

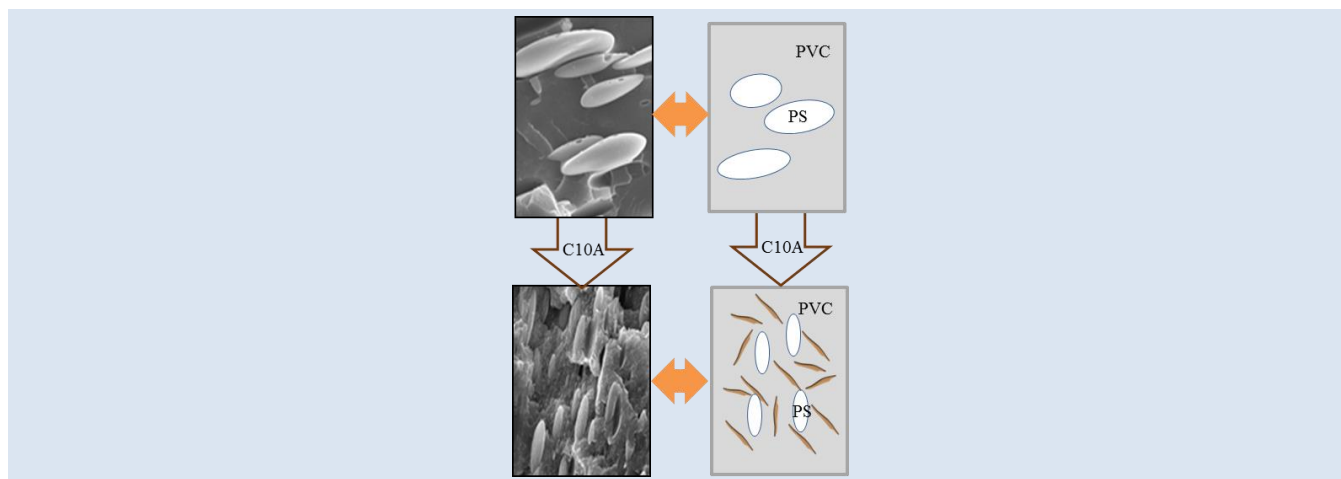
ESTABILIZACIÓN DE MEZCLAS POLICLORURO DE VINILO/POLIESTIRENO CON UNA MONTMORILLONITA MODIFICADA

Helen Inciarte¹, Haydée Oliva^{1*}, Angel Ysea¹, David Echeverri² y Luis Rios²

1: Laboratorio de Polímeros y Reacciones, Universidad del Zulia, 4011, Zulia, Venezuela

2: Grupo Procesos Químicos Industriales, Universidad de Antioquia UdeA; Calle 70 No. 52-21, Medellín, Colombia.

* e-mail: holiva@fing.luz.edu.ve



RESUMEN

Se analizó la resistencia al desmezclado del sistema heterogéneo policloruro de vinilo (PVC)/poliestireno (PS) en presencia de una arcilla comercial modificada (Cloisite 10A, C10A). Las mezclas se prepararon usando tetrahidrofurano (THF) como solvente. La organoarcilla C10A se concentró en la fase rica en PVC, a pesar de la similitud estructural entre los modificadores orgánicos de la arcilla y el PS. La localización de la arcilla tuvo un efecto significativo en la estabilidad de las mezclas. A diferencia de cuando la arcilla se ubicó en la fase dispersa rica en PVC, la presencia de la organoarcilla en el PVC como fase continua, previno el desmezclado espontáneo, redujo el tamaño de los dominios dispersos de PS y promovió la adhesión interfacial. El incremento en el espaciamiento basal observado en los difractogramas, es consistente con la intercalación de cadenas poliméricas entre las láminas de arcilla. Las micrografías obtenidas por TEM revelaron la coexistencia de estructuras exfoliadas, intercaladas y de tactoides.

Palabras Claves: nanocompuestos, compatibilización, polimezcla, distribución de arcilla.

STABILIZATION OF POLYVINYL CHLORIDE/POLYSTYRENE BLENDS WITH A MODIFIED MONTMORILLONITE

ABSTRACT

The demixing resistance of the heterogeneous polyvinyl chloride (PVC)/polystyrene (PS) system was analyzed in the presence of a modified commercial clay (Cloisite 10A, C10A). The blends were prepared using tetrahydrofuran (THF) as solvent. The C10A organoclay was concentrated in the PVC-rich phase, despite the structural similarity between the organic modifiers of the clay and the PS. Localization of the clay had a significant effect on the stability of the blends. Unlike when the clay was located in the dispersed phase rich in PVC, the presence of the organoclay in the PVC as a continuous phase, prevented spontaneous demixing, reduced the size of dispersed PS domains and promoted interfacial adhesion. The increase in basal spacing observed in the diffractograms is consistent with the intercalation of polymer chains between the clay layers. The micrographs obtained by TEM revealed the coexistence of exfoliated, intercalated and tactoid structures.

Keywords: nanocomposites, compatibilization, polyblend, clay distribution.

1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años el número de publicaciones relacionadas con la incorporación de arcilla en mezclas de polímeros inmiscibles ha incrementado significativamente [1]. La reducción en el tamaño promedio de los dominios dispersos es probablemente el efecto más notable cuando se trata de mezclas heterogéneas, un comportamiento similar al que resulta cuando se adicionan o se generan *in situ* agentes compatibilizantes convencionales, como los copolímeros de bloque o de injerto. Algunos de los fenómenos que tienen lugar y que conducen a la obtención de una dispersión fina de la mezcla son: i) la reducción de la energía interfacial por la adsorción de cadenas de polímeros entre las galerías o superficie de la arcilla; ii) la inhibición de la coalescencia por la presencia de una barrera sólida alrededor de las gotas del polímero disperso; iii) los cambios en las viscosidades de las fases debido al mayor porcentaje de sólido cuando se adiciona la carga; iv) la inmovilización de las gotas o de la matriz, debido a la formación de una red tridimensional cuando la concentración del sólido excede el umbral de percolación; y v) la estabilización estérica de las gotas por la intercalación de uno de los polímeros entre las partículas del mineral [2-5]. Cabe destacar que el término “gota” en este contexto se refiere a los dominios del polímero disperso en estado fundido o en solución, dependiendo del método empleado durante la preparación de la polimezcla.

Es posible identificar algunos mecanismos de estabilización mediante la determinación de la localización y/o distribución de las partículas de arcilla en la matriz (fase continua), en las gotas (fase dispersa) o en la interfase de las mezclas poliméricas [6]. Algunos factores cinéticos y termodinámicos que afectan la distribución de la arcilla son: las interacciones polímeros-carga; la reología de la mezcla (es decir la masa molar de los polímeros, la presencia de un solvente, la concentración de los componentes en el sistema); y finalmente, el método de preparación, que incluye el modo de adición de los componentes, el tiempo de mezclado y la velocidad de agitación.

Hasta el momento, se ha predicho la localización de las partículas inorgánicas en una polimezcla binaria (polímero A/Polímero B) a partir del coeficiente de humectación, ω_a , que toma en cuenta las energías interfaciales entre cada homopolímero y la

nanocarga. Si $\omega_a > 1$, la arcilla se confinará en el polímero B; Si $\omega_a < -1$, la arcilla se encontrará en el polímero A; y si $-1 < \omega_a < 1$, la arcilla se ubicará en la interfase [7-14].

El mejoramiento de las propiedades mecánicas, térmicas y de barrera por el uso de arcillas en mezclas de polímeros inmiscibles ha sido ampliamente reportado. Sin embargo, aún persisten algunas discrepancias en cuanto a la capacidad compatibilizante de estos filosilicatos laminares. Son pocas las publicaciones relacionadas con la distribución de nanocargas entre las fases involucradas en un sistema inestable. Bandyopadhyay *et al.* [15] investigaron a través del análisis de las propiedades viscoelásticas de los materiales, el reparto de arcillas modificadas y no modificadas entre las fases de mezclas inmiscibles de cauchos con distintas polaridades, entre ellas: caucho natural (NR)/caucho natural epoxidado (ENR) (no polar-polar) y NR/polibutadieno (BR) (no polar-no polar). Para las mezclas 50:50 NR/ENR, el 42 % de la organoarcilla Cloisite 30B migró hacia la fase del polímero no polar (NR), mientras que para la mezcla de igual composición pero en presencia de la Cloisite Na⁺, solo un 7 % se localizó en esta fase. La distribución de arcilla fue dependiente también de la estructura de los polímeros constituyentes del sistema. Así, para las mezclas NR/BR se encontró que un 85 % o 55 % de las arcillas Cloisite 30B o Cloisite Na⁺ respectivamente, se localizó en la fase NR.

Más recientemente, se han reportado [16] algunos resultados para el sistema PS/polibutadieno (PB) con una alta concentración de organoarcillas y usando estireno como solvente. En todos los casos, la concentración másica de PS fue superior al 50 %. Se encontró que la arcilla se concentró principalmente en la fase rica en PB, lo cual se atribuyó a la afinidad entre este homopolímero y los modificadores de la arcilla. La presencia de arcilla previno el desmezclado aumentando la estabilidad de las mezclas.

El objetivo de este trabajo es determinar cuantitativamente la distribución de arcilla entre las fases de mezclas poliméricas heterogéneas con diferentes polaridades, a fin de establecer una correlación entre el reparto de la carga inorgánica y la estabilidad de la emulsión polimérica. Para tal fin, se prepararon mezclas en solución de dos polímeros termoplásticos, amorfos e inmiscibles, el PS y el

PVC, en presencia de una arcilla comercial modificada. Estos polímeros fueron seleccionados considerando que son "commodities" y por lo tanto, representan una importante fuente de residuos sólidos, potencialmente reciclables mediante la preparación de mezclas. El uso de tetrahidrofurano (THF) como un disolvente común para ambos polímeros promueve la distribución de la arcilla [17] al disminuir las viscosidades del sistema con respecto a la mezcla en fundido de estos polímeros, y facilita la separación en macrofases de las mezclas [18].

2. PARTE EXPERIMENTAL

Las mezclas se prepararon mediante el mezclado en solución de los polímeros, a temperatura ambiente y a tres composiciones distintas PVC/PS: 20/80, 50/50 y 80/20, expresadas como relaciones másicas de los componentes poliméricos.

2.1 Materiales

Se utilizó un PVC (en polvo y sin plastificantes) con valor K igual a 67 (determinado conforme a la Norma ISO 1628-1:2009 [19]) y un PS de propósitos generales con un $\overline{M}_n$ de 119,6 kg/mol y una polidispersidad de 1,9. Ambos polímeros fueron suministrados por la industria petroquímica local (Zulia, Venezuela). Como solvente, se usó THF (Sigma-Aldrich, $\geq 99,9\%$) previamente destilado; y como carga, la montmorillonita comercial C10A, modificada con una sal cuaternaria de amonio que contiene en su estructura dos sustituyentes metilo, uno bencilo y una cadena alifática larga. Ésta organoarcilla fue provista por Southern Clay Products, Inc. y usada tal como se recibió.

2.2 Preparación de las mezclas

Se predispersaron 0,6 g de arcilla en 100 ml de THF bajo agitación mecánica (Heidolph, RZR 2020) durante 30 min a 250 rpm. Posteriormente, se incorporaron el PS y PVC (15 g en total) de manera secuencial. Esto representa un 4 % de organoarcilla respecto a la masa total de polímero y un 2,4 % de MMT, sustrayendo el 39 % de la masa que corresponde al modificador orgánico (cabe resaltar que este último porcentaje másico fue determinado experimentalmente por calcinación). En primer lugar se adicionó el PS y se agitó la mezcla por 24 h a 500 rpm. Luego, se añadió el PVC y se mantuvo la agitación a las mismas condiciones durante 24 h más. De la misma manera se prepararon mezclas sin

arcilla para efectos de comparación. En todos los casos, las mezclas se dividieron en varias porciones para su caracterización: i) se tomaron muestras para determinar la viscosidad Brookfield de cada sistema a 25°C y a diferentes velocidades de deformación; ii) una porción fue sometida a secado para su posterior caracterización; y iii) la mayor parte de la mezcla se reservó en tubos sellados para el análisis de su estabilidad (resistencia al desmezclado). Se registró diariamente el volumen de las fases generadas de las mezclas inestables hasta completar los 40 días luego de haber sido preparadas. Finalmente, se extrajeron cuidadosamente las fases y se secaron bajo vacío hasta alcanzar peso constante.

2.3 Caracterización

2.3.1 Determinación de la composición de las macrofases

La composición de cada fase se determinó a partir de la combinación de varias técnicas. i) La fracción másica de THF se calculó a partir de la diferencia entre las masas de las fases húmeda y seca; ii) la composición de cada homopolímero se determinó por espectroscopia de infrarrojo con transformadas de Fourier (FTIR), a partir de las relaciones de absorbancia entre las señales características del PS (699 cm^{-1} , C-H Ar) y del PVC (616 cm^{-1} , C-Cl) para obtener la relación másica PVC/PS mediante una curva de calibración previamente construida. Debido al solapamiento de las bandas del PS y PVC a 699 cm^{-1} , fue necesario sustraer la contribución del PVC a la absorbancia a esta longitud de onda; finalmente, iii) el contenido de C10A se determinó gravimétricamente luego de la calcinación de las muestras a 700 °C. Adicionalmente, la presencia de arcilla se verificó por la aparición de las señales a 1038-1040 cm^{-1} atribuibles a la vibración de los enlaces Si-O en el espectro IR de las fases.

2.3.2 Análisis morfológico

Se analizó la morfología y la composición elemental superficial de algunas mezclas con y sin organoarcilla por microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis por rayos X de energía dispersiva (EDX), usando un microscopio electrónico JOEL Modelo JSM 6390 acoplado a un detector de rayos X Oxford Instrument Modelo 7582 para microanálisis (137 eV de resolución).

El análisis por difracción de rayos X (XRD) de los composites se llevó a cabo en un difractómetro Empyrean PANalytical usando radiación de Cu ($\lambda=1,540598 \text{ \AA}$, 45 kV, 40 mA). El espaciamiento basal de la arcilla, d_{001} , se calculó de acuerdo con la ecuación de Bragg. Adicionalmente, se verificó el estado de dispersión de la organoarcilla por microscopía electrónica de transmisión (TEM), empleando un microscopio FEI Tecnai F20 Super-Twin operando a 200 kV.

2.3.3 Análisis térmico

Las temperaturas de transición vítrea (T_g) y la estabilidad térmica de los polímeros puros y de algunos materiales compuestos se determinaron empleando un calorímetro diferencial de barrido DSC TA Instrument serie Q200 y una termobalanza Perkin-Elmer TGA 7, respectivamente. En ambos casos se usó una velocidad de calentamiento de $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$, bajo atmosfera de nitrógeno. Se consideró el segundo calentamiento para la estimación de las T_g por DSC.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1 Viscosidad Brookfield

De acuerdo con los resultados de viscosidad Brookfield, las mezclas PS/PVC/THF con y sin arcilla mostraron el comportamiento típico de fluidos pseudoplásticos. Como era de esperar, la viscosidad de las polimezclas con C10A fue mayor a la de las mezclas análogas sin arcilla (Figura 1). La modificación de la MMT con sales que contienen sustituyentes orgánicos favorece las interacciones polímero-carga, afectando la viscosidad de la dispersión.

En un sistema ternario polímero A/polímero B/solvente, las interacciones termodinámicas e hidrodinámicas son fundamentales en la determinación de la viscosidad de las mezclas. Las interacciones entre los segmentos de un mismo polímero, entre cada polímero y el solvente, y entre el polímero A y el polímero B, afectan la viscosidad dependiendo del tipo de solvente [20]. De acuerdo con los parámetros de solubilidad del PVC y PS, el THF es buen solvente para ambos homopolímeros [21]. Las interacciones favorables entre el PVC y el solvente, y las interacciones repulsivas entre los segmentos de cadena de este mismo polímero, causan la expansión del ovillo de PVC. Sin

embargo, en las mezclas ternarias PVC/PS/THF, debido a la incompatibilidad entre ambos polímeros, la presencia de PS produce una contracción en las cadenas de PVC y por lo tanto, una reducción de la viscosidad con el incremento de la concentración de PS.

La viscosidad de las mezclas con C10A respecto a la de los patrones sin arcilla a la misma velocidad de deformación es ligeramente mayor cuando aumenta la fracción de PVC en el sistema (Figura 1). Esto, puede atribuirse posiblemente a la preferencia de la arcilla por este polímero y por ende, a su localización en la fase rica en PVC.

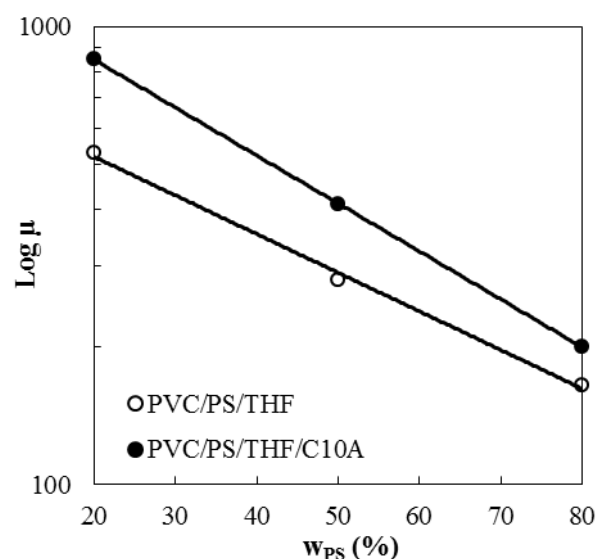


Figura 1. Viscosidad de las mezclas PVC/PS/THF y PVC/PS/THF/C10A en función de la fracción másica de PS en el sistema, a una velocidad de deformación de $14,2 \text{ s}^{-1}$.

3.2 Análisis composicional global

Se llevó a cabo un análisis composicional por EDX de las partículas dispersas y de la matriz en las mezclas de PVC/PS/C10A. En la Figura 2 y en la Tabla 1 se presentan los resultados para las muestras PVC₂₀/PS₈₀/C10A y PVC₈₀/PS₂₀/C10A.

En el primer caso (Figura 2a), se muestra la micrografía de una mezcla que consiste de partículas dispersas de PVC en una matriz de PS; mientras que en el segundo caso (Figura 2b), la fase dispersa y la fase continua están compuestas por PS y PVC, respectivamente. La señal de Cl en la Tabla 1, es asignable a la presencia de PVC y la presencia de la

arcilla fue detectada, a través de señales de Al y Si, únicamente en la fase rica en PVC.

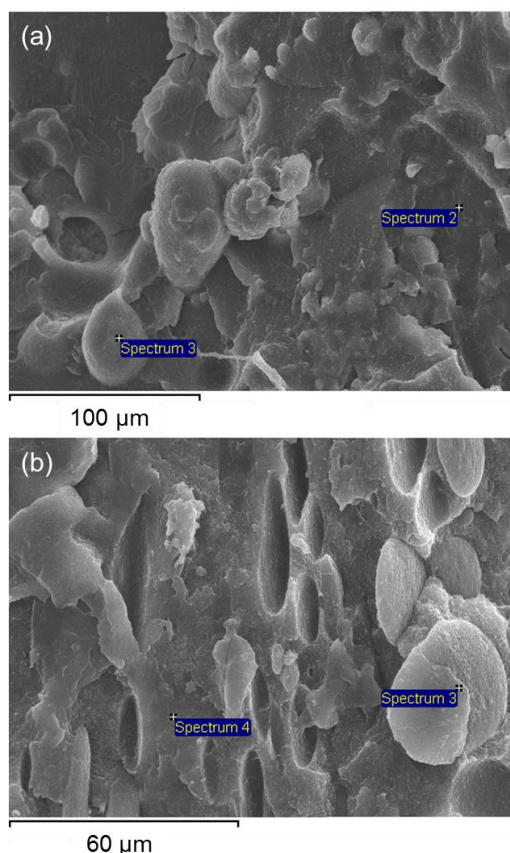


Figura 2. Micrografías SEM de las mezclas PVC/PS/C10A. (a) PVC₂₀/PS₈₀/C10A; (b) PVC₈₀/PS₂₀/C10A.

Tabla 1. Análisis EDX de la matriz y de las gotas dispersas de la superficie de fractura de las mezclas PVC₂₀/PS₈₀/C10A y PVC₈₀/PS₂₀/C10A (Figura 2).

Mezcla	Zona de análisis	W _{Elemento} (%)				
		C	Cl	O	Al	Si
PVC ₂₀ /PS ₈₀ /C10A	Matriz	97	3	-	-	-
	Gotas	-	61	25	4	10
PVC ₈₀ /PS ₂₀ /C10A	Matriz	-	73	23	1	3
	Gotas	83	1	16	-	-

3.3 Separación en macrofases

Las fracciones en volumen de las fases a los 40 días después de haber sido preparadas las mezclas se muestran en la Figura 3. A excepción del sistema PVC₈₀/PS₂₀/THF/C10A, todas las mezclas se separaron en dos fases, una inferior (FI) y una superior (FS). Las fracciones en volumen de las fases inferiores de las mezclas aumentaron con el

contenido de PVC y en presencia de la arcilla. Cabe destacar que cuando se monitoreó la evolución de los volúmenes de las fases, en todos los casos las muestras con organoarcilla alcanzaron el estado estacionario aparente desde el inicio, lo cual es consistente con su mayor viscosidad. Si se consideran los resultados obtenidos por EDX antes discutidos, la C10A mostró preferencia por la fase rica en PVC. La localización de la organoarcilla en esa fase posiblemente inhibe la transferencia de masa hacia la fase superior, causando la retención de una mayor proporción de solvente o de PS y solvente en esa fase. En ese caso, los efectos cinéticos y de barrera explican el comportamiento observado.

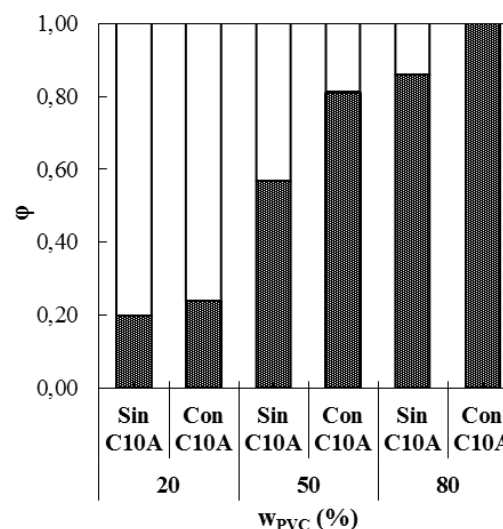


Figura 3. Fracciones volumétricas de las fases superior (en blanco) e inferior (trama) a los 40 días de preparadas las mezclas.

3.3.1 Composición de las fases

Con el fin de comprobar las hipótesis antes mencionadas, se determinó la composición para cada fase, tal y como se puede comprobar en la Tabla 2. En todos los casos, se confirmó que la fase superior consistió de una solución PS/THF, independientemente de la presencia de organoarcilla. Por el contrario, la fase inferior estuvo compuesta principalmente de PVC, PS disperso, THF y C10A cuando esta última se añadió a la mezcla.

Si bien se ha reportado que el PVC y el PS son inmiscibles entre sí [22-24], se encontró una pequeña fracción de PS en la fase rica en PVC para

las mezclas sin arcilla. En presencia de la C10A, la fracción de PS en las fases inferiores dependió de la composición de la mezcla. Cuando el porcentaje de PVC en la mezcla polimérica fue del 20 %, se encontró un 5 % de PS respecto a la masa total de polímero en la fase inferior, y alcanzó el 25 % cuando la composición de PVC en la mezcla aumentó al 50 %. Por el contrario, cuando la matriz de la mezcla heterogénea estuvo compuesta por

PVC, THF y C10A (PVC₈₀/PS₂₀/THF/C10A), no se observó desmezclado, probablemente debido a factores cinéticos [25-30], ya que esta mezcla fue la que presentó la mayor viscosidad (Figura 1). Además, la organocilla dispersa en la matriz, promueve la estabilización de la mezcla por impedimento estérico, inhibiendo la coalescencia de las gotas de PS [30-37].

Tabla 2. Composiciones de las macrofases separadas a partir de las mezclas.

Mezcla	w_{PVC} (%)	$\mu^a)$ (cp)	Fase Superior					Fase Inferior				
			$W_{FS}^b)$	w_{PVC}	w_{PS}	w_{THF}	w_{C10A}	$W_{FI}^b)$	w_{PVC}	w_{PS}	w_{THF}	w_{C10A}
PVC ₂₀ /PS ₈₀	20	165	0,739	0	0,185	0,815	-	0,261	0,121	0,020	0,858	-
PVC ₅₀ /PS ₅₀	50	280	0,370	0	0,207	0,793	-	0,630	0,153	0,006	0,841	-
PVC ₈₀ /PS ₂₀	80	530	0,133	0	0,233	0,767	-	0,867	0,163	0,009	0,828	-
PVC ₂₀ /PS ₈₀ /C10A	20	200	0,745	0	0,177	0,823	0	0,255	0,135	0,006	0,834	0,025
PVC ₅₀ /PS ₅₀ /C10A	50	410	0,185	0	0,233	0,767	0	0,815	0,123	0,042	0,824	0,012
PVC ₈₀ /PS ₂₀ /C10A	80	850	No se separó en macrofases									

^{a)} Viscosidad de las mezclas a 14.2 s⁻¹

^{b)} W_{FS} y W_{FI} representan las fracciones máxicas de las fases superiores e inferiores, respectivamente.

3.3.2 Reparto de los componentes entre las fases

Se calculó el coeficiente de reparto aparente (R_i) de los componentes entre las fases de las mezclas inestables. Los resultados se presentan en la Tabla 3. R_i representa la fracción máxica (en porcentaje) del componente i que migró hacia la fase superior y/o inferior luego de transcurrir 40 días de preparadas las mezclas.

La mayor parte de PS (>56 %) se encontró en la fase superior. Sin embargo, la pequeña fracción de este polímero presente en la fase inferior de las mezclas sin arcilla, puede explicarse en función de la alta viscosidad del PVC que actúa como matriz en esa

fase. La mayor viscosidad del PVC en relación a la del PS limita la difusión del polímero estirénico hacia la fase superior. El R_{PS} en la fase inferior de las mezclas se incrementó por la incorporación de la arcilla y específicamente cuando la composición de PVC en la mezcla superó el 20 % con respecto a la masa de polímero. Así, el PS se distribuyó entre las fases superior e inferior, mientras que el PVC se concentró completamente en la fase inferior de las mezclas independientemente de la composición de la mezcla.

Tabla 3. Reparto de los componentes entre las fases superiores e inferiores separadas a partir de las mezclas.

Mezcla	w_{PVC} (%)	Fase Superior				Fase Inferior			
		R_{PVC}	R_{PS}	R_{THF}	R_{C10A}	R_{PVC}	R_{PS}	R_{THF}	R_{C10A}
PVC ₂₀ /PS ₈₀	20	0	96	73	-	100	4	27	-
PVC ₅₀ /PS ₅₀	50	0	95	36	-	100	5	64	-
PVC ₈₀ /PS ₂₀	80	0	81	12	-	100	19	88	-
PVC ₂₀ /PS ₈₀ /C10A	20	0	99	74	0	100	1	26	100
PVC ₅₀ /PS ₅₀ /C10A	50	0	56	18	0	100	44	82	100
PVC ₈₀ /PS ₂₀ /C10A	80	Mezcla estable							

Respecto al reparto de solvente, en la Figura 4 se muestra que la masa de THF que migra a cada fase aumenta con la masa de polímero. Además, la masa de este solvente es mayor en la fase inferior (compuesta principalmente por PVC) respecto a la fase superior, lo cual es consistente con el hecho de que el parámetro de interacción de Flory-Huggins THF-PS (0,70) es ligeramente superior al parámetro THF-PVC (0,43) [38, 39]. Así se confirma que el THF presenta mayor afinidad por el polímero más polar (PVC).

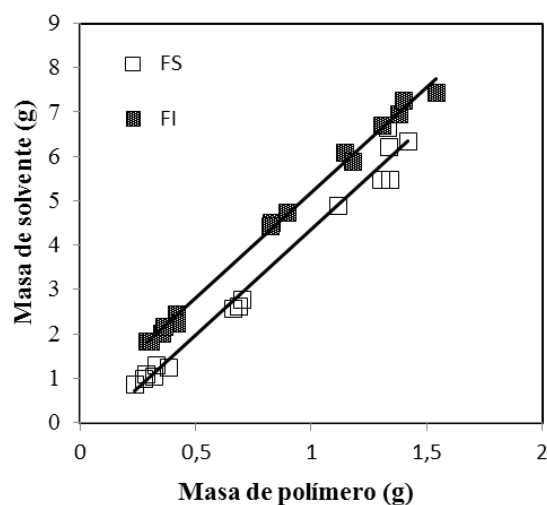


Figura 4. Masa de THF vs. masa de polímero en las fases superiores o inferiores de las mezclas PVC/PS/THF y PVC/PS/THF/C10A.

3.4 Análisis morfológico de las mezclas

Con el fin de investigar el efecto que ejerce la arcilla sobre la morfología de las mezclas heterogéneas, se analizó la superficie de fractura de algunos materiales por SEM. La capacidad compatibilizante de la carga se asoció con la reducción del tamaño de las partículas de polímero dispersas, tomando como referencia las mezclas patrones sin C10A y de composición equivalente. Específicamente, se observó la morfología de las mezclas PVC₂₀/PS₈₀/C10A y PVC₈₀/PS₂₀/C10A. En la Figura 5 se presentan las micrografías a distintas magnificaciones.

La morfología fue del tipo globular, de modo que el polímero que ocupa una menor fracción volumétrica se encuentra disperso como partículas esféricas o elípticas dentro de la matriz del otro polímero. Se ha reportado que cuando el polímero que constituye las gotas es menos viscoso que el polímero que

conforma la matriz, las gotas pueden elongarse por el esfuerzo de corte en dirección al flujo e incluso formar algunas fibrillas. Mientras que, cuando el polímero disperso es más viscoso, se dificulta la deformación y las gotas tienden a adoptar una forma esférica a bajos esfuerzos de corte [40].

La distribución de tamaños de partícula de PVC o PS en las mezclas sin arcilla PVC₂₀/PS₈₀ o PVC₈₀/PS₂₀ es ancha (Figuras 5 a, b, e, f). Se observa la presencia de grandes dominios dispersos generados por la coalescencia de las gotas, como consecuencia de la inmiscibilidad existente entre los homopolímeros que conforman el sistema. La presencia de cavidades cuando se produce la fractura, demuestra una mala adherencia entre las fases.

En las Figuras 5 c, d se muestran las micrografías de las mezclas PVC₂₀/PS₈₀/C10A. A esta composición, no se encontraron diferencias significativas entre los diámetros promedio de partícula de las mezclas con y sin arcilla. En ambos casos, las morfologías fueron congruentes con la inestabilidad y la separación espontánea experimentada por las polimezclas. Estos resultados indican que la arcilla no ejerce una acción compatibilizante cuando se ubica en la fase dispersa (es decir, PVC en este caso). Por el contrario, la arcilla en la matriz de PVC (Figuras 5 g, h) produce cambios significativos en la morfología de la mezcla PVC₈₀/PS₂₀/C10A con respecto a la mezcla patrón sin carga (Figuras 5 e, f). El más evidente, es que se redujo considerablemente el tamaño promedio de las gotas. Asimismo, se detectaron variaciones en la apariencia superficial de la matriz en presencia de la arcilla: las micrografías SEM de estos materiales mostraron superficies con un mayor grado de rugosidad que apunta a un mejoramiento en la interacción entre las fases. Estos resultados son consistentes con los reportados por Esmizadeh, E. *et al.* [41] quienes investigaron las propiedades mecánicas y térmicas de nanocompuestos PVC/arcilla preparados a partir del mezclado en fundido.

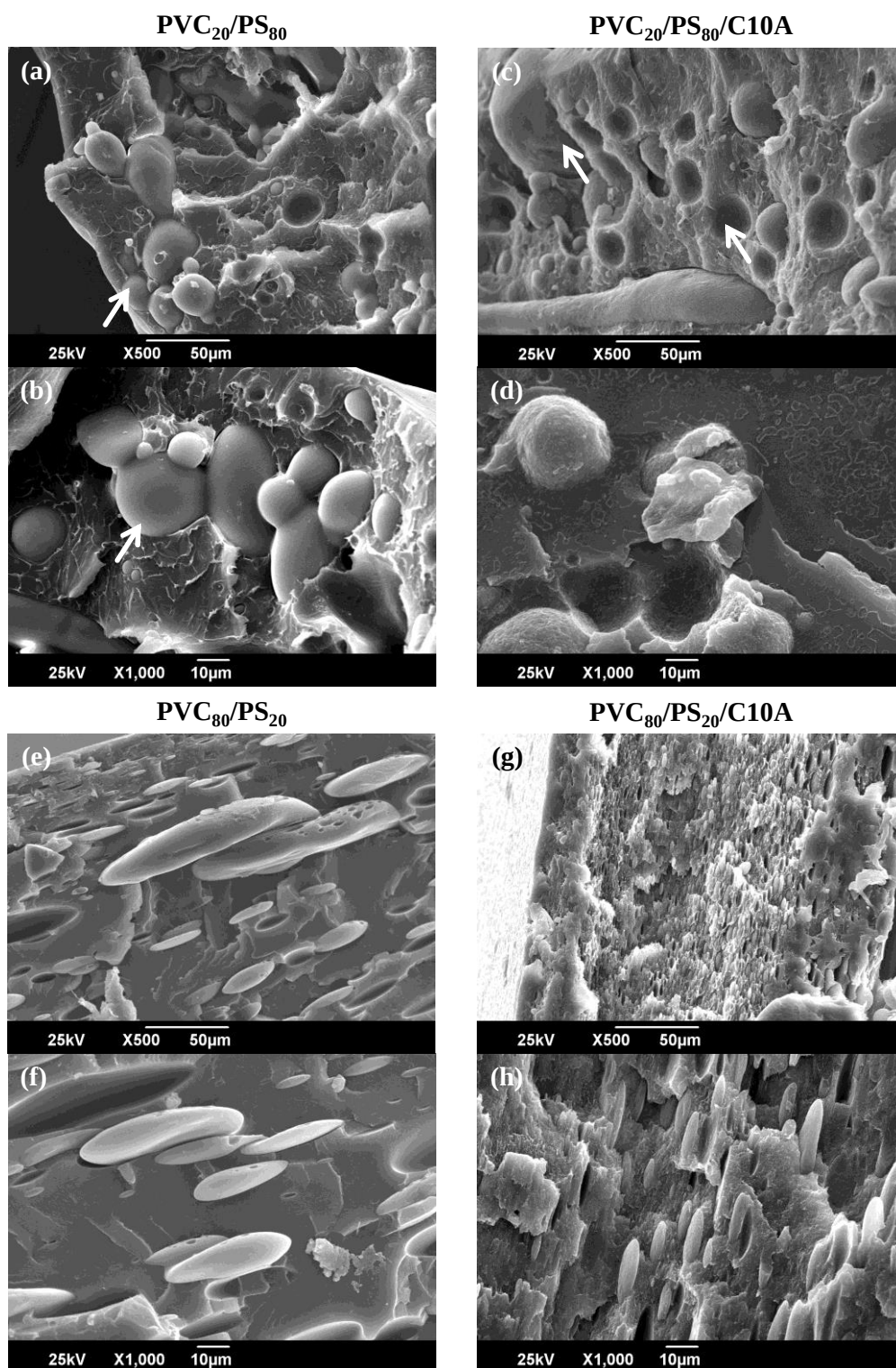


Figura 5. Micrografías SEM de las mezclas PVC/PS con y sin C10A. (a-b) PVC₂₀/PS₈₀; (c-d) PVC₂₀/PS₈₀/C10A; (e-f) PVC₈₀/PS₂₀; (g-h) PVC₈₀/PS₂₀/C10A.

3.5 Análisis térmico de las mezclas

3.5.1 Análisis mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Típicamente, las mezclas de polímeros inmiscibles muestran dos temperaturas de transición vítrea (T_g) atribuibles a los correspondientes homopolímeros. Sin embargo, los materiales con dos fases separadas uniformemente distribuidas a nivel micro muestran sólo una T_g [42, 43]. En la Figura 6 se muestra una superposición de las curvas DSC de los homopolímeros y mezclas con arcilla, PVC₂₀/PS₈₀/C10A y PVC₈₀/PS₂₀/C10A. Las T_g del PVC y PS fueron 85 °C y 106 °C, respectivamente.

Cuando el PS se encontró en mayor proporción (PVC₂₀/PS₈₀/C10A), se detectaron dos transiciones térmicas, a 84 °C y 104 °C, debido a que cada componente gana movilidad segmental independientemente del otro debido a su incompatibilidad [44].

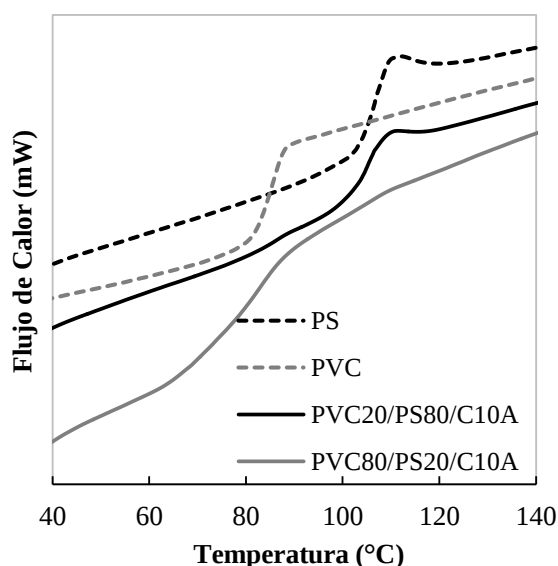


Figura 6. Termogramas DSC del PVC, PS y sus mezclas con C10A.

Por otra parte, cuando el porcentaje nominal de PVC fue del 80% (PVC₈₀/PS₂₀/C10A) se observó una única T_g , alrededor de los 78 °C, inferior a las de los homopolímeros presentes en la mezcla, resultado que difiere con los reportados por Xu, W. *et al.* [45], según los cuales las macromoléculas al encontrarse físicamente enlazadas a la superficie de la arcilla, limitan su movimiento incrementando como consecuencia la T_g del material

Una posible explicación para la reducción observada en la T_g de la mezcla sería la presencia de una pequeña fracción de disolvente en la matriz, atrapado en esa fase debido al efecto barrera que causan las láminas de silicato y que impiden su volatilización total. Por otra parte, los modificadores orgánicos unidos a la MMT pueden migrar hacia la matriz, después de su descomposición vía eliminación de Hoffmann o sustitución nucleofílica dentro y fuera de la intercapa a temperaturas comparables (o menores) a la de la sal cuaternaria de amonio original [46-48]. Los tensoactivos no confinados residen fuera o en los extremos de las galerías de las partículas de la arcilla, de modo que durante el calentamiento pueden transferirse a la matriz rica en PVC, actuando como plastificantes y disminuyendo la T_g .

3.5.2 Análisis termogravimétrico (TGA) de las mezclas

En los termogramas de las mezclas de PVC/PS (Figura 7), se destacan tres etapas de pérdida de masa. La primera etapa, entre 100 °C y 270 °C se atribuye a la eliminación de humedad y la pérdida de solvente. Entre 270 °C y 380 °C se produce la deshidrocloración del PVC formando secuencias largas de polienos, liberando progresivamente moléculas de HCl y una pequeña fracción de hidrocarburos, especialmente compuestos aromáticos no sustituidos. Finalmente, a partir de 380 °C, se produce la descomposición del PS que incluye la escisión aleatoria, despolimerización, reacción de transferencia intramolecular y reacción de transferencia intermolecular para generar compuestos volátiles, tales como: estireno, benceno, tolueno, algunos dímeros (2,4-difenil-1-Buteno) y trímeros (2,4,6-trifenil-1-hexeno). En esta etapa también tiene lugar el segundo paso en la degradación del PVC, donde los polienos se transforman en productos aromáticos volátiles como benceno, tolueno, naftaleno, indeno, antraceno, o-xileno, varios clorobenzenos, entre otros [43, 49-52]. En la Tabla 4 se presentan las temperaturas de máxima velocidad de descomposición (T_{max}) y las pérdidas de masa en cada etapa del proceso de degradación ($m_{Pérdida}$).

En la Tabla 4 y Figura 7 pueden observarse varias tendencias. En la primera etapa, se encontró que las mezclas con mayor fracción de PVC mostraron mayores pérdidas de masa, lo cual es consistente con una mayor cantidad de disolvente en las

muestras debido a la fuerte asociación PVC-THF. Los menores porcentajes de pérdida de masa en esta etapa para las mezclas PVC/PS/C10A con respecto a mezclas patrones equivalentes se asignó al efecto barrera que ejerce la arcilla para la salida de compuestos volátiles.

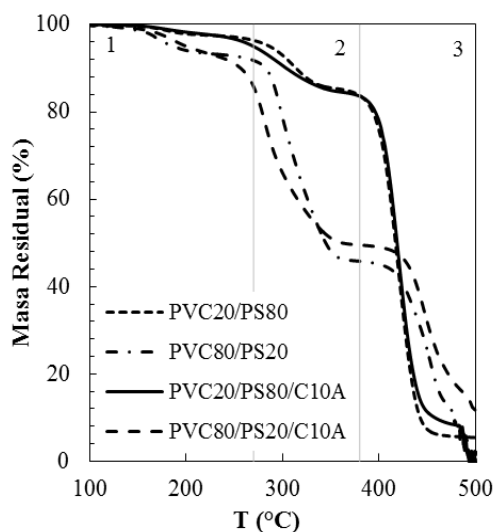


Figura 7. Curvas TGA de las mezclas PVC/PS y PVC/PS/C10A.

Tabla 4. Análisis TGA de las mezclas PVC/PS y PVC/PS/C10A.

Mezcla	Etapas	T_{max} (°C)	$m_{Pérdida}$ (%)
PVC ₂₀ /PS ₈₀	1	186	1,5
	2	312	9,6
	3	421	77,1
PVC ₈₀ /PS ₂₀	1	167	5,3
	2	298	44,9
	3	455	24,8
PVC ₂₀ /PS ₈₀ /C10A	1	179	0,8
	2	295	9,5
	3	422	72,3
PVC ₈₀ /PS ₂₀ /C10A	1	187	2,3
	2	281	37,4
	3	447	21,1

En la segunda etapa, relacionada con la degradación del PVC, se observa que un contenido de PS más

alto en la mezcla desplaza la temperatura de descomposición máxima a valores ligeramente superiores (~14 °C). Este comportamiento se debe a la reducción de la concentración de radicales Cl• disponibles para continuar la reacción de deshidrocloración del PVC. Los radicales Cl• se consumen en la abstracción de hidrógenos terciarios de las cadenas de PVC y PS. Los macrorradicales generados pueden combinarse para producir entrecruzamientos o descomponerse unimolecularmente para producir moléculas con una insaturación terminal y un nuevo radical [43, 53]. Adicionalmente, se observó que la temperatura de máxima velocidad de descomposición para las mezclas con la misma composición de polímeros disminuye (~17 °C) en presencia de la arcilla. Este comportamiento se corresponde con la aceleración de la deshidrocloración por efecto de la descomposición térmica de las sales de alquilamonio presentes en el silicato modificado. La concentración de modificador en la arcilla C10A es de 125 meq/100 g, por lo que en el mineral la cantidad de surfactante podría encontrarse en exceso. Alrededor de 180 °C, la sal de amonio sin reaccionar puede degradarse a través del mecanismo de degradación Hofmann (reacción de β-eliminación), produciendo trazas de HCl y protones que podrían acelerar la deshidrocloración del PVC [50, 54-56].

En la tercera etapa, se evidenció un desplazamiento del proceso de descomposición del PS hacia temperaturas más altas cuando la mezcla es rica en PVC. Este incremento en las temperaturas de descomposición puede explicarse en función del efecto estabilizante que ejercen los productos de descomposición generados en la etapa anterior (Etapas 1 y 2). Además, la arcilla dispersa en la matriz reduce: i) la transferencia de masa de compuestos volátiles generados durante la degradación, ii) la difusión de oxígeno hacia el interior del material compuesto y iii) el calor externo sobre el material compuesto debido a la formación de residuos carbonosos [55].

3.6 Estructura del nanocompuesto

Si bien es posible correlacionar las transiciones térmicas de los materiales compuestos, obtenidas por DSC, con las interacciones polímero-arcilla que tienen lugar dentro del sistema, la técnica XRD permite corroborar a través de cambios estructurales si existe efectivamente una afinidad entre el sólido

inorgánico y los homopolímeros presentes en la mezcla. En la Figura 8 se presentan los difractogramas de las mezclas PVC₂₀/PS₈₀/C10A y PVC₈₀/PS₂₀/C10A.

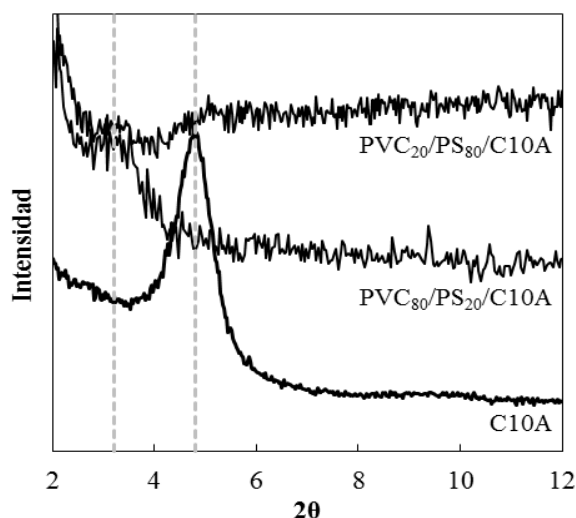


Figura 8. Patrones XRD de la C10A y de las mezclas PVC/PS/C10A.

La arcilla C10A presentó un pico a un 2θ de $4,8^\circ$, lo que corresponde a un espaciamiento basal de 1,84 nm. Luego de la preparación de las mezclas, el espacio interlamilar promedio de la carga aumentó a 2,76 nm ($3,8^\circ$) lo cual apunta a la intercalación de cadenas de polímero en las galerías del mineral. No obstante, cuando se analizaron estas mezclas por TEM, en las micrografías que se muestran en la Figura 9 es notable la coexistencia de tactoides con estructuras intercaladas y exfoliadas. Si bien no es posible diferenciar claramente las fases continua y dispersa de las polimezclas en las micrografías, las Figura 9 a) y b) correspondientes a la mezcla PVC₂₀/PS₈₀/C10A, sugieren la presencia de arcilla en las partículas dispersas de PVC, observándose también algunas láminas de la nanocarga en la fase continua. De acuerdo con las Figuras 9 c) y d), la arcilla se encuentra bien dispersa en el PVC como fase continua y la estructura de los materiales compuestos PVC₈₀/PS₂₀/C10A es mayoritariamente

del tipo intercalada, con algunos tactoides y láminas de arcilla exfoliada.

4. CONCLUSIONES

La organoarcilla C10A se confinó en la fase rica en PVC, a pesar de la similitud estructural entre los modificadores orgánicos de la arcilla y el PS. Este comportamiento apunta a que la distribución de la organoarcilla fue controlada cinéticamente, considerando la alta viscosidad de la fase más polar. Adicionalmente, se encontró que la presencia de la organoarcilla en el PVC como fase continua, estabilizó la mezcla previniendo el desmezclado espontáneo, redujo el tamaño de los dominios dispersos de PS y promovió la adhesión interfacial. Por el contrario, la localización de la arcilla en la fase dispersa, tuvo poco efecto sobre la estabilidad de la mezcla. El incremento en el espaciamiento basal, fue consistente con la intercalación de moléculas poliméricas entre las láminas de arcilla, si bien las micrografías obtenidas por TEM revelaron la coexistencia de estructuras exfoliadas, intercaladas y de tactoides. El efecto barrera sugirió la formación de un nanocompuesto. Se comprobó que las sales de amonio presentes en los modificadores de la arcilla, aceleran el proceso de descomposición del PVC.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Profa. D. Soto (Universidad del Zulia, Venezuela) por la caracterización por DSC de algunas muestras, al Prof. F. López-Carrasquero y Lic. C. Torres (Universidad de los Andes, Venezuela) por su colaboración para la caracterización por TGA de varios composites. Se agradece a ESTIZULIA C.A y PEQUIVEN S.A por la donación de los homopolímeros, al Grupo de Catalizadores y Adsorbentes y al Laboratorio de Microscopia Electrónica de Transmisión del Centro de Microscopía Avanzada de la Universidad de Antioquia por su colaboración en la caracterización de unas muestras por XRD y TEM; y finalmente al CONDES-LUZ por el financiamiento a través del Proyecto CC-0055-16.

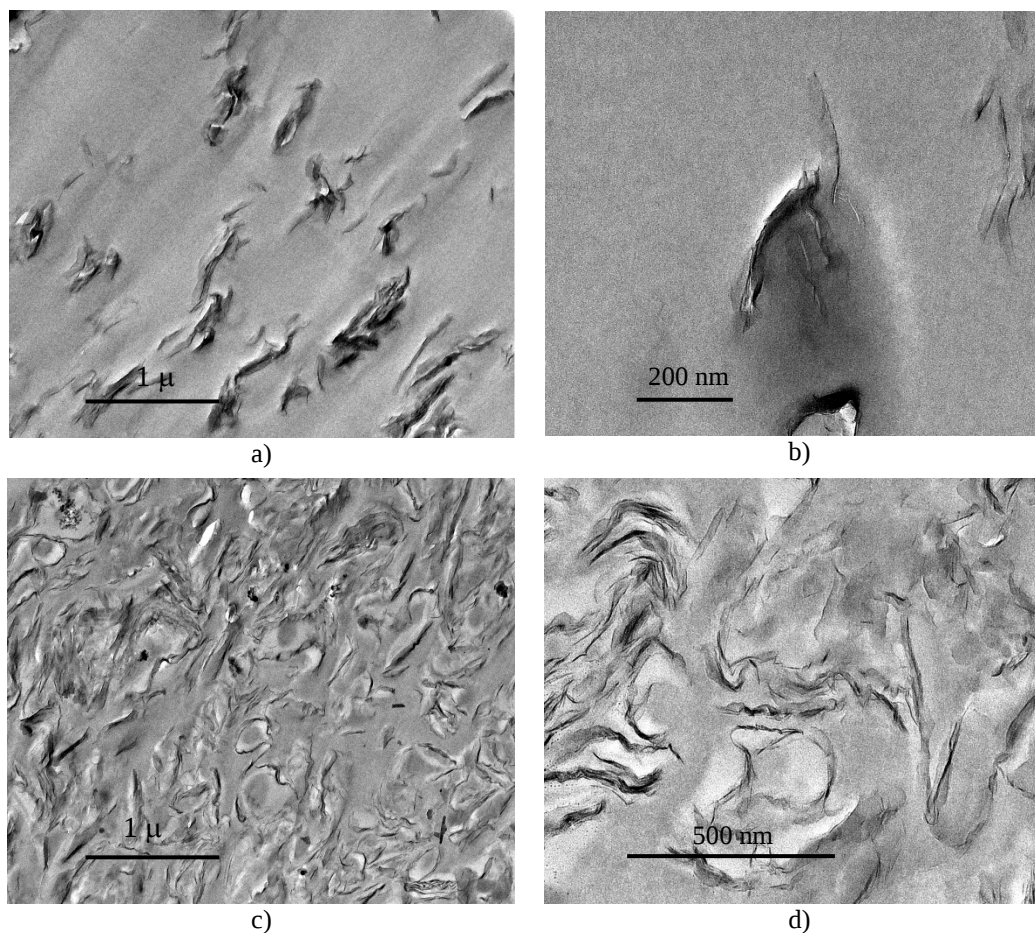


Figura 9. Micrografías obtenidas por TEM de las mezclas PVC₂₀/PS₈₀/C10A (a y b) y PVC₈₀/PS₂₀/C10A (c y d).

6. REFERENCIAS

- [1]. Salzano de Luna M, Filippone G. Eur. Polym. J. 2016; 79: 198-218.
- [2]. Sinha Ray S, Pouliot S, Bousmina M, Utracki LA. Polymer. 2004; 45 (25): 8403-8413.
- [3]. Sinha Ray S, Bousmina M. Macromol. Rapid. Comm. 2005; 26 (20): 1639-1646.
- [4]. Sinha Ray S, Bousmina M, Maazouz A. Polym. Eng. Sci. 2006; 46 (8): 121-1129.
- [5]. Fenouillot F, Cassagnau P, Majesté JC. Polymer. 2009; 50 (6): 1333-1350.
- [6]. Inciarte H, Oliva H. Revista Tenocientífica URU. 2015; 2014 (7): 83-94.
- [7]. As'habi L, Jafari SH, Baghaei B, Khonakdar HA, Pötschke P, Böhme F. Polymer. 2008; 49 (8): 2119-2126.
- [8]. Kooshki RM, Ghasemi I, Karrabi M, Azizi H. J. Vinyl Addit. Techn. 2013; 19 (3): 203-212.
- [9]. Mirzadeh A, Ghasemi H, Mahrous F, Kamal M R. J Appl. Polym. Sci. 2015; 132 (48): 42664(1-11).
- [10]. Trifkovic M, Hedegaard AT, Sheikhzadeh M, Huang S, Macosko CW. Macromolecules. 2015; 48 (13): 4631-4644.
- [11]. Abdolrasouli MH, Nazockdast H, Sadeghi GMM, Kashta J. J Appl. Polym. Sci. 2015; 132 (3): 41300(1-11).
- [12]. Xu G, Qin S, Yu J, Huang Y, Zhang M, Ruan W. RSC Advances. 2015; 5 (38): 29924-29930.
- [13]. Ock HG, Kim DH, Ahn KH, Lee SJ, Maia JM. Eur. Polym. J. 2016; 76: 216-227.
- [14]. Kelnar I, Fortelný I, Kaprálková L, Kratochvíl J, Angelov B, Nevoralová M. J. Appl. Polym. Sci. 2016; 133 (8): 43061(1-9).
- [15]. Bandyopadhyay A, Thakur V, Pradhan S, Bhowmick AK. J. Appl. Polym. Sci. 2010; 115 (2): 1237-1246.
- [16]. Gando I, Royet J, Yañez M, González I, Inciarte

- H, Oliva H. Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2015; 35 (1): 95-109
- [17]. Li Y, Ishida H. Polymer. 2003; 44 (21): 6571-6577.
- [18]. Velásquez E, Oliva H, Müller AJ, López JV, Vega J, Meira GR, Wambach M. Polym. Eng. Sci. 2013; 53 (9): 1886-1900.
- [19]. Norma ISO 1628-1:2009, Plastics - Determination of the viscosity of polymers in dilute solution using capillary viscometers - Part 1: General principles.
- [20]. Pingping Z, Haiyang Y, Yiming Z. Eur. Polym. J. 1999; 35 (5): 915-921.
- [21]. May P, Khan U, Hughes JM, Coleman JN. J. Phys. Chem. C. 2012; 116 (20): 11393-11400.
- [22]. Fekete E, Földes E, Pukánszky B. Eur. Polym. J. 2005; 41 (4): 727-736.
- [23]. Ramya P, Ranganathaiah C, Williams JF. Polymer. 2012; 53 (20): 4539-4546.
- [24]. Ramya P, Ranganathaiah C. J. Appl. Polym. Sci. 2013; 127 (1): 190-199.
- [25]. Wang Y, Zhang Q, Fu Q. Macromol. Rapid. Comm. 2003; 24 (3): 231-235.
- [26]. Lee MH, Dan CH, Kim JH, Cha J, Kim S, Hwang Y, Lee CH. Polymer. 2006; 47 (12): 4359-4369.
- [27]. Scaffaro R, Mistretta MC, La Mantia FP. Polym. Degrad. Stab. 2008; 93 (7): 1267-1274.
- [28]. Martín Z, Jiménez I, Gómez MÁ, Ade H, Kilcoyne DA. Macromolecules. 2010; 43 (1): 448-453.
- [29]. Scaffaro R, Botta L, Mistretta MC, La Mantia FP. Polym. Degrad. Stab. 2010; 95 (12): 2547-2554.
- [30]. Malmir S, Razavi Aghjeh MK, Hemmati M, Ahmadi Tehrani R. J. Appl. Polym. Sci. 2012; 125 (S1): E503-E514.
- [31]. Khatua BB, Lee DJ, Kim HY, Kim JK. Macromolecules. 2004; 37 (7): 2454-2459.
- [32]. Li Y, Shimizu H. Polymer. 2004; 45 (22): 7381-7388.
- [33]. Gcwabaza T, Sinha Ray S, Focke WW, Maity A. Eur. Polym. J. 2009; 45 (22): 353-367.
- [34]. Ha M, Atallah A, Krishnamoorti R. Polymer. 2011; 52 (25): 5890-5896.
- [35]. Sun T, Dong X, Chen F, Zhou Y, Luo J, Wang D, Han CC. Polymer. 2012; 53 (5): 1054-1057.
- [36]. Iyer R, Suin S, Shrivastava NK, Maiti S, Khatua BB. Polym. Plast. Technol. Eng. 2013; 52 (5): 514-524.
- [37]. Vijayan PP, Puglia D, Kenny JM, Thomas S. Soft Matter. 2013; 9 (10): 2899-2911.
- [38]. Orwoll RA, Arnold PA, Polymer-Solvent Interaction Parameter χ . En: Physical Properties of Polymers Handbook, J. E. Mark, Editor, Springer New York: New York, NY. 2007, p. 233-257.
- [39]. Emerson JA, Toolan DTW, Howse JR, Furst EM, Epps TH. Macromolecules. 2013; 46 (16): 6533-6540.
- [40]. Lee HM, Park OO. J. Rheology. 1994; 38 (5): 1405-1425.
- [41]. Esmizadeh E, Moghri M, Saeb MR, Mohsen Nia M, Nobakht N, Bende NP. J. Vinyl Addit. Techn. 2016; 22 (3): 182-190.
- [42]. Yamada G, Koda S, Nomura H. Jpn. J. Appl. Phys. 1999; 38: 3091-3095.
- [43]. Ahmad Z, Al-Awadi NA, Al-Sagheer F. Polym. Degrad. Stab. 2007; 92 (6): 1025-1033.
- [44]. Deshpande V, Pawar P, Gokarna V. Int. J. Mat. Sci. 2013; 3 (4): 152-162.
- [45]. Xu W, Zhou Z, Ge M, Pan WP. J. Therm. Anal. Calorim. 2004; 78 (1): 91-99.
- [46]. Xie W, Gao Z, Pan WP, Hunter D, Singh A, Vaia R. Chem. Mat. 2001; 13 (9): 2979-2990.
- [47]. Leszczyńska A, Njuguna J, Pielichowski K, Banerjee JR. Thermochim. Acta. 2007; 453 (2): 75-96.
- [48]. Cervantes-Uc JM, Cauich-Rodríguez JV, Vázquez-Torres H, Garfias-Mesías LF, Paul DR. Thermochim. Acta. 2007; 457 (1-2): 92-102.
- [49]. Miranda R, Yang J, Roy C, Vasile C. Polym. Degrad. Stab. 2001; 72 (3): 469-491.
- [50]. Pagacz J, Pielichowski K. J. Vinyl Addit. Techn. 2009; 15 (2): 61-76.
- [51]. Senna MMH, Hussein YA, Abdel-Moneam YK. Polym. Compos. 2008; 29 (9): 1049-1056.
- [52]. Haba Y, Narkis M. Polym. Eng. Sci. 2004; 44 (8): 1473-1483.
- [53]. Dodson B, McNeill IC. J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 1976; 14 (2): 353-364.
- [54]. Zheng X, Gilbert M. J. Vinyl Addit. Techn. 2011; 17 (2): 77-84.
- [55]. Wan C, Zhang Y, Zhang Y. Polym. Test. 2004; 23 (3): 299-306.
- [56]. Gong F, Feng M, Zhao C, Zhang S, Yang M. Polym. Degrad. Stab. 2004; 84 (2): 289-294.