

Artículo Invitado

INFLUENCIA DE LA MORFOLOGÍA SOBRE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE NANOCOMPUESTOS Y MEZCLAS DE POLÍMEROS

Carmen Rosales^{1*}, Rosestela Perera¹, Mireya Matos¹, Thierry Poirier², Héctor Rojas³, Jordana Palacios⁴, Sharon Quintana⁵

1: Grupo de Polímeros USB, Dpto de Mecánica, Universidad Simón Bolívar. Caracas 1080-A, Venezuela.

2: Dpto. de Ciencia de los Materiales, Universidad Simón Bolívar. Caracas 1080-A, Venezuela.

3: Grupo de Polímeros USB, Lab. E: Sección Polímeros, Universidad Simón Bolívar. Caracas 1080-A, Venezuela.

4: Grupo de Polímeros USB, Dpto. de Ciencia de los Materiales, Universidad Simón Bolívar. Caracas 1080-A, Venezuela.

5: Coordinación de Ingeniería de Materiales, Universidad Simón Bolívar. Caracas 1080-A, Venezuela.

* E-mail: crosales@usb.ve

Recibido: 04-Oct-2006; Revisado: 16-Nov-2006; Aceptado: 16-Nov-2006

Publicado On-Line: 11-Dic-2006

Disponible en: www.polimeros.labb.usb.ve/RLMM/home.html

Resumen

En este trabajo, se recopilaron los resultados de investigaciones previas referentes a la influencia de parámetros reológicos en mezclas de poliolefinas, mezclado reactivo, funcionalización de polímeros, nanocompuestos de polipropileno (PP), nanocompuestos de poliamidas (PA) y sus mezclas. Además, se estudió el efecto de diferentes polietilenos metalocénicos (mPEs) y del copolímero estireno-etileno-butadieno-estireno (SEBS) funcionalizados con dietilmaleato (DEM) y anhídrido maleico (AM) en las propiedades de tracción de mezclas de nanocompuestos de poliamida-6. Por medio de las técnicas de SEM, TEM y rayos X se determinó el grado de dispersión de la arcilla y de la fase dispersa en dichas mezclas. También se evaluaron la influencia de las viscosidades, contenido de α -olefina y grado de funcionalización de los polietilenos metalocénicos en las diferentes características de las mezclas con nanocompuestos de PA. Las mezclas ternarias preparadas con los polietilenos metalocénicos son más tenaces que las mezclas binarias y que los nanocompuestos de poliamida-6. Estos resultados están relacionados con el grado de dispersión de las partículas de arcilla y al tipo de morfología obtenida en las diferentes mezclas. Sin embargo, se encontró una significativa reducción en el módulo elástico y en el esfuerzo a la ruptura en las mezclas con polietilenos metalocénicos y polietileno lineal de baja densidad, como fases dispersas. Aunque, estas propiedades no dependen del tipo de polietileno metalocénico utilizado. Los materiales funcionalizados con anhídrido maleico resultaron mejores agentes compatibilizantes que los funcionalizados con DEM.

Palabras Claves: Mezclas de poliamidas, Copolímeros metalocénicos, Nanocompuestos de PA-6, Montmorrillonita

Abstract

This work is a brief compilation of our results from previous researches concerning the influence of the rheological parameters on polyolefin blends, reactive blends, polymer grafting, polypropylene nanocomposites, polyamide nanocomposites (PA) and its blends. Additionally, the effectiveness of using grafted metallocene copolymers and styrene/ethylene-butylene/styrene rubbers (SEBS) as toughening materials in binary and ternary blends with a polyamide-6 nanocomposite was evaluated in terms of SEM and TEM morphology, WAXS, capillary rheometry and tensile properties. The effect of viscosity, comonomer content and grafting degree of the metallocene polyethylenes in the nanocomposite characteristics was also evaluated. Results showed that ternary blends prepared with metallocene polyethylenes are tougher than the binary ones and the PA-6 nanocomposite. These results are related to the degree of clay dispersion in PA-6 and to the type of morphology developed in the different blends. Nevertheless, despite the presence of the nanometric filler, a significant decrease in Young's modulus and tensile strength was observed in the blends when incorporating the rubbery phase formed by the grafted metallocene polyethylenes or by the LLDPE. No significant changes in Young's modulus or tensile strength were observed when changing the type of mPE used. The grafting with MA produced a better stress-strain behavior than that of the blends compatibilized with DEM, and the latter promoted better tensile properties than blends prepared with non-functionalized polyethylene.

Keywords: Polyamide blends, Metallocene copolymers, PA-6 nanocomposites, Montmorrillonite.

1. INTRODUCCIÓN

El mezclado de polímeros permite obtener materiales con buenas propiedades físicas y procesabilidad con un amplio rango de aplicaciones en el mercado [1]. Sin embargo, una de las principales desventajas de las mezclas de polímeros es la inmiscibilidad de la mayoría de los sistemas debido a la naturaleza macromolecular de los componentes y a la baja interacción existente entre las fases. Se ha encontrado que la adición de ciertas especies poliméricas, generalmente copolímeros en bloque o en injerto y/o polímeros funcionalizados con grupos polares, resuelven en gran parte estos problemas como resultado de la actividad interfacial. A estos compuestos se les denomina "agentes compatibilizantes". Éstos poseen segmentos capaces de promover interacciones moleculares tales como puentes de hidrógeno, enlaces covalentes, interacciones dipolo-dipolo, interacciones iónicas y/o reacciones químicas entre los componentes de la mezcla a lo largo de la interfase [2,3].

En la actualidad, es común agregar fases orgánicas o inorgánicas a matrices poliméricas con el objetivo de reforzarlas y mejorar algunas de sus propiedades mecánicas, y en este sentido los nanocompuestos representan uno de los materiales que han tenido mayor auge en los últimos años, en el área de materiales compuestos. Muchos productos, con características particulares, han sido empleados como refuerzos en materiales compuestos y entre ellos, los refuerzos con fibras inorgánicas son los más populares, sobre todo la fibra de vidrio. Por su parte, los nanocompuestos son materiales en los que el tamaño de la carga o fase dispersa se encuentra en el orden de los nanómetros [4].

Un tipo de nanocompuesto se basa en la formación *in situ* de partículas de silicato con una elevada relación de aspecto (relación longitud-diámetro) en los que al menos una de las dimensiones de la partícula dispersada en la matriz polimérica se encuentra en el rango nanométrico. La dispersión uniforme de estas partículas nanoscópicas en polímeros origina una enorme área interfacial por unidad de volumen, de aproximadamente $700 \text{ mm}^2/\text{cm}^3$. Esta particularidad, unida a las dimensiones de las nanopartículas, son las características principales que diferencian a los nanocompuestos de los materiales compuestos y reforzados tradicionales. Además, se logra un significativo incremento en las propiedades

mecánicas con la incorporación de un reducido porcentaje de nanopartículas [5].

Los silicatos más empleados en la preparación de nanocompuestos son los de hectorita, saponita y montmorillonita (MMT). Esta última proviene de la bentonita. En condiciones apropiadas, el espacio de las galerías de la montmorillonita puede ser ocupado por monómero, oligómero o polímero, lo cual incrementa la distancia entre las laminillas promoviendo el hinchamiento de la nanoarcilla en la matriz. Las láminas de silicatos pueden presentar diferentes estructuras en la matriz polimérica (exfoliadas, intercaladas y tactoides) [6,7].

En este trabajo se presenta una breve recopilación de publicaciones referentes a la influencia de parámetros reológicos en mezclas de poliolefinas, mezclado reactivo, funcionalización de polímeros, nanocompuestos de PP, nanocompuestos de PAs y sus mezclas. Además, se reportó el efecto de diferentes polietilenos metalocénicos (mPEs), un polietileno lineal de baja densidad y del copolímero estireno-etileno-butadieno-estireno (SEBS) funcionalizados con dietilmaleato (DEM) y anhídrido maleico (AM) en las propiedades de tracción de mezclas de nanocompuestos de poliamida-6. También se ha evaluado la influencia de las viscosidades, contenido de α -olefina y grado de funcionalización de los polietilenos metalocénicos en las diferentes características de las mezclas con nanocompuestos de PA. Por medio de las técnicas de SEM, TEM y rayos X se determinó el grado de dispersión de la arcilla y de la fase dispersa en dichas mezclas. La posibilidad de funcionalizar y caracterizar los diferentes materiales empleados en nuestros laboratorios permiten optimizar y controlar de una manera más efectiva la preparación de las mezclas de nanocompuestos. Hasta el presente, muy pocos trabajos han sido realizados con dietilmaleato como agente compatibilizante en este tipo de mezclas. Este último material es más económico y menos tóxico que el anhídrido maleico.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

En las mezclas se usaron como fases dispersas, diferentes tipos de polietilenos metalocénicos (mPEs) suministrados por DUPONT DOW ELASTOMERS, un polietileno lineal de baja densidad (PELBD) suplido por POLINTER C.A., y un terpolímero comercial estireno-etileno-butileno-

estireno (SEBS); y como matrices, dos grados de poliamida-6 (PA1 y PA2), de diferentes pesos moleculares, una grado inyección y otra extrusión, suministradas por EMS-CHEMIE y NYLTECH, respectivamente. También se utilizó un terpolímero comercial de SEBS funcionalizado con anhídrido maleico (SEBS-f-AM), como agente compatibilizante. Ambos terpolímeros de SEBS fueron suministrados por SHELL CHEMICAL C.A. Como agentes de la funcionalización se usaron el dietilmaleato (DEM) y el anhídrido maleico (AM) y como iniciador de las reacciones de funcionalización se empleó el peróxido de dicumilo (DP). La arcilla usada en la preparación de los nanocompuestos fue montmorrillonita (MMT) suplida por ALDRICH. También se caracterizó una bentonita nacional (Bent) para evaluar su eficiencia como refuerzo en la preparación de nanocompuestos. Las características y propiedades de los polímeros empleados, tales como densidad (ρ), índice de flujo (MFI), el peso molecular promedio en peso (M_w) y el contenido de α -olefina (α -olef.) en los polietilenos metalocénicos (mPEs) y estireno en el SEBS se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1: Características y propiedades de los materiales

Material	ρ (g/cm ³)	$M_w \times 10^{-3}$	MFI (dg/min)	Contenido de α -olef. o estireno (%)
PA1	1,14	-	1,1 \pm 0,1	-
PA2	1,14	-	28 \pm 2	-
mPE1	0,87	52	30	40 ^a
mPE2	0,91	46	30	16 ^a
mPE3	0,88	54	18	33 ^a
PELBD	0,92	79	4,5 \pm 0,5	-
SEBS	0,91	-	1,8 \pm 0,1	29 ^b
SEBS-f-AM	0,91	-	4,5 \pm 0,5	29 ^b

a: α -olefina; b: estireno

2.2 Caracterización de las Arcillas y Modificación de la MMT

La composición química tanto de la bentonita nacional (Bent) como de la montmorrillonita (MMT) se determinó por: fluorescencia de rayos X (XRF: OXFORD MDX1000), difracción de rayos X (XRD: PHILIPS Pw 3710) para la composición cristalina y área específica por adsorción-desorción

de nitrógeno (BET: MICROMERITICS ASAP 2000).

Debido al carácter hidrofílico de la MMT, por la existencia de aniones y cationes en el interior de sus galerías, es absolutamente necesario disminuir las fuerzas electrostáticas que ésta presenta, con la finalidad de facilitar su dispersión dentro del polímero. Para convertir la MMT en una organoarcilla –montmorrillonita modificada– (OMMT), se procedió a introducir dentro de las galerías de la misma una molécula orgánica, que a su vez posee grupos funcionales que son capaces de interactuar con las fases poliméricas. Los materiales utilizados en la modificación de la MMT fueron ácido clorhídrico, agua destilada y octadecilamina [8,9]. El procedimiento de modificación utilizado fue el siguiente: se dispersó la MMT en agua caliente a 80°C y a 1200 rpm, se añadieron la octadecilamina y el ácido clorhídrico concentrado bajo agitación a 1200 rpm por 40 minutos; sin calentamiento se continuó la agitación por 30 minutos adicionales. Finalmente, se precipitó y se secó la muestra a 80°C por 48 horas.

2.3 Funcionalización

La funcionalización del SEBS con DEM se llevó a cabo en una extrusora doble tornillo corrotante (BERSTORFF ECS 25) a 238°C y 50 rpm. Se preparó una premezcla del polímero con DEM y en un proceso adicional de extrusión se añadió el iniciador. Posteriormente se enfrió y se granuló el extrudado. La funcionalización de los diferentes tipos de polietilenos metalocénicos con DEM y AM se realizaron en un mezclador interno (HAAKE 300) a 180°C y 60 rpm. En estas reacciones se usaron 4 % de agente funcionalizante y 0,2 % de iniciador. Para eliminar el agente de funcionalización, los materiales funcionalizados se disolvieron en ortodichlorobenceno a 120°C bajo agitación por dos horas. Seguidamente, el SEBS-f-DEM se precipitó en metanol y los PEs en acetona. Luego, éstos se lavaron en acetona y los PEs se secaron a 80°C por 48 horas, y el SEBS-g-DEM a 70°C por 16 horas.

2.4 Preparación de los Nanocompuestos de PA y de las Mezclas.

Tanto los nanocompuestos de PA con 3,75 % de montmorrillonita modificada (OMMT), como las mezclas se prepararon en un mezclador interno (HAAKE 300) a 230°C. Las mezclas tipos A y B son mezclas binarias de polietilenos y SEBS funcionalizados con DEM y AM como fases dispersas, y como matriz (80 % en peso) se utilizó el

nanocompuesto de la PA1 (Nano1). Las mezclas tipo C son mezclas ternarias con el mPE1 como fase dispersa, el nanocompuesto de PA1 como matriz y los SEBS funcionalizados con DEM (SEBS-f-DEM) y con AM (SEBS-f-AM) como agentes compatibilizantes. Dos tipos de antioxidantes de CIBA GEIGY, *Irganox B1171* (0,50 % en peso) e *Irganox B1098* (0,25 % en peso) fueron añadidos a las mezclas. En primer lugar se evaluaron tres procedimientos de mezclado (mezclas A1, A2 y A7). La mezcla A1 se preparó en dos etapas; la PA1, los antioxidantes y la OMMT se mezclaron a 60 rpm por cinco minutos (premezcla). Luego, esta premezcla y el mPE2-f-AM se mezclaron a 80 rpm por cinco minutos adicionales. Las otras dos mezclas se realizaron en una etapa; en la mezcla A2, la PA1 y los antioxidantes se mezclaron a 40 rpm por tres minutos, se añadió la OMMT y se mezcló a 40 rpm por tres minutos adicionales. Finalmente, el mPE2-f-AM fue añadido y mezclado a 90 rpm por tres minutos. En la mezcla A7 (procedimiento 3), el polietileno funcionalizado y los otros componentes se mezclaron a las mismas condiciones de la mezcla A2 por 5 minutos.

Tabla 2: Condiciones para el mezclado de las mezclas binarias tipo A.

<i>Mezcla</i>	<i>Fase dispersa (20 %)</i>	<i>rpm y t₁ (min)</i>	<i>rpm y t₂ (min)</i>
A1*	mPE2-f-AM	60; 5	80, 5
A2*	mPE2-f-AM	40; 6	90, 3
A3	mPE1-f-DEM	40; 6	90, 5
A4	mPE1-f-AM	40; 6	90, 5
A5	mPE2	40; 6	90, 5
A6	mPE2-f-DEM	40; 6	90, 5
A7*	mPE2-f-AM	40; 6	90, 5
A8	mPE3-f-DEM	40; 6	90, 5
A9	mPE3-f-AM	40; 6	90, 5
A10	PELBD-f-DEM	40; 6	90, 5
A11	PELBD-f-MA	40; 6	90, 5

* Evaluación de tres procedimientos de mezclado

En la preparación de las otras mezclas se seleccionaron estas últimas condiciones (Tabla 2) debido a las mejores propiedades de tracción de la mezcla A7. También se realizó una mezcla con el mPE2 sin funcionalizar como fase dispersa (A5), con propósitos de comparación. Tanto el tipo de fase dispersa empleada como las condiciones de

preparación del nanocompuesto de PA1 (velocidad de giro en rpm y tiempo, t_1), y de mezclado de la fase dispersa (rpm y t_2) se muestran en las Tablas 2 y 3.

Con respecto a las mezclas binarias tipo B, éstas se realizaron en dos etapas. En primer lugar se preparó el nanocompuesto (Nano1); se mezcló la poliamida 1 y a los 2 minutos se incorporó la OMMT modificada, a los tres minutos se descargó la premezcla 1. En la preparación de la premezcla 2, el SEBS y el SEBS funcionalizado (DEM y/o AM) se mezclaron a 190°C por cuatro minutos. Para obtener las mezclas tipo B, primero se agregó la premezcla 1 y se esperaron dos minutos para incorporar la premezcla 2 y se descargó el material del equipo a los tres minutos (Tabla 3). También se realizó una mezcla con diferentes condiciones (B2), con propósitos de comparación. Tanto las poliamidas como las mezclas fueron previamente secadas en un horno de vacío a 80°C por 48 horas.

Tabla 3: Condiciones y composiciones de las mezclas binarias tipo B.

<i>Mezcla</i>	<i>Fase dispersa (20 %)</i>	<i>rpm y t₁ (min)</i>	<i>rpm y t₂ (min)</i>
B1	SEBS	60; 5	80; 5
B2*	SEBS/SEBS-f-DEM 50/50	60; 5	60; 5
B3	SEBS/SEBS-f-DEM 50/50	60; 5	80; 5
B4	SEBS/SEBS-f-AM 50/50	60; 5	80; 5

* Evaluación de procedimientos de mezclado

2.5 Espectroscopia FTIR y Reometría Capilar

Los ensayos de FTIR de los materiales funcionalizados se realizaron en un espectrómetro FTIR (NICOLET *Magna 750*), para determinar sus grados de funcionalización. Se analizaron películas moldeadas por compresión en un rango de 4000 a 500 cm^{-1} y a una resolución de 2 cm^{-1} . Se seleccionaron las bandas de absorbancia características de los grupos carbonilos tanto del AM como del DEM (1.700-1900 cm^{-1}). También, las bandas atribuidas a las secuencias largas de etileno (720-730 cm^{-1}) y la correspondiente al grupo benceno en el estireno del SEBS (1600 cm^{-1}) fueron seleccionadas. Las curvas de fluidez de los componentes de las mezclas se realizaron a una

temperatura de 230°C en un reómetro capilar marca GÖTTFERT *Reograph 2000* y un capilar de relación $L/D = 30/2$ y diámetro de 2 mm.

2.6 Determinación de la Morfología de las Mezclas y las Propiedades de Tracción

Se analizó la superficie de muestras criogénicamente fracturadas por medio de un microscopio electrónico de barrido, SEM (HITACHI *S-2400*). Las diferentes fases se observaron en muestras moldeadas por compresión. Los ensayos de tracción se realizaron a probetas troqueladas de las láminas moldeadas por compresión. Para ello se empleó una máquina de ensayos universales marca LLOYD INSTRUMENTS, con una distancia entre las mordazas de 15 mm y una velocidad de ensayo de 5 mm/s, siguiendo el procedimiento estándar recomendado por la norma ASTM D-638 [10].

2.7 Evaluación de la Dispersión de la Arcilla en los Nanocompuestos

La dispersión de la arcilla en los nanocompuestos de PA fue evaluada a partir de ensayos de difracción de rayos X (WAXS) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). Las evaluaciones de TEM se realizaron en muestras moldeadas por compresión en un microscopio JEOL y un voltaje de 100 kV. Todas las probetas elaboradas para los diferentes ensayos fueron previamente secadas en un horno de vacío a 80°C por 48 horas.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Mezclado de Poliolefinas

El mezclado de polímeros permite obtener materiales con buenas propiedades físicas y procesabilidad con un amplio rango de aplicaciones en el mercado, siempre y cuando se tomen en consideración aspectos relacionados con las propiedades reológicas de los componentes y sus proporciones [1]. En los estudios realizados en mezclas de polietilenos de baja densidad (PEBD) y polietilenos lineales de baja densidad (PELBD) se encontró que además de las curvas de viscosidad en función de la velocidad de deformación, hay que determinar las viscosidades elongacionales de los componentes para obtener buenas propiedades mecánicas en el proceso de fabricación de película tubular [11-13].

Por otra parte, la viscosidad elongacional a altas velocidades de deformación sólo puede ser determinada con modelos empíricos en capilares

convergentes y/o a partir de la presión de entrada obtenida en reometría capilar [14,15]. Sin embargo, en mezclas de polipropileno (PP) con polietilenos y/o poliestirenos (PS) con PP deben usarse agentes compatibilizantes afines a los componentes de la mezcla para obtener buenas propiedades mecánicas [2,16,17].

3.2 Mezclado Reactivo

En el mezclado reactivo se incorporan materiales, generalmente copolímeros en bloque o en injerto y/o polímeros funcionalizados que poseen segmentos capaces de promover interacciones moleculares tales como puentes de hidrógeno, enlaces covalentes, interacciones dipolo-dipolo, interacciones iónicas y/o reacciones químicas entre los componentes de la mezcla a lo largo de la interfase [2,3,18].

Se han reportado en la literatura mezclas de diferentes polímeros con poliolefinas nacionales funcionalizadas con dietilmaleato (PE-f-DEM). Entre ellas se encuentran, mezclas binarias de PVC con PE-f-DEM [19,20], de poli(tereftalato de etileno, PET) con PP-f-DEM [21,22], de poliamida-6 con PP-f-DEM y con polietilenos lineales de ultra baja densidad [23,24]. En estas mezclas, además de tener en cuenta el comportamiento reológico de los componentes, también se estudió la influencia de los grados de funcionalización de los polímeros modificados y se encontró una disminución en el tamaño de las partículas de la fase dispersa cuando se tiene un buen control de las características anteriores, así como de las condiciones de procesamiento de estas mezclas.

En las mezclas ternarias reactivas se emplea un agente compatibilizante. Además de los parámetros anteriores, se deben tener en cuenta las características reológicas de este compatibilizante, además de su efecto emulsificante. Se han realizado mezclas ternarias con SEBS-f-DEM y PP-f-DEM como agentes compatibilizantes y se encontró que estos materiales son efectivos agentes emulsificantes. Sin embargo, el dietilmaleato por ser menos polar que el anhídrido maleico no le confiere a las mezclas con PA-6 como fase continua buena resistencia al impacto Izod con entalla [25-27]. Además, en la preparación de nanocompuestos de PP hay que emplear un PP modificado con grupos polares para lograr la delaminación de la arcilla [7].

3.3 Funcionalización

La funcionalización se refiere a la inserción de grupos polares a los materiales poliméricos. Estas reacciones pueden ser llevadas a cabo en solución y/o en fundido. Sin embargo, en fundido se elimina el uso de solventes, aunque en solución se obtienen mayores grados de funcionalización [28,29]. Los polímeros funcionalizados se usan como agentes compatibilizantes y en la preparación de nanocompuestos de polímeros no polares, tales como el polipropileno (PP). Los grados de funcionalización del PP y del SEBS con DEM no son elevados debido a las reacciones secundarias que compiten con la reacción de funcionalización y además se obtiene una modificación de las propiedades reológicas de estos materiales, con una elevada disminución de la viscosidad. [30,31].

La extrusión reactiva involucra llevar a cabo las reacciones de funcionalización en equipos de extrusión. Esto conlleva estudiar las diferentes variables del proceso para optimizar esas reacciones [32]. También se estudió la influencia de las cantidades del agente funcionalizante y del iniciador, así como, el uso de diferentes configuraciones de tornillos en el grado de funcionalización y en las propiedades reológicas y de tracción de polietilenos, ha sido estudiada por Ichazo *et al.* [33], y Rosales *et al.* [34-36]. En la extrusión reactiva y en la preparación de nanocompuestos por extrusión, una de las variables que se debe determinar es el tiempo de residencia en el extrusor, para ello deben emplearse agentes de trazado. En el estudio realizado por Rosales *et al.* [37] se determinaron los tiempos de residencia bajo diferentes condiciones del proceso y distintas configuraciones de tornillo.

Además de la modificación de las propiedades reológicas en las reacciones de funcionalización de PEs y PPs, también se obtienen variaciones en las propiedades térmicas de estos materiales [38,39].

Los espectros FTIR de los polietilenos metalocénicos (mPEs), del SEBS y de sus productos funcionalizados, con DEM y con anhídrido maleico se presentan en las Figuras 1 y 2, respectivamente. La banda de los grupos carbonilos del DEM se observa a 1740 cm^{-1} , para todos los materiales funcionalizados. En cambio, las bandas del grupo carbonilo (C=O) del AM a 1856 cm^{-1} y 1780 cm^{-1} (baja y media intensidad) aparecen para los mPEs-f-AM, el PELBD-f-AM y el copolímero comercial SEBS-f-AM. También se observa una banda característica

del grupo carbonilo del ácido del AM a 1712 cm^{-1} . Adicionalmente, una ancha banda a 1734 cm^{-1} aparece para el mPE1-f-AM y el PELBD-f-AM, que se superpone a la banda de 1712 cm^{-1} y que puede deberse a productos de la degradación oxidativa de estos materiales.

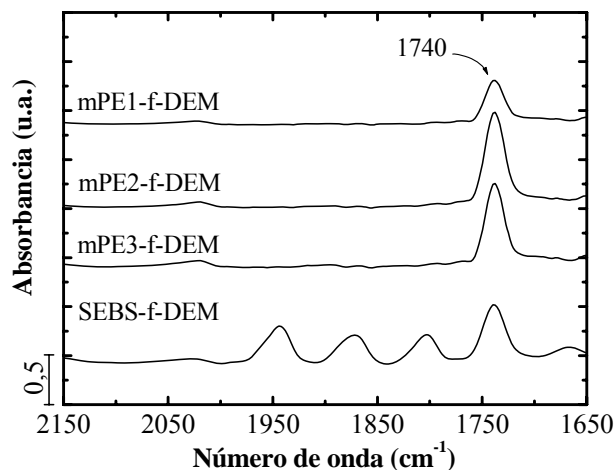


Figura 1: Espectros FTIR de los materiales funcionalizados con dietilmaleato (DEM).

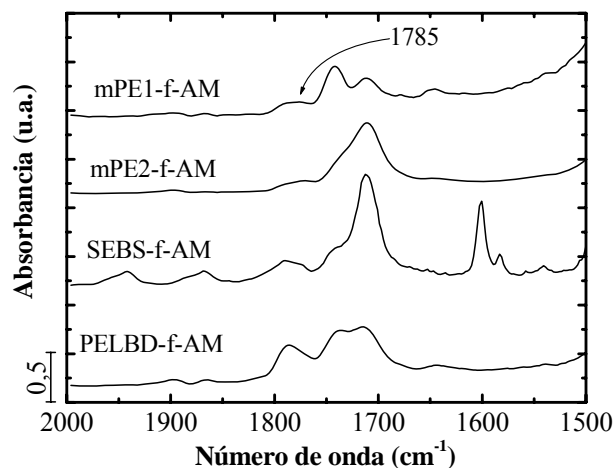


Figura 2: Espectros FTIR de los materiales funcionalizados con anhídrido maleico (AM).

Para determinar los grados de funcionalización (GF) de los materiales funcionalizados se utilizaron diferentes curvas de calibración reportadas por Moad [40] y Rosales *et al.* [34-36]. Estas curvas se determinaron a partir de la relación de áreas de las bandas de los grupos carbonilo del AM ($1785\text{--}1706\text{ cm}^{-1}$) y del DEM (1740 cm^{-1}), y las bandas características de los materiales sin funcionalizar (720 cm^{-1} para los PEs y 1600 cm^{-1} para el SEBS). Los grados de funcionalización se reportan en la

Tabla 4. Los más altos grados de funcionalización se encontraron para el SEBS-f-DEM, SEBS-f-AM, mPE2-f-AM y mPE3-f-AM. Para los otros materiales, los grados de funcionalización son similares. En cuanto a la relación de viscosidades a 120 s^{-1} de velocidad de deformación de los productos funcionalizados con respecto al material puro, la mayor variación obtenida es para los materiales funcionalizados con mayor grado de funcionalización (SEBS-f-DEM y SEBS-f-AM); se determinaron relaciones de viscosidades de 0,5. No se observaron variaciones para los polietilenos modificados debido al bajo valor de sus grados de funcionalización. A mayor proporción de agente funcionalizante y/o iniciador se obtienen mayores grados de funcionalización debido a la mayor cantidad de radicales formados en estas reacciones de acuerdo a lo reportado por Ichazo *et al.* [33] y Rosales *et al.* [29,31,35]. Tanto la cantidad de agente funcionalizante (DEM ó AM) como de iniciador empleadas en las reacciones de funcionalización fueron mayores para el SEBS.

Tabla 4: Grados de funcionalización (GF)

Material	GF con DEM ^a (mol, %)	GF con AM ^b (mol, %)
mPE1-f-DEM ó AM	0,15 ± 0,08	0,12 ± 0,08
mPE2-f-DEM ó AM	0,2 ± 0,1	0,3 ± 0,1
mPE3-f-DEM ó AM	0,14 ± 0,08	0,3 ± 0,1
PELBD-f-DEM ó AM	0,10 ± 0,09	0,88 ± 0,08
SEBS-f-DEM ó AM	1,6 ± 0,3 ^c	1,8 ^d

a,b: Determinados con curvas de calibración reportadas por Rosales *et al.* [34,36]; *c:* reportada por Moad [40] para PEs funcionalizados con AM y; *d:* el valor de la hoja técnica del SEBS-f-AM suministrado por SHELL.

3.4 Caracterización de las Arcillas

En la bentonita nacional se encontró por índice de arena, un retenido de 3% en peso (después de tamizado en húmedo) sobre malla de 37 μm . Por gravimetría un porcentaje de sílice libre de 23,1%. La identificación por difracción de rayos X (XRD) de la fracción montmorillonítica de la arcilla no fue satisfactoria. Sin embargo, la medición en XRD parece mostrar una proporción aproximada de SiO_2 (cuarzo) del orden de 20%. En la Tabla 5 se presentan los elementos, su concentración (C) y el equivalente óxido determinado por espectroscopia de absorción-emisión atómica.

En la Tabla 6 se muestran los porcentajes de óxidos

metálicos tanto para la bentonita nacional (Bent) como para la montmorillonita (MMT). La MMT es una bentonita sódica con una proporción de montmorillonita de 45%, de illita de 30% y cuarzo de 40% determinados por fluorescencia de rayos X (XRF). Por adsorción-desorción de nitrógeno (BET), se encontró una superficie específica de $15,6 \text{ m}^2/\text{g}$, un volumen de poros de $0,081 \text{ cm}^3/\text{g}$ y un diámetro promedio de poros de 209 Å, observando una mayoría de poros hacia 20-30 Å, sobre la bentonita desgasificada a 270°C por 1 hora. En cambio, el área específica para la MMT es de $270 \text{ m}^2/\text{g}$, medida tanto a 70 como a 270°C.

El uso de la bentonita nacional se descartó debido a la baja proporción de MMT en ésta y el bajo valor de su área específica, así como su alto porcentaje de hierro. Por otra parte, la MMT ALDRICH posee un alto porcentaje de illita. Éste es un silicato cuyas galerías no pueden ser modificadas [41]; a su vez, se encontró un alto contenido de hierro en la misma.

Tabla 5. Elementos presentes en la bentonita nacional

Elemento	Óxidos (%)	C (%)
Na	3,03	2,47
K	1,41	1,17
Ca	0,10	0,07
Fe	4,65	3,25

Tabla 6. Porcentajes de óxidos minerales en la bentonita (Bent) y en la montmorillonita

Óxido	MMT (%)	Bent. (%)
SiO_2	78,7	69,0
Al_2O_3	11,4	23,9
Na_2O	4,4	0,0
K_2O	1,5	0,36
CaO	0,3	1,6
Fe_2O_3	3,1	4,0
TiO_2	0,0	0,0

3.5 Reometría Capilar de los Componentes

De acuerdo a Hu [42] y Rosales *et al.* [18,36], para obtener un adecuado tamaño de partículas en la preparación de mezclas reactivas, hay que tener en cuenta las propiedades reológicas de los componentes de las mezclas, así como las condiciones de procesamiento de las mismas.

Debido a lo anterior se determinaron las curvas de fluidez de los componentes de las mezclas en un reómetro capilar. Las curvas de viscosidad en función de la velocidad de deformación se presentan en la Figura 3, para los polietilenos metalocénicos (mPEs), las poliamidas (PAs), el nanocompuesto de la poliamida (PA2-OMMT). En las Figuras 4 y 5 se reportan las curvas de fluidez del SEBS puro y sus funcionalizados, así como de las premezclas del SEBS y del SEBS funcionalizado (DEM ó AM). Estos materiales muestran un comportamiento pseudoplástico en corte y las curvas de fluidez de los polietilenos y de las poliamidas se corresponden con sus características de peso molecular promedio en peso, M_w (Tabla 1) y de su distribución de pesos moleculares. Debido a los bajos grados de funcionalización obtenidos, no se observaron cambios en las curvas de fluidez de los polietilenos funcionalizados y por ello éstas no se muestran. Sin embargo, Rosales *et al.* [36] han reportado un aumento en la viscosidad para los polietilenos lineales de baja densidad funcionalizados con DEM debido a la formación de ramificaciones de cadena larga.

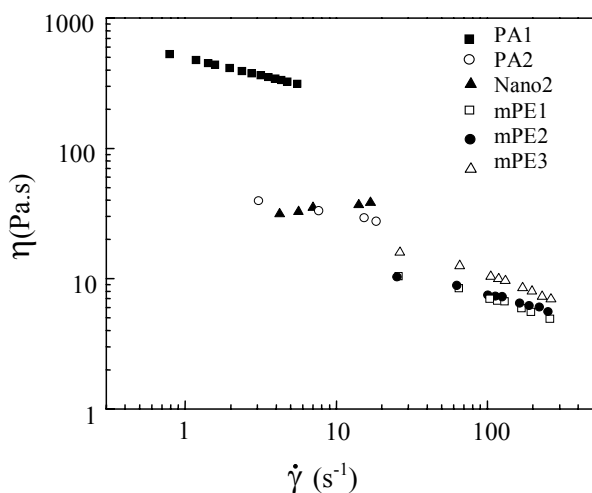


Figura 3: Viscosidad de corte (η) en función de la velocidad de deformación para los componentes de las mezclas.

En los copolímeros SEBS funcionalizados con DEM y AM se encontró una reducción en las viscosidades debido a escisiones de cadena en estos materiales (Figuras 4 y 5). En las mezclas del SEBS y de los SEBS funcionalizados con DEM y AM de igual proporción de los componentes (50/50) se observó un comportamiento similar al de los materiales funcionalizados. Las relaciones de viscosidad

(η_d/η_m) a 120 s^{-1} de velocidad de deformación, de los componentes de las mezclas tipo A (viscosidad de la fase dispersa (PEs) dividida entre la viscosidad de la poliamida, PA1) son menores que uno y no se obtuvieron grandes variaciones con la velocidad de deformación debido a las similares características pseudoplásticas de estos componentes (Tabla 4).

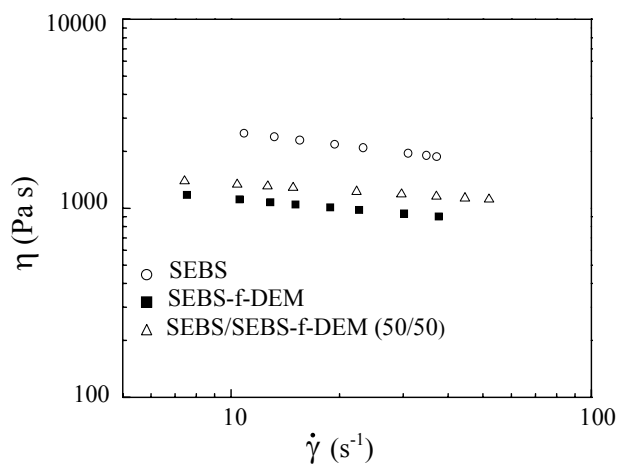


Figura 4: Viscosidad de corte (η) en función de la velocidad de deformación para el SEBS, SEBS-f-DEM y la mezcla (SEBS/SEBS-f-DEM, 50/50).

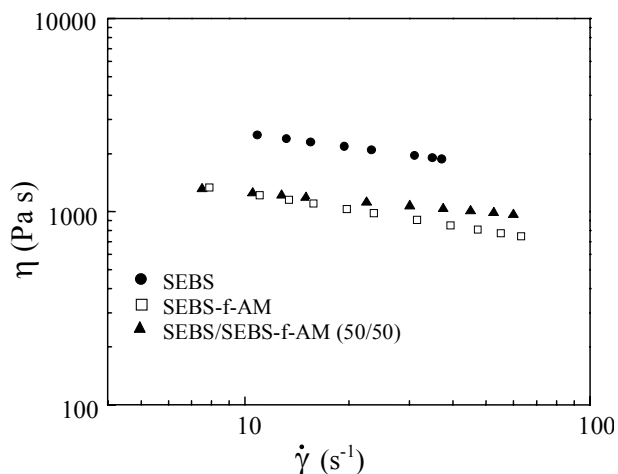


Figura 5: Viscosidad de corte (η) en función de la velocidad de deformación para el SEBS, SEBS-f-AM y la mezcla (SEBS/SEBS-f-AM 50/50).

3.6 Estudio de la Morfología de las Mezclas por Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

La dispersión de los componentes en el mezclado de polímeros inmiscibles comienza por el estirado de los gránulos de la fase dispersa (formación de fibras) seguido por la ruptura de estos filamentos para formar gotas de menor tamaño y finalmente la aglomeración de estas gotas. El balance de estos procesos determina la morfología final y el tamaño de las partículas de la fase dispersa en la mezcla. Estos procesos a su vez están controlados por la viscosidad, relación de viscosidades y elasticidad del fundido de los componentes, los esfuerzos de corte y velocidades de deformación, la movilidad de la interfase y la tensión interfacial. Valores bajos en la tensión interfacial promueven el mayor estirado de las fibras y por ende una reducción en el tamaño de las partículas, a su vez un valor bajo de ésta última es el resultado de reacciones químicas debido a la presencia de agentes compatibilizantes y/o mezclas binarias con polímeros funcionalizados [3,18,24].

En las Figuras 6 y 7 se presentan las micrografías de las mezclas binarias (tipo A) de los polietilenos funcionalizados (DEM y AM) con el nanocompuesto (Nano1) elaborado con la poliamida 1 (PA1) como fase continua. Los tamaños de partículas más grandes se observan para la mezcla con el mPE1-f-DEM, así como la presencia de partículas cavitadas, mientras que se obtiene un menor tamaño de partículas y una morfología más homogénea para las mezclas con anhídrido maleico como agente compatibilizante por el mayor carácter polar de este material. El tamaño de las partículas en mezclas binarias inmiscibles se puede determinar con la correlación obtenida por Wu [43]. Esta correlación se presenta en la ecuación 1.

$$\tau_m \times D = \Gamma \times (\lambda)^{\pm 0,84} \quad (1)$$

donde D es el diámetro promedio en número de las partículas de la fase dispersa, τ_m es el esfuerzo de corte que ejerce la matriz en el mezclado, Γ y λ son la tensión interfacial y la relación de viscosidades (η_d/η_m) entre los componentes de la mezcla. En la Tabla 7 se presentan los diámetros experimentales promedios (D_{exp}) de las partículas en las mezclas binarias y aquellos obtenidos por la correlación de Wu [43], (D_{wu}) y las relaciones de viscosidades entre la fase dispersa y la fase continua a 120 s^{-1} de velocidad de deformación (η_d/η_m). Para determinar el diámetro teórico según dicha correlación, como

velocidad de deformación en el proceso de mezclado se utilizó 120 s^{-1} y las tensiones interfaciales de $4 \times 10^{-2} \text{ N/m}$ para los materiales funcionalizados con DEM y $4 \times 10^{-3} \text{ N/m}$ para los funcionalizados con AM. Los resultados experimentales (D_{exp}) son consistentes con los valores teóricos (D_{wu}) para las mezclas cuyas fases dispersas son los polietilenos funcionalizados con DEM. Sin embargo, los valores de los diámetros experimentales de las mezclas con los materiales funcionalizados con AM no se determinaron debido al bajo valor de los mismos.

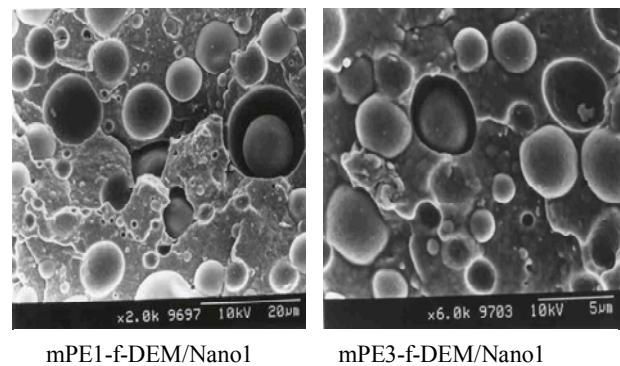


Figura 6: Micrografías SEM de las mezclas con mPEs funcionalizados con DEM.

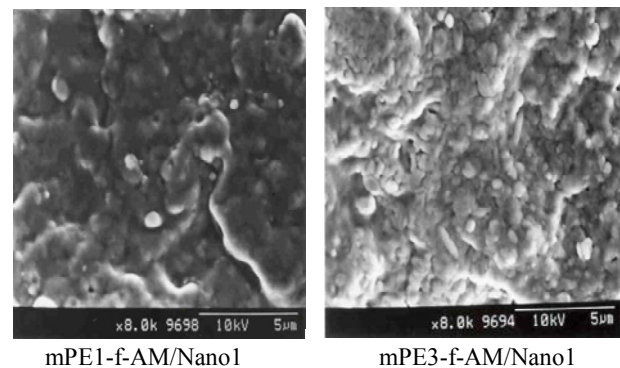


Figura 7: Micrografías SEM de las mezclas con mPEs funcionalizados con AM.

3.7 Estudio de la Dispersión de la Montmorrillonita Modificada (OMMT)

En la Figura 8 se muestran las diferentes estructuras adoptadas por la arcilla en la matriz de las mezclas (PA1) cuando la fase dispersa está formada por los polietilenos metalocénicos funcionalizados con

Tabla 7: Diámetros de la fase dispersa obtenidos por la correlación de Wu^a y diámetro crítico estimado (D_{CA})^b

Fase dispersa	η_d/η_m	D_{exp} (μm)	D_{Wu}^a (μm)	Cav. Def, ε_v (%)	D_{CA}^b (μm)
mPE1-f-DEM	0,045	11± 3	7	9,5	1,02
mPE1-f-AM	0,045	-	0,7	9,5	1,02
mPE2-f-DEM	0,045	11± 3	7	5,2	0,31
mPE2-f-AM	0,035	-	0,9	5,2	0,31
mPE3-f-DEM	0,071	4 ± 1	5	10,8	0,66
mPE3-f-AM	0,053	-	0,6	10,8	0,66
PELBD-f-DEM	0,22	3 ± 1	2	5	0,27

b: Relación de Aróstegui *et al.* [56].

DEM y AM. Estas estructuras se clasifican en aglomerados, tactoides y exfoliadas, y éstas últimas son las que refuerzan al polímero en mayor proporción [5]. La dispersión de la arcilla en poliamidas depende en gran medida del tratamiento de la arcilla, y de los esfuerzos de corte aplicados en la preparación del nanocompuesto. Se ha reportado que en polímeros polares deben usarse materiales polares en el tratamiento de la arcilla, para obtener una buena dispersión de ésta en la poliamida [5,7,8,44]. Sin embargo, en los estudios realizados por Varlot *et al.* [9] se encontró una mejor dispersión de la MMT cuando se utilizó cloruro de dimetil-dioctadecil amonio como agente de hinchamiento de la arcilla (agente hidrofóbico); tratamiento similar al empleado en este trabajo, que cuando se usó un material polar. Esto se debe posiblemente a los enlaces de hidrógeno que puede formar el agua con los grupos polares del material y que interfiere con el proceso de modificación de la arcilla. Por otra parte, las sales de amonio cuaternarias del material no polar pueden formar puentes de hidrógeno con la arcilla. Por lo anterior, la baja dispersión de la arcilla modificada en las poliamidas se debe posiblemente a los bajos esfuerzos de corte y/o a los tiempos de residencia utilizados en el mezclado.

En lo que respecta a las mezclas tipo A, se observa una mejor dispersión en las mezclas cuya fase dispersa está funcionalizada con AM (ver Fig. 8). La alta proporción de aglomerados en las mezclas

elaboradas con DEM puede ser debido a la mayor viscosidad que se obtiene en las mezclas con un alto grado de compatibilización y, por ende, los mayores esfuerzos de corte en el proceso de mezclado para aquellas con fases dispersas funcionalizadas con AM [24,45-47].

Sin embargo, en la morfología de las mezclas ternarias reportadas por Perera *et al.* [48] y Contreras *et al.* [49] se encontraron estructuras tipo tactoides y exfoliadas en las mezclas con polietilenos metalocénicos como fases dispersas y el SEBS-f-AM como agente compatibilizante (mezclas C1 y C2) (ver Figura 8), debido a que estas mezclas se elaboraron en dos etapas y los resultados encontrados pueden ser atribuidos a diversos factores: el incremento en la velocidad de los rotores cuando se añadió la fase dispersa, al esfuerzo adicional en la segunda etapa de mezclado o al comportamiento reológico de estas mezclas; todas estas variables contribuyen al rompimiento de los aglomerados de arcilla.

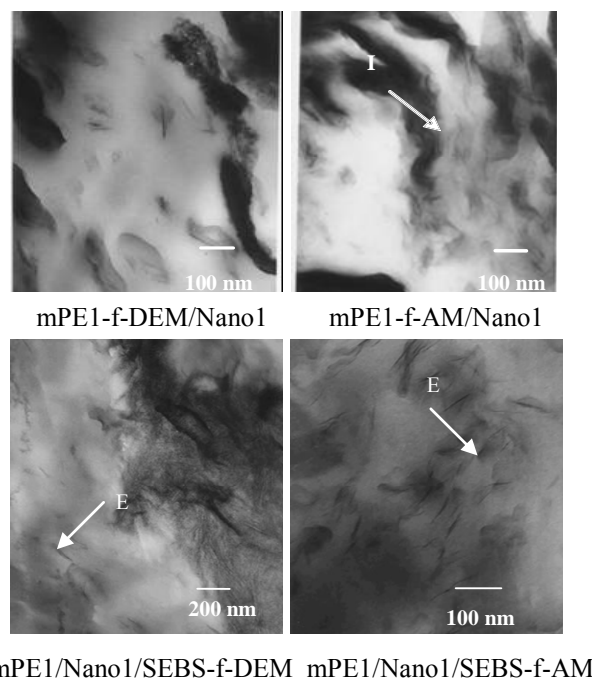


Figura 8. Micrografías TEM de las mezclas binarias tipo A y ternarias tipo C.

En cuanto a la dispersión de la MMT por difracción de rayos X de ángulo grande (WAXD) se encontró un desplazamiento de los picos en la MMT modificada de 8,8 a 4,8°, lo cual indica una separación en las galerías de la arcilla. También se reportó un gradual aumento en la difracción hacia

ángulos menores para los nanocompuestos (Nano1 y Nano2) elaborados con las dos poliamidas, lo que indica la posible existencia de estructuras intercaladas [49]. No obstante, el porcentaje de dispersión se considera bajo, por lo explicado con anterioridad.

3.8 Propiedades de Tracción

Las propiedades de tracción de los polímeros y de sus mezclas se presentan en las Tablas 8, 9 y 10. Las curvas esfuerzo-deformación de los polietilenos metalocénicos dependen de su contenido de α -olefina (Tablas 1 y 8). El mPE1 posee los valores más bajos en módulo de Young (E) y en el esfuerzo a la rotura (σ_r) debido a su más alto contenido de α -olefina, y presentan un comportamiento en tracción tipo elastomérico [50]. En cuanto a las propiedades de tracción de los polietilenos funcionalizados, no se encontraron grandes variaciones con respecto a los materiales sin funcionalizar, sólo se observó una ligera disminución en el módulo de Young [36]. En la Figura 9 se presentan las curvas esfuerzo-deformación de la PA1, del nanocompuesto de PA1 (Nano1) y de las mezclas binarias con el polietileno metalocénico (mPE2).

En lo que concierne a las poliamidas, la incorporación de OMMT (nanocompuesto) permite obtener poliamidas con mayores módulos de Young y esfuerzos de rotura a expensas de una menor elongación a la rotura, tenacidad e impacto Izod con entalla, sin gran variación en la viscosidad del nanocompuesto (Nano2) con respecto a la PA2 sin la arcilla (Figura 3). Sin embargo, el aumento obtenido en el módulo de Young en los nanocompuestos de PAs (PA1-OMMT, Nano 1 y PA2-OMMT, Nano2) no es muy notable (Tabla 8, Nano1 y Nano2) debido a la pobre dispersión de la arcilla en ambas poliamidas [49].

Las poliamidas y sus mezclas compatibilizadas sin arcilla presentan un comportamiento dúctil. Sin embargo, en los nanocompuestos de PA, el comportamiento es frágil (Figura 9, Nano1), en las mezclas compatibilizadas no se observa un esfuerzo de fluencia definido y no hay estabilización de cuello; en otras mezclas se obtiene un comportamiento tipo elastomérico, por ello en la Tabla 9 se reporta el esfuerzo máximo (σ_m). En los estudios realizados por Chow *et al.* [51] se asocia este comportamiento al grado de dispersión de la arcilla.

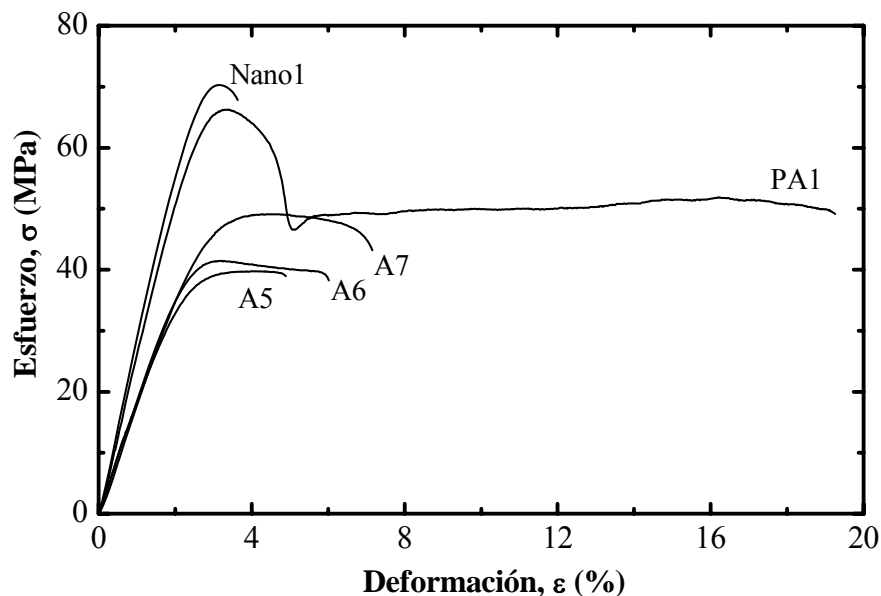


Figura 9: Curvas esfuerzo-deformación de la PA1, su nanocompuesto (Nano1) y sus mezclas: mPE2/Nano1 (A5), mPE2-f-DEM (A6) y mPE2-f-AM (A7)

Tabla 8: Propiedades de tracción de los polímeros puros y de los nanocompuestos de poliamida (Nanos).

<i>Material</i>	<i>E</i> (MPa)	$\sigma_r \pm 2$ (MPa)	ϵ_r (%)
PA1	2550 ± 80	53	24 ± 6
Nano1	2900 ± 134	69	3,4 ± 0,4
PA2	2310 ± 50	46	28 ± 2
Nano2	2524 ± 90	59	3,0 ± 0,9
mPE1*	12	3,3	>1000
mPE2*	113	12	760
mPE3*	22	6,5	900
PELBD	187 ± 45	14	500 ± 30
SEBS	1370 ± 93	23	17 ± 2
SEBS-f-DEM	1250 ± 83	16	150 ± 15
SEBS-f-AM	1142 ± 74	17	163 ± 10

* Según hoja técnica de DUPONT DOW ELASTOMERS.

Por otra parte, en los estudios realizados por Masenelli-Varlot *et al.* [52] a la superficie de fractura en nanocompuestos de poliamida-6 encuentran que tanto el módulo de Young como el esfuerzo a la rotura están relacionados con el grado de dispersión de la arcilla. Estos valores son mayores para nanocompuestos de PA-6 con estructuras exfoliadas. Sin embargo, la elongación a la rotura está asociada al grado de adhesión entre el polímero y la arcilla. En mezclas de nanocompuestos, el mecanismo de fractura es aún más complicado por todas las variables que hay que considerar.

3.8.1 Mezclas Binarias Tipo A

Mezclas con el mPE2-f-AM como fase dispersa se prepararon con tres diferentes procedimientos de mezclado (mezclas A1, A2 y A7)*, descritos en la parte experimental. En la Tabla 9 se presentan el esfuerzo y la deformación a la rotura de estas mezclas. Aunque no hay grandes variaciones en los valores del módulo de Young (no reportado) y esfuerzo a la rotura, la mezcla A7 elaborada con el procedimiento 3 mostró el valor más alto en elongación a la rotura y la más baja dispersión en sus valores debido posiblemente al aumento en el tiempo de mezclado, por ello, se seleccionó este procedimiento para la preparación de las otras mezclas. También hay que considerar que se eliminan subsecuentes secados y procesos de molienda, por lo que el procedimiento 3 es más práctico.

Tabla 9: Propiedades de tracción de las mezclas binarias (tipo A) y ternarias (tipo C).

<i>Fase dispersa y tipo de mezcla</i>	$\sigma_m \pm 2^a$ (MPa)	$\sigma_r \pm 2$ (MPa)	ϵ_r (%)
mPE2-f-AM (A1)*	42	41	3,8 ± 0,9
mPE2-f-AM (A2)*	45	39	5 ± 2
mPE1-f-DEM (A3)	32	30	2,7 ± 0,9
mPE1-f-AM (A4)	42	38	8 ± 1
mPE2 (A5)	39	39	3,8 ± 0,6
mPE2-f-DEM (A6)	42	39	5,8 ± 0,8
mPE2-f-AM (A7)*	47	40	7,8 ± 0,5
mPE3-f-DEM (A8)	40	39	4,7 ± 0,9
mPE3-f-AM (A9)	43	38	11 ± 1
PELBD-f-DEM (A10)	43	39	6,2 ± 0,8
PELBD-f-AM (A11)	50	45	6,8 ± 0,7
mPE1/SEBS-f-DEM (C1)	35	34	19 ± 6
mPE1/SEBS-f-AM (C2)	36	36	31 ± 4

* Evaluación de tres procedimientos de mezclado

 σ_m Promedio de Esfuerzos máximos obtenidos

En las mezclas reactivas con polietilenos funcionalizados se observó una disminución en todas las propiedades de tracción con respecto a las propiedades de las poliamidas. Sin embargo, la elongación a la rotura de las mezclas es mayor que la del respectivo nanocompuesto (Tabla 9). En la Figura 10 se reportan los valores del módulo de Young para las mezclas binarias (tipo A) y las ternarias (tipo C). En mezclas reactivas con polietilenos metalocénicos se observó una reducción en el módulo de Young. Resultados similares han sido obtenidos por Yu *et al.* [45] en este tipo de mezclas sin arcillas. Aunque el módulo de Young para el PELBD es mucho mayor que el de los polietilenos metalocénicos, no se observa gran diferencia en los módulos de las mezclas con los diferentes tipos de PEs empleados. En cambio, los resultados para las mezclas ternarias tipo C son inferiores. Esto se debe posiblemente al mayor efecto compatibilizante de los SEBS funcionalizados (éstos tienen un mayor grado de funcionalización que los PEs, como se reportó con anterioridad). Por otra parte, la reducción en el esfuerzo máximo puede ser ocasionada por un mecanismo de cavitación de la fase continua (nanocompuesto de PA1) en los ensayos de tracción. Los materiales funcionalizados con AM resultaron más eficientes en comparación a los funcionalizados

con DEM, se obtienen mayores valores en la elongación a la rotura. Estos resultados están relacionados con la mejor dispersión en estas mezclas [48,49].

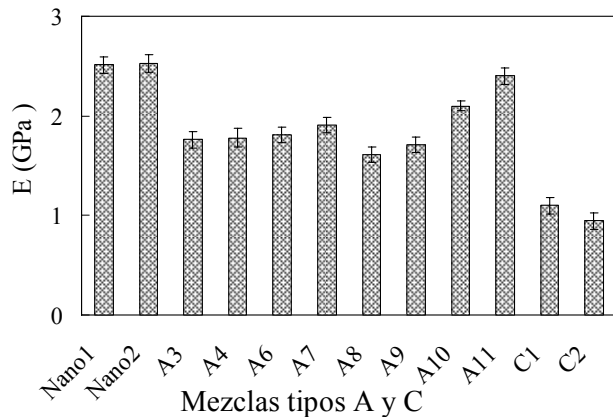


Figura 10: Módulo de Young (E) para las mezclas binarias (tipo A) y las ternarias (tipo C).

También hay que considerar la dispersión de la carga y la morfología de las mezclas. Además, el grado de funcionalización de la fase dispersa y/o del agente compatibilizante afecta a las propiedades mecánicas debido al grado de adhesión entre las fases. Una alta adhesión generalmente asegura una adecuada transferencia de esfuerzos en mezclas sin arcilla, aunque habría que considerar otros factores inherentes a materiales compuestos.

En la Figura 11 se presentan los valores de la tenacidad a tracción (TF) para las mezclas binarias tipo A y las ternarias tipo C. Las diferencias encontradas en los valores de elongación a la rotura

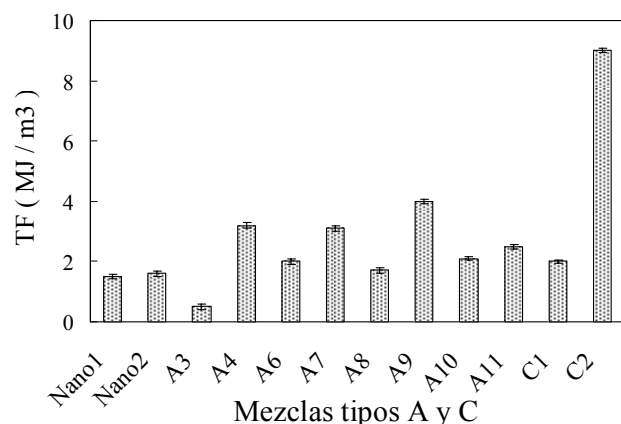


Figura 11: Tenacidad a tracción (TF) para las mezclas binarias (tipo A) y las ternarias (tipo C).

y tenacidad a tracción en las mezclas binarias preparadas con PEs-f-DEM (A3, A6, A8 y A10), y con PEs-f-AM (A4, A7, A9 y A11) y con mPE sin funcionalizar (A5) son debidas a la morfología obtenida en estas mezclas. Esto se debe al mayor efecto compatibilizante del AM y su posible influencia en la reología de las mezclas. Un aumento de la viscosidad mejora la dispersión de la arcilla, como se explicó anteriormente [24,45-47].

3.8.2 Mezclas Binarias Tipo B

En la Tabla 10 se presentan las propiedades de tracción de las mezclas binarias tipo B, cuya fase dispersa es una premezcla (50/50) de SEBS y SEBS funcionalizado con DEM y AM. Los valores reportados son la relación entre el módulo de Young de la mezcla y el del nanocompuesto de PA1 (E_m/E_N), el esfuerzo y la elongación a la rotura. Al igual que las mezclas binarias con PEs, el SEBS-f-AM resultó más efectivo como agente compatibilizante que el SEBS-f-DEM. Además, las propiedades de tracción de las mezclas binarias con SEBS/SEBS-f-AM resultaron inferiores a las de mezclas ternarias con polietilenos metalocénicos como fase dispersa y el SEBS-f-AM como agente compatibilizante. Huang *et al.* [53] encontraron en mezclas de PA6 con PP y SEBS-f-AM como agente compatibilizante, un tipo de morfología que da lugar a materiales con altos valores de resistencia al impacto y muy bajos valores en las propiedades de tracción. En el trabajo realizado por Contreras *et al.* [49], de mezclas de nanocompuestos de PA6 con PP y SEBS-f-AM como agente compatibilizante se encontró una morfología similar (tipo racimo de uva) a la reportada por Huang *et al.* [53].

3.8.3 Otros Tipos de Mezclas

Por otra parte, en los nanocompuestos de PP se han observado incrementos en el módulo de Young y en el esfuerzo a la rotura y una disminución en la elongación a la rotura al aumentar la cantidad de agente compatibilizante en el compuesto. Este aumento depende de las características de la arcilla empleada en cuanto a su área superficial y a su contenido de OMMT. Este comportamiento también se ha encontrado en los ensayos mecánico-dinámicos. Se prepararon mezclas de nanocompuestos de PP como fase mayoritaria y nanocompuestos de PA-6 para aumentar la tenacidad a tracción de estos compuestos. En este tipo de mezclas, el módulo de Young del PP se mantuvo constante, y en algunos casos se aumentó la tenacidad a tracción [49,51,54].

Tabla 10: Propiedades de tracción de las mezclas binarias tipo B.

Fase dispersa y tipo de mezcla	E_m/E_N	$\sigma_r \pm 2$ (MPa)	ε_r (%)
(SEBS) (B1)	0,75	10	5 ± 1
(SEBS/SEBS-f-DEM, 50/50) (B2)*	0,86	14	5 ± 1
(SEBS/SEBS-f-DEM, 50/50) (B3)	1,39	23	5 ± 1
(SEBS/SEBS-f-AM, 50/50) (B4)	0,98	25	18 ± 3

* Evaluación de tres procedimientos de mezclado

Aunque el impacto Izod con entalla de las mezclas no fue determinado, los requerimientos para obtener mezclas sin arcillas de PA-6 dúctiles son: (a) un adecuado tamaño de partículas de la fase dispersa y de la distancia entre ellas; (b) una distribución uniforme de las partículas de la fase dispersa; (c) los componentes de las mezclas deben ser capaces de transferir los esfuerzos aplicados; (d) un bajo valor en la relación de módulos de Young de la fase dispersa y de la matriz, y (e) un alto valor del módulo de Poisson y bajo valor de esfuerzo a la rotura de la fase dispersa [55]. Los requerimientos a, b y c pueden ser obtenidos mediante el control de la morfología de la mezcla e interacciones entre los componentes. Los requerimientos d y e se alcanzan mediante la selección de los componentes de la mezcla con una alta habilidad de deformación por cavitación. Estas deformaciones se calcularon mediante el modelo desarrollado por Liang *et al.* [55], que considera una alta adhesión entre las fases. Los módulos de Young utilizados de los componentes de las mezclas están reportados en la Tabla 8. El módulo de Poisson para los SEBS empleados fue de 0,495 y para los PEs de 0,46. Este último valor es inferior al del SEBS, por ende, su efectividad como agente de ductilidad es menor, aunque los mPEs tienen un valor menor en el módulo elástico. En la Tabla 7, se reportan además las deformaciones por cavitación para los polietilenos funcionalizados (Cav. Def., ε_v). Las deformaciones por cavitación para el SEBS y sus materiales funcionalizados calculados por el modelo se encontraron en un rango de 2 a 3, 6%, respectivamente. Por otra parte, Aróstegui *et al.* [56] encontraron una relación lineal entre el módulo de Young de la fase dispersa y la distancia crítica entre partículas para obtener ductilidad a

temperatura ambiente (IDc). Adicionalmente, Wu [57] propone que se debe obtener un incremento en la ductilidad de las mezclas binarias, cuando la distancia entre partículas es inferior a un valor crítico. Este valor es independiente de las propiedades de la matriz y puede relacionarse con el tamaño de las partículas y la fracción en volumen de la fase dispersa.

En la Tabla 7 se muestran los valores del diámetro mínimo de las partículas (D_{cA}) para obtener alta resistencia al impacto Izod con entalla en mezclas binarias tipo A, calculado por la relación de Aróstegui *et al.* [56]. Las mezclas mPE1-f-AM/PA1-OMMT y mPE3-f-AM/PA1-OMMT podrían ser dúctiles a temperatura ambiente; sin embargo, la última mezcla es la que tiene menor tamaño de partículas. Por su parte, las mezclas binarias con SEBS-f-AM son las que poseen menores cavitaciones por deformación y por ende deberían ser las más dúctiles y también las que tienen menores esfuerzos máximos. En los trabajos de López-Quintana *et al.* [46,47] se encontró un aumento considerable en la resistencia al impacto Izod con entalla (2000 % de incremento) en mezclas de PA-6 como matriz y copolímeros de polietileno funcionalizados con AM como fase dispersa, cuando se siguieron los requerimientos antes mencionados.

Sin embargo, en mezclas reactivas con arcilla habría que tomar en cuenta otros factores adicionales, tales como el grado de dispersión de la arcilla y el tamaño de los aglomerados (tactoides), la localización de la misma en las diferentes fases de la mezcla, el tipo de surfactante usado en la modificación de la arcilla, y otros micromecanismos de deformación que pueda inducir la arcilla.

4. CONCLUSIONES

En todas las mezclas de nanocompuestos de PA-6 como fase mayoritaria con poliolefinas (PELBD y mPEs), se determinó que hubo una disminución en el valor de módulo de Young y esfuerzo de rotura al añadir la fase dispersa a la poliamida 6 con montmorillonita. En alguno de los casos se encontró un aumento en el valor de porcentaje de elongación a la rotura, y la tenacidad a tracción de las mezclas resultó superior a la mostrada por los nanocompuestos en ausencia de la fase dispersa. Para los polietilenos metalocénicos y el PELBD con diferentes características moleculares, se obtuvo una similar elongación a la rotura para todas las mezclas con respecto a la PA6 cargada con OMMT. El

PELBD-f-AM como fase dispersa es el que otorgó las mejores propiedades mecánicas en las mezclas binarias. Las propiedades de tracción de las mezclas ternarias con SEBS/SEBS-f-AM resultaron inferiores a las de mezclas ternarias con polietilenos metalocénicos como fase dispersa y el SEBS-f-AM como agente compatibilizante.

Los análisis mediante TEM y SEM confirmaron los resultados obtenidos en los ensayos mecánicos. El primero mostró la dispersión de la arcilla en la matriz polimérica la cual formó estructuras tactoides, intercaladas y exfoliadas, mientras que el segundo permitió determinar diferencias en la morfología de las mezclas según el agente compatibilizante empleado y el tipo de fase dispersa. Los materiales funcionalizados con AM resultaron más eficientes tanto en la preparación de los nanocompuestos de PP como en las mezclas de nanocompuestos de PA-6 en comparación a los funcionalizados con DEM.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al FONACIT (Proyecto S1-2002-000518), a los Laboratorios “E” y “B” de la UNIVERSIDAD SIMÓN BOLÍVAR, al Laboratorio de Materiales del INSA (Lyon), a POLIOLEFINAS INTERNACIONALES C.A. POLINTER, a CEMENTOS CARIBE, y al Proyecto CYTED VIII.11.

6. REFERENCIAS

- [1] Akkapeddi K, “Rubber Toughening of Polyamides by Reactive Blending”. En: Baker W, Scott C, Hu G-H (eds.), *Reactive Polymer Blending*. Cincinnati (EE.UU.): Hanser Gardner Publications, 2001, p. 207-254.
- [2] Liu N. C, Huang H, “Types of Reactive Polymers Used in Blending”. (eds.), *Reactive Polymer Blending*. Cincinnati (EE.UU.): Hanser Gardner Publications, 2001, p. 14-42.
- [3] Thomas S, Groeninckx G, *Polymer* 1999; **40** (21): 5799-5819.
- [4] Chazeau L, Gauthier C, Vigier G, Cavaillé JY, “Relationships between Microstructural Aspects and Mechanical Properties of Polymer-Based Nanocomposites”. En: Naiwa HS (ed.), *Handbook of Organic-Inorganic Hybrid Materials and Nanocomposites*. California (EE.UU.): American Scientific Publisher, 2003, p. 63-111.
- [5] Ray SS, Okamoto M, *Prog. Polym. Sci.* 2003; **28** (11): 1539-1641.
- [6] Liu L, Qi Z, Zhu X, *J. Appl. Polym. Sci.* 1999; **71** (7): 1133-1138.
- [7] Cho JW, Paul DR, *Polymer* 2001; **42** (3): 1083-1094
- [8] García-López D, Gobernado-Mitre I, Fernández JF, Merino JC, Pastor JM, *Polymer* 2005; **46** (8): 2758-2765.
- [9] Varlot K, Reynaud E, Kloppfer MH, Vigier G, Varlet J, *J. Polym. Sci.-B Polym. Phys.* 2001; **39** (12): 1360-1370.
- [10] Norma ASTM D 638-02: *Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics*, Vol. 8.01. Filadelfia (EE.UU.): ASTM International, 2003.
- [11] Müller AJ, Bálsamo V, Rosales CM, *Polym. Net. Blends* 1992; **2** (4): 215-223.
- [12] Müller AJ, Rosales CM, Balsamo V, Marín V, Díaz C, “Calorimetric, Mechanical and Rheological Study of Low Density Polyethylene and Linear Low Density Polyethylene Blends”. En: Proceedings del *7th Annual Meeting of PPS*. Hamilton (Cánada): Polymer Processing Society (PPS), 1991, p. 450-451.
- [13] Müller AJ, Bálsamo V, Da Silva F, Rosales CM, Sáez AE, *Polym. Eng. Sci.* 1994; **34** (19): 1455-1463.
- [14] Rosales C, Perera R., Gamboa A, Payares M, “Estimation of the Elongational Viscosity of Polyethylenes in a Converging Die”. En: Proceedings del *7th International Symposium on Transport Phenomena (ISTP-7) in Manufacturing Processes*. Acapulco (México): The Pacific Center of Thermal-Fluid Engineering (PCTFE), 1994, p. 84-87.
- [15] Rosales C, Perera R. *Rev. Plást. Mod.* 1994; **68** (462): 544-548.
- [16] Matos ME, Rosales C, Müller AJ, Favis BD, “Polystyrene/Polypropylene Blends: Morphology/Interphase Relationship, Rheological and Calorimetric Behavior”. En: Proceedings del *55th Annual Technical Conference (ANTEC)-SPE*. Toronto (Canada): Society of Plastics Engineers (SPE), 1997, p. 2552-2556.
- [17] Ichazo MN, González J, Albano C, Rosales C, Perera R, Navas R, “Mechanical Behavior of PP/HDPE/EPR Blends with Calcium

- Carbonate”. En: Proceedings del *56th Annual Technical Conference (ANTEC)-SPE*. Atlanta (EE.UU.): Society of Plastics Engineers (SPE), 1998, p. 3503-3506.
- [18] Rosales C, Márquez L, Perera R, González J, Ichazo M, Sánchez A, Rojas H, “Funcionalización de Polímeros y su Uso en el Mezclado Reactivo”. En: *Memorias del III Simposio Argentino de Polímeros SAP'97*. Bahía Blanca (Argentina): 1997; p. C8-C11.
- [19] Rojas B, Vivas M, Rosales C, González J, Perera R, *Rev. Plást. Mod.* 1995; **69** (468): 555-560.
- [20] González J, Rosales C, Ichazo MN, Rojas H, “Study of PVC/Grafted Polyethylenes Blends” En: Proceedings del *57th Annual Technical Conference (ANTEC)-SPE*. Nueva York (EE.UU.): Society of Plastics Engineers (SPE), 1999, p. 3878-3881.
- [21] González J, Rosales C, Albano C, Luis A, Candal. MV, “Morphological, Thermal and Mechanical Properties of PET/PP-g-DEM and Nylon 6/PP-g-DEM Blends” En: Proceedings del *56th Annual Technical Conference (ANTEC)-SPE*. Atlanta (EE.UU.): Society of Plastics Engineers (SPE), 1998, p. 3507-3511.
- [22] González J, Albano C, Sciamanna R, Ichazo M, Rosales C, Martínez J, Candal M, *Polym. Degrad. Stabil.* 2000; **68** (1): 9-19.
- [23] Freitas MI, Villarreal N, Garcia D, Pastor JM, Rosales C, Merino JC, “Study of Polypropylene/Polyamide 6 Blends by Raman Microspectroscopy”. En: Proceedings del *60th Annual Technical Conference (ANTEC)-SPE*. San Francisco (EE.UU.): Society of Plastics Engineers, 2002, p. 3882-3886.
- [24] Sánchez A, Rosales C, Laredo E, Müller AJ, Pracella M, *Macromol. Chem. Phys.* 2001; **202** (11): 2461-2478.
- [25] Perera, R, Rosales C, Márquez L. Montaña L. *Rev. Facultad de Ingeniería UCV* 2004: **19** (1): 89-106.
- [26] Rosales C, González J, Rojas H, Misinski G, Vivas M. *Rev. Facultad de Ingeniería UCV* 1999; **14** (2): 89-102.
- [27] Rosales C, Perera R, Rojas H, Mejias K, Sánchez A, *J. Macromol. Sci.-A Pure Appl. Chem.* 1998; **A35** (7-8): 1187-1205.
- [28] Rojas B, Márquez L, Rosales C, Vivas M. *Rev. Plást. Mod.* 1994; **68** (462): 595-599.
- [29] Rosales C, Márquez L, Gonzalez J, Perera R, Rojas B, Vivas M, *Polym. Eng. Sci.* 1996; **36** (17): 2247-2252.
- [30] Rosales C, Perera R, Beaz F, Rodríguez L, García J, Martínez R, *Mater. Eng.* 1993; 4 (2): 153-169.
- [31] Rosales C, Rojas H, Perera R, Sánchez A. *J. Macromolecules Science. Pure and Appl. Chem.* 2000; **A37** (10): 1227-1245.
- [32] Rosales C, Márquez L, Perera R, Rojas H, *Eur. Polym. J.* 2003; **39** (9): 1899- 1915.
- [33] Ichazo M, Rosales C, Perera R, Sánchez A. M, Rojas H, Vivas M, *Lat. Am. Appl. Res.* 1996; **26** (1): 77-81.
- [34] Rosales C, Perera R, Rojas H, “Grafting Extrusion of Low Density Polyethylenes”. En: Proceedings del *57th Annual Technical Conference (ANTEC)- SPE*. New York (EE.UU.): Society of Plastics Engineers (SPE), 1999, p. 7-11.
- [35] Rosales C, Perera R, Ichazo M, González J, Rojas H, Sánchez A, Díaz-Barríos A, *J. Appl. Polym. Sci.* 1998; **70** (1): 161-176.
- [36] Rosales C, Perera R, Ichazo M, González J, Rojas H, Sánchez A, *J. Appl. Polym. Sci.* 1999; **73** (13): 2549-2567.
- [37] Rosales C, Payares M, Rojas H, Mendes J, Jiménez R, Romero C, "Influence of Extruder's Mixing Section Configuration on the Residence Time Distribution” En: Proceedings del *7th International Symposium on Transport Phenomena (ISTP-7) in Manufacturing Processes*. Acapulco (México): The Pacific Center of Thermal-Fluid Engineering (PCTFE), 1994, p. 78-83.
- [38] Villarreal N, Pastor JM, Perera R, Rosales C, Merino JC, “Effect of Chemical Modification on Polyolefin Crystalline Structures”. En: Proceedings del *60th Annual Technical Conference (ANTEC)-SPE*. San Francisco (EE.UU.): Society of Plastics Engineers (SPE), 2002, p. 3812-3816.
- [39] Villarreal N, Pastor JM, Perera R, Rosales C, Merino JC, *Macromol. Chem. Phys.* 2002; **203** (1): 238-244.
- [40] Moad G, *Prog. Polym. Sci.* 1999; **24** (1): 81-142.
- [41] Cerato AB, Lutenegeger AJ, *Geotech. Test. J.*

- 2002; **25** (3): 315-321.
- [42] Hu GH, “Reactive Blending in Screw Extruders”. En: Baker W, Scott C, Hu G-H (eds.), *Reactive Polymer Blending*. Cincinnati (EE.UU.): Hanser Gardner Publications, 2001, p. 143-205.
- [43] Wu S, *Polym. Eng. Sci.* 1987; **27** (5): 335-343.
- [44] Ishida H, Campbell S, Blackwell J, *Chem. Mater.* 2000; **12** (5): 1260-1267.
- [45] Yu Z-Z, Ou Y-C, Hu G-H, *J. Appl. Polym. Sci.* 1998; **69** (9): 1711-1718
- [46] López-Quintana S, *Elastómeros Termoplásticos de PA6 y Copolímeros Metalocénicos Obtenidos Mediante Extrusión Reactiva e Irradiación Beta*, Tesis doctoral. Valladolid (España): Universidad de Valladolid, 2005.
- [47] López-Quintana S, Rosales C, Gobernado Mitre I, Merino JC, Pastor JM, “Characterization of Ternary Blends with Metallocene Copolymers and PA-6”. En: *Proceedings del 63th Annual Technical Conference (ANTEC)-SPE*. Boston (EE.UU.): Society of Plastics Engineers (SPE), 2005, p. 2461-2465.
- [48] Perera R, Rosales C, Cafiero M, Da Silva S, Poirier T. “Nanocomposites of polyamide 6/metallocene polyethylene/grafted SEBS with montmorillonite”. En: *Proceedings del 63th Annual Technical Conference (ANTEC)-SPE*. Boston (EE.UU.): Society of Plastics Engineers (SPE), 2005, p. 1396-1400.
- [49] Contreras V, Cafiero M, Da Silva S, Rosales C, Perera R, *Polym. Eng. Sci.* 2006; **46** (8): 1111-1120.
- [50] Benavente R, Pérez E, Quijada R, *J. Polym. Sci.-B Polym. Phys.* 2001; **39** (3): 277-283.
- [51] Chow WS, Mohd Ishak ZA, Karger-Kocsis J, Apostolov AA, Ishiaku US, *Polymer* 2003; **44** (24): 7427-7440.
- [52] Masenelli-Varlot K, Reynaud E, Vigier G, Varlet J, *J. Polym. Sci.-B Polym. Phys.* 2002; **40** (3): 272-283.
- [53] Huang JJ, Keskkula H, Paul DR, *Polymer* 2004; **45** (12): 4203-4215.
- [54] Varela C, Rosales C, Perera R, Matos M, Poirier T, Blunda J, Rojas H, *Polym. Composite* 2006; **27** (4): 451-460.
- [55] Liang H, Jiang W, Zhang J, Jiang B, *J. Appl. Polym. Sci.* 1996; **59** (3): 505-509
- [56] Aróstegui A, Gaztelumendi M, Nazábal J, *Polymer* 2001; **42** (23): 9565-9574.
- [57] Wu S, *Polymer* 1985; **26** (12): 1855-1863.

Prof. Carmen M. Rosales Castillo

Profesora e investigadora venezolana egresada como *Ingeniero Químico* de LA UNIVERSIDAD DEL ZULIA (1973), obteniendo el *Diploma de Estudios Avanzados (DEA)* en “Físico-Química Macromolecular” de la ÉCOLE D’APPLICATION DES HAUTS POLYMÈRES de Francia (1977), siendo actualmente Profesora Titular de la UNIVERSIDAD SIMÓN BOLÍVAR (USB), adscrita al Dpto. de Mecánica. Cargos desempeñados: Jefe del Laboratorio “E” de la USB (1990-1994), Coordinadora de la Carrera y del Post-grado de Ingeniería de Materiales (1996-2000). Posee 30 publicaciones en revistas arbitradas y 95 publicaciones en actas de congresos en el área de polímeros. Ha dictado varias conferencias invitadas: una en Bahía Blanca (Argentina) y tres en Venezuela. Ha impartido Cursos de Formación en las empresas venezolanas INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO C.A. (INDESCA), QUIFOVEN C.A., e INTEVEP-Filial de PDVSA, en instituciones académicas como LA UNIVERSIDAD DEL ZULIA (Maestría de Ingeniería Química. Maracaibo, Venezuela) y UNIVERSIDAD DE LOS ANDES (Bogotá, Colombia); así como Cursos de Aplicación dictados en la UNIVERSIDAD DE ORIENTE (Venezuela). También ha sido invitada a dictar diversos seminarios en la FUNDACIÓN PARA LA INVESTIGACIÓN Y EL DESARROLLO EN TRANSPORTE Y ENERGÍA, CIDAUT (Parque Tecnológico de Boecillo. Valladolid, España), INSTITUTO DE CAPACITACIÓN E INVESTIGACIÓN DEL PLÁSTICO Y DEL CAUCHO, ICIPC (Medellín, Colombia), y Facultad de Ciencias de la UNIVERSIDAD DE CHILE (Santiago, Chile). Distinguida con el *Premio a la Labor Docente* de la USB en el año 2000, Premios CONABA y CONADES, y acreditada al *Programa de Promoción al Investigador Nivel III (PPI III)*, auspiciado por la FUNDACIÓN OBSERVATORIO NACIONAL DE CIENCIA TECNOLÓGICA E INNOVACIÓN (antes Fundación Venezolana de Promoción al Investigador), adscrita al MINISTERIO DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA de Venezuela.