



UNIVERSIDAD DEL PAPALOAPAN
CAMPUS TUXTEPEC

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

TESIS

***Estudio de la Nanoestructuración de Dióxido de
Titanio y Arcilla en el Copolímero Etileno-Acetato de
Vinilo***

Presenta:

L.C.Q. BEATRIZ CASTRO HILARIO

Para obtener el grado de:

MAESTRA EN CIENCIAS QUÍMICAS

Director de Tesis

Dr. Mario Valera Zaragoza

Universidad del Papaloapan

Co-Director de Tesis

Dr. Eduardo Ramírez Vargas

Centro de Investigación en Química Aplicada

San Juan Bautista Tuxtepec, Oaxaca, Noviembre 2016



UNIVERSIDAD DEL PAPALOAPAN

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

OFICIO	DEP/2016/105
ASUNTO	Jurado asignado para examen de grado MCQ

San Juan Bautista Tuxtepec, Oaxaca, México a 05 de Octubre de 2016

C. BEATRIZ CASTRO HILARIO
ESTUDIANTE DE LA MAESTRÍA EN CIENCIAS QUÍMICAS
UNIVERSIDAD DEL PAPALOAPAN

Por este medio le informo que el jurado de su examen para obtener el grado de Maestra en Ciencias Químicas estará integrado por los siguientes investigadores.

Dr. Erick Adrian Juárez Arellano	UNPA	Presidente
Dr. Alejandro Aparicio Saguilán	UNPA	Vocal
M. C. Aurelio Ramírez Hernández	UNPA	Secretario
M. C. Miguel Ángel García Muñoz	UNPA	1er Suplente
Dr. Omar Viñas Bravo	UNPA	2º Suplente

Sin más por el momento, le envío saludos cordiales.

Atentamente

terra uberrima, mens aperta
Bou Lo-tama, chí jí jú



DR. MARIO VALERA ZARAGOZA
Jefe de la División de Estudios
de Posgrado

M. EN C. HÉCTOR LÓPEZ ARJONA
Vice-rector Académico
Vo. Bo.



C.c.p. Dr. Mario Valera Zaragoza – Director de tesis.
C.c.p. L. P. Yesenia Barrientos Arenal – Jefa de Servicios Escolares.
C.c.p. Archivo.

CAMPUS TUXTEPEC
C. Circuito central No. 200, Col. Parque Industrial.
C.P. 38301, Tuxtepec, Oax.
Tel. 01(287)8759240

www.unpa.edu.mx

CAMPUS LOMA BONITA
Av. Ferrocarril S/N, Ciudad universitaria.
C.P. 68400, Loma Bonita, Oax.
Tel. 01(281)8729230



UNIVERSIDAD DEL PAPALOAPAN

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

OFICIO	DEP/2016/179
ASUNTO	Autorización de impresión de tesis MCQ

San Juan Bautista Tuxtepec, Oaxaca, México a 24 de Noviembre de 2016

L. P. YESENIA BARRIENTOS ARENAL
JEFA DE SERVICIOS ESCOLARES
UNIVERSIDAD DEL PAPALOAPAN

Sirva la presente para informarle que el jurado del examen para obtener el grado de Maestra en Ciencias Químicas de la C. Beatriz Castro Hilario, matrícula 14130003, ha autorizado la impresión del manuscrito que lleva por título "Estudio de la nanoestructuración de dióxido de titanio y arcilla en el copolímero etileno-acetato de vinilo" para su posterior presentación y defensa por parte del sustentante.

Sin otro asunto en particular, me despidió quedando atento ante cualquier duda y deseándole suerte en todas sus actividades.

Atentamente

terra uberrima, mens aperta
Bou Lo-tama, chí jí jú



Dr. MARIO VALERA ZARAGOZA
Jefe de la División de Estudios de Posgrado

C.c.p. Beatriz Castro Hilario
C.c.p. Archivo.

CAMPUS TUXTEPEC
C. Circuito central No. 200, Col. Parque Industrial.
C.P. 38301, Tuxtepec, Oax.
Tel. 01(287)8759240

www.unpa.edu.mx

CAMPUS LOMA BONITA
Av. Ferrocarril S/N, Ciudad universitaria.
C.P. 68400, Loma Bonita, Oax.
Tel. 01(281)8729230

AGRADECIMIENTO A CONACYT

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca de Maestría en el programa MAESTRÍA EN CIENCIAS QUÍMICAS con número (CVU/Becario) 636263/335405.

Por el Apoyo Tipo 1 y 2 de la Convocatoria Apoyos Complementarios para Mujeres Indígenas Becarias CONACYT 2014-2 y Becarias CONACYT 2015-1.

Por la Becas Mixtas 2016-MZO 2017 para MOVILIDAD NACIONAL (291061) para la realización de una estancia de Investigación en el CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA, México

AGRADECIMIENTOS

A Dios por permitirme llegar hasta este momento de mi vida.

Al Dr. Mario Valera Zaragoza quien fungió como mi director de tesis ya que durante el trayecto del proyecto siempre tuve su apoyo, comprensión, amistad y confianza.

Al Dr. Eduardo Ramírez Vargas quien fungió como mi co-director de esta tesis y por permitirme trabajar bajo su dirección en el Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) y brindarme su confianza.

A mi comité de evaluación, Dr. Aurelio Hernández, Dr. Erick A. Juárez, Dr. Alejandro Aparicio Saguilán, M.C. Miguel Ángel García Muñoz y al Dr. Omar Bravo Viñas por la revisión y sus críticas constructivas durante el desarrollo del proyecto.

A la M.C. María C. Cantú González por su apoyo con la cámara de envejecimiento acelerado y FTIR, al Ing. Rodrigo Cedillo García por su colaboración en la determinación de las propiedades mecánica, a la M.C. Blanca Huerta Martínez por su apoyo en difracción de rayos-X de ángulo amplio, L.C. Jesús Ángel Cepeda Garza por la caracterización del material por microscopia electrónica, M.C. Rosario Rangel Ramírez por apoyos en FTIR y Tec. Marcelina Sánchez Adame por apoyo el equipo de calorimetría diferencial de barrido en el Centro de Investigación en Química Aplicada.

De igual manera agradezco al Dr. Lemuel, Dr. Omar, M.C. Asunción, la Dra. Adriana y a la Dra. María Elena, por sus consejos y sus valiosa amistad, los cuales me sirvieron mucho para salir adelante.

A mis amistades Ing. Perla Iliana, B.Q. Esbeydi Huerta, B.Q. Adriana, B.Q. Luz Calderón, L.C.Q. Jair y M.C. Guadalupe Palacios por amistad y consejos. Sin duda

agradezco a mis compañeros de generación 2014-2016 del Posgrado en Biotecnología y Ciencias Química por su amistad durante la Maestría.

Agradezco por supuesto a la Química Lety y al Ing. Juan por su apoyo brindado durante mi estancia en los laboratorios de la UNPA. Así mismo a todos los profesores que formaron partes de mi educación durante en la Maestría.

Sin dejar pasar, agradezco el apoyo incondicional de mi familiares.

DEDICATORIA

*A mi hija Keila Violeta por su
alegría y amor puro que hace
la diferencia del día.*

*A mi mamá que me ha apoyado
incondicionalmente en la vida y
por darme la fortaleza de
seguir adelante.*

*A mi esposo Miguel por su
compañía a lo largo de este
camino de mi vida y por su
amor incondicional.*

ÍNDICE

RESUMEN	I
ABSTRACT	III
LISTA DE TABLAS	IV
LISTA DE FIGURAS	V
I. INTRODUCCIÓN	1
II. JUSTIFICACIÓN	2
III. HIPÓTESIS	3
IV. OBJETIVO GENERAL	4
4.1. Objetivos particulares	4
V. ANTECEDENTES	5
5.1. Nanocompuestos Poliméricos.....	5
5.2. Poli (Etileno-Acetato de Vinilo) (EVA).....	7
5.3. Arcilla.....	8
5.4. Nanocompuestos EVA/Arcilla.....	12
5.5. Dióxido de titanio (TiO ₂)	14
5.5.1. Fotodegradación con TiO ₂	15
VI. DESARROLLO EXPERIMENTAL	19
6.1. Materiales	19
6.2. Preparación de los nanocompuestos EVA/TiO ₂ /arcilla	19
6.3. Preparación de muestras para caracterización	21
6.4. Caracterización de los nanocompuestos de EVA/TiO ₂ :Arcilla.....	22
6.4.1. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	22
6.4.2. Propiedades Mecánicas	22
6.4.3. Análisis termogravimétrico (TGA).....	22
6.4.4. Difracción de rayos-X de ángulo amplio (WAXD)	23
6.4.5. Difracción de rayos-X (DRX)	23
6.4.6. Microscopia electrónica de barrido (SEM)	23
6.4.7. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	24

6.4.8. Pruebas de flamabilidad.....	24
6.5. Estudio del comportamiento fotodegradativo de los nanocompuestos de EVA/TiO ₂ :C30B (E/T:C _B).....	24
7.1. Análisis de los productos del S1	25
7.2. Análisis de los productos del S2	30
7.3. Análisis de los productos del S3	38
7.3.1 Difracción de rayos-X de ángulo amplio (WAXD)	44
7.4. Sistema dos con arcilla C _B	49
7.4.1. Difracción de rayos-X (DRX)	49
7.4.2. Análisis morfológico	51
7.4.3. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	54
7.4.4. Pruebas de flamabilidad de los nanocompuestos E/T:C _B	56
7.5. Comportamiento fotodegradativo de los nanocompuestos E/T:C _B	61
7.5.1. Efecto del envejecimiento acelerado sobre los nanocompuestos de E/TC _B	65
VIII. CONCLUSIONES.....	72
IX. REFERENCIAS.....	74
X. PARTICIPACIÓN EN CONGRESOS Y ESTANCIAS	82

RESUMEN

En el presente trabajo se describe el estudio de la nanodispersión de partículas de dióxido de titanio (TiO_2) y arcilla organomodificada en el copolímero de etilenoacetato de vinilo (EVA) utilizando diferentes proporciones de TiO_2 :arcilla. Los materiales fueron obtenidos en estado fundido utilizando un extrusor mono-husillo, con un perfil de temperaturas de 85, 100 y 105 °C y a una velocidad de husillo de 40 rpm. Para lograr la dispersión de los componentes TiO_2 : arcilla se realizaron estudios con tres sistemas diferentes de alimentación al extrusor y con dos tipos de arcillas denominadas comercialmente cloisite 20A y cloisite 30B (etiquetadas en el manuscrito como C_A y C_B). Además, se realizó un estudio de envejecimiento acelerado de los materiales obtenidos.

En la caracterización de los materiales procesados se utilizaron las siguientes técnicas de caracterización: espectroscopia infrarroja por Transformada de Fourier (por sus siglas en inglés FTIR), difracción de rayos-X de ángulo amplio (WAXD), difracción de rayos-X de polvos (por sus siglas en inglés DRX), microscopia electrónica de barrido (por sus siglas en inglés SEM), análisis termogravimétrico (por sus siglas en inglés TGA), calorimetría diferencial de barrido (por sus siglas en inglés DSC). Se determinaron las propiedades mecánicas (tensión-elongación), pruebas de flamabilidad y pruebas de envejecimiento acelerado. Los resultados por WAXD de los sistemas con C_A describieron una morfología nanoestructurada intercalada, mientras que en los sistemas con C_B se tiene como resultado una morfología nanoestructurada intercalada-exfoliada. Por SEM se observó una buena dispersión de los dos componentes inorgánicos sobre la matriz polimérica. En las curvas de esfuerzo-deformación de las pruebas mecánicas se observaron incrementos del 23% en modulo de Young de los nanocompuestos con respecto a la matriz polimérica. En las pruebas de flamabilidad, las muestras formaron residuos carbonizados sin goteo del material durante la prueba de flama. Además, los materiales fueron auto-extinguibles. Los resultados obtenidos por FTIR a partir

del envejecimiento acelerado mostraron degradación del grupo amida (aditivo) que se encuentra en el EVA en todas las relaciones de los componentes inorgánicos.

El general, los resultados mostraron una buena dispersión de TiO_2 : arcilla en el copolímero EVA, lo que resultó en incrementos en diversas propiedades respecto al polímero solo, siendo una consecuencia de la nanoestructuración de los componentes dispersados.

ABSTRACT

This work describes the study of nanodispersion of titanium dioxide (TiO_2) particles and organomodified clay in the ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA) using different proportions of TiO_2 : clay. The materials were obtained in the melt state using a single-screw extruder, with a temperature profile of 85, 100 and 105 ° C and at a screw speed of 40 rpm. To achieve the dispersion of the TiO_2 : clay components, three different systems of feed to the extruder and two types of clays (cloisite 20A and cloisite 30B, labeled in the manuscript as C_A and C_B) were used. In addition, a study of accelerated aging of the obtained materials was carried out.

In the characterization of the processed materials the following techniques were used: Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), wide-angle X-ray diffraction (WAXD), powder X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC). Mechanical properties (tensile-elongation), flammability tests and tests of accelerated aging were also determined. Results by WAXD of C_A systems described an intercalated nanostructured morphology, whereas in C_B systems an intercalated-exfoliated nanostructured morphology results. SEM results show good dispersion of the two inorganic components in the polymer matrix. The stress-strain curves of the mechanical tests, an increase of 23% of Young's modulus value was observed with respect to the polymer matrix. In the flammability tests, the samples formed carbonized residues without dripping of the material during the flame test. In addition, the materials were self-extinguishing. The results obtained by FTIR from the accelerated aging showed degradation of the amide group (additive) found in the EVA in all relations of the inorganic components.

Overall, the results showed a good dispersion of TiO_2 : clay in the EVA copolymer, which resulted in increases in various properties with respect to the polymer alone, being a consequence of the nanostructuring of the dispersed components.

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Algunas arcillas órganomodificadas comerciales.	12
Tabla 2. Datos de la arcillas órganomodificadas comercialmente.	19
Tabla 3. Secuencia de alimentación al extrusor.	21
Tabla 4. Contenidos en porcentaje en peso de cada uno de los componentes para la obtención de los nanocompuestos.	21
Tabla 5. Resultados de propiedades mecánicas del S2 de E/T:C _A y E/T:C _B	34
Tabla 6. Datos de temperatura de degradación del S2-E/T:C _A	35
Tabla 7. Datos de las temperaturas de degradación de S2-E/T:C _B	38
Tabla 8. Temperaturas de degradación de S3-E/T:C _A	42
Tabla 9. Datos de la primera señal de los patrones de difracción de las mezclas.	46
Tabla 10. Registro de las temperaturas de fusión y de cristalización.	55
Tabla 11. Tiempo hasta la extinción de la flama y distancia de quemado de los nanocompuestos.....	59

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema representativo de los patrones de difracción de rayos-X de diversos tipos de estructura nanocompuestas.....	7
Figura 2. Estructura de poli (etileno-acetato de vinilo).	7
Figura 3. Estructura de una arcilla 2,1 filosilicato (montmorillonita).	9
Figura 4. Esquema representativo de diferentes tipo de compositos basados en la interacción laminas de silicato y polímero: (a) fase separada (microcomposito), (b) intercalado (nanocomposito) y (c) exfoliado (nanocomposito).....	10
Figura 5. Esquema de representación de una reacción de intercambio de cationes entre el silicato y una sal alquilamonio.....	11
Figura 6. Espectros de FTIR del S1 con arcillas C_A y C_B	27
Figura 7. Diagramas de esfuerzo-deformación de: (a) E/ C_A y (b) E/ C_B a 1, 1.5, 2 y 3% en peso de cada arcilla.	28
Figura 8. Diagramas de esfuerzo-deformación de los productos del S1: (a) E/T: C_A y (b) E/T: C_B a relaciones 0:1,1:2, 1:1, 2:1 y 1:0 de dióxido de titanio: arcilla.	29
Figura 9. Espectros de FTIR del S2 con arcillas C_A y C_B	31
Figura 10. Curvas de esfuerzo-deformación del S2 con arcillas C_A y C_B	33
Figura 11. Análisis termogravimétrico del sistema 2, E/T: C_A	35
Figura 12. Análisis termogravimétrico de E/T: C_B : (a) curvas de pérdida de peso y (b) curvas de la derivada de los nanocompuestos, a relaciones T: C_B de 0:1, 1:2, 1:1, 2:1 y 1:0.	37
Figura 13. Espectros de FTIR del S3 con arcilla C_A y C_B	39
Figura 14. Diagramas de esfuerzo-deformación de S3 con C_A y C_B	40
Figura 15. Graficas de pérdida de peso de S3-E/T: C_A	41
Figura 16. Análisis termogravimétrico de S3-E/T: C_B . Curva de pérdida de peso y su derivada.	43
Figura 17. Patrones de difracción por WAXD del sistema 2 con C_A	44
Figura 18. Patrones de difracción por WAXD del sistema 3 con C_A	45
Figura 19. Patrones de difracción por WAXD del S2 y S3 con arcilla C_B	48

Figura 20. Patrones de difracción por DXR del S2 a las diferentes relaciones de T:C _B de 0:1,1:2, 1:1, 2:1 y 1:0.....	49
Figura 21. Patrones de difracción de E/T a las concentraciones de TiO ₂ indicadas.	50
Figura 22. Micrografías por SEM de las muestras E/T:C _B a magnificaciones de 1,000x. Relaciones T:C _B : (a) 1:0, (b) 1:2, (c) 1:1 y (d) 2:1.....	51
Figura 23. Micrografía por SEM de un aglomerado de TiO ₂ en E/T:C _B -1:0.....	52
Figura 24. Micrografía electrónica de E/T:C _B a relaciones: (a)1:2, (b) 1:1 y (c) 2:1 de T:C _B a magnificaciones de 10,000x.	53
Figura 25. Transición de fusión por DSC de los nanocompuestos E/T:C _B	54
Figura 26. Curvas de temperatura de cristalización obtenidas por DSC de los nanocompuestos E/T:C _B	55
Figura 27. Fotografías de las pruebas de flama de: (a) EVA después de 5 s y al apagarse la flama 11 s, (b) E/T:C _B -0:1 después de 5 s de flama y al apagarse la flama 16 s y (c) E/T:C _B -1:0 después de 5 s de flama y al apagarse la flama 12 s.	57
Figura 28. Fotografías de las pruebas de flama de: (a) E/T:C _B -1:2 después de 5 s y al apagarse la flama 10 s, (b) E/T:C _B -1:1 después de 5 s y al apagarse la flama 9 s y (c) E/T:C _B -2:1 después de 5 s y al apagarse la flama 11 s.	58
Figura 29. Prueba de flamabilidad de E/C _B con 3% de C _B con un ciclo de extrusión: (a) inicio de la flama y (b) después de la flama.	60
Figura 30. Espectros por FTIR de muestras irradiadas con luz UV a 254 nm a los intervalos indicados hasta 5 h,: (a) EVA y (b) E/T:C _B -1:0.....	61
Figura 31. FTIR de los nanocompuestos de E/T:C _B irradiados por luz UV hasta 5 h: (a) E/T:C _B -1:2, (b) E/T:C _B -1:1, (c) E/T:C _B -2:1 y (d) E/T:C _B -0:1.....	63
Figura 32. Datos de normalización de absorbancia de los materiales irradiados con lámpara UV de 254 nm hasta las 5 h y analizados a diferentes intervalos de tiempo: (a) E/T:C _B -1:0, (b) E/T:C _B -2:1, (c) E/T:C _B -0:1 y (d) EVA.....	64
Figura 33. Patrones de difracción de los nanocompuestos E/T:C _B irradiados a 5 h con lámpara UV a las diferentes relaciones de T:C _B de 0:1, 1:2, 1:1, 2:1 y 1:0.....	65
Figura 34. Espectros de FTIR de envejecimiento acelerado de EVA hasta 3 h.	66

Figura 35. Espectros de infrarrojos del envejecimiento acelerado de E/T:C _B -1:0 hasta 3 h.....	66
Figura 36. Espectros por FTIR del envejecimiento acelerado de E/T:C _B hasta las 3 h:(a) E/T:C _B -0:1, (b) E/T:C _B -2:1, (c) E/T:C _B -1:1y (d) E/T:C _B -1:2.....	67
Figura 37. Normalización de la absorbancia de FTIR de los nanocompuestos expuestos a envejecimiento a 3 h: (a) EVA, (b) E/T:C _B -0:1, (c) E/T:C _B -2:1. (d) E/T:C _B -1:1, (e) E/T:C _B -1:2 y (f) E/T:C _B -1:0.....	68
Figura 38. Nanocompuestos de E/T:C _B a relaciones de T/C _B (0:1, 2:1, 1:1, 1:2 y 1:0) expuestos a 1 hora de irradiación.....	69
Figura 39. Nanocompuestos de E/T:C _B a las relaciones de T:C _B (0:1, 2:1, 1:1, 1:2 y 1:0) expuestos a 2 h de irradiación UV.....	70
Figura 40. Nanocompuestos de E/T:C _B a relaciones de T:C _B (0:1, 2:1, 1:1, 1:2 y 1:0) expuestos a 3 h de irradiación UV.....	71

I. INTRODUCCIÓN

Desde hace varios años, los nanocompuestos poliméricos han sido de gran interés, debido a las altas propiedades mecánicas, térmicas y de barrera que aportan cuando componentes inorgánicos tales como arcillas son dispersados nanométricamente en una matriz polimérica [1]. Diferentes matrices poliméricas, tales como nylon 6, polipropileno, polietileno, PVC, PET, etc., han servido como base para la formación de nanocompuestos polímero/arcilla. El copolímero etilenoacetato de vinilo (EVA) también ha sido probado como matriz en la formación de nanocompuestos EVA/arcilla. Este polímero tiene muchas aplicaciones industriales, debido a la aportación de propiedades que pueden surgir de la combinación del etileno con el acetato de vinilo. Por una parte, el etileno, le proporciona estabilidad química, cristalinidad y rigidez, entre otras características. Por otra parte, el acetato de vinilo favorece interacciones químicas con otras especies e incrementa la elasticidad de los productos [2]. Los productos de EVA no son tóxicos, están aprobados por la U. S. Food and Drug Administration (FDA), por lo cual pueden usarse directamente en contacto con alimentos [3].

Se ha comprobado que determinadas arcillas pueden ser altamente dispersadas en EVA [1,4,5]. Aprovechando esta cualidad, en el presente trabajo, se estudió el comportamiento de dispersión de láminas de arcilla exfoliadas en EVA y la inclusión de nanopartículas de dióxido de titanio (TiO_2). Con ello se pretende controlar la nanoestructuración del TiO_2 y generar novedosas aplicaciones, considerando el ya conocido uso potencial del TiO_2 como fotocatalizador (fotodegradante de compuestos orgánicos volátiles y no volátiles, y bacterias).

II. JUSTIFICACIÓN

Los nanocompuestos poliméricos de tipo polímero-arcilla han resultado tener mejores propiedades que los polímeros en estado virgen. Aprovechando este conocimiento, y sabiendo que el EVA es ampliamente utilizado en una gran variedad de productos, dado que presenta diversas propiedades dependiendo del contenido de acetato de vinilo, se propuso el estudio de sistemas de nanocompuestos EVA/Arcilla con la inclusión de TiO_2 como un tercer componente. Con ello, se pretendió deducir si las partículas de TiO_2 pueden ser también nanodispersadas en el EVA junto con las láminas nanométricas individuales de arcilla. Esto generaría en materiales con la suma de propiedades aportadas por la arcilla y por el TiO_2 a escala nanométrica.

El estudio tiene dos pretensiones: la primera es generar conocimiento básico sobre el control de la nanoestructuración de partículas de TiO_2 y de nanoláminas de arcilla sobre un polímero y la segunda es obtener materiales específicos con importantes incrementos en propiedades mecánicas, térmicas, de barrera a gases y de retardación a la flama y con capacidades de fotodegradación de compuestos orgánicos y/o microorganismos ó de ser auto-fotodegradables, es decir; al ser materiales expuestos a la radiación solar, el TiO_2 sería activado, generando radicales hidroxilos, estas especies de alta reactividad podrían degradar a compuestos orgánicos volátiles o interaccionar con el propio polímero provocando la auto-degradación en el material.

III. HIPÓTESIS

Las interacciones polares del acetato de vinilo del EVA con la superficie de la arcilla montmorillonita favorecerán la dispersión de la arcilla en láminas nanométricas. A su vez nanopartículas de TiO_2 podrán también ser nanodispersadas en el polímero debido a interacciones polares y electrostáticas.

IV. OBJETIVO GENERAL

Estudiar los efectos del sistema de nanopartículas TiO_2 : arcilla, sobre las propiedades mecánicas, térmicas, de retardación a la flama y con capacidad de fotodegradación, de nanocompuestos EVA/ TiO_2 : Arcilla, obtenidos en estado fundido.

4.1. Objetivos particulares

- Determinar los parámetros de procesamiento del material (temperatura y velocidad de husillo).
- Obtener por mezclado en fundido nanocompuestos EVA/ TiO_2 : Arcilla a diferentes relaciones de TiO_2 : Arcilla y bajo 3 sistemas de alimentación.
- Caracterizar estructural y morfológicamente a los nanocompuestos obtenidos.
- Caracterizar térmicamente el comportamiento de los nanocompuestos.
- Determinar las propiedades mecánicas y las características de flama de los nanocompuestos obtenidos.
- Irradiar los sistemas nanocompuestos para identificar el comportamiento fotodegradativo del material.

V. ANTECEDENTES

5.1. Nanocompuestos Poliméricos

Los nanocompuestos poliméricos son materiales formados por dos o más componentes, en los cuales uno de ellos se encuentra en escala nanométrica y el otro es una matriz polimérica. Los nanocompuestos exhiben notables mejoras en propiedades en comparación con el polímero virgen o composites en escala micro. Dentro de las propiedades incrementadas están las propiedades mecánicas, la estabilidad térmica y la resistencia al calor. Además, generan disminución de la permeabilidad a los gases y retardación a la flama [1].

Los nanocompuestos muestran diferentes morfologías dependiendo de su preparación y del tipo de los componentes inorgánicos. Por ejemplo, la morfología depende tanto de la separación de la arcilla en láminas nanométricas como de la dispersión de estas láminas sobre la matriz polimérica. Se considera formación de tactoides, cuando la arcilla no se separa en láminas individuales, sino solamente disminuye en el tamaño de los aglomerados (apilamientos de láminas de arcilla con tamaños mayores a 10 μm). Se denomina nanocompuesto intercalado cuando una o más cadenas del polímero entran en las galerías de la arcilla y separan a las láminas. Un nanocompuesto exfoliado es aquel donde las láminas de la arcilla son totalmente separadas individualmente y dispersadas sobre la matriz polimérica. Por lo general, las morfologías obtenidas en la mezcla de un polímero con una arcilla son una combinación de estructuras tactoidales, intercaladas y exfoliadas. Aunque en algunos casos, se alcanzan altas dispersiones nanométricas de la arcilla, obteniendo estructuras intercaladas-exfoliadas y en el mejor de los casos estructuras totalmente exfoliadas. La dispersión nanométrica de la arcilla depende de varios factores, tales como el tipo de polímero, el tipo de arcilla y el método de procesamiento. Existen tres técnicas principales para la preparación de los nanocompuestos; vía solución, que consiste en utilizar un disolvente, polimerización in situ, la cual se lleva a cabo a través de combinar un monómero

con la arcilla bajo condiciones de polimerización y mezclado en estado fundido utilizando un extrusor mono-husillo o doble husillo ó un mezclador interno.

En el tercer caso, es de suma importancia los parámetros del extrusor [2]. La morfología de fases de compuestos poliméricos obtenidos por extrusión depende de la composición, características reológicas y físicas de los componentes involucrados, del polímero, de la geometría del husillo y de las condiciones de operación del extrusor [4]. Se han reportado varios estudios sobre nanocompuestos obtenidos por medio de un extrusor. Dennis y colaboradores han demostrado que las condiciones de procesamiento tienen un fuerte efecto sobre la delaminación y la dispersión de las láminas de las arcillas [6]. Otras condiciones de procesamiento, tales como la temperatura y la velocidad del tornillo, también pueden afectar a las propiedades de los nanocompuestos.

Las técnicas para identificar la formación de un nanocompuesto son primordialmente microscopia electrónica y difracción de rayos-X. No obstante, otras técnicas, tales como la determinación de propiedades mecánicas o de propiedades térmicas pueden relacionarse con el comportamiento nanoestructurado de un nanocompuesto.

La Figura 1 se muestra un resumen de comportamiento en patrones de difracción de rayos-X para diversas morfologías de nanocompositos. Para una mezcla de polímero/arcilla de un sistema inmiscible, la estructura del silicato no es afectada por el procesamiento, por lo que las características de reflexión basal del silicato no cambian. Por otro lado, la expansión finita de laminillas de la arcilla está asociada con la formación de estructuras intercaladas. Como resultado, una nueva reflexión puede estar definida o la señal se ensancha. Esto es indicativo de una estructura intercalada ordenada y/o desordenada respectivamente. Cuando las laminillas inicialmente apiladas son individual y totalmente dispersadas en el polímero indica estructuras exfoliadas y el resultado en un patrón de difracción de rayos-X es la ausencia de señal.

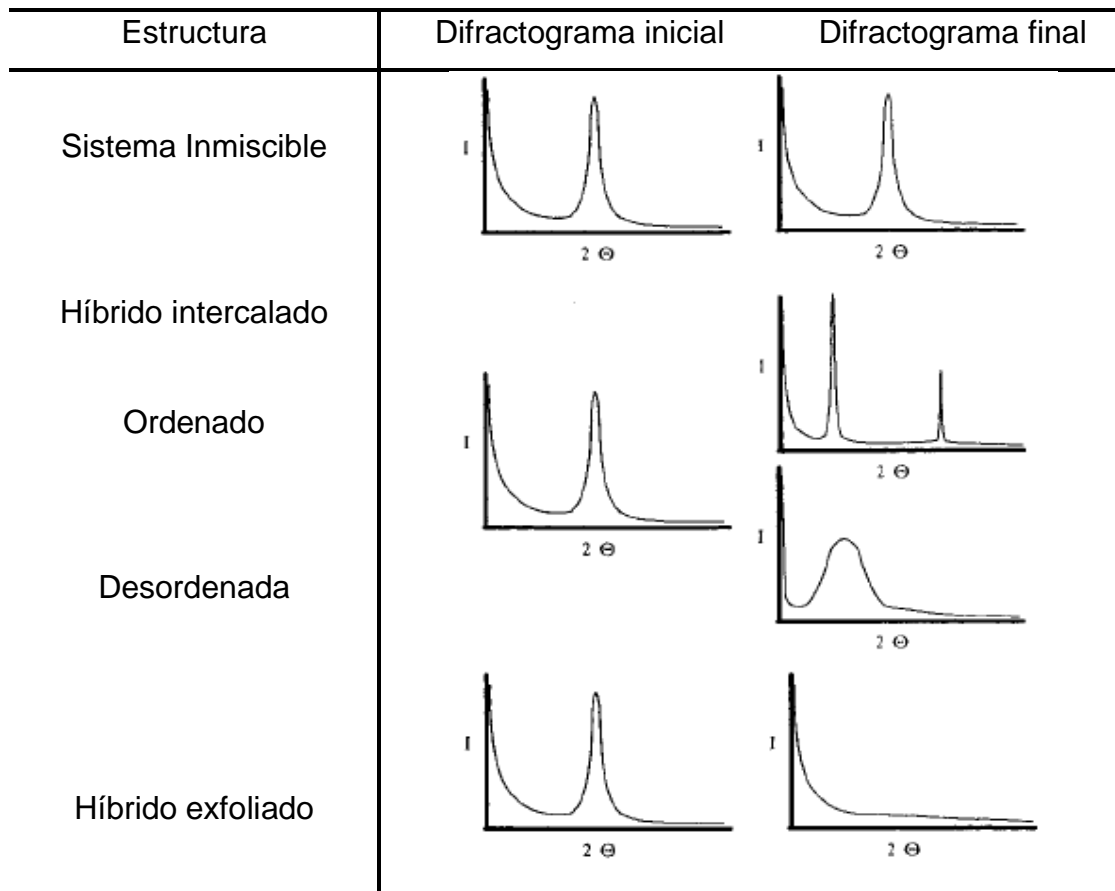


Figura 1. Esquema representativo de los patrones de difracción de rayos-X de diversos tipos de estructura nanocompuestas [7].

5.2. Poli (Etileno-Acetato de Vinilo) (EVA)

El poli (etileno-acetato de vinilo) es un copolímero aleatorio sintetizado a partir de monómeros de etileno y acetato de vinilo (Figura 2). Las propiedades de este copolímero dependen de su contenido de acetato de vinilo (VA por sus siglas en ingles).

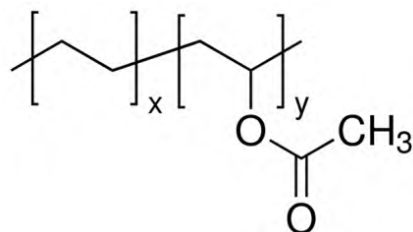


Figura 2. Estructura de poli (etileno-acetato de vinilo) [5,3].

Los copolímeros comerciales tienen un contenido de acetato de vinilo que va desde el 1% al 50% en peso. El tipo de copolímero EVA depende de la aplicación. El grupo acetato de vinilo es polar y por lo tanto añade polaridad al EVA. Por lo tanto, aumentar el contenido de VA en el EVA consecuentemente se incrementan las posibilidades de interacción del copolímero con otros componentes [5]. Además, un mayor contenido de VA favorece el comportamiento elastomérico, por lo cual el EVA es utilizado para recubrimientos de cables y en la formación de espumas (foami). Contrariamente, al aumentar el contenido de VA algunas propiedades disminuyen, tal como la resistencia a la deformación por calor, el aislamiento eléctrico, la resistencia química, la tensión en rotura, la rigidez y dureza. El EVA tiene puntos de fusión que varían de acuerdo a la cantidad de acetato de vinilo presente. Es soluble en ésteres, benceno, disolventes clorados y aumenta su solubilidad cuanto mayor es el contenido de VA y/o la temperatura [8].

El EVA es utilizado en muchas aplicaciones, tales como; en aislamiento eléctrico, recubrimiento de cables [9], encapsulación de componentes [10], en impermeabilizantes, en el embalaje de componentes y en la industria del calzado [9]. El EVA tiene inconvenientes para ser utilizado en algunas aplicaciones, debido a su baja resistencia a la tensión, la facilidad de ignición y muy mala emisión de humo mientras se quema. A fin de lograr la resistencia requerida, la retardación a la flama y una mayor estabilidad térmica. Se han realizado varios estudios, buscando el reforzamiento del material con otros componentes, tales como nanotubos de carbono, sepiolita, dióxido de titanio [11] y arcillas. Evidentemente, las propiedades se incrementan cuando el componente reforzante se dispersa en escala nanométrica.

5.3. Arcilla

La arcilla más utilizada en la formación de nanocompuestos polímero/arcilla es la montmorillonita (MMT), otros silicatos en capas en la misma familia también se utilizan, tales como hectorita, saporite, mica, talco y vermiculita. La estructura cristalina de MMT (Figura 3) consta estructuralmente de una capa octaédrica de

hidróxido de aluminio intercalada en dos capas tetraédricas de oxido de silicio, formando láminas de aproximadamente 1 nm de espesor. La composición química es $\text{Na}_{1/3}(\text{Al}_{5/3}\text{Mg}_{1/3})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. Entre las laminillas de la arcilla existe un espacio denominado galería o espacio basal (d_{001}). El espacio basal de las arcillas puede medirse o calcularse a partir de los patrones de difracción de rayos-X y de acuerdo a la ley de Bragg. La dimensión del espacio basal depende de la naturaleza de la arcilla y el grado de hidratación de los cationes de la capa interna, tal como se ilustra en la Figura 3.

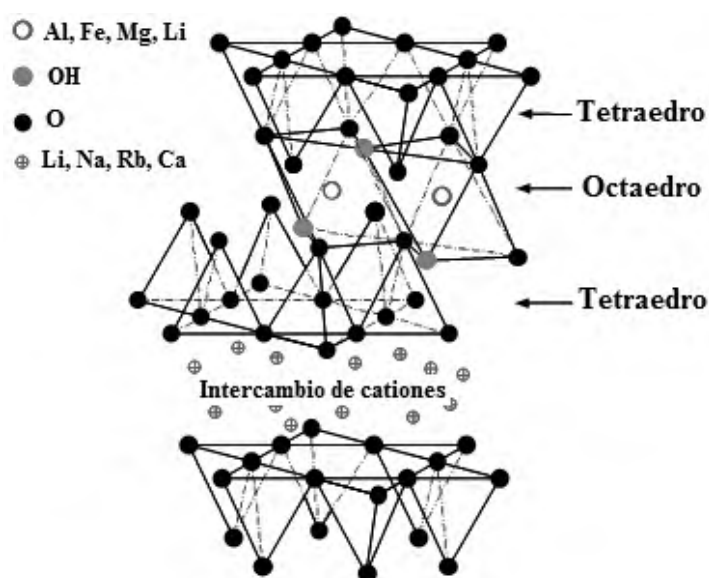


Figura 3. Estructura de una arcilla 2,1 filossilicato (montmorillonita) [12].

La montmorillonita posee una energía de hidratación considerable. La gran cantidad de agua que puede contener en sus galerías neutraliza estas cargas parciales por interacciones ión-dipolo. Las moléculas orgánicas o polímeros que contienen grupos funcionales con cargas negativas parciales, tales como grupos carboxilo, hidroxilo, éster, éter, aldehído y cetona, desplazan a las moléculas de agua [13]. El resultado de esta sustitución es un material orgánico/inorgánico llamado "híbrido de intercalación". En la Figura 4 se muestra una ilustración de las diferentes morfologías de formación de compuestos polímero/arcilla. La Figura 4(a) muestra un microcomposito debido que no existe interacción de las laminillas de la arcilla con la cadena polimérica. La Figura 4(b) muestra un nanocompuesto

intercalado donde ya existe interacción de la laminillas con la matriz polimérica y mientras que en Figura 4(c) se observa una separación total de las láminas de la arcilla sin ordenamiento en la matriz del polímero.

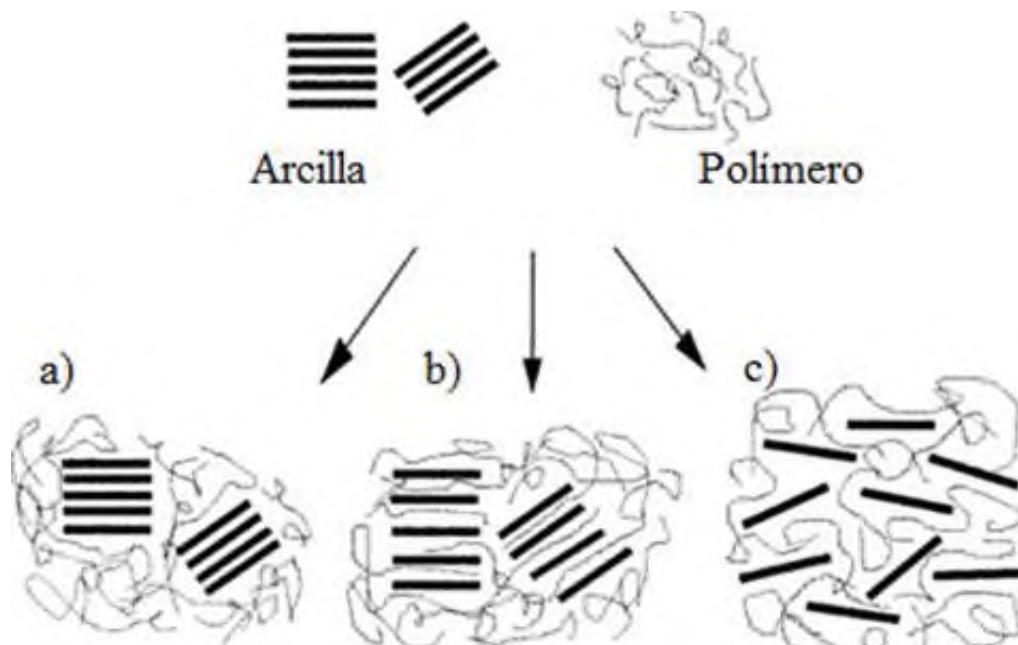


Figura 4. Esquema representativo de diferentes tipo de composites basados en la interacción laminas de silicato y polímero: (a) fase separada (microcomposito), (b) intercalado (nanocomposito) y (c) exfoliado (nanocomposito) [12,14].

La preparación de nanocompuestos de polímero/arcilla con una buena dispersión de las láminas de arcilla dentro de la matriz del polímero no es fácil, debido al alto apilamiento de las laminillas de la arcilla formando tactoides y su hidrófilicidad que la hacen incompatible con polímeros hidrofóbicos. La incompatibilidad disminuye la dispersión de la arcilla dentro de la matriz polimérica impidiendo la exfoliación y la preparación de nanocompuestos estables con propiedades mejoradas. Por lo tanto, se realizaron modificaciones a la arcilla con el fin de que compatibilicen con una matriz polimérica.

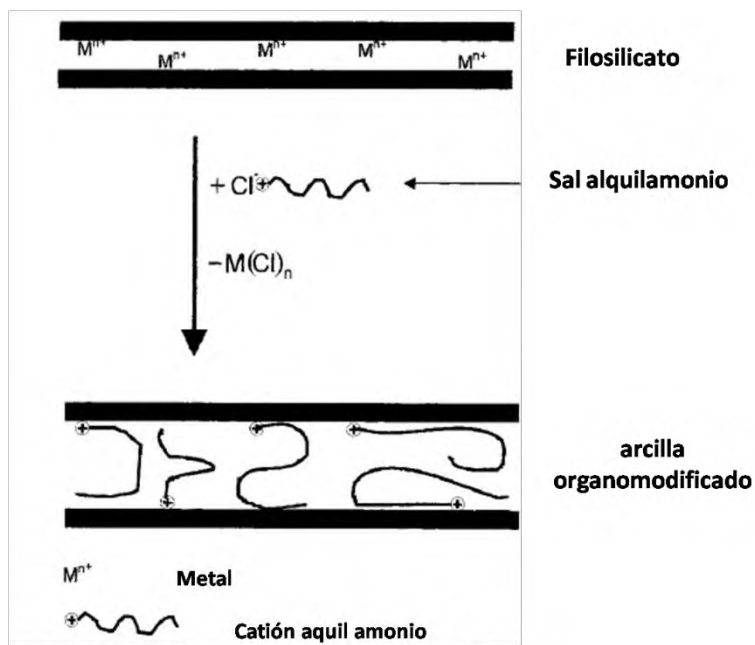


Figura 5. Esquema de representación de una reacción de intercambio de cationes entre el silicato y una sal alquilamonio [15].

La montmorillonita puede ser modificada con surfactantes polares, tales como moléculas alquilamonio o alquifosfonio (Figura 5). Estos cationes orgánicos se intercambian con los cationes alcalinos que se encuentra en las galerías de la arcilla para aumentar la compatibilidad de las láminas de la arcilla (componente inorgánico) con la matriz polimérica (componente orgánico). Inicialmente, el surfactante incrementa el espacio entre las láminas, con ello, se facilita que las cadenas poliméricas puedan ser confinadas en la galería de la arcilla [15]. La incorporación de surfactantes alquilamonio o alquifosfonio a la arcilla ya se realiza comercialmente. Algunos tipos comerciales de arcilla organomodificada con sal de amonio cuaternario son Cloisite 15A, Cloisite 20A y Cloisite 30B. En la Tabla 1 se registran algunas características de estas arcillas comerciales.

Tabla 1. Algunas arcillas órganomodificadas comerciales [16].

Características	Cloisite 15A	Cloisite 20A	Cloisite 30B
Modificante orgánico	2M2HT (2 dimetil, ditallow hidrogenado, amonio cuaternario	2M2HT (2 dimetil, ditallow hidrogenado, amonio cuaternario).	MT2EtOH (metil, tallow, bis-2-hidroxietil, amonio cuaternario
Concentración del modificante (meq/100 g de arcilla)	125	95	90
Espacio interlaminar	31.5 Å	24.2 Å	18.5 Å
Estructura del modificante orgánico	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{N}^+ - \text{HT} \\ \\ \text{HT} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{N}^+ - \text{HT} \\ \\ \text{HT} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{N}^+ - \text{T} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$

T indica Tallow (~65% C18, ~30% C16, ~5% C14).

5.4. Nanocompuestos EVA/Arcilla

Se han reportado estudios de formación de nanocompuestos de EVA con arcillas modificadas. Por ejemplo; Gianelli y colaboradores [17] realizaron estudios de EVA con 14% de acetato de vinilo y arcilla cloisite 15A. Como resultado obtuvieron que la formación de estructuras nanocompuestas produce una mejora notable en el comportamiento de termo-oxidación, debido a la barrera a la difusión de oxígeno causada por la dispersión de la cloisite 15A en la matriz de EVA. Además, reportaron un aumento en el modulo elástico del 50 al 100% en el material nanocompuesto con respecto al EVA virgen.

Zhang y colaboradores [18] evaluaron el efecto de diferentes arcillas en EVA con diferente contenido de acetato de vinilo (28, 40, 50 y 80%). Los autores obtuvieron nanocompuestos con morfologías intercaladas y semi-exfoliadas, dependiendo

del contenido de VA. También, notaron que la polaridad del EVA, basada en el contenido de VA, es de importancia en las propiedades y morfología del nanocompuesto EVA/arcilla formado. Además reportaron que el contenido de arcilla modificada influye en la temperatura de degradación del nanocompuesto.

Peeterbroeck y colaboradores [19] reportaron la formación de nanocompuestos de EVA usando la arcilla natural montmorillonita y una arcilla organomodificada. Ellos observaron que los nanocompuestos de EVA con C30B tienen una mayor dispersión de la arcilla en la matriz polimérica que la montmorillonita natural en EVA. Esto es debido a que existe una buena interacción entre el hidroxilo de la organoarcilla con el acetato de vinilo del copolímero. Adicionalmente, las estructuras exfoliadas en el nanocompuesto EVA/C30B generaron mayores incrementos en las propiedades mecánicas.

Pistor y colaboradores [20] evaluaron por el método de mezclado en fundido la influencia de la organoarcilla C30B en EVA y sus propiedades morfológicas, térmicas, mecánicas y la viscosidad. Para ello, utilizaron diferentes contenidos de C30B (0, 2, 5 y 10 %). Como resultado, reportan que con 5 y 10% de C30B se forman primordialmente compuestos intercalados y exfoliados, con pequeñas fracciones de tactoides. Los autores indican que la buena dispersión de la arcilla se debe a una restricción en los grados de libertad del polímero y con ello a una mayor interacción entre la carga y el polímero, reduciendo el flujo del material. Esta fuerte interacción además provoca que las propiedades mecánicas se incrementen considerablemente con la adición de la arcilla C30B.

Valera-Zaragoza y colaboradores [21] también estudiaron el efecto del contenido de arcilla C20A y C30B en la morfología de nanocompuestos de EVA. Los resultados mostraron que bajos contenidos de arcilla, menores al 8 % generan estructuras con mejor grado de intercalación, preferentemente con 6% de arcilla. Además, a este contenido de arcilla, el nanocompuesto EVA/C20A mostró una mayor estabilidad térmica.

Beltrán y colaboradores [22] evaluaron las propiedades térmicas en nanocompuestos EVA/arcilla organomodificada. De acuerdo a las pruebas de degradación térmica, el EVA se descompone en dos pasos, el primero corresponde a la formación de ácido acético (300-400° C) y el segundo corresponde a la degradación de las cadenas hidrocarbonadas del polímero (400-500°C). Como resultado, la formación del nanocompuesto EVA/arcilla organomodificada genera una mejor estabilidad térmica y una baja permeabilidad a gases. El efecto de barrera a gases también ha sido probado en otros trabajos con EVA, por ejemplo; Valera-Zaragoza y colaboradores [21] mostraron que la degradación térmica de las cadenas alifáticas de la matriz de EVA puede ser retrasada por la mejora en la exfoliación de las laminas de la arcilla, las cuales sirven como una barrera para la difusión del calor y el paso de los gases, generando un efecto de laberinto.

Las condiciones de procesamiento afectan también la formación de estructuras intercaladas y exfoliadas en nanocompuestos de EVA/arcilla y como consecuencia las propiedades finales del nanocompuesto. Ramírez-Vargas y colaboradores [23] describen que el grado de intercalación depende además de las interacciones polares polímero-arcilla, en particular de las interacciones entre los grupos acetato de EVA y la superficie de las nanoarcillas, del tamaño de gránulos que se alimentan al extrusor, de la temperatura de procesamiento y de los elementos de corte del husillo utilizado para la preparación de los nanocompuestos.

5.5. Dióxido de titanio (TiO₂)

El dióxido de titanio (TiO₂) existe en tres tipos de estructuras cristalinas: rutilo, anatasa y brookita. Rutilo y anatasa son más frecuentes en el TiO₂ y presentan capacidad para la fotocatalisis, pero sus modos de acomodamiento son diferentes, lo cual causa diferentes actividades de foto-actividad. La unidad fundamental de la estructura de rutilo es tetragonal y la de la anatasa es octaédrica [11,24]. La anatasa es generalmente más activa en la fotocatalisis que el rutilo [25]. Recientemente, se ha informado de la dependencia del tamaño de las partículas

del TiO_2 con la estabilidad de las fases. Rutilo es la fase más estable cuando hay partículas por encima de 35 nm. Anatasa es la fase más estable cuando hay nanopartículas por debajo de 11 nm., mientras que brookita es la más estable cuando las nanopartículas están en el rango de 11 a 35 nm. [25]. El polimorfo de anatasa tiene una banda prohibida de 3.2 eV mientras que la banda prohibida de rutilo y de brookita es de 3.0 eV [26].

5.5.1. Fotodegradación con TiO_2

El TiO_2 puede absorber y activarse por luz ultravioleta en 395 nm, consecuencia de la separación energética entre la banda de valencia y la de conducción, denominada banda prohibida. Cuando la energía UV es absorbida por el TiO_2 se genera un par electrón-hueco. Los electrones excitados así formados reaccionan con O_2 para generar un ion radical superóxido (O^{2-}) mientras que los huecos interactúan con el agua para formar radicales hidroxilos altamente reactivos ($\cdot\text{OH}$) [27]. Los radicales hidroxilos son las especies activas para la degradación fotocatalítica de moléculas orgánicas, anatasa genera una mayor cantidad de $\cdot\text{OH}$ en comparación con rutilo [28]. Consecuentemente, es preferible TiO_2 con alto contenido de anatasa.

En general, el TiO_2 es usado en catálisis heterogénea, en celdas solares, pigmentos, productos cosméticos y recubrimientos de protección a la corrosión. También desempeña un importante papel en la biocompatibilidad de los huesos y como componente antimicrobiano, provocando inactivación de bacterias [29]. Por ejemplo, se ha reportado la remoción del mal olor bajo luz UV aprovechando la inmovilización de TiO_2 en películas [30]. El dióxido de titanio ha sido uno de los fotocatalizadores más populares en el tratamiento de contaminantes orgánicos en el agua y en el aire. Además, ha mostrado ser efectivo en la degradación de pigmentos contaminantes, tales como azul de metileno [31] y naranja de metilo [32,33]. Todo ello, debido a su poder fotodegradativo, alta estabilidad, no toxicidad y el ser económico [34]. Por su capacidad fotocatalítica, el TiO_2 se ha utilizado en el tratamiento de aguas residuales. Sin embargo, su uso ha sido en forma de

polvo, generando desventajas para la recuperación del material después del tratamiento, lo cual implica implementar otro proceso adicional de recuperación.

Diversos autores han realizado estudios de dispersión de TiO_2 en matrices poliméricas tales como polietileno, polibutadieno, poli (acetato de vinilo), poli (etileno-acetato de vinilo), etc., con el fin de inmovilizar al TiO_2 y recuperarlo fácilmente. Gumiero y colaboradores [35] realizaron un estudio de la actividad fotodegradativa en películas de HDPE/ TiO_2 preparadas a través del proceso extrusión-soplado. Ellos evaluaron las películas considerando la estructura y estabilidad microbiana del queso. Como resultado obtuvieron películas con dispersiones micrométricas del TiO_2 . Debido a la capacidad del TiO_2 para inhibir bacterias se logró un mayor mantenimiento de la estructura original del queso. En otro estudio, se reporta la fotodegradación del compuesto naranja de metilo en sistemas polibutadieno/ TiO_2 [32]. Aún cuando los resultados mostraron descomposición del naranja de metilo, los autores sugieren una mayor dispersión del TiO_2 para incrementar su propiedad fotocatalítica. Liu y colaboradores [33] también realizaron estudios de fotodegradación de naranja de metilo pero utilizando películas de PVA/ TiO_2 obtenidas mediante un proceso hidrotérmico. Otros estudios han reportado propiedades térmicas y mecánicas de nanocompuestos de PP/ TiO_2 preparado a partir del método de spinning. Las propiedades mecánicas se incrementaron por la adición de nanopartículas de TiO_2 , además incrementos en la cristalinidad indican que el TiO_2 está actuando como agente de nucleación para la cristalización del PP [36, 37].

5.6. EVA/ TiO_2

El copolímero de EVA también ha sido utilizado como matriz polimérica en la combinación con TiO_2 . Liu y colaboradores [38] evaluaron el efecto del tamaño de partícula y forma cristalina del TiO_2 en mezclas de EVA/LDPE. Los resultados mostraron cambios en la coloración, en propiedades térmicas y mecánicas. La fotodegradación de las muestras EVA/LDPE/ TiO_2 ocurrió principalmente en las zonas amorfas, generando acetona y estructuras lactona como productos de

degradación, mientras que las regiones cristalinas solo fueron ligeramente influenciadas por la luz UV. Los autores concluyeron que nanocristales del TiO_2 tienen mayor actividad de fotodegradación que microcristales. Por su parte, Valentim y colaboradores [39] reportaron el efecto de la adición de nanopartículas de TiO_2 a EVA con 28% de acetato de vinilo, mediante solución por ultrasonido. Los autores obtuvieron un ligero incremento en la estabilidad térmica por la dispersión a escala nanométrica del TiO_2 . González y colaboradores [11] realizaron estudios sobre el efecto de nanopartículas de TiO_2 en el coeficiente de expansión térmica de EVA, procesado en estado sólido mediante un molino de bolas. Los autores, consiguieron de manera significativa reducir el coeficiente de expansión térmica del EVA añadiéndole cantidades muy pequeñas de TiO_2 . De acuerdo a sus resultados, concluyen que al tener un material que se dilate menos se consigue detener la luz UV durante más tiempo, consecuentemente, aumenta su actividad fotocatalítica. Estos productos tienen una potencial aplicación en los invernaderos [11, 40].

5.6. Sistemas Arcilla/ TiO_2

Tanto la arcilla montmorillonita como el TiO_2 han sido combinados separadamente con polímeros para formar compuestos o nanocompuestos. Sin embargo, existen pocos trabajos que se ha reportado la combinación de arcilla con TiO_2 y la dispersión de ambos en un polímero. Por ejemplo; Boutoumi y colaboradores [41] reportaron la síntesis y caracterización de nanocompuestos de Politiofeno/ TiO_2 -Montmorillonita preparados por polimerización in situ, con aplicación en la degradación sonofotocatalítica de rodamina 6G. Los autores reportaron que al preparar los nanocompuestos poliméricos con TiO_2 -montmorillonita, el espacio basal de las láminas de la arcilla MMT incrementa al agregar el dióxido de titanio.

En la Universidad del Papaloapan, Campus Tuxtepec, Oaxaca, se ha trabajado en la formación de nanocompuestos de hule natural/arcilla/ TiO_2 a través de un método en látex. Los resultados mostraron el anclaje de partículas de TiO_2 sobre la arcilla y la dispersión sobre la matriz de hule natural. También se obtuvieron

mejoras en las propiedades térmicas, con desplazamientos en la temperatura de descomposición del hule, por el reforzamiento con la arcilla y por efectos de la dispersión de las nanopartículas de TiO_2 . Interacciones polares y atracciones de fuerzas electrostáticas entre partículas TiO_2 y el óxido de silicio de la superficie de la arcilla fueron consideradas como responsables del anclaje de las nanopartículas del TiO_2 sobre la superficie de la arcilla [42,43]. Además, se evaluó el comportamiento fotodegradativo del material en una cámara de envejecimiento acelerado [44]. Como resultado se mostró que ocurre la degradación de las macromoléculas de hule natural pero las nanopartículas de TiO_2 permanecen ancladas a la superficie de la arcilla a pesar de la irradiación con luz UV. En otros trabajos se ha reportado estudios de formación de nanocompuestos utilizando como matriz almidón de plátano con TiO_2 y con arcilla previamente modificada con un molino de bolas. Como resultado, se ha obtenido que el TiO_2 sea altamente dispersado en almidón y en almidón/arcilla. La morfología observada por MEB mostró anclaje de las partículas de TiO_2 al almidón como la deposición de las partículas sobre la arcilla [45].

Por lo tanto, en el presente trabajo se propone estudiar la dispersión de nanopartículas de TiO_2 y de nanoláminas de arcilla en la matriz del copolímero EVA, aprovechando la compatibilidad entre EVA y las arcillas organomodificadas. Para obtener materiales con propiedades únicas, ya que al lograrse la dispersión nanométrica de ambos compuestos inorgánicos aportarían diferentes propiedades. No existen reportes de nanocompuestos ternarios EVA/ TiO_2 /Arcilla.

VI. DESARROLLO EXPERIMENTAL

6.1. Materiales

Los materiales utilizados en este trabajo fueron el copolímero de etileno-acetato de vinilo (EVA) de DuPont Co., con 40% en peso de acetato de vinilo (VA), el cual contiene un compuesto amida y un antioxidante, con densidad de 0.965 g/cm³, temperatura de fusión de 47 °C e índice de fluidez de 52 g/10 min. Arcillas comerciales modificadas denominadas cloisite 20A (C20A) y cloisite 30B (C30B) de Southern Clay Co. (Tabla 2), y dióxido de titanio P25, con alto contenido de la fase anatasa.

Tabla 2. Datos de la arcillas órganomodificadas comercialmente.

Características	Cloisite 20A	Cloisite 30B
Modificante orgánico	2M2HT(2 dimetil, ditallow hidrogenado, amonio cuaternario).	MT2EtOH (metil, tallow, bis-2-hidroxietyl, amonio cuaternario).
Espacio interlaminar	24.2 Å	18.5 Å
Estructura	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{N}^+ - \text{HT} \\ \\ \text{HT} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{N}^+ - \text{T} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$

T indica Tallow; cadenas largas (~65% C18, ~30% C16, ~5% C14)

6.2. Preparación de los nanocompuestos EVA/TiO₂/arcilla

Los nanocompuestos fueron obtenidos por mezclado en fundido en un extrusor monohusillo con geometría de husillo para generación de medianos esfuerzos de corte.

- Parámetros de procesamiento del material (temperatura y velocidad del husillo)

Se determinaron las temperaturas en el extrusor adecuadas para las mezclas, a través de varias pruebas a distintas temperaturas. Considerando la temperatura de fusión del EVA, se probaron temperaturas desde 60 hasta 105°C y con velocidades del husillo entre 40 y 80 rpm. Después de realizar varias pruebas se establecieron las condiciones adecuadas de procesamiento del material, con base en los resultados físicos de los productos, tales como; fluidez, consistencia, color, homogeneidad y dispersión de los componentes inorgánicos en el polímero. Consecuentemente, los componentes EVA, TiO₂ y Arcilla se mezclaron en estado fundido bajo un perfil de temperaturas de 85, 100 y 105°C y a una velocidad de husillo de 40 rpm. Antes del mezclado las arcillas se secaron a 60 °C por 3 horas.

- Método de alimentación

Se realizaron tres formas diferentes de alimentación en el extrusor, tal como se indica en la Tabla 3, en donde S1 corresponde a las mezclas de los componentes EVA, TiO₂ y Arcilla (previamente mezclados manualmente) incorporados al mismo tiempo a la tolva de alimentación del extrusor. S2 indica dos ciclos de extrusión, en el primer ciclo se incorporaron el EVA y la arcilla (previamente mezclados manualmente) a condiciones de temperatura de 85, 100 y 105°C, seguido de un segundo ciclo en donde se combinaron los pellets de la mezcla EVA/Arcilla con el TiO₂ bajo la misma condición de temperatura del primer ciclo. El S3 consistió en incorporar EVA + TiO₂ (mezclado físico) como primer ciclo, una vez pelletizados se le incorporó arcilla en un segundo ciclo de extrusión, bajo la mismas condiciones de temperatura que los sistemas anteriores.

Tabla 3. Secuencia de alimentación al extrusor.

Sistema	Formulación	Ciclos
S1	EVA + TiO ₂ + Arcilla	1
S2	EVA + Arcilla	1
	EVA/Arcilla + TiO ₂	2
S3	EVA + TiO ₂	1
	EVA/TiO ₂ + Arcilla	2

Las mezclas se prepararon de acuerdo a la Tabla 4, en la cual se registran los contenidos en porcentaje en peso de cada uno de los componentes. Antes de ser procesados en el extrusor los componentes se mezclaron físicamente.

Tabla 4. Contenidos en porcentaje en peso de cada uno de los componentes para la obtención de los nanocompuestos.

Claves	EVA	TiO ₂	C30B	Claves	EVA	TiO ₂	C20A
E	100	0	0	E	100	0	0
E/T:C _A -0:1	97	0	3	E/T:C _B -0:1	97	0	3
E/T:C _A -1:2	97	1	2	E/T:C _B -1:2	97	1	2
E/T:C _A -1:1	97	1.5	1.5	E/T:C _B -1:1	97	1.5	1.5
E/T:C _A -2:1	97	2	1	E/T:C _B -2:1	97	2	1
E/T:C _A -1:0	97	3	0	E/T:C _B -0:1	97	3	1

Donde E representa al copolímero EVA, T al dióxido de titanio, C_A y C_B a las arcillas modificadas cloisite 20A y cloisite 30B. Relaciones 0:1, 1:2, 1:1, 2:1 y 1:0 de dióxido de titanio: arcilla.

6.3. Preparación de muestras para caracterización

Obtención de placas por moldeo por compresión.

Los materiales obtenidos de la mezclas de cada sistema se moldearon por compresión a la temperatura de 100 °C durante 3 minutos, bajo una presión de enfriamiento de 10 toneladas.

Obtención de probetas por suaje

Debido a que el EVA es un elastómero, para determinar las propiedades mecánicas de los materiales se obtuvieron probetas tipo VI por suajado, de acuerdo a la norma ASTM D-638 [46].

6.4. Caracterización de los nanocompuestos de EVA/TiO₂:Arcilla

Los productos obtenidos fueron caracterizados por diferentes técnicas, las cuales permitieron deducir la compatibilidad de fases, la dispersión nanométrica, el posible anclaje de las nanopartículas de TiO₂ en arcilla y los comportamientos: mecánico, térmico y de flamabilidad.

6.4.1. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Mediante FTIR se analizaron los posibles cambios estructurales en los nanocompuestos por efecto de la nanoestructuración de la arcilla en el EVA. Además, se analizaron los efectos de la irradiación en las muestras, y con ello monitorear la evolución de los grupos funcionales derivados de la degradación del material después de la exposición a la luz UV. Se analizaron las muestras utilizando un espectrómetro infrarrojo con aditamento de ATR modelo Spectrum 100, marca Perkin Elmer y un FTIR con aditamento de ATR Nexus 470FT-IR a 100 barridos, con una resolución de 4 cm⁻¹ dentro de un rango de 4000-500 cm⁻¹.

6.4.2. Propiedades Mecánicas

Para determinar la tensión-elongación de los materiales se llevaron a cabo ensayos en una maquina universal marca Instron 4301, a una velocidad de 20 in/min utilizando una carga de 500 N, a partir de la probeta tipo VI mediante la ASTM D-638.

6.4.3. Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico permitió identificar si la nanoestructuración con arcilla y con TiO₂ afecta la temperatura de descomposición del EVA. Los análisis

térmicos se realizaron en un analizador termogravimétrico TA universal V4.5A, a una velocidad de 20 °C/min y a una temperatura de 30-600 °C.

6.4.4. Difracción de rayos-X de ángulo amplio (WAXD)

El espaciamiento interlaminar de la arcilla en los diferentes nanocompuestos se calcula a partir del plano (001), utilizando la ley de Bragg $d = n\lambda / 2\sin\theta$, en donde d es el espacio entre los planos cristalinos difraccionales, n es un número entero, λ es la longitud de onda de la radiación de rayos-X y θ el ángulo de difracción al medido. Los patrones de difracción se obtuvieron de un difractómetro de rayos-X Siemens modelo D-500 con un generador de radiación Cu $K\alpha$ con un filtro de Ni, considerando bajos ángulos de medición. Las condiciones de trabajo para el análisis de las muestras fueron $2\theta = 2-10$, incremento = 0.004 y velocidad de barrido = 6 s/paso.

6.4.5. Difracción de rayos-X (DRX)

Mediante DRX se analizaron los cambios en el comportamiento cristalino de los nanocompuestos por efecto de la nanoestructuración. Para esto, se utilizó un difractómetro de rayos X marca Bruker AXS, modelo D8 Advance, serie HX-L4-102. Bajo condiciones de $2\theta = 5-60^\circ$, incremento 0.1, velocidad de barrido = 4 y rotación de la muestra de 30 rpm.

6.4.6. Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Mediante la técnica de SEM se analizaron los materiales con el fin de identificar la morfología de los nanocompuestos. Se utilizó un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo marca Joel modelo JSM-740H, usando 5 kV, a 6 mm de distancia de trabajo. Las muestras fueron fracturadas criogénicamente (usando nitrógeno líquido). Después, las muestras fracturadas fueron recubiertas con oro-paladio.

6.4.7. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Esta técnica permitió identificar los efectos en la temperatura de fusión y cristalización de los nanocompuestos. Los análisis se realizaron en un calorímetro TA DSC Q200, con sistema de refrigeración. Las condiciones de trabajo fueron: calentamiento de -30°C a 95°C , enfriamiento de 95°C a -30°C , a una velocidad de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ con flujo de nitrógeno de $50\text{ mL}/\text{min}$.

6.4.8. Pruebas de flamabilidad

Las pruebas de flamabilidad se llevaron a cabo en una campana de extracción, donde se colocaron las probetas en forma horizontal sujetas a un soporte universal, de acuerdo con la norma ASTM D635-14 [47].

6.5. Estudio del comportamiento fotodegradativo de los nanocompuestos de EVA/TiO₂:C30B (E/T:C_B)

Con fin de conocer el efecto del TiO₂ sobre los nanocompuestos E/T:C_B, se llevaron a cabo pruebas de fotodegradación, mediante dos métodos: el primero fue usando una lámpara de luz UV con longitud de onda de 254 nm , a un tiempo de irradiación de 5 h , monitoreado el comportamiento cada 30 minutos . La distancia entre la muestra y la lámpara de luz UV fue de 4 cm . Las muestras irradiadas fueron analizadas por FTIR. El segundo método fue envejecimiento acelerado usando una cámara con 6 lámparas de luz UV con longitud de onda de 340 nm , irradiación de $0.78\text{ W}/\text{m}^2$, temperatura de 50°C , usando un tiempo total de irradiación de 3 h , de acuerdo a la norma ASTM 5208-01.

VII. RESULTADOS

Para el análisis y discusión de resultados se consideran los 3 siguientes estudios.

- Sistema de alimentación (S1, S2 y S3)
- Tipo de arcilla (C_A y C_B)
- Relación de TiO_2 :arcilla (T:C; 0:1, 1:2, 1:1, 2:1 y 1:0)

7.1. Análisis de los productos del S1

Los productos de extrusión obtenidos a partir del S1 mostraron una alta heterogeneidad de fases (es decir; se observaron aglomerados visibles de arcilla). Esto es indicativo de una mala dispersión de los componentes inorgánicos en el polímero. Existen varios factores que influye en la dispersión de los componentes inorgánicos en una matriz; tales como los parámetros moleculares de los componentes de la mezcla, la composición y el método de preparación [6], otro factor es el tamaño de gránulo del polímero. Se ha reportado que un menor tamaño de gránulo del polímero favorece la dispersión de la arcilla ya que a menor tamaño de gránulo mayor área superficial y consecuentemente mayor contacto polímero-arcilla [23]. Por otra parte, es más complicado la dispersión cuando existen dos reforzantes totalmente diferentes en forma compitiendo por la compatibilidad con el polímero; la arcilla por su parte está conformada estructuralmente de laminillas de 1 nm de espesor con aproximadamente 100 nm de ancho y/o largo [7,12], mientras que el dióxido de titanio está formado por partículas esféricas bien definidas de aproximadamente 30 nm [24]. Como materia prima, tanto la arcilla como el TiO_2 se encuentran formando aglomerados de dimensiones micrométricas mayores a 50 μm (tipo polvo). Por lo tanto, es de suma importancia controlar los parámetros físicos de los componentes a mezclar para lograr una dispersión homogénea en la formación del compuesto o nanocompuesto.

A pesar del resultado físico de los productos obtenidos por S1, se realizaron análisis por FTIR y pruebas mecánicas. La Figura 6 muestra los espectros por

FTIR de los productos del S1 para cada arcilla organomodificada. Se indican los principales grupos funcionales del copolímero EVA. Las principales señales de la arcilla son: 3630 cm^{-1} la cual corresponde a los grupos hidroxilo de Al-OH ó Mg-OH , $2800\text{-}300\text{ cm}^{-1}$ indicativo de los grupos C-H de la parte orgánica de la arcilla, 1636 cm^{-1} corresponde a la vibración de H-O-H, 1470 cm^{-1} a la oscilación de $-\text{CH}_2$, 1024 cm^{-1} representa al enlace Si-O [48] y a 728 cm^{-1} indica $-\beta\text{-CH}_2$. Las bandas de la arcilla entre $2800\text{-}728\text{ cm}^{-1}$ se encuentran solapadas (líneas punteadas en el espectro de FTIR) con los picos principales del EVA correspondientes a los grupos $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2$, $-\text{C-O-C}$, $-\beta\text{-CH}_2$. Las señales de absorción del TiO_2 aparecen en la región del infrarrojo lejano, por debajo de los 500 cm^{-1} . De acuerdo a los espectros, no hay evidencia de formación de un nuevo pico en los compuestos E/T: C_A y E/T: C_B independientemente de la relación T: C_A y T: C_B .

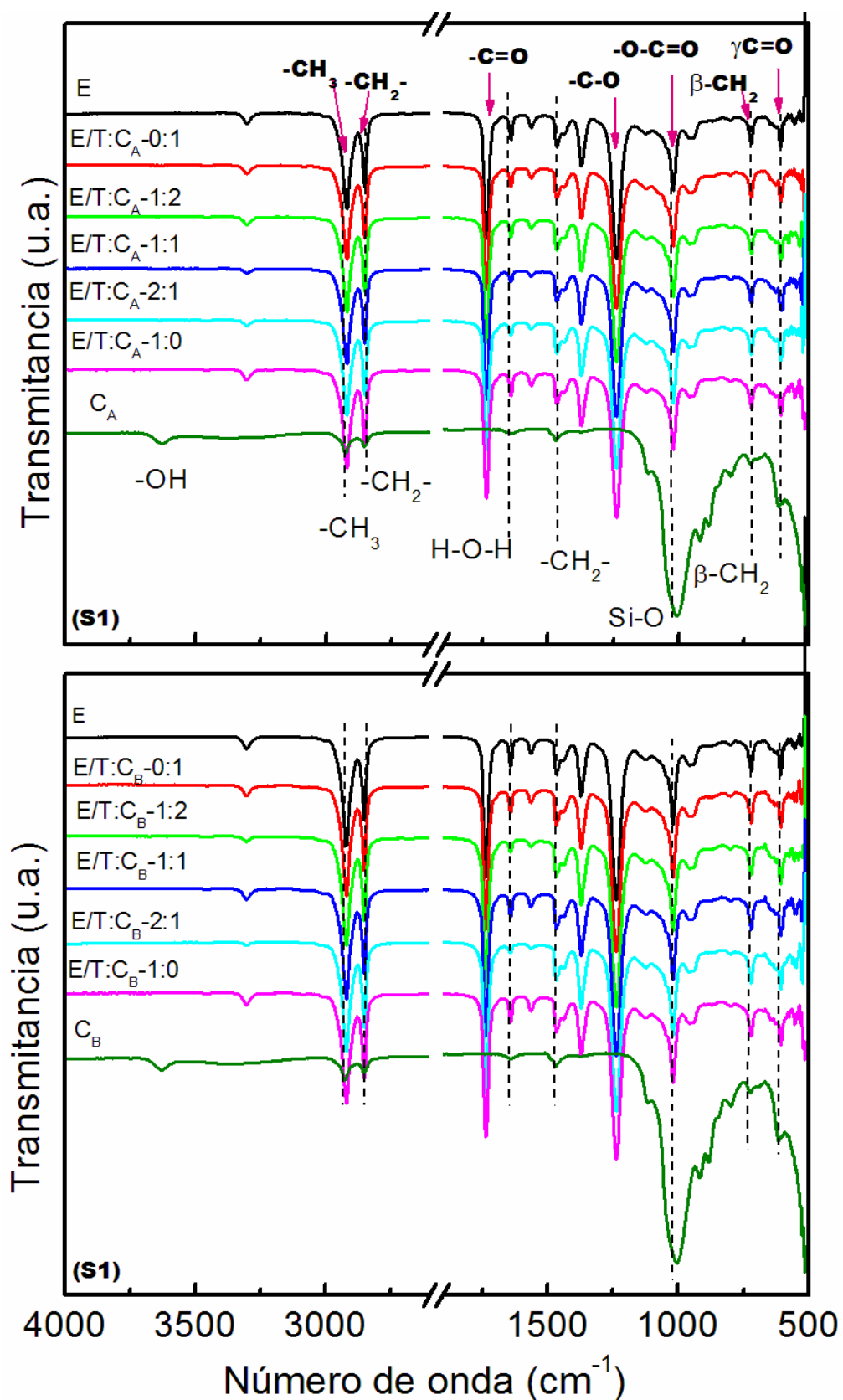


Figura 6. Espectros de FTIR del S1 con arcillas C_A y C_B .

La fuerza de una material se define como la tensión máxima que el material puede mantener bajo una carga de tracción uniaxial. Cuando un material está compuesto por dos o más fases, la compatibilidad de las fases afecta el comportamiento mecánico del compuesto. La eficiencia de la transferencia de energía entre las cargas y la matriz para soportar esfuerzos mecánicos puede estar influenciada por la interacción partícula-matriz y por el tamaño de las partículas de la carga, entre otros factores. En la Figura 7 se muestran los resultados de esfuerzo-deformación de los compuestos de EVA con las arcillas (E/C_A y E/C_B). A diferencia de los compuestos ternarios $E/T:C_A$ y $E/T:C_B$, en estos sistemas se considera el contenido de arcilla en % en peso, los cuales son 1, 1.5, 2 y 3 %. En Figura 7(a) se muestran tres zonas principales que sufre el material al ser sometido bajo una fuerza, la zona 1 corresponde a la deformación elástica; el material no ha sufrido una deformación permanente, la zona 2 representa la deformación plástica, cuando el material está pasando de su límite elástico para ser deformado y la zona 3 representa la deformación plástica-punto de ruptura de la probeta.

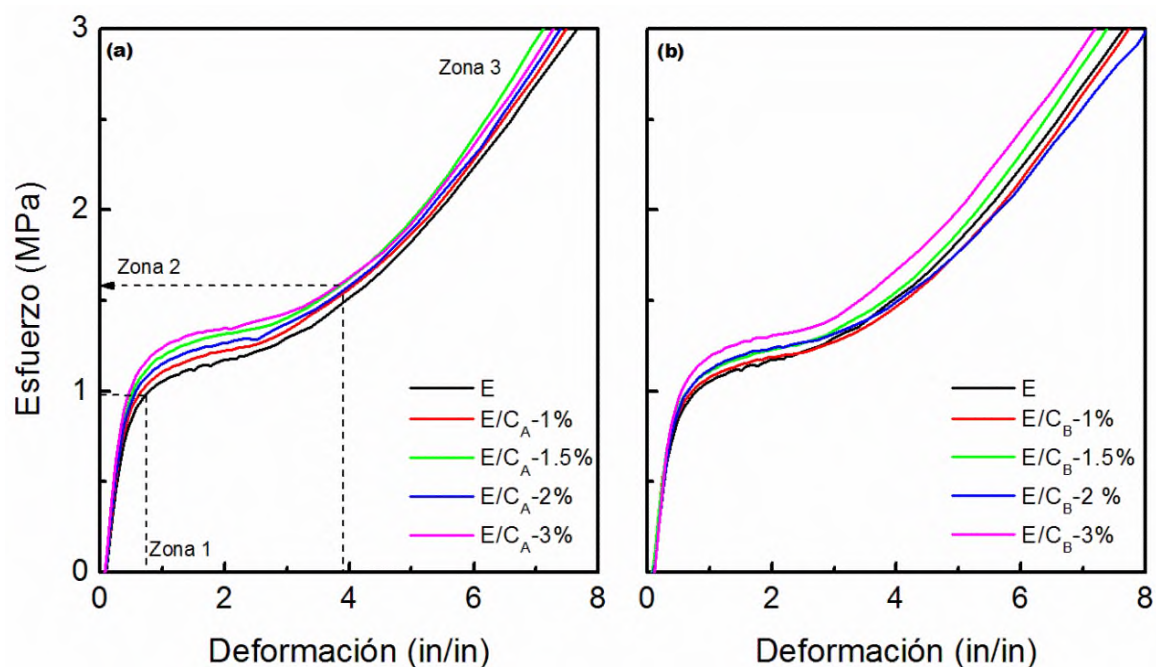


Figura 7. Diagramas de esfuerzo-deformación de: (a) E/C_A y (b) E/C_B a 1, 1.5, 2 y 3% en peso de cada arcilla.

Independientemente del tipo de arcilla, al mayor contenido en peso de la arcilla (3%) se observa una mayor relación esfuerzo-deformación en la zona elástica del material, dentro del rango de 0-2 de deformación. Este comportamiento indica que las características intrínsecas de la arcilla (sistema altamente ordenado) aportan resistencia mecánica al copolímero. Aunado a esto, la nanoestructuración favorece este comportamiento. Ambas arcillas son capaces de dispersarse manométricamente sobre el polímero. No obstante, es mayor la dispersión al utilizar C_B .

En la Figura 8 se muestran los diagramas de esfuerzo-deformación de los sistemas S1 ternarios E/T: C_A y E/T: C_B con relaciones de 0:1, 1:2, 1:1, 2:1 y 1:0 de T: C_A y T: C_B . En todas las relaciones de los componentes inorgánicos, las curvas de esfuerzo-deformación en la zona del límite elástico se encuentran por arriba de la curva del EVA, esto sucede en ambas arcillas.

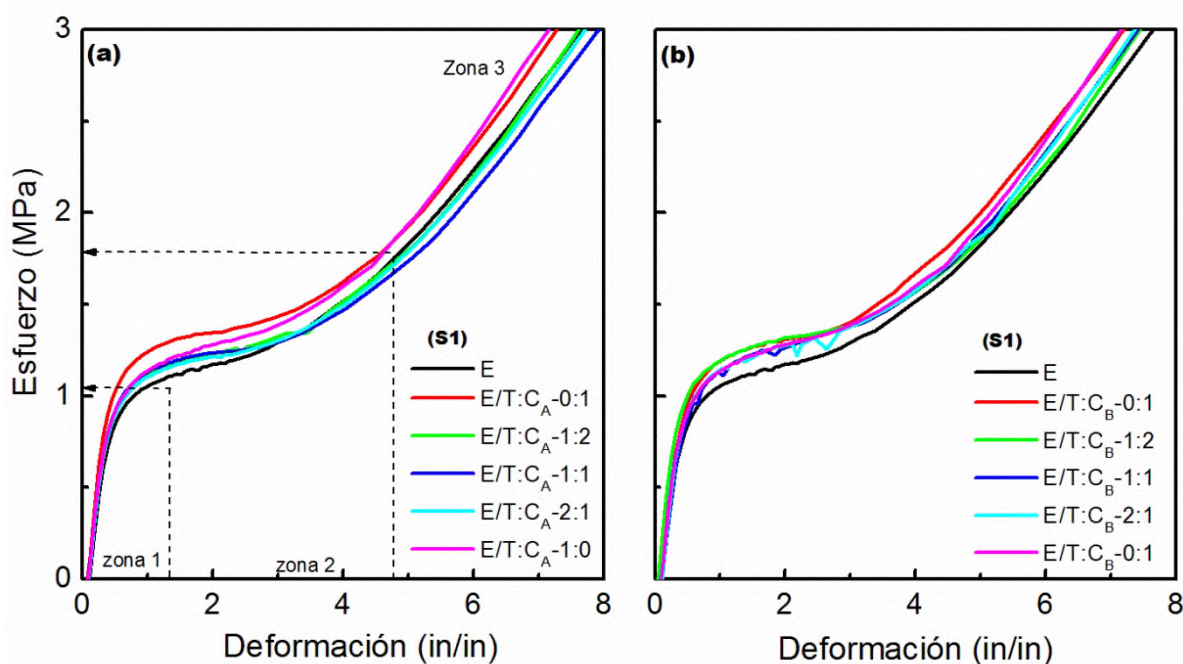


Figura 8. Diagramas de esfuerzo-deformación de los productos del S1: (a) E/T: C_A y (b) E/T: C_B a relaciones 0:1,1:2, 1:1, 2:1 y 1:0 de dióxido de titanio: arcilla.

En la Figura 8(a) se muestra que la relación 0:1 de T:C_A posee mayor límite elástico, es decir, soporta una máxima tensión sin sufrir deformaciones permanentes y sigue una distribución casi lineal, donde el módulo de elasticidad, el cual se obtiene del valor de la pendiente corresponde a 3.465 MPa. Mientras que en la Figura 8(b) la relación 1:2 posee el máximo en el límite elástico, con un valor de módulo de elasticidad de 2.953 MPa, el cual es mayor comparado con el copolímero el cual tiene un módulo de 2.731 MPa. Por otra parte, se observa que en algunas de las relaciones las curvas tienen fluctuaciones en su comportamiento, esto podría estar atribuido a los pequeños aglomerados que se observaron en los productos físicamente, lo cual se considera que provoca dificultad para los deslizamientos de las moléculas durante el proceso de deformación.

De acuerdo a los resultados de FTIR de los productos S1 con cualquiera de las dos arcillas, no se observaron cambios significativos en los grupos funcionales. Sin embargo, los resultados de las propiedades mecánicas son favorables, independientemente del tipo de arcilla y de la dispersión.

7.2. Análisis de los productos del S2

En la Figura 9 se muestran los espectros de FTIR de los productos del S2 para cada arcilla a diferentes relaciones de TiO₂:arcilla. Se marcan con líneas punteadas las señales de la arcilla (descritas en la Figura 6), las cuales se encuentran solapadas con la del EVA. En general, no se observan cambios significativos entre arcillas. No obstante, para E/T:C_A se observan mayores intensidades en 3300 cm⁻¹, 1639 cm⁻¹ y 1560 cm⁻¹ que con C_B. Estas señales corresponden a los grupos -N-H, -C=O de la amida, sobretones y combinación de bandas de -N-H ó -H-O y son atribuidas a la amida que se encuentra como aditivo en el copolímero.

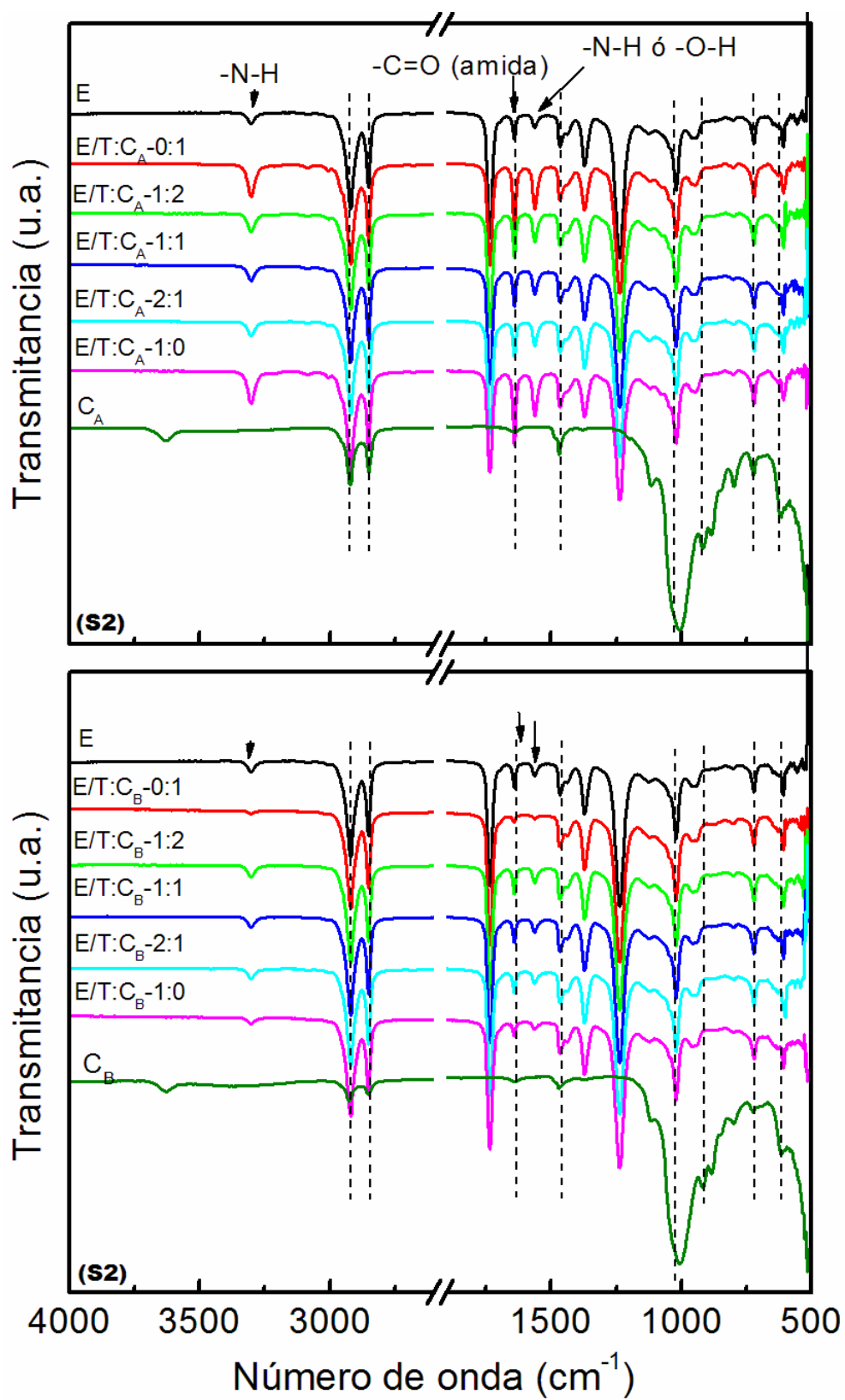


Figura 9. Espectros de FTIR del S2 con arcillas C_A y C_B .

Las curvas de esfuerzo-deformación en la determinación de las propiedades mecánicas de los productos de S2 para cada arcilla se muestran en la Figura 10. En todas las relaciones T:C_A ocurre un comportamiento en las curvas esfuerzo-deformación característico de materiales compuestos base polímero. A mayor contenido de arcilla tiende a ser mayor el esfuerzo con la deformación. Esto es una típica respuesta, dado que al agregar un componente inorgánico a un sistema polimérico tiende a incrementar la resistencia mecánica, es decir, las cadenas poliméricas requieren mayor fuerza para lograr orientarse en una dirección y pasar de la zona elástica a la zona plástica hasta llegar al punto de ruptura. Esto también está relacionado con la dispersión nanométrica de las láminas de la arcilla o de las partículas de dióxido de titanio.

En Tabla 5 se registran los datos de resistencia tensil, elongación y el módulo de Young del S2-E/T:C_A. Con presencia de la arcilla C_A los resultados de resistencia tensil y elongación disminuyen con respecto al polímero al adicionar cualquiera de los componentes inorgánicos al polímero, independientemente de las relaciones T:C_A, por pequeños aglomerados de arcillas que se no se lograron dispersarse correctamente. La disminución es más evidente cuando solo hay arcilla T:C_A, 0:1. Aparentemente, la presencia de TiO₂ no afecta considerablemente a la elongación del material compuesto (T:C_A, 1:0). Considerando solo las relaciones T:C_A, la resistencia tensil disminuye y la elongación aumenta conforme aumenta el contenido de TiO₂. Contrariamente, el módulo de Young aumenta al adicionar cualquiera de los dos componentes inorgánicos, mayormente cuando solo hay arcilla (T:C_A, 0:1). El aumento del módulo de Young es un comportamiento típico de materiales compuestos. En las relaciones T:C_A el aumento es todavía mayor y lo hace a medida que se incrementa el contenido de TiO₂.

En el caso de los nanocompuestos con la arcilla C_B, E/T:C_B, de manera general tanto la resistencia tensil como la elongación disminuyen cuando hay presencia de alguno de los componentes inorgánicos. Contrariamente, el módulo de Young aumenta, tal como sucede con C_A. En el sistema con componentes inorgánicos

combinados, la resistencia tensil aumenta y disminuye la elongación al aumentar el contenido de TiO_2 .

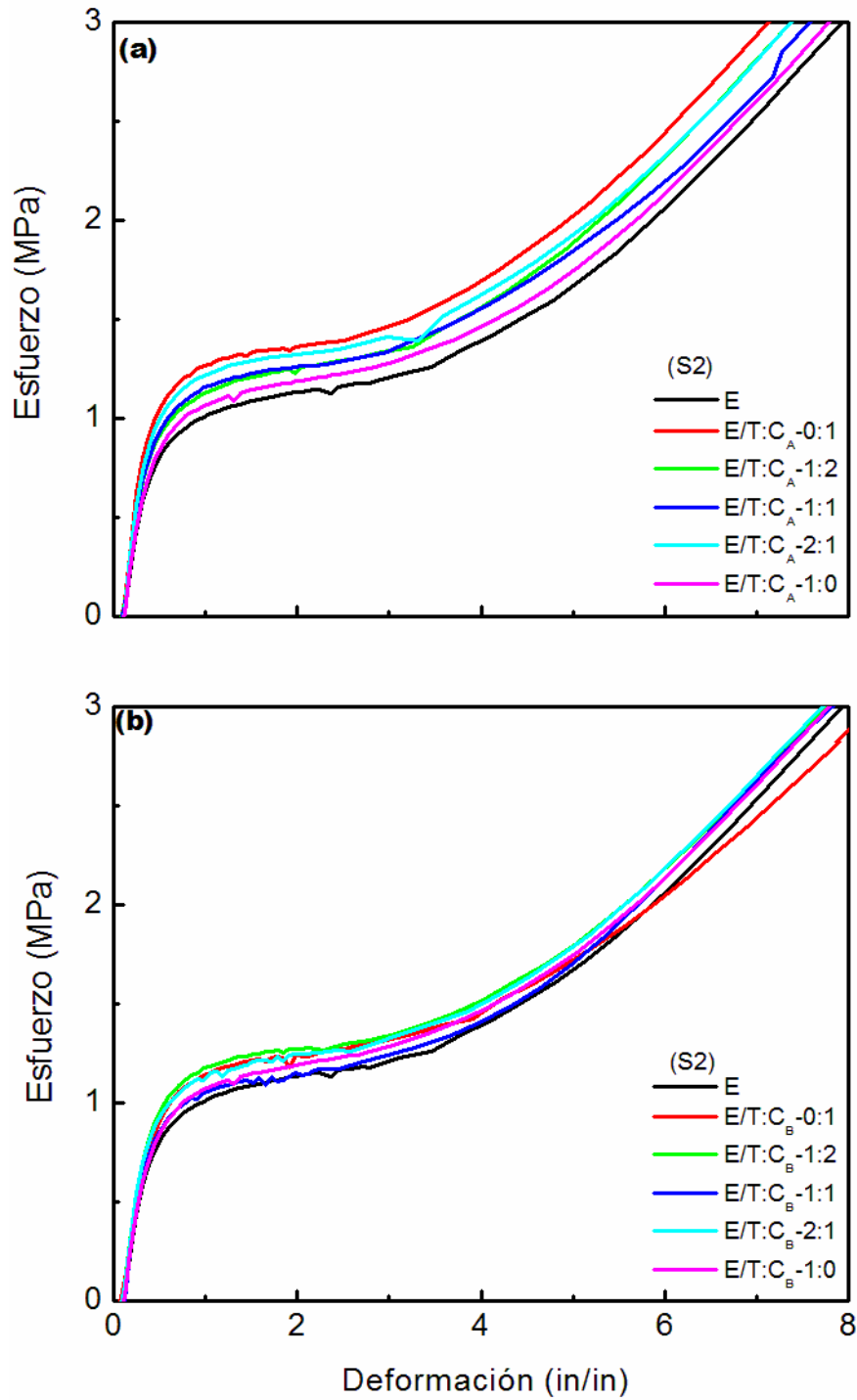


Figura 10 Curvas de esfuerzo-deformación del S2 con arcillas C_A y C_B

Tabla 5. Resultados de propiedades mecánicas del S2 de E/T:C_A y E/T:C_B

Muestras (TiO ₂ :Arcilla)	Resistencia Tensil (MPa)		Modulo de Young (MPa)		Elongación (%)	
	C _A	C _B	C _A	C _B	C _A	C _B
E	5.693	5.693	2.264	2.264	1835.0	1835.0
0:1	4.425	4.031	2.784	2.478	1429.0	1925.0
1:2	4.906	4.486	3.086	2.787	1452.2	1562.5
1:1	4.748	4.857	3.106	2.421	1460.0	1550.0
2:1	4.293	4.939	3.363	2.761	1487.5	1512.5
1:0	5.302	5.302	2.414	2.413	1710.0	1710.0

Se han reportado mayores incrementos en el modulo de Young en nanocompuestos con arcilla C20A que con C30B y C25A. Esto ha sido relacionado con el grado de intercalación y exfoliación de las láminas de arcilla [49]. El incremento del modulo de Young se ha relacionado también con el contenido de arcilla añadida y con el volumen del polímero restringido [50].

En la Figura 11 se presentan los resultados del comportamiento térmico de los materiales del sistema 2, T:C_A. Se muestra una primera caída de la curva por efecto de la degradación térmica a 347.90 °C (27%) correspondiente a la formación de ácido acético a partir de la degradación del acetato de vinilo en el EVA y una segunda caída a 463.00 °C (70%), la cual corresponde a la descomposición de etileno en el EVA [18,20,51]. En la primera caída de las curvas de pérdida de peso hay ligeros cambios en la temperatura de degradación (o formación de ácido acético) en las diferentes relaciones, siendo el cambio más relevante con la muestra T:C_A 2:1. En la segunda caída correspondiente a la degradación de etileno, los desplazamientos de las curvas por presencia de los componentes inorgánicos son más notorios, con desplazamientos en temperatura entre 6 y 14 °C. Se ha reportado que la dispersión nanométrica de la arcilla puede retardar la degradación de la cadena polimérica, porque al aumentar la

intercalación ó exfoliación de las nanoláminas, éstas funcionan como una barrera a la difusión de calor, debido a un efecto tipo laberinto [48].

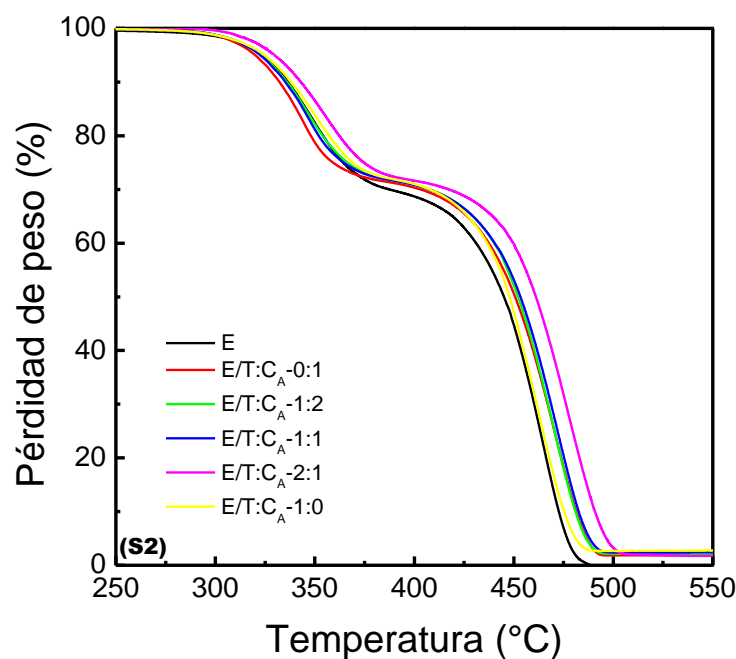


Figura 11. Análisis termogravimétrico del sistema 2, E/T:C_A.

A partir de las gráficas de pérdida de peso se determinaron las derivadas de cada una de las muestras, los datos se registran en la Tabla 6, donde se muestran dos temperaturas de degradación, las cuales corresponden a la descomposición del acetato de vinilo (T1) y del etileno (T2).

Tabla 6. Datos de temperatura de degradación del S2-E/T:C_A

Muestra	T1 (°C)	T2 (°C)
E	347.90	463.00
E/T:C _A -0:1	349.13	470.68
E/T:C _A -1:2	347.83	469.78
E/T:C _A -1:1	346.83	471.60
E/T:C _A -2:1	356.27	477.31
E/T:C _A -1:0	350.80	463.50

Tal como se indicó previamente, ocurren ligeros cambios de temperatura en la descomposición del acetato de vinilo (T1) y un mayor cambio en la descomposición del etileno (T2). Aparentemente, el TiO_2 influye más en los cambios térmicos. Se ha reportado incrementos de la temperatura de degradación en nanocompuestos de polipropileno/ TiO_2 , atribuida al aumento de la fuerza de adhesión de la nanopartículas al polímero, donde las partículas son capaces de restringir el movimiento de las cadenas poliméricas y como consecuencia generar mayor estabilidad térmica [52].

En el caso de E/T:C_B la Figura 12(a) muestra las curvas de pérdida de peso de los nanocompuestos de E/T:C_B a relaciones de T:C_B (0:1, 1:2, 1:1, 2:1 y 1:0). La curva de degradación del EVA presenta la temperatura de desacetilación a 347.9°C correspondiente a la descomposición de acetato de vinilo en ácido acético y la segunda temperatura a 463 °C correspondiente a la degradación de las cadenas de etileno. La Figura 12(b) muestra las derivadas de las curvas de pérdida de peso. A diferencia de las muestras con C_A, los materiales con C_B no generan cambios tan drásticos en la temperatura de degradación del acetato de vinilo o del etileno en el EVA, la variación de acuerdo a la Tabla 7 tiene como máximo 4 °C. Estos resultados son comparativamente similares a los obtenidos en otros reportes, donde nanopartículas de TiO_2 -C30B son inmovilizadas en hule natural [42,43].

En los productos de 0:1, 1:1 y 1:2 se observan pequeños hombros entre 297-300 °C aproximadamente, esto puede ser asociado a la descomposición de la cadena orgánica de la arcilla C30B (C_B), o también se ha reportado que entre 300-350 °C el EVA sufre de una pirolisis del grupo éster acético del acetato de vinilo [53]. En algunos reportes se ha mostrado que la preparación de nanocompuestos de EVA por extrusión puede afectar la degradación térmica del polímero provocando que su desacetilación se acelere y pueda producirse a temperaturas más bajas que las del polímero virgen [54]

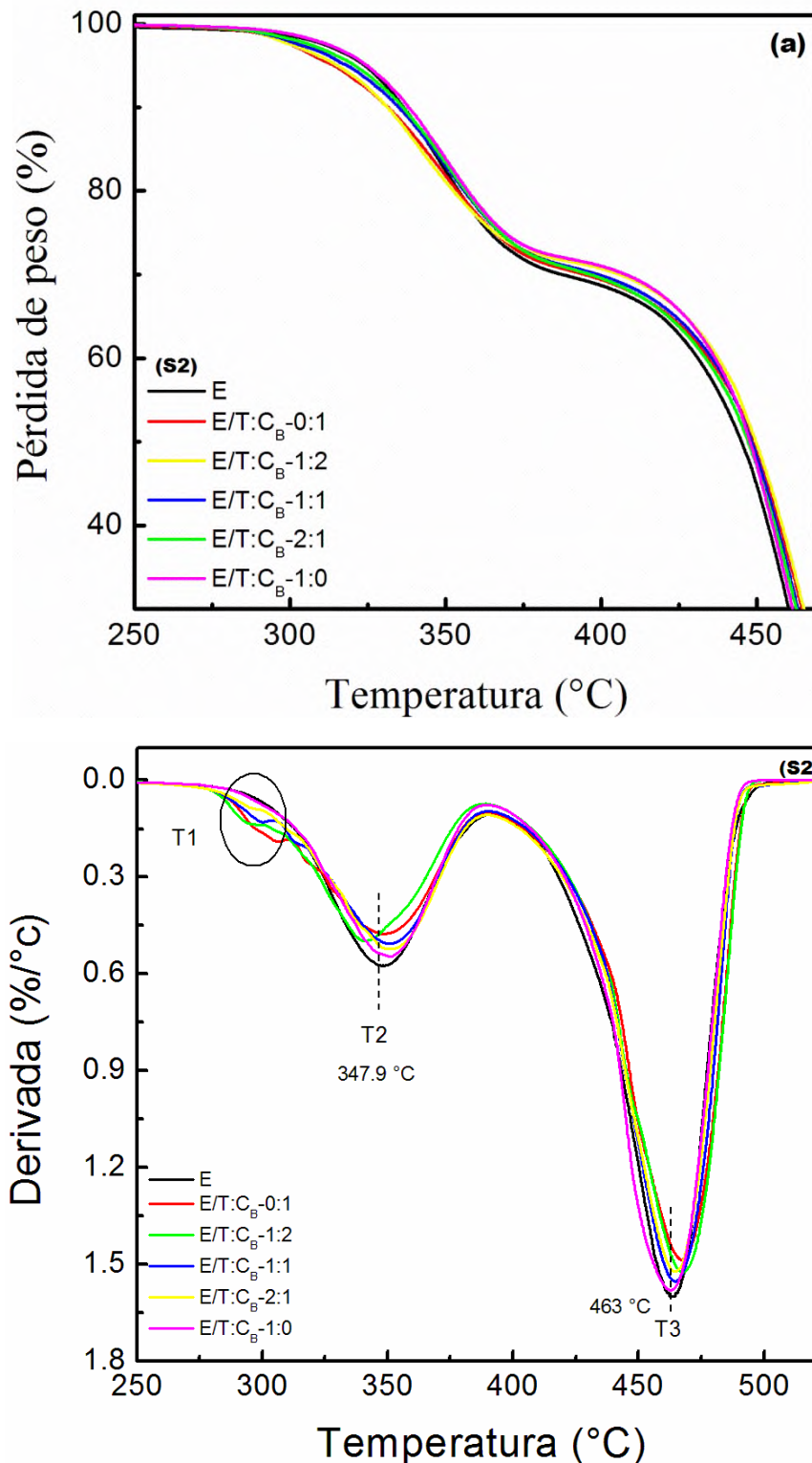


Figura 12. Análisis termogravimétrico de E/T:C_B: (a) curvas de pérdida de peso y (b) curvas de la derivada de los nanocompuestos, a relaciones T:C_B de 0:1, 1:2, 1:1, 2:1 y 1:0.

Tabla 7. Datos de las temperaturas de degradación de S2-E/T:C_B.

Muestra	T1 (°C)	T2 (°C)	T3 (°C)
E		347.9	463.0
E/T:C _B -0:1	305.7	348.8	467.1
E/T:C _B -1:2	293.8	340.8	467.5
E/T:C _B -1:1	300.6	350.6	464.8
E/T:C _B -2:1		351.0	463.5
E/T:C _B -1:0		350.8	463.5

De acuerdo a los resultados, los productos del sistema S2 son físicamente mejores que los obtenidos por S1 y las caracterizaciones por FTIR, propiedades mecánicas y análisis termogravimétrico muestran cambios del polímero EVA al agregar la arcilla y/o el TiO₂. Aparentemente, las dos arcillas C_A y C_B son adecuadas para la formación de nanocompuestos de E/T:Arcilla.

7.3. Análisis de los productos del S3

En la Figura 13 se muestran los resultados de FTIR del S3 de E/T:C_A y E/T:C_B. Con líneas punteadas se marcan las principales bandas de las arcillas y del EVA. Los grupos funcionales de ambos componentes son solapados, tal como fue descrito anteriormente en S1 y S2. También como en S1 y S2 no existe evidencia de nuevos picos que indiquen interacciones químicas fuertes. Sin embargo, el S3 con C_A muestra comportamientos similares a los datos de FTIR de S2 en las señales de 1639 cm⁻¹ y 1024 cm⁻¹. Esto podría atribuirse al grupo de -C-O de la amida que esté sufriendo ligera degradación, este comportamiento no se visualiza con la C_B, es indicativo que el C_B este otorgándole mayor soporte térmico al copolímero, independientemente de la relaciones TiO₂:arcilla.

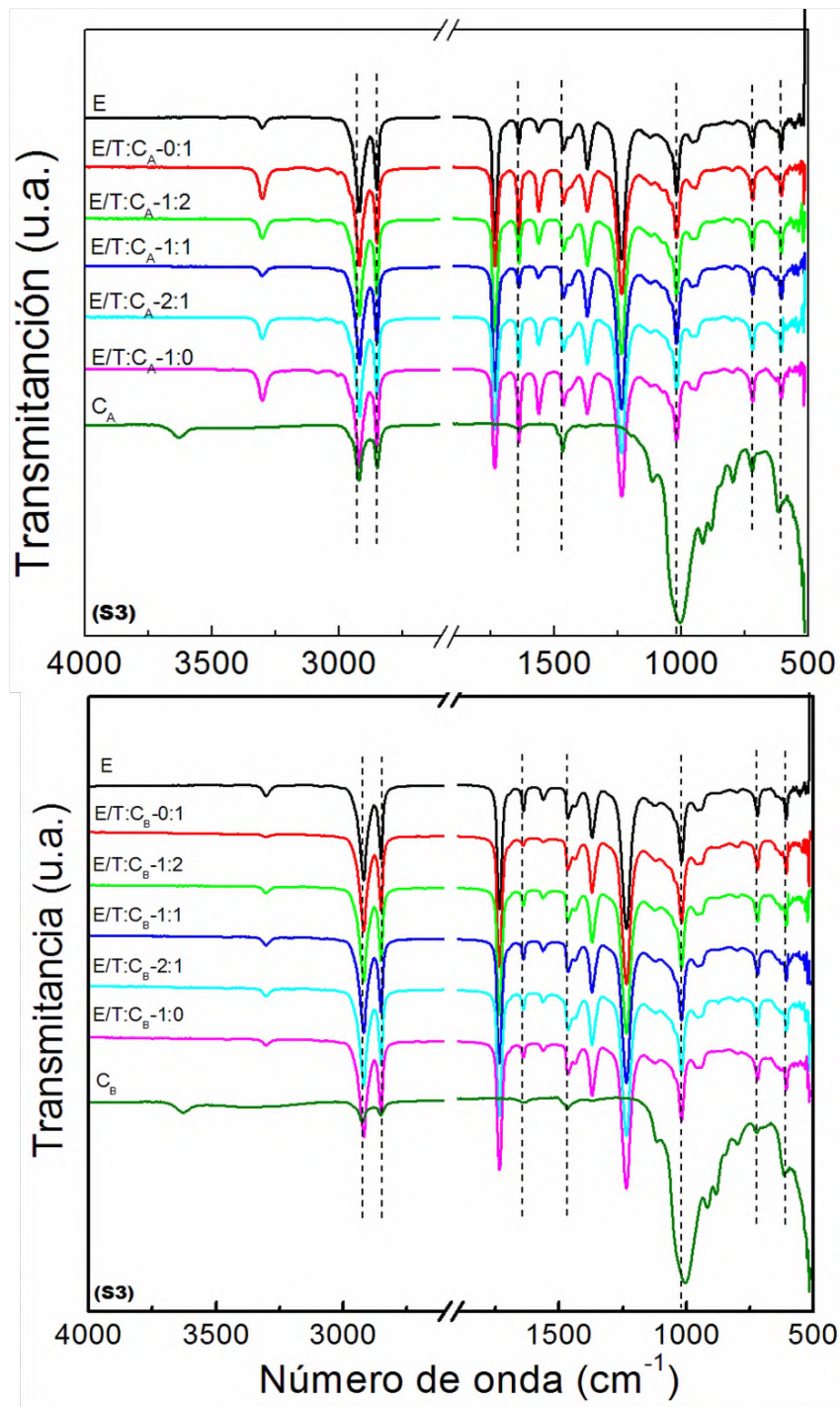


Figura 13. Espectros de FTIR del S3 con arcilla C_A y C_B

En la Figura 14 se muestran las curvas de esfuerzo-deformación de S3 para ambas arcillas. El mejor comportamiento se visualiza con C_A aunque se observan fluctuaciones en las curvas. A mayor contenido de arcilla mayor zona elástica tal

como sucede con los otros sistemas. Con C_B es mejor con una mayor relación del TiO_2 .

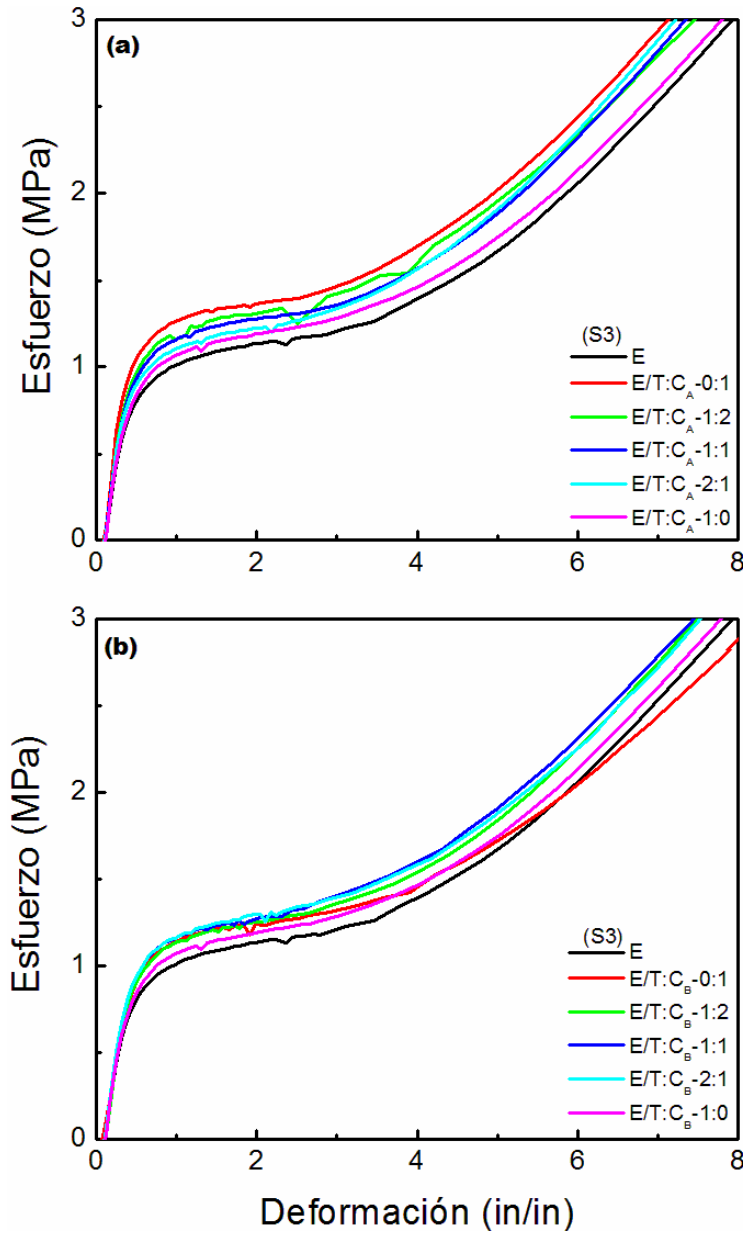


Figura 14. Diagramas de esfuerzo-deformación de S3 con C_A y C_B

En la Figura 15 se muestran los resultados del análisis térmico de los productos de S3 con C_A . La primera caída en la curva de pérdida de peso es de 28% y la segunda caída corresponde a un 69%. La curva de degradación en la zona de

etileno de todos los nanocompuestos se encuentra desplazada a mayor temperatura en comparación con la del EVA, indicativo de una mayor estabilidad térmica. Esta degradación está relacionada con la ruptura de la cadena etilénica, con cierto grado de oxidación, y finaliza con reacciones oxidativas. Es decir; el primer paso es principalmente un proceso de carbonización y el segundo paso es un proceso de combustión. El aumento de la estabilidad térmica se puede atribuir a la buena dispersión de las láminas de la arcilla y de las partículas del TiO_2 en el polímero. Además, los productos de volatilización pueden retardarse por el efecto laberinto provocado por las láminas nanodispersadas de la arcilla [55] lo cual provoca desplazamientos de la curva de pérdida de peso y en los resultados de la derivada de las curvas (ver Tabla 8). Se han reportado incrementos en la temperatura de degradación de nanocompuestos PP/ TiO_2 , atribuidos al incremento en la fuerza de adhesión de nanopartículas de TiO_2 al polímero, capaces de restringir el movimiento de la cadena polimérica y como consecuencia incrementar la estabilidad térmica [52].

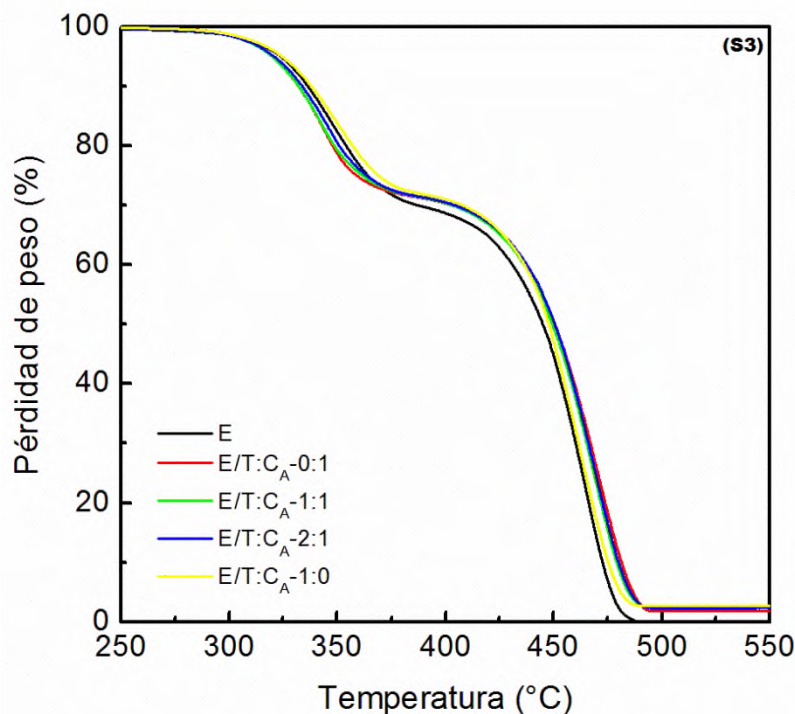


Figura 15. Graficas de pérdida de peso de S3-E/T:CA

Tabla 8. Temperaturas de degradación de S3-E/T:C_A.

Muestra	T1 (°C)	T2 (°C)
E	347.90	463.00
E/T:C _A -0:1	349.13	470.68
E/T:C _A -1:2	343.70	469.83
E/T:C _A -1:1	342.20	468.24
E/T:C _A -2:1	345.90	468.81
E/T:C _A -1:0	350.80	463.50

Este comportamiento de mejora en propiedades puede relacionarse con el procesamiento del material, es probable que sea más favorable la dispersión nanométrica de la arcilla y del TiO₂ con dos ciclos de extrusión en lugar de uno. Primero porque el material cambia de tamaño, de pellets de mayor tamaño (tal como son adquiridos) a pellets de menor tamaño condicionados con la pelletizadora. La reducción de tamaño genera mayor área superficial disponible para interaccionar con los componentes inorgánicos disponibles en forma de polvo. Además, la combinación del polímero con uno de los componentes orgánicos en el primer ciclo garantiza un grado de dispersión, el cual se incrementa en el segundo ciclo. Ramírez-Vargas y colaboradores demostraron que las condiciones de procesamiento generan efectos en la formación de nanoestructuradas en mezclas de PP-EVA/C20A [23].

La Figura 16 muestra la descomposición térmica y la derivada en peso de los productos obtenidos en el S3 con C_B. Al igual que con C_A las curvas de pérdida en peso en todas las relaciones de T:C_B muestran incrementos.

La gráfica de las derivadas muestra tres temperaturas (etiquetadas: T1, T2 y T3). La primera temperatura de degradación (T1) puede estar con las cadenas orgánicas en la arcilla C_B, cuya composición química es metil, tallow, bis-2hidroxietil amonio [48,56]. Las otras temperaturas corresponden a la descomposición del EVA.

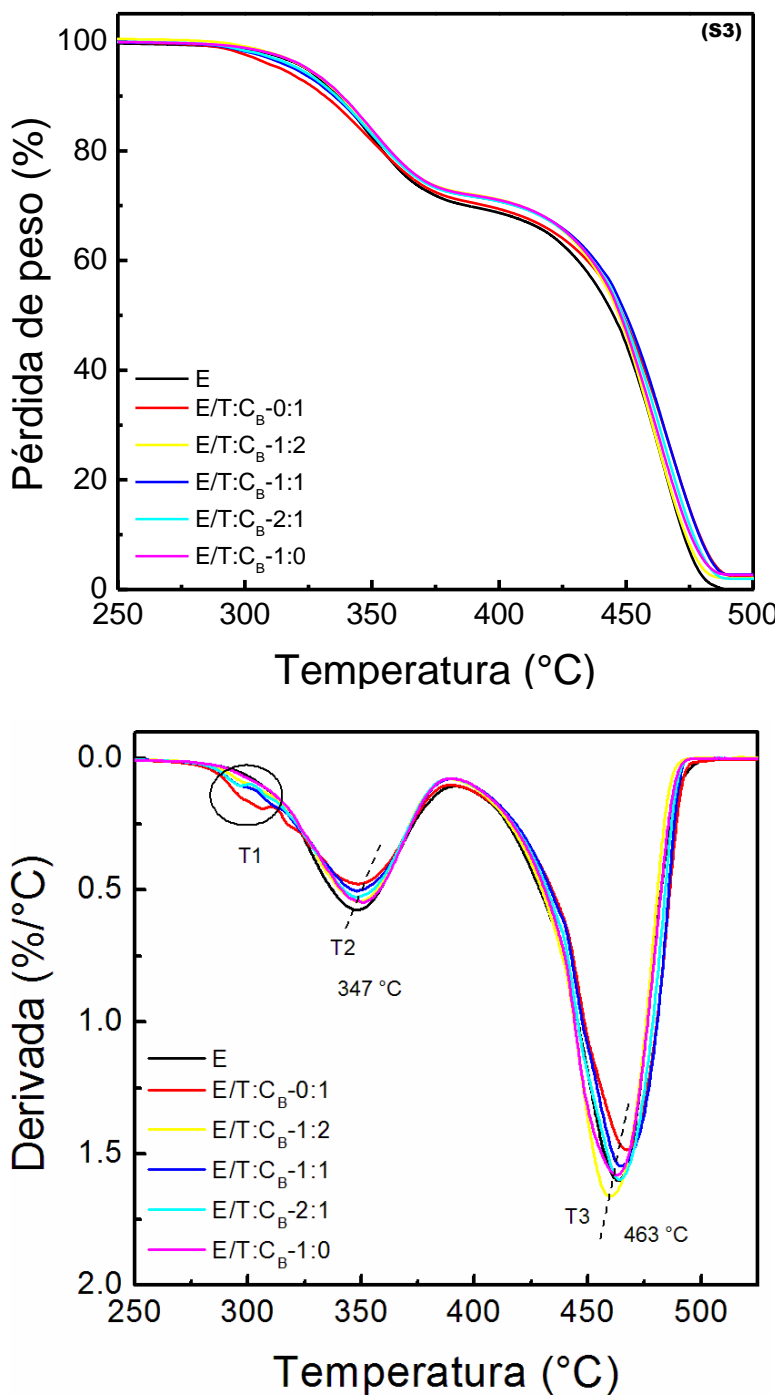


Figura 16. Análisis termogravimétrico de S3-E/T:CB. Curva de pérdida de peso y su derivada.

Comparando los resultados de S2 y S3 con S1 nos permite confirmar que realizando dos ciclos de extrusión la dispersión en los nanocompuestos resulta mejor, posiblemente por el mayor esfuerzo cortante al que son sometidos los

materiales. Físicamente, en los productos del S1 se observaron pequeños aglomerados, contrariamente, en S2 y S3 no hubo formación de aglomerados. Con esto se puede decir que la forma de alimentación de los componentes al extrusor es importante para lograr una mayor dispersión de los componentes inorgánicos en el polímero, cabe mencionar que no es el único factor involucrado en la dispersión.

A partir de lo anterior se descarta el S1 y se continúa analizando el comportamiento de S2 y S3.

7.3.1 Difracción de rayos-X de ángulo amplio (WAXD)

En la Figura 17 se muestran los patrones de difracción de S2 con la arcilla C_A .

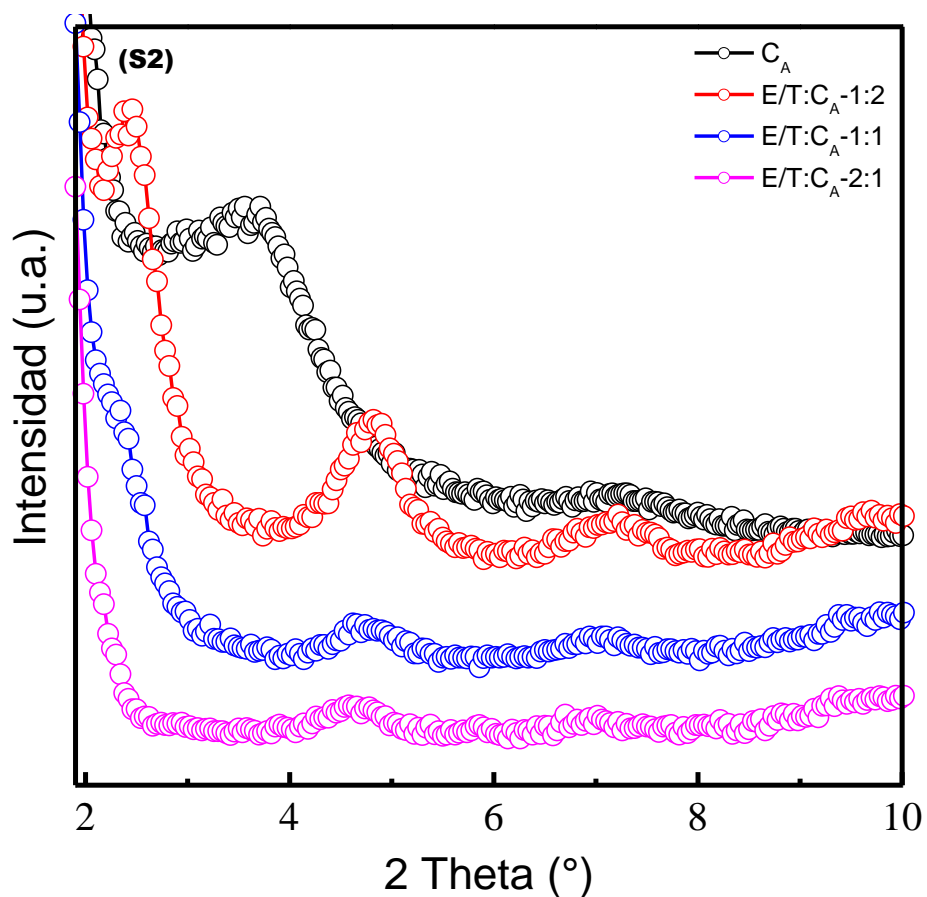


Figura 17. Patrones de difracción por WAXD del sistema 2 con C_A .

En el difractograma de la arcilla (C_A) se aprecia un pico de reflexión en $2\theta = 3.7^\circ$, el cual está relacionado con el plano [001], correspondiendo a una distancia interplanar de 23.89 Å [48]. Los patrones de difracción de las mezclas S2-E/T: C_A -1:2, S2-E/T: C_A -1:1 y S2-E/T: C_A -2:1 muestran otros picos de reflexión. Esto indica que se genera un nuevo patrón de difracción, donde el primer pico corresponde al plano [001] y puede relacionarse con la distancia del espacio interplanar. Si el valor en 2θ es menor que el indicado para la arcilla representa un aumento del espacio interlamilar de la arcilla. Este comportamiento está relacionado con la formación de nanoestructuras intercaladas [5].

La Figura 18 muestra los patrones de difracción del sistema S3 y la Tabla 9 muestra los resultados del pico correspondiente a la reflexión d_{001} y las distancias interlaminares calculados por la ley de Bragg.

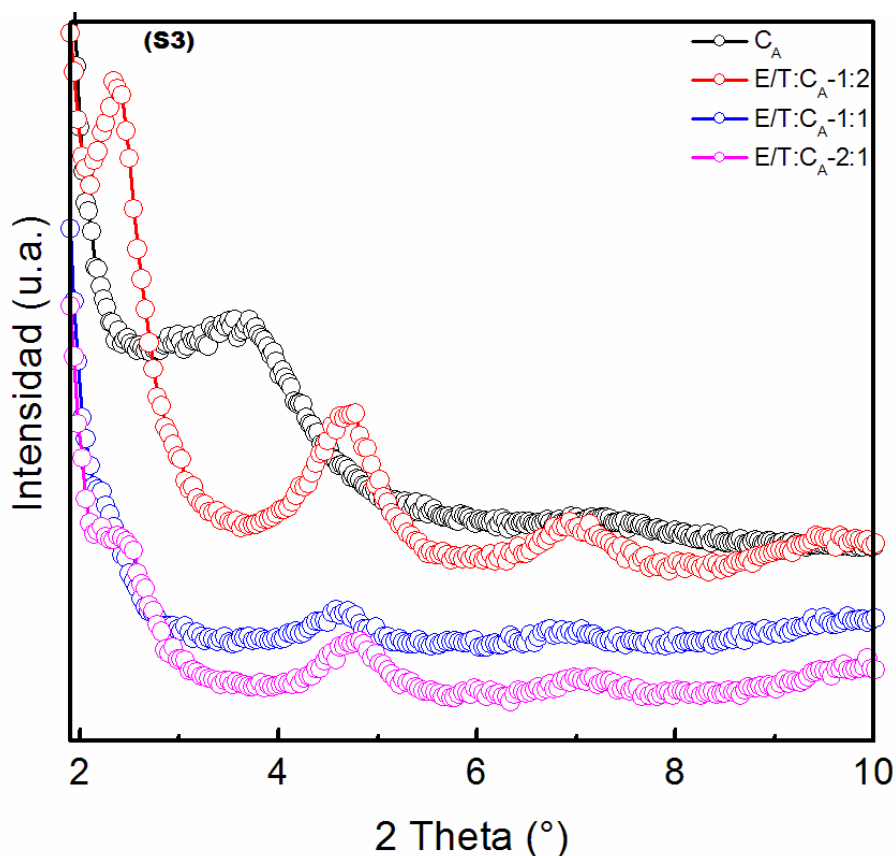


Figura 18. Patrones de difracción por WAXD del sistema 3 con C_A .

Tabla 9. Datos de la primera señal de los patrones de difracción de las mezclas.

Muestra	2θ ($^{\circ}$)	$d_{(001)}$ (\AA)
C_A	3.70	23.89
S2- E/T: C_A -1:2	2.45	36.07
S2- E/T: C_A -1:1	-	-
S2- E/T: C_A -2:1	-	-
S3- E/T: C_A -1:2	2.37	37.29
S3- E/T: C_A -1:1	-	-
S3- E/T: C_A -2:1	2.40	36.82

En los patrones de difracción del S2 con C_A (Figura 17) se muestra que en la relación TiO_2 :Arcilla (T: C_A) 1:2 el valor de $2\theta = 2.45^{\circ}$ corresponde a una distancia interlaminar de 36.07 \AA , lo cual indica una apertura del espacio interlaminar de 12.18 \AA . Comparativamente, en las relaciones 1:1 y 2:1 de T: C_A , el primer pico de la arcilla no se observa, esto indica una mayor apertura de las láminas de la arcilla hasta altas separaciones, provocando que el plano difraccional de los apilados se pierda. Consecuentemente, se consideran sistemas altamente nanoestructurados (combinación de láminas intercaladas y exfoliadas). Este resultado indica que las moléculas del polímero se incorporaron en las galerías de la arcilla provocando la separación de las láminas y nanodispersándolas a lo largo del volumen del polímero. La separación de las láminas de la arcilla puede estar generada por interacciones de la arcilla con el polímero y por los efectos derivados de los esfuerzos cortantes dados por el procesamiento [15,21,48]. Por ejemplo, en la formación de nanocompuestos de poli(ácido láctico) (PLA) con diferentes tipos de arcilla organomodificada, se ha reportado que enlaces de hidrogeno entre los grupos de carboxilo de PLA y los grupos hidroxilo de una arcilla organomodificada conduce a una mayor homogeneidad en los productos [56].

Al igual que en S2, la relación de S3-E/T: C_A -1:2 muestra tres picos, con una distancia interplanar igual a 37.29 \AA y en la relación 1:1 no se observa la señal a

bajos ángulos, indicando una nanoestructura preferentemente exfoliada. De acuerdo a los patrones de difracción de la relación 2:1, la presencia de TiO_2 puede afectar convenientemente la nanodispersión de la arcilla.

La Figura 19 muestra los resultados de los sistemas 2 y 3 utilizando la arcilla C_B . La arcilla organomodificada tipo cloisite 30B ha sido ampliamente utilizada para formar nanocompuestos poliméricos en diferentes matrices poliméricas. Esto se debe al carácter polar que tiene el surfactante de la arcilla, lo cual favorece las interacciones con polímeros de diferente naturaleza [57].

De acuerdo a la Figura 19, el pico de reflexión en $2\theta = 4.8^\circ$ corresponde a la distancia repetitiva de las placas $d_{001} = 18.4 \text{ \AA}$ en la arcilla sola. En los patrones de difracción de las mezclas en ambos sistemas (S2 y S3) en todas las diferentes relaciones la señal en $2\theta = 4.8^\circ$ de la arcilla C_B desaparece. La ausencia de este pico de reflexión es indicativa de la alta separación individual de las placas ó el desorden de las láminas de la arcilla sobre la matriz polimérica [53]. Esto es, se generan nanoestructuradas exfoliadas ó intercalada-exfoliadas. Vaia y colaboradores [57] reportaron que cuando exista una amplia separación de las láminas de la arcilla se generan estructuras altamente intercaladas o intercaladas desordenadas [15,18,19]. Peeterbroeck y colaboradores [19] reportaron resultados similares utilizando EVA con 27% de acetato de vinilo y la misma arcilla. La exfoliación y distribución de las nanoplacas de arcilla en la matriz de EVA va depender de la naturaleza de la arcilla. Se considera que ocurren interacciones de enlace de hidrogeno del grupo hidroxilo en la arcilla C30B (C_B) y el grupo acetato de vinilo del EVA, a lo cual se le adjudica la alta dispersión de la arcilla sobre el polímero. Zhang y colaboradores [18] han realizado estudios con diferente contenido de acetato de vinilo en EVA para obtener nanocompuestos de EVA/C30B y concluyen que la cantidad de acetato de vinilo es de suma importancia en las características morfológicas del nanocompuesto. Considerando que el presente trabajo se realizó utilizando EVA con 40% de acetato de vinilo, es

probable que este contenido de acetato de vinilo permite una mayor posibilidad de interacción arcilla-polímero favoreciendo la nanodispersión.

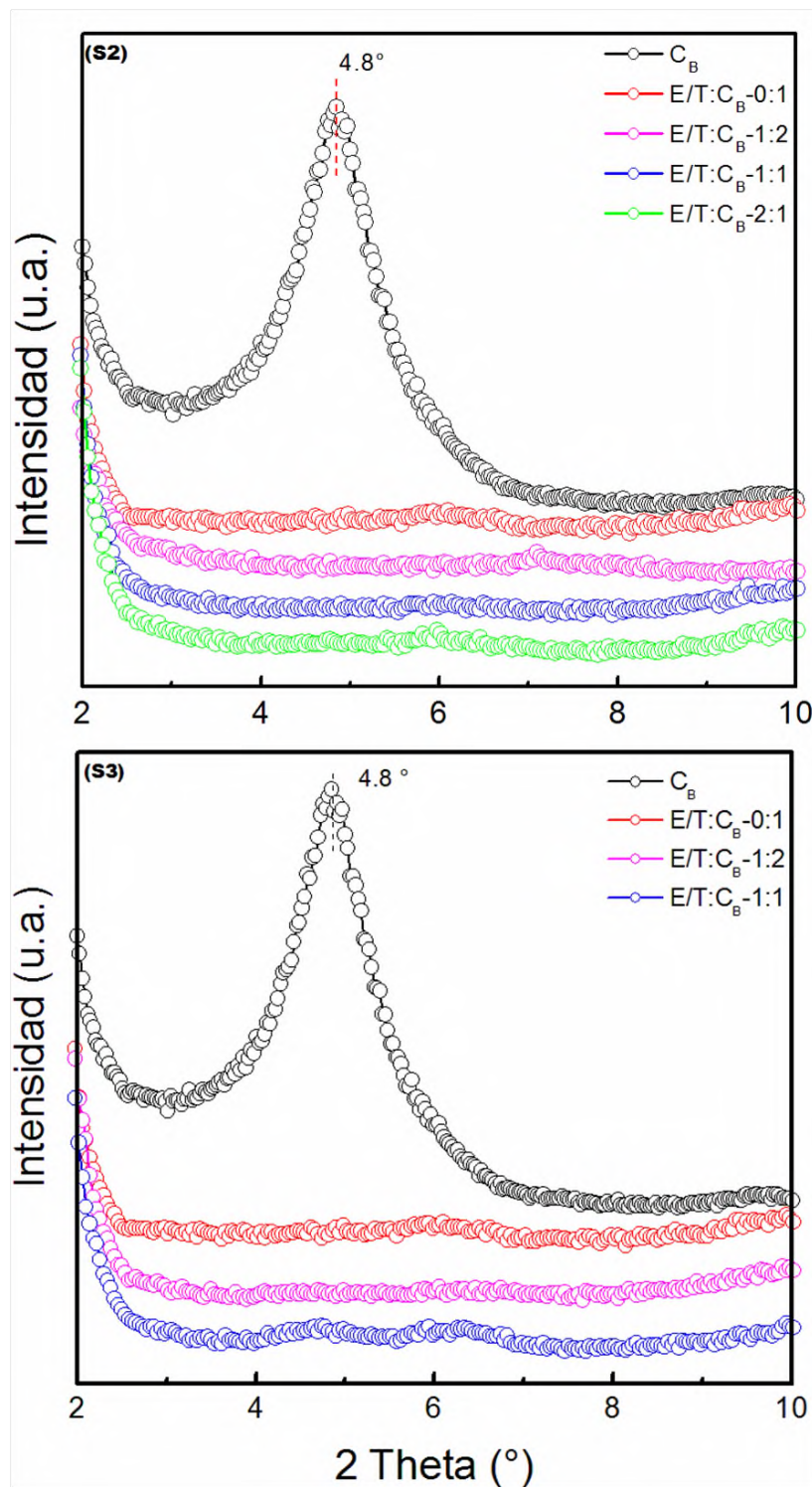


Figura 19. Patrones de difracción por WAXD del S2 y S3 con arcilla C_B .

De acuerdo a los resultados anteriores, con la arcilla C_B se obtienen mejores sistemas nanoestructurados que con C_A y entre el S2 y el S3, los resultados en términos de nanoestructuración son mejores con el S2. Por lo tanto, los siguientes estudios consideran solamente el S2 con arcilla C_B .

7.4. Sistema dos con arcilla C_B

7.4.1. Difracción de rayos-X (DRX)

La Figura 20 corresponde a los patrones de difracción de rayos-X de los nanocompuestos E/T: C_B con diferentes relaciones de T: C_B . En la figura se observa la disminución en la intensidad de los picos del patrón de difracción de TiO_2 cuando es mezclado con EVA y C30B. El pico que se mantiene en el nanocompuesto está en el valor de $2\theta = 25^\circ$ corresponde al plano (101) de la estructura cristalina de anatasa. También se observa que solo el pico de anatasa es visto y la fase de rutilo no es observable en los nanocompuestos.

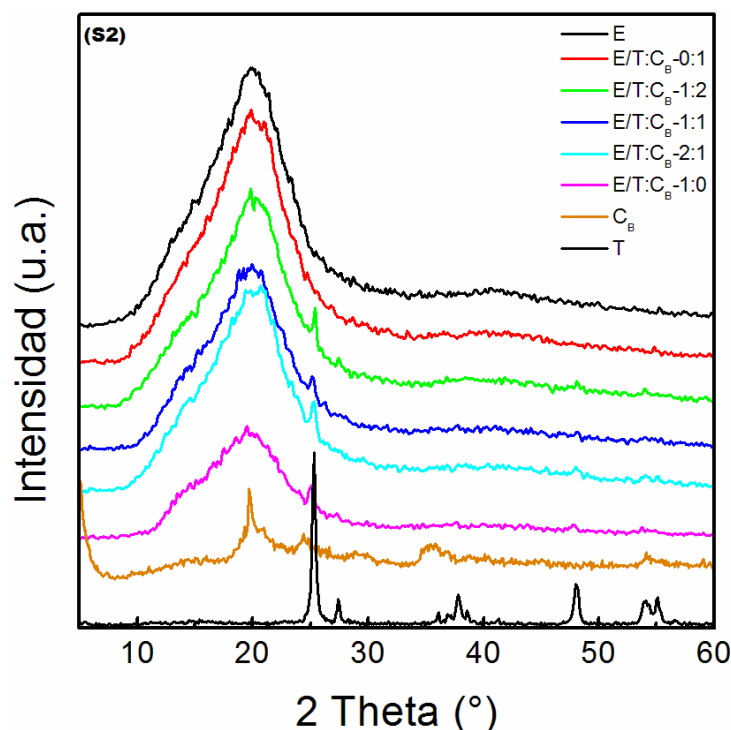


Figura 20. Patrones de difracción por DXR del S2 a las diferentes relaciones de T: C_B de 0:1,1:2, 1:1, 2:1 y 1:0.

En la Figura 21 se muestran los patrones de difracción solo de EVA con TiO_2 (E/T). Se observa que a mayor contenido de TiO_2 son más evidentes las señales del componente inorgánico. No obstante, el pico indicativo del polímero predomina en todos los patrones de difracción debido al mayor contenido en el sistema.

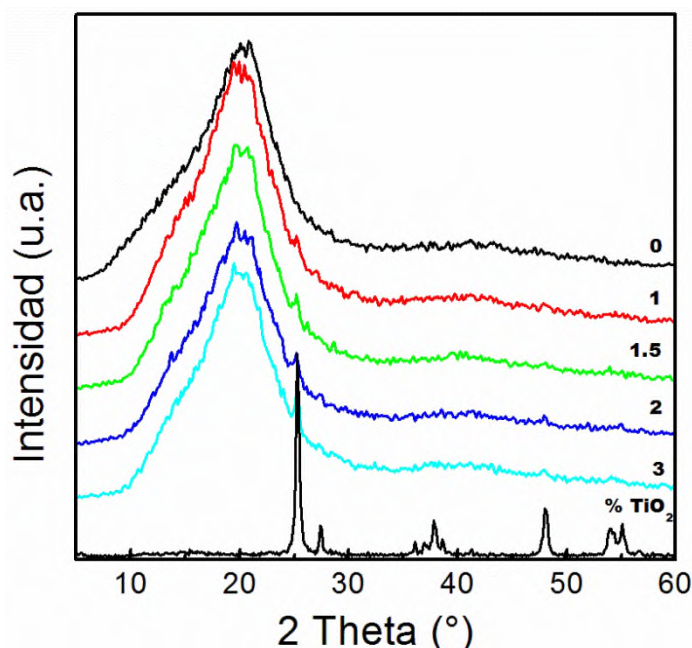


Figura 21. Patrones de difracción de E/T a las concentraciones de TiO_2 indicadas.

Algunos reportes indican que un alto contenido de TiO_2 en una matriz polimérica puede, además de incrementar la intensidad de los picos observados por DRX, afectar las propiedades mecánicas y decrecer la estabilidad térmica del polímero, debido a la formación de aglomeraciones de las partículas de TiO_2 , lo cual consecuentemente afecta la dispersión [58]. Un contenido de TiO_2 menor a 7 % podría ser adecuado para evitar aglomeraciones de las partículas. Valera-Zaragoza y colaboradores [43] reportaron que en nanocompuestos de hule natural/C30B/ TiO_2 a bajos contenidos de TiO_2 (< 5%) la nanoestructuración se mejora.

7.4.2. Análisis morfológico

Los nanocompuestos E/T:C_B fueron observados por microscopia electrónica de barrido (SEM). En la Figura 22 se muestran micrografías de las relaciones 1:0, 1:2, 1:1 y 2:1 de T:C_B a magnificaciones de 1,000x.

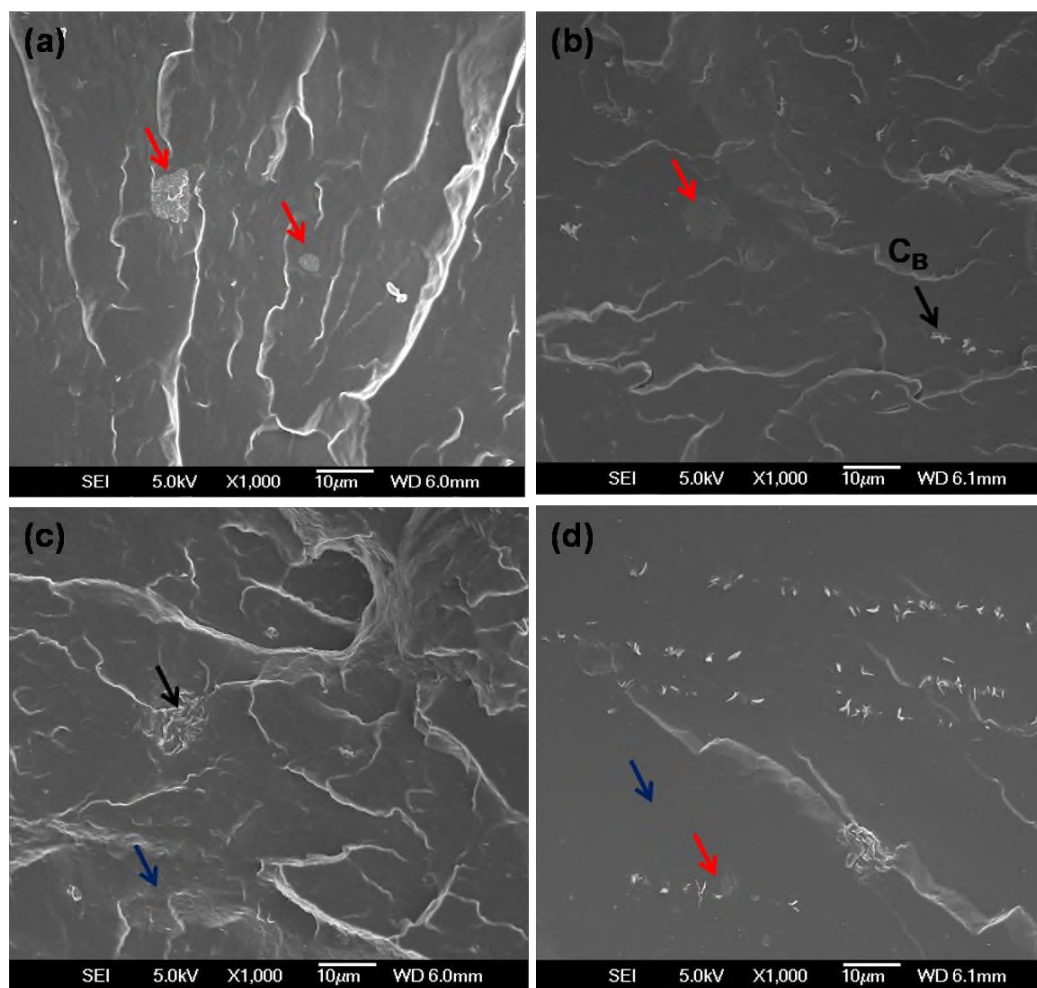


Figura 22. Micrografías por SEM de las muestras E/T:C_B a magnificaciones de 1,000x. Relaciones T:C_B: (a) 1:0, (b) 1:2, (c) 1:1 y (d) 2:1.

En la Figura 22(a) las flechas rojas indican algunas aglomeraciones de TiO₂ de aproximadamente 10 µm y 3 µm. No obstante, en el resto de las micrografías se observa una buena dispersión del TiO₂ (flechas azules). Es posible que la concentración del dióxido de titanio (3%) esté saturando a la matriz polimérica o que no ocurra una total interacción del TiO₂ con el EVA. En el caso de E/T:C_B-1:2

se observa también un aglomerado de TiO_2 (indicado con la flecha roja). También se indica con la flecha negra a la arcilla. En el resto de la micrografía se observan pequeños puntos indicativos de TiO_2 altamente dispersado en el polímero. En la relación T: C_B 1:1 se observan pequeños aglomerados de arcilla. En la relación 2:1 se observan pocos aglomerados de TiO_2 indicados con la flecha roja.

La Figura 23 muestra una micrografía a mayor magnificación de un aglomerado de TiO_2 . Son claramente observables las nanopartículas con diámetros menores a 100 nm.

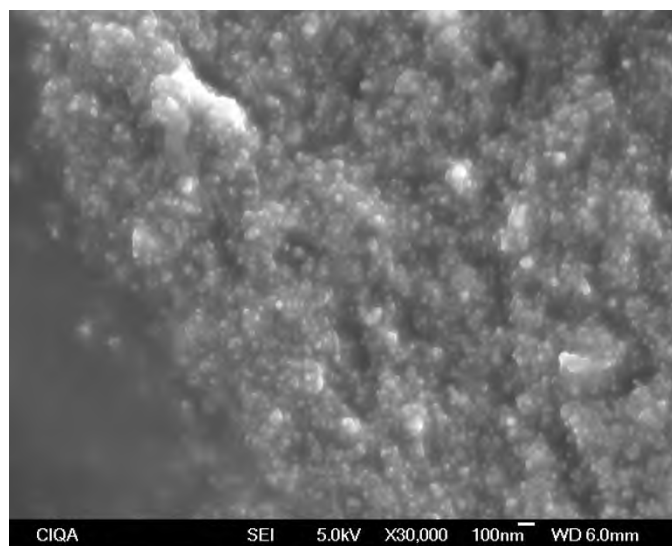


Figura 23. Micrografía por SEM de un aglomerado de TiO_2 en E/T: C_B -1:0.

En la Figura 24 se muestran las micrografías de las relaciones de T: C_B (1:2, 1:1 y 2:1) a magnificaciones de 10,000x. En las tres relaciones de los componentes inorgánicos se visualiza parte de la arcilla no aglomerada. Además, se observa que las láminas de la arcilla son dobladas y muestran un desorden (indicado con las flechas rojas y negras). Esto se puede atribuir a los esfuerzos cortantes que sufre el material en el extrusor. Al no tener las láminas una dirección definida o un apilamiento ordenado indica exfoliación. Esto comprueba el comportamiento visto en los patrones de difracción de rayos X de ángulos amplios (WAXD), los cuales no mostraron señales referentes a ese plano de láminas apiladas. Las flechas

azules señalan a las partículas de TiO_2 . Se considera que los puntos que se alcanzan a ver deben ser pequeñas agrupaciones de nanopartículas de TiO_2 [43].

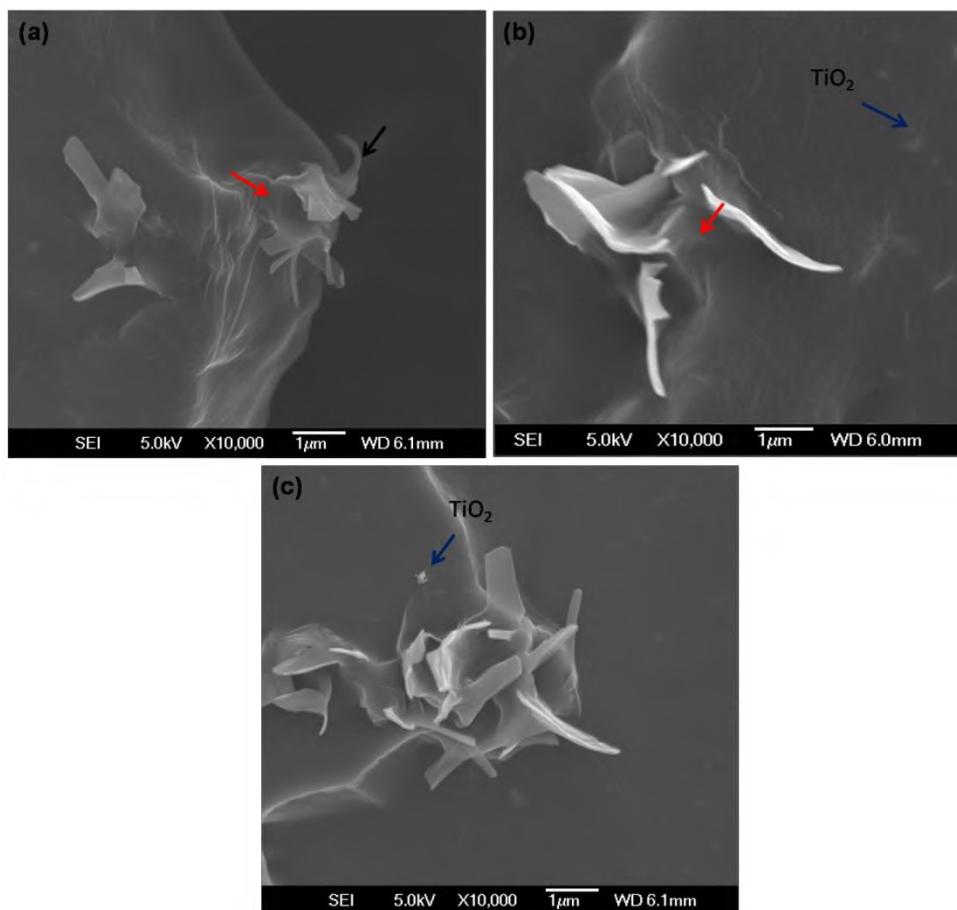


Figura 24. Micrografía electrónica de E/T:C_B a relaciones: (a)1:2, (b) 1:1 y (c) 2:1 de T:C_B a magnificaciones de 10,000x.

Con las micrografías obtenidas por SEM se puede proponer que la arcilla compatibiliza con el EVA a través de interacciones polares del acetato de vinilo (VA) con los grupos -OH de la arcilla. También cabe mencionar, que no se observan partículas de TiO_2 sobre la arcilla. Existe la posibilidad de que el TiO_2 este también interaccionando con la matriz polimérica. Cabe mencionar que el copolímero que se ocupó contiene un 40% de acetato de vinilo, lo cual genera altas posibilidades de interacción con uno o con el otro componente inorgánico.

En otros trabajos, se han reportado interacciones arcilla-polímero, arcilla-TiO₂ y TiO₂-polímero [42,43].

7.4.3. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Las temperaturas de fusión y de cristalización de los nanocompuestos fueron determinados con DSC. En la Figura 25 se muestran los termogramas de fusión. Aparentemente, la transición de fusión es amplia, con muy ligeros cambios en el comportamiento de los materiales. La Figura 26 muestra las transiciones de cristalización. Tampoco hay evidencia de grandes cambios en la temperatura de transición.

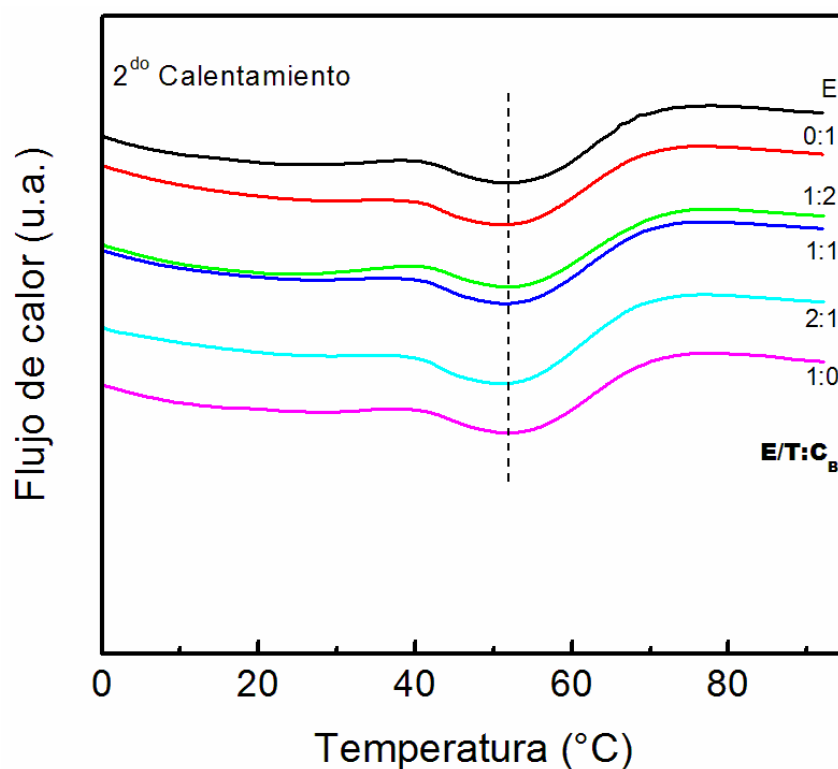


Figura 25. Transición de fusión por DSC de los nanocompuestos E/T:C_B.

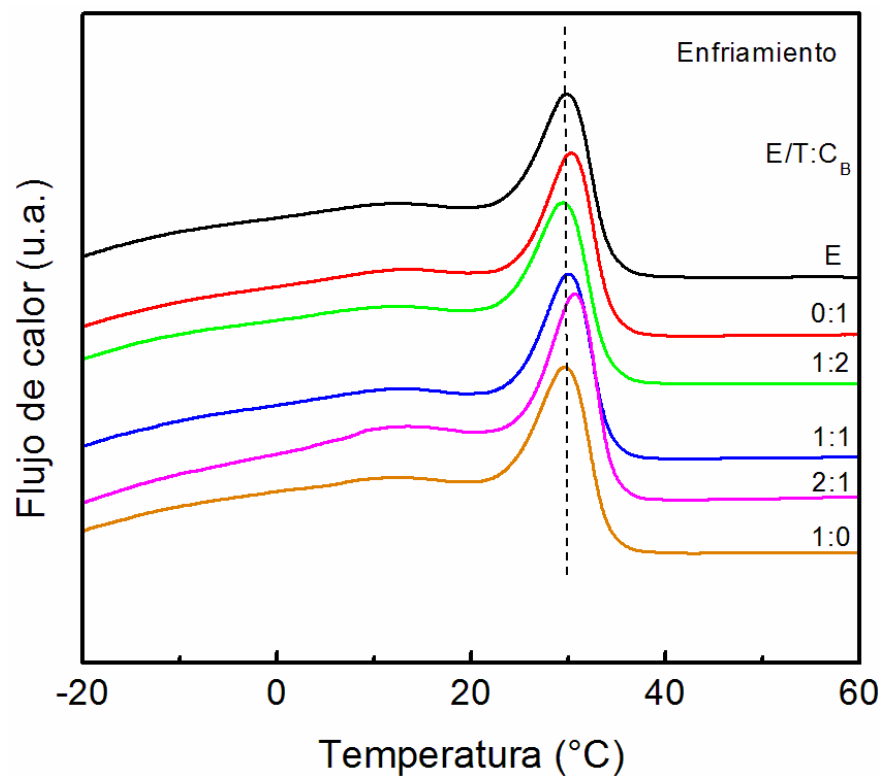


Figura 26. Curvas de temperatura de cristalización obtenidas por DSC de los nanocompuestos E/T:C_B.

En la Tabla 10 se muestran las temperaturas de fusión y de cristalización. Es notable que es muy poca la diferencia de temperatura entre el EVA y los nanocompuestos en cualquiera de las dos transiciones.

Tabla 10. Registro de las temperaturas de fusión y de cristalización.

Muestra	T _{fusión} (°C)	T _{cristalización} (°C)
E	51.70	29.93
E/T:C _B -0:1	51.90	30.40
E/T:C _B -1:2	52.09	29.55
E/T:C _B -1:1	52.08	30.07
E/T:C _B -2:1	52.09	30.69
E/T:C _B -1:0	52.09	29.75

Wilson y colaboradores [59] reportaron ligeros desplazamientos en la temperatura de cristalización en nanocompuestos de EVA/arcilla, indicando que la nanoarcilla actúa como agente nucleante del polímero. Contrariamente, se ha reportado en nanocompuestos de PE/TiO₂/C20A [60] que no existen cambios en el grado de cristalización con la adición de nanopartículas, considerando que los componentes inorgánicos no tienen efecto nucleante en la matriz polimérica [61].

7.4.4. Pruebas de flamabilidad de los nanocompuestos E/T:C_B

Considerando la alta flamabilidad de las resinas hidrocarbonadas (EVA) y el comportamiento de barrera que las láminas exfoliadas de arcilla pueden ofrecer, a los nanocompuestos E/T:C_B se les realizaron pruebas de flamabilidad, con el fin de evaluar el efecto de la arcilla y del TiO₂.

La Figura 27 muestra las características de flama del EVA y del nanocompuesto E/T:C_B con relaciones de T:C_B de 1:0 y 0:1. Se tiene como resultado que el copolímero EVA al quemarse presenta coloración amarillo-rojizo y genera goteo, tardando 11 s en extinguirse la flama (Figura 27(a)). Mientras que en S2-E/T:C_B-0:1 (Figura 27(b)) disminuye el goteo al quemarse. Este comportamiento de disminución y/o ausencia de goteo ya había sido observado por Valera-Zaragoza y colaboradores [21] en nanocompuestos de EVA/C20A y EVA/C30B. El tiempo de extinción de la flama es de 16 s. Se observa claramente que se carboniza sin ser desprendido el polímero. No obstante, existe una diferencia de 4 s para extinguirse con respecto al EVA solo. El copolímero EVA comercial contiene butilhidroxitolueno (BHT) [62], el cual es un tipo de antioxidante que posiblemente le confiere una protección extra al polímero. Comparando la distancia de quemado entre ambos (ver Tabla 11) resulta que con 3% de C30B la distancia de quemado es de 0.9 cm y la distancia para el EVA es de 1.1 cm. También ocurre un cambio de color en la flama. Pierde el tono rojizo y se mantiene más de color amarillo.

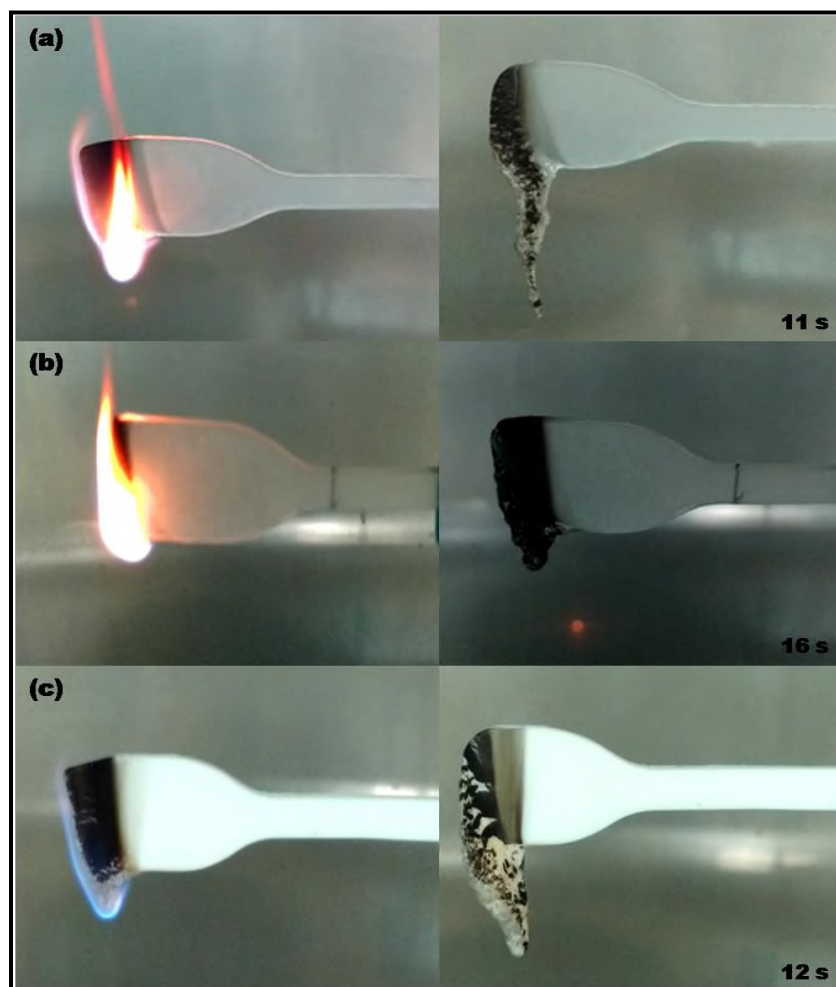


Figura 27. Fotografías de las pruebas de flama de: (a) EVA después de 5 s y al apagarse la flama 11 s, (b) E/T:C_B-0:1 después de 5 s de flama y al apagarse la flama 16 s y (c) E/T:C_B-1:0 después de 5 s de flama y al apagarse la flama 12 s.

Zanetti y colaboradores [15] han reportado que durante la prueba de combustión de muestras de nanocompuestos de EVA, una capa de carbono se forma en la superficie del material desde el principio, creciendo con el tiempo y resistiendo el calor. La formación carbonizada en el polímero después del quemado es debido a que las cadenas del polímero al quemarse quedan atrapadas en las láminas desordenadas de la arcilla, las cuales colapsan durante la combustión formando estructuras apiladas [21]. Es decir, se genera un residuo con alta estabilidad térmica que actúa como una barrera de protección durante la transferencia de calor y masa entre la flama y el polímero.

En la muestra S2-E/T:C_B-1:0 (Figura 27 (c)), la cual solo contiene al TiO₂, se observa que al quemarse adquiere un color azul y ligero goteo. La flama tiene comportamiento similar a la del EVA, tanto en la forma como en el tiempo que tarda en autoextinguirse.

La Figura 28 muestra los resultados de las pruebas de flama de los nanocompuestos a las diferentes relaciones de T:C_B.

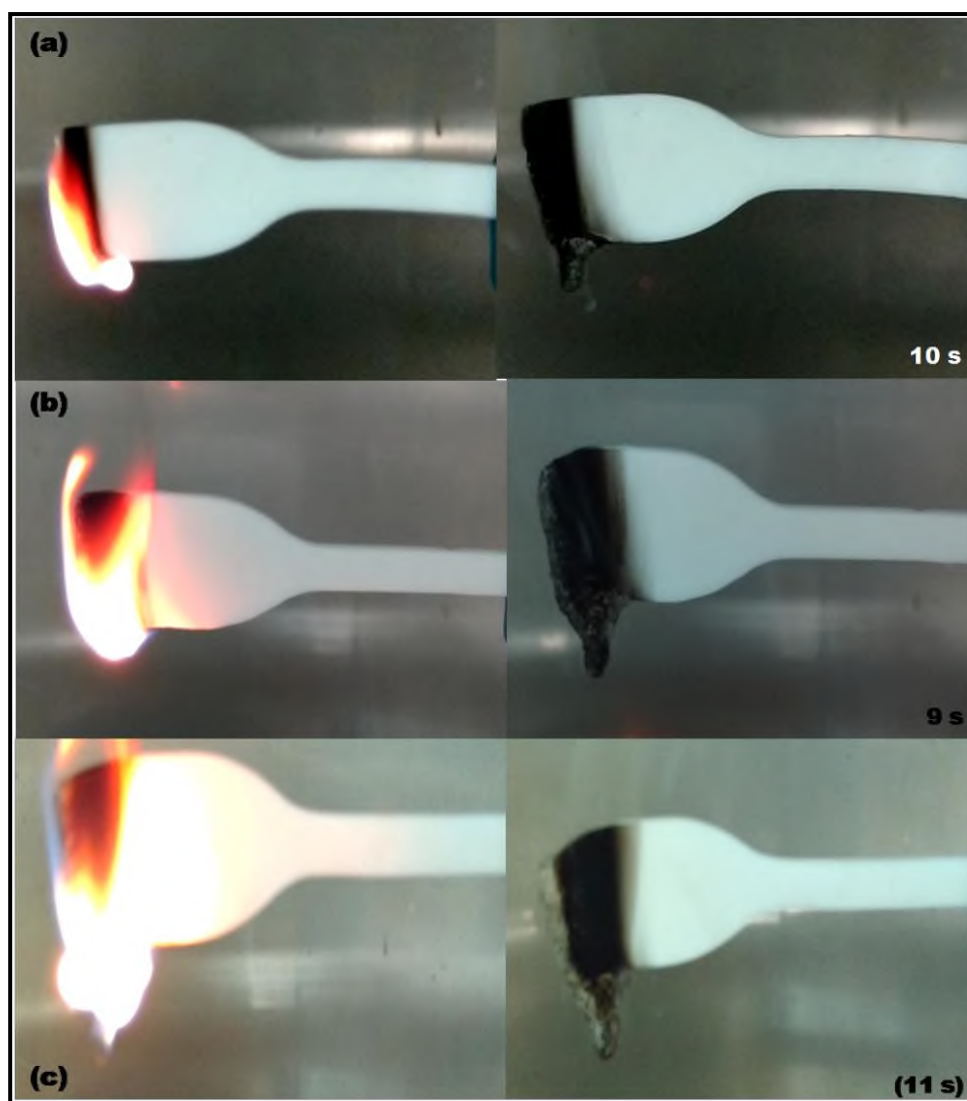


Figura 28. Fotografías de las pruebas de flama de: (a) E/T:C_B-1:2 después de 5 s y al apagarse la flama 10 s, (b) E/T:C_B-1:1 después de 5 s y al apagarse la flama 9 s y (c) E/T:C_B-2:1 después de 5 s y al apagarse la flama 11 s.

Se observa en que a mayor relación de C30B (T:C_B 1:2) en el nanocompuesto es más favorecida la extinción de la flama. En la muestra S2- E/T:C_B-1:2 la distancia de quemado es de 1.2 cm (ver Tabla 11), con ligera deformación de la probeta. Cuando la concentración de TiO₂ en el sistema es igual o mayor que la de la arcilla, la deformación de la probeta aumenta. No obstante, existe la formación de residuos carbonizados, pero en menor proporción que con solo la arcilla. Este comportamiento de deformación del material cuando hay mayor presencia de TiO₂ puede ser adjudicado a que las partículas de TiO₂ están impidiendo la formación de las estructuras colapsadas de las láminas de arcilla durante la combustión.

En la Tabla 11 se registra el tiempo de duración y la distancia que es consumida por la flama.

Tabla 11. Tiempo hasta la extinción de la flama y distancia de quemado de los nanocompuestos.

Muestras	Tiempo final (s)	Distancia de quemado(cm)
S2-E	11	1.1
S2-E/T:C _B -0:1	16	0.9
S2-E/T:C _B -1:2	10	1.2
S2-E/T:C _B -1:1	9	1.1
S2-E/T:C _B -2:1	11	0.7
S2-E/T:C _B -1:0	12	1.6

Valera-Zaragoza y colaboradores [21] reportaron estudios de flamabilidad de EVA/C20A con 8% en peso de arcilla donde observaron que al incendiar el material no se observa el goteo y es carbonizado en su totalidad al apagar la flama. Ellos lo atribuyen a la propiedad de barrera a gases de las nanoplacas, las cuales impiden la difusión del gas, además la combustión es retardada por las placas del silicato [21, 42, 48]. Por otra parte, Yesca-Yescas [42], realizó estudios similares con T/C_B en una matriz de hule natural, donde considera que los agregados de TiO₂ y arcilla a escala nanométrica funcionan como una barrera a

oxígeno evitando la propagación de la flama. Por otra parte, Tang y colaboradores [63] han reportado estudios de mecanismos a la retardación de la flama en compositos de poliestireno/arcilla indicando que el modificante de la arcilla afecta el comportamiento de degradación y la inflamabilidad en los nanocompuestos. También destacan que las propiedades de la laminillas de la MMT retardan la flama de los polímeros y esto puede depender de las unidades repetitivas de las cadenas del polímero [64].

Con el fin de confirmar la diferencia entre los sistemas con un ciclo de extrusión y dos ciclos de extrusión, en términos de flamabilidad de los materiales, la Figura 29 muestra el nanocompuesto E/C_B sin TiO₂ con solo un ciclo de extrusión. Es claramente observable la deformación del material, el goteo y una menor capacidad de carbonizar que el mismo nanocompuesto realizado a dos ciclos de extrusión y mostrado en la Figura 27b. Con ello, podemos decir que el ciclo de extrusión es de gran importancia para lograr la dispersión de las láminas de la arcilla y consecuentemente la mejora de las propiedades. Al obtener un material carbonizado y sin gotear en la prueba de flama es de gran importancia debido que evitaría propagación del fuego del material en cualquier aplicación que se le diera a nuestro material.

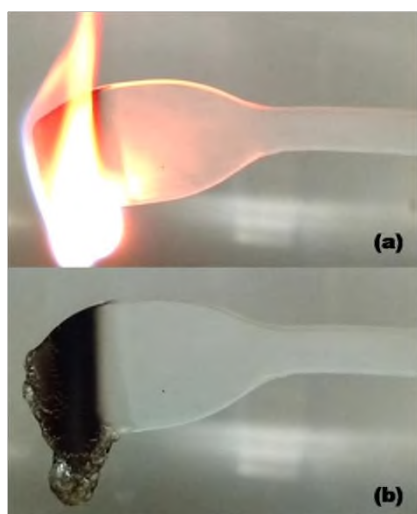


Figura 29. Prueba de flamabilidad de E/C_B con 3% de C_B con un ciclo de extrusión: (a) inicio de la flama y (b) después de la flama.

7.5. Comportamiento fotodegradativo de los nanocompuestos E/T:C_B

Considerando que el TiO₂ es un fotocatalizador y puede generarle efectos de fotodegradación al polímero, se realizó un estudio del comportamiento fotodegradativo del material.

En la Figura 30 se muestran los espectros de FTIR del EVA y del nanocompuesto E/T:C_B con la relación 1:0 irradiados con una lámpara de luz ultravioleta de 254 nm, monitoreados a intervalos de 30 min hasta 5 h.

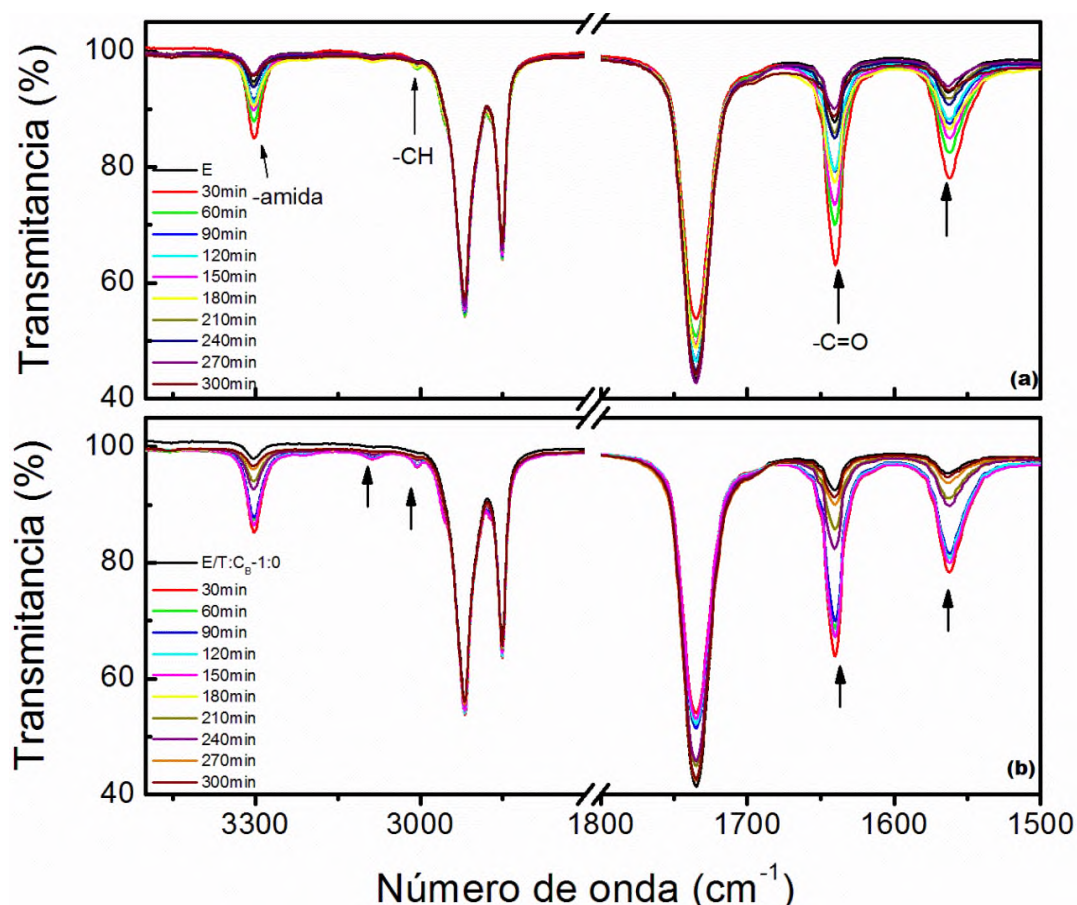


Figura 30. Espectros por FTIR de muestras irradiadas con luz UV a 254 nm a los intervalos indicados hasta 5 h, : (a) EVA y (b) E/T:C_B-1:0.

En ambas series de espectros se observa un incremento en la intensidad de la señal a 3304 cm⁻¹ desde los 30 min hasta los 150 min. Contrariamente, a partir de los 180 min y hasta los 300 min, esta señal es disminuida. Esta señal corresponde

al grupo amida, reforzante en el EVA comercial. Es posible que durante este intervalo de tiempo se generen productos volátiles. Se aprecian unos pequeños hombros alrededor de 3006 y 3087 cm^{-1} correspondientes al alargamiento de -CH de alquenos [63], dichos picos solo son observados a 60 min y 180 min de irradiación. Por otra parte, en las señales de 1640 cm^{-1} y 1563 cm^{-1} correspondientes al alargamiento del grupo cetona y sobretonos, respectivamente, se observa un incremento de la intensidad de las bandas hasta 210 min de irradiación, por encima de este tiempo ocurre una disminución de la intensidad. Estos resultados indican la degradación del polímero. Además, físicamente, el material presentó ligera coloración amarillenta adjudicada a la formación de grupos peróxidos [51] producidos durante la activación del TiO_2 con la luz UV. En la Figura 30(b) se observan además dos señales a 3006 cm^{-1} y 3087 cm^{-1} correspondientes al alargamiento de -C-H del metileno [65]. Estas señales son más evidentes a 150 min de irradiación.

En la Figura 31 se muestran los espectros de FTIR de los nanocompuestos de E/T:C_B a las relaciones de 1:2, 1:1, 2:1 y 0:1, monitoreados a intervalos de 30 min. Aparentemente, no hay cambios considerables en los grupos funcionales del EVA por efecto de la irradiación. Quizá, solo son observables ligeros aumentos a determinados tiempos de irradiación y posterior disminución de la intensidad del grupo amida del polímero y alrededor de 1600 cm^{-1} . Cuando se hace la irradiación a la muestra de EVA y arcilla T:C_B 0:1, no son tan evidentes los cambios de las señales. Se considera que la arcilla ayuda a disminuir la degradación del EVA.

Con el fin de calcular a detalle los cambios en intensidades de las señales por efecto de la irradiación con UV y con base en los espectros de infrarrojo se realizaron cálculos a algunas muestras del índice de crecimiento o disminución de las señales en 3300, 1640 y 1562 cm^{-1} , los cuales corresponde al grupo funcional del aditivo amida que forma parte del EVA, tomando como base la señal en 1735 cm^{-1} , la cual sufre menos variación (Figura 32).

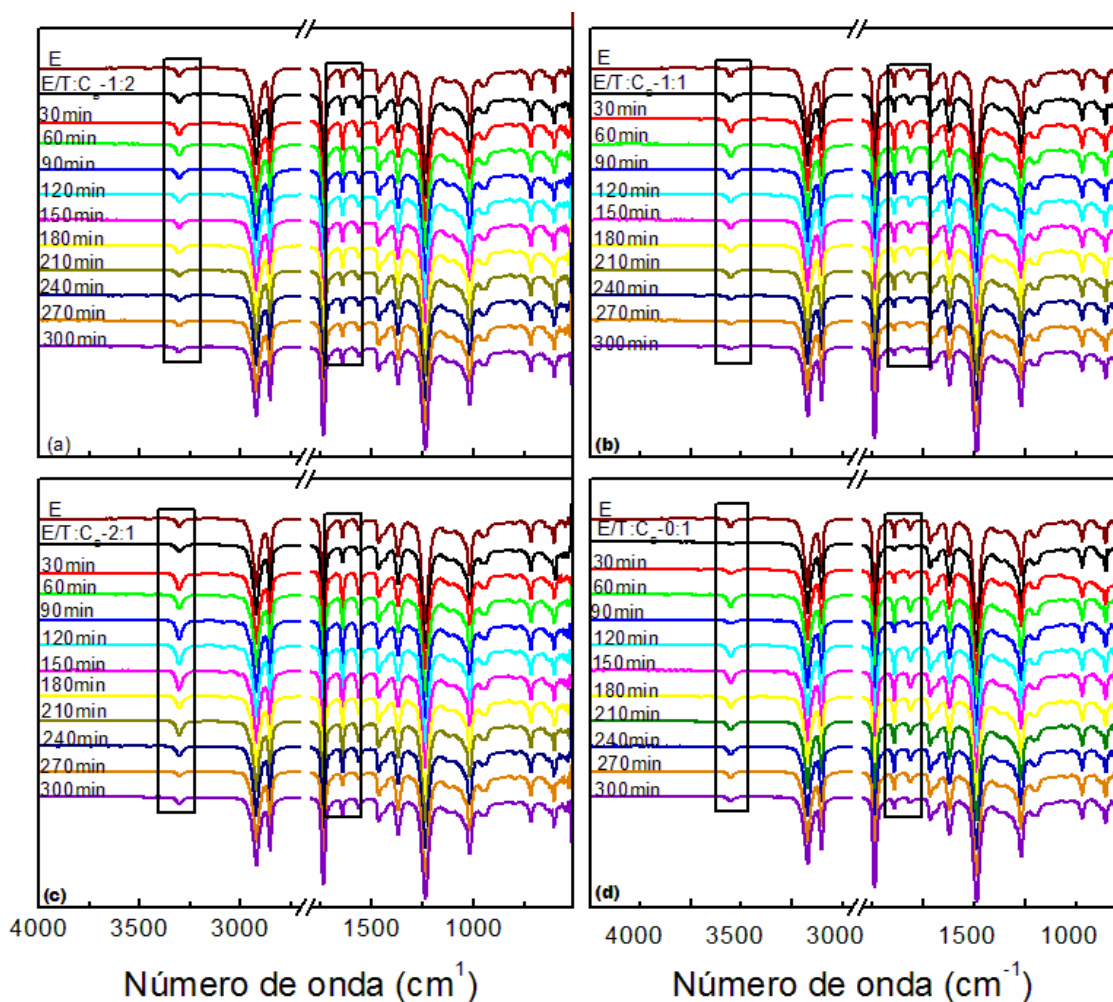


Figura 31. FTIR de los nanocompuestos de E/T:C_B irradiados por luz UV hasta 5 h: (a) E/T:C_B-1:2, (b) E/T:C_B-1:1, (c) E/T:C_B-2:1 y (d) E/T:C_B-0:1.

En la Figura 32(a) siendo la relación 1:0, se observa que las tres señales tienden a aumentar hasta los 150 min de exposición a la irradiación y comparando con EVA (Figura 32d) solo la señal a 3300 cm⁻¹ lo hace. Comparando los resultados de las relaciones T:C_B 1:0 y 0:1, al parecer la presencia de TiO₂ incrementa la intensidad de las bandas y contrariamente la arcilla no genera efectos, aún en la combinación TiO₂:arcilla 2:1. Es posible que la nanoestructuración de la arcilla este funcionando como protección al polímero a la irradiación y ataque de las especies químicas reactivas generadas por el TiO₂.

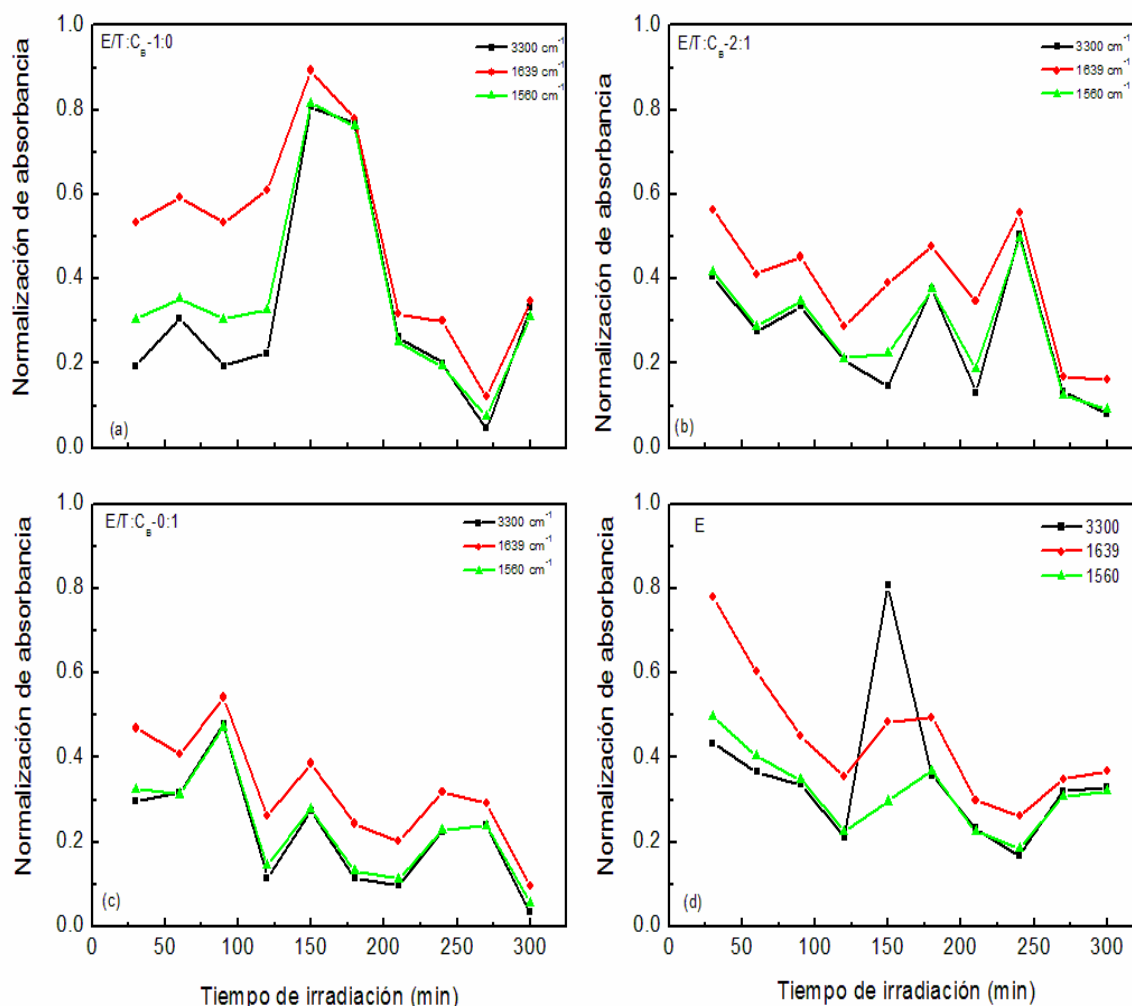


Figura 32. Datos de normalización de absorbancia de los materiales irradiados con lámpara UV de 254 nm hasta las 5 h y analizados a diferentes intervalos de tiempo: (a) E/T:C_B-1:0, (b) E/T:C_B-2:1, (c) E/T:C_B-0:1 y (d) EVA.

Se han reportado evoluciones de grupos carbonilos, indicadores de la degradación en nanocompuestos de hule natural/TiO₂/C30B donde la arcilla presente en el material generó una parcial protección a la degradación del hule [44].

En la Figura 33 se muestran los patrones difracción de rayos-X de los materiales irradiados a las 5 h. En cualquiera de las relaciones no se observan cambios significativos en los materiales, indicativo de que las cadenas poliméricas no sufren considerablemente el efecto de irradiación y solo lo hace el aditivo de amida presente en el copolímero comercial de EVA.

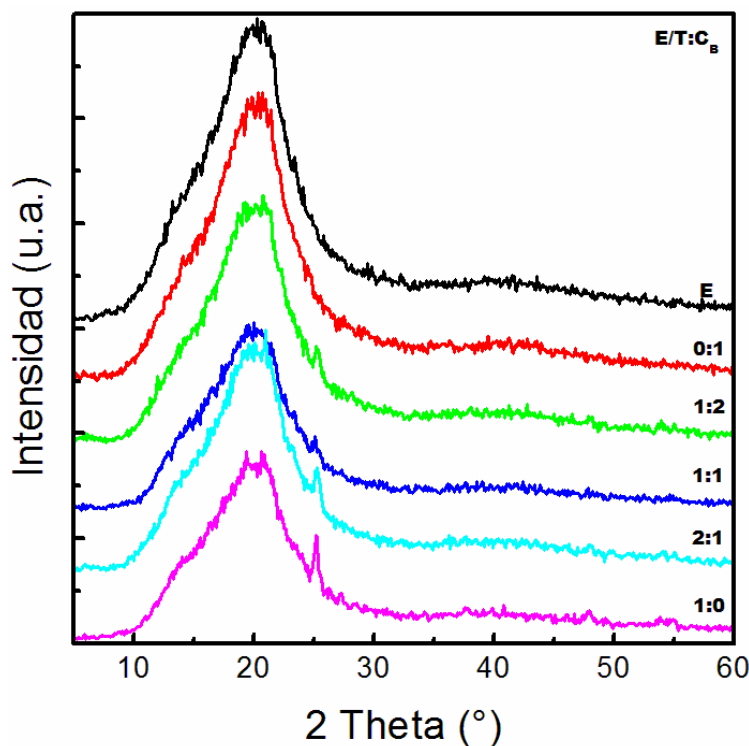


Figura 33. Patrones de difracción de los nanocompuestos E/T:CB irradiados a 5 h con lámpara UV a las diferentes relaciones de T:CB de 0:1, 1:2, 1:1, 2:1 y 1:0.

7.5.1. Efecto del envejecimiento acelerado sobre los nanocompuestos de E/TC_B

Se sometieron las muestras con las relaciones T:CB de 0:1, 1:2, 1:1, 2:1 y 1:0 a una cámara de envejecimiento acelerado con intensidad de 0.78 W/m² y longitud de onda de 340 nm por 3 h.

En la Figura 34 se muestran los espectros de FTIR del EVA irradiado hasta las 3 h con monitoreo de 1 h. Como resultado se tiene que no existen cambios significativos en los grupos funcionales. De acuerdo a lo reportado solo hay cambios en el EVA a condiciones más drásticas de irradiación. Por ejemplo; se han realizado estudios de envejecimiento con longitud de onda de 259 nm a 400 h, de EVA con 18% de VA y negro de humo, teniendo como resultado por FTIR señales de productos de oxidación tales como cetonas y lactonas [66].

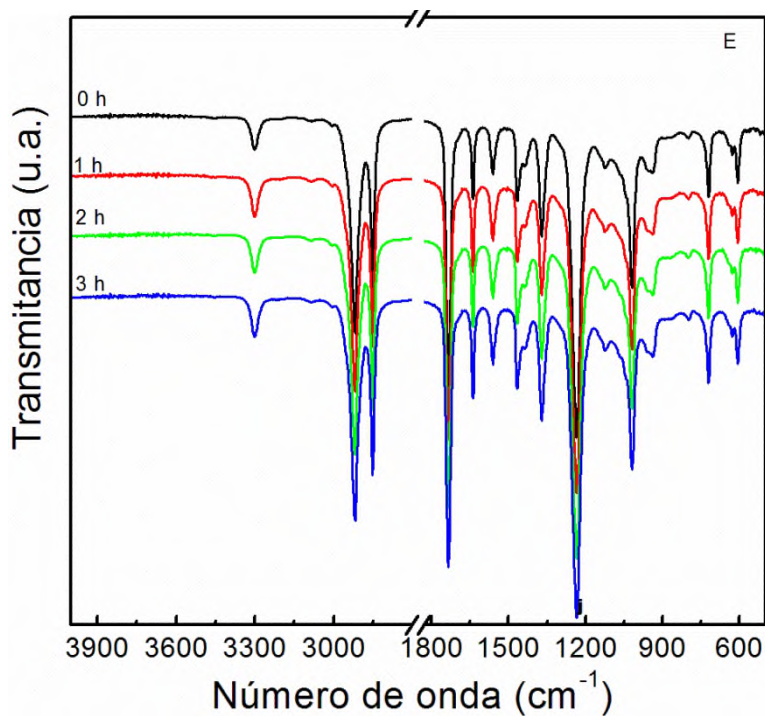


Figura 34. Espectros de FTIR de envejecimiento acelerado de EVA hasta 3 h.

La Figura 35 y 36 muestra los espectros de los materiales a las diferentes relaciones.

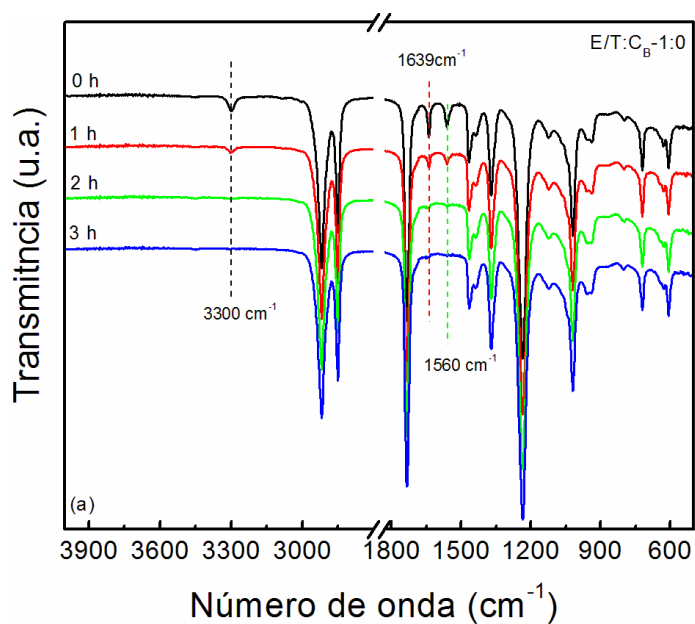


Figura 35. Espectros de infrarrojos del envejecimiento acelerado de E/T:C_B-1:0 hasta 3 h.

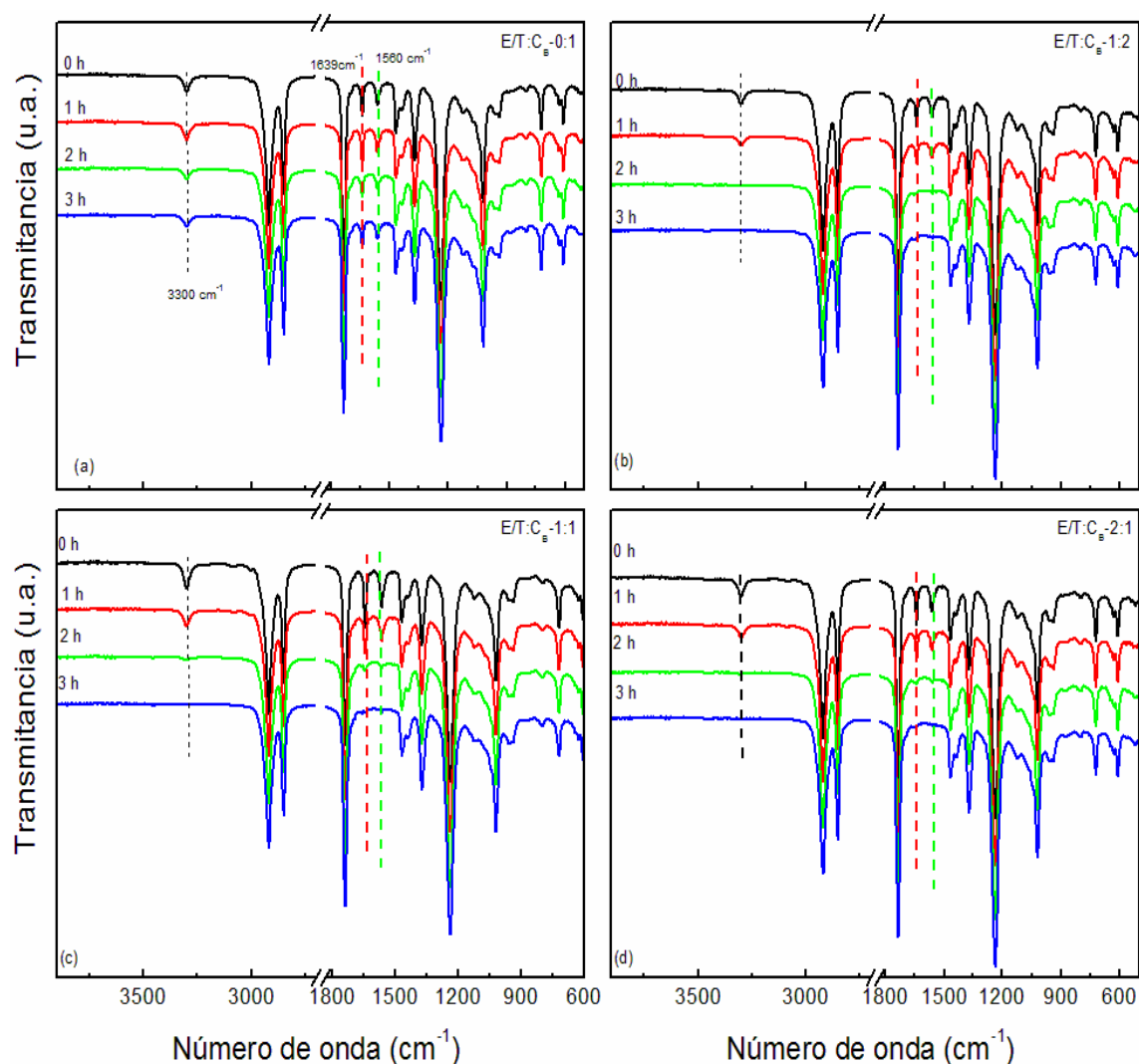


Figura 36. Espectros por FTIR del envejecimiento acelerado de E/T:C_B hasta las 3 h:(a) E/T:C_B-0:1, (b) E/T:C_B-2:1, (c) E/T:C_B-1:1y (d) E/T:C_B-1:2.

Se observa que solo en la relación 0:1 no hay cambios en la señal de 3300 cm⁻¹, la cual corresponde al aditivo amida en el EVA. En las demás relaciones esta señal se pierde a partir de las 2 h de irradiación. Lo mismo sucede con la señales de 1639 cm⁻¹ y 1560 cm⁻¹.

Se realizaron cálculos de variación en intensidad para las señales a 3300 cm⁻¹, 1639 cm⁻¹ y 1560 cm⁻¹ correspondientes al aditivo amida del EVA (Figura 36). Se le realizaron a estas bandas debido a que son las que sufrieron variación cuando los materiales fueron sometidos a irradiación con una lámpara de UV de 254 nm

(resultados discutidos previamente). De acuerdo a los datos de normalización, la intensidad de las bandas disminuye hasta desaparecer cuando hay presencia de TiO_2 y en función del tiempo de irradiación. Se considera que el TiO_2 genera radicales hidroxilos al ser activado por la luz ultravioleta desde la hora, lo cual daña al aditivo presente en el EVA.

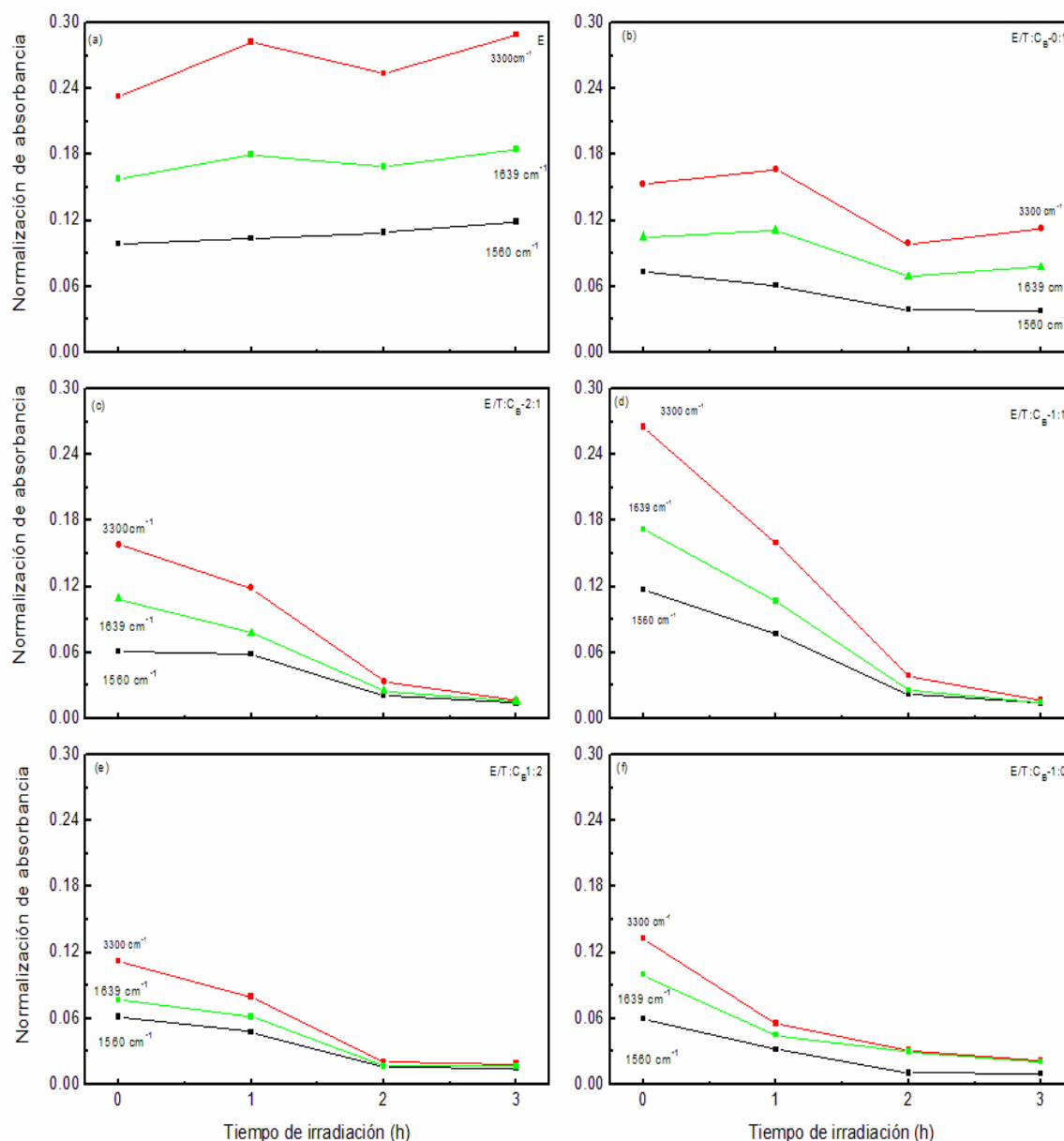


Figura 37. Normalización de la absorbancia de FTIR de los nanocompuestos expuestos a envejecimiento a 3 h: (a) EVA, (b) E/T:C_B-0:1, (c) E/T:C_B-2:1. (d) E/T:C_B-1:1, (e) E/T:C_B-1:2 y (f) E/T:C_B-1:0.

Mantia y colaboradores [67] han realizado estudios de fotooxidación y fotoestabilización del EVA, ya que el EVA se usa como material encapsulante fotovoltaico para la protección de celdas solares [67, 68]. Los autores evaluaron su comportamiento de fotooxidación y los efectos del estabilizador en las propiedades mecánicas. Reportaron que los estabilizadores no son altamente capaces de proteger al polímero, solo reducen la formación de especies oxidativas, pero no reducen las reacciones de escisión en cadena. En otro estudio, evaluaron al EVA con diferentes aditivos expuestos a luz UV artificial a 50°C. Como resultado obtuvieron retraso en la degradación del EVA dependiendo del tipo de estabilizador, pero no se evitó la degradación.

La Figura 38 muestra los cambios físicos que sufren los nanocompuestos después de la exposición a la irradiación por luz UV en la cámara de envejecimiento.

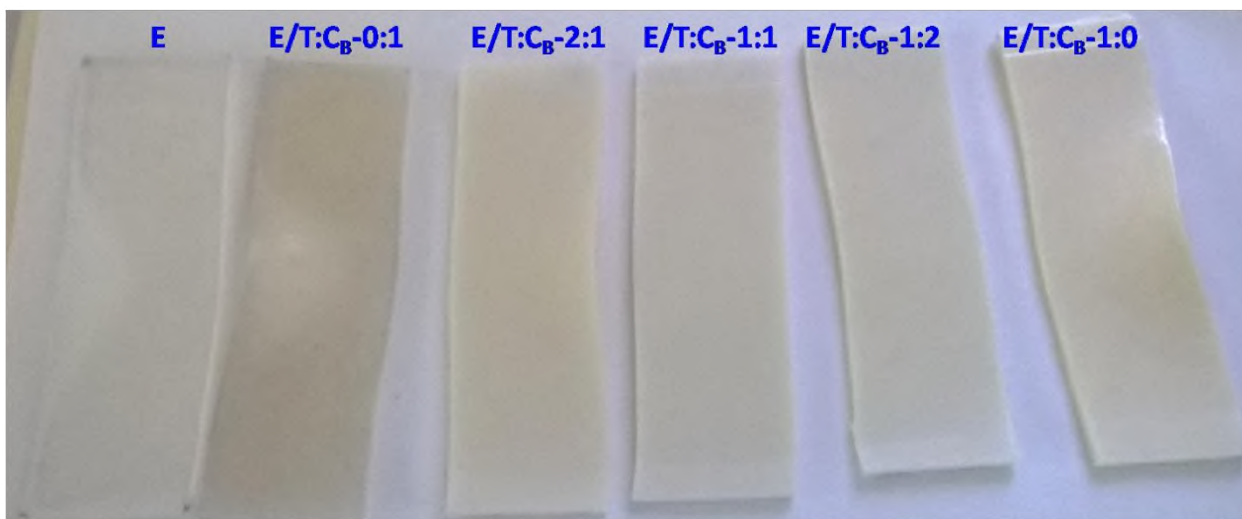


Figura 38. Nanocompuestos de E/T:C_B a relaciones de T/C_B (0:1, 2:1, 1:1, 1:2 y 1:0) expuestos a 1 hora de irradiación.

La matriz polimérica sin irradiar es transparente, a la hora de irradiación no sufre cambios considerables. El nanocompuesto con solo arcilla C_B (relación 0:1) se torna de color beige después de la hora de irradiación, las muestras que contienen TiO₂ son de color blanco, después de una hora de exposición a la irradiación

cambien ligeramente de tonalidad, tendiendo a una coloración amarillenta. Aparentemente, la activación del TiO_2 genera el cambio de coloración en los materiales. Se ha reportado que los cambios de color en diferentes muestras poliméricas resultan de la formación de grupos cromóforos, tales como, carboxilos, carbonilos, cetonas, aldehídos, hidroxilos y/o ésteres y dobles enlaces conjugados en los polímeros por las reacciones de foto-oxidación durante las pruebas de irradiación [69]. Todas las muestras a las diferentes relaciones tienden a reblandecerse con la irradiación. Este efecto es adjudicable al incremento de la temperatura que se mantiene en la cámara.

Después de 2 h de exposición a la irradiación, los materiales son más afectados en su apariencia. En todas las relaciones de T:C_B tienden a reblandecer y aumenta la coloración amarillenta (Figura 39). Tal como se observa, la matriz de EVA no sufre drásticamente cambios de coloración, ni se reblandese como los nanocompuestos.

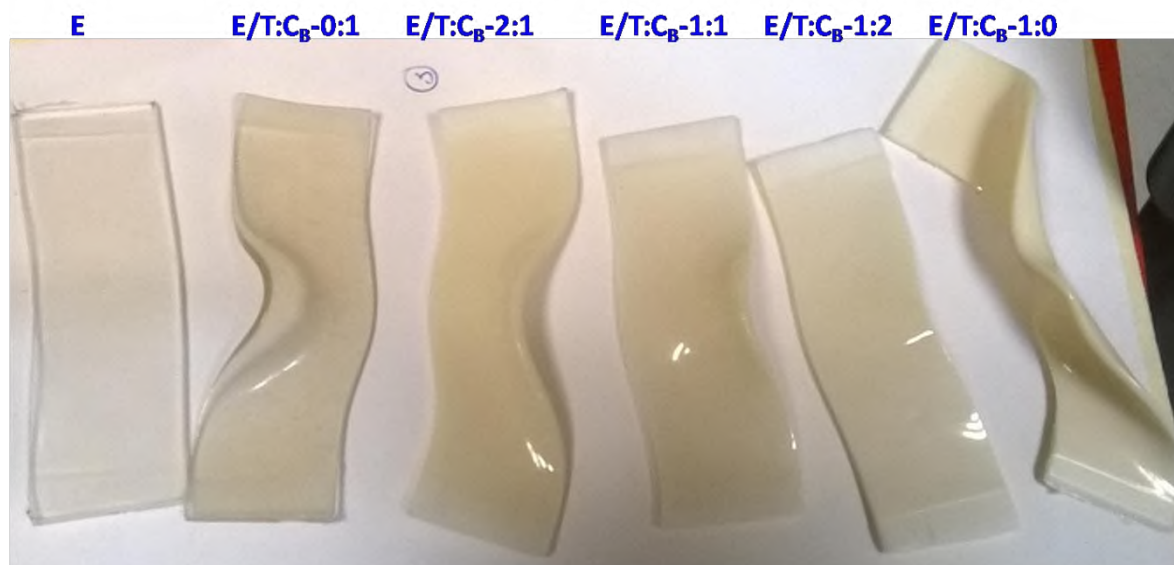


Figura 39. Nanocompuestos de E/T:C_B a las relaciones de T:C_B (0:1, 2:1, 1:1, 1:2 y 1:0) expuestos a 2 h de irradiación UV.

En la Figura 40 se visualizan las muestras envejecida a 3 h. En todas las relaciones ocurre reblandecimiento y aumenta el color amarillento. La mayor deformación se observa en la relación donde solo hay EVA con TiO_2 (1:0).



Figura 40. Nanocompuestos de E/T:Cb a relaciones de T:Cb (0:1, 2:1, 1:1, 1:2 y 1:0) expuestos a 3 h de irradiación UV.

Cong y colaboradores han reportado estudios del efecto del TiO_2 sobre la fotodegradación de EVA/PLA bajo condiciones de envejecimiento acelerado. Los autores obtuvieron como resultado cambios de coloración de blanco a amarillo, cambios en viscosidad y formación de huecos en la matriz [69]. En previos estudios se ha reportado el envejecimiento acelerado de nanocompuestos de hule natural/arcilla/ TiO_2 sugiriendo que el TiO_2 tal como se esperaba genera daño en los materiales, pero el daño es minimizado en la combinación de TiO_2 /arcilla dispersado en el hule natural [70].

VIII. CONCLUSIONES

Se desarrollaron nanocompuestos de EVA con arcilla y TiO_2 a diferentes relaciones de nanopartículas inorgánicas. Se obtuvieron materiales nanoestructurados con cualquiera de las dos arcillas organomodificadas C_A y C_B . Se estudiaron tres sistemas de alimentación (S1, S2 y S3), siendo el S2 el mejor sistema.

Los resultados obtenidos por FTIR de los productos en cualquiera de los sistemas S1, S2 y S3 no mostraron cambios significativos en los grupos funcionales, indicando la ausencia de interacciones químicas covalentes entre los componentes. No obstante, ocurre compatibilidad por interacciones débiles, considerando la homogeneidad en la dispersión y los cambios en las propiedades mecánicas.

De acuerdo a los resultados los mejores materiales fueron usando S2 y con C_B .

Los resultados por WADX del S2-E/T: C_B y S3-E/T: C_B indicaron la formación de materiales nanoestructurados, con morfologías tipo intercalada-exfoliada. En el análisis morfológico por SEM se observaron pequeños aglomerados de arcilla y de TiO_2 , junto con láminas de la arcilla altamente separadas y dispersadas.

Los nanocompuestos del S2-E/T: C_B fueron autoextinguibles durante la prueba de flamabilidad, con cambios de coloración de flama dependiendo del componente inorgánico presente. Aquellos con arcilla no mostraron goteo, lo cual se adjudica al efecto de barrera al oxígeno generado por una alta dispersión nanométrica de las láminas de la arcilla en el polímero.

El estudio fotodegradativo de los nanocompuestos S2-E/T: C_B mostró que a mayor relación de TiO_2 mayor es la actividad fotodegradativa en el copolímero de EVA. El aumento de la temperatura en las pruebas y la presencia de los componentes

inorgánicos generaron cambios en la coloración y reblandecimiento de los materiales.

IX. REFERENCIAS

- [1] Muralidharana M. N., Kumar S. A., Thomas S. Morphology and transport characteristics of poly (ethylene-co-vinyl acetate)/clay nanocomposites. *Journal of Membrane Science*. 315, 147–154. **2008**
- [2] Feldmann M., Heim H. P., Zarges J. C. Influence of the process parameters on the mechanical properties of engineering biocomposites using a twin screw extruder. *Composites: Part A*. 83, 113-119, **2016**.
- [3] <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/340502?lang=es®ion=M>.
- [4] Canto L.B. On the coarsening of the phase morphology of PP/EVA blends during compounding in a twin screw extruder. *Polymer Testing*. 34, 175-182. **2014**.
- [5] Pasanovic-Zujo V. , Kumar G. R., Bhattacharya S. N. Effect of vinyl acetate content and silicate loading on EVA nanocomposites under shear and extensional flow. *Rheology Acta*.43, 99–108. **2004**.
- [6] H.R. Dennis, D.L. Hunter, D. Chang, S. Kim, J.L. White, J.W. Cho, D.R. Paul. Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites. *Polymer*. 42, 9513-9522, **2001**.
- [7] Richard A. Vaia and Emmanuel P. Giannelis. Polymer Melt Intercalation in Organically-Modified Layered Silicates: Model Predictions and Experiment. *Macromolecules*. 30, 8000-8009. **1997**.
- [8] Henderson A. M. Ethylene-vinyl acetate (EVA) copolymers: A general review. *Electrical Insulation Magazine*, IEEE.9, 30-38. **1993**.
- [9] Cheraghi B. H., Soheilmoghaddam M., Pour R. H., Adelnia H., Mohamad Z., Mechanical, thermal and flammability properties of ethylene-vinyl acetate (EVA)/sepiolite nanocomposites. *Polymer Testing*.37, 117-122. **2014**.
- [10] Cardenas S. H, Croxatto A. H., Rabagliati C F. Use of non-steroidal anti-inflammatory drugs melaxican and piroxicam, administered intravaginally, for interruption of a woman´s ovulation process. *European Patent Application*. No. de aplicación 11764669.5. **2014**.

- [11] González B. J., Castillo E., Caldito J. F. Coefficient of thermal expansion of TiO₂ filled EVA based nanocomposites. A new insight about the influence of filler particle size in composites. *European Polymer Journal*. 49, 1747-1752. **2013**.
- [12] Paul D. R., Robeson L.M. Polymer nanotechnology: *Nanocomposites*. *Polymer*. 49, 3187–3204. **2008**.
- [13] Zanetti M., Lomakin S. Camino G. Polymer layered silicate nanocomposites. *Macromolecular Materials and Engineering*. 279, 1-9. **2000**.
- [14] Alexandre M., Dubois P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering*. 28, 1-63. **2000**.
- [15] Colonna S., Cuttica F., Frache A. Aging of EVA/organically modified clay. Effect on dispersion, distribution and combustion behavior. *Polymer Degradation and Stability*. 107, 184-187. **2014**.
- [16] http://www.neunano.com/index.php?option=com_content&view=article&id=71&Itemid=82.
- [17] Gianelli W., Camino G., Dintcheva N. T., Lo Verso S., La Mantia F. P. EVA-Montmorillonite nanocomposites: Effect of processing conditions. *Macromolecular Materials and Engineering*. 289, 238–244. **2004**.
- [18] Zhang W., Chen D., Zhao Q., Fang Y. Effects of different kind of clay and different vinyl acetate content on the morphology and properties of EVA/clay nanocomposites. *Polymer*. 44, 7953-7961. **2003**.
- [19] Peeterbroeck S., Alexandre M., Jerome R., Dubois Ph. Poly (ethylene-co-vinyl acetate)/clay nanocomposites: Effect of clay nature and organic modifiers on morphology, mechanical and thermal properties. *Polymer Degradation and stability*. 90, 288-294. **2005**.
- [20] Pistor V., Lizot A., Fiorio R., Zattera A. J. Influence of physical interaction between organoclay and poly (ethylene-co-vinyl acetate) matrix and effect of clay content on rheological melt state. *Polymer*. 51, 5165-5171. **2010**.

- [21] Valera Z. M., Ramírez V.E., Medellín R. F. J., Huerta M. B. M. Thermal stability and flammability properties of heterophasic PP-EP/EVA/organoclay nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*. 91, 1319-1325. **2006**.
- [22] Beltrán M. I., Benavente V., Marchante V., Marcilla A. The influence of surfactant loading level in a montmorillonite on the thermal, mechanical and rheological properties of EVA nanocomposites. *Applied Clay Science*. 83–84, 153–161. **2013**.
- [23] Ramírez V. E., Valera Z. M., Sánchez V. S., Hernández V. J. S., Ibarra C. F. F. Effect of processing conditions on the structural morphology of PP-EP/EVA/organoclay ternary nanocomposites. *Polymer Bulletin*. 62, 391–403. **2009**.
- [24] Diebold U. Structure and properties of TiO₂ surfaces: a brief review. *Applied Physics A-Materials Science & Processing*. 76, 681-687. **2003**.
- [25] Fujishima A., Rao T. N., Tryk D. A. Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 1, 1–21. **2000**
- [26] Loghman K., Mohammad E. Y., Ramin K., Abosaeed R., Mohammad M. Optimizing the photocatalytic properties and the synergistic effects of graphene and nano titanium dioxide immobilized on cotton fabric. *Applied Surface Science*. 332, 665–673. **2015**.
- [27] Dorian A. H. Hanaor and Charkes C. Sorrell. Review of the anatase to rutile phase transformation. *Journal Material Science*. 46, 855-874, **2011**.
- [28] Fischer K., Grimm M., Meyers J., Dietrich C., Gläser R., Schulze A. Photoactive microfiltration membranes via directed synthesis of TiO₂ nanoparticles on the polymer surface for removal of drugs from wáter. *Journal of Membrane Science*. 478, 49-57. **2015**.
- [29] Rengifo H. J. A., Pulgarin C., Machuca F., Sanabria J. TiO₂ photocatalytic inactivation under simulated solar light of bacterial consortia in domestic wastewaters previously treated by UASB, duckweed and facultative ponds. *Química Nova*. 33, 8, 1636-1639. **2010**.
- [30] Fujishima A., Zhang X. Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches. *Composites Rendus Chimie*. 9, 750-760. **2006**.

- [31] Zhang T., Oyama T., Aoshima A., Hidaka H., Zhao J., Serpone N. Photooxidative N-demethylation of methylene blue in aqueous TiO₂ dispersions under UV irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 140, 163-172. **2001**.
- [32] Liu Q., Liu L., Song J., Liang J., Luo Q., Wang D. Visible light photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles hybridized by conjugated derivative of polybutadiene. *Superlattices and Microstructures*. 69, 164–174. **2014**.
- [33] Liu X., Chen Q., Lv L., Feng X., Meng Xi. Preparation of transparent PVA/TiO₂ nanocomposite films with enhanced visible-light photocatalytic activity. *Catalysis Communications*. 58, 30-33. **2015**.
- [34] Akbal F. Photocatalytic degradation of organic dyes in the presence of titanium dioxide under UV and solar light: *Effect of operational parameters*. *Environmental progress*. 24, 317-322. **2005**.
- [35] Gumiero M., Peressini D., Pizzariello A., Sensidoni A., Iacumin L., Comi G., Toniolo R. T. Effect of TiO₂ photocatalytic activity in a HDPE-based food packaging on the structural and microbiological stability of a short-ripened cheese. *Food Chemistry*, 138, 1633–1640. **2013**.
- [36] Saisy K. E., Suma K. K., Rani J. Thermal and mechanical properties of polypropylene/titanium dioxide nanocomposite fibers. *Materials and Design*, 37, 537-542. **2012**.
- [37] Burke M., Young R. J., and Stanford J.L. The relationship between structure and properties in titanium dioxide filled polypropylene. *Polymer Bulletin*, 30, 361-368. **1993**.
- [38] Liu Z., Jin J., Chen S., Zhang J. Effect of crystal form and particle size of titanium dioxide on the photodegradation behaviour of ethylene-vinyl acetate copolymer/low density polyethylene composite. *Polymer Degradation and Stability*, 96, 43-50. **2011**.
- [39] Valentim S. A. C., Tavares B. M. I., Oliveira S. E. Effect of adding TiO₂ to ethylene vinyl acetate copolymer on the latter's thermal properties and crystallinity. *Química Nova*, 37, 255-259. **2014**.

- [40] De la Cruz C. J. F. Materiales Nanocompuestos de EVA/TiO₂. Efecto de las nanopartículas de TiO₂ en el coeficiente de expansión térmica. *Tesis de Licenciatura en Ingeniería Técnica en Mecánica*. Universidad Carlos III de Madrid. Madrid, España. **2013**.
- [41] Boutoumi N. K., Boutoumi H, Khalaf H., Bernard D. Synthesis and characterization of TiO₂-Montmorillonite/Polythiophene-SDS nanocomposites: Application in the sonophotocatalytic degradation of rhodamine 6G. *Applied Clay Science*. 80-81, 56-62. **2013**.
- [42] Yescas Y. A. Estudio de la dispersión de nanoarcillas organomodificadas y de dióxido de titanio en hule natural. *Tesis de Licenciatura en Ciencias Químicas*. Universidad del Papaloapan. Tuxtepec, Oaxaca, México. **2012**.
- [43] Valera Z. M., Yescas Y. A., Juárez A. E. A., Aguirre C. A., Aparicio S. A., Ramírez V. E., Sepúlveda G. S., Sánchez V. S. Immobilization of TiO₂ nanoparticles on montmorillonite clay and its effect on the morphology of natural rubber nanocomposites. *Polymer Bulletin*, 71, 1295–1313. **2014**.
- [44] Castro H. B. Estudio del Comportamiento fotodegradativo de nanocompuestos de hule natural/arcilla/dióxido de titanio sobre azul de metileno. *Tesis de Licenciatura en Ciencias Químicas*. Universidad del Papaloapan, Tuxtepec, Oaxaca, México. **2013**.
- [45] Agüero V. D. Efecto de la modificación de la arcilla montmorillonita sobre el comportamiento estructural y degradativo en películas de almidón/TiO₂/arcilla. *Tesis de Maestrías en Ciencias Químicas*. Universidad del Papaloapan, Tuxtepec, Oaxaca, Mexico. **2015**.
- [46] Standard Test Method for Tensile Properties of Plastic. Designation: D-638-99.
- [47] Standard Test Method for Rate of Burning and/or Extent and Time of Burning of plastics in a Horizontal Position. ASTM D635. **2014**.
- [48] Valera Z. M. Estudio de las interacciones entre una matriz polimérica y arcillas órgano-modificadas en nanocompuestos de PP-EP/EVA-Nanoarcilla. *Tesis de Doctorado en Polímeros*. Centro de Investigación en Química Aplicada. Saltillo, Coahuila, México. **2006**.

- [49] Peeterbroeck S., Alexander M., Jerome R. and Dubois P. Poly(ethylene-co-vinyl acetate)/clay nanocomposites: Effect of clay nature and organic modifiers on morphology, mechanical and thermal properties. *Polymer Degradation and Stability*. 90, 2, 288-294. **2005**.
- [50] Yuan Q. R. and John M. Pochan. Mechanics of Polymer- Clay Nanocomposites. *Macromolecules*. 40, 290-296. **2007**.
- [51] Allen N. S., Edge M., Rodríguez M., Liauw C. M., Fontan E. Aspects of the thermal oxidation, yellowing and stabilisation of ethylene vinyl acetate copolymer. *Polymer Degradation and Stability*. 71, 1-14. **2001**.
- [52] Saisy K. E., Suma K. K. and Rani J. Thermal and mechanical properties of polypropylene/titanium dioxide nanocomposite fibers. *Materials and Design*. 37, 537-542. **2012**.
- [53] Zanetti M., Pierangiola B. and Luigi C. Thermal degradation behaviour of PE/clay nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*. 85, 657-665. **2004**.
- [54] Zanetti M., Camino G., Thomann R. and Mülhaupt R. Synthesis and thermal behaviour of layered silicate-EVA nanocomposites. *Polymer*. 42, 4501-4507. **2001**.
- [55] Gcwabaza T., Suprakas S. R., Walter W. F. and Arjun M. Morphology and properties of nanostructured materials based on polypropylene/ poly(butylene succinate) blend and organoclay. *European Polymer Journal*. 45, 353-367, **2009**.
- [56] Raluca N. Darie, Paslaru E., Sdrobis A., Pricope G. M., Hitruc G. E., Poiata A. , Baklavaridis A. and Vasile C. Effect of nanoclay hydrophilicity on the Poly(lactic acid)/clay nanocomposites properties. *Industrial Engineering Chemistry Research*. 53, 7877-7890, **2014**.
- [57] Vaia R.A. Giannelis E. P. Polymer Melt Intercalation in Organically-Modified Layered Silicates: Model Predictions and Experiment. *Macromolecules* 30 , 8000 8009.36. **1997**.
- [58] Deka B. K., Maji T. K. Effect of TiO₂ and nanoclay on the properties of wood polymer nanocomposite. *Composites: Parte A*. 42, 2117-2125. **2011**.

- [59] Runcy W., Sajeev M. G., Hanna J. M., Tomas S. P., Anil K. S, and Sabu T. Clay intercalation and its influence on the morphology and transport properties of EVA/Clay Nanocomposites. *The Journal of Physical Chemistry*. 116, 2002-20014. **2012**.
- [60] Hojatollah B., Younes M., Abdulrasoul O., Babak G., Ziba G. H. Synthesis of clay-TiO₂ nanocomposite thin films with barrier and photocatalytic properties for food packaging application. *Journal of Applied Polymer Science*. 41764, 1-8. **2015**.
- [61] Morawiec J., Pawlak A., Slouf M., Galeski A., Piorkowska E., Krasnikowa N. Preparation and properties of compatibilized LDPE/organo-modified montmorillonite nanocomposites. *European Polymer Journal*. 41, 1115-1122. **2005**.
- [62] http://www.acofarma.com/admin/uploads/download/4421e95950815135309a3ec3e662814572e4644c2695/main/files/Butilhidroxitolueno__BHT_.pdf.
- [63] Tao T., Zhe Wang X. D., Haiou Y., Zhiwei J., Jie L. Mechanism on flame retardancy of polystyrene/clay composites-The effect of surfactants and aggregate state of organoclay. *Polymer*. 50, 5794–5802. **2009**.
- [64] Nihat A. I. , Huseyin O. G. , Cevdet K. Nanoclay synergy in flame retarded/glass fibre reinforced polyamide 6. *Polymer Degradation and Stability*. 94 2241–2250. **2009**.
- [65] Jamroz N.U. Determination of Vinyl Acetate (VA) Content of Ethylene-vinyl Acetate (EVA) Copolymers in Thick Films by Infrared Spectroscopy. *Journal of the Chemical Society of Pakistan*. 25, 2, 84-87. **2003**.
- [66] Mehmet C. and Murat S. A comparative study of UV aging characteristic of poly(ethylene-co-vinyl acetate) and poly(ethylene-co-vinyl acetate)/ carbon black mixture. *Polymer For Advanced Technologies*. 16, 61–66. **2005**.
- [67] La Mantia F.P., Malatesta V., Ceraulo M., Mistretta M.C., Koci P. Photooxidation and photostabilization of EVA and cross-linked EVA. *Polymer Testing*. 51, 6-12. **2016**.

- [68] Jentsch A., Eichhorn K.-J., Voit B. Influence of typical stabilizers on the aging behavior of EVA foils for photovoltaic applications during artificial UV-weathering. *Polymer Testing*. 44, 242-247. **2015**.
- [69] Do Van C., Nguyen Thi Thu T., Nguyen V. G., Tran D. L. and Thai H. Effect of TiO₂-Crystal Forms on the Photodegradation of EVA/PLA blend Under Accelerated Weather Testing. *Journal of Electronic Materials*. 45, 5, 2536-2546. **2016**.
- [70] Shunashi D. B.. Efecto de la molienda mecánica en la arcilla montmorillonita y su influencia en la formación de nanocompositos de hule natural/dióxido de titanio/arcilla. *Tesis de Maestría en Ciencias Químicas*. Universidad del Papaloapan. Tuxtepec, Oaxaca, México. **2015**.

X. PARTICIPACIÓN EN CONGRESOS Y ESTANCIAS

- Beatriz Castro Hilario, Mario Valera Zaragoza, Eduardo Ramírez Vargas, Erick A. Juárez Arellano y Alejandro Aparicio Saguilán. Soportes Fotodegradables Nanoestructurados EVA/TiO₂/Arcilla. 4^a Reunión de Materiales, Nanotecnología y Ciencias Aplicadas. San Juan Bautista Tuxtepec, Oaxaca. 30 de Junio y 1 de Julio 2016.
- Beatriz Castro Hilario, Mario Valera Zaragoza, Eduardo Ramírez Vargas, Erick Adrián Juárez Arellano y Alejandro Aparicio Saguilán. Estudio de las condiciones de procesamiento en fundido de nanocompuestos etilenoacetato de vinilo/dióxido de titanio. VII Congreso Nacional de Ciencia e Ingeniería en Materiales. Puebla de Zaragoza, México, 2-4 de marzo 2016.
- Beatriz Castro Hilario, Miguel A. García Muñoz, Mario Valera Zaragoza, Eduardo Ramírez Vargas, Erick A. Juárez-Arellano, Alejandro Aparicio Saguilán y Andrés Aguirre-Cruz. Efecto de la organoarcilla C20A sobre las propiedades fisicoquímicas y de biodegradación de películas de EVA-almidón. VII Congreso Nacional de Ciencia e Ingeniería en Materiales. Puebla de Zaragoza, México, 2-4 de marzo 2016.
- Estancias en el Departamento de Procesos de Transformación de Plásticos del Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), en la ciudad de Saltillo, Coahuila, del 28 de Septiembre al 9 de Octubre del 2015 y del 10 de Mayo al 10 de Junio del 2016.