



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS

**CENTRO DE INVESTIGACIONES EN INGENIERÍA
Y CIENCIAS APLICADAS**

**TÍTULO DE LA TESIS
“MODIFICACIÓN DE UN NANOCOMPUESTO
POLIACRÍLICO-ARCILLA MEDIANTE UN TRATAMIENTO
POR PLASMA”**

**TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:
DOCTORADO EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS
OPCIÓN TERMINAL TECNOLOGÍA DE MATERIALES**

**NOMBRE DEL SUSTENTANTE
M.I.C.A. OSCAR HERNÁNDEZ GUERRERO**

**ASESOR INTERNO: DRA. MARTHA LÍLIA PATIÑO DOMÍNGUEZ
ASESOR EXTERNO: DR. BERNARDO FABIAN CAMPILLO ILLANES**

**SINODALES: DR. RENE GUARDIAN TAPIA
DR. ARTURO MOLINA OCAMPO
DR. HORACIO MARTÍNEZ VALENCIA
DRA. MARÍA ELENA NICHÓ DIAZ
DR. SERGIO ALONSO SERNA BARQUERA**

CUERNAVACA, MORELOS

NOVIEMBRE 2019



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS

Defensa de Tesis de Maestría y Doctorado
Defensa de Posgrado en Ingeniería y Ciencias Aplicadas



"1919-2019: en memoria del General Emiliano Zapata Salazar"

Cuernavaca, Morelos, a 08 de noviembre de 2019.

DRA. ELSA CARMINA MENCHACA CAMPOS
DIRECTORA INTERINA DEL CIICAp
P R E S E N T E

Atendiendo a la solicitud para emitir DICTAMEN sobre la revisión de la TESIS "MODIFICACIÓN DE UN NANOCOMPUESTO POLIACRÍLICO-ARCILLA MEDIANTE UN TRATAMIENTO POR PLASMA" que presenta el alumno **OSCAR HERNÁNDEZ GUERRERO**, para obtener el título de **DOCTORADO EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS** con opción terminal en **TECNOLOGÍA DE MATERIALES**.

Nos permitimos informarle que nuestro voto es:

NOMBRE	DICTAMEN	FIRMA
DRA. MARÍA ELENA NICHÓ DÍAZ	Aprobado	
DR. ARTURO MOLINA OCAMPO	Aprobado	
DR. SERGIO ALONSO SERNA BARQUERA	Aprobado	
DR. RENÉ GUARDIÁN TAPIA	Aprobado	
DR. HORACIO MARTÍNEZ VALENCIA (ICF-UNAM)	APROBADO	
DR. BERNARDO FABIÁN CAMPILLO ILLANES (ICF-UNAM)	APROBADO	
DRA. MARYNA VLASOVA	Aprobado	

PLAZO PARA LA REVISIÓN 20 DÍAS HÁBILES (A PARTIR DE LA FECHA DE RECEPCIÓN DEL DOCUMENTO)

NOTA. POR CUESTION DE REGLAMENTACIÓN LE SOLICITAMOS NO EXCEDER EL PLAZO SEÑALADO, DE LO CONTRARIO LE AGRADECEMOS SU ATENCIÓN Y NUESTRA INVITACIÓN SERÁ CANCELADA.

Resumen

El trabajo realizado en esta investigación fue el tratamiento a materiales nano-estructurados con una matriz polimérica y utilizando como nano-relleno una partícula montmorillonita (MMT) de arcilla sódica con superficie totalmente modificada con un plasma con atmósfera de aire, para el estudio de caracterización se utilizó, espectroscopia de Infrarrojo (IR), Cromatografía Líquida de alta Resolución (HPLC), Difracción de rayos X, Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), Análisis Termogravimétrico (TGA), propiedades mecánicas. La elaboración de estos nano-materiales fue en polimerización en in-situ (en presencia de la partícula) a diferentes concentraciones de partícula de arcilla, como también estos nano-compuestos presentan una característica interesante a pesar de agregarles dicha partícula, conservan una transparencia óptica teniendo un espesor de 2-3mm. El estudio por espectroscopia muestra un interesante estudio sobre el material prístina ya que con el aumento de la exposición al plasma modifica su estructura superficial como local de los nano-compuestos, así mismo el plasma también influye de manera excesiva sobre el material prístina ya que tiende a bajar su peso molecular en comparación con los nano-compuestos que contienen partícula (MMT), por otro lado el estudio de su morfología mediante rayos X, y con la modificación por plasma a diferentes periodos de tiempo, estos materiales presentan diferentes compuestos como son de intercalación y exfoliación. Los estudios térmicos, y mecánicos a la tensión, revelan que al incorporar nanopartículas de las nano-arcillas con una morfología laminar, dado a la morfología del nano-relleno, se produce una reducción en la movilidad de las cadenas de polímero, pero sin embargo la modificación por plasma en atmósfera de aire fue todo lo contrario ya que a tiempos cortos hubo una disminución de transición vítrea (T_g) y con el aumento del tiempo presentó incrementos de la misma. Esto es que, la interacción de las cadenas de polímero al intercalarse con las galerías de los filosilicatos dando lugar al corrimiento de T_g a temperaturas más altas, como también el incremento en módulo de Young en los materiales con nano-partícula y a concentraciones por arriba de un 10% en peso de MMT. Como se puede observar como conclusión de este trabajo de investigación que, la nano-partícula de arcilla refuerza a la matriz polimérica térmicamente como mecánicamente en los tiempos de exposición al plasma y más aún en altas concentraciones. Estos resultados muestran una amplia gama de posibilidades de aplicación en área de recubrimientos como partes automotrices y en una infinidad de aplicaciones de estos materiales obtenidos.

Abstract

The work carried out in this investigation was the treatment of nanostructured materials with a polymeric matrix and using as a nano-filler a montmorillonite particle (MMT) of sodium clay with a surface completely modified with a plasma with air atmosphere, for the characterization study was used, Infrared Spectroscopy (IR), High Resolution Liquid Chromatography (HPLC), X-ray Diffraction, Differential Scanning Calorimetry (DSC), Thermogravimetric Analysis (TGA), mechanical properties. The elaboration of these nano-materials was in in-situ polymerization (in the presence of the particle) at different concentrations of clay particle, as also these nano-compounds present an interesting feature even of adding said particle, they conserve an optical transparency having a thickness of 2-3mm. The Spectroscopy study shows an interesting study about the pristine material since with the increase of the exposure to the plasma it modifies its surface structure as local of the nano-compounds, likewise the plasma also influences excessively on the pristine material since it tends to lower its molecular weight in comparison with the nano-compounds that contain particle (MMT), on the other hand the study of its morphology by means of X-rays, and with the modification by plasma at different periods of time, these materials present different compounds such as of intercalation and exfoliation. Thermal and mechanical stress studies reveal that incorporating nanoparticles from nano-clays with a laminar morphology, given the morphology of the nano-filler, there is a reduction in the mobility of the polymer chains, but nevertheless the modification by plasma in air atmosphere it was the opposite since at short times there was a decrease in glass transition (T_g) and with the increase of time I present increases in it. This is the interaction of the polymer chains when intercalated with the galleries of the phyllosilicates giving rise to the shift of T_g at higher temperatures, as well as the increase in Young's modulus in the materials with nano-particle and at concentrations above 10% by weight of MMT. As it can be observed as a conclusion of this research work, the clay nanoparticle reinforces the polymeric matrix thermally as mechanically in the times of exposure to the plasma and even more in high concentrations. These results show a wide range of possibilities of application in the area of coatings as automotive parts and in an infinity of applications of these obtained materials.

AGRADECIMIENTOS

Institucional

Universidad Autónoma del Estado de Morelos

-Programa de Doctorado en Ingeniería y Ciencias Aplicadas-UAEM.

-CIICAp-UAEM.

-Instituto de Ciencias Físicas-UNAM.

-Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT).

-Laboratorio de síntesis de polímeros (CIICAp).

Tutor

-Dr. Bernardo Fabián Campillo Illanes.

-Dr. Osvaldo Flores Cedillo.

Revisión:

Dr. Bernardo Campillo Illanes

Dra. Martha Lilia Domínguez Patiño

Dr. Rene Guardián Tapia

Dr. Arturo Molina Ocampo

Dra. María Elena Nicho Díaz

Dr. Sergio Alonso Serna Barquera

Apoyo:

Dr. Jaime de Urquijo Carmona

M.C. Rubén Castillo Pérez

M.C. Mireya Lizbeth Hernández Vargas

M.I.C.A. Marco Fuentes Pérez, Laboratorio síntesis de polímeros, espectroscopia de Infrarrojo, (CIICAp-UAEM).

Dr. Modesto Millán y Dr. Carlos F. Peña (HPCL) Instituto de Biotecnología, (UNAM)

Dr. Rene Guardián Tapia Difracción de Rayos X (CIICAp-UAEM)

M.I.C.A. Esteban Pardo Luengas, tratamientos de plasma en atmósfera de aire (Instituto de Ciencias Físicas, UNAM)

DEDICATORIAS

A mis padres que por circunstancias mayores ya no los tengo conmigo, en estos momentos es un logro más y gracias a ellos soy una persona con muchas virtudes estos triunfos se los dedico a ustedes padres queridos por darme esta bonita vida y por las enseñanzas que me dejaron.

ESPOSA E HIJOS

Realmente hay cosas que no se pueden hacer sin tener, los deseos, sin una razón, y más que nada las ganas, hoy por eso este gran triunfo se los dedico a ustedes que fueron mi razón de ser y estar en donde ahorita estoy, y más por estar lejos de ustedes estos seis años que fueron de mucho sacrificio y de muchos esfuerzos hoy ahorita concluimos otro triunfo en nuestras vidas **GRACIAS A LOS TRES.**

A mis compañeros de tesis que con su apoyo logre muchos beneficios que me ayudaron satisfactoriamente para concluir mi proyecto de tesis.

ABREVIATURAS

Sty	Estireno
BA	Acrilato de butilo
MAA	Ácido Metacrilato
MMT	Montmorillonita
PP	Polipropileno
PET	Polietileno tereftalato
PLA	Ácido poliláctico
LDPE	Polietileno de baja densidad
IR	Espectroscopia de Infrarrojo
(a.u.)	Unidades arbitrarias
HPLC	Cromatografía Líquida de Alta Resolución
M_w	Peso molecular promedio en peso
XRD	Difracción de rayos X
λ	Longitud de onda
d	Distancia interplanar
μ	Micrómetros
θ	Angulo de difracción
nm	nanómetros
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido
T_g	Temperatura de transición vítrea
T_m	Temperatura de fusión
T_c	Temperatura de cristalización
TGA	Análisis Termogravimétrico
T_i	Temperatura inicial
T_f	Temperatura final
T_{max}	Temperatura máxima
ε	Elongación a la rotura
σ	Límite elástico
E	Módulo de Young
P	Presión
I	Intensidad
V	Voltaje
UV	Luz ultravioleta
Meq/g	Mili equivalente por gramo
CEC	Capacidad de intercambio de carga
RF	Radiofrecuencia
Mbar	Milibar
Pristina	Material puro, virgen



INDICE

Tablas y figuras	3
Capítulo 1	7
Antecedentes	8
1.1.-Qué es plasma?, y los tipos comunes.	8
1.1.1.-El plasma como modificador superficial en materiales.	9
1.1.2.-Aplicaciones.	9
1.2.- Propiedades de los polímeros expuestos a plasma.	9
1.3.- Justificación.	15
1.3.- Hipótesis.	16
1.4.-Objetivo general.....	16
1.5.-Objetivos particulares.	16
Capítulo 2	17
2.1.-Pinturas, recubrimientos poliacrílicos.....	18
2.1.1.- Recubrimientos acrílicos.....	18
2.2.- Polímeros acrílicos.....	18
2.3.-Características de los polímeros acrílicos.....	20
2.4.- Polímeros acrílicos reforzados con nano-arcillas.....	21
2.5.-Clasificación de los polímeros acrílicos.	23
2.5.1- Según su forma:	23
2.5.2.- Según el tipo de sus monómeros	24
2.6.-Propiedades y aplicaciones de polímeros acrílicos.....	24
2.7.-Clasificación de las nano-arcillas.	25
2.7.1.-Introducción	25
2.7.2.-Propiedades físicas MMT.	26
2.7.3.-Propiedades químicas MMT.	27
Capítulo 3	30
3.1. Obtención de los materiales.....	31
3.2.-Característica del proceso de los materiales.	32
3.3.-Polimerización in-situ.	32

3.4.- Mezclado en solución.	33
3.5.-Plasma.	33
3.5.1.-¿Que es plasma?	33
3.6.-Equipo de plasma.	35
3.7. Técnicas de caracterización.....	35
3.7.1. Espectroscopía de infrarrojo, (IR).	35
3.7.2.- Cromatografía líquida de alta resolución, (HPLC).	36
3.7.3.- Difracción de rayos X, (XRD).....	37
3.7.4.- Calorimetría diferencial de barrido, (DSC).....	38
3.7.5.- Análisis termogravimétrico, (TGA).....	38
3.7.6.- Propiedades mecánicas y módulo de young.	39
Capítulo 4	42
4.1.-Resultados y discusión.	43
4.1.1.-Espectroscopia de infrarrojo, (IR).	43
4.1.2.-Cromatografía líquida de alta resolución, (HPLC).	50
4.1.3.-Difracción de rayos X. (DRX).....	51
4.1.4.-Calorimetría diferencial de barrido, (DSC).....	54
4.1.5.-Análisis termogravimétrico, (TGA).....	55
4.1.6.-Propiedades mecánicas.	58
Capítulo 5	63
5.1.-Conclusiones	64
Perspectivas de trabajo a futuro	67
Bibliografía	68
APENDICE A	72
A.1.-Muestras antes y después de su modificación con plasma.....	72
ANEXOS	73
1.- Artículo científico.....	73

Tablas y figuras

Tabla.4.1. Valores del nano-compuesto y su comportamiento de galería a diferentes concentraciones.

Tabla.4.2. Temperatura de inicio, final y máxima de los nano-compuestos.

Figura. 1.1. Espectros de FT-IR y de LDPE virgen y degradado.

Figura. 1.2 Espectro de FT-IR de PP virgen y degradado.

Figura. 1.3. TGA curvas de PLA virgen y degradado por plasma.

Figura. 1.4. TGA curvas del PET virgen y degradado por plasma.

Figura. 2.1. Estructura de polímeros acrílicos.

Figura.2.2. Los diferentes principios aplicados a la fabricación convencional de micro-y nano-materiales compuestos.

Figura. 2.3. Estructuras de polímeros.

Figura.2.4. Partículas de arcilla y nano-arcilla.

Figura.2.5. Representación esquemática del tratamiento de superficie de la arcilla.

Figura.2.6. Estructura de cuatro láminas cristalinas de arcilla MMT.

Figura.2.7. Estructura de la nano-arcilla.

Figura.3.1. Material en disco (a), corte en dimensiones (b).

Figura.3.2. Materiales en su nomenclatura y sus porcentajes en peso de arcilla proceso en in-situ.

Figura.3.3. Materiales composición del copolímero mas la nano-partícula de montmorillonita.

Figura.3.4 Esquema del reactor.

Figura.3.5. Equipo de espectroscopia de Infrarrojo (IR) CIICAp (UAEM).

Figura.3.6. Proceso en in-situ.

Figura.3.7. Proceso mezclado en solución.

Figura.3.8. Tipos de plasma.

Figura.3.9. Equipo de plasma (Equipo Instituto de Ciencias Físicas (UNAM) Campus Morelos).

Figura.3.10. Equipo de espectroscopia de Infrarrojo (IR) CIICAp (UAEM).

Figura.3.11. Equipo y diagrama de HPLC, IBT (UNAM).

Figura.3.12. Equipo de rayos X, CIICAp, (UAEM).

Figura.3.13. Equipo DSC y diagrama, USAII, facultad de química (UNAM).

Figura.3.14. Equipo TGA, USAII, facultad de química (UNAM).

Figura.3.15. Equipo pruebas de tensión y diagrama representativo de curvas típicas en polímeros, Facultad de química (UNAM).

Figura.3.16. Diagrama esfuerzo - deformación.

Figura.4.1. Espectro del infrarrojo del copolímero polimerizado y sus tiempos de modificación por plasma.

Figura 4.2. Lista de las principales bandas de espectroscopia Infrarrojo

Figura.4.3. Espectro del infrarrojo del copolímero polimerizado y sus tiempos de modificación por plasma en la región de número de onda de $1300-700\text{ cm}^{-1}$.

Figura.4.4. Espectro del infrarrojo del copolímero polimerizado con nano-partícula de montmorillonita a 5% y sus tiempos de modificación por plasma.

Figura.4.5. Radiación de infrarrojo sobre la muestra.

Figura.4.6. Espectro del infrarrojo del copolímero polimerizado con nano-partícula de arcilla 5% en peso y sus tiempos de modificación por plasma en la región de número de onda de $1300-700\text{ cm}^{-1}$.

Figura.4.7. Espectro del infrarrojo del copolímero polimerizado con nano-partícula de montmorillonita a 10% y sus tiempos de modificación por plasma.

Figura.4.8. Espectro del infrarrojo del copolímero polimerizado con nano-partícula de arcilla 10% en peso y sus tiempos de modificación por plasma en la región de número de onda de $1300-700\text{ cm}^{-1}$.

Figura.4.9. Espectro del infrarrojo del copolímero polimerizado con nano-partícula de montmorillonita a 25% y sus tiempos de modificación por plasma.

Figura.4.10. Espectro del infrarrojo del copolímero polimerizado con nano-partícula de arcilla 25% en peso y sus tiempos de modificación por plasma en la región de número de onda de $1300-700\text{ cm}^{-1}$.

Figura.4.11. Esquema de la distribución de peso molecular del nano-compuesto IN control con sus tiempos de tratamiento con plasma.

Figura.4.12. Tendencias peso molecular (M_w) vs tiempo y polidispersidad vs tiempo.

Figura.4.13. Tendencias peso molecular (M_w) vs tiempo y polidispersidad vs tiempo del nano-compuesto IN_25% de arcilla MMT.

Figura.4.14. Representación de la obtención de un nano-compuesto por DRX.

Figura.4.15. Difractogramas por DRX del nano-compuesto prístina con sus tiempos de exposición al plasma.

Figura.4.16. Difractogramas por DRX del nano-compuesto IN_5% con arcilla MMT con sus tiempos de exposición al plasma de aire.

Figura.4.17. Difractogramas por DRX del nano-compuesto IN_10% con arcilla MMT con sus tiempos de exposición al plasma de aire.

Figura.4.18. Difractogramas por DRX del nano-compuesto IN_10% con arcilla MMT con sus tiempos de exposición al plasma de aire.

Figura.4.19. Transiciones térmicas del nano-compuesto prístina (a) y el material con 5% MMT (b) con sus tiempos de exposición al plasma de aire.

Figura.4.20. Transiciones térmicas de los nano-compuestos con 10% MMT (a) y el material con 25% MMT (b) con sus tiempos de exposición al plasma de aire.

Figura.4.21. Estabilidad térmica de los nano-compuestos IN_C (a) y el material con IN_5% MMT (b) con sus tiempos de exposición al plasma de aire.

Figura.4.22. Estabilidad térmica de los nano-compuestos IN_10%-MMT (a) y el material con IN_25%- MMT (b) con sus tiempos de exposición al plasma de aire.

Figura.4.23. Diagramas E vs D del nano-compuesto prístina y con 5 minutos modificado con plasma con atmósfera de aire.

Figura.4.24. Diagramas E vs D del nano-compuesto IN_5%-MMT y con 5 minutos modificado con plasma con atmosfera de aire.

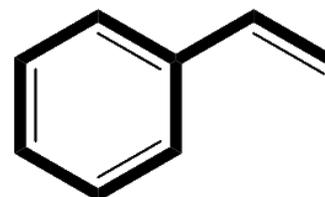
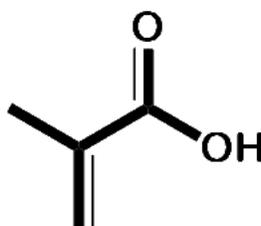
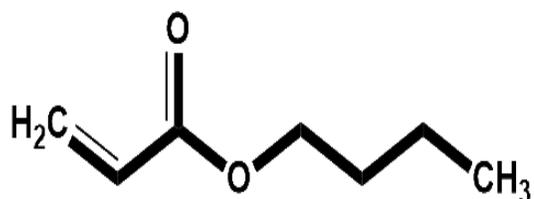
Figura.4.25. Diagramas E vs D del nano-compuesto IN_7.5%-MMT y con 5 minutos modificado con plasma con atmosfera de aire.

Figura.4.26. Diagramas E vs D del nano-compuesto B_5%-MMT (a), B_10%-MMT (b), B_15%-MMT (c), B_25%-MMT (d), con 5 y 7.5 minutos modificado con plasma con atmosfera de aire.

Figura.4.27. Modulo (E) vs concentración (%) del nano-compuesto IN_C, IN_5%-MMT, con 5 minutos modificado con plasma en atmosfera de aire.

Figura.4.28. Modulo (E) vs concentración (%) del nano-compuesto B_5%-MMT, B_10%-MMT, B_15%-MMT, B_25%-MMT, con 5 y 7.5 minutos modificado con plasma en atmosfera de aire.

Capítulo 1



Antecedentes

Antecedentes

Los compuestos orgánico-inorgánicos son de amplio interés para diversos campos de la investigación, es así que los materiales poliméricos orgánicos con propiedades ópticas excelentes, buena flexibilidad y dureza, son fáciles de procesar, y pueden mejorar la fragilidad de los materiales inorgánicos. Por otro lado, los materiales inorgánicos pueden mejorar la resistencia de los polímeros. Hoy en día, más científicos se han centrado en los estudios de los materiales compuestos de polímero y materiales inorgánicos a nano-escala.

Estos nano-compuestos hacen pleno uso de las propiedades ópticas, eléctricas, magnéticas y catalizadoras de los materiales a nano-escala, y mejorar en gran medida las propiedades térmicas, mecánicas, de barreras, y los retardantes a la flama de los polímeros. Los nano-materiales orgánico-inorgánicos se pueden preparar por fundido, polimerización in- situ, mezclado en solución y después colado. (*ML Hernandez-Vargas, 2013*)

Nano-compuestos orgánico (polímero), inorgánico (óxidos metálicos), en la literatura se encuentra reportado la adición de nano-partículas inorgánicas que incluyen a SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, filosilicatos, nanotubos de carbono, POSS, Zn O y CaCO_3 , en distintas matrices poliméricas y distintas formas de agregación y se han obtenido buenos resultados en la incorporación de algunas nano-partículas. (*R Castillo-Perez, 2013*) (*ML Hernandez-Vargas, 2013*)

1.1.-Qué es plasma?, y los tipos comunes.

En física y química, se denomina plasma (del latín *plasma*, y del griego $\piλάσμα$, formación) al cuarto estado de agregación de la materia, un estado fluido similar al estado gaseoso pero en el que determinada proporción de sus partículas están cargadas eléctricamente y no poseen equilibrio electromagnético, por eso son buenos conductores eléctricos y sus partículas responden fuertemente a las interacciones electromagnéticas de largo alcance.

El plasma tiene características propias que no se dan en los sólidos, líquidos o gases, por lo que es considerado otro estado de agregación de la materia. Como el gas, el plasma no tiene una forma o volumen definido, a no ser que esté

encerrado en un contenedor; pero a diferencia del gas en el que no existen efectos colectivos importantes, el plasma bajo la influencia de un campo magnético puede formar estructuras como filamentos, rayos y capas dobles. (Serway & Faughn, 2004) Los átomos de este estado se mueven libremente; cuanto más alta es la temperatura más rápido se mueven los átomos en el gas, y en el momento de colisionar la velocidad es tan alta que se produce un desprendimiento de electrones. (Bittencourt, 2004).

1.1.1.-El plasma como modificador superficial en materiales.

Un plasma es un gas que ha recibido un tratamiento de exposición a alta energía. Como consecuencia, en el gas se forman electrones libres y radicales de moléculas, que de por sí tienen alta energía y por lo tanto son capaces de interactuar con otras formas de materia; por ejemplo, las superficies de sólidos.

1.1.2.-Aplicaciones.

La física de plasmas puede encontrar aplicación en diversas áreas (Chen, 1984):

Dependiendo del tipo de gas empleado para formar el plasma y del proceso de tratamiento, es posible erosionar la superficie del plástico o de modificar la naturaleza química de ésta. De hecho, el efecto de los plasmas puede manifestarse en:

- La ablación de la superficie plástica, por ejemplo para limpiar y eliminar residuos.
- Aumento de la energía superficial, por ejemplo para mejorar las propiedades de adhesión.
- Deposición química, para adicionar recubrimientos con funciones especiales como el mejoramiento de las propiedades de barrera.
- Modificación de las moléculas superficiales mediante mecanismos de entrecruzamiento químico y generación de copolímeros de injertos.
- Modificación de la función química de las superficies.

1.2.- Propiedades de los polímeros expuestos a plasma.

La tecnología de plasma para degradar o descomponer los plásticos se utiliza comúnmente porque los tratamientos tardan sólo unos minutos y los tratamientos

químicos son consistentes y reproducibles y no se requieren procedimientos especiales de eliminación de residuos o químicos ya que los productos gaseosos se pueden recoger a la salida de la cámara plasma. (*N.Patra, 2013*).

Por otro lado, La acción de activación de la superficie para hacerla más receptiva a otros materiales, como los adhesivos, se puede obtener mediante tratamientos con oxígeno y nitrógeno. Oxidantes como el aire, el oxígeno, el vapor de agua o el óxido nitroso, en estado de plasma, proporcionan una adecuada activación de la superficie de los plásticos mediante la creación de grupos que contienen oxígeno. Estos grupos son efectivos aumentando la energía superficial y los enlaces cohesivos con las moléculas de adhesivos. La esterilización de la superficie de los plásticos también puede lograrse mediante el plasma de gases oxidantes como el ozono y el peróxido de hidrógeno.

Si el gas escogido es un gas noble, como el argón o el helio, debido a su inercia y aunque esté en estado de plasma, éste no se combinará químicamente con la superficie del plástico. En su lugar, actúa como un portador de energía que rompe los enlaces en las cadenas de polímeros en la superficie. Los puntos de rotura son lugares propensos para reaccionar y formar nuevos enlaces con otros sitios activos. De esta manera, ocurre una reestructuración de la superficie que se manifiesta con la formación de enlaces cruzados entre polímeros vecinos. Otra posible especie resultante de la reacción de reestructuración es la formación de insertos, una forma de polimerización. (*Carvajal, 2006*)

El objetivo de este estudio fue degradar el polímero descrito en un reactor de plasma de radiofrecuencia (RF) y analizar los polímeros antes y después del tratamiento con plasma para evaluar el efecto del tratamiento con plasma sobre la estructura química de los polímeros.

Se degradaron cuatro películas de cada polímero en cada experimento, el área de estas películas fue de 4 cm². Las películas se depositaron sobre la parte superior de los portaobjetos de vidrio del microscopio. Experimentamos con

diferentes condiciones plasmáticas. Presión: 0,7 mbar, 0,8 mbar y 1 mbar; Tiempo de degradación: 1,5 y 2,5 horas y potencia de entrada de plasma de 200 vatios (W).

Para evaluar la degradación de cada plástico, se ponderaron las muestras antes y después del tratamiento con plasma y se calculó el porcentaje de pérdida de peso para cada plástico en cada tratamiento usando la Ecuación.

$$\% \text{pérdida de peso} = \left(\frac{W_i - W_f}{W_i} * 100 \right)$$

Ecuación 1. Cálculo de la pérdida de peso para cada plástico, donde W_i es el peso inicial y W_f es el peso final.

La caracterización técnica utilizada fue: espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y análisis termogravimétrico.

La Figura 2 y la Figura 3 muestran los espectros FT-IR de LDPE y PP, respectivamente. El análisis FT-IR del LDPE en la Figura 2, muestra algunas diferencias entre el polímero degradado virgen y el plasma. Por ejemplo, los picos situados entre 2800 y 2920 cm^{-1} son más pequeños en LDPE tratados con plasma, estos picos corresponden a la presencia de grupos CH_2 y CH_3 , lo que indica que muchos de estos grupos desaparecieron debido a la degradación de los polímeros sometidos al plasma. Por otro lado, la banda situada a 1050 cm^{-1} representa grupos CH_2 que están relacionados con la cristalinidad de este polímero y también se vieron afectados (se incrementó) durante el proceso de degradación del plasma.

En relación al análisis FTIR de PP (en la Figura 3) podemos observar algunas diferencias importantes entre la virgen y el PP tratado con plasma, para empezar, el PP degradado presenta una curva situada entre 3500 - 3400 cm^{-1} y representa la OH, dado que el oxígeno se presenta durante la degradación plasmática de este polímero, otra región del PP tratado con plasma, muestra una disminución de las bandas localizadas entre 2800 y 2920 cm^{-1} son atribuibles a vibraciones de estiramiento simétricas y asimétricas de CH_2 y CH_3 , (*R.Morent, 2008*), es bien sabido que durante la degradación, PP experimenta la cadena de escisiones principalmente en el carbono terciario en la cadena, y es por eso que los picos

situados entre 2800 y 2920 cm^{-1} mostraron una disminución de su intensidad. En PP virgen dos picos intensos situados a 1460 y 1378 cm^{-1} , el primer pico es causado por vibraciones de deformación asimétrica CH_3 de CH_2 , mientras que el pico localizado a 1378 cm^{-1} se debe a las vibraciones de deformación simétricas (R.Morent, 2008) de CH_3 . Se aprecia en el espectro FT-IR del plasma PP degradado que estos dos picos (situados a 1460 y 1378 cm^{-1}) se unen en un solo pico situado a 1460 cm^{-1} , lo que provoca la deformación del polímero. En general se puede señalar que existen importantes diferencias químicas entre los espectros FT-IR de virgen y polímeros degradados por plasma, como se aprecia en la fig. 3.1 y 3.2.

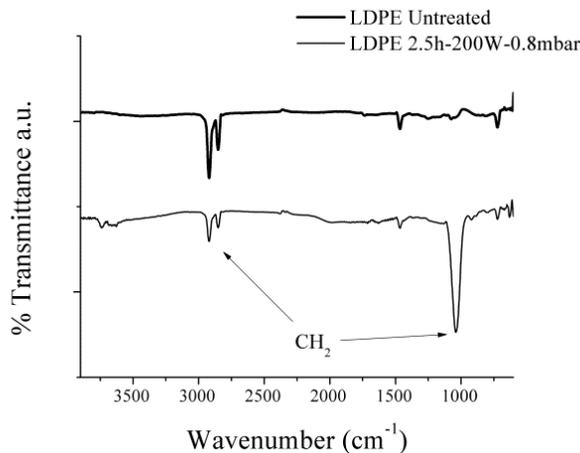


Figura. 1.1. Espectros de FT-IR y de LDPE virgen y degradado.

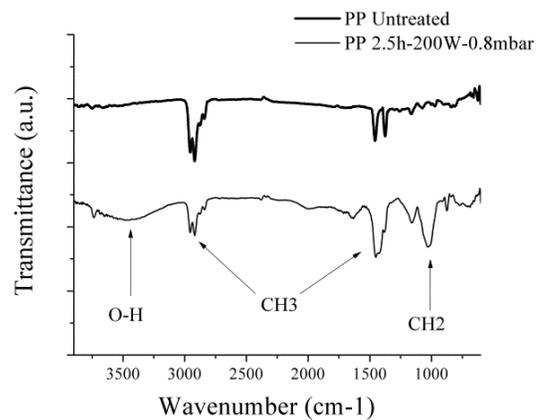


Figura. 1.2. Espectro de FT-IR de PP virgen y degradado.

Las Figuras 1.3 y 1.4 muestran los termogramas TGA de PLA y PET no tratados y degradados por plasma. Se aprecia en ambos casos que los polímeros expuestos al plasma presentan menor estabilidad térmica que los polímeros vírgenes, el tratamiento con plasma rompe las cadenas poliméricas, dejando macromoléculas de menor peso molecular y con presencia de ciertos grupos químicos que son más susceptibles a experimentar degradación cuando se calientan. Como se aprecia, el PET tratado con plasma y el PLA experimentan pérdida de peso a temperaturas más bajas que los polímeros de referencia.

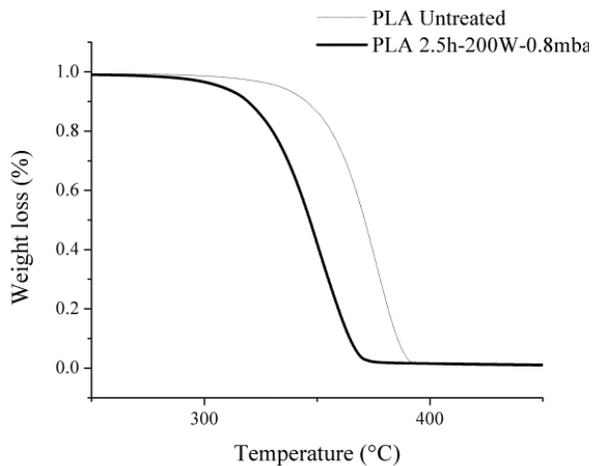


Figura.1.3. TGA curvas de PLA virgen y degradado por plasma.

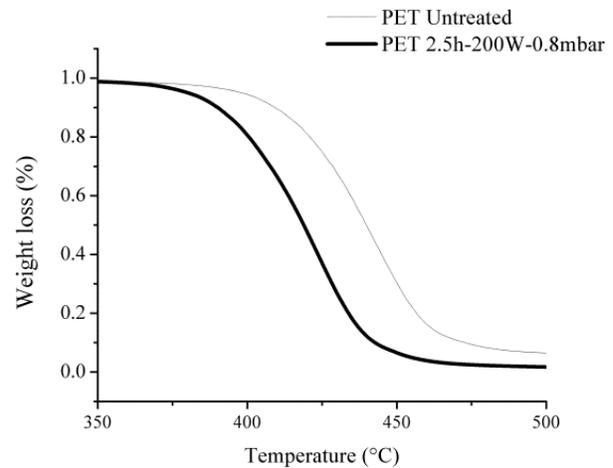


Figura.1.4. TGA curvas del PET virgen y degradado por plasma.

Conclusiones que determina el autor:

Porcentaje de pérdida de peso es una función de ciertas variables del sistema de plasma, como por ejemplo, el tiempo de residencia, pero el factor principal es la estructura química de cada plástico. Por ejemplo, en este estudio; PP y PLA experimentaron una mayor degradación que LDPE y PET.

Los resultados también mostraron que el plasma es una técnica eficiente para llevar a cabo la degradación del polímero, y también es una técnica que es amigable con el medio ambiente.

La degradación o pirolisis de plásticos por plasma es otra alternativa al reciclado ya que con el plasma es posible producir gas de síntesis como producto de la pirolisis, que puede convertirse en energía o combustible u otros productos de alto valor y la implementación de esta tecnología a nivel industrial podría generar grandes beneficios.

Hoy en día el desarrollo de la industria de polímeros, ha sido muy importante y muestran signos de crecimiento día con día para las próximas décadas. Actualmente, los polímeros son materiales de gran relevancia en nuestras sociedades modernas y vida cotidiana. Esta importancia se hace presente en

numerosos ámbitos de nuestra vida, y los encontramos en nuestros hogares, tejidos, electrodomésticos, ya en más de un 90% en la totalidad de los automóviles, y en aplicaciones donde los requerimientos son muy exigentes como es el sector aeroespacial y entre otras muchas aéreas (*RAIMOND B. SEYMOUR, 1995*).

Los recubrimientos desempeñan una gran importancia y un extenso número de aplicaciones como son: 1) mejorar el atractivo estético del producto, 2) proteger el sustrato a partir de una amplia gama de abusos (por ejemplo, a la corrosión, a la intemperie, ser más hidrofóbico), y 3) proporcionar una funcionalidad especializada para el producto (por ejemplo, la ignifugas, aislamiento, propiedades anti-desgaste y la reflexión al calor). Es en estas dos últimas funciones en la nanotecnología ha abierto posibilidades muy interesantes para mejorar dichas propiedades de los recubrimientos y los productos asociados. (*Fernando, 2009*).

Estos polímeros son materiales que están constituidos por gran cantidad de unidades de monómeros que se repiten, dando lugar a moléculas de alto peso molecular, también denominadas macromoléculas. Estas macromoléculas son las responsables de que estos materiales presenten propiedades únicas y diferenciadas del resto de materiales tradicionales como son los metales y las cerámicas (*TURI., 1992*).

El crecimiento de la industria del plástico ha ido acompañado de un desarrollo espectacular en el campo de los aditivos. Estos compuestos que son añadidos prácticamente a todos los polímeros, mejorando, su modifican en las propiedades intrínsecas de los materiales poliméricos (*Chopra., 2007*). Probablemente los aditivos más llamativos son las tintas y colorantes, pero podemos encontrar una gran variedad de sustancias que se utilizan como aditivos.

Los polímeros son, en general, compuestos de naturaleza orgánica, es decir, están formados por átomos de carbono unidos entre sí. Forman largas cadenas, debido a la capacidad del átomo de carbono para enlazarse consigo mismo, dando lugar a las macromoléculas que anteriormente citábamos (*Ward & R., 1993*). Aunque el carbono es el principal elemento de estas cadenas, podemos encontrar otros elementos como son hidrogeno, oxigeno, nitrógeno, cloro, azufre o flúor.

Por otro lado entender el envejecimiento natural ha impulsado la realización de pruebas de envejecimiento acelerado o artificial, como muchos otros procesos como es envejecimiento por cámara de rayos UV (*Virginie Mouillet, 2008*), (*B. Jaleha, 2011*) o modificación por plasma, permitiendo así el desarrollo de diversos prototipos y diseños de cámaras de envejecimiento acelerado. Durante el envejecimiento acelerado o artificial el material es sometido a condiciones extremas, a una velocidad mayor que el proceso de envejecimiento natural dentro de una cámara climática. (*H. S. María Guadalupe del Rocío, 2013*)

Es así que este trabajo se investiga la exposición para la modificación de sus propiedades del nano-material como pudieran ser superficiales o locales por plasma en atmosfera de aire, sobre el material nano-estructurado de un copolímero basados en nano-compuestos de poliacrílico (BA / MAA / STY) con nano-partículas inorgánicas de MMT (arcilla, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), las cuales se espera una mejora (*Hornbak., 2005*), (*JAMES P., 1999*) así mismo protección sobre la exposición del plasma en concentraciones altas en el material, y obtener, reforzamiento en propiedades mecánicas y propiedades térmicas y modificación es su morfología ya que son utilizadas como base primaria en recubrimientos (pinturas) entre otras muchas más aplicaciones.

1.3.- Justificación.

Los polímeros, hoy en día los encontramos en uso por el ser humano en un (80%) en diferentes tipos y formas etc., en esta investigación se estudiara el comportamiento de estos materiales, con la dicción de una nano-partícula de arcilla montmorillonita como reforzamiento, se expondrán a una cámara de plasma con atmosfera de aire y así determinar su comportamiento del nano-material, como también estudiar sus propiedades térmicas y mecánicas y la presencia de la nano-partícula en la matriz de polímero ya que existen tres aspectos en que se pudiera presentar la partícula como puede ser, agregada, intercalada y exfoliada.

1.3.- Hipótesis.

La incorporación de nano-arcillas MMT en la matriz de poliacrilato, modificará la dinámica molecular (procesos de reptación) de las cadenas poliméricas, influenciando en las propiedades térmicas, químicas y propiedades mecánicas (módulo de Young). Más aún, se espera que la adición de concentraciones mayores de las nano-arcillas MMT aumentarán la resistencia a la exposición expuesta a plasma.

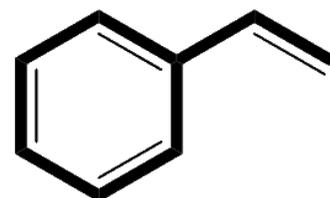
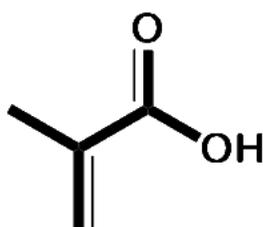
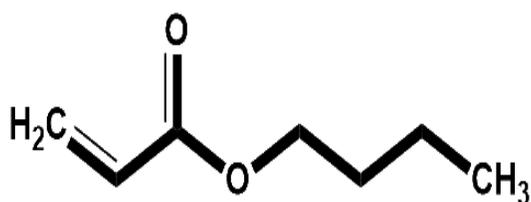
1.4.-Objetivo general.

Estudiar el efecto de la exposición de plasma sobre la microestructura y propiedades físicas de los poliacrilatos reforzados con nano-partícula de montmorillonita.

1.5.-Objetivos particulares.

1. Aplicar envejecimiento vía plasma a los materiales por diferentes periodos de tiempo.
2. Analizar la composición química de los nano-compuestos.
3. Estudiar la variación del peso molecular mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) antes y después de envejecimiento vía plasma.
4. Estudio de morfología de los nano-compuestos por difracción de rayos X.
5. Determinar las propiedades térmicas de los nano-compuestos obtenidos por DSC y TGA.
6. Estudiar propiedades mecánicas y determinar el módulo de Young tensión bi-axial.

Capítulo 2



Marco teórico

2.1.-Pinturas, recubrimientos poliacrílicos.

Las pinturas y recubrimientos se presentan en forma líquida, en pasta y en polvo, los cuales son aplicados a superficies en capas de un espesor dado. De esta forma, las películas se adhieren a la superficie del sustrato. (Stoye Dieter, 1998).

Un recubrimiento debe cumplir con muchos requisitos, uno de ellos es proteger el sustrato contra la corrosión, erosión, y humedad, entre otros. Un recubrimiento o pintura líquida es una mezcla heterogénea de productos que una vez aplicada y seca se transforma en una película continua sin pegajosidad y con las características para las que se ha sido concebida. (Jordi, 2009) Sin embargo se debe tener en cuenta las definiciones de pintura, recubrimiento y látex como se menciona a continuación.

"**Recubrimiento** es un término general que denota un material que es aplicado a una superficie, mientras que una **pintura** indica un material pigmentado. **Látex** es la denominación común de los polímeros obtenidos mediante polimerización en emulsión, y son dispersiones coloidales de partículas muy pequeñas de polímero en un medio continuo. (Jordi, 2009)

2.1.1.- Recubrimientos acrílicos.

Recubrimiento es el proceso y el resultado de recubrir (cubrir nuevamente algo, reparar un techo). Por ejemplo: "Tenemos que mejorar el recubrimiento del edificio ya que hay goteras en el salón principal", "La torta que hice para el cumpleaños de Juan lleva un recubrimiento de chocolate sobre la última capa de crema", "Para mejorar la protección del dispositivo, el fabricante finlandés incluyó un recubrimiento de titanio en el último modelo del equipo". Lo habitual es que el recubrimiento sea una defensa que mejora la resistencia o la durabilidad de algo. Existen, de todas maneras, recubrimientos decorativos cuyo fin es ornamental.

2.2.- Polímeros acrílicos.

El término "polímero" procede de las palabras griegas: polys que significa muchos, y meros que significa partes. Un polímero puede contener cientos, miles, decenas de miles o más de moléculas de monómeros, por tal motivo, su masa molecular es muy grande, otorgándole propiedades mecánicas y químicas

interesantes y útiles. Mientras los primeros, con fines de formulación, requieren de uso de resinas y pigmentos altamente resistentes que permitan una alta eficiencia de protección, los segundos utilizan materias primas de menor resistencia que permiten obtener una gran diversidad de colores, tonos y efectos especiales. Algunas fechas importantes sobre los acrilatos en la siguiente figura 2.1.

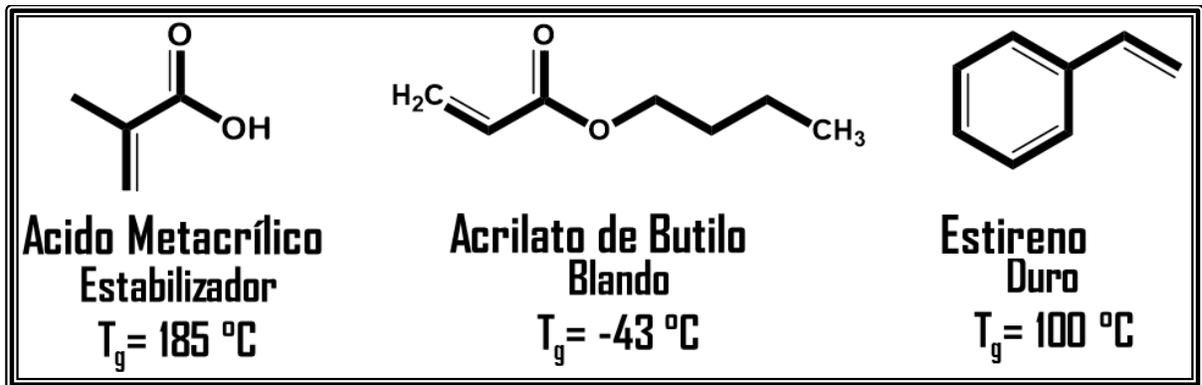


Figura. 2.1. Estructura de polímeros acrílicos.

1901 Disertación de Otto Röhm sobre productos de polimerización de ácidos acrílicos. (Bernardo Fontal, 2004).

1907 Fundación de la empresa Röhm & Haas en Esslingen (Hoy Röhm GmbH) Producción de OROPON. (Bernardo Fontal, 2004).

1928 Primera aplicación técnica de polimerizados acrílicos como "capa intermedia" en acristalamientos de seguridad (LUGLAS, de Röhm) (Bernardo Fontal, 2004).

A partir de 1969 Se desarrollan las dispersiones de resinas acrílicas puras con resistencia especial (Ward I. M., 2004), buena adhesión en condiciones de humedad y propiedades mejoradas de dispersión, inicialmente sobre todo en Estados Unidos y en la península Escandinava, como aglutinantes para lacas de dispersiones sobre madera, cuando aún dominaban las lacas alquídicas de contenido disolvente. (Bernardo Fontal, 2004).

A partir de 1970 Se desarrollan también sistemas sobre una base de resinas acrílicas, con buenas propiedades de resistencia al medio ambiente, por ejemplo,

para tintas tipo litográficas (UV), o para el recubrimiento con capas de objetos planos, tales como las puertas de madera, y más tarde también para llantas de coches. Para ello se usan monómeros en lugar de disolventes, que al endurecerse se integran en la película. (*Bernardo Fontal, 2004*).

2.3.-Características de los polímeros acrílicos.

Los polímeros acrílicos, denominados polimetil-metacrilatos o PMMA, son resinas amorfas de ingeniería termoplástica conocidas por sus (*Anupama Parmar, 2007*):

- ✓ Altas propiedades ópticas (*ME. Romero-Guzman, 2011*), (*ME. Romero-Guzman A. R.-U.-G.-R., 2008*).
- ✓ Excelente resistencia a la exposición a la intemperie.
- ✓ Alta resistencia a las ralladuras.
- ✓ Facilidad de procesamiento.
- ✓ Los acrílicos con un alto peso molecular en general presentan mayores propiedades de resistencia y menores índices de fluidez.
- ✓ El acrílico con un bajo peso molecular y con un alto contenido de monómeros presentará una resistencia menor y mayor índice de fluidez.

Entre las principales ventajas que presentan podemos destacar:

- Baja densidad.
- Posibilidad de obtener piezas de geometrías complejas.
- Capacidad de modificación de propiedades mediante aditivos.
- Baja temperatura de procesado.
- Buenos aislantes térmicos y eléctricos.
- Bajos costes de producción.

Por el contrario algunas de las principales limitaciones son:

- Bajas temperaturas de servicio.
- Inflamabilidad.
- Baja resistencia a la deformación por fluencia.
- Son poco resistentes a la abrasión y al desgaste.
- Sufren degradación por efecto de la radiación ultravioleta o plasma.

2.4.- Polímeros acrílicos reforzados con nano-arcillas.

La era de la arcilla / polímero como se pudiera llamar hoy en día “nanotecnología” puede realmente decir que han comenzado con el trabajo de Toyota en la exfoliación de la arcilla en nylon-6 en los últimos años de la década de 1980s y el comienzo de la década de 1990. Fue este trabajo que demostró una significativa mejora en una amplia gama de propiedades de ingeniería por polímeros de refuerzo con la arcilla en la escala de nano-métrica (*Askeland, 2005*). Desde entonces, una amplia gama de investigación en este campo se ha llevado a cabo a nivel mundial. En la actualidad, el desarrollo se ha ampliado en la mayoría del polímero de ingeniería incluyendo polipropileno (PP), polietileno, poliestireno, cloruro de polivinilo, acrilonitrilo butadieno Estireno (ABS) polímero, polimetilmetacrilato, PET, etileno-acetato de vinilo copolímero (EVA), poliacrilonitrilo, policarbonato, óxido de polietileno (PEO), resina epoxi, poliamida, policaprolactona, resina fenólica, poli p-fenileno, poli-pirrol, caucho, almidón, poliuretano, y polivinilpiridina (PVP). (*Gao, 2004*)

Nano-compuestos de polímero/arcillas ofrecen una tremenda mejora en una amplia gama en la industria y e ingeniería, los polímeros con bajos contenidos de carga de relleno. Esta tecnología puede aplicarse ahora comercialmente y ha recibido una gran atención en los últimos años. La principal novedad en este campo ha llevado a cabo durante los últimos 15 años. Los avances, ventajas, limitaciones de ingeniería y la investigación de las principales propiedades. Sin embargo, estamos muy lejos del final del túnel en términos de entender los mecanismos del efecto de la mejora en nano-compuestos. (*Gao, 2004*). Los materiales polímero/arcilla son un ejemplo típico de nanotecnología. Este tipo de material donde se utilizan arcillas como nano-relleno, tales como la hectorita, montmorillonita, bentonita, closita, nontronita, pirofillita entre muchas otras más, mejoran las propiedades de los polímeros. (*Gao, 2004*).

De acuerdo con la naturaleza de la unión entre estos átomos, las capas deben exhibir excelentes propiedades mecánicas paralelas a la dirección de capa. Sin embargo, las exactas propiedades mecánicas de las capas no se conocen aún.

Se ha estimado a partir de trabajos de modelización reciente que el módulo de Young o módulo elástico en la dirección de capa es de 50 a 400 veces mayor que la de un polímero típico. (Gao, 2004).

Otra ventaja de polímero/arcilla es nano-compuestos que las propiedades ópticas del polímero no están afectado significativamente. El espesor de las capas de arcilla individuales es mucho menor que la longitud de onda de la luz visible, de modo que la exfoliación de la arcilla en el polímero debe ser ópticamente transparente. Las imágenes de micro y nano-compuestos se muestran a continuación. En la figura 2.2 representa nano-compuestos de polipropileno (PP) con nano-arcillas, cuando la muestra es enfriada rápidamente desde el fundido se obtiene un polímero poco cristalino y con tamaños de cristal pequeños lo que favorece la transparencia. El nano-compuesto convencional de color marrón y opaco, mientras que el nano-compuesto es casi transparente. Es evidente a partir de esto, que los nano-compuestos poliméricos de arcilla demuestran una buena nanotecnología de procesamiento. Se han encontrado nuevas propiedades al incorporar la nano-arcilla en la matriz polimérica en escala nano-métrica, las propiedades de nuevos materiales han sido mejoradas. Otro interés en el desarrollo de los nano-compuestos de polímeros con arcillas es que la tecnología puede ser aplicada inmediatamente como en aplicaciones comerciales como industriales, (Gao, 2004).

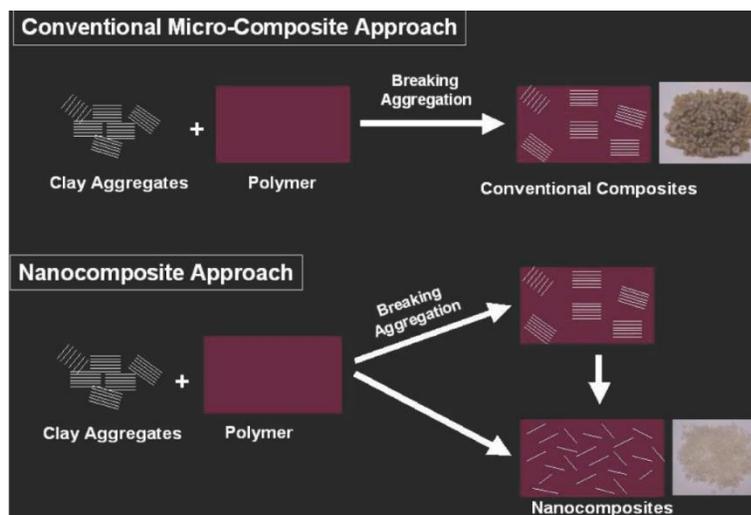


Figura.2.2. Los diferentes principios aplicados a la fabricación convencional de micro-y nano-materiales compuestos. (Gao, 2004).

2.5.-Clasificación de los polímeros acrílicos.

La diversidad de aplicaciones de los polímeros se debe a la gran variedad de características y propiedades que estos poseen, debido a su estructura.

2.5.1- Según su forma:

Si tomamos en cuenta la forma del polímero, estos se pueden clasificar en polímeros lineales y polímeros ramificados.

a) Los polímeros lineales se origina cuando el monómero que lo forma tiene dos puntos de ataque, de modo que el polímero se forma unidireccionalmente, formando cadenas lineales.

b) Los polímeros ramificados se forman porque el monómero posee tres o más puntos de ataque, de modo que la polimerización ocurre tridimensionalmente, es decir, en las tres direcciones del espacio. En base a esto es que podemos encontrar variadas formas figura 2.3:

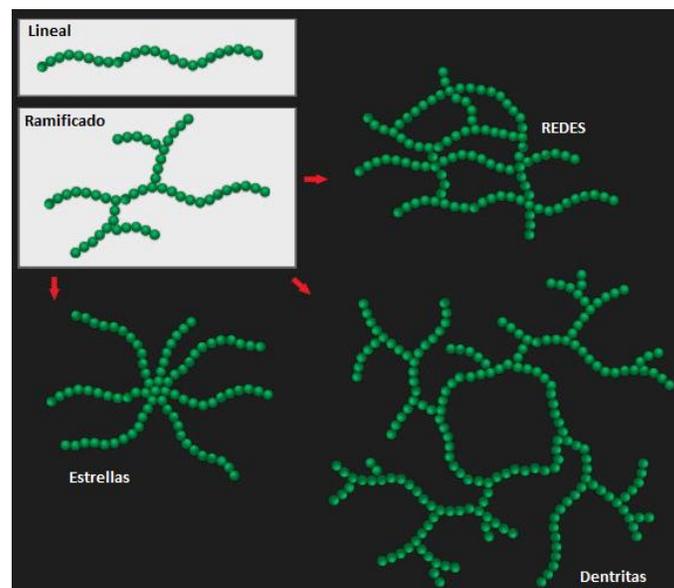


Figura. 2.3. Estructuras de polímeros.

La variedad de disposiciones estructurales en los polímeros permiten que estos cuenten con características diversas; de esta manera podemos encontrar que los polímeros lineales son materiales blandos y moldeables, mientras que los polímeros ramificados serán frágiles y rígidos.

2.5.2.- Según el tipo de sus monómeros

Por otro lado, si tomamos en consideración, los tipos de monómeros que constituyen la cadena; tenemos los homopolímeros y los copolímeros.

Los homopolímeros son aquellos donde hay presente una sola clase de monómeros. Por ejemplo: el polipropileno., mientras que los copolímeros son aquellos en donde hay presente dos o más clases de monómeros, dispuestos al azar, alternadamente, en bloques o siendo injertados en una cadena principal.

2.6.-Propiedades y aplicaciones de polímeros acrílicos.

Polímeros solubles en agua

Los polímeros del ácido acrílico y metacrilato encuentran aplicación en campos muy variados como son la industria textil y de cosmético, industria del papel, modificación de suelos en agricultura, recuperación de aceites secundarios o tratamiento de aguas. El poliácido acrílico se emplea fundamentalmente como espesante de látex de caucho natural o sintético. Ambos polímeros se utilizan también como agentes de suspensión y dispersión. Como dispersante la eficacia depende fundamentalmente del peso molecular. Los polímeros entrecruzados se utilizan en la preparación de resinas de intercambio de iones donde se requieren ácidos débiles más que ácidos fuertes del tipo del ácido sulfónico. (Polímeros, Abril 2004).

Dentro de las aplicaciones biomédicas se utiliza el poli (ácido acrílico) en las formulaciones de cementos polímeros iónicos, en donde se combinan las características de un agregado cerámico o silicato y un polímero orgánico. (Polímeros, Abril 2004).

Poliacrilatos y polimetacrilatos

Los poliácrilatos obtenidos en emulsión son muy empleados como revestimientos, adhesivos y lubricantes. Los poliácrilatos se utilizan de todo tipo de formulaciones de pinturas al agua, tanto para su uso para interior como exterior,

mates semi-brillo, y tanto como agentes primarios o en acabados. Un factor importante en el empleo de los poliacrilatos es la temperatura mínima de formación de filmes que es la temperatura a la cual la emulsión del polímero puede formar un film continuo. Esta temperatura puede ser de 3 a 13°C, inferior a la temperatura de transición vítrea del polímero.

Los usos de los polímeros acrílicos en la industria textil son muy numerosos y diversos las emulsiones de los polímeros se utilizan como recubrimientos permanentes para impartir una deseada textura, para reducir la contracción de la lana para mejorar la resistencia a la abrasión de los tejidos y para estabilizar pigmentos.

El polímero más empleado en aplicaciones rígidas es el poli (metacrilato de metilo). La capacidad de soportar cargas, para resistir temperaturas extremas así como la resistencia a la luz UV hacen de este polímero un material ideal.

Otros usos del poli (metacrilato de metilo) se encuentra en el campo de biomateriales, donde se emplea en la fabricación de dentaduras, cementos y materiales de relleno dentales, en empastes de dientes para la caries dental, como agentes de relleno a partir de cementos de curado en frío para la fijación de prótesis articulares, en la preparación de lentes de contacto rígidas etc. (*Polímeros, Abril 2004*). (*Marchessault R.H. Okamura K. y C.J., 1970; Chin, 2002*)

2.7.-Clasificación de las nano-arcillas.

2.7.1.-Introducción

Las nano-arcillas son numerosos tipos de minerales que tienen la capacidad de exfoliarse en capas con grosores del orden un nanómetro (esto es, de una millonésima de milímetro). El ancho y el largo de las plaquetas pueden tener dimensiones más grandes (de 100 a 1000 nanómetros)(*Chin, 2002*).

Por esta razón, se afirma que los minerales de los nano-compuestos tienen una relación muy alta entre longitud y espesor que de esta manera el contacto entre ellos y los polímeros se hace a través de áreas superficiales muy altas.

Estas propiedades también son excepcionales en el compuesto, como son una mayor resistencia al calor al existir un área de interacción muy alta entre el aditivo mineral y el polímero, se desarrollan, un módulo elástico alto, baja viscosidad, estabilidad dimensional, buena apariencia de la superficie y propiedades de barrera mejoradas; todo esto con niveles de aditivo del orden del 2% al 6% en peso.

Los órgano-arcillas tradicionalmente han sido utilizadas como absorbentes de aceites, sensores o modificadores reológicos de pinturas, plásticos y grasas. Las nano-partículas más utilizadas hasta la fecha son las derivadas del mineral natural montmorillonita (mezclas hidratadas de alúmina y sílica); las cuales son materiales de naturaleza hidrofílica, pero su superficie es tratada con sales de amonio (pequeñas cadenas entre placa y placa, (ver figura 2.4) para hacer las órgano-arcillas compatible con los materiales poliméricos. Estas sales de amonio u otros componentes similares originan diferentes tipos de nano-arcillas dependiendo del reactivo químico con que sean tratadas o modificadas. El mineral disperso forma plaquetas con una alta relación de aspecto, las cuales actúan como buenas barreras al flujo de gases y vapores. (Chin, 2002).

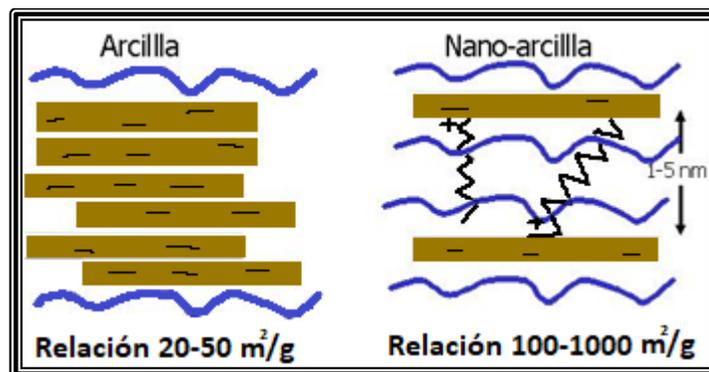


Figura.2.4. Partículas de arcilla y nano-arcilla. (Chin, 2002)

2.7.2.-Propiedades físicas MMT.

Las arcillas tipo esmectita son una clase de arcillas laminadas que se pueden hinchar bajo el efecto del agua, además tienen una significativa capacidad de intercambio de cationes, la cual está alrededor de 80 meq / 100 g (esto significa que existen 80 meq de cationes intercambiables por cada 100 g de arcilla).

Las arcillas naturales tienen espacios basales en el rango de 1.2 a 2.0 nm, dependiendo del tipo de catión y de la cantidad de agua presente. Esta habilidad de poder hincharse es una de las más importantes características de la arcilla tipo esmectita; de hecho, el hinchamiento es muy grande en algunos casos, como por ejemplo la presencia de grandes concentraciones de macromoléculas, en este caso, las láminas de arcilla pierden las fuerzas de interacción entre ellas, no se observan espacios basales y se dice entonces que el sistema se encuentra exfoliado. La nano-arcilla es un material natural modificado que cuando se mezcla con agua en la cantidad adecuada se convierte en una pasta plástica. Las más importantes aplicaciones industriales de las nano-arcillas radican en sus propiedades físico-químicas. Dichas propiedades derivan, principalmente, de:

- Su extremadamente pequeño tamaño de partícula (inferior a 5 nm).
- Su morfología laminar (filosilicatos).
- Las sustituciones isomórficas, que dan lugar a la aparición de cargas en las láminas y a la presencia de cationes débilmente ligados en el espacio interlaminar.

La capacidad de intercambio catiónico es una propiedad fundamental de las órgano-arcillas tipo esmectita. Son capaces de cambiar fácilmente los iones fijados en la superficie exterior de sus cristales, en los espacios interlaminar, o en otros espacios interiores de las estructuras, por otros cationes existentes en las soluciones acuosas envolventes. Esto significa que pueden captar ciertos cationes (Na^+ , K^+ , NH_4^+ , H^+ , Ca_2^+ , Mg_2^+ , etc.) y aniones (S_4O_2^- , Cl^- , P_4O_3^- , NO_3^- , etc.) y retenerlos en un estado intercambiable, es decir que estos iones pueden intercambiarse por otros cationes o aniones si las arcillas son tratadas con una solución acuosa de dichos iones.

2.7.3.-Propiedades químicas MMT.

Las nano-arcillas son arcillas naturales modificadas con cationes orgánicos para ser usadas como rellenos en matrices poliméricas. El intercambio de los cationes inorgánicos intercambiables de la arcilla por iones tipo onium (procedentes de las sales de alkylamonium con que las arcillas son tratadas) en las superficies de la galería de las arcillas tipo esmectita (*Wei Xie, 2001*) sirve para emparejar la

polaridad de superficie de arcilla con la polaridad del polímero y para expandir las galerías de la arcilla.

La modificación de la polaridad de la arcilla para proveer el carácter organofílico a la misma es un requerimiento esencial para la exitosa formación de los nano-compuestos basados en polímeros/nano-arcilla. La arcilla organofílica puede ser formada a partir de arcilla hidrofílica normal mediante un intercambio de iones con un catión orgánico tal como el ya mencionado anteriormente ión alkylamonium (Asha K, 2014)(figura 2.5).

Si observáramos la estructura de la montmorillonita, veríamos que las láminas de arcilla se apilan unas a las otras como si fueran un mazo de naipes. Una fórmula idealizada para la montmorillonita, en su versión basada en aluminio sería:

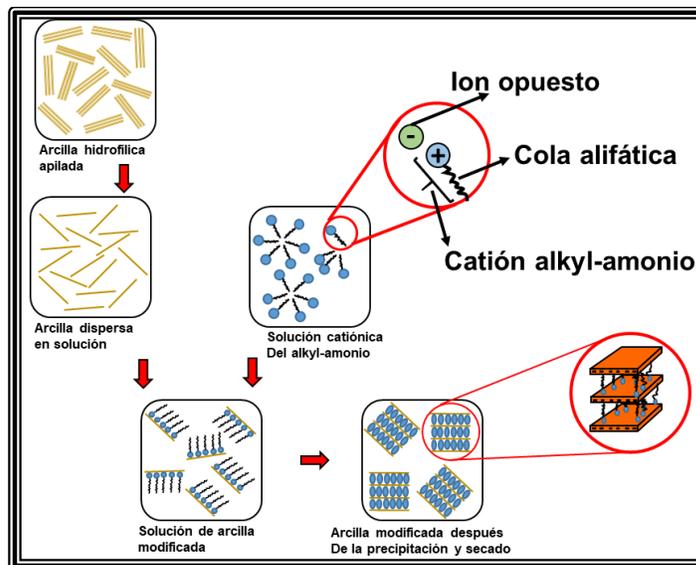


Figura.2.5. Representación esquemática del tratamiento de superficie de la arcilla. (Chin, 2002).

La versión simplificada de la fórmula anterior, más utilizada por fines prácticos y de aplicación, es la siguiente:



La fórmula anterior es simplemente una aproximación práctica de la formula idealizada en la cual podemos observar que existe un exceso de cargas negativas entre las láminas cristalinas, esta carga negativa se da por los cationes tipo alcalinos

que residen en la región de las galerías en la arcilla natural. Estos iones son: Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , etc., y se encuentran ilustrados en la (Figura 2.6) que se ve a continuación.

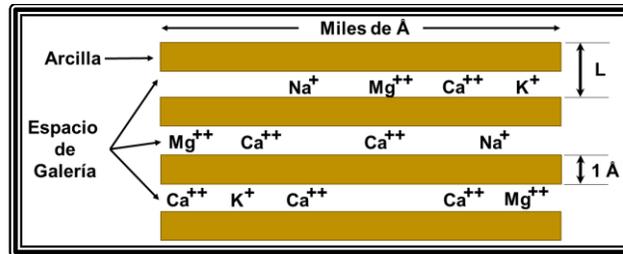


Figura.2.6. Estructura de cuatro láminas cristalinas de arcilla MMT. (Chin, 2002)

Una sola lámina de montmorillonita está formada por dos capas tetrahedrales de dióxido de silicio que forman un sándwich en medio del cual se encuentra una capa octahedral metálica formada generalmente por Magnesio y Aluminio.

Una sustitución isomórfica de los átomos de silicio por átomos de aluminio en las láminas cristalinas es lo que genera el exceso de carga negativa. La cantidad de carga negativa es lo que caracteriza a cada tipo de órgano-arcillas y es definida a través de la capacidad de Intercambio de carga, CEC por sus siglas en inglés.

El valor de CEC para montmorillonita (Alfred Tcherbi-Narteh, 2013) depende de cuál sea el origen mineral de la arcilla, pero un valor típico es de 0.9 a 1.2 meq/g.

Una descripción más clara de la estructura atómica y arreglo cristalino de la montmorillonita se encuentra descrita en la Figura 2.7. (Chin, 2002).

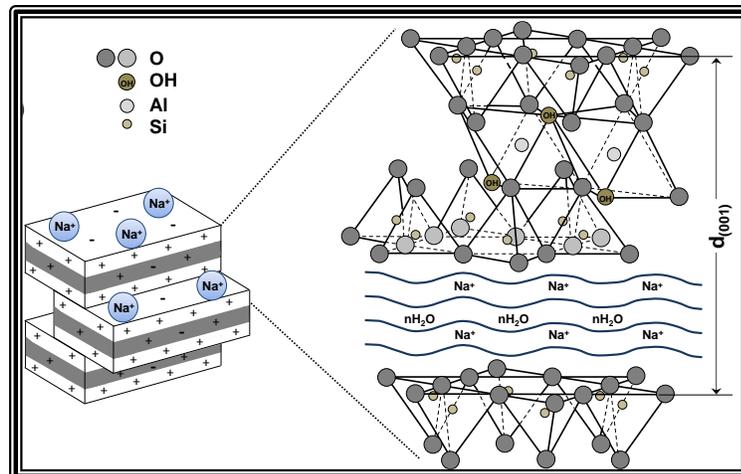
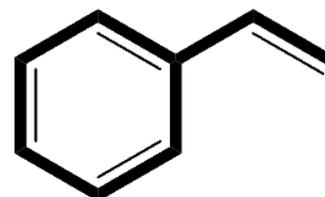
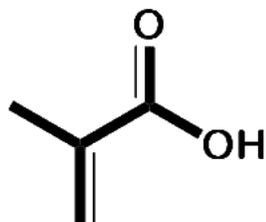
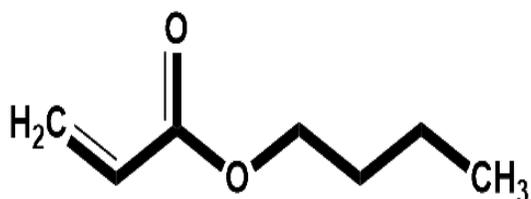


Figura.2.7. Estructura de la nano-arcilla. (Chin, 2002).

Capítulo 3



Desarrollo teórico
Experimental

3.1. Obtención de los materiales.

Estos materiales son obtenidos por Rohm & Haas Co., Research Labs., PA, USA, en la figura 3.1 se muestra la forma de disco del nanomaterial con 10 cm de radio y obteniendo los cortes para su estudio con las dimensiones de $L=25\text{mm}$, $A=3\text{mm}$, con espesores de 3 a 2 mm, En la figura 3.2, se muestran la composición de los materiales con su nomenclatura y sus porcentajes en peso de arcilla montmorillonita, en esta condición la serie fue polimerizada por un proceso en situ (IN).

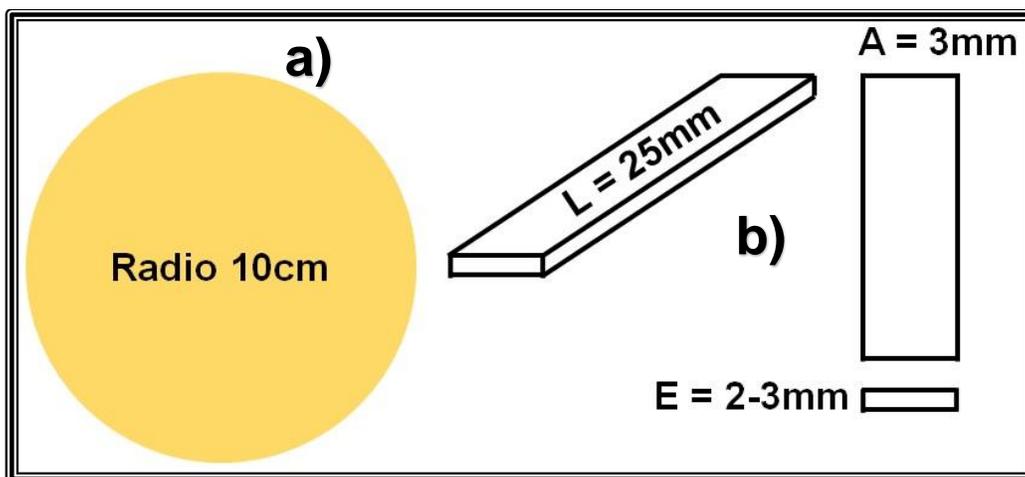


Figura.3.1. Material en disco (a), corte en dimensiones (b).

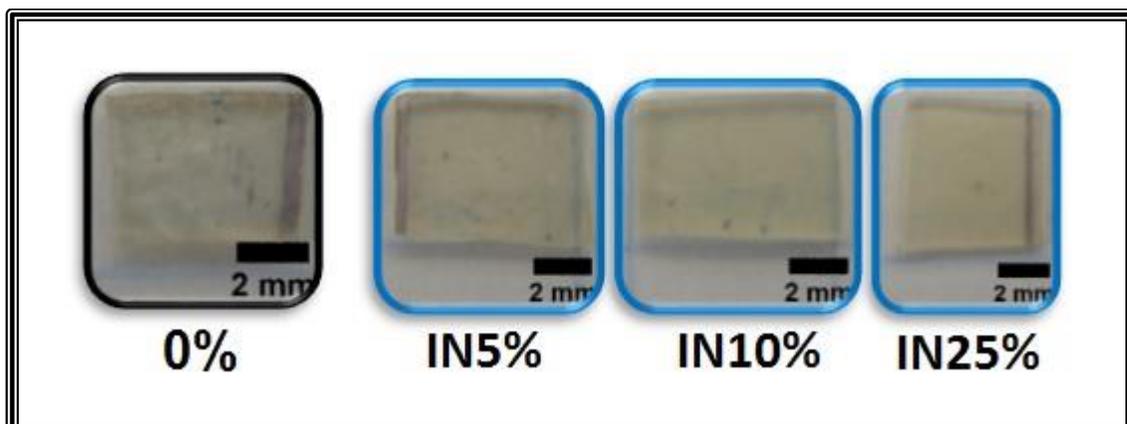
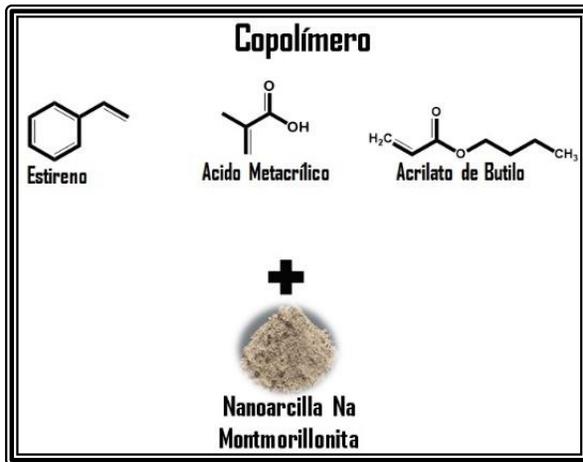


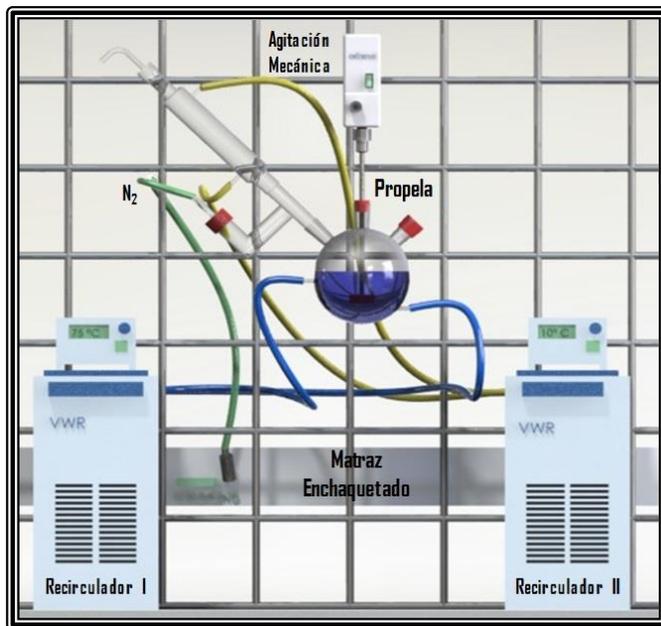
Figura.3.2. Materiales en su nomenclatura y sus porcentajes en peso de arcilla proceso en in-situ.

3.2.-Característica del proceso de los materiales.



Los materiales nanoestructurados de polímero de acrilato es un copolímero compuesto por acrilato de butilo, estireno y ácido metacrílico con la nano-partícula de nano-arcilla montmorillonita (MMT) sódica (PGV), las cadenas de los polímeros usados, así como el de la arcilla utilizada se muestran en la siguiente figura 3.3.

Figura.3.3. Materiales empleados.

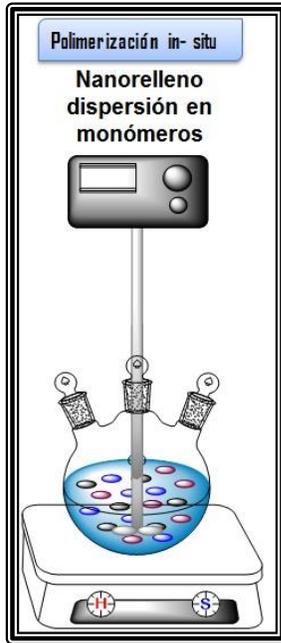


En la Figura.3.4. Se muestra el reactor donde se llevó a cabo la polimerización para las series en proceso en in-situ, donde también fue necesario el protocolo de proceso donde se involucraron los siguientes parámetros como lo son: una temperatura de 80°C – 85°C, agitación 300 rpm y tiempo 3.5hrs.

Figura.3.4. Esquema del reactor. (ML Hernandez-Vargas, 2013)

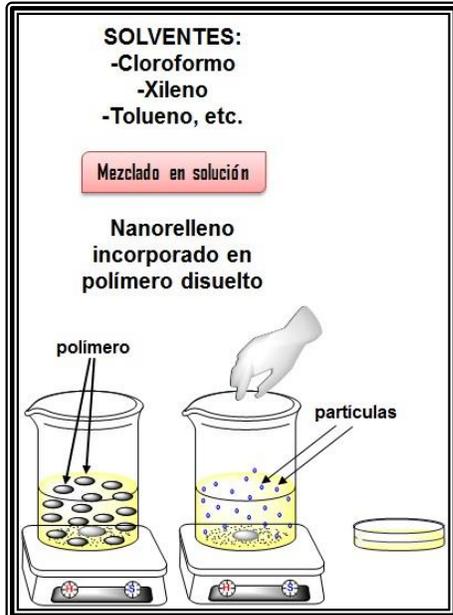
3.3.-Polimerización in-situ.

En este método, se puso directamente la arcilla en una solución de monómero, el monómero del polímero que se utilizó para el nano-compuesto ver figura 3.5.



Durante la fase de mezclado, los monómeros polares se difundieron entre las láminas de la arcilla atraídos por la alta polaridad de las superficies de las placas de arcilla. Después, se inició la polimerización con la adición de un agente curado, o un agente catalítico o mediante el aumento de la temperatura. La polimerización de los monómeros entre las placas de arcilla, podrán presentaran alguno de estos tres diferentes compuestos como pueden ser agregada, exfoliada e intercalada, y así obtener un nano-compuesto con diferentes propiedades. (Alexander, 1969)

Figura.3.5. Proceso en in-situ



3.4.- Mezclado en solución.

En este proceso se mezclaron las arcillas con el polímero obtenido de la polimerización en una solución (cloroformo). Si la superficie de la arcilla es bastante compatible con el polímero, éste puede introducirse dentro los espacios entre las placas de arcilla y formar nano-compuestos exfoliado o intercalado figura 3.6. (Alexander, 1969)

Figura.3.6. Proceso mezclado en solución.

3.5.-Plasma.

3.5.1.-¿Que es plasma?

El plasma al cuarto estado de agregación de la materia, un estado fluido similar al estado gaseoso pero en el que determinada proporción de sus partículas están cargadas eléctricamente y no poseen equilibrio electromagnético, por eso son buenos conductores eléctricos y sus partículas responden fuertemente a las interacciones electromagnéticas de largo alcance.

El plasma tiene características propias que no se dan en los sólidos, líquidos o gases, por lo que es considerado otro estado de agregación de la materia. Como el gas, el plasma no tiene una forma o volumen definido, a no ser que esté encerrado en un contenedor; pero a diferencia del gas en el que no existen efectos colectivos importantes, el plasma bajo la influencia de un campo magnético puede formar estructuras como filamentos, rayos y capas dobles en la figura 3.7 se muestran algunos ejemplos en la naturaleza y creados por el hombre.



Figura.3.7. Tipos de plasma.

3.6.-Equipo de plasma.

En la figura 3.8, se muestra el equipo utilizado para la modificación de las muestras y sus parámetros utilizados.

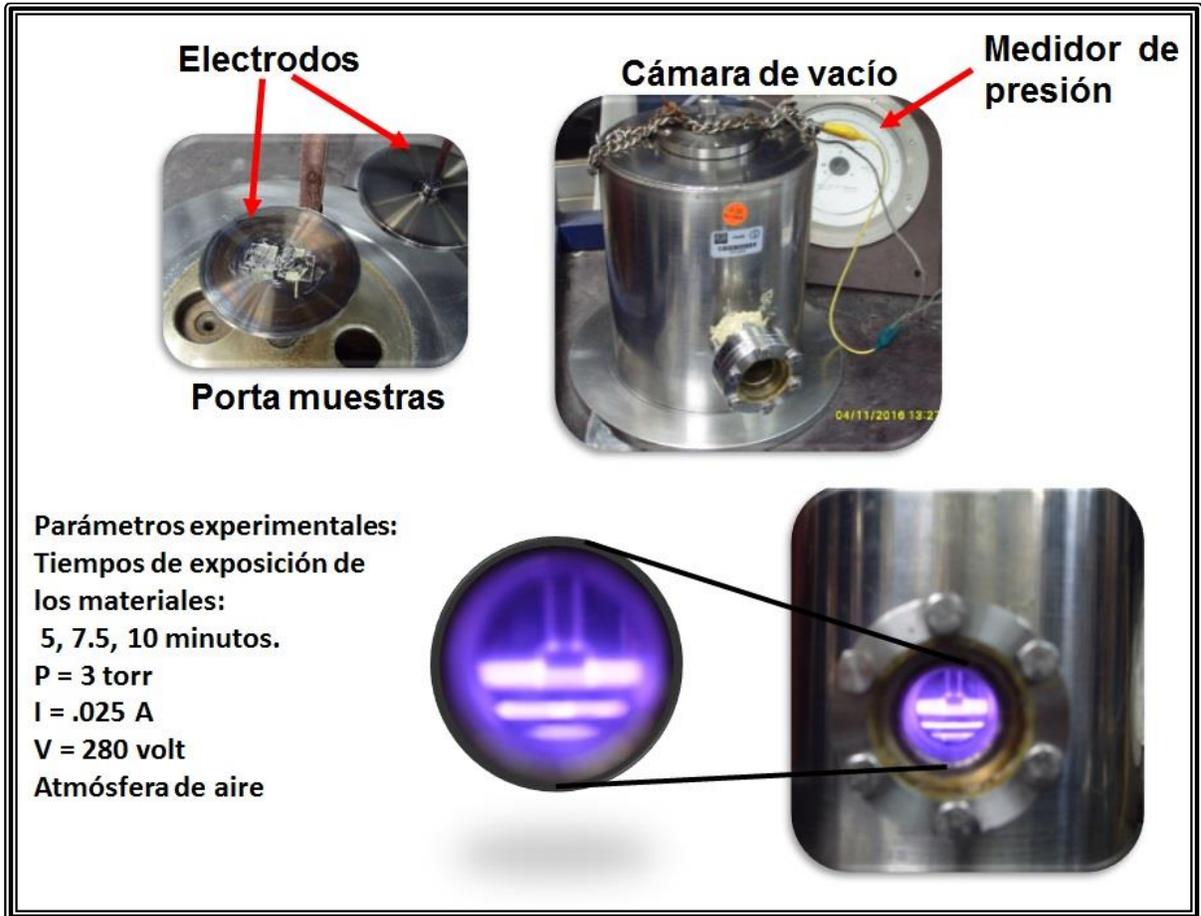


Figura.3.8. Equipo de plasma (Equipo Instituto de Ciencias Físicas (UNAM) Campus Morelos).

3.7. Técnicas de caracterización.

3.7.1. Espectroscopía de infrarrojo, (IR).

La radiación infrarroja, o **radiación IR** es un tipo de radiación electromecánica y térmica de mayor longitud de onda que la luz visible, pero menor que las microondas. Consecuentemente, tiene menor frecuencia que la luz visible y que mayor que las microondas. La radiación infrarroja es emitida por cualquier cuerpo cuya temperatura sea mayor que 0 °K, es decir, -273 Celsius.

La técnica de IR permite identificar grupos funcionales de muestras sólidas, líquidas o gaseosas, ya sean orgánicas o inorgánicas. En la figura.3.9, se muestra el equipo que se utilizó y el protocolo utilizado.

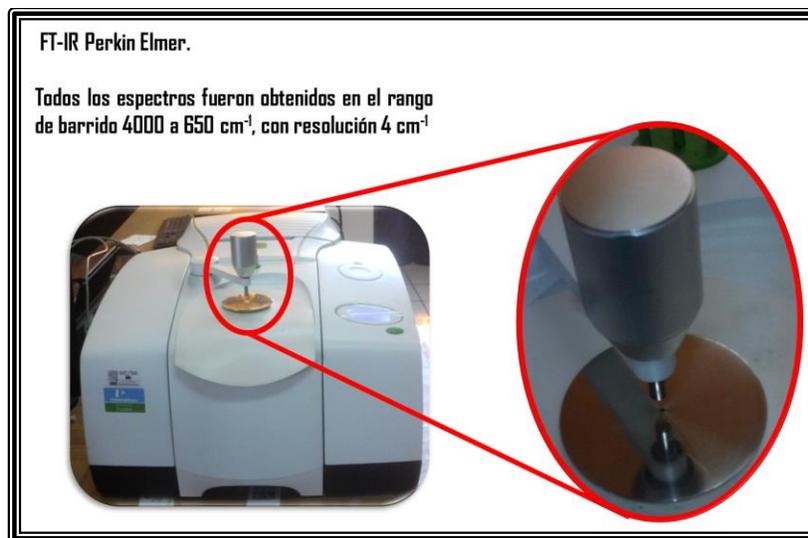


Figura.3.9. Equipo de espectroscopia de Infrarrojo (IR) CIICAp (UAEM).

3.7.2.- Cromatografía líquida de alta resolución, (HPLC).

La cromatografía líquida de alta resolución (HPLC, por sus siglas en inglés) se utiliza frecuentemente en bioquímica y química analítica para separar los componentes de una mezcla basándose en diferentes tipos de interacciones químicas entre las sustancias a analizar (contenidas en la fase móvil), y la columna cromatografía (fase estacionaria), mediante el bombeo de la fase móvil a través de la columna. Con esta técnica analizaremos la variación del peso molecular a diferentes tiempos de exposición al plasma en atmosfera de aire, es decir, aumentara o disminuirá dicho peso molecular.

Equipo utilizado Waters 2695 equipado con una columna Shodex K-806M y acoplado a un detector de índice de refracción Waters 2414. Como estándar de calibración se utilizó poliestireno de 2.94 kDa y 5970 kDa, Temperatura 30°C, Solvente cloroformo, flujo de 0.7 ml/min figura 3.10.

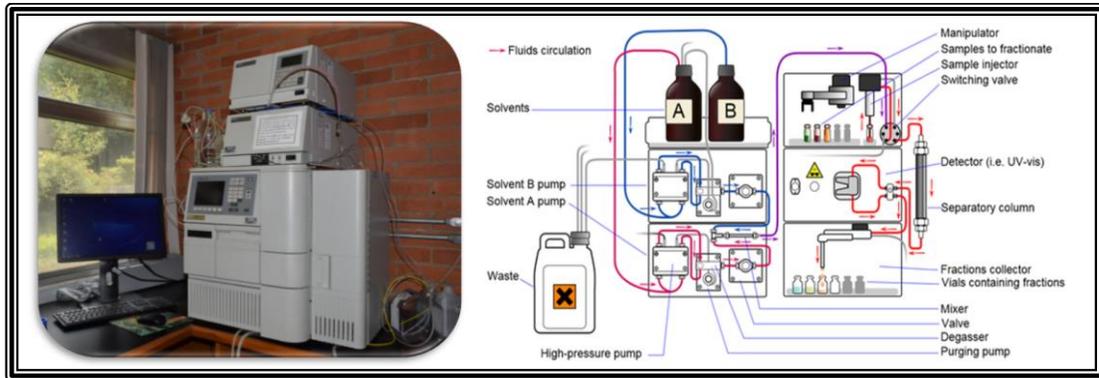


Figura.3.10. Equipo y diagrama de HPLC, IBT (UNAM).

3.7.3.- Difracción de rayos X, (XRD).

Con Difracción de rayos x determinaremos los espacios entre galerías que existen entre la partícula y la matriz del polímero y determinar cómo se presenta ya sea agregada, intercalada o exfoliada. Los parámetros en que se realizaron los espectros son y equipo figura 3.11, Incremento: $0,023851^\circ$ (anchura de paso). Velocidad de escaneo: $0,5\text{s/paso}$ (irradia $0,5$ segundos en cada paso). Temperatura ambiente. El equipo utilizado para difracción de rayos X fue un difractómetro marca: Bruker, Modelo: D2 PHASER E, Tubo de $\text{CuK}\alpha$, $\lambda=1,54 \text{ \AA}$, DIFFRAC.SUITE software package.

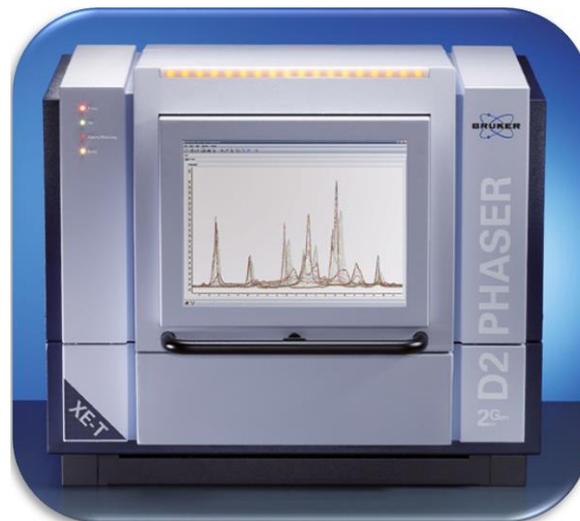


Figura.3.11. Equipo de rayos X, CIICAp, (UAEM).

3.7.4.- Calorimetría diferencial de barrido, (DSC).

La Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), proporciona información sobre los efectos térmicos, los cuales son caracterizados por un cambio en la entalpía y por un intervalo de temperatura cuando la muestra se calienta o se enfría. Dichos cambios comprenden: la fusión, la cristalización, la ebullición, la sublimación, las transiciones vítreas, las transformaciones polimórficas, entalpías de fusión, la capacidad calorífica, el % de Pureza, el % de Cristalinidad, la compatibilidad en formulaciones (principio activo y excipientes), etc., figura. 3.12.

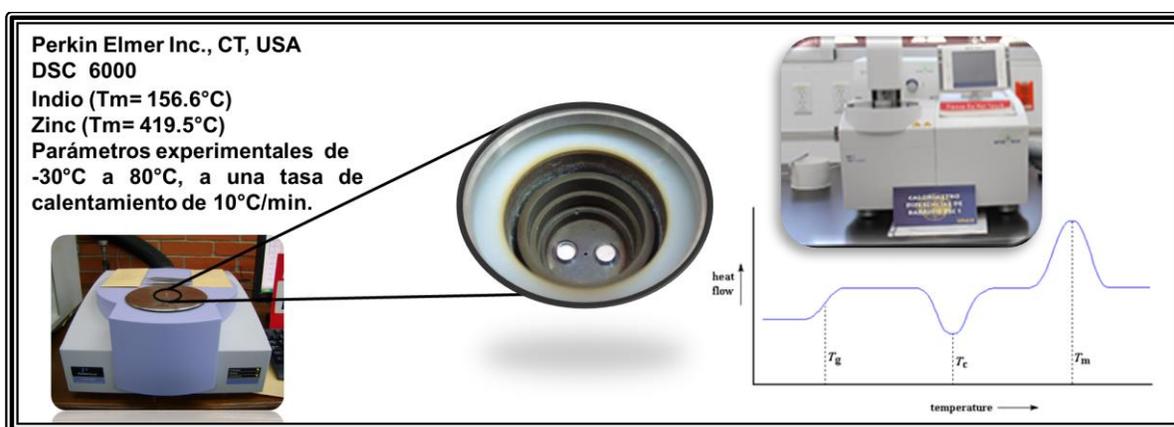


Figura.3.12. Equipo DSC y diagrama, USAII, facultad de química (UNAM).

3.7.5.- Análisis termogravimétrico, (TGA).

El Análisis Termogravimétrico (TGA), se utiliza para determina el cambio de las propiedades físicas de los compuestos químicos y materiales en función de la temperatura o el tiempo. El Análisis Termogravimétrico (TGA), mide la masa (pérdida o ganancia) de una muestra cuando ésta se somete a un programa controlado de temperatura. Con este equipo ver figura 3.13, se puede determinar: el % de pérdida de peso por descomposición, por deshidratación, por pérdida de disolvente, por pérdida de plastificante, etc. También puede determinarse la estabilidad térmica u oxidativa, la descarboxilación, la pirólisis, el % de aditivos, Con

esta técnica determinaremos el inicio de descomposición del material a diferentes tiempos de exposición al plasma y su temperatura máxima de los materiales.

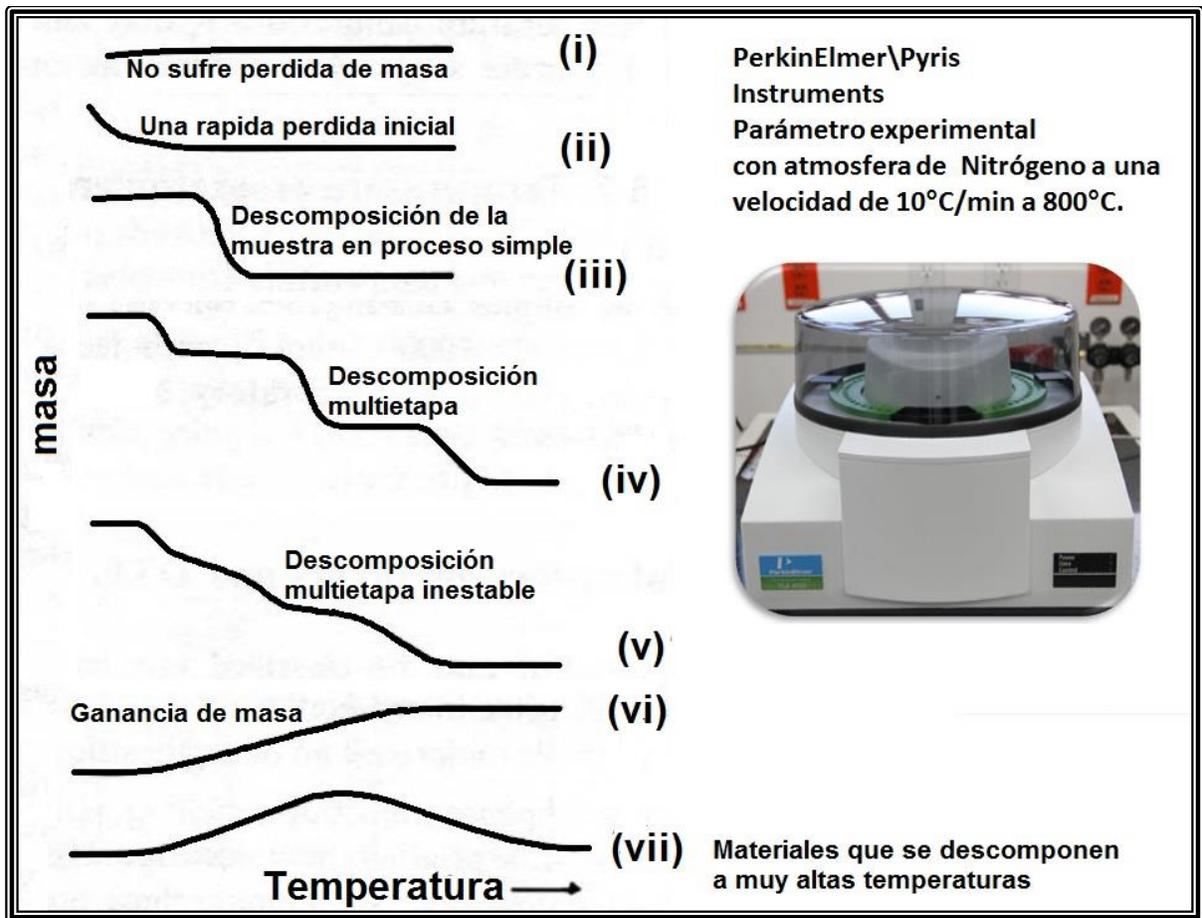


Figura.3.13. Equipo TGA, USAII, facultad de química (UNAM).

3.7.6.- Propiedades mecánicas y módulo de young.

Las propiedades mecánicas fueron estudiadas bajo tensión uniaxial. Las pruebas fueron llevadas a cabo en películas as-cast, a temperatura ambiente, utilizando el equipo para pruebas de tensión TST-350 (Linkam Ltd., England) con una velocidad de deformación de 5mm/min.

El módulo mecánico (módulo de Young) fue determinado de la región elástica de las curvas esfuerzo-deformación figura 3.14.

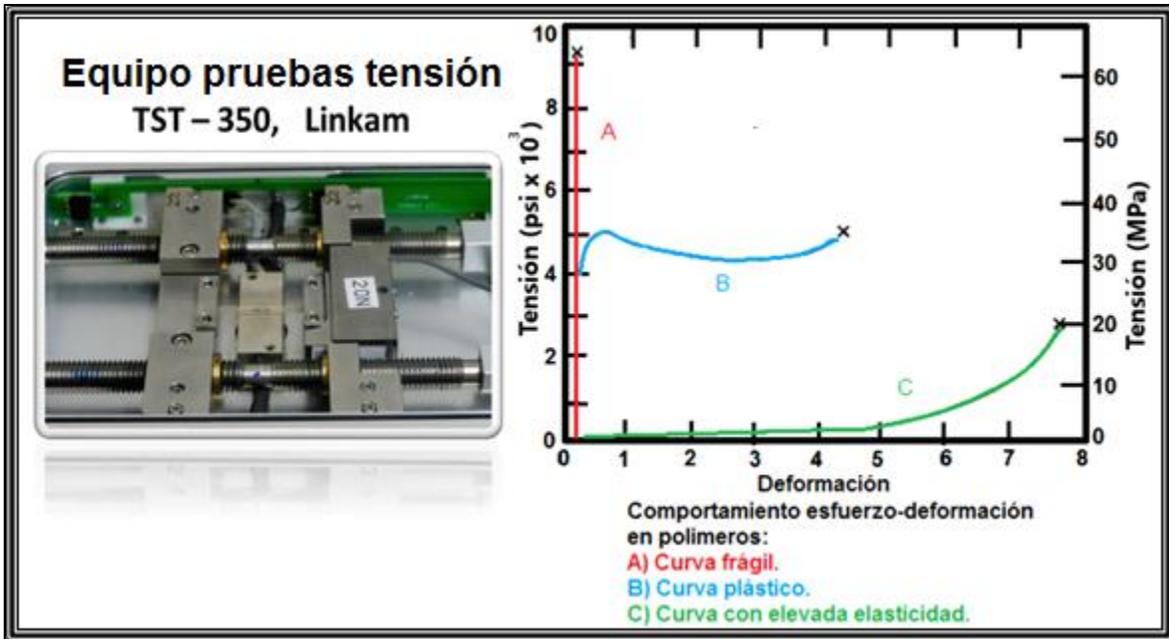


Figura.3.14. Equipo pruebas de tensión y diagrama representativo de curvas típicas en polímeros, Facultad de química (UNAM).

El ensayo de tracción de un material consiste en someter a una probeta normalizada a un esfuerzo axial de tracción creciente hasta que se produce la rotura de la misma. Este ensayo mide la resistencia de un material a una fuerza estática o aplicada lentamente. Las velocidades de deformación en un ensayo de tensión suelen ser muy pequeñas.

En un ensayo de tracción pueden determinarse diversas características de los materiales elásticos:

- **Módulo de elasticidad o Módulo de Young**, que cuantifica la proporcionalidad anterior. Es el resultado de dividir la tensión por la deformación unitaria, dentro de la región elástica de un diagrama esfuerzo-deformación.
- **Coefficiente de Poisson**, que cuantifica la razón entre el alargamiento longitudinal y el acortamiento de las longitudes transversales a la dirección de la fuerza.
- **Límite de proporcionalidad**: valor de la tensión por debajo de la cual el alargamiento es proporcional a la carga aplicada.

- **Límite de fluencia o límite elástico aparente:** valor de la tensión que soporta la probeta en el momento de producirse el fenómeno de la cedencia o fluencia. Este fenómeno tiene lugar en la zona de transición entre las deformaciones elásticas y plásticas y se caracteriza por un rápido incremento de la deformación sin aumento apreciable de la carga aplicada.
- **Límite elástico (límite elástico convencional o práctico):** valor de la tensión a la que se produce un alargamiento prefijado de antemano (0,2%, 0,1%, etc.) en función del extensómetro empleado. Es la máxima tensión aplicable sin que se produzcan deformaciones permanentes en el material.
- **Carga de rotura o resistencia a tracción:** carga máxima resistida por la probeta dividida por la sección inicial de la probeta. Norma UNE 53417: 2001 Maquinaria para plásticos y caucho. Descripción de las máquinas para ensayos de tracción, flexión y compresión de plásticos y caucho con velocidad de desplazamiento constante. Ver figura 3.15.

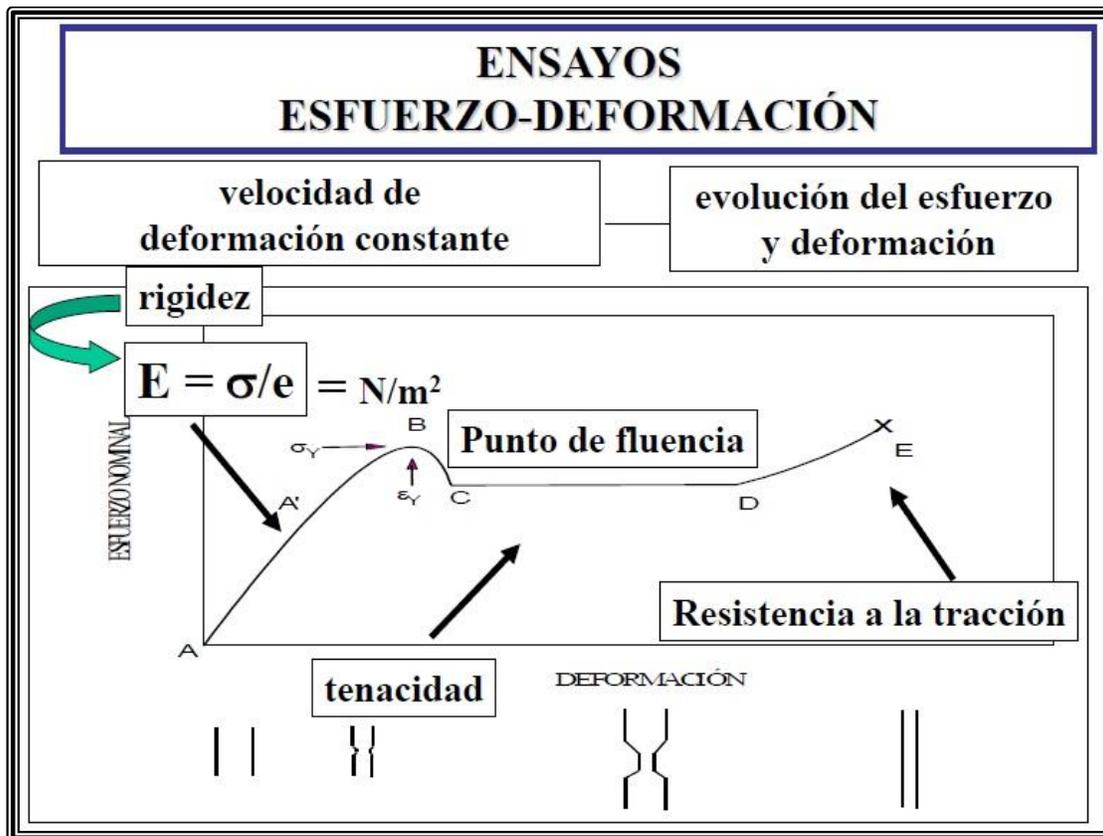
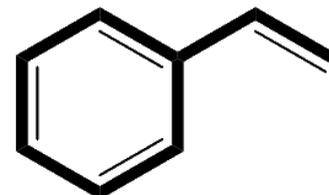
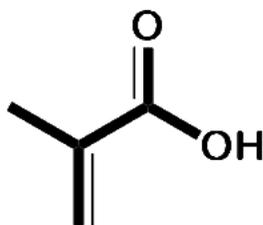
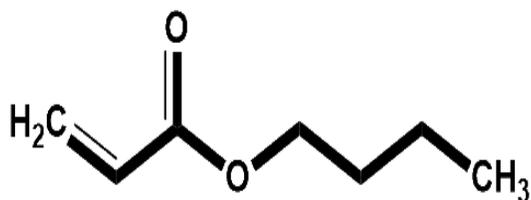


Figura.3.15. Diagrama esfuerzo - deformación.

Capítulo 4



Resultados y discusión

4.1.-Resultados y discusión.

4.1.1.-Espectroscopia de infrarrojo, (IR).

En la figura 4.1 se muestra el espectro de infrarrojo para el copolímero de sty, BA y MAA sintetizado por polimerización in-situ, el cual se caracteriza por presentar las bandas del poliacrilato de butilo que corresponden a las bandas de estiramiento de los enlaces C-H localizadas entre los $2960 - 2850 \text{ cm}^{-1}$, y son de intensidad media, así también presentan las bandas de flexión de C-H en $1480 - 1440 \text{ cm}^{-1}$. La banda intensa alrededor de la región $1780 - 1640 \text{ cm}^{-1}$ se debe a la presencia de los grupos carbonilo (C=O). Mientras que la presencia del poliestireno se asocia a la banda de estiramiento de C-H aromáticos arriba de los 3000 cm^{-1} . También se muestran los grupos metilenos del poliestireno por las bandas de estiramiento de los enlaces C-H entre los $2960 - 2850 \text{ cm}^{-1}$, y además, presentan bandas de flexión C-H en $1480 - 1440 \text{ cm}^{-1}$ y finalmente las bandas de absorciones entre 1600 y 1500 cm^{-1} se debe a la vibración del enlace C=C aromático.

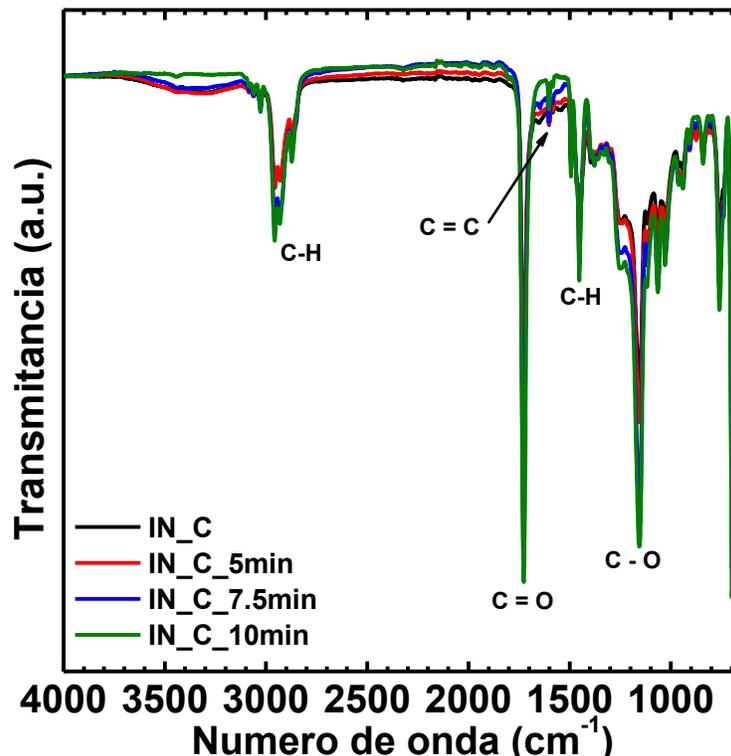


Figura.4.1.Espectro del infrarrojo del copolímero polimerizado y sus tiempos de modificación por plasma.

La espectroscopia IR se usa a menudo para identificar estructuras porque los **grupos funcionales** dan lugar a bandas características tanto en términos de

intensidad como de posición (frecuencia). Las posiciones de estas bandas se resumen en tablas de correlación como se muestra a continuación en la figura 4.2.

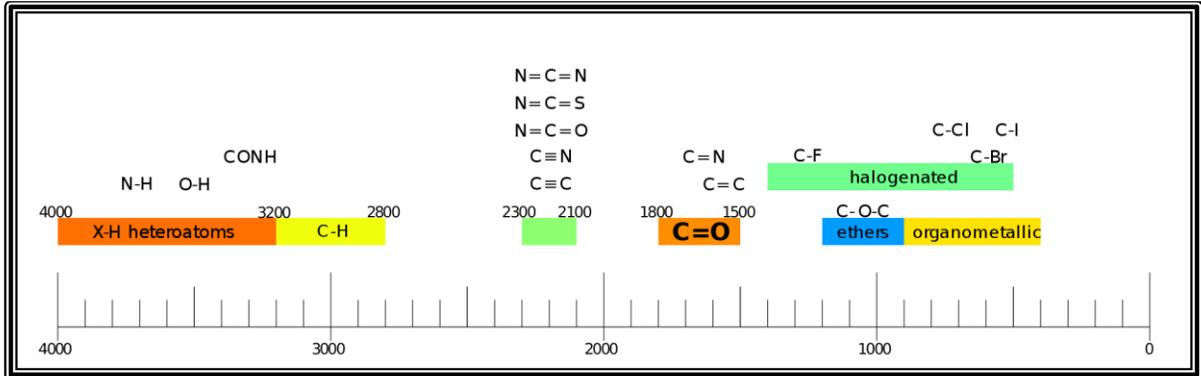


Figura 4.2 Lista de las principales bandas de espectroscopia Infrarrojo, (Wikipedia, 2018).

En la figura 4.3. Se presenta una ampliación de la zona a estudiar con detalle donde podemos determinar la modificación que presentó el nano-material por el plasma en atmosfera de aire,

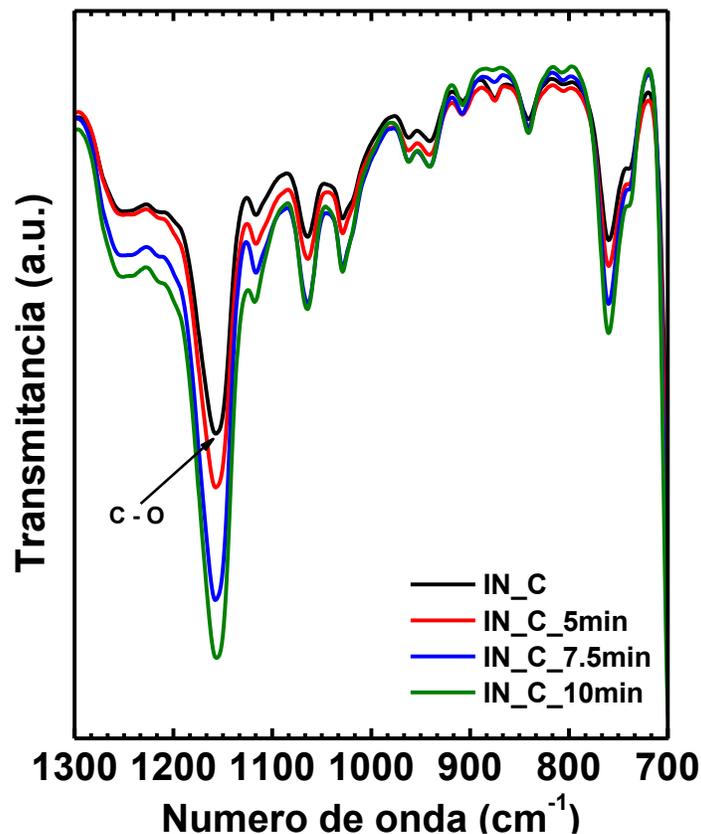


Figura.4.3. Espectro del infrarrojo del copolímero polimerizado y sus tiempos de modificación por plasma en atmosfera de aire.

Lo cual se observa claramente a este acercamiento que presenta incrementos en todas las señales mencionadas, conforme se aumentó el tiempo de exposición 5, 7.5 y 10 min. Esto se debe a que el material sufre una pre-polimerización (X. Colom, 2003), lo cual produjo un incremento de bandas de los grupo funcionales C=O que comprende en el número de ondas de $1150-1100\text{ cm}^{-1}$ y evidentemente sucede para todos los grupos señalados anteriormente, esto significa que no toda la luz fue transmitida, así que, un poco de esta energía, a esta frecuencia, fue absorbida por las moléculas del material, ver figura 4.4 (Jan Studynka, 2011) y provocar estiramientos de enlaces en la moléculas del nano-material.

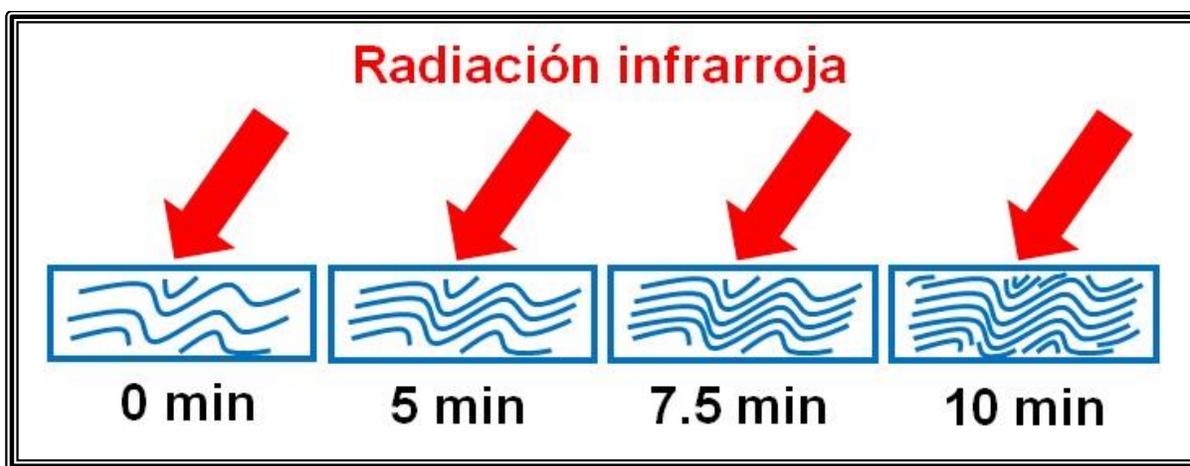


Figura.4.4. Radiación de infrarrojo sobre la muestra.

En la figura 4.5, se muestra el espectro de infrarrojo para el copolímero de sty, BA y MAA sintetizado por polimerización en in-situ, con nano-partícula de arcilla montmorillonita (MMT), la cual presenta las bandas del poliacrilato de butilo que corresponden a las bandas de estiramiento de los enlaces C-H localizadas entre los $2960 - 2850\text{ cm}^{-1}$, como también las bandas de flexión de C-H en $1480 - 1440\text{ cm}^{-1}$. La banda intensa alrededor de la región $1780 - 1640\text{ cm}^{-1}$ se debe a la presencia de los grupos carbonilo (C=O). Mientras que la presencia del poliestireno se asocia a la banda de estiramiento de C-H aromáticos arriba de los 3000 cm^{-1} . También se muestran los grupos metilenos del poliestireno por las bandas de estiramiento de los enlaces C-H entre los $2960 - 2850\text{ cm}^{-1}$, y además, presentan bandas de flexión C-H en $1480 - 1440\text{ cm}^{-1}$ y finalmente las bandas de absorciones entre 1600 y 1500 cm^{-1} se debe a la vibración del enlace C=C aromático, estas bandas presentes

del nano-material nos muestras una pequeña disminución de dichas bandas ya que lo que se opone a este fenómeno es la partícula de arcilla de MMT.

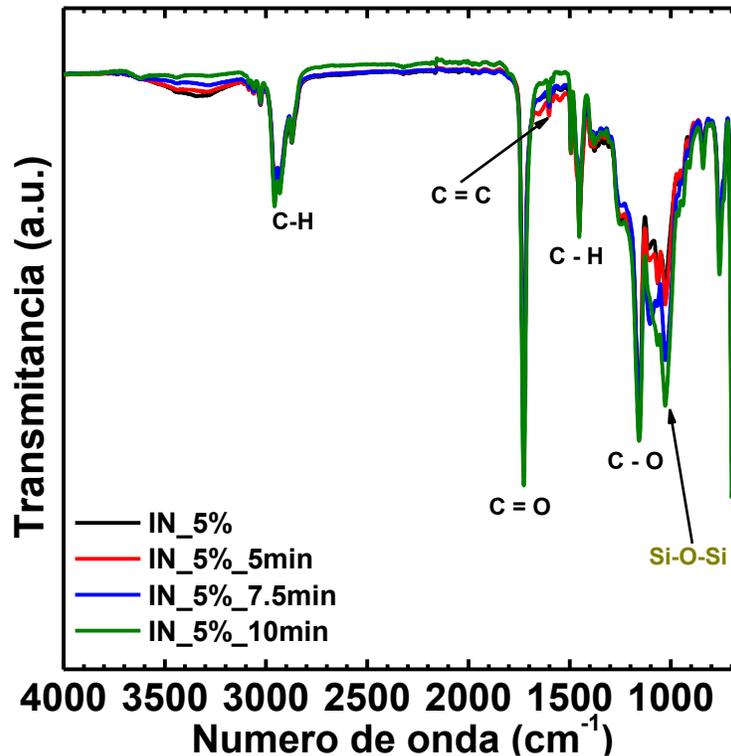


Figura.4.5. Espectro del infrarrojo del copolímero polimerizado con nanopartícula de montmorillonita a 5% y sus tiempos de modificación por plasma.

Por otro lado en la figura 4.6, con el acercamiento de la zona de interés, muestra cómo evoluciona la interacción del copolímero con la arcilla se aprecia el crecimiento de Si-O-Si elemento que se encuentra en abundancia en la arcilla, y así mismo protegiendo a la matriz del copolímero, ya que muestra una pequeña disminución en la banda C – O.

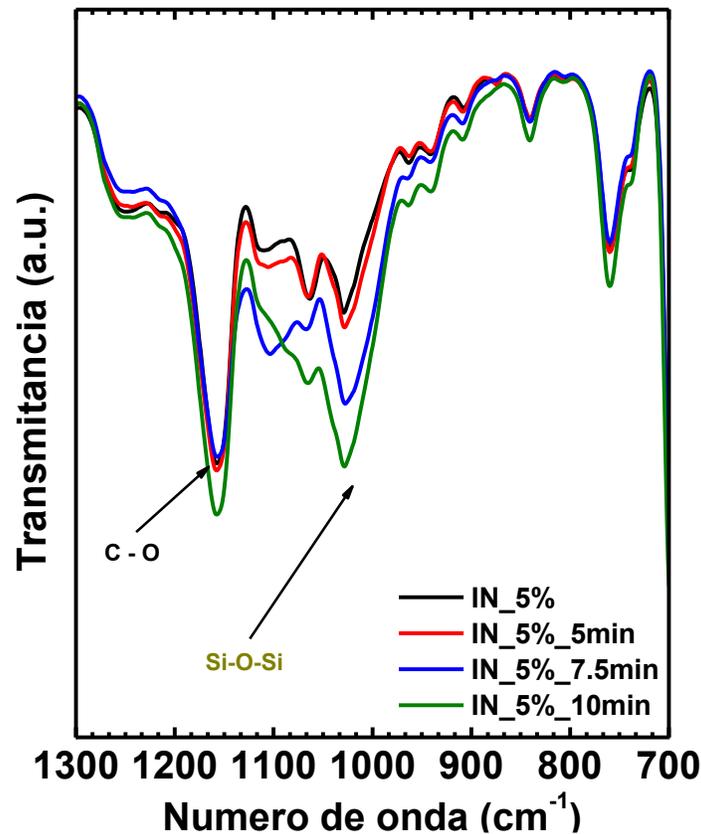


Figura.4.6. Espectro del infrarrojo del copolímero polimerizado con nano-partícula de arcilla 5% en peso y sus tiempos de modificación por plasma en la región de número de onda de $1300\text{-}700\text{ cm}^{-1}$.

Continuando con el análisis en la figura 4.7 se muestra el espectro de infrarrojo del nano-material con el 10% de arcilla MMT con sus tiempos de exposición, y en la figura 4.8 un acercamiento en la zona de interés, lo cual nos presenta un comportamiento similar al del nano-material con un 5% en peso de arcilla, pero en este caso con una pequeña variación a 5 minutos de exposición, esto puede ser debido a que el material no es totalmente homogéneo, también determinamos en la zona de acercamiento de $1300\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ número de onda se observa claramente la desaparición del pico correspondiente del C – O (C.D. Easton, 2009) a 7.5 – 10 minutos y un incremento doble del Si-O-Si evidentemente se tendría que esperar estos incrementos se habla de un 10% en peso de arcilla MMT.

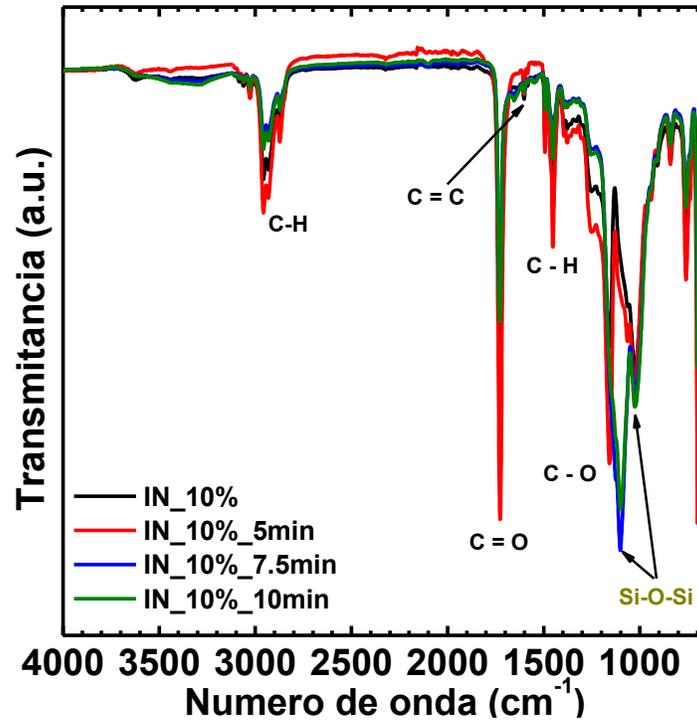


Figura.4.7. Espectro del infrarrojo del copolímero polimerizado con nanopartícula de montmorillonita a 10% y sus tiempos de modificación por plasma.

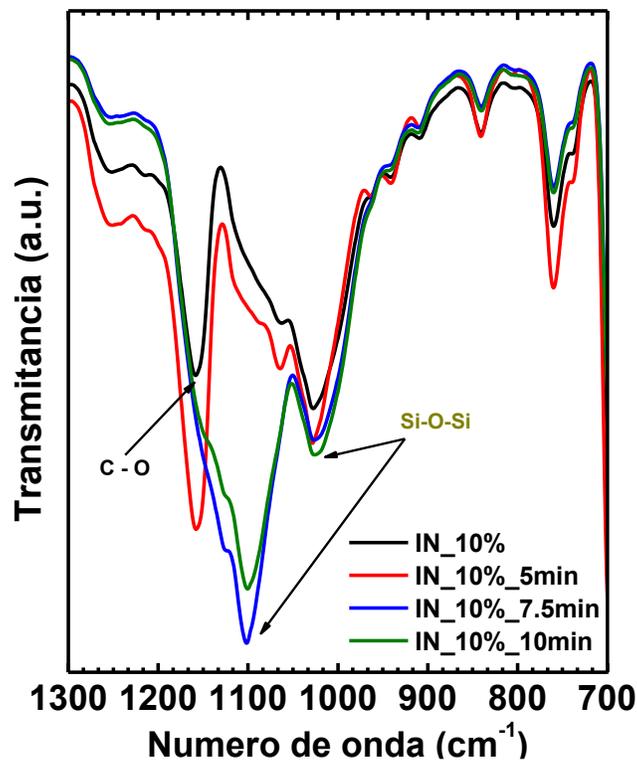
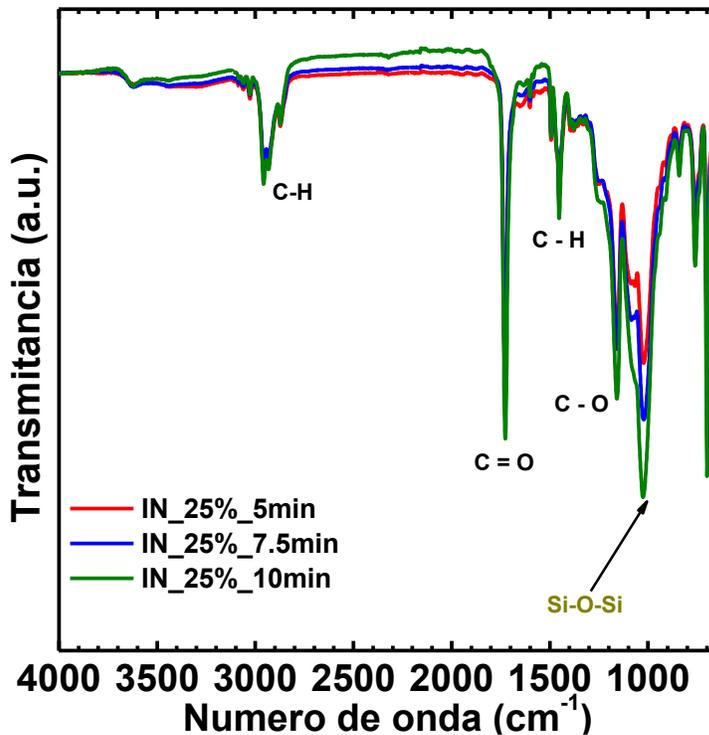


Figura.4.8. Espectro del infrarrojo del copolímero polimerizado con nano-partícula de arcilla 10% en peso y sus tiempos de modificación por plasma en la región de número de onda de 1300-700 cm^{-1} .



Por último se muestra en la figura 4.9, el espectro del nanocompuesto con 25% de arcilla MMT y sus tiempos se observa que se mantienen estables ya que la partícula hace su trabajo en proteger a la matriz y por otro lado se muestra en la figura 4.10, un incremento en los grupos de Si-O-Si presentes entre $1000\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$, y un cambio insignificante en el grupo funcional C - O que comprende en los números de onda de $1150\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$.

Figura.4.9. Espectro del infrarrojo del copolímero polimerizado con nano-partícula de montmorillonita a 25% y sus tiempos de modificación por plasma.

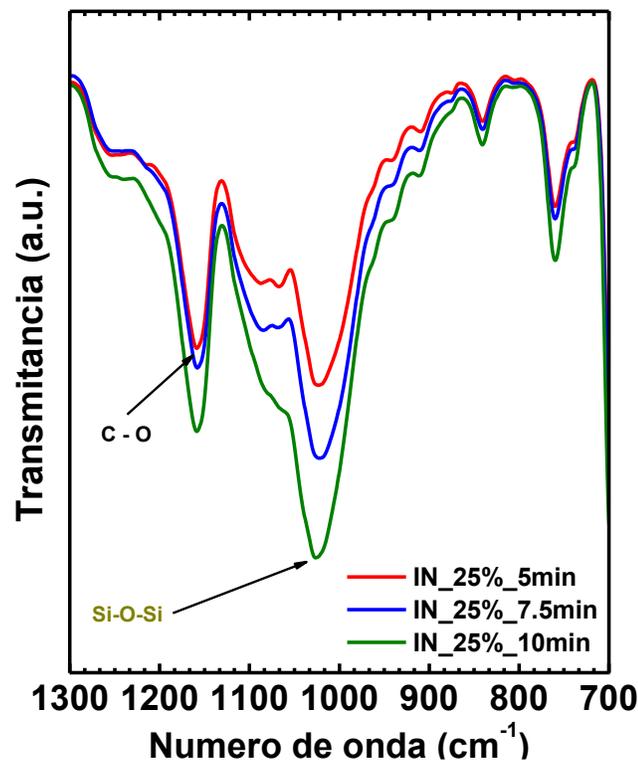


Figura.4.10. Espectro del infrarrojo del copolímero polimerizado con nano-partícula de arcilla 25% en peso y sus tiempos de modificación por plasma en la región de número de onda de $1300\text{-}700\text{ cm}^{-1}$.

4.1.2.-Cromatografía líquida de alta resolución, (HPLC).

Se estudió el peso molecular (Mw) y la polidispersidad del nano-material por la técnica de cromatografía líquida de alta resolución. En la siguiente figura 4.11, se muestra que el material es totalmente polidisperso por la forma de distribución obtenida.

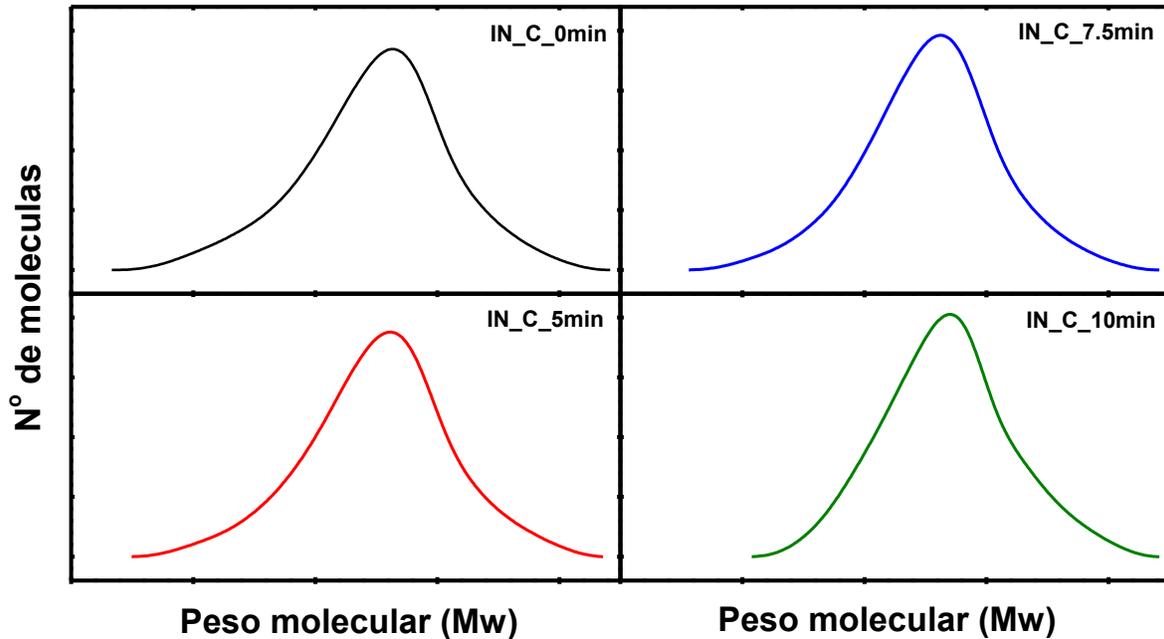
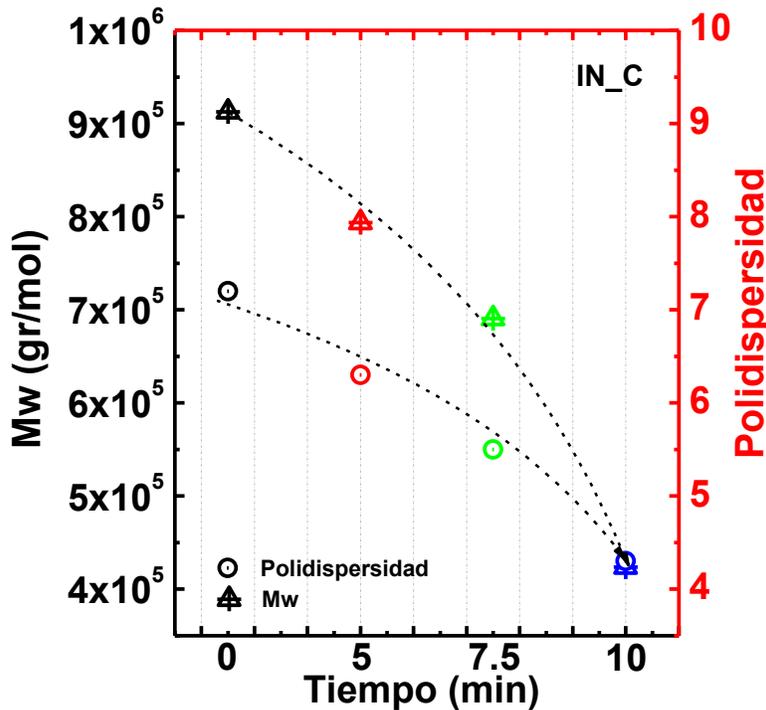
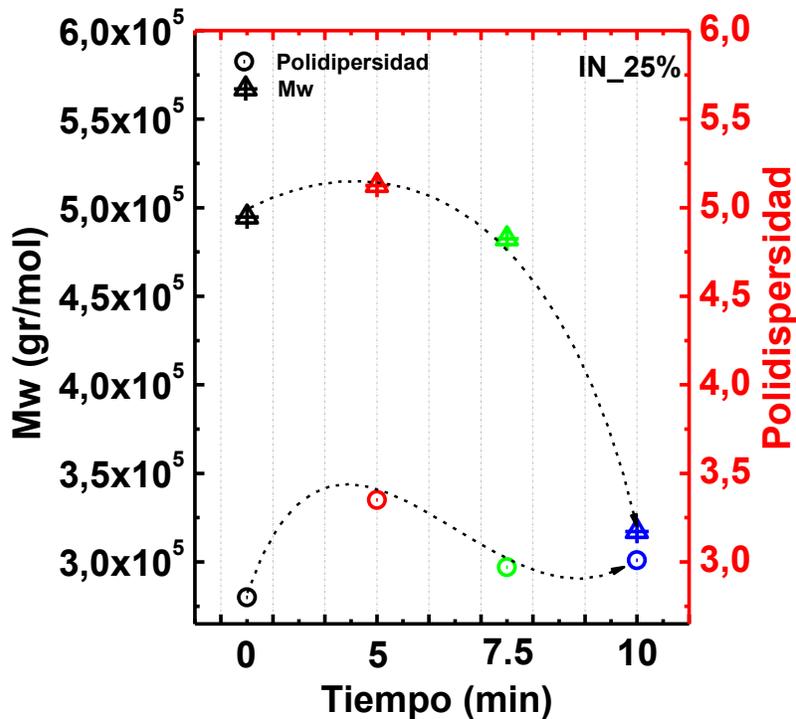


Figura.4.11. Esquema de la distribución de peso molecular del nano-compuesto IN control con sus tiempos de tratamiento con plasma.



En la figura 4.12, se determinó las tendencias, peso molecular vs tiempo y podemos observar que conforme pasa el tiempo de modificación con plasma en atmósfera de aire el peso molecular decrece (Jiaqi Zhang, 2013) como también la polidispersidad, con este dato podemos afirmar que el material es heterogéneo y tiende a degradarse (Carthy, 2003).

Figura.4.12.Tendencias peso molecular (Mw) vs tiempo y polidispersidad vs tiempo.



Para el estudio del material con 25% en peso de nano-partícula MMT se observa en la figura 4.13, como la partícula actúa como un obstáculo a oponerse a que decrezca el peso molecular, sin embargo a los 10 minutos tiene una caída muy pronunciada lo cual la polidispersidad nos muestra un comportamiento similar hace suponer que la partícula hace su función de proteger a la matriz polimérica del plasma de aire.

Figura.4.13.Tendencias peso molecular (Mw) vs tiempo y polidispersidad vs tiempo del nano-compuesto IN_25% de arcilla MMT.

4.1.3.-Difracción de rayos X. (DRX).

Para esta investigación también se usó la técnica de difracción de rayos X para determinar si la partícula se encuentra agregada, exfoliada e intercalada y si fuera así determinar el espacio entre galerías, a continuación en la figura 4.14, se muestran las posibles determinaciones del material dependiendo de su espectro.

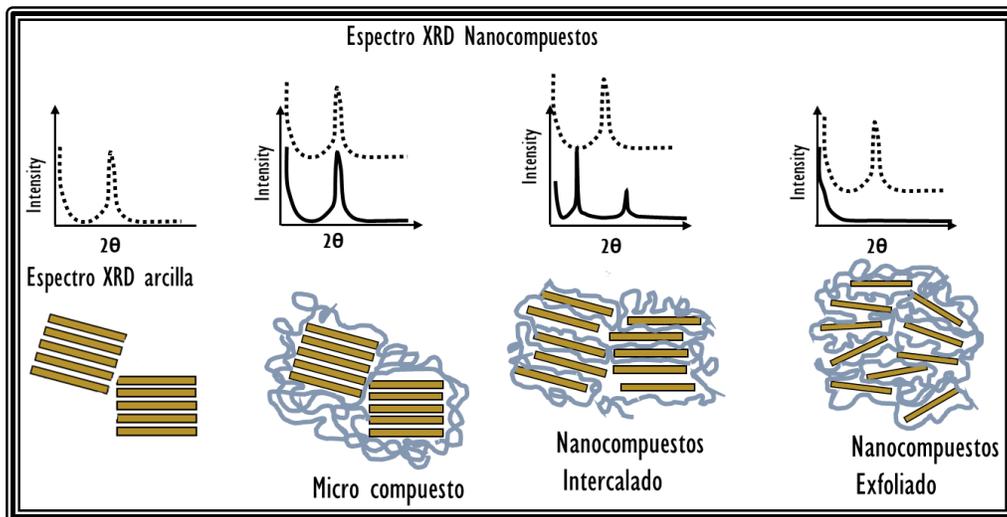
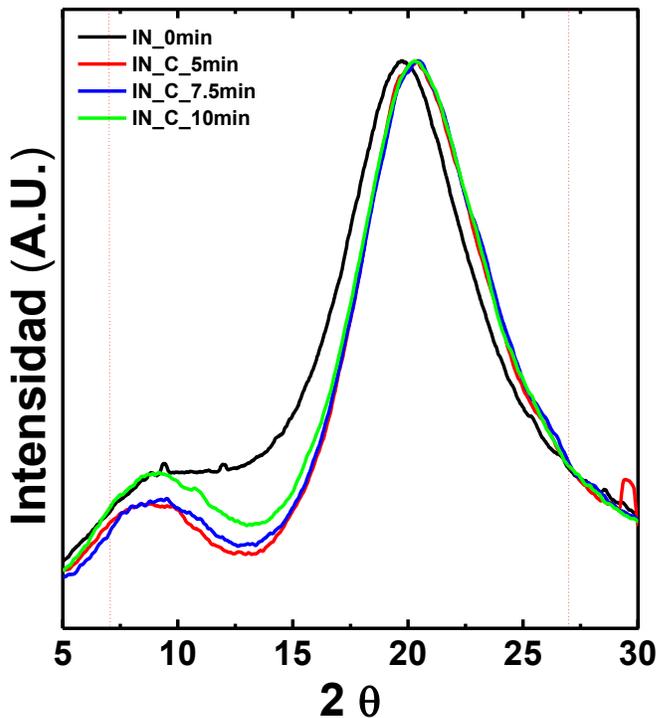
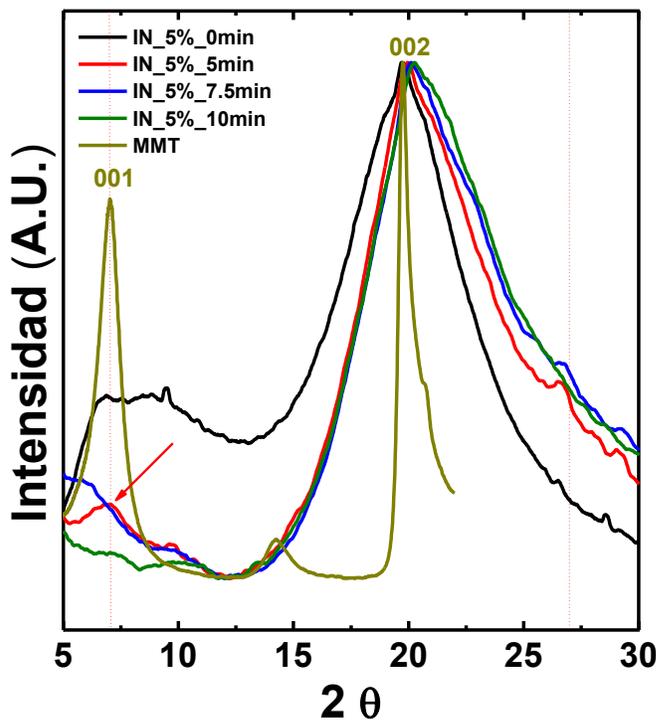


Figura.4.14. Representación de la obtención de un nano-compuesto por DRX.



En la siguiente figura 4.15, se muestran los difractogramas del nano-compuesto prístina con sus tiempos de exposición al plasma con atmósfera de aire, se observa un corrimiento a, ángulos grandes de después de someter a tiempos prolongados al material, como también se observa que el material es totalmente amorfo ya que no presenta ningún pico definido y se toma como una referencia para la comparación del material con el contenido de nano-partícula MMT.

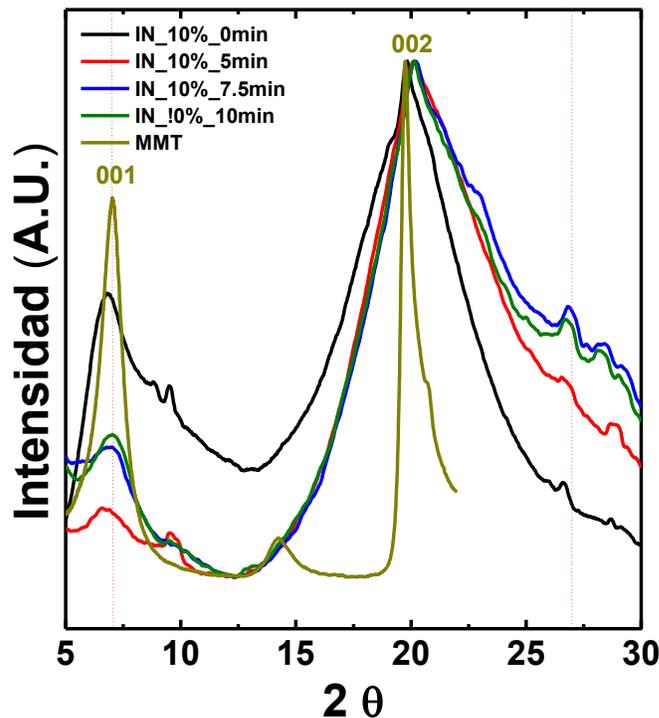
Figura.4.15. Difractogramas por DRX del nanocompuesto prístina con sus tiempos de exposición al plasma.



El siguiente difractograma con el nano-compuesto IN_5% de partícula de MMT se muestra en la figura 4.16, que para 0, 7.5, y 10 minutos expuestos al plasma de aire el material no presenta ningún pico en el plano 001 lo que nos determina estos difractogramas para estos tiempos de estos materiales, que se obtuvo un material totalmente **exfoliado** ya que para el material a 5 minutos se hace presente ligeramente un pico en el plano 001 con un pequeño incremento aumentando el ángulo de 7.06 θ lo que nos determina distancia pequeña y con un material totalmente intercalo, ya que el ángulo de la arcilla se presenta como referencia con un ángulo de 7.02 θ .

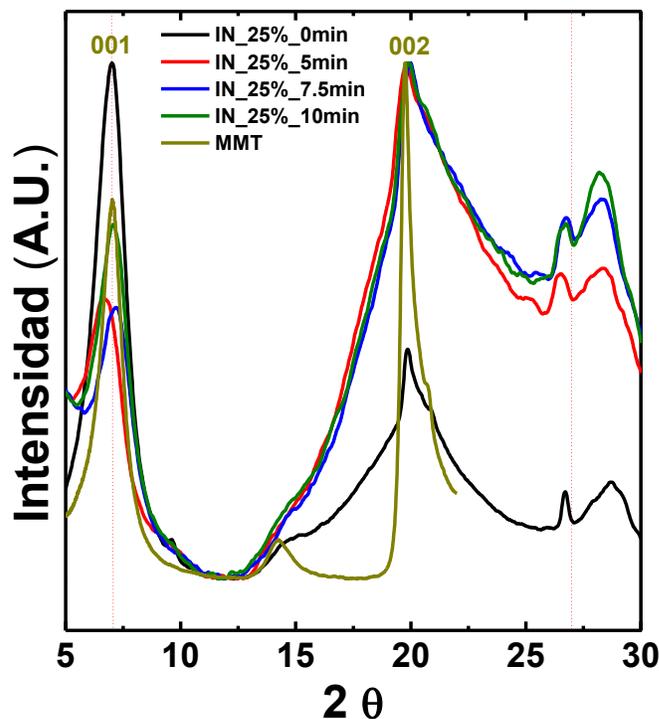
Figura.4.16. Difractogramas por DRX del nano-compuesto IN_5% con arcilla MMT con sus tiempos de exposición al plasma de aire.

Por otro lado el estudio del nano-compuesto con el 10% de nano-arcilla MMT



se muestra en la figura 4.17, un comportamiento en tiempo 0 y tiempo máximo un nano-compuesto intercalado mientras que 5 minutos y 7.5 minutos tratado con plasma nos muestra un nano-material exfoliado, como también podemos observar un dato muy importante que en 0 minutos el pico en el plano se corre para ángulos pequeños (6.79 θ), esto significa distancias mayores de (1.30 nm), a 10 minutos presenta una disminución de ángulo de (6.6 θ) con una distancia (1.34 nm), estos datos son determinados en comparación con la referencia de la nano-arcilla pura que tiene un ángulo de 7.02 θ y una distancia 1.26 nm.

Figura.4.17. Difractogramas por DRX del nano-compuesto IN_10% con arcilla MMT con sus tiempos de exposición al plasma de aire.



Para el estudio del nano-material con el 25% de arcilla MMT, figura 4.18, mostró en 0 minutos y en los tres tiempos de modificación con plasma, 5, 7.5, y 10 minutos un material intercalado, estos nos habla de una saturación de concentración de arcilla dando así buenas propiedades (Eun-Young Hwang, 2002), los ángulos se resumen a detalle en la tabla 4.1

Figura.4.18. Difractogramas por DRX del nano-compuesto IN_10% con arcilla MMT con sus tiempos de exposición al plasma de aire.

Tabla.4.1. Valores del nano-compuesto y su comportamiento de galería a diferentes concentraciones.

Muestra	Tiempo (min)	ángulo (θ)	Distancia (nm)
Arcilla-MMT		7.02	1.26
IN_5%_MMT	5	7.06	1.25 cierra
IN_10%_MMT	0	6.80	1.30 abre
IN_10%_MMT	10	6.60	1.34 abre
IN_25%_MMT	0	7.01	1.26 igual
IN_25%_MMT	5	6.74	1.30 abre
IN_25%_MMT	7.5	7.20	1.23 cierra
IN_25%_MMT	10	7.08	1.25 cierra

4.1.4.-Calorimetría diferencial de barrido, (DSC).

Se determinaron estudios con calorimetría diferencial de barrido para determinar sus transiciones térmicas, el equipo que utilizó nos determinó temperatura cristalización (T_c), temperatura de fusión (T_m), y temperatura de transición vítrea (T_g), como el nano-material a estudiar es amorfo solo se obtuvo la temperatura vítrea a estudiar en las figuras 4.19, (a) y (b) se muestran las transiciones térmicas del material prístina con 5% de MMT.

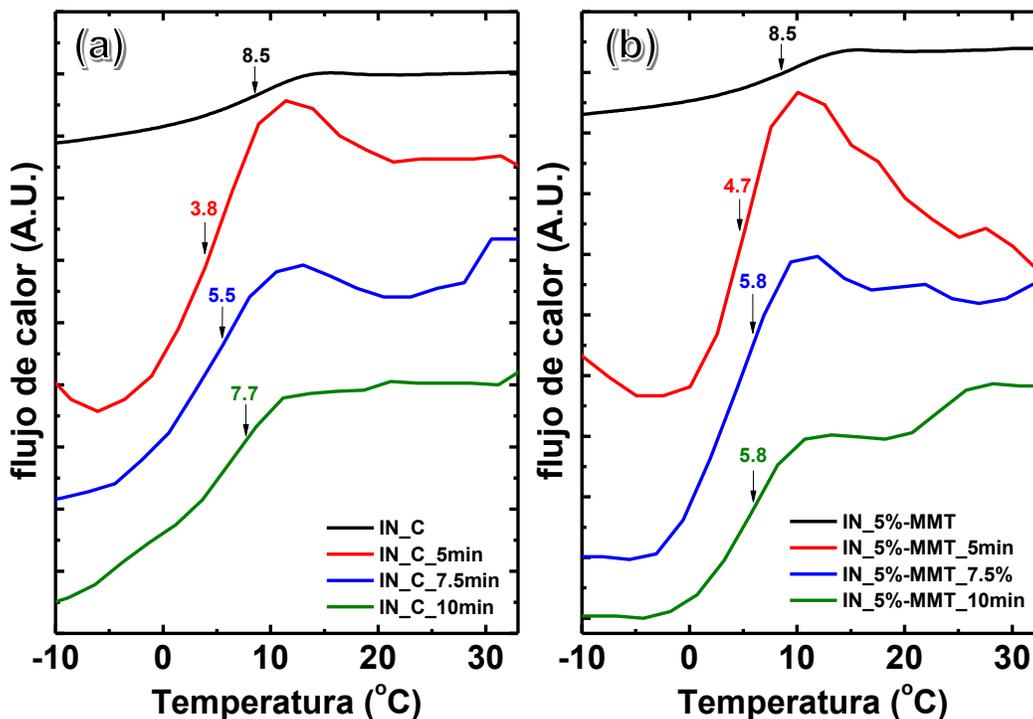


Figura.4.19. Transiciones térmicas del nano-compuesto prístina (a) y el material con 5% MMT (b) con sus tiempos de exposición al plasma de aire.

En las transiciones vítreas mostradas en las figuras (a) y (b) sin tratamiento observamos que muestran el mismo valor de su T_g , mientras pasa el tiempo de

tratamiento por plasma de aire a 5 minutos nos muestra una caída de hasta un 50% en ambos casos, pero mientras aumenta el tiempo de tratamiento el nano-material muestra una recuperación incrementando de nuevo su transición vítrea (T_g) de inicio, esto nos habla de que también los materiales poliméricos tienen comportamientos similares a los metales cuando se someten a tratamientos térmicos, dando lugar que estos materiales en el tiempo óptimo de tratamiento por plasma sería a 5 minutos en donde nos muestra un decremento en su transición vítrea. En la figura 4.20, se muestran los nano-materiales con 10% y 25% con partícula de montmorillonita (MMT).

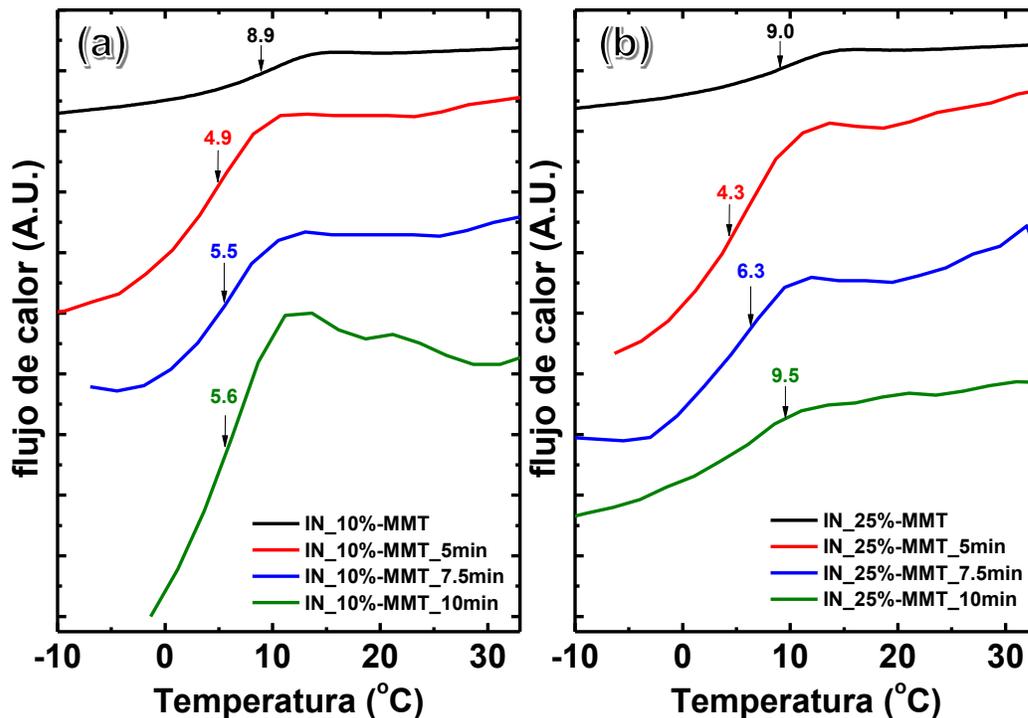


Figura.4.20. Transiciones térmicas de los nano-compuestos con 10% MMT (a) y el material con 25% MMT (b) con sus tiempos de exposición al plasma de aire.

Los resultados para los nano-compuestos con 10% y 25% de arcilla montmorillonita se encuentran con el mismo comportamiento excepto el de 25% a 10 minutos de exposición podemos observar que prácticamente supera su transición vítrea de inicio, esto nos muestra que a mayor cantidad de arcilla en la matriz del copolímero se puede incrementar y mantener la temperatura de inicio y así obtener mayor movilidad las cadenas y tener un incremento de su T_g .

4.1.5.-Análisis termogravimétrico, (TGA).

Se estudió la estabilidad térmica de los nano-compuestos por análisis termogravimétrico los resultados son mostrados en la siguiente figura 4.21, (a) y (b) para IN_C y IN_5%-MMT con sus tiempos de modificación por plasma en atmósfera de aire.

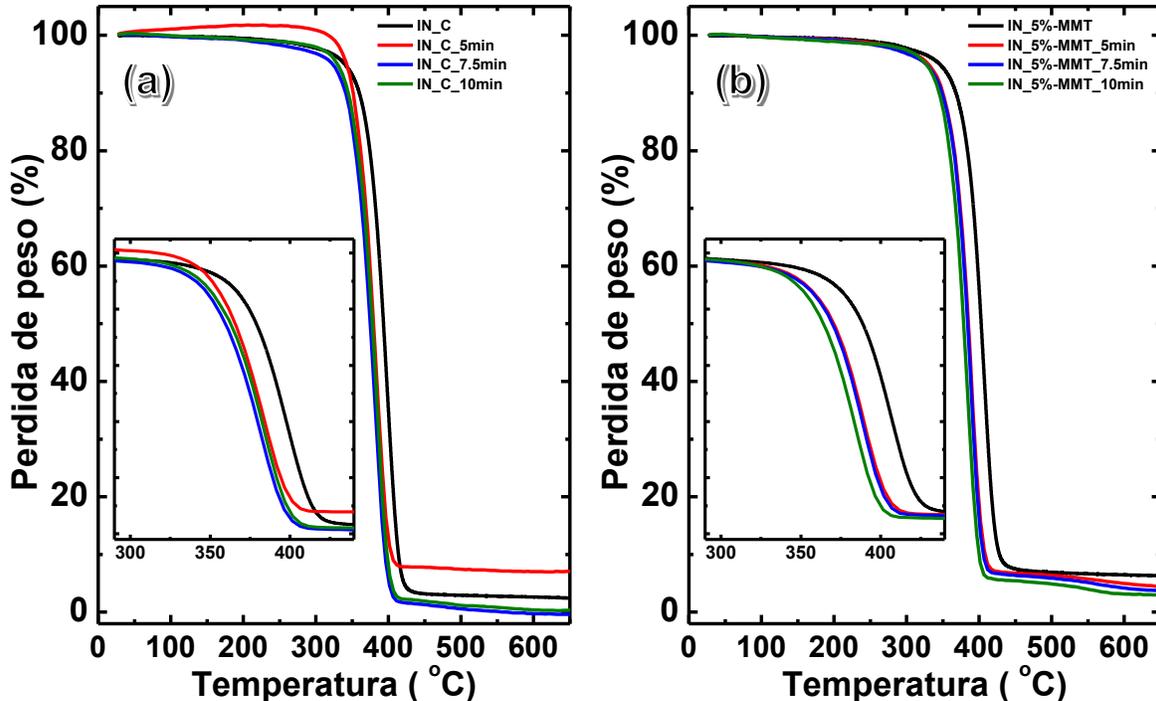


Figura.4.21. Estabilidad térmica de los nano-compuestos IN_C (a) y el material con IN_5% MMT (b) con sus tiempos de exposición al plasma de aire.

Los resultados nos muestran una curva de descomposición de un proceso simple, para ambos materiales IN_C y IN_5%MMT, como también una estabilidad para los nano-compuestos sin modificación por plasma, también se observa una descomposición temprana en todos los tiempos de 5, 7.5 y 10 minutos de modificación, esto determina que la cámara de plasma es efectiva como un equipo para envejecer algunos copolímeros o materiales con matriz polimérica al mostrar una pérdida de peso muy temprana aún más desde 10 minutos de modificación.

Para los resultados de los nano-compuestos IN_10%MMT y IN_25%MMT, figura 4.22, evidentemente tienen el mismo comportamiento en estabilidad térmica, ya que muestran un inicio temprano en su degradación y solo mostrando la cantidad de nano-relleno. (S.K. Sharma, 2009).

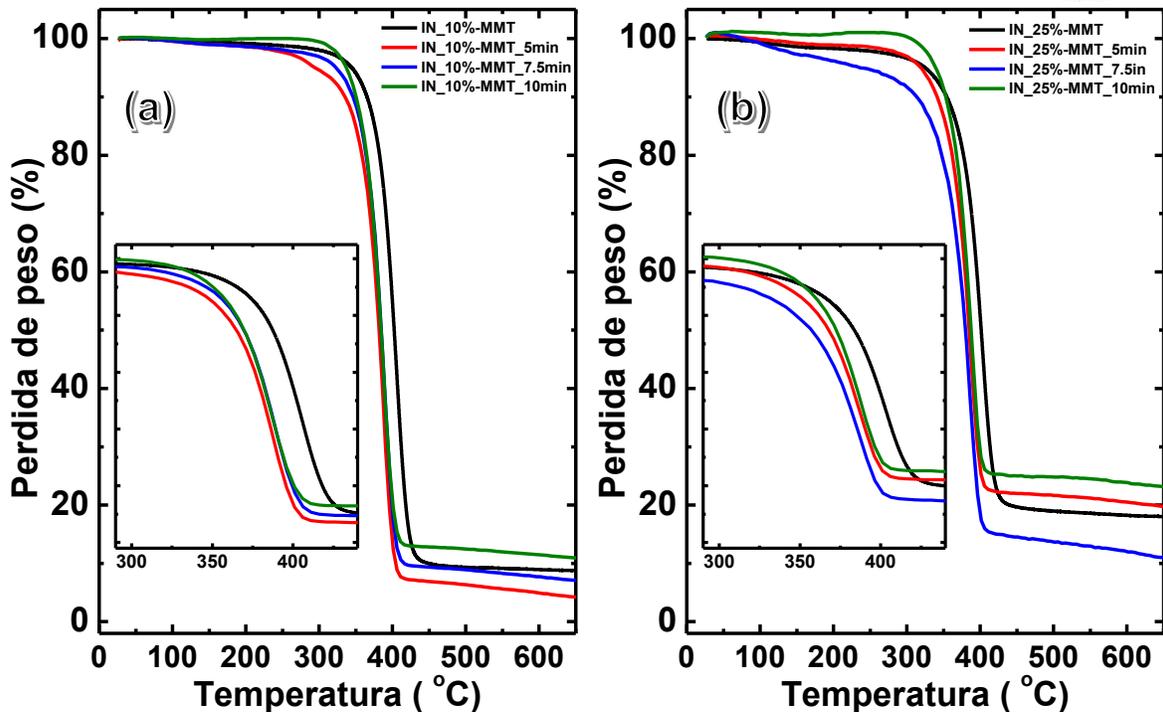


Figura.4.22. Estabilidad térmica de los nano-compuestos IN_10%-MMT (a) y el material con IN_25%- MMT (b) con sus tiempos de exposición al plasma de aire.

En la siguiente tabla se muestran los resultados de temperaturas de degradación inicio, final y máxima de los nano-compuestos con sus tiempos de modificación por plasma.

Tabla.4.2. Temperatura de inicio, final y máxima de los nano-compuestos.

Muestra	T _i (°C)	T _f (°C)	T _{max} (°C)
IN_C	399	413	399
IN_C_5min	355	401	384
IN_C_7.5min	349	397	381
IN_C_10min	349	402	384
IN_5%-MMT	381	422	407
IN_5%-MMT_5min	360	402	389
IN_5%-MMT_7.5min	355	404	389
IN_5%-MMT_10min	355	402	384
IN_10%-MMT	379	421	405
IN_10%-MMT_5min	360	404	387
IN_10%-MMT_7.5min	355	405	389
IN_10%-MMT_10min	358	405	387
IN_25%-MMT	376	419	404
IN_25%-MMT_5min	355	402	387
IN_25%-MMT_7.5min	347	402	387
IN_25%-MMT_10min	356	403	389

4.1.6.-Propiedades mecánicas.

Para el estudio de propiedades mecánicas se analizaron los diagramas esfuerzo-deformación de los nano-compuestos antes y después de la modificación con plasma, para determinar el comportamiento del material, de inicio el material se comporta totalmente elástico, con el tratamiento se espera que el material tenga un cambio de elástico a plástico, ver la figura 4.23, se muestra el nano-compuesto prístina vs el nano-compuesto a 5 minutos con modificación de plasma con atmósfera de aire, estos materiales se llevaron hasta un 180% de deformación y no mostraron ninguna falla, por lo que se muestra en el diagrama que a 5 minutos el material prístina aumenta su propiedad elástica lo que muestra un bajo módulo de Young (*Hyongoo Yoo, 2011*).

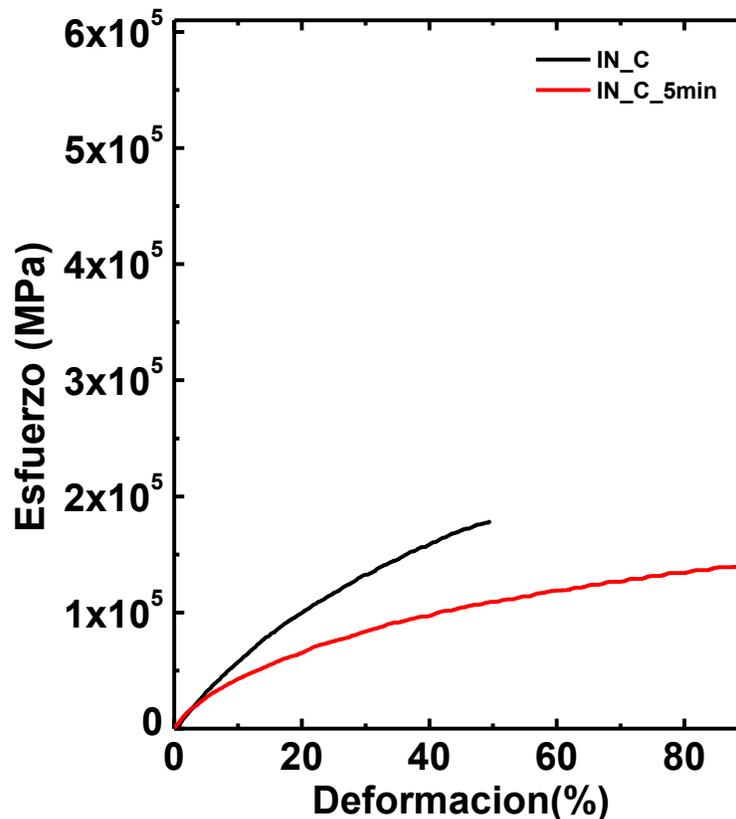


Figura.4.23. Diagramas E vs D del nano-compuesto prístina y con 5 minutos modificado con plasma con atmósfera de aire.

En el diagrama esfuerzo-deformación en la figura 4.24, se muestra el nano-compuesto IN_5%-MMT con arcilla modificada montmorillonita, a 5 minutos expuesto al plasma, los resultados muestran que la nano-partícula incrementa un reforzamiento a la matriz polimérica, así mismo, un incremento en módulo de Young, por lo que se determina que al exponer el nano-material al plasma funge como un posible tratamiento al material (*Jing Jin, 2010*), (*L.G.H. Komatsu, 2014*).

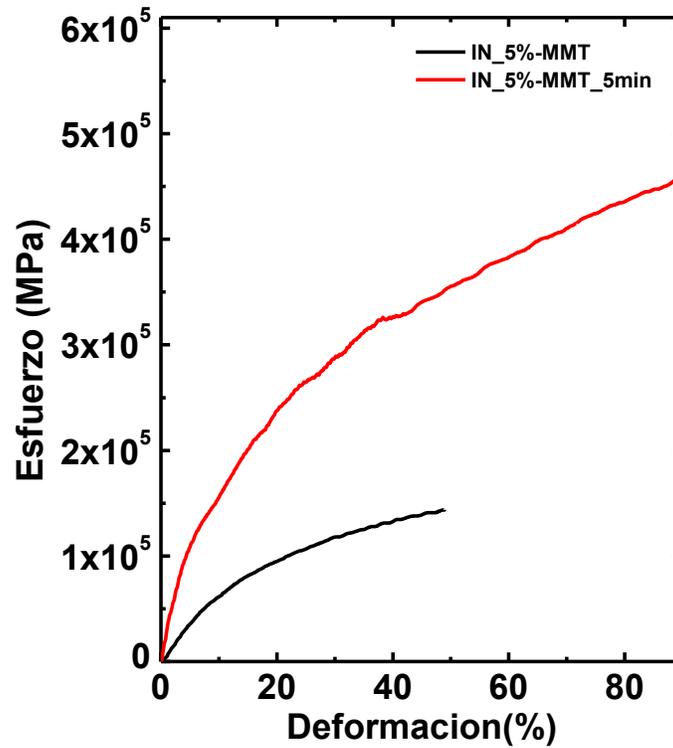


Figura.4.24. Diagramas E vs D del nano-compuesto IN_5%-MMT y con 5 minutos modificado con plasma con atmósfera de aire.

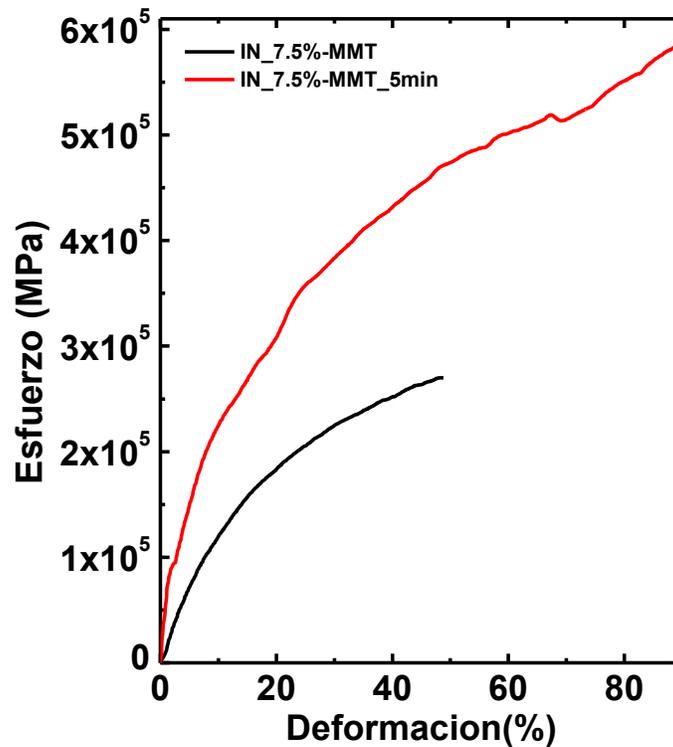


Figura.4.25. Diagramas E vs D del nano-compuesto IN_7.5%-MMT y con 5 minutos modificado con plasma con atmósfera de aire.

En la figura 4.25, se determinó el estudio con el mismo material IN_7.5%-MMT, ya que no se contó con suficiente material para los de más porcentajes, con 7.5% de arcilla con la modificación con plasma el nano-material tuvo un comportamiento similar que el nano-material a 5% de MMT, esto nos determina que utilizando plasma en atmósfera de aire para estos materiales acrílico-arcilla nos brindan un aumento en propiedades mecánicas (HOLLAND, 2005). Para tener dicha certeza de este aumento en propiedades mecánicas se estudiaron materiales elaborados por otro proceso en solución, con la misma partícula con las siglas B_5%-MMT, B_10%-MMT, B_15%-MMT y B_25%-MMT, en la siguiente figura 4.26, se muestran los resultados obtenidos.

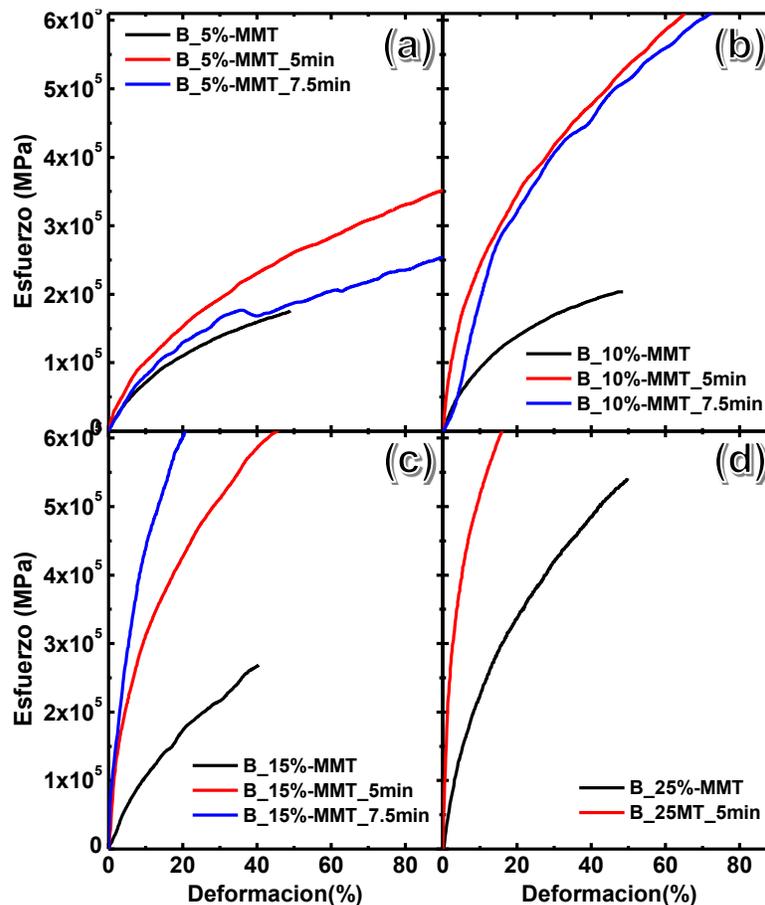


Figura.4.26. Diagramas E vs D del nano-compuesto (a) B_5%-MMT, (b) B_10%-MMT, (c) B_15%-MMT, (d) B_25%-MMT, con 5 y 7.5 minutos modificado con plasma con atmósfera de aire.

Estos materiales procesados por el método en solución en las cuatro concentraciones de MMT se observa un comportamiento similar al anterior a 5 minutos teniendo un cambio de elástico a plástico, a 7.5 minutos a bajas concentraciones de arcilla tiende a un ligero cambio de elástico a plástico (Rino Morent, 2011), pero a mayor concentración de arcilla en 15% y 25% observamos un alto cambio con un alto módulo de Young (Zhu, 2008) que se muestra en la siguiente figura 4.27.

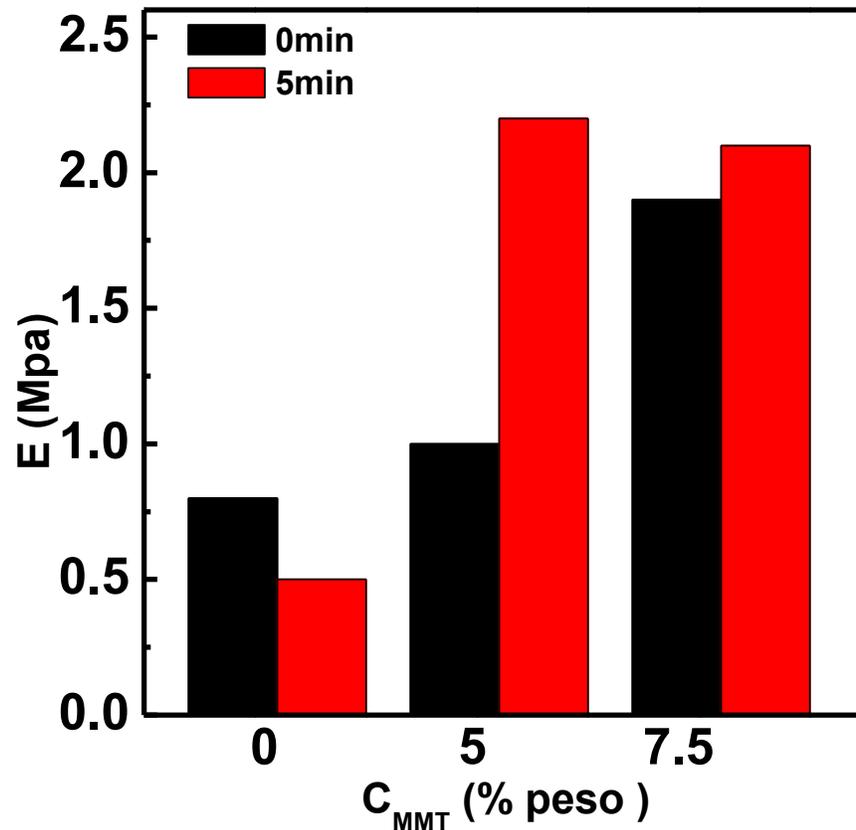


Figura.4.27. Módulo (E) vs concentración (%) del nano-compuesto IN_C, IN_5%-MMT, con 5 minutos modificado con plasma en atmósfera de aire.

En la figura 4.28, se muestran el módulo de Young calculado de los diagramas esfuerzo-deformación:

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad , \quad \epsilon = \frac{\Delta L}{L_0} \quad , \quad Y = \frac{F L_0}{A \Delta L} \quad \text{Donde:}$$

σ = Esfuerzo (Pa)
 F = Fuerza (N)
 A = Área transversal (m²)
 ϵ = Deformación (%)
 ΔL = Deformación unitaria (cm)
 L₀ = Longitud inicial (cm)
 Y = módulo de Young (MPa)

Donde evidentemente el modulo incrementa aumentando la concentración de arcilla y a tiempos máximos expuesto al plasma mientras que a concentraciones menores de arcilla y a tiempos máximos expuesto al plasma disminuye, esto nos demuestra la buena interacción de la nano-partícula de arcilla en la matriz del copolímero (*Yangchuan Ke, 1999*), (*Takuji Uesugi, 2012*).

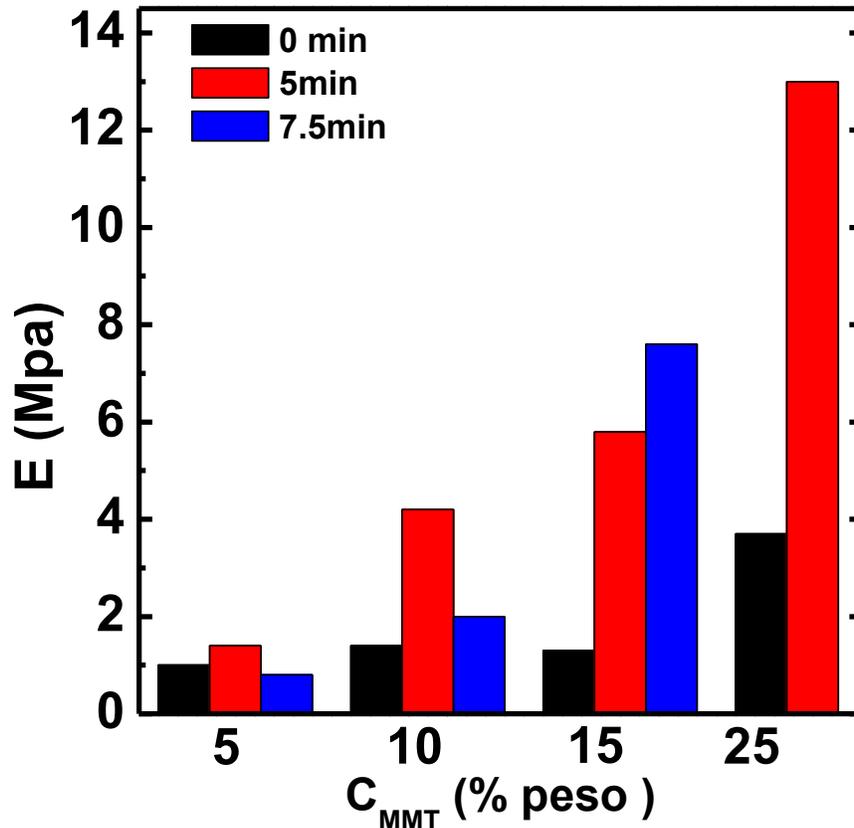
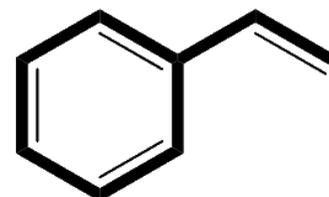
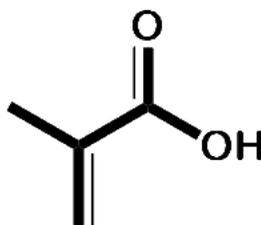
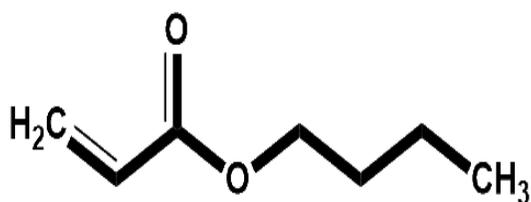


Figura.4.28. Módulo (E) vs concentración (%) del nano-compuesto B_5%-MMT, B_10%-MMT, B_15%-MMT, B_25%-MMT, con 5 y 7.5 minutos modificado con plasma en atmósfera de aire.



Capítulo 5



Conclusiones

5.1.-Conclusiones

En el presente trabajo se realizó la caracterización térmica y mecánica de los nano-compuestos para base de recubrimientos constituido de (Sty/MAA/BA), reforzadas con partículas de Montmorillonita en porcentajes de 5%, 10%, y 25% modificado con plasma en atmósfera de aire.

A la vista de los resultados obtenidos de dichos análisis se concluye lo siguiente:

1.- Los análisis de espectroscopía Infrarrojo, FTIR, nos muestra un crecimiento en los enlaces C-O, carbonilos (C=O), y C-C en los grupos funcionales típicos de la matriz del copolímero el material prístina esto se debe que al exponerlo a plasma con atmósfera de aire, provoca roturas de cadenas, como también una posible pre-polymerización, mientras que con la nano-partícula MMT a 5%, 10% y 25% se muestran el Si-O de los grupos Si-O-Si en altas concentraciones se hacen presentes dos picos, lo cual se mantienen estables las bandas de los grupos funcionales del copolímero prístina esto nos habla de que la partícula funge como protección .

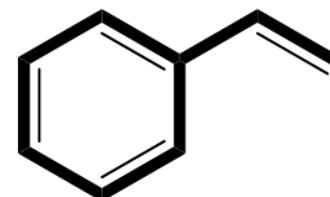
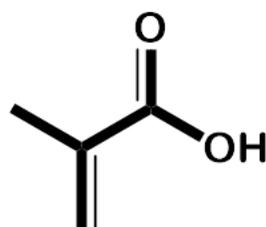
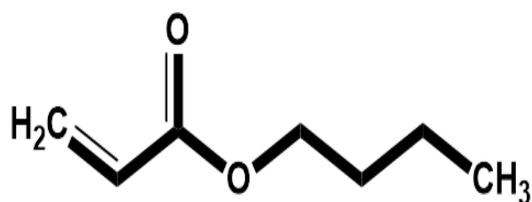
2.- El estudio por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), la nano-partícula de montmorillonita protege a la matriz polimérica, de la exposición al plasma ya que le produce decrementos en el peso molecular en altas concentraciones. Se encuentra reportado que el peso molecular de polímeros acrílicos utilizados en soluciones típicas de recubrimientos es mayor a 100,000 g/mol y el peso molecular de los látex sintetizados son capaces de formar películas de poliacrílico, para ser caracterizadas en propiedades físicas como se encuentra reportado en la tesis de maestría de **R. Castillo Pérez, “Correlación estructura-propiedades de recubrimientos nanoestructurados híbridos basados en látex poliacrílicos”, agosto 2013.**

3.- El estudio de la transición vítrea por DSC de los nano-materiales, muestran que el plasma funciona como un tratamiento térmico con respeto al tiempo en los materiales con nano-partícula MMT ya que la T_g decrece a tiempos cortos, mientras que a tiempos largos incrementa esto nos habla de que la nano-partícula está haciendo su función de proteger al material.

4.- En propiedades mecánicas con el tratamiento de plasma incrementa el módulo de Young solo en los materiales con arcilla MMT esto nos muestra que la nanopartícula muestra reforzamiento mecánico sobre la matriz de copolímero aun este material se comporta con propiedades elastoplástico ya que este material se llevó hasta un 180% de deformación sin llegar a fallar.

5.- El análisis de estabilidad térmica de los látex de poliacrilato nanoestructurados mediante TGA muestran una influencia en inestabilidad térmica temprana en donde el nano-material con radiación por plasma en todas las concentraciones de nano-arcilla tiene una degradación temprana lo cual significa que la exposición de plasma acelera el proceso de degradación.

6.-El nano-material por RX se muestra en diferentes tipos de nano-compuestos con la modificación del plasma con atmósfera de aire, altera la morfología del material que muestra nano-compuestos exfoliados como intercalados como también una variación de incrementos y decrementos del espesamiento de galerías.



Perspectivas de trabajos a futuro

Perspectivas de trabajo a futuro

Dentro un trabajo de investigación es importante identificar las líneas de trabajo para dar continuidad al esfuerzo invertido. Por esto, esta sección se pretende mostrar el trabajo futuro, que es necesario realizar para seguir avanzando en el conocimiento de la influencia del tipo y concentración de partícula sobre las propiedades de las películas de poliacrílico matriz (Sty/MAA/BA), así como sus futuras aplicaciones. Estas líneas pueden resumirse en los siguientes puntos:

- I. Nanoindentación para caracterizar los módulos mecánicos y dureza a nivel de la nano escala y dureza por rayado. Las propiedades nano-mecánicas se investigarán en función de la penetración del indentador; de esta manera, se podrán determinar los posibles efectos de la interacción de la nano-partícula incorporada a la matriz polimérica.
- II. Microscopia electrónica de transmisión (TEM) que nos permitirá apreciar con
- III. mayor facilidad la textura y la distribución de las nano-partículas incorporadas a la matriz de látex aun con la modificación del plasma.
- IV. Pruebas de rasgado y o de rayado, para determinar la resistencia al crecimiento de un corte o incisión en una muestra cuando se aplica una carga.
- V. Angulo de contacto (mojabilidad) determinar qué tan hidrofóbico se hizo el material después de la modificación con el plasma.

Bibliografía

- Alexander, L. E. (1969). NY: pp. 582.: Wiley-Interscience.
- Alfred Tcherbi-Narteh, M. H. (2013). Thermal stability and degradation of diglycidyl ether of bisphenol A. *Polymer Degradation and Stability* 98, 759-770.
- Anupama Parmar, H. K. (2007). “*Engineering Chemistry*”. RICHMOND, TX, U.S.A.): Editorial Alpha Science International.
- Asha K, K. a. (2014). Polymer blend nanocomposites: effect of mercapto silane modified kaolin clay on the thermal properties of Polypropylene/Polystyrene blend. *Polym. Adv. Technol.* , 955–962.
- Askeland, D. R. (2005). *Ciencia e Ingeniería de los materiales* . Mexico: cuarta edición Editorial Thomson.
- B. Jaleha, M. S. (2011). UV-Degradation Effect on Optical and Surface Properties of Polystyrene-TiO₂. *J. Iran. Chem. Soc., Vol. 8,* 161-168.
- Bernardo Fontal, F. B. (2004). “*Fundamentos de polímeros*”. Mérida 5101. Universidad de Los Andes, , Facultad de Ciencias, Departamento de Química.: Laboratorio de Organometálicos La Hechicera.
- Bittencourt, J. I. (2004). *Fundamentals of plasma physics (en inglés)*. (3a edición). Springer. p. 678.
- C.D. Easton, M. J. (2009). Ageing and thermal degradation of plasma polymerised thin films derived from. *Polymer Degradation and Stability* 94, 597–603.
- Carthy, S. M. (2003). “*Innovative Materials for Wire and Cable Coating*”. Department of Plastics Engineering and the Institute for Plastics Innovations.
- Carvajal, M. B. (octubre de 2006). <http://www.plastico.com/temas/Como-actua-el-plasma-con-los-plasticos+3052440>. Obtenido de <http://www.plastico.com>.
- Chen, F. F. (1984). *Introduction to Plasma Physics and Controlled Fusion: Plasma physics (en inglés) 1. Ilustrada, reimpresa (2a edición)*. Springer. p. 421. ISBN 9780306413322.
- Chin, C. S. (2002). Synthesis and Characterization of Polyurethane/clay. *The University of Queensland*.
- Chopra., H. K. (2007). “*Engineering Chemistry*”. Oxford, U:K: Alpha Science International Ltd. p.127- 130.

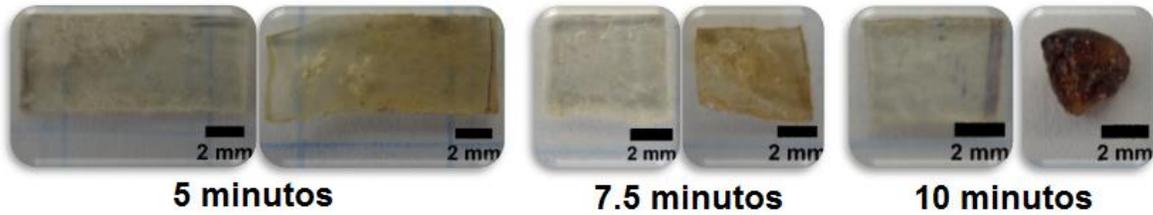
- Eun-Young Hwang, J.-R. K.-K. (2002). Performance of acid treated natural zeolites in. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 351–364.
- Fernando, R. H. (2009). " Nanocomposite and Nanostructured Coatings: Recent Advancements". *Department of Chemistry and Biochemistry, California Polytechnic State University: Chapter*.
- H. S. María Guadalupe del Rocío, P. B. (2013). PROTOTIPO EXPERIMENTAL PARA EL ENVEJECIMIENTO ARTIFICIAL POR INTEMPERISMO. *MEMORIAS DEL XIX CONGRESO INTERNACIONAL ANUAL DE LA SOMIM*, 395.
- HOLLAND, S. A. (2005). "Polymers for biodegradable medical copolymers: hydrolytic degradation studies". En S. R. Arthur B. Ritter, *Biomedical engineering principles* (págs. 289-295). Boca Raton: Taylor & francis group.
- Hornbak., J. M. (2005). "*Organic Chemistry*". Not for sale in the United States: second edition Editorial Thompson.
- Hyongoo Yoo, S.-Y. K. (2011). "TiO₂ encapsulating PVC capable of catalytic self-suppression of emission in waste incineration as an ecofriendly alternative to conventional PVC". *Applied Catalysis B: Environmental, volume 104, issues 1-2, 27 april* , 193-200.
- JAMES P., A. S. (1999). "*The Science and Desing of Enginerig Materials*". Estados Unidos de America: Editorial Mc. Graw Hill p.- 688-700.
- Jan Studynka, V. C. (2011). Aging of silicon-based dielectric coatings deposited by plasma polymerization. *Thin Solid Films* 519, 2168–2171.
- Jiaqi Zhang, K. K. (2013). Properties and enzymatic degradation of poly(acrylic acid) grafted. *Polymer Degradation and Stability* 98, 1458-1464.
- Jing Jin, S. C. (2010). UV aging behaviour of ethylene-vinyl acetate copolymers (EVA). *Polymer Degradation and Stability* 95, 725-732.
- Jordi, C. C. (2009). "Pinturas y Recubrimientos. Introducción a su tecnología". Ediciones Díaz de Santos.
- L.G.H. Komatsu, W. (2014). Environmental aging of irradiated polypropylene/montmorillonite. *Radiation Physics and Chemistry* 97, 233–238.

- Marchessault R.H. Okamura K. y C.J., u. (1970). Physical Properties of poly(hydroxy butyrate). *Conformational Aspects in Solution*, 735-740.
- ME. Romero-Guzman, A. R.-U.-G.-R. (2008). "Microstructure and Dynamic Mechanical Analysis of Extruded Layered Silicate PVC Nanocomposites". *Polym. Adv. Technol.* 19, 1168-1176.
- ME. Romero-Guzman, O. F.-U.-T. (2011). "Cold-drawn induced microstructure in PVC-bentonite nanocomposites". *Polym. Adv. Technol.* 22, 836-846.
- ML Hernandez-Vargas, A. R.-U. (2013). "Synthesis of hybrid nanostructured coatings from metallic oxide nanoparticles via emulsion polymerization". *Polymeric Materials: Science & Engineering 108* , 77-78.
- N.Patra, J. H. (2013). Investigation of plasma-induced thermal, structural and wettability changes on low density polyethylene powder. 1489-1494.
- Polímeros, I. d. (Abril 2004). *Ciencia y Tecnología de Materiales Poliméricos* . volume II Juana de Cierva, 3 28006 Madrid.
- R Castillo-Perez, A. R.-U. (2013). "Shear rheometry and mechanical properties of hybrid nanostructured coatings based on metallic oxide nanoparticles". *Polymeric Materials: Science & Engineering 108*, 41. .
- R.Morent, N. D. (2008). Comparison between XPS and FTIR analysis of plasma-treated polypropylene film surfaces. 597-600.
- RAIMOND B. SEYMOUR, C. E. (1995). "*Química de los polímeros*". Editorial Reverte.
- Rino Morent, N. D. (2011). Plasma Surface Modification of Biodegradable. *Plasma Process. Polym.*, 171–190.
- S.K. Sharma, S. N. (2009). Surface modified clay/polypropylene (PP) nanocomposites: Effect. *Polymer Degradation and Stability 94* , 132–138.
- Serway, R., & Faughn, J. (2004). *Fundamentos de física 2 (6a edición)*. . Cengage Learning Editores.p.
- Stoye Dieter, F. W.-V. (1998). "*Paints, Coatings and Solvents*". Segunda edición completamente revisada.
- Takuji Uesugi, T. O. (2012). "The effects of polymer side-chain structure on roughness formation of ArF photoresist in plasma etching processes". *Journal of Physics, Applied Physics*, 45 (7), p. 75203, 1-7.

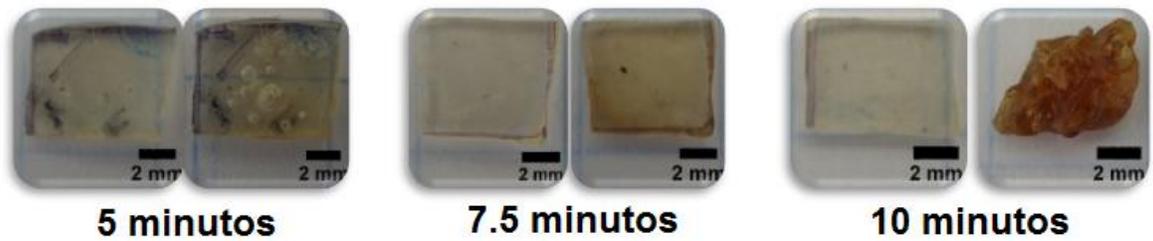
- TURI., C. (1992). *“Thermal Characterization of Polymeric Materials”*. San Diego, California: Academic Press, Inc. .
- Virginie Mouillet, F. F. (2008). Ageing by UV radiation of an elastomer modified bitumen. *Available online* 7, 2408–2419.
- Ward, I. M. (2004). *Mechanical Properties of*. England: John Wiley & Sons Ltd.
- Ward, I., & R., D. W. (1993). *“An Introduction to The Mechanical Properties of Solid Polymer”*s. England: John Wiley & Sons Ltda., 234-236.
- Wei Xie, Z. G.-P. (2001). Thermal Degradation Chemistry of Alkyl Quaternary. *Chem. Mater*, 2979-2990.
- Wikipedia. (15 de diembre de 2018). *www.google.com*. Obtenido de *www.google.com*: https://es.wikipedia.org/wiki/Espectroscopia_infrarroja
- X. Colom, M. L. (2003). CARACTERIZACIÓN MEDIANTE ESPECTROFOTOMETRÍA FT-IR DEL PVC. *BOLETÍN INTEXTER (U.P.C.)* N° 124, 29-34.
- Yangchuan Ke, C. I. (1999). Crystallization, Properties, and Crystal and Nanoscale. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 71,, 1139–1146.
- Zhu, A. C. (2008). “Effect of flexibility of grafted polymer on the morphology and property of nanosilica/PVC composites”. *Applied Surface Science*, 254 (13), p., Apr , 3745-3752.

APENDICE A

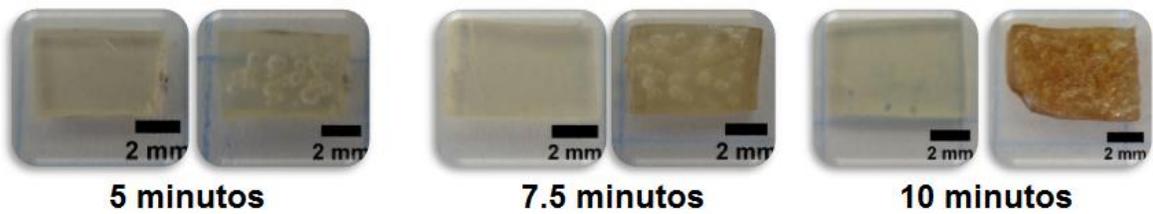
A.1.-Muestras antes y después de su modificación con plasma.



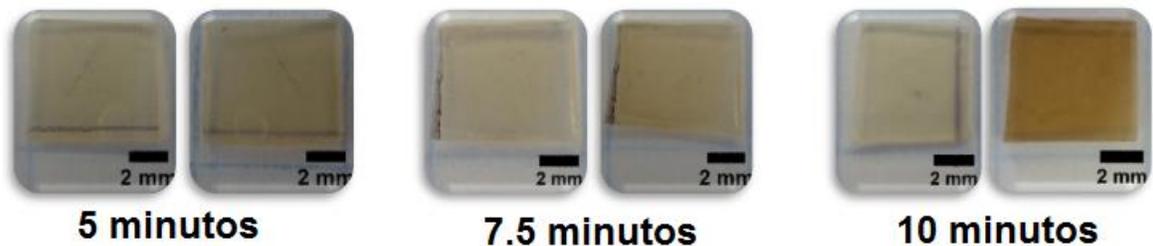
Muestras IN - C



Muestras IN - 5% - MMT



Muestras IN - 10% - MMT



Muestras IN - 25% - MMT

ANEXOS

1.- Artículo científico.

Comparative studies of the mechanical and thermal properties of clay / copolymer nanocomposites synthesized by two in-situ methods and mixing in solution.

Oscar Hernández-Guerrero^{1,3*}, Rosario Benavente⁴, Heriberto Villanueva Pliego¹, Bernardo Fabián Campillo-Illanes^{2,3} Horacio Martínez Valencia³, Martha Lilia Dominguez-Patiño¹

Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería, CIICAp, UAEM¹, Facultad de Química², Instituto Ciencias Físicas, UNAM³, Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (CSCI), Juan de la Cierva, 3, 28006 Madrid, SPAIN⁴.

*To whom correspondence should be addressed: oscar.hernandez@uaem.mx and ohdez_13@hotmail.com.

Abstract

In this study, copolymer/clay nanocomposites were prepared by two different methodologies, the in-situ method and blending solution method. Comparative analyzes of mechanical and thermal properties of the nanocomposites fabricated by two different methods were made. The method-modified solution was found to be an efficient method to obtain nanocomposites with uniform dispersion of the organoclay loading of 10%, simple and fast. On the other hand, the method in-situ produces nanocomposites with good exfoliation and a thermal stability, whereas the solution blending method gave as result materials with good mechanical properties compounds in the nano/clay intercalation and thermal stability.

Keywords: in-situ, nanocomposites, exfoliation, intercalation.

References:

Presenting author's email: Oscar Hernández-Guerrero: oscar.hernandez@uaem.mx
ohdez_13@hotmail.com.



M.C. Oscar Hernandez Guerrero <oscar.hernandez@uaem.mx>

Major Revisions requested JPOL-D-19-00390

1 mensaje

Journal of Polymer Research <em@editorialmanager.com>

23 de agosto de 2019, 20:49

Responder a: Journal of Polymer Research <josephinedenise.elmedo@springernature.com>

Para: Oscar Hernández-Guerrero <oscar.hernandez@uaem.mx>

You are being carbon copied ("cc:'d") on an e-mail "To" "Heriberto Villanueva" heriberto.villanuevap@uaem.edu.mx
CC: sachen@che.nthu.edu.tw, yjcheng@mail.nctu.edu.tw, "Oscar Hernández-Guerrero" oscar.hernandez@uaem.mx,
"Bernardo Fabián Campillo-Illanes" bci@icf.unam.mx, "Martha Lilia Domínguez-Patiño" martha_ldp@yahoo.com.mx,
"Rosario Benavente" rbenavente@ictp.csic.es, "Horacio Martínez" hm@icf.unam.mx, "Alejandro Sedano"
sa_alejandro@hotmail.com

Dear Dr. Villanueva,

We have received the reports from our advisors on your manuscript, "Comparative studies of the mechanical and thermal properties of clay / copolymer nanocomposites synthesized by two in-situ methods and solution blending method", which you submitted to the Journal of Polymer Research.

Based on the advice received, the Editors feel that your manuscript could be reconsidered for publication should you be prepared to incorporate major revisions. When preparing your revised manuscript, you are asked to carefully consider the reviewer comments which are attached, and submit a list of responses to the comments. Please check online for eventual reviewer attachments.

Please submit your response as separate submission item:
'attachment to manuscript'.

You are kindly requested to upload two identical versions. In one version please mark the revisions in colored characters. Please make sure to submit your editable source files (i. e. Word, TeX).

In order to submit your revised manuscript, please access the following web site:

<https://www.editorialmanager.com/jpol/>

Your username is: *****

If you forgot your password, you can click the 'Send Login Details' link on the EM Login page.

Please make sure to also submit your 'Response to the reviewers' comments'. We look forward to receiving your revised manuscript within eight weeks.

With kind regards,

Show-An Chen
Editor-in-Chief
Journal of Polymer Research

=====

COMMENTS FOR THE AUTHOR:

Reviewers reports on technical issues are as attached below. Following is some editorial comments for authors to consider:

Editorial note to author:

We would like to remind the author of this submitted manuscript who has not yet cited any paper from this journal Journal of Polymer Research, with subjects related to his manuscript as background. If you find one or more papers published in this journal (preferably in the last two to five years, but any others available are also fine) which is related to this manuscript, please try to incorporate them in your revised manuscript.

It is meant to be a friendly reminder. This is of course NOT mandatory and WILL NOT affect our final decision on your manuscript. It serves only to support contributing authors of JPR; we would certainly recommend citation of your papers published in JPR to authors of relevant manuscripts in the future. If you have done so instructed, please neglect this notice; on the other hand, if you are not able to find an appropriate one, you don't have to cite any from this journal.

Senior Editor: Eamor Woo

Pls provide point-to-point responses to comments in separate pages.
Highlight the revised texts for reviewers to evaluate further suitability.

Reviewer #2: The manuscript reported the comparative studies of the clay/copolymer nanocomposites synthesized by in-situ polymerization and solution blending methods. After going through the manuscript, I don't recommend it for publication in Journal of Polymer Research.

(1) I don't think the nanocomposites prepared by using the methods mentioned in this paper are comparable because there are many variables. For example, the molecular weight, the structure, and the ratio of blocks for the polymer matrix are different, the dispersion and the exfoliation are also different in nanocomposites.

(2) The experimental part is not clear. What is the structure of the MMT? What are the curing agent and the catalytic agent?

(3) Some structural characterizations are inappropriate. In page 5, the author said "in the nanocomposites indicates an increase in the separation between plates, which probably leads to the intercalation of silicate layers in the matrix of the polymer", but as shown in Figure 1, it is clear that no intercalation of silicate layers in the polymer matrix. There TEM data needs to be supplemented. Why the elastic deformation of materials was stopped at 50%?

Reviewer #5: 1. Overall, it is an interesting study on the composite. There are some modifications needed

2. Page 3 Materials section: please indicate all chemicals that were used in the manuscript.

3. Page 4 line 6: "...the addition of a curing agent, or a catalytic agent, or by an increase in temperature." Please clarify which approach was used in this study.

4. Page 7 line 4: the authors likely paid attention only to the Ti and ignore other data in the table 2.

5. Page 8 table 2: please define all the temperatures in the table

6. Page 9 line 2: There is a typo: strain-strain curve that should be stress-strain curve.

7. Page 10 Figure 5: please show the whole curve and give a comprehensive discussion on the tensile behavior.

Reviewer #6: In this paper, copolymer/clay nanocomposites were prepared by in-situ method and solution mixing method. The differences in the structure and thermodynamic stability of nanocomposites between different preparation methods were discussed. It was found that the in-situ polymerization prepared nanocomposites have more excellent performance. In general, the experimental results can prove the rationality of the conclusions, and it is recommended to accept the publication after minor revisions.

1. The format of the article needs to be checked again. For example, "Inthismethod,theclayisdirectlyplacedintoamonomersolution," in the "Experimental Procedure" should be changed to "In this method, the clay is directly placed into a monomer solution,".

2. The introduction should be reconstructed to include the current advance about polymer composites. The following reference can be of help for the authors. 1. Synthesis and properties of castor oil-based waterborne polyurethane/sodium alginate composites with tunable properties. 2. Nanocoating of starch and clay that reduces the flammability of polyurethane foam.

3. The thermogram shown in Figure 3 shows PCN materials they initiate an early degradation followed by the compound 10 wt% of clay montmorillonite (MMT). The author should explain the reasons for this result.

4. The Abstract mentioned "the in-situ method produced nanocomposites with goodexfoliation". The text should require appropriate data to demonstrate the uniformity of the material.

Recipients of this email are registered users within the Editorial Manager database for this journal. We will keep your