4.3.4) no se lograron mejoras significativas en las propiedades mecánicas al agregar 5% de arcilla, por lo tanto se trabajó con los porcentajes de arcilla óptimos encontrados que fueron 1 y 3% de MMT-O.

Tabla 14 muestra los resultados obtenidos de los ensayo de esfuerzo-deformación realizados a nanocompósitos de polipropileno/Engage/montmorillonita modificada orgánicamente (MMT-O) sin el uso de Engage o polipropileno injertado con el ácido itaconico como compatibilizantes. Como se puede observar, la adición de 1 y 3% de montmorillonita modificada con octadecilamina (MMT-O), produjo un leve aumento de modulo elástico (E) correspondiente a un 7% respecto a la mezcla polipropileno/Engage de composición 70/30, lo que indica un cierto grado de refuerzo de la arcilla en la matriz. Otro punto a analizar es la disminución de la tenacidad de material con respecto a la mezcla de polipropileno/Engage de composición 70/30, producto de la incompatibilidad existente entre la arcilla y la matriz polimérica, y también entre los polímeros constituyentes de la matriz (polipropileno y Engage).

**Tabla 14.** Propiedades mecánicas de nanocompósitos de polipropileno/Engage sin el uso de PP y Engage funcionalizados como agentes compatibilizantes

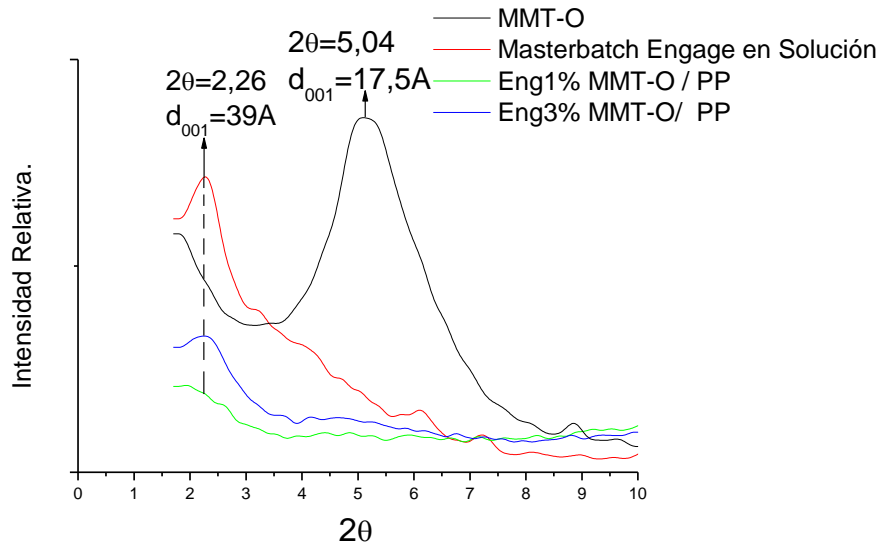
PP / MMT-O / Eng %	E (MPa)	$\sigma_y$ (MPa)	$\epsilon_m$ (MPa)
100 - 0 - 0	120 ± 6	6.4 ± 0.2	548 ± 27
0 - 0 - 100	1207 ± 32	35 ± 0.5	14 ± 2
70 - 0 - 30	720 ± 30	24 ± 0.2	10 ± 2
69.3 - 1 - 29.7	760 ± 25	22 ± 0.3	6 ± 1
67.9 - 3 - 29.1	775 ± 22	20 ± 0.6	5 ± 0

#### 4.4.2-Estudio de la preparación de nanocompósitos usando PP y Engage funcionalizados como agentes compatibilizantes y masterbatch de Engage preparado en solución

Los resultados obtenidos de ensayos de esfuerzo-deformación y de difracción de rayos X de los nanocompósitos de matriz polipropileno/Engage, preparados al agregar diferentes cantidades de montmorillonita modificada orgánicamente (1 y 3%), mediante el método masterbatch de Engage preparado en solución y utilizando polipropileno injertado con ácido itacónico (PP-AI) como segundo compatibilizante, se presentan en la tabla 15 y la figura 30 respectivamente. Estos resultados serán discutidos más adelante donde los valores obtenidos en este estudio serán comparados con aquellos obtenidos para nanocompósitos preparados bajo mismas condiciones y con la misma composición, pero se utilizó el masterbatch de PP/MMT-O preparado en fundido en lugar de masterbatch de Engage/MMT-O preparado en solución.

**Tabla 15.** Propiedades mecánicas de nanocompósitos usando PP y Engage funcionalizados como agentes compatibilizantes y masterbatch de Engage preparado en solución.

PP / PP-AI / MMT-O / Eng-AI / Eng %	E (MPa)	$\sigma_y$ (MPa)	$\epsilon_m$ (MPa)
0 - 0 - 0 - 0 - 100	120 ± 6	6.4 ± 0.2	548 ± 27
100 - 0 - 0 - 0 - 0	1207 ± 32	35 ± 0.5	14 ± 2
70 - 0 - 0 - 0 - 30	720 ± 30	24 ± 0.2	10 ± 2
59.5 - 10 - 1 - 10 - 19.5	900 ± 14	22 ± 0.1	6.2 ± 1
58.5 - 10 - 3 - 10 - 18.5	1000 ± 8	20 ± 0.7	3.2 ± 1



**Figura 30.** Difractograma de rayos X, donde se aprecia la MMT-O, el masterbatch de Engage y los nanocompuestos de PP/Eng con 1 y 3% de MMT-O.

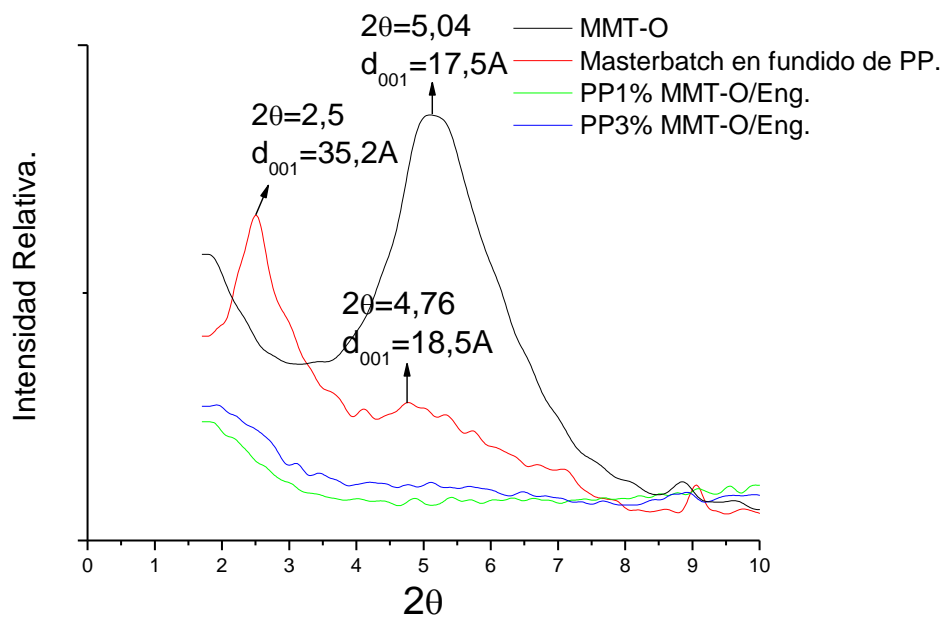
**4.4.3- Estudio de la preparación de nanocompuestos usando PP y Engage funcionalizados como agentes compatibilizantes y masterbatch de polipropileno preparado en fundido.**

Los resultados obtenidos de ensayos de esfuerzo-deformación y de difracción de rayos X de los nanocompuestos de polipropileno/Engage, preparados al agregar diferentes cantidades de montmorillonita modificada orgánicamente (1 y 3%), esta vez mediante el método masterbatch de polipropileno preparado en fundido y utilizando Engage injertado con ácido itacónico (Eng-AI) como segundo compatibilizante, se presentan en la tabla 16 y la figura 31 respectivamente.

**Tabla 16.** Propiedades mecánicas de nanocompuestos usando PP y Engage funcionalizados como agentes compatibilizantes y masterbatch de polipropileno preparado en fundido.

PP / PP-AI / MMT-O/ Eng-AI / Eng %	E (MPa)	σ <sub>y</sub> (MPa)	ε <sub>m</sub> (MPa)
0 - 0 - 0 - 0 - 100	120 ± 6	6.4± 0.2	548 ± 27
100 - 0 - 0 - 0 - 0	1207± 32	35 ± 0.5	14 ± 2
70 - 0 - 0 - 0 - 30	720 ± 30	24 ± 0.2	10 ± 2
59.5 - 10 - 1 - 10 - 19.5	932 ± 35	22 ± 0.9	6.0 ± 0.4
58.5 - 10 - 3 - 10 - 18.5	935 ± 30	22 ± 1	5.0 ± 0.3





**Figura 31.** Difractograma de rayos X, donde se aprecia la MMT-O, el masterbatch de polipropileno y los nanocompósitos de PP/Eng con 1% y 3% de MMT-O.

Los resultados obtenidos en las secciones 4.4.2 y 4.4.3, en donde se varió el tipo de masterbatch, se discuten a continuación. Los resultados de esfuerzo-deformación de nanocompósitos de PP/Eng de composición 70/30 y utilizando masterbatch de Engage preparado en solución, se aprecia nuevamente la influencia que tiene el método de preparación de éste, en donde la arcilla se dispersa más homogéneamente en el compatibilizante, y como consecuencia se obtienen nanocompósitos de PP/ENG/MMT-O intercalados. Esto ha sido confirmado en el difractograma de la figura 30 en que se aprecia una señal de difracción correspondiente a una distancia interlamina de 3.9 nm. Los resultados de esfuerzo-deformación de la tabla 28 corroboran lo dicho anteriormente, en donde el nanocompósito con 3% de MMT-O posee un módulo elástico de 1000 MPa que corresponde a un aumento de 35% respecto al módulo elástico encontrado para la mezcla PP/Engage sin arcilla.

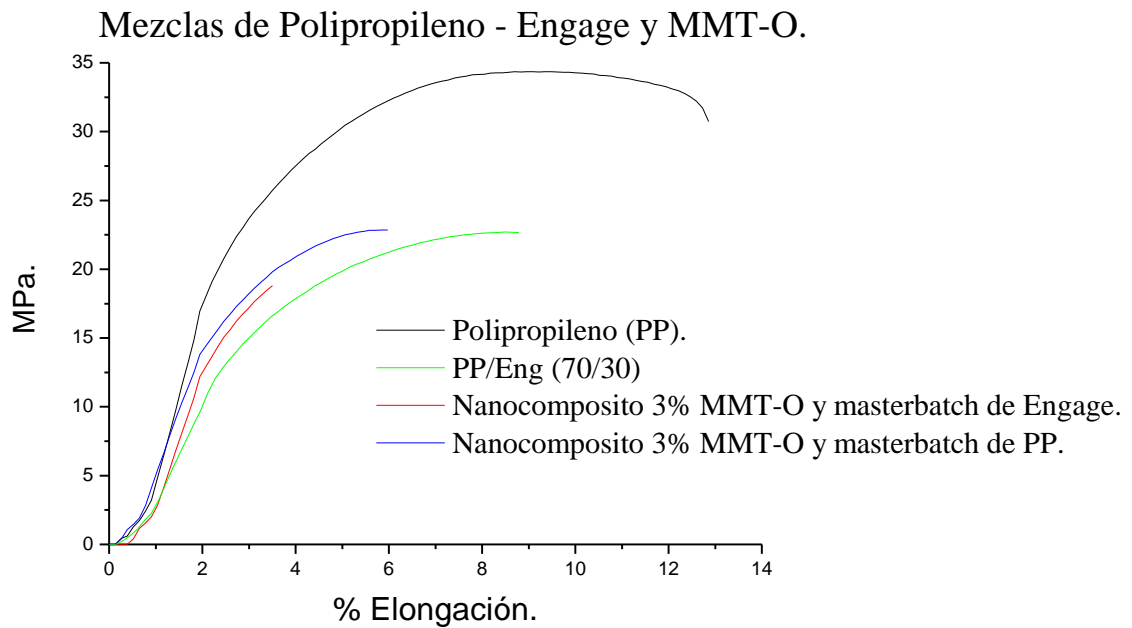
En lo que respecta a los resultados de esfuerzo-deformación de los nanocompósitos de PP/Eng, utilizando masterbatch de polipropileno preparado en fundido, también se obtienen mejoras en cuanto al módulo elástico (tabla 16), donde se logran aumentos cercanos al 25% respecto a la mezcla polipropileno/Engage de composición 70/30. Otro resultado interesante a considerar para estos nanocompósitos es que no hubo variaciones

significativas en las propiedades mecánicas cuando se vario la cantidad de la arcilla de 1% a 3%.

En el difractograma de rayos X de la figura 31 correspondiente a los nanocompósitos con 1% y 3% de MMT-O y masterbatch de polipropileno, se aprecian posibles estados exfoliados debido a la ausencia de señal de difracción de la arcilla a bajo ángulo. Además para el masterbatch de polipropileno se aprecian dos señales de difracción, la primera en  $2\theta=4.76$  y la segunda en  $2\theta =2.5$ , lo que implica una distancia interlaminar de 1.85 nm y 3.52 nm respectivamente. Esto indica diversos grados de intercalación del PP-AI en la MMT-O y podría ser una de las razones de porque el aumento en las propiedades mecánicas fue menos significativo en los nanocompósitos de polipropileno/Engage preparados por el método de masterbatch de PP en fundido, a pesar que poseen exactamente las mismas composiciones que los nanocompósitos polipropileno/Engage con masterbatch de Engage preparado en solución.

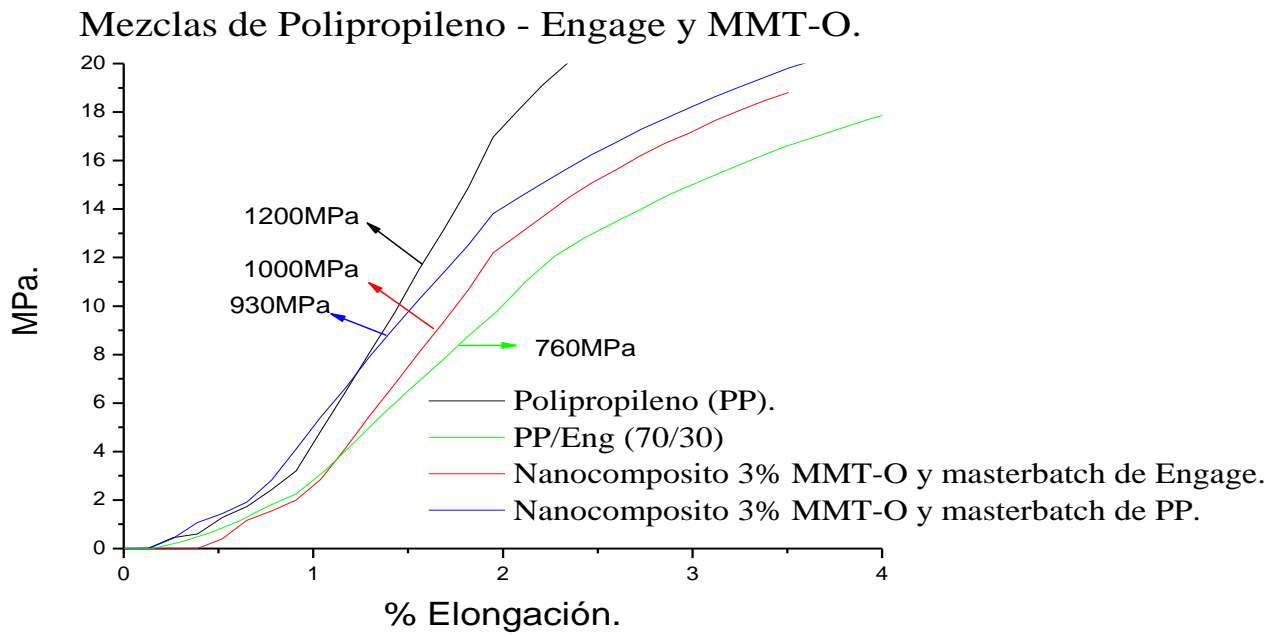
Otro aspecto a considerar respecto al uso de PP-AI y/o Eng-AI en la preparación de los nanocompósitos de las secciones 4.4.2 y 4.4.3, es el doble rol que juega el compatibilizante. Por una parte, el compatibilizante promueve las interacciones entre la arcilla y la matriz polimérica y por otra parte mejora la compatibilidad entre los polímeros que forman la matriz por medio de posible formación de puentes de hidrogeno. En el caso del nanocompósito preparado con masterbatch de Engage preparado en solución, el PP-AI actúa como co-compatibilizante de la mezcla. Asimismo, en el caso del nanocompósito preparado con masterbatch de PP preparado en fundido, el Eng-AI actúa como co-compatibilizante de la mezcla, por lo que es absolutamente justificable la adición de ambos compatibilizantes en este tipo de nanocompósitos.

Una comparación de comportamiento mecánico de nanocompósitos, preparados por diferentes métodos, se presenta en la figura 32 donde se puede observar claramente la influencia de los distintos métodos en las propiedades mecánicas de los nanocompósitos de matriz PP/Engage 70/30. Es de especial interés notar el efecto que tiene el uso de diferentes tipos de masterbatch como el uso de co-compatibilizante sobre las propiedades mecánicas de estos nanocompósitos.



**Figura 32.** Diagrama de esfuerzo-deformación de nanocompósitos de polipropileno/Engage conteniendo 3% de MMT-O preparados por diferentes métodos.

Con el fin de apreciar en forma mas clara la influencia de los distintos métodos de preparación de los nanocompósitos sobre los valores de módulo elástico (E) y el limite elástico ( $\sigma_y$ ) de estos materiales, se amplio la zona elástica de los diagramas de esfuerzo-deformación de la figura 32. El resultado se muestra en la figura 33 donde se puede apreciar la diferencia que existe en los valores obtenidos para el módulo elástico dependiendo del método de preparación de los diferentes nanocompósitos. Una mayor pendiente de la zona lineal está asociada con un mayor módulo elástico.

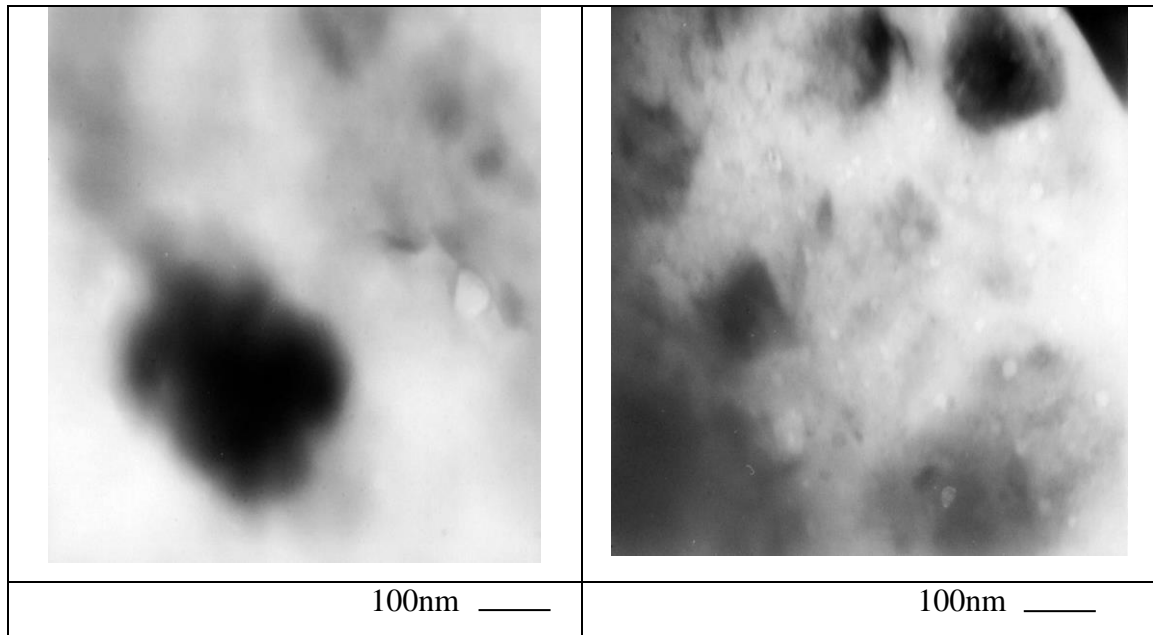


**Figura 33** Ampliación de la zona elástica de diagramas de esfuerzo-deformación de la figura 32.

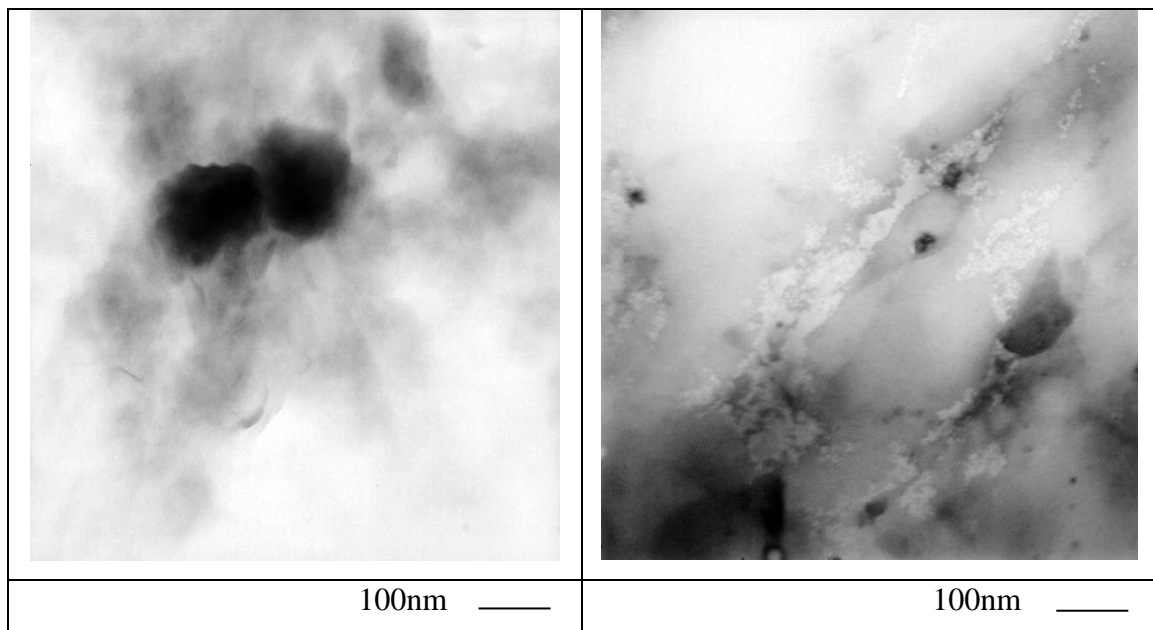
## 4.5. Caracterización de los nanocompuestos por microscopía electrónica de transmisión (TEM).

### 4.5.1- Nanocompuestos de Engage

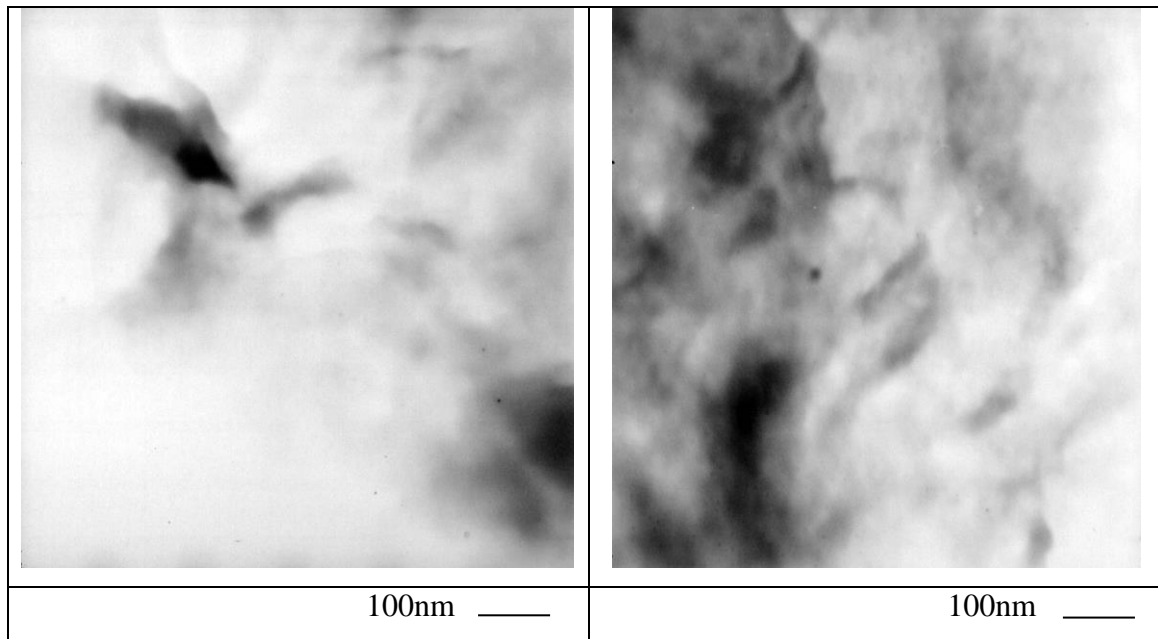
Las imágenes TEM registradas con un aumento de x50.000 de los diferentes nanocompuestos de Engage, tanto sin como con la adición de agentes compatibilizantes.



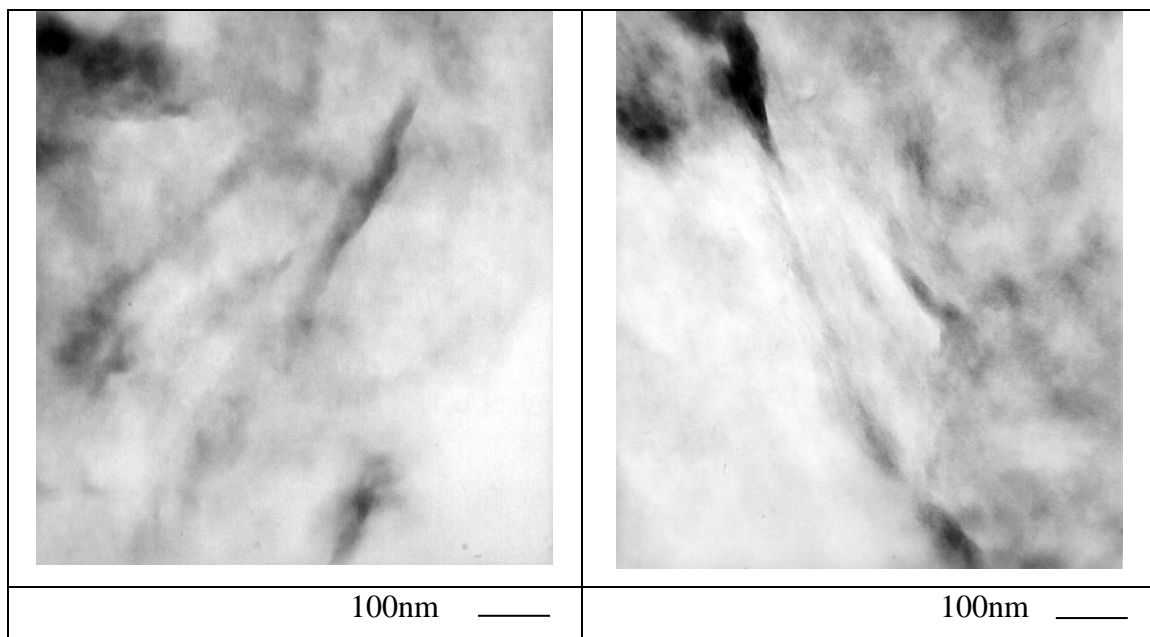
**Figura 34.** Imágenes TEM en distintas zonas de nanocompuesto de Engage sin el uso de compatibilizante con 3% MMT-O



**Figura 35.** Imágenes TEM en distintas zonas de nanocompuestos de Engage preparado en fundido y usando masterbatch de Engage preparado en fundido con 3% MMT-O.



**Figura 36.** Imágenes TEM en distintas zonas de nanocompuestos de Engage preparado en fundido con masterbatch obtenido en solución con 3% MMT-O.

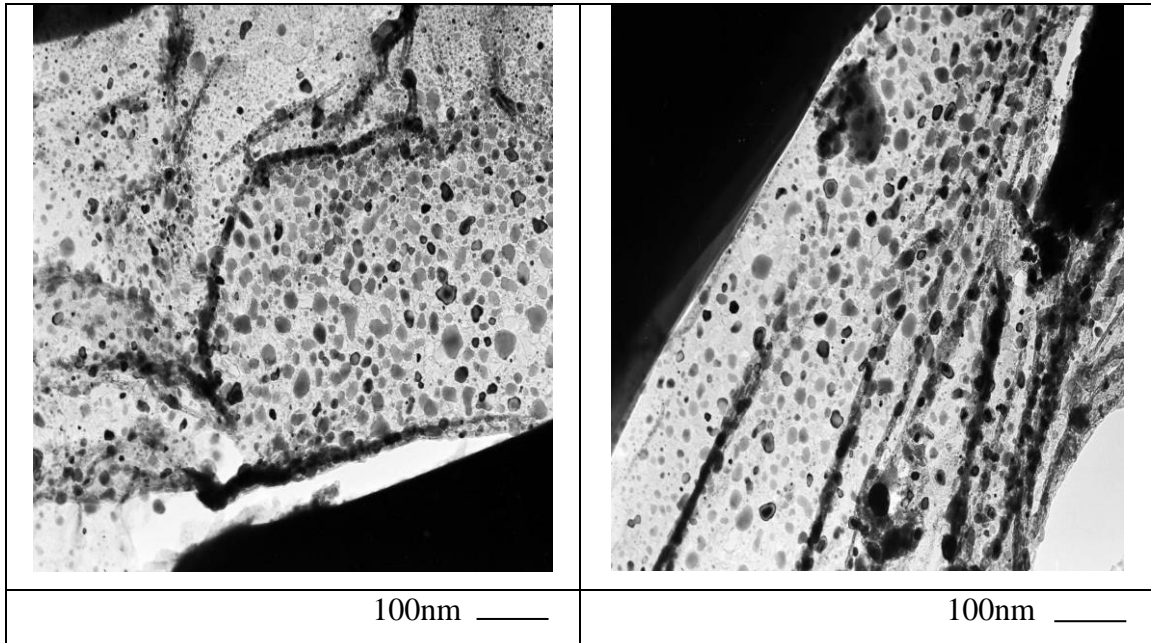


**Figura 37.** Imágenes TEM en distintas zonas de nanocompuestos de Engage preparado en solución con masterbatch obtenido por este mismo método con 3% MMT-O.

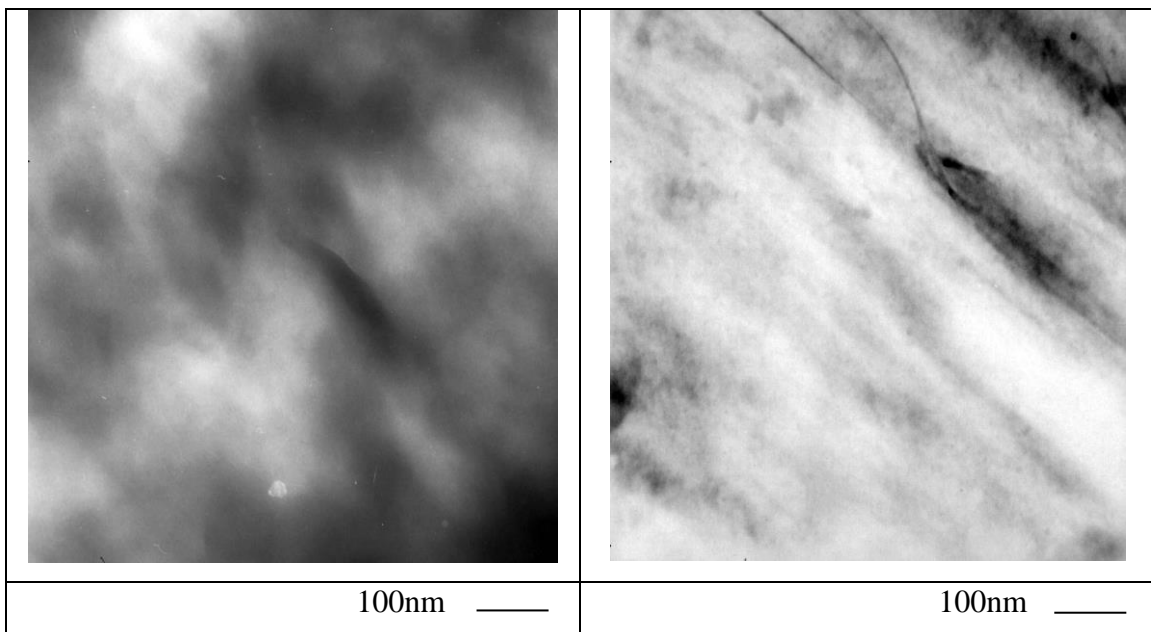
Las figuras 34 a la 37 evidencian el estado y distribución de la arcilla en los diferentes nanocompuestos de Engage. Es posible observar el efecto que tiene el método de preparación de los nanocompuestos como también el uso de agentes compatibilizantes sobre la morfología del nanocompuesto. En la figura 34 donde no hay agentes compatibilizantes en la mezcla, se observan claramente grandes cúmulos de arcilla que corresponde a estado tactoide, lo que a su vez evidencia incompatibilidad que existe entre la MMT-O y el Engage. En las figuras 35, 36 y 37 no solo se observa el efecto del compatibilizante sino que también se aprecia el efecto de método de preparación de los nanocompuestos, donde en el nanocompuesto preparado en fundido y usando el masterbatch de Engage obtenido por este mismo método se aprecian ambos estados tactoides y exfoliados (figura 35). En cuanto al nanocompuesto de Engage preparado en fundido y que contiene el masterbatch obtenido en solución y el nanocompuesto de Engage preparado en solución que contiene el masterbatch preparado por el mismo método (figura 36 y 37), se aprecian estados semi-exfoliados e intercalados de la arcilla en la matriz de Engage, lo que resulta en obtener una mayor dispersión y exfoliación de la arcilla y por ende una mejor formación de nanocompuestos al usar estos últimos métodos. El estudio de la morfología de los nanocompuestos mediante TEM ratifica los resultados obtenidos para las propiedades mecánicas y el análisis efectuado por difracción de rayos X de los nanocompuestos de Engage.

#### 4.5.2 Nanocompósitos de matriz polipropileno/Engage

Las imágenes TEM registrados con un aumento de x50.000 de los diversos nanocompósitos basados en la matriz de polipropileno/Engage, tanto sin como con la adición de agentes compatibilizantes se muestran en las figuras 38 a la 40.

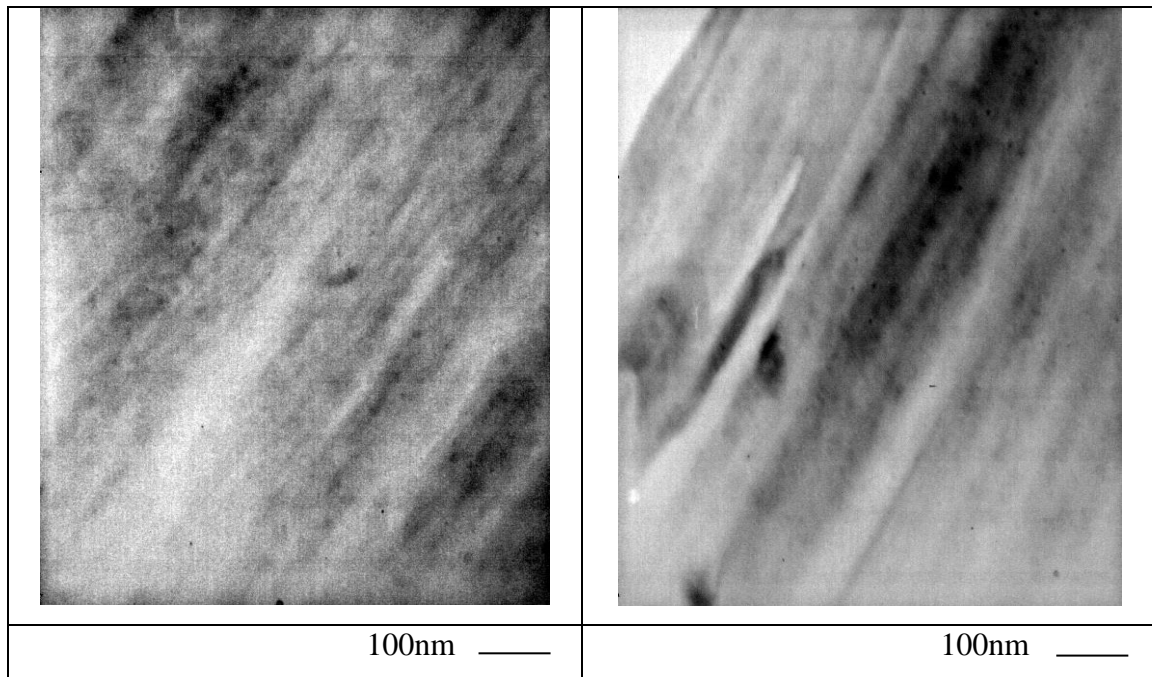


**Figura 38.** Imágenes de TEM en distintas zonas de nanocompósito de matriz polipropileno/Engage con 3% MMT-O y sin el uso de compatibilizantes.



**Figura 39.** Imágenes TEM en distintas zonas de nanocompósitos de polipropileno-Engage con masterbatch de polipropileno y 3% MMT-O utilizando Eng-AI y PP-AI como agentes compatibilizantes.





**Figura 40.** Imágenes TEM en distintas zonas de nanocompuestos de polipropileno-Engage con masterbatch de Engage y 3% MMT-O utilizando Eng-AI y PP-AI como agentes compatibilizantes.

La figura 38 muestra la imagen TEM de nanocompuesto preparado sin uso de compatibilizantes donde no existe compatibilidad entre PP y Engage por la presencia de dos fases discretas y además se observa la presencia de grandes cúmulos de la arcilla. Sin embargo, se aprecia el efecto del compatibilizante sobre la morfología y el estado de dispersión de la arcilla en los nanocompuestos preparados mediante el uso de PP y Engage funcionalizados como compatibilizantes.

La figura 39 corresponde al TEM de nanocompuesto preparado en fundido usando el masterbatch de PP obtenido en fundido. Se puede observar de esta figura que existe una mejor compatibilidad entre los polímeros que componen la matriz. Además, existe una mejor dispersión de la arcilla en la mezcla polimérica, lo que confirma el estado intercalado visto en el difractograma de rayos X. La importancia de uso de los compatibilizantes y su efecto sobre el grado de dispersión de la arcilla y la morfología del nanocompuesto está demostrada en la figura 40, donde además de usar los compatibilizantes, se ha empleado el masterbatch de Engage obtenido solución. Se observa una mayor compatibilidad de la matriz y un mayor grado de dispersión de la arcilla en el nanocompuesto corroborando un estado más exfoliado de la arcilla previamente demostrado por análisis de difracción de rayos X.

## 5- CONCLUSIONES

- La modificación orgánica de la montmorillonita, mediante la intercalación con octadecilamina, permite obtener nanopartículas con una mayor distancia interlaminar corroborado por análisis de difracción de rayos X.
- No hubo la formación de nanocompuestos a base de copolímero de etileno y 1-octeno (Engage)/montmorillonita o mezcla de PP/Engage/montmorillonita cuando estos fueron preparados sin la adición de PP y/o Engage injertados con el ácido itacónico como compatibilizantes.
- El uso de Engage y polipropileno injertado con el ácido itacónico como compatibilizantes mejora el grado de compatibilidad, las propiedades mecánicas y morfológicas de los nanocompuestos a base de Engage/montmorillonita y mezcla de PP/Engage/montmorillonita con respecto a las obtenidas sin el uso de compatibilizantes.
- La mezcla de PP injertado con el ácido itacónico o Engage injertado con este mismo monómero con la arcilla (masterbatch) permite la intercalación parcial del compatibilizante en la montmorillonita y fue verificado por el análisis de difracción de rayos X.
- El uso de masterbatch es un paso previo y necesario para la formación de nanocompuestos y debe ser preparado en solución para obtener nanocompuestos con buenas propiedades mecánicas y morfológicas.
- Las mejores propiedades mecánicas y morfológicas de los nanocompuestos de Engage/montmorillonita, se obtuvieron al preparar en solución tanto el masterbatch como el nanocompuesto, comparado con el método de preparación de nanocompuestos en fundido.
- Al preparar un nanocompuesto de matriz PP/Engage con montmorillonita tanto con masterbatch de Engage preparado en solución y/o masterbatch de PP

preparado en fundido, se mejoraron las propiedades mecánicas y morfológicas respecto al nanocompósito preparado sin uso de compatibilizantes. Afirmación que fue corroborada por difracción de rayos X y microscopía electrónica de transmisión (TEM).

- Al preparar un nanocompósito de matriz PP/Engage con montmorillonita, tanto por el método masterbatch de Engage en solución, como por el método de masterbatch de PP en fundido, es necesario el uso de co-compatibilizantes, ya que estos permiten una mejor formación del nanocompósito.

## 6-REFERENCIAS

- 1- Belofsky, Harlod, "Plastics: Product design and process engineering", Ed. Carl Hansen Verlag, Germany, 15-55, 1995.
- 2- J. Ruokolainen, R. Mezzenga, G. H. Fredrickson, E. J. Kramer, Morphology and thermodynamic behavior of syndiotactic polypropylene-poly(ethylene-co-propylene) block polymers prepared by living olefin polymerization, *Macromolecules*, **38**, 851-860, 2005.
- 3- Karger-kocsis, j.: Polypropylene: Structure, blends and composites, 35-120, 1995.
- 4- P. Galli, G. Vacellio, Polyolefins: The Most Promising Large-Volume Materials for the 21st Century, *Journal Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **42**, 396-415, 2004.
- 5- J. A. Ewen, Mechanisms of stereochemical control in propylene polymerizations with soluble Group 4B metallocene/methylalumoxane catalysts, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6355-6364, 1984.
- 6- C. Hirche, AICHEMAMERICA, 2002.
- 7- Horta, A.: *Macromoléculas*, 2ª ed. Universidad Nacional de Educación a Distancia, Madrid, 230-320, 2000.
- 8- Treloar, L.: *The Physics of Rubber Elasticity*, 2 ed. London, 1958.
- 9- G. Champetier, L. M.: *Introducción a la Química Macromolecular*, 1 ed. Madrid: Espasa Calpe, 1973.
- 10- N. R. Legge, G. H., H. E. Schroeder: *Thermoplastic Elastomers*. New York: Hanser
- 11- Tirso Gaglio, Cristina Serrat. *Portfolio de elastómeros Dow*. [www.plastics.dow.com](http://www.plastics.dow.com)
- 12- E.P. Giannelis, *Appl. Organomet. Chem.*, **12**, 675, (1998).
- 13- R. Xu, E. Manias, A.J. Snyder, J. Runt, *Macromolecules*, **34**, 337, (2001).
- 14- R.K. Bharadwaj, *Macromolecules*, **34**, 1989, (2001).
- 15- S. Bourbigot, M. LeBras, F. Dabrowski, J.W. Kashiwagi, *Fire Mater*, **24**, 201, (2000).
- 16- J.W. Gilmar, C.L. Jackson, A.B. Morgan, E. Manias, *Chem. Mater*, **12**, 1866, (2000).
- 17- J.E. Mark, *Polym. Eng. Sci.*, **36**, 2905, (1996).
- 18- Z. Wang, *Geophysics*, **66(2)**, 428, (2001).

- 19- S.S. Ray and M. Okamoto, Progress Polym Sci., **28**(11) 1539, (2003).
- 20- L.W. Carter, et al US Patent, 2, 531,396, (1950).
- 21- A. Okada, et al., US Patent, 4,739,007 (1988).
- 22- Y. Kojima, et al., J. Mater. Res., **8**(5), 1185, (1993).
- 23- Y. Kojima, et al., J. Appl. Polym. Sci., **49** (7), 1259, (1993).
- 24- M. Kawasumi, et al., Macromolecules, **30**(20), 6333, (1997).
- 25- J.S. Bergman, Chem. Commun., **21**, 2179, (1999).
- 26- X. Fu and S. Qutubuddin, Mater.Lett., **42**(1-2), 12, (2000).
- 27- C. Wan, Polym. Test, **22**(4), 453, (2003).
- 28- L.W. Jang, J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys, **39**(6) 719, (2001).
- 29- M. Okamoto, Polymer, **41**(10) 3887, (2001).
- 30- G. Zhang, Mater. Lett., **57** (12) 1858, (2003).
- 31- M. Alexandre, P. Dubon, Macromol. Rapid Commun., **22**(8) 643, (2001).
- 32- K. Carrado and L. Xu, **10**(5) 1440, (1998).
- 33- X. Huang, Macromolecules, **33**(6) 2000, (2003).
- 34- W. Krawiec, J. Power Sources, **54**(2) 310, (1995).
- 35- J.M Brown, Chem. Mater., **12**(11) 3376, (2000).
- 36- J.H. Chang and K.M. Park, Polym. Eng. Sci., **41**(12), 2226, (2001).
- 37- J. Hao, J. Appl. Polym. Sci., **86**(3) 676, (2002).
- 38- M.H. Choi, Chem. Mater., **12**(10) 2977, (2000).
- 39- H.C. Lee, Appl. Clay Sci., **21**(5-6) 287, (2002).
- 40- T.K. Chem, Polymer, **41**(4) 1345, (2000).
- 41- R. Dhamodharam, J. Appl. Polym., Sci. **82**(3) 555, (2001).
- 42- K. Yano, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., **31**(10) 2493, (1993).

- 43- J. Heinemann, P. Reichert, R. Thomas, R. Mulhaupt, *Macromol. Rapid. Commun.*, **20**, 423 (1999)
- 44- R. Vaia, A. Giannelis., *Chem. Mater*, **5(12)**, 1694 (1993).
- 45- S.C. Tjong, Y.Z. Meng, and A.S. Hay, *Chem. Mater.*, **14**, 44, (2002).
- 46- M. Ogawa, *Chem. Mater.*, **10**, 1382. (1998).
- 47- L.Q. Wang, J. Liu, G.J. Exarhos, K.Y. Flanigan and R. Bordia, *J. Phys. Cem. B.*, **104**, 2810, (2000).
- 48- B Kunyima, K. Viaene, M. M. Hassan Khalil, R. A. Schoonheydt, *Langmiur*, **6** 482, (1990).
- 49- <http://www.uclm.es/users/higuera/yymm/Arcillas.htm>
- 50- S.S. Ray, M. Okamoto, *Prog. Polym. Sci.*, **28**, 1539, (2003).
- 51- M. Zanneti, G. Camino, P. Reichert, R. Miilhaupt, *Macromol. Rapid. Comun.*, **22** 176, (2001).
- 52- <http://www.nanomat.de>
- 53- <http://www.nanomat.com>
- 54- R. Suprakas, M. Okamoto, *Prog. Polym. Sci.*, **28**, 1539, (2003).
- 55- R. Suprakas, M. Okamoto, *Prog. Polym. Sci.*, **28**, 1539. (2003).
- 56- J. Zhu, F.M. Uhl, A.B. Morgan, C.A. Wilkie, *Chem. Mater*, **13**, 4649 (2001).
- 57- L. Szazdi, B. Pukanszky, E. Foldes, *Polymer*, **46**, 8001, (2005).
- 58- Y. Wang, F. Chen, K. Wu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **97**, 1667, (2005).
- 59- W. Lertwimolnun, B. Vargas, *Polymer*, **46**, 3462. (2005).
- 60- M. Kawasumi, N. Hasegawa, M. Kato, A. Usuki, *Macromolecules*, **30**, 6333, (1997).
- 61- P. Reichert, H. Nitz, S. Klinke, R. Brandsch, R. Thomann, R. Mulhaupt, *Macromol. Mater. Eng*, **8**, 275, (2000).
- 62- M. Yazdani-Pedram, H. Vega, R. Quijada, *Macromol. Chem. Phys.* **199**, 2495, (1998).
- 63- M. Yazdani-Pedram, H. Vega, R. Quijada, *Polymer*, **42(10)**, 4751,(2001).

- 64- N. Hasegawa, M. Kawasumi, M. Kato, A. Usiki, A. Okada, *J. Appl Polym. Sci.*, **67**, 87, (1998).
- 65- K.N. Kim, H. Kim, J.W. Lee, *Polym. Engin. Sci.*, **41**, 1993, (2001).
- 66- Edwin Moncada, Raul Quijada, Ingo lieberwirth, Mehrdad Yazdani-Pedram, Use of PP Grafted with Itaconic Acid As a New Compatibilizer for PP/Clay Nanocomposite. *Macromol Chem Phys*, **207**, 1376-1386, 2006
- 67- Donald S Ross. Recommended Methods for determining soil Cation Exchange Capacity **40**, 4651-4658, 2000.
- 68- Julio Bruna, Tesis Doctoral, U. de Chile. 2006.
- 69- Bernardita Del Carmen González Alarcón. "Preparación de blendas de polipropileno y un elastómero olefínico y el estudio de sus propiedades". Memoria de título Ingeniería en ejecución en química. USACH. 2005.
- 70- M. Yazdani-Pedram, H. Vega, R. Quijada, Melt functionalization of polypropylene with methyl esters of itaconic acid, *Polymer*, **42**, 4751-4758, 2001.
- 71- M. Yazdani-Pedram. K. Calderón, R. Quijada *Bol. Soc. Chil. Quím.*, **45**, 269-282, 2000.
- 72- Madhuchhanda Maiti, Susmita Sadhu, Anil K Bhowmick, Etylene-octene copolymer (Engage)-Clay Nanocomposites: Preparation and Characterization, *J. Appl. Polym. Sci.*, **101**, 603-610 (2006).
- 73- M. Rätzsch, M. Arnold, E. Borsig, H. Bucka, N. Reichelt, Radical reactions on polypropylene in the solid state, *Prog. Polym. Sci.*, **27**, 1195-1282, 2002.
- 74- T. Mélo, L. Carvalho, R. Columby, K. Brito, Propiedades mecánicas e morfología de una blanda polimérica de PP/HIPS compatibilizada con SEBS, *Polímeros: Ciencia y Tecnología* vol. **10**, N° 2, 82-89, 2000.
- 75- J. Li, P. L. Ma, B. D. Favis, The role of the blend interface type on morphology in cocontinuous polymer blends, *Macromolecules*, **35**, 2005-2016, 2002.
- 76- S. Paul, D.D. Kale, Impact of modification of polypropylene copolymer with a polyolefinic elastomers, *Journal of applied polymers science*, vol **76**, 1480-1486(2000).
- 77- Madhuchhanda Maiti, Susmita Sadhu, Anil K Bhowmick, Preparation and Characterization of nanocomposites based on thermoplastic elastomers for rubbers-plastic blends *J[1]. Appl. Polym. Sci.*, Vol **99**, 1645-1656(2006).

## 7-NOMENCLATURA

**Tabla 17-** Nomenclatura, símbolos y abreviaturas de la tesis

<b>Símbolo</b>	<b>Nombre</b>	<b>Unidad</b>
PO	Poliiolefina	
TPO	Poliiolefina termoplástica	
PP	Polipropileno	
Eng	Copolímero de etileno y 1-octeno (Engage)	
PE	Polietileno	
MMT	Montmorillonita.	
O	Octadecilamina	
MMT-O	Montmorillonita modificada con octadecilamina.	
DCP	Peroxido de dicumilo	
$\epsilon m$	Elongación en la ruptura	%
E	Módulo elástico (Young)	Mpa
$\sigma y$	Tensión en el punto de fluencia o límite elástico	MPa
$T_g$	Temperatura de transición vítrea	°C
MFI	Melt flow index ( índice de fluidez)	g/10 min
PP-AI	Polipropileno funcionalizado con ácido itacónico	
Eng-AI	Engage funcionalizado con ácido itacónico	
EPR	Copolímero de etileno-propileno	
EPDM	Copolímero etileno-propileno-dieno	
PVC	Poli cloruro de vinilo	
AI	Ácido Itacónico	
MMI	Monometil Itaconato	
T	Temperatura	°C
t	tiempo	s
TEM	Microscopia electrónica de transmisión.	
Mw	Peso molecular Promedio en peso	(g/mol)
Mw/Mn	Índice de polidispersidad.	
nm	nanómetro	
(CEC)	Capacidad de intercambio catiónico.	Meq/100gr arcilla



