



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**“ESTUDIO DE LA ADHESION EN NANOCOMPUESTOS DE
POLI ALCOHOL VINILICO- MONTMORILLONITA”**

AREA DE INVESTIGACION: POLIMEROS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO QUÍMICO**

AUTOR: JUANA ADRIANA MORALES NAVARRETE

DIRECTOR DE TESIS: DR. ALFREDO MACIEL CERDA.

MEXICO



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

DEDICATORIAS

A Dios por permitirme llegar a este momento tan especial en mi vida. Por los triunfos y los momentos difíciles que me han enseñado a valorarte cada día mas.

A mis padres por toda su confianza.

A mi mamá ya que todo lo que he logrado ha sido siempre impulsado por su amor incondicional, ¡Gracias por darme la vida!

A mi padre que es el mejor hombre del mundo y además se convirtió en mi mejor amigo y el más brillante de los maestros.

¡LOS QUIERO!

A toda mi familia le agradezco el apoyo y el que siempre se hayan sentido orgullosos de mí.

A mis hermanos, ya que no son hermanos solo los que comparten la sangre si no los que comparten el cariño que nosotros compartimos, a Carlos Alberto, Wendy, Sergio, Alfredo, Rayo, Alfonso, Hugo, Violeta, Franchelia, Lourdes, Guadalupe, Jorge, Luis, Ana y Héctor.

A Gerardo porque siempre estuviste conmigo y me ayudaste a no sentirme derrotada, gracias por ser mi fuerza Te Quiero.

Al Doctor Alfredo Maciel por su guía y todo lo que aprendí a su lado.

Al Ingeniero Ernesto Sánchez gracias por brindarme su tiempo pero sobre todo por su amistad.

A la Universidad Nacional Autónoma de México y en especial a la Facultad de Estudios Superiores Zaragoza que me permitió conocer y formar parte de una generación de gente triunfadora

AGRADECIMIENTOS

Al Instituto de Investigaciones en Materiales por permitirme realizar este trabajo en sus instalaciones.

Al Dr. Alfredo Maciel Cerda por dirigir este trabajo además de ayudarme a preparar las muestras y realizar las pruebas mecánicas.

Al Ing. Ernesto Sánchez por su colaboración al realizar las pruebas mecánicas.

Al Dr. José Guzmán Mendoza por ayudarme con la preparación de las muestras y por las fotografías del microscopio de transmisión.

Al Dr. Miguel Ángel Canseco por realizar las pruebas de calorimetría, gracias por sus explicaciones y su paciencia.

A la IQ Leticia Baños que realizó las pruebas de rayos X.

A la Dra. María del Pilar Gutiérrez Amador gracias por ayudarme a interpretar los difractogramas que obtuvimos y por brindarme su apoyo y amistad.

A la Lic. María Teresa Vázquez y la Sra. Sara Jiménez que me ayudaron a encontrar artículos relacionados con mi investigación.

A José de los Ángeles le agradezco por su amabilidad al prestarme herramientas y ayudarme cuando necesite hacer cosas en el taller.

Al ing. Fernando Silvar por su ayuda al proporcionarme el nitrógeno líquido necesario para fracturar mis muestras.

A la Lic. Carmen Vázquez Caballero porque sin usted no hubiera ingresado al Instituto y porque siempre que la necesite estuvo dispuesta a ayudarme.

GRACIAS.

**"¿y si en vez de planear tanto, voláramos un poco
mas alto?"**

Mafaldo
Quino

INDICE

	Pag.
CAPITULO I	
INTRODUCCION	
1.1. INTRODUCCION	1
1.2. OBJETIVOS	3
1.3. HIPOTESIS	3
 CAPITULO II	
ANTECEDENTES DE LOS NANOCOMPUESTOS	
2.1. PROBLEMA ABORDADO	4
2.2. ESTRATEGIA PROPUESTA	
Aplicación del Poli alcohol vinílico como adhesivo para madera	5
2.3. LOS NANOCOMPUESTOS	7
2.4. ARCILLAS	8
2.5. MONTMORILLONITA	10
2.6. POLIMEROS	12
2.7. POLI ALCOHOL VINILICO (PVA)	12
2.8. FORMAS DE OBTENCIÓN	14
2.8.1. Nanocompuestos intercalados	15
2.8.2. Nanocompuestos floculados	15
2.8.3. Nanocompuestos exfoliados	15
2.9. LA EXPANSION CONTROLADA	16
2.10. ADHESION	18
2.10.1. El modelo de adhesión mecánica.	22
2.10.2. La teoría de la difusión.	22
2.10.3. La teoría eléctrica.	22
2.10.4. La teoría de la adsorción termodinámica o mojado superficial	22
2.11. TECNICAS DE CARACTERIZACION	24
2.11.1. Rayos X	24
2.11.2. Análisis Térmico	25
2.11.2.1. <i>Transición Vítrea (Tg)</i>	26
2.11.2.2. <i>DSC</i>	26
2.11.3. <i>Microscopía de Transmisión</i>	27
2.11.4. <i>Juntas Adhesivas</i>	29

**CAPITULO III
PARTE EXPERIMENTAL**

3.1. PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DEL NANOCOMPUESTO A BASE DE PVA	32
3.2. DESCRIPCION DE MATERIALES	32
3.3. EQUIPO Y CONDICIONES PARA CARACTERIZACION DEL MATERIAL	34
3.3.1. Rayos X	34
3.3.2. Juntas Adhesivas	35
3.3.3. TGA	36
3.3.4. DSC	36
3.3.5. Microscopía de transmisión	37

**CAPITULO IV
RESULTADOS Y DISCUSION**

4.1. PROPIEDADES TERMICAS	
4.1.1. TGA	40
4.1.2. DSC	43
4.2. JUNTAS ADHESIVAS	47
4.3. MICROSCOPIA DE TRANSMISION	51
4.4. RAYOS X	52

CONCLUSIONES	56
APENDICE 1	57
APENDICE 2	59
APENDICE 3	60
APENDICE 4	63
GLOSARIO DE ABREVIATURAS	64
REFERENCIAS	65

INDICE DE FIGURAS

	Pag.
FIGURA 1.- Efecto del peso molecular en el nivel de hidólisis en las Propiedades físicas del PVA	5
FIGURA 2.- Unidad básica de los silicatos.	8
FIGURA 3.- Familia de la Montmorillonita	10
FIGURA 4.- Estructura de la Montmorillonita.	11
FIGURA 5.- Orientación de las moléculas orgánicas en función de la carga eléctrica creciente.	17
FIGURA 6.- Etapas sucesivas de la intercalación.	17
FIGURA 7.- Fases de una unión adhesiva.	19
FIGURA 8.- Angulo de contacto en la interfase entre un líquido y un sólido.	23
FIGURA 9.- Diferentes tipos de mojado.	23
FIGURA 10.- Ejemplo de un difractograma de Rayos X.	24
FIGURA 11.- Diagrama ilustrativo de un DSC.	27
FIGURA 12.- Ejemplo de un nanocompuesto exfoliado.	29
FIGURA 13.- Tipos de fallo de una unión adhesiva.	30
FIGURA 14.- Diferentes esfuerzos de las uniones adhesivas.	30
FIGURA 15.- Muestras en estado puro y seco	
A) Poli Alcohol Vinílico.	
B) Montmorillonita.	33
FIGURA 16- Instrumento para Rayos X.	34
FIGURA 17- Forma de las muestras para Rayos X	34
FIGURA 18- Realización de muestras para juntas adhesivas.	35
FIGURA 19 Máquina Universal INSTRON.	35
FIGURA 20- TGA 2950.	36
FIGURA 21- DSC 2910.	37
FIGURA 22- Partes de un microscopio electrónico de transmisión.	38
FIGURA 23- Ultramicrotomo.	38
FIGURA 24- Microscopio de transmisión de electrones.	39
FIGURA 25- Termograma de la Montmorillonita.	41
FIGURA 26- Termograma del Poli Alcohol Vinílico.	41
FIGURA 27- Termograma de la muestra con 10% de MMT.	42
FIGURA 28- DSC del Poli Alcohol Vinílico.	44
FIGURA 29 DSC de la Montmorillonita.	44
FIGURA 30- DSC de la muestra con 1% de MMT.	46
FIGURA 31- DSC de la muestra con 10% de MMT.	46
FIGURA 32- Tipos de fallas en pruebas de adhesión.	46
FIGURA 33- Resultados de Microscopia de Transmisión.	
A) A 10 K	51
B) A 15 K	51
FIGURA 34- Difractograma de la Montmorillonita.	53

	Pag.
FIGURA 35- Difractograma del Poli Alcohol Vinílico.	53
FIGURA 36- Difractograma de la mezcla de Poli Alcohol Vinílico con 10%de Montmorillonita.	55
FIGURA 37- Proceso de obtención del PVA.	59
FIGURA 38- Termograma de la muestra con 1% de montmorillonita.	60
FIGURA 39Termograma de la muestra con 3% de montmorillonita.	61
FIGURA 40- Termograma de la muestra con 5% de montmorillonita.	61
FIGURA 41- Termograma de la muestra con 7% de montmorillonita.	62
FIGURA 42- Difractograma de la muestra con 1% de MMT.	63
FIGURA 43- Difractograma de la muestra con 3% de MMT.	63
FIGURA 44- Difractograma de la muestra con 5% de MMT.	64
FIGURA 45- Difractograma de la muestra con 7% de MMT.	64

INDICE DE TABLAS Y GRAFICAS.

	Pag.
TABLA 1.- Adhesión de soluciones de Poli Alcohol Vinílico a 2 tipos De sustratos.	6
TABLA 2.- Aprovechamiento del PVA por rama de aplicación.	13
TABLA 3.- Propiedades del PVA comparadas con el polietileno.	14
TABLA 4.- Propiedades físicas de la MMT empleada (PGN) comparada Con otras MMT de la misma compañía (PGW y PGV)	33
TABLA 5.- Resultados de TGA.	40
TABLA 6.- Tipo de agua contenida en los minerales.	45
TABLA 7.- Resultados de DSC.	47
GRAFICA 1.- Relación entre el % de MMT y el % de residuos.	43
GRAFICA 2.- Fuerza de adhesión VS. % MMT en Madera	49
GRAFICA 3.- Fuerza de adhesión VS. % MMT en MDF.	50

CAPITULO I

INTRODUCCION

La nanotecnología lleva ya dos décadas de desarrollo, pero la primera ola de aplicaciones apenas empieza a salir al público, lo que hoy sabemos es que se refiere a partículas pequeñas, muy pequeñas, para ser exactos se habla de un nivel que corresponde a la millonésima parte de un milímetro. La nanotecnología es importante porque, al nanodimensionarse, ciertos materiales empiezan a presentar propiedades diferentes, no todos los materiales cambian de propiedades de una manera útil, pero el hecho que algunos lo hagan es una ventaja con la que se puede fabricar materiales tan variados como plásticos conductores de electricidad y revestimientos que eviten la oxidación del hierro. La nanotecnología es tan popular ya que podemos crear un material con propiedades sorprendentes mediante la modificación de su estructura atómica, intercalando entre esta otro material. Las posibilidades industriales de la nanotecnología en general y en el sector de los polímeros en particular son enormes. Los criterios previsiblemente alcanzables para un control atómico y molecular de las propiedades macroscópicas de los productos son fascinantes tanto para los fabricantes como para los clientes. Su dominio dentro de la competición en los mercados mundiales será decisivo para el éxito. La nanotecnología se vislumbra como una de las tecnologías de mayor impacto en el siglo 21.

Los nanocompuestos hechos a base de polímeros/arcillas son una clase nueva de materiales. Diversos científicos han estudiado una gran cantidad de plásticos especiales y los efectos que produce en estos la dispersión de la arcilla. La arcilla mas popular para este tipo de trabajos es la Montmorillonita, una arcilla con una estructura natural en capas, con láminas que tienen grosores de un nanómetro y longitudes del orden de 1.0-100 nm. A pesar de los beneficios que se tienen en la obtención de materiales a base de nanocompuestos la producción de estos no es sencilla, se deben tomar en cuenta las propiedades de los materiales a dispersar, además de las concentraciones de arcilla que deben ser por debajo del 10% en peso ya que un exceso puede producir la degradación del polímero o la pérdida de propiedades.

El desarrollo histórico de los nanocompuestos de polímero/arcilla se dio antes de 1990 basados en el trabajo de investigación del Centro de Investigación Toyota acerca de la formación de compuestos con propiedades mejorada basados en una mezcla a nivel nanométrico de un polímero con una arcilla (Nylon 6/Montmorillonita)¹ descubriendo que con una carga pequeña de arcilla se mejoraban notablemente propiedades mecánicas y térmicas. Subsecuentemente una gran cantidad de nanocompuestos polímero/arcilla han sido desarrollados por medio de la dispersión de Montmorillonita modificada en una gran variedad de matrices poliméricas como nylon, resinas epóxicas, poliamidas, poli estireno, etc. En la década pasada las investigaciones se centraron en la síntesis, caracterización y propiedades mecánicas.

En años recientes los nanocompuestos polímero-arcilla han despertado un gran interés, debido a que presentan una gran mejora en los materiales como un alto módulo, resistencia al calor y retardancia a la flama. Dos resultados importantes han

estimulado el renacimiento del interés en estos materiales: primero, el informe del grupo de investigación de Toyota de un nanocompuesto elaborado a base de Nylon-6 y montmorillonita (MMT), y en segundo lugar, la observación de Vaia de que es posible mezclar los polímeros con los silicatos elegidos, sin el uso de solventes orgánicos. Hoy, los esfuerzos se están conduciendo de manera general a usar casi todos los tipos de matrices del polímero.

En el presente trabajo se obtuvo un nanocompuesto a base de PVA y se utilizó Montmorillonita sódica pura, sin ningún tipo de agentes intercalantes o modificadores de arcilla con la finalidad de obtener un material con mayores propiedades adhesivas que el polímero virgen². Se prepararon las mezclas a diversas concentraciones y se evaluaron las propiedades del nanocompuesto por medio de caracterización mecánica (juntas adhesivas), térmica (DSC y TGA), espectroscópica y microscópica (TEM), con la finalidad de mejorar las propiedades adhesivas del PVA.

1.2. OBJETIVOS.

1. Obtener materiales nanocompuestos a base de PVA-MMT sin modificar la arcilla.
2. Mejorar las propiedades adhesivas del PVA mediante la adición de MMT dispersada en tamaño nanométrico.
3. Caracterización del nanocompuesto obtenido.
4. Caracterización mecánica de las propiedades adhesivas del nanocompuesto obtenido a partir de la tracción.

1.3. HIPOTESIS.

Al agregar arcilla al PVA y conseguir una buena dispersión se mejoraran las propiedades adhesivas del Polímero.

CAPITULO II

ANTECEDENTES

2.1. PROBLEMA ABORDADO

Durante años varios científicos han mostrado interés en el desarrollo de nanocompuestos a base de Poli alcohol vinílico - Montmorillonita (PVA-MMT) con diversas formas de preparación y haciendo un estudio de las propiedades físicas y químicas de los componentes antes y después de la formación del compuesto³. Desde los años 60 se están estudiando las diferentes formas de mejorar las propiedades del poli alcohol vinílico⁴, en 1963 Grenland D. J.⁵ usó la montmorillonita para verificar la capacidad de absorción de esta en el PVA.

En 1997 Ogata N. y Kawakages O.⁶ produjeron nanocompuestos de PVA con agua como solvente y un modificador de la arcilla (pristina). En el año 2000 los científicos Strawhecker K. E. y Manias E.⁷ publicaron un método para obtener películas de un nanocompuesto hecho a base de PVA y MMT, el cual consistía en preparar la montmorillonita con agua en la que se encontraba previamente disuelto el PVA, la montmorillonita había sido tratada con una polisulfona con la finalidad de mejorar la dispersión. A partir de este año se han realizado docenas de estudios en los que se utiliza el polialcohol vinílico ya sea puro o como un nanocompuesto. Sang-Yeon Shim y Jong-Man Kim⁸ estudiaron las propiedades ópticas del polialcohol vinílico en presencia de diversos alcoholes.

El departamento de ciencia molecular de la Universidad de Shangai⁹ ha realizado estudios similares en los cuales irradia membranas de PVA con rayos UV con una lámpara de 125 W y una longitud de onda de 290-400 nm con la finalidad de mejorar sus propiedades selectivas.

El polialcohol vinílico también es usado en aplicaciones farmacéuticas y biomédicas debido a la propiedad de descomponerse sin necesidad de la intervención de otro producto, a que no es tóxico ni cancerígeno, por lo que lo usan para lentes de contacto, partes de corazones artificiales, catéteres, piel artificial¹⁰ Mientras la nanotecnología está en una etapa que podríamos calificar de pre- competitiva con aplicaciones en la práctica limitadas, las nanopartículas en cambio, se están utilizando en un buen número de industrias para usos electrónicos, magnéticos y opto electrónicos, biomédicos, farmacéuticos, cosméticos, energéticos y catalíticos. La industria textil también ha aprovechado los adelantos obtenidos con el PVA debido a que se busca una calidad alta a bajo costo, el PVA suministra una alta eficiencia a los diferentes tipos de tejidos que se fabrican¹¹.

En Japón la atención se ha concentrado en la transparencia, flexibilidad y sus propiedades de no deformación, lo que los ha hecho usarlo como membrana, películas de polarizado y películas para empacar comida. Desde la introducción del polialcohol vinílico en el mercado del papel alrededor de los años 50's esta bien identificado que es un aglutinante con propiedades únicas, y es el material que contribuye de manera principal al desarrollo de una mas alta calidad para productos de papel especializados. Estas aplicaciones consumen aproximadamente 40 000 TON/año de polialcohol vinílico

en el mundo, en la fabricación de papel el PVA es utilizado principalmente como un agente de tratamiento de superficie, en preparación para pigmentación o recubrimientos pigmentados. En la superficie del papel el PVA, imparte una fuerza excepcional y alta resistencia a grasas, aceites y solventes orgánicos¹².

El poli alcohol vinílico es un termoplástico, un polímero cristalino con una estructura química relativamente simple con un grupo hidroxilo pendiente. El PVA comercial tiene un alto grado de hidrólisis (alrededor del 98.5%), este grado de hidrólisis es el contenido de grupos acetato en el polímero que a su vez tiene efecto en las propiedades químicas del PVA como solubilidad y cristalización¹³. Además del nivel de hidrólisis el peso molecular también afecta las propiedades del PVA tal como lo muestra la Figura 1.

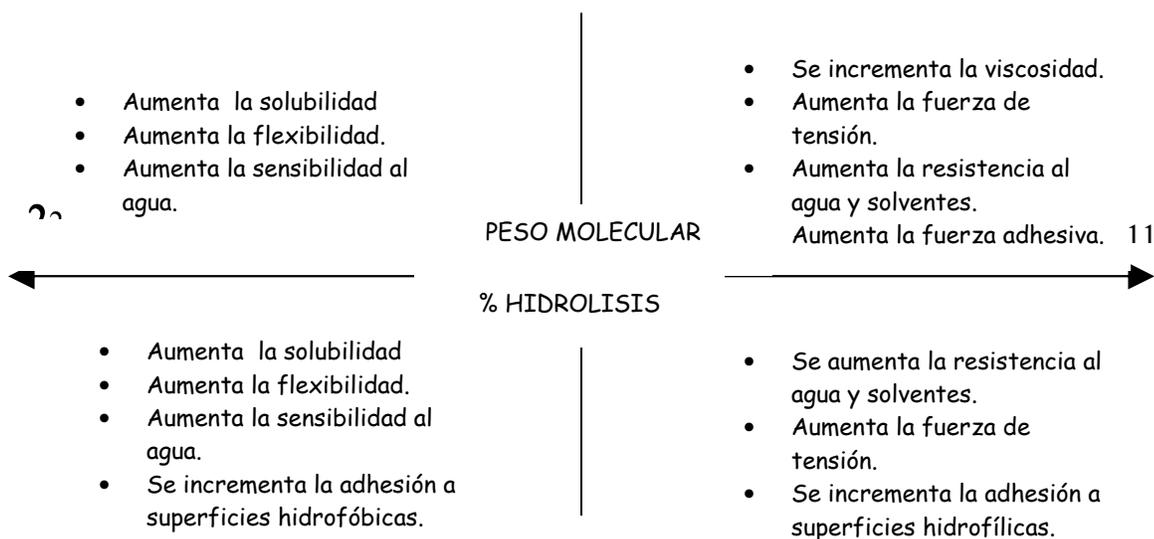


FIG. 1 EFECTODEL PESO MOLECULAR Y EL NIVEL DE HIDRÓLISIS EN LAS PROPIEDADES FÍSICAS DEL PVA¹⁴.

2.2. APLICACIÓN DE POLIALCOHOL VINÍLICO COMO ADHESIVO PARA MADERA

El Poli alcohol vinílico es usado como componente de una amplia variedad de adhesivos industriales y de uso general, desde el uso de materiales para sellado de celulosa para papel, madera, textiles y algunas hojas metálicas hasta superficies cerámicas porosas. (Tabla 1 adhesión de soluciones de poli alcohol vinílico a diferentes sustratos) la adhesión en superficies lisas (hojas de metal y vidrio) mejora con un bajo grado de hidrólisis, pero la sensibilidad al agua disminuye. La adhesión del poli alcohol vinílico en superficies no porosas puede ser mejorada por la adición de ácido fosfórico u otros ácidos¹⁵. Los plastificados tienden a reducir la adhesión y además incrementan la sensibilidad al agua. En muchas aplicaciones, el poli alcohol vinílico es empleado con otros polímeros para modificar la formulación, en términos de la viscosidad y propiedades de flujo, el poder adhesivo, la flexibilidad de la película, la resistencia a la humedad y otras propiedades. Ambos grados, tanto el completamente como el parcialmente hidrolizados son usados para diferentes

aplicaciones. Rellenos como almidones, dextrinas, o materiales inorgánicos son frecuentemente añadidos para prolongar las formulas o reducir los costos de conjunto. El polialcohol vinílico es compatible con otras resinas solubles al agua, además de algunos polímeros sintéticos solubles al agua incluyendo emulsiones de poliacetato de vinilo, óxidos poli alcalinos y pirrolidonas. Aunque se pensaría lo contrario, el PVA solo tiene una compatibilidad limitada con proteínas como la gelatina y la cola animal. El PVA es incompatible con el látex y el hule natural (aunque pueden ser mezclados con un PVA con muy bajo grado de hidrólisis).

Se ha discutido la adición del poli alcohol vinílico a formulas desarrolladas para sustratos particulares, el PVA puede ser usado como componente principal al mezclarlo con otros materiales y también como aditivo que altera el desarrollo del sistema dentro de sus aplicaciones.

	Papel	Madera	Tela	Cartón	Madera contrachapada	Espuma de poli estireno	Espuma de poliuretano	Piel de PVC	Hojas de aluminio	Vidrio	Lámina galvanizada	Hojas rígidas de PVC	Hule
Papel	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊗	∅	∅	∅	⊗	∅
Madera		⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊗	∅	⊗	⊗	⊗	⊗
Tela			⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊗	∅	∅	⊗	⊗	⊗
Cartón				⊕	⊕	⊕	⊕	⊗	∅	⊗	⊗	⊗	⊗
Madera contrachapada					⊕	⊕	⊕	⊗	∅	⊗	⊗	⊗	⊗
Espuma de poliestireno						⊕	⊕	⊗	∅	∅	⊗	⊗	∅
Espuma de poliuretano							⊕	⊗	∅	∅	⊗	⊗	∅
Piel de PVC								⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗
Hojas de aluminio									∅	∅	⊗	⊗	⊗
Vidrio										⊗	⊗	⊗	⊗
Lamina galvanizada											⊗	⊗	⊗
Hojas rígidas de PVC												⊗	⊗
Hule													⊗

⊕ Enlace posible.
 ∅ Enlace parcial
 ⊗ No se enlazan

TABLA 1 ADHESIÓN DE SOLUCIONES DE POLIALCOHOL VINÍLICO ENTRE 2 TIPOS DE SUSTRATOS ¹⁶

El uso de adhesivos para madera que contiene PVA en su fórmula base que son comercializados en forma de emulsiones y solo algunos de los adhesivos para madera con base de agua contienen PVA con una emulsión de un homopolímero de acetato de polivinilo u otros tipos de emulsiones, en algunas de ellas se adiciona soluciones de isocianato. Los adhesivos de madera con mejoras en su resistencia al calor y al agua fueron patentados por Wacker¹⁷. En ellas el acetato de vinilo es dispersado en un homo o copolímero, que contiene polialcohol vinílico como un coloide protector, sufren un pre-entrecruzamiento con un monómero que tiene un doble enlace con olefinas, después es adicionado un ácido soluble al agua como agente de fuerza. Este material mejora la resistencia al agua pero todavía este adhesivo tiene una vida pobre de alrededor de 4 semanas.

El polialcohol vinílico es adicionado a adhesivos de madera con base de compuestos de óxidos fenólicos para mejorar su resistencia al agua. Pero en el caso de los adhesivos hechos para chapa y contrachapado de madera estos son preparados de acuerdo a una mezcla de poli alcohol vinílico, ácido fosfórico, silica fina y una emulsión del copolímero de acetato de vinilo-cloruro de vinilo¹⁸.

Como podemos darnos cuenta el uso del PVA como parte de adhesivos ha sido empleado desde hace muchos años, lo que también se puede observar es que el PVA por si mismo no es considerado como un adhesivo viable, lo que se intenta en este trabajo es demostrar que se puede seguir una ruta alternativa en la que no se tenga que mezclar el PVA con ningún otro polímero sino que al agregarle una arcilla (Montmorillonita) sus propiedades como adhesivo mejoren además de formar un nuevo material por medio de la dispersión de esta arcilla a nivel nanométrico¹⁹.

2.3 LOS NANOCOMPUESTOS

La definición de materiales nanocompuestos se ha ampliado significativamente para abarcar una extensa variedad de sistemas tales como uni-dimensional, Bi-dimensional, tri-dimensional y materiales amorfos, hechos a partir de distintos componentes y trabajados a escala nanométrica. El secreto de los nanocompuestos está en su tamaño, que es del orden de magnitud del nanómetro. Un nanómetro es la millonésima parte de un milímetro, 10.000 veces más pequeño que el diámetro de un pelo humano. Los nanocompuestos ya han demostrado su utilidad para conseguir una mayor conductividad eléctrica. Otras propiedades son una resistencia mecánica muy superior a la de materiales convencionales, propiedades ópticas valiosas y la capacidad de actuar como catalizadores. Recientemente se ha descubierto que los nanocompuestos, además, son capaces de filtrar gases y vapores orgánicos a nivel molecular, lo cual los hace aún más interesantes. Debido a estas propiedades los materiales con aditivos nanoestructurados tienen un amplio intervalo de aplicación en diversos sectores: recubrimientos, electrónica, óptica, medicina, catálisis, etc.

2.4 ARCILLAS

Una carga frecuentemente usada en la preparación de nanocompuestos son las arcillas, o sea, silicatos. En términos muy generales "arcilla" se refiere a un mineral de grano fino, el cual tiene cierto contenido de agua y pueden endurecerse si se secan. Las arcillas usualmente contienen filossilicatos pero pueden contener otros materiales, que pueden diferenciarse (química o cristalográficamente) como el cuarzo. Las rocas básicas a partir de las cuales se han formado las arcillas son aluminosilicatos complejos. Durante el envejecimiento, éstos se hidrolizan, los iones alcalinos y alcalinotérreos forman sales solubles y son lixiviados, y el resto se compone de aluminio-silicatos hidratados de composición y estructura variable, y de sílice libre²⁰. Los silicatos están formados por cristales regulares y, si vamos a una escala mas pequeña, veríamos que estos cristales tienen a su vez una unidad básica: el tetraedro (FIG. 2).

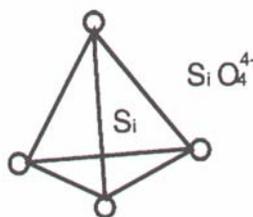


FIG. 2 UNIDAD BASICA DE LOS SILICATOS

La unión de varios tetraedros nos genera hojas que se extienden a lo largo y ancho dando origen a las estructuras laminares. La familia de las esmecticas que son conocidas como arcillas expandibles, presentan estructuras que permiten que el agua penetre entre las láminas tetraédricas y octaédricas a través de enlaces de hidrógeno, lo cual determina una expansión de la celda cristalográfica y explica su alto índice de plasticidad y están formada por todas aquellas arcillas que presentan una estructura constituida por dos hojas de tipo Tetraédrica (T) y por otra intermedia de tipo Octaédrica (O). Esta estructura es eléctricamente neutra debido a que todas las posiciones en la hoja T se encuentran ocupadas por átomos de silicio, mientras que todas las posiciones de la capa O contienen aluminio. Existen numerosas ramas en el árbol de las arcillas, las cuales presentan la misma estructura, excepto que algunas veces el aluminio sustituye al silicio parcialmente en la capa T o bien el magnesio o el hierro sustituyen al aluminio en la capa O. Luego estas diferencias de composición química hacen que las propiedades de cada arcilla mineral sean distintas. Entre todas las arcillas, la rama de las arcillas di-octaédricas presentan propiedades muy interesantes, derivadas por supuesto de su estructura laminar, de su espacio ínter laminar y de la carga residual.

La Hectorita y la **montmorillonita** son los silicatos ínter laminados más comúnmente usados en la fabricación de nanocompuestos ya que son una clase mineral valiosa para los usos industriales debido a sus altas capacidades del intercambio catiónico. Muchas empresas han desarrollado procesos para preparar compuestos que consisten en partículas de silicio de tamaño nanométrico con una variación de tamaños muy baja y diferentes tipos de polímeros, oligómeros y monómeros. Estos nanocompuestos están pensados como materiales base o aditivos para fabricantes de compuestos. Existen tres características comunes que tienen todos los nanosílices: Muy bajas viscosidades en comparación con otros compuestos con nanopartículas. Esto le permite al fabricante aumentar el contenido de sílice en sus formulaciones sin

comprometer las propiedades de procesamiento del compuesto y beneficiarse de las mejoradas propiedades mecánicas (resistencia a la abrasión, fuerza) y térmicas (coeficiente de expansión térmica, conductividad térmica). Claridad óptica, también con altos contenidos de sílice (65 % en peso). Refuerzo mecánico, o sea, aumento de la tenacidad (elongación, fractura, y resistencia al impacto) y módulo (dureza).

Este tipo de silicato está caracterizado por una carga superficial moderada conocida como la capacidad del intercambio catiónico (la CCE por sus siglas en inglés), y expresada generalmente como $\text{mq}/100 \text{ g}$. Esta carga no es localmente constante, sino varía de capa a capa, y se debe considerar como valor medio sobre el cristal entero. Los silicatos en forma de codo, llamados acodados, tienen dos tipos de estructura: tetraédrico-sustituido y octaédrico sustituido. En la caja de silicatos acodados tetraédricamente sustituidos, la carga negativa está situada en la superficie de las capas del silicato, y por lo tanto, las matrices del polímero pueden reaccionar más fácilmente con éstos que con el material octaédricamente - sustituido. , respectivamente. Hay dos características particulares de los silicatos acodados que se consideran generalmente para los nanocompuestos de polímero-arcilla. La primera característica es la capacidad de las partículas del silicato de dispersarse en capas individuales. La segunda característica es la capacidad de intercambio de ión con los cationes orgánicos e inorgánicos. Estas dos características, por supuesto, se correlacionan puesto que el grado de dispersión del silicato acodado en una matriz particular del polímero depende del catión de la capa intermedia²¹.

Las arcillas desempeñan un papel importante en múltiples campos a condición de que las dimensiones de su espacio inter laminar son perdurables, es decir, que la separación inter laminar se diera en forma constante, sin importar los tratamientos a que fuese sometido el material. Las arcilla son capaces de actuar como verdaderos catalizadores en un sinnúmero de reacciones de interés industrial, por lo que los científicos idearon la manera de hacerlas estables mediante la fijación de la distancia inter laminar. En el caso de las Esmecticas la nomenclatura 1:2, 1:1 se refiere a la construcción de las "capas", la capa está constituida de dos hojas de átomos de silicio de forma tetraédrica depositadas en una hoja de átomos de Oxígeno que la envuelven. Se ha descubierto que las moléculas orgánicas se acomodan entre las láminas de la arcilla produciendo un efecto de **expansión** que varía según dos factores principales: el tamaño de la cadena orgánica, o el número de átomos de carbono y la carga eléctrica de las láminas.

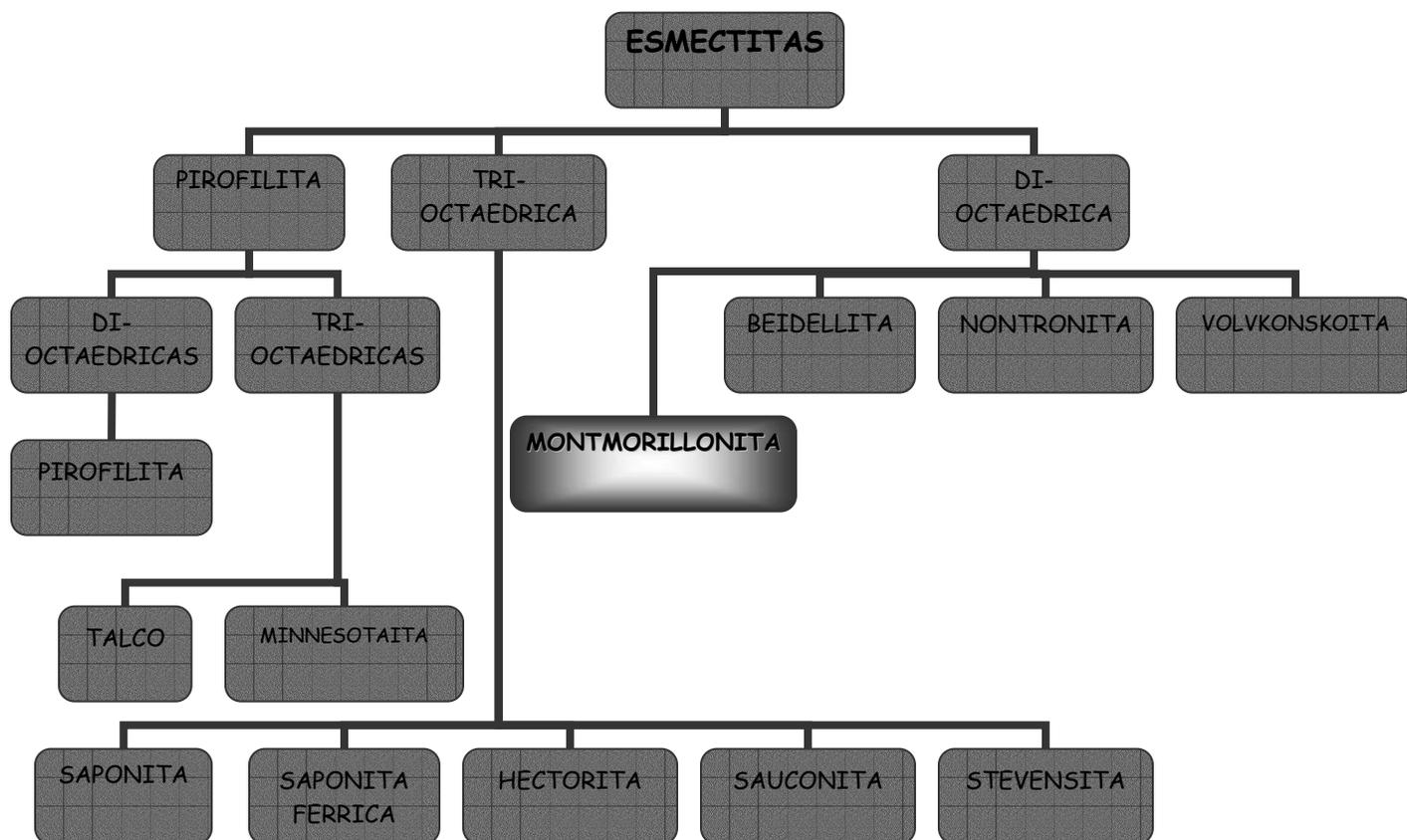
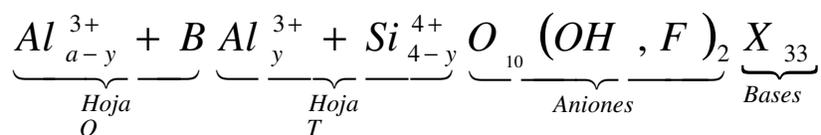


FIG. 3 FAMILIA DE LA MONTMORILLONITA

2.5 MONTMORILLONITA

Entre las esmécticas destaca la montmorillonita, cuyo nombre se deriva del francés Montmorillon, lugar de Francia en que se encontró esta arcilla típica en 1874. La composición química de una arcilla esméctica tipo montmorillonita es la siguiente:



B= Fe, Fe, Mg, Cr, Mn, Li.

Como se observa en esta fórmula estructural, la hoja tetraédrica está compuesta sólo de silicio y aluminio mientras que la hoja octaédrica contiene aluminio y una variedad de cationes (B). Esto muestra la gran cantidad de arcillas tipo

esmética que se pueden conseguir simplemente cambiando el catión de la hoja octaédrica y manteniendo ocupada la hoja T con Si y Al, para cada caso (FIG 4). Por supuesto la sustitución de aluminio (O) y silicio (T) por un catión de menor carga eléctrica, por ejemplo Mg, origina una deficiencia de carga eléctrica que es responsable de algunas de las propiedades superficiales más importantes de las arcillas: la capacidad de intercambio de cationes, la absorción de moléculas polares como el agua, así como de otros compuestos orgánicos, por ejemplo las aminas, las cuales al introducirse en el espacio interlaminar causan el hinchamiento de la estructura laminar de las arcillas.

Debido a su afección por el agua y las moléculas orgánicas, las montmorillonitas encuentran aplicaciones muy variadas que van desde la extracción de esencias naturales hasta la fabricación de catalizadores para procesar los hidrocarburos derivados del petróleo²².

La composición de la montmorillonita es variable y depende de su lugar de origen, a la que se le atribuye la característica de la diferente capacidad de intercambiar cationes, que en general es muy superior a la caolinita.

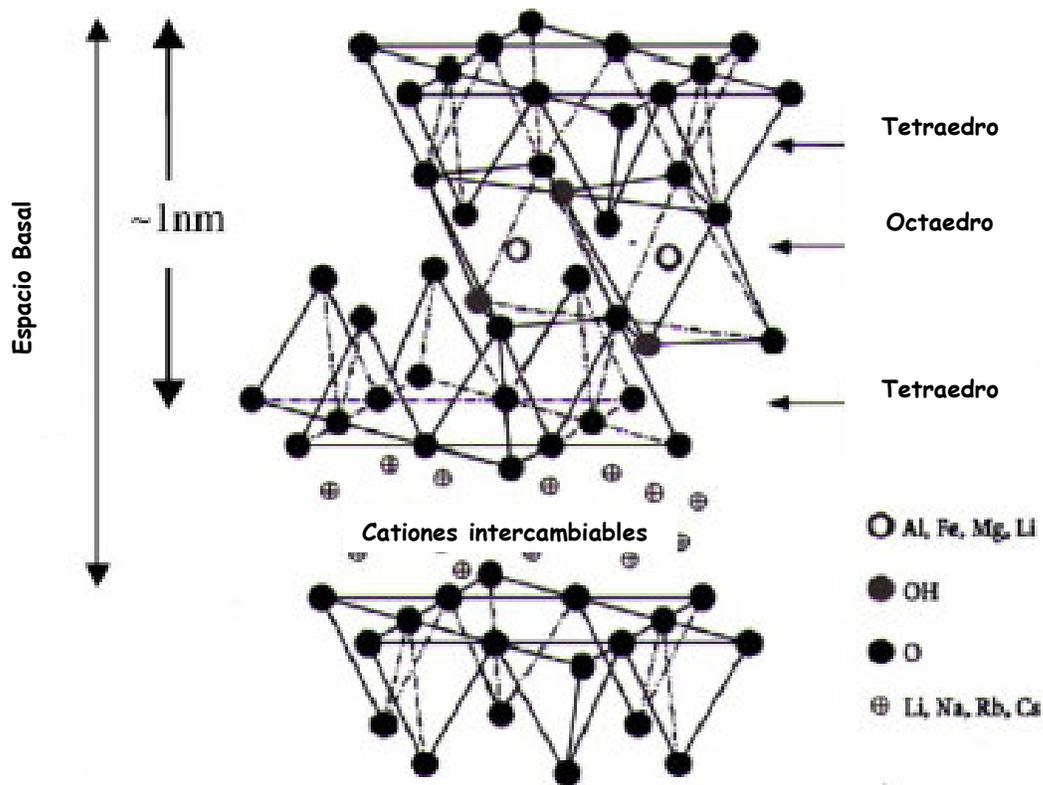


FIG. 4. ESTRUCTURA DE LA MONTMORILLONITA ²³

2.6 POLÍMEROS

La palabra polímero se emplea cuando hablamos de moléculas cuyo peso molecular (o tamaño) está en el intervalo de varios miles o más. En su mayor parte, cuando se habla de polímeros nos estamos refiriendo a moléculas con pesos moleculares de cientos de miles, o aún millones. También estamos hablando generalmente, de polímeros *lineales*. Un polímero lineal es una molécula polimérica en la cual los átomos se arreglan más o menos en una larga cadena. Esta cadena se denomina *cadena principal*. Por lo general, algunos de estos átomos de la cadena están enlazados a su vez, a pequeñas cadenas de átomos. Estas cadenas pequeñas se denominan *grupos pendientes*. Las cadenas de grupos pendientes son mucho más pequeñas que la cadena principal. Normalmente tienen unos pocos átomos de longitud, pero la cadena principal posee generalmente cientos de miles de átomos. Los átomos que constituyen la cadena principal están arreglados según un ordenamiento regular que se repite indefinidamente a lo largo de toda la cadena polimérica.

Mucho antes de que existieran los plásticos y los polímeros sintéticos, remontándonos a los mismos orígenes de la tierra, la naturaleza se valía de los polímeros naturales para hacer posible la vida, eso no hace que los polímeros naturales sean menos importantes; de hecho, en muchos sentidos, son más importantes.

Los polímeros naturales incluyen al Ácido Ribonucleico (ARN) y al Ácido Desoxirribonucleico (ADN). Entre otros polímeros naturales se encuentran incluidos los polisacáridos (azúcares) y los polipéptidos como la seda, la queratina y el cabello. El caucho natural es también un polímero natural, constituido sólo por carbono e hidrógeno. Veamos más de cerca cada una de las principales familias de polímeros naturales.

Los polímeros pueden obtenerse por reacción entre varias moléculas de constitución química idéntica o diferente. El proceso de obtención de los polímeros se llama polimerización. En un sentido amplio, este término designa especialmente los principales tipos de reacciones siguientes:

Los polímeros pueden estar modificados químicamente, por ejemplo, por cloración del polietileno o del poli(cloruro de vinilo), clorosulfonación del polietileno, acetilación o nitración de la celulosa o hidrólisis del poli(acetato de vinilo).

2.7 POLI ALCOHOL VINILICO (PVA)

La industria del poli alcohol vinílico ha crecido a la par con la fibra llamada "Vynlon", esta fibra fue desarrollada en Japón antes de la segunda guerra mundial pero no fue comercializada hasta después de la guerra, cuando fue largamente estudiada por laboratorios académicos y comerciales, muchas de esas investigaciones fueron dirigidas a la síntesis del poli alcohol vinílico que era el material en "crudo" para fabricar "Vynlon" y hacia el conocimiento de las propiedades del PVA. La mayor énfasis en la investigación fue en mejorar la fibra "Vynlon", incluyendo en esto la búsqueda de polímeros con altos grados de polimerización, con una distribución mas uniforme y altos grados de cristalinidad, para obtener las mejoras en resistencia al agua y fuerza mecánica necesarias para la aplicación de la fibra. Las aplicaciones del PVA pueden ser

clasificados en cinco grupos (Tabla 2) los cuales son: recubrimiento de papel, textiles, adhesivos, películas y otros. Existen otras aplicaciones que se han incrementado gradualmente, como una de las más importantes esta la de películas laminadas para vidrios de seguridad²⁴.

AÑO	TEXTILES	RECUBRIMIENTO DE PAPEL	ADHESIVOS	PELICULAS	OTROS	TOTAL
1955	240	200	300	60	50	850
1960	1900	900	1500	200	200	4700
1965	10500	3700	5400	3000	4400	27000
1970	16100	8500	16400	9200	5400	55600
1973	23000	11400	23100	17700	7800	83000
1975	16000	9100	16400	13500	8700	52700
1980	15400	12800	19500	11700	9600	69000
1985	18700	13200	21300	14300	14300	81800
1986	18100	13800	21100	13500	14300	80800

TABLA 2. APROVECHAMIENTO DEL PVA POR RAMA DE APLICACION

La mayor parte de los plásticos son materiales no degradables, no se descomponen de forma natural por acción de los agentes de la naturaleza (hongos, bacterias, luz del sol, etc.), y permanecen durante mucho tiempo en el ambiente formando parte de los contaminantes que produce la civilización actual. Sin embargo, se han desarrollado algunos polímeros que son, de alguna forma, degradables o solubles en agua. En específico el polietenol o poli alcohol vinílico, que es un polímero sintético que se obtiene a partir de otro, el poli acetato de vinilo o polietanoato. El polietanoato reacciona con metanol de tal forma que se eliminan los grupos acetato de la cadena y se sustituyen por grupos -OH, se desprende acetato de metilo. El polímero se ha transformado en polietenol. La reacción química se puede controlar de forma bastante precisa y, a su vez, controlar el número de grupos acetato que se sustituyen por -OH. El nuevo polímero tiene una estructura muy parecida a la del polietileno (Tabla 3). La presencia de los grupos -OH tiene efectos muy importantes. El más importante es que el polímero es hidrófilico y, por tanto, soluble en agua en mayor o menor extensión en función de la proporción de grupos OH presentes en la cadena, y de la temperatura. Por ejemplo, cuando se han sustituido entre un 87% y un 89 % de los grupos acetato por -OH, el polímero es soluble en agua fría; sin embargo, cuando se han sustituido el 100% de los grupos, el polímero sólo es soluble a temperaturas superiores a los 85 °C.

Datos técnicos	Polímero de adición. Emulsiones y dispersiones. Gránulos amorfo Copolímeros plásticos. Poli acetato de vinilo/alcohol vinílico.
Utilización industrial	Embalaje y material protector soluble en agua Mangueras y membranas resistentes a aceites y disolventes Otros usos: Coloides y geles para cosmética y farmacopea.
Presencia de aditivos	Plastificantes (glicerina y polioles).
Datos degradación térmica	El PVA empleado se descompone a partir de 200°C.
Observaciones	Es soluble en agua y formamida. Insoluble en disolventes orgánicos.

PVA

Datos técnicos	Polímero de adición. Granulado.
Utilización industrial	Bolsas de todo tipo: supermercados, boutiques, panificación, congelados, industriales, etc., Envases para pintura, helados, aceites; Tambores; Tuberías para gas, telefonía, agua potable, minería, láminas de drenaje y uso sanitario
Presencia de aditivos	Catalizadores (1-buteno)
Datos degradación térmica	El PE se descompone a partir de 135°C
Observaciones	Según el proceso seguido en su polimerización, se distinguen varios tipos de polietilenos: de baja densidad, de alta densidad y lineales de baja densidad.

PE

TABLA 3. PROPIEDADES DEL PVA COMPARADAS CON EL POLIETILENO

2.8 FORMAS DE OBTENCIÓN DE NANOCOMPUESTOS

La fabricación de los nanocompuestos se efectúa de diversas maneras. Todos los métodos tienen en común que se consigue romper la estructura multicapa compacta del material inorgánico (típicamente un silicato) separando las capas por intercalación de cadenas poliméricas y creando una fase homogénea con el polímero. De esta forma se obtienen nanopartículas con una elevada relación longitud/diámetro donde por lo menos una dimensión de las partículas dispersadas en la matriz polimérica se encuentra en el intervalo nanométrico. En compuestos convencionales, en cambio, las cadenas del

polímero no se intercalan en la estructura del material reforzante; éste mantiene una dimensión a microescala y por lo tanto la interacción entre el polímero y el aditivo está limitada.

El primer método sintético empleado para obtener nanocompuestos es la polimerización in situ, donde se dispersa el material inorgánico (típicamente un silicato) en una disolución del monómero que posteriormente polimeriza intercalándose con las cadenas formadas entre las capas del silicato.

Una vía alternativa es la formación del nanocompuesto por mezcla de dos disoluciones que contienen por un lado, el polímero, y, por otro, la arcilla. Es importante elegir un disolvente apropiado para este proceso para que pueda tener lugar la intercalación del polímero en el material inorgánico de manera eficaz. Posteriormente se evapora el disolvente para obtener el nanocompuesto seco.

El tercer y más conveniente método desde el punto de vista técnico es la extrusión, es decir, la mezcla de polímero y arcilla laminar en la masa fundida obtenida en el proceso de extrusión. Siempre que exista compatibilidad suficiente entre la carga y el polímero, durante dicho proceso penetra el polímero óptimamente en las capas formadas. Una ventaja en comparación con otros métodos de fabricación todavía en uso es que en este caso no se necesita disolvente alguno, lo cual es muy positivo desde el punto de vista ecológico. Las propiedades de los materiales nanocompuestos dependen no solo de las propiedades de sus patrones individuales, sino también de su morfología y de sus características interfaciales.

Existen diferentes tipos de nanocompuestos, algunos de los silicatos que se dispersan correctamente a través de la matriz del polímero crean un área superficial mucho más alta para la interacción del relleno con el polímero con respecto a compuestos convencionales. Dependiendo de la fuerza de interacciones diédricas entre la matriz del polímero y el silicato (modificados o no), se pueden obtener tres diversos tipos de nanocompuestos

- 2.8.1. NANOCOMPUESTOS INTERCALADOS:** En nanocompuestos intercalados, la inserción de una matriz del polímero en la estructura acodada del silicato ocurre en una manera regular, sin importar la arcilla a la matriz polimérica. Los nanocompuestos intercalados son normalmente capa intermedia por algunas capas moleculares del polímero. Las características de los compuestos se asemejan típicamente a los de materiales de cerámica.
- 2.8.2. NANOCOMPUESTOS FLOCULADOS:** Este es conceptual igual que nanocompuestos intercalados. Sin embargo, las capas del silicato son floculadas algunas veces debido a la interacción del borde-borde de las capas del silicato.
- 2.8.3. NANOCOMPUESTOS EXFOLIADOS:** En nanocompuestos exfoliados, las capas individuales de la arcilla son separados en una matriz continua del polímero por distancias medias que depende del cargamento de la arcilla. Generalmente, el contenido de la arcilla del nanocompuesto exfoliado es mucho más bajo que el de un nanocompuesto intercalado.

Al igual que las moléculas de agua, las especies orgánicas también penetran en el espacio interlaminar de las arcillas. En este caso, la arcilla es más abundante ya que las especies orgánicas forman un grupo muy prolijo, variando tanto su tamaño como sus grupos funcionales, hasta llegar a las moléculas complejas características de las proteínas y los aminoácidos. Los cambios de propiedades que pueden producirse por la intercalación de especies orgánicas en el espacio interlaminar son

muchos y muy variados, de ahí que despierten gran interés, desde el punto de vista científico y el de sus aplicaciones. Por ejemplo, las propiedades tixotrópicas mejoran al tratar la arcilla con compuestos orgánicos, que dan origen a fórmulas diversas de pinturas o de cosméticos. La intercalación de especies orgánicas como los **alcoholes**, las proteínas y los hidrocarburos en el espacio interlaminar se realiza de manera muy fácil, expandiendo la estructura laminar y creando así una porosidad interna en el material, con lo cual la arcilla se convierte en una verdadera *esponja molecular*. Por ejemplo, a partir de una estructura como la esmectita sódica, cuyo espacio interlaminar se encuentra colapsado en el estado anhidro (sin humedad). Es decir, que si la separación inicial entre los centros de las dos láminas contiguas es de 9.5 Angstroms aproximadamente, entonces habrá una modificación de la distancia interlaminar al intercalar moléculas orgánicas de la siguiente manera:

<i>Molécula</i>	<i>Separación interlaminar</i>
	<i>(en Angstroms)</i>
$(\text{CH}_3)_3 \text{NH}_3^+$	12.0
$(\text{CH}_3)_2 \text{NH}_2^+$	12.2
$(\text{CH}_3) \text{NH}^+$	13.0
$(\text{CH}_3)_4 \text{N}^+$	13.5

2.9 LA EXPANSIÓN CONTROLADA

El efecto de la otra variable, es decir, la carga eléctrica de las láminas, muestra la **expansión** del edificio laminar de una arcilla al intercalarse una molécula orgánica que contiene doce átomos de carbono. La posición de la molécula varía según la carga laminar de la arcilla (FIG. 5). Así, cuando la carga es baja, la molécula orgánica se acomoda con sus partes planas dispuestas paralelamente a las láminas de la estructura, mientras que si se incrementa la densidad de carga entonces la cadena comienza a levantarse hasta llegar al caso extremo en que se coloca perpendicularmente a las láminas. Esta última situación es idónea en lo que a estabilidad se refiere, ya que en esa posición erecta la molécula forma enlaces por los dos extremos mediante los átomos de hidrógeno del grupo NH y los átomos de oxígeno que se encuentran en los anillos de seis miembros de la capa tetraédrica de la arcilla.

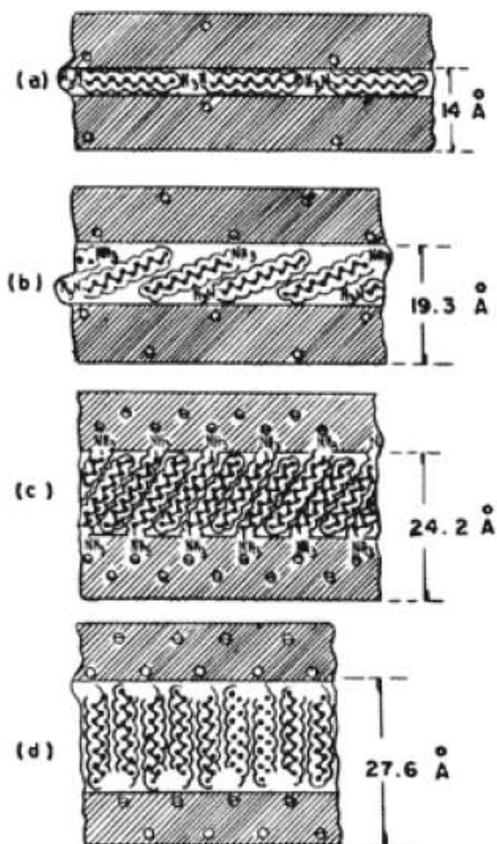


FIG. 5 ORIENTACIÓN DE LAS MOLÉCULAS ORGÁNICAS EN FUNCIÓN DE LA CARGA ELÉCTRICA CRECIENTE.

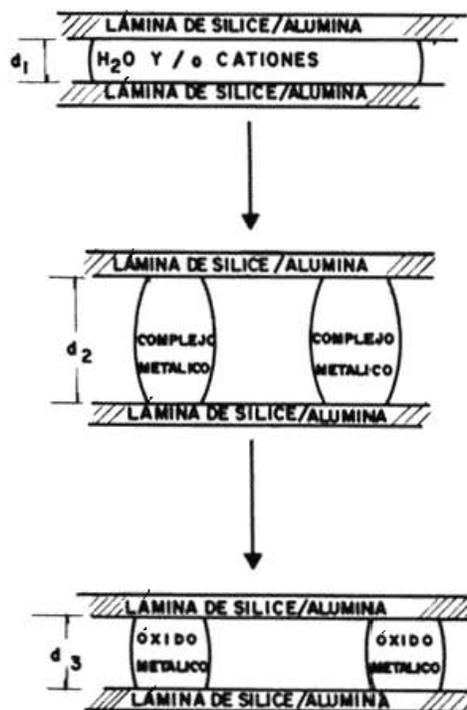


FIG. 6 ETAPAS SUCESIVAS DE LA INTERCALACIÓN.

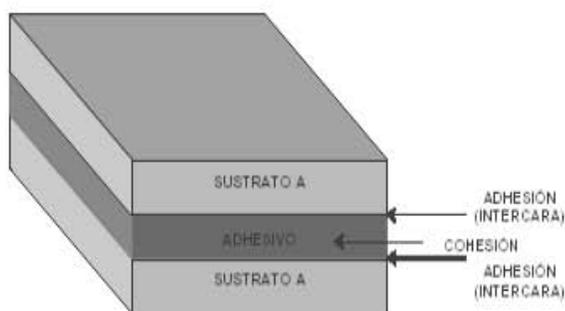
Luego, estos mecanismos permiten explicar cómo la intercalación de algunas proteínas de gran tamaño induce sólo una pequeña variación de la distancia interlamina (FIG. 6), mientras que otras provocan variaciones importantes que no siempre corresponden a su tamaño y configuración. Se ha encontrado que algunos de los complejos orgánicos adquieren gran estabilidad al ser intercalados en el espacio interlamina así, por ejemplo, se tiene que la guanidina, uno de los principales ácidos nucleicos, se mantiene íntegra en la **montmorillonita**, aun a temperaturas superiores a los 600 grados centígrados.

Otras propiedades de los complejos orgánicos intercalados es su resistencia a la descomposición causada por microbios. Es decir que las proteínas, enzimas y antibióticos muestran mayor resistencia cuando se encuentran adsorbidos en el espacio interlamina de una arcilla, que cuando se hallan solos. Una de las explicaciones probables de este fenómeno se relaciona con la orientación de las moléculas adsorbidas en la arcilla, ya que en su interior los grupos activos de las moléculas orgánicas son inaccesibles a los agentes externos y, además, al adsorberse sobre las láminas de las arcillas esos mismos grupos se desactivan. Numerosos experimentos han demostrado que los antibióticos adsorbidos pierden su actividad característica al adsorberse en las paredes laminares de las arcillas. Asimismo, ciertas reacciones químicas que no ocurren en el estado normal de los compuestos orgánicos toman lugar al ponerse en contacto con las arcillas, indicando que estas últimas actúan como catalizadores.

El efecto de las arcillas sobre algunas moléculas orgánicas es claro y evidente en algunos casos. Tomemos por ejemplo las anilinas, las cuales cambian su color al contacto con las arcillas, pasando al color rojo cuando la carga es baja (p. ej. $E = 0.33$ en las montmorillonitas), al azul púrpura cuando la carga es ligeramente mayor ($E = 0.55$ en las vermiculitas y algunas montmorillonitas) y al negro cuando la carga es alta ($E = 1.0$ o mayor, como en las micas).

2.10 ADHESION

Se puede definir **adhesivo** como aquella sustancia que aplicada entre las superficies de dos materiales permite una unión resistente a la separación. Denominamos sustratos o adherentes a los materiales que pretendemos unir por mediación del adhesivo. El conjunto de interacciones físicas y químicas que tienen lugar en la interfase adhesivo/adherente recibe el nombre de adhesión (FIG. 7)



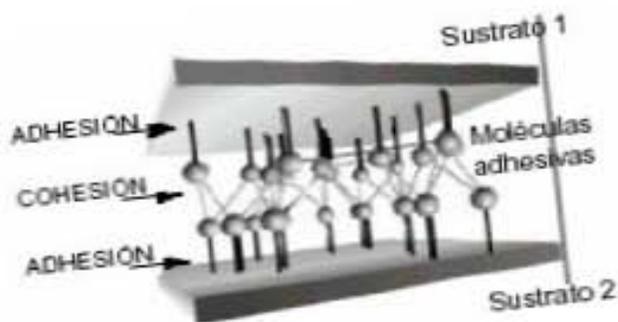


FIG. 7 FASES DE UNA UNION ADHESIVA

Los adhesivos son puentes entre las superficies de los sustratos, tanto si son del mismo, como si son de distinto material. El mecanismo de unión depende de:

- ☞ La fuerza de unión del adhesivo al sustrato o **adhesión**
- ☞ La fuerza interna del adhesivo o **cohesión**

Por **adhesión** se entiende la fuerza de unión en la interfase de contacto entre dos materiales. Las fuerzas físicas de atracción y adsorción, que se describen como fuerzas de van der Waals, tienen una gran importancia en la unión. Las fuerzas intermoleculares son considerablemente más bajas si el material adhesivo no está en contacto íntimo con las zonas a unir. Este es el motivo por el que el adhesivo debe penetrar totalmente en la rugosidad superficial y mojar toda la superficie. La resistencia de la fuerza adhesiva depende del grado de mojado (contacto intermolecular) y de la capacidad adhesiva de la superficie. Para una determinada tensión superficial del adhesivo, el mojado depende de la energía superficial del sustrato, aunque puede verse reducido si existen contaminantes superficiales. La **cohesión** es la fuerza que prevalece entre las moléculas dentro del adhesivo, manteniendo el material unido. Estas fuerzas incluyen:

- ☞ Fuerzas intermoleculares de atracción (fuerzas de van der Waals)
- ☞ Enlaces entre las propias moléculas de polímero

Las dificultades fundamentales a la hora de realizar una clasificación son la gran variedad de bases químicas de los adhesivos y la gran diversidad de sustratos posibles. Además, cada adhesivo requiere distintos métodos de tratamiento para cada sustrato. Por este motivo, los sistemas más adecuados para la clasificación de los adhesivos se basan en las propiedades más importantes de éstos. Una de las clasificaciones más empleadas se basa en el mecanismo de formación de la junta adhesiva²⁵. Así, se pueden distinguir dos grandes grupos de adhesivos. Los adhesivos **prepolimerizados**, es decir, aquéllos cuyo polímero ya existía antes de ser aplicado el adhesivo sobre la unión, y adhesivos **reactivos**. Estos últimos se caracterizan porque el adhesivo en estado líquido, viscoso, gel, etc. se halla constituido por monómeros o

cadena oligómeras que polimerizan y/o se entrecruzan durante el proceso de polimerización que ocurre cuando tal adhesivo se ubica entre los sustratos a unir. Dentro de estos grandes grupos se definen diversas subclases:

ADHESIVOS PREPOLIMERIZADOS (El polímero base ya existe en el seno del propio adhesivo):

En fase líquida:

Soluciones acuosas de origen natural:

- . Origen mineral: cementos, colas
- . Origen animal: caseína
- . Origen vegetal: celulosa, almidón, colofonia

Soluciones acuosas de origen sintético:

- . PVP
- . PEG
- . **PVA**

Soluciones orgánicas: suelen ser lineales y adquieren propiedades elásticas tras la vulcanización, la cual en ocasiones tiene lugar con el oxígeno del aire.

- . Caucho natural
- . Polienos
- . Polidienos
- . Elastómeros termoplásticos

Emulsiones o líquidas: tienden a sustituir a los anteriores por los problemas derivados del uso de disolventes en su formulación.

- . PVC
- . Polietileno
- . Poliacetato de vinilo
- . Poliacrílicos (acrílicos y metacrílicos)

En fase sólida:

Adhesivos sensibles a la presión o piezosensibles: son adhesivos con una reología especial que les permite deformarse y mojar los sustratos en estado sólido.

- . Adhesivos de contacto
- . Películas y cintas autoadhesivas
- . Adhesivos reposicionables
- . Adhesivos reactivables por calor

Adhesivos termofusibles o Hot Melts: son adhesivos que humectan los sustratos cuando se calientan por encima de la temperatura de reblandecimiento del termoplástico y al enfriar adquieren la consistencia de un plástico.

- . Polietileno
- . EVA

. Poliamidas

. Poliésteres

ADHESIVOS REACTIVOS (el adhesivo contiene el monómero u oligómero que polimerizará para generar el Polímero curado final)

Mediante poliadición:

. Anaeróbicos

. Acrílicos

. Cianoacrilatos

. Siliconas de poliadición

. Poliésteres

. Polisulfuros

Mediante policondensación:

. Poliuretanos

. Epoxis

. Siliconas de policondensación

. Fenólicos

El fenómeno de la adhesión ha sido objeto de un profundo estudio durante las últimas décadas. Sin embargo, no existe una teoría unificada que explique el fenómeno en conjunto, sino diferentes modelos que justifican cada caso particular. En la mayoría de los casos, ninguna de ellas por sí sola sería capaz de explicar plenamente el fenómeno de la adhesión, siendo necesaria la combinación de varias. Es por ello que en los libros de texto aparecen descritas todas ellas. Básicamente, se pueden distinguir dos tipos de fenómenos en la interfase sustrato-adhesivo: los de tipo físico y los de tipo químico. Las diferentes teorías pueden encuadrarse dentro de esta primera división:

1. Fenómenos físicos:

a) Modelo de adhesión mecánica.

b) Teoría de la difusión.

c) Teoría eléctrica.

2. Fenómenos químicos:

a) Teoría de la adsorción termodinámica o mojado superficial.

Existen teorías modernas que incluyen los efectos debidos a las propiedades cohesivas del adhesivo y a la aparición de capas débiles en los sustratos.

2.10.1 El modelo de adhesión mecánica.

Es el primero y más antiguo de todos. Según este modelo, la adhesión se debe a un anclaje del polímero (adhesivo) en los poros y rugosidades superficiales del sustrato. La penetración del adhesivo en la orografía superficial del sustrato provoca que la zona de contacto real entre los dos materiales sea varias centenas de veces superior a la correspondiente a la superficie aparente de contacto. Por tanto, rugosidad y porosidad son factores favorables a la adhesión. Es preciso asegurar una buena humectabilidad del sustrato por el adhesivo, puesto que las cavidades no alcanzadas por el adhesivo constituyen puntos potenciales de iniciación de rotura de la unión adhesiva.

2.10.2 La teoría de la difusión

Se utiliza para explicar la adhesión de los polímeros entre sí. Plantea la adhesión como resultado de una interdifusión de las moléculas de los planos superficiales, lo que conlleva a la creación de una zona de transición entre el adhesivo y el adherente, la cual sustituye la noción de interfase pura sin espesor por la noción de interfase espesa o densa o "interface". El mecanismo parece ser basado en la migración de las cadenas poliméricas largas que son mutuamente solubles. Este fenómeno se encuentra limitado a la autoadhesión, a la adhesión de polímeros compatibles y quizás también a la soldadura termoplástica o con disolvente.

2.10.3 La teoría eléctrica

Compara el sistema adhesivo/sustrato a un condensador plano cuyas placas están constituidas por la doble capa eléctrica que se forma cuando dos materiales de naturaleza diferente se ponen en contacto, por ejemplo un polímero y el vidrio. La existencia de una doble capa eléctrica es fundamental para explicar los fenómenos de adhesión, pero no puede considerarse un modelo universal, y sólo se puede aplicar a determinados casos particulares. Además, la contribución a la adhesión debida a fuerzas de van der Waals es en algunos casos superior a la procedente de interacciones electrostáticas.

2.10.4 La teoría de la adsorción termodinámica o mojado superficial

Explica muchas de las uniones adhesivas que se realizan habitualmente. Algunos autores apoyan la idea de que al poner en contacto íntimo dos sólidos no importa que haya o no difusión porque cuando se produce, las fuerzas intermoleculares que se desarrollan en la interfase son suficientes para garantizar una adhesión del mismo orden de magnitud, no existiendo por tanto una frontera clara entre difusión y adsorción termodinámica. En esta teoría estas fuerzas se denominan "fuerzas de humectación o mojabilidad" porque cuando se forma una unión adhesiva se pasa por una fase de

contacto entre el líquido y el sólido, a este proceso se le conoce como mojado. En general, se distinguen diferentes tipos de fuerzas involucradas en el fenómeno de adsorción:

- Enlaces secundarios:
 - Fuerzas de van der Waals.
 - Puentes de hidrógeno.
- Enlaces primarios:
 - Enlace iónico.
 - Enlace covalente.

A pesar de su debilidad relativa, los enlaces secundarios generan en la práctica uniones suficientemente fuertes, dado que la superficie que entra en juego es considerable. Los enlaces primarios mejoran la durabilidad de las adhesiones y suelen ser necesarios para la adhesión de materiales cerámicos y vidrio. Una forma de medir la energía superficial libre de un sólido consiste en observar el ángulo que forma un líquido de tensión superficial conocida en contacto con tal material. En la Figura 8 se aprecia el ángulo de contacto β , que es una característica interfacial independiente de la masa de líquido depositada o de sus propiedades reológicas. Se considera que un líquido moja a un sólido cuando el ángulo de contacto es inferior a 90° . Esto sólo se produce cuando la tensión superficial del líquido es igual o inferior a la energía superficial del sustrato. En caso contrario se dice que tal líquido no moja el sólido en cuestión (FIG 9).

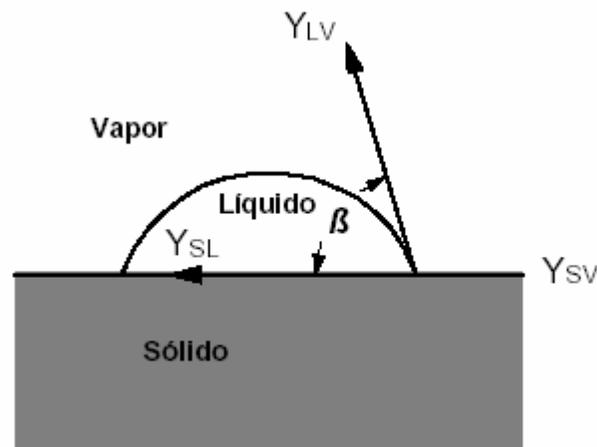


FIG. 8 ANGULO DE CONTACTO EN LA INTERFASE ENTRE UN LÍQUIDO Y UN SÓLIDO.



FIG. 9 DIFERENTES TIPOS DE MOJADO

2.11 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

2.11.1 RAYOS X

La difracción de rayos X puede proporcionar información detallada de la estructura tridimensional en estado sólido de muestras cristalinas de compuestos orgánicos, inorgánicos y organometálicos, consistiendo en la descripción geométrica en términos de distancias y ángulos de enlace, ángulos de torsión. Esta se produce por la interacción entre el haz de rayos X y los electrones del entorno ordenado de un cristal debido a que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. La cristalografía por difracción de rayos X consiste en medir las intensidades de los haces difractados por la muestra, un monocristal, mediante un detector adecuado y, a partir de estos reconstruir matemáticamente la distribución electrónica en la celdilla unidad, cuyos máximos corresponderán de forma aproximada a las posiciones atómicas (FIG. 10).

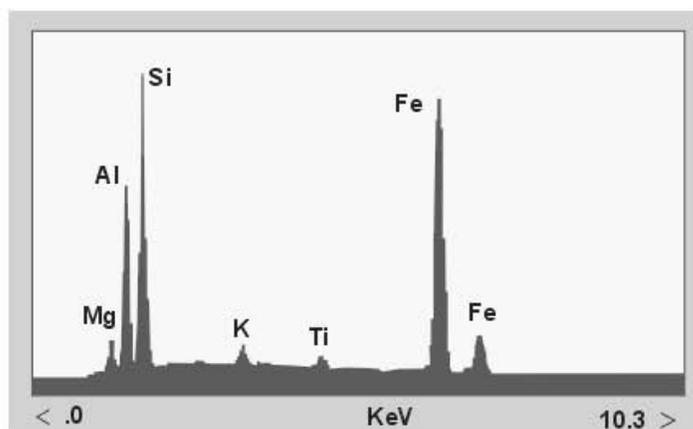


FIG. 10 EJEMPLO DE UN DIFRACTOGRAMA DE RX

Los rayos X interactúan con la materia a través de los electrones que la forman. Un haz *monocromático* (es decir, de una sola longitud de onda) sufre una atenuación de carácter exponencial, proporcional al espesor que atraviesa. La atenuación procede de varios factores: a) el cuerpo se calienta, b) se produce *radiación fluorescente* de longitud de onda distinta y acompañada de fotoelectrones, ambos característicos del material (esto da lugar a las espectroscopías de fotoelectrones, *PES* y *Auger*), y c) rayos X dispersados de igual (*coherente* y *Bragg*) o ligeramente superior (*Compton*) longitudes de onda, más los correspondientes electrones dispersados. De todos los efectos, el fundamental es la fluorescencia, en la que la absorción aumenta con la longitud de onda incidente, pero presenta discontinuidades (*dispersión anómala*) para aquellas energías que corresponden a transiciones electrónicas entre los niveles del material (esto da lugar a las espectroscopías *EXAFS*)²⁶.

Los electrones incidentes excitan los átomos de la muestra y provocan la emisión de rayos X cuya longitud de onda (λ) es característica de los elementos presentes en la muestra y cuya intensidad para una determinada longitud de onda es proporcional a la concentración relativa del elemento a esa λ . El restablecimiento energético del electrón anódico que se excitó, se lleva a cabo con emisión de rayos X con una frecuencia que corresponde exactamente al salto de energía concreto (cuántico) que necesita ese electrón para volver a su estado inicial. Estos rayos X tienen por tanto una longitud de onda concreta y se conocen con el nombre de *radiación característica*. Las radiaciones características más importantes en *Cristalografía de rayos X* son las llamadas *líneas K-alpha (K α)*, donde los electrones caen a la capa más interior del átomo (mayor energía de ligadura). Sin embargo, además de estas longitudes de onda concretas, se produce también todo un espectro de longitudes de onda, muy próximas entre sí, y que se denomina *radiación continua*, debido al frenado por el material de los electrones incidentes. Los equipos que se utilizan en los laboratorios de Cristalografía para producir estos rayos X disponen de un *generador* de alta tensión (unos 50.000 voltios), que se suministra al llamado *tubo de rayos X*, que es realmente donde se produce la radiación. Esos 50 kV se suministran como diferencia de potencial (alto voltaje) entre un filamento incandescente (por el que se hace pasar una corriente i de bajo voltaje, unos 5 A a unos 12 V) y un metal puro (normalmente cobre o molibdeno), estableciéndose entre ambos una corriente de unos 30 mA de electrones libres. Desde el filamento incandescente (cargado negativamente) saltan electrones hacia el ánodo (cargado positivamente) provocando, en los átomos de este último, una reorganización electrónica en sus niveles de energía.

2.11.2 ANALISIS TÉRMICO (AT)

El análisis térmico consiste en el estudio de los cambios físicos y químicos del mineral durante su calentamiento. Los cambios físicos están relacionados con las transiciones polimorfas (por ejemplo, del α -cuarzo trigonal al β -cuarzo hexagonal) y con la fusión de minerales. Los mismos procesos en minerales distintos con estructuras del mismo tipo se caracterizan por temperaturas distintas, debido a las diferencias en la composición. Las impurezas químicas también influyen en las temperaturas de los cambios en los minerales. Aparte de la temperatura, cada proceso se caracteriza por su "calor interno". Algunas reacciones producen calor y tienen lugar espontáneamente, una vez alcanzada la temperatura necesaria (reacciones exotérmicas). En otros casos, el mineral calentado necesita un aporte adicional de calor para empezar y desarrollar la reacción (reacciones endotérmicas).

Otra característica importante de las alteraciones térmicas en minerales es el cambio de peso, relacionado con la pérdida de los componentes volátiles CO_2 y H_2O . El estudio de los cambios de los materiales se basa en la comparación de la temperatura de calentamiento del mineral problema y de otra sustancia inerte al calentamiento (alúmina pura, calentada previamente hasta 800-1000°C). Cuando en la muestra se producen reacciones exotérmicas, el calor que se produce en la reacción hace calentar la muestra más rápido que el mismo horno, la temperatura de la muestra crece más rápido que la de la muestra inerte.

Durante las reacciones endotérmicas, el aporte de calor externo se gasta en mantener la reacción y la temperatura del mineral no sube hasta que ésta acabe. En estos momentos el equipo fijará las temperaturas de muestra inferiores a las del ambiente. El módulo de escritura de datos refleja las diferencias de temperatura de muestra y del ambiente durante todo

el proceso del calentamiento mediante una curva diferencial térmica, restando las temperaturas correspondientes. Las reacciones exo- y endotérmicas aparecen en estas curvas en forma de los picos positivos y negativos.

2.11.2.1 TRANSICION VITREA (T_g)

La Transición Vítreo es algo que sólo le ocurre a los polímeros, lo cual es una de las cosas que los hacen diferentes. La transición vítreo es mucho más de lo que parece. Es una cierta temperatura (distinta para cada polímero) llamada *temperatura de transición vítreo*, o T_g . Cuando el polímero es enfriado por debajo de esta temperatura, se vuelve rígido y quebradizo, igual que el vidrio. Algunos polímeros son empleados a temperaturas por encima de sus temperaturas de transición vítreo y otros por debajo. Los plásticos duros como el poliestireno y el poli (metacrilato de metilo), son usados por debajo de sus temperaturas de transición vítreo; es decir, en su *estado vítreo*. Sus T_g están muy por encima de la temperatura ambiente, ambas alrededor de los 100 °C. Los cauchos elastómeros como el poliisopreno y el poliisobutileno, son usados por encima de sus T_g , es decir, en su *estado caucho*, donde son blandos y flexibles. Es común imaginar a la transición vítreo como a un tipo de fusión del polímero. Pero no es la manera correcta. Hay muchas diferencias importantes entre la transición vítreo y la fusión, la fusión es algo que le ocurre a los polímeros cristalinos, mientras que la transición vítreo ocurre sólo en los polímeros en el estado amorfo. Un polímero dado a menudo tendrá dominios tanto cristalinos como amorfos, de modo que la muestra exhibirá un punto de fusión y una T_g . Pero las cadenas que funden no son las mismas cadenas que experimentan transición vítreo. Existe otra gran diferencia entre fusión y transición vítreo. Cuando se calienta un polímero cristalino a velocidad constante, la temperatura aumentará a velocidad constante. La cantidad de calor requerida para incrementar un grado Celsius la temperatura de un gramo de polímero, se denomina *capacidad calorífica*.

2.11.2.2. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO

La calorimetría diferencial de barrido es una técnica que se emplea para estudiar qué ocurre cuando un polímero es calentado. La usamos para analizar lo que llamamos las *transiciones térmicas* de un polímero que son cambios que tienen lugar en un polímero cuando se calienta. La fusión de un polímero cristalino es un ejemplo. La transición vítreo es también una transición térmica.

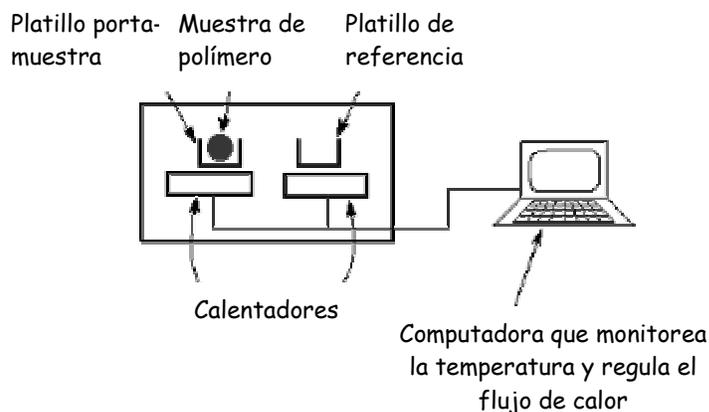


FIG. 11 DIAGRAMA ILUSTRATIVO DE UN DSC

El primer paso es calentarlo, luego viene lo que hacemos por medio de la calorimetría diferencial de barrido (del inglés, DSC). Tenemos dos platillos. En uno de ellos, el de la muestra, colocamos la muestra polimérica. El otro es el platillo de referencia (Lo dejamos vacío). Cada platillo se apoya sobre la parte superior de un calefactor. Se le ordena a la computadora que ponga en funcionamiento los calefactores (FIG. 11). De modo que la computadora enciende los calefactores y manda la señal para que calienten los platillos a una velocidad específica, generalmente a 10 °C por minuto. La computadora se asegura totalmente de que la velocidad de calentamiento sea exactamente la misma a lo largo de todo el experimento. Pero lo más importante, se asegura de que los dos platillos separados, con sus dos calefactores separados, se calienten a la misma velocidad. La razón es que los dos platillos son diferentes. Uno contiene un polímero y el otro no. La muestra polimérica implica que hay material extra en el platillo de la muestra. Y tener material extra significa que hará falta más calor para lograr que la temperatura del platillo de la muestra, aumente a la misma velocidad que la del platillo de referencia.

De modo que el calefactor situado debajo del platillo de la muestra debe trabajar más intensamente que el calefactor que está debajo del platillo de referencia, tiene que suministrar más calor. Lo que hacemos en el DSC es medir cuánto calor adicional debe suministrarse. Se traza una curva a medida que la temperatura se incrementa. Sobre el eje x se contempla la temperatura. Sobre el eje y , la diferencia de flujo de calor entre los dos calefactores, a una temperatura dada.

El flujo de calor a una temperatura dada nos puede decir algo. El flujo de calor va a ser expresado en unidades de calor q , suministrado por unidad de tiempo, t . La velocidad de calentamiento es el incremento de temperatura T , por unidad de tiempo, t .

2.11.3. MICROSCOPIA DE TRANSMISION

Los microscopios electrónicos más sencillos constan de dos lentes magnéticas formadoras de la imagen de forma muy parecida a los microscopios ópticos convencionales. La iluminación proviene de un cañón de electrones emitidos por un

filamento de W . Los electrones son acelerados al aplicar un potencial negativo (100 kV - 1000 kV) y focalizados mediante dos lentes condensadoras sobre una muestra delgada, transparente a los electrones.

Después de pasar a través de la muestra los electrones son recogidos y focalizados por la lente objetivo dentro de una imagen intermedia ampliada. La imagen es ampliada aún más gracias a las lentes proyectoras, las cuales controlan la ampliación de la imagen en la pantalla fluorescente. La imagen final se proyecta sobre una pantalla fluorescente o una película fotográfica.

Un TEM (por sus siglas en inglés) de dos lentes puede llegar a aumentar la imagen alrededor de 1000 veces. El poder de resolución podría llegar hasta 5 nm siempre y cuando se consiguiera aumentos de 500,000 lo que es posible utilizando un vidrio de aumento sobre la imagen fluorescente en el microscopio, o un incremento fotográfico de la imagen registrada en la película, existen diferentes modos de formación de la imagen en un microscopio de transmisión: si la imagen se forma a partir del haz transmitido que no ha sufrido dispersión, entonces la imagen del objeto es oscura sobre un fondo brillante. Si, por el contrario, se utilizan los electrones dispersados en este caso la imagen aparece brillante sobre un fondo oscuro. Por ello estas dos técnicas se denominan formación de imagen en campo claro y en campo oscuro respectivamente, la primera es la más utilizada. Por otra parte, con este microscopio se puede obtener un diagrama de difracción de la muestra, lo que nos aporta una valiosa información sobre la estructura cristalina de la misma. Esto es posible si hacemos incidir el haz de electrones sobre un cristal con un ángulo capaz de satisfacer la *ley de Bragg* para una determinada distancia entre planos atómicos d_{hkl} . Ya que la longitud de onda de los electrones es muy pequeña ese ángulo también lo es, por lo que el haz debe incidir prácticamente paralelo a los planos reticulares. El diagrama de difracción está formado por los puntos de corte de los haces difractados y transmitido con el plano de la pantalla. Representa, por tanto, la sección de la red recíproca del cristal en el plano normal al haz de electrones. La posibilidad de combinar la difracción de electrones con los distintos modos de formación de la imagen hace del microscopio de transmisión una de las mejores herramientas en el estudio de la red cristalina y sus defectos. Se utiliza fundamentalmente en dos campos: el de las Ciencias de Materiales en el que analizan semiconductores, metales, aleaciones, aislantes, cerámicas, etc. y en el campo de la Biología en el que se estudian bacterias, virus, macromoléculas, tejidos, etc.

Para que exista un nanocompuesto es necesario que la dispersión del compuesto en menor proporción sea a nivel nanométrico lo cual se puede comprobar con esta técnica que nos da una resolución del orden de Å , la formación de este nuevo material con algunas características mejoradas. Como ya se vio en capítulos anteriores se va a lograr rompiendo las estructuras "en capas" que la arcilla presenta y dispersándolas en el polímero (FIG. 12).

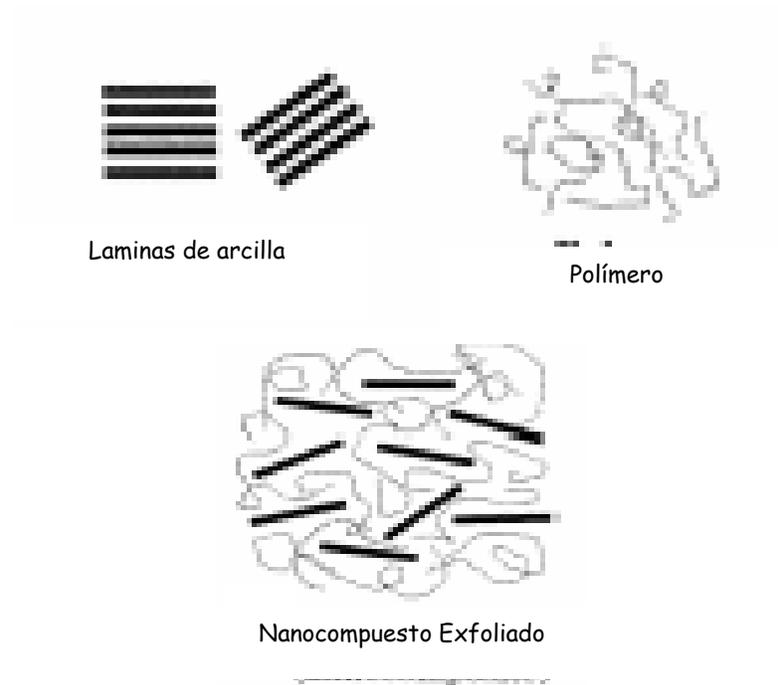
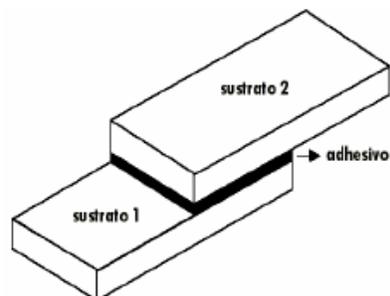


FIG. 12. EJEMPLO DE UN NANCOMPUESTO EXFOLIADO.²⁷

2.11.4. JUNTAS ADHESIVAS

Podemos evaluar la adhesión de dos sustratos simplemente realizando un ensayo de rotura de la unión adhesiva²⁸. Así el fallo de una unión adhesiva puede ocurrir según tres posibles modos (FIG. 13):

- Separación por adhesión: cuando la separación se produce en la interfase sustrato-adhesivo.
- Separación por cohesión: cuando se produce la ruptura del adhesivo
- Ruptura de sustrato: cuando el propio sustrato rompe antes que la unión adhesiva o que la interfase sustrato adhesivo.



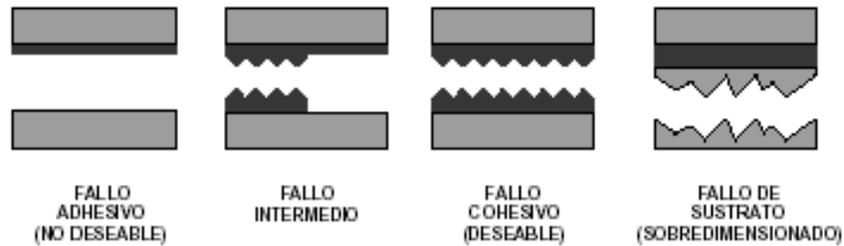


FIG. 13 TIPOS DE FALLO DE UNA UNION ADHESIVA

Cuando se diseña una unión adhesiva se pretende que la rotura no sea en ningún caso adhesiva, es decir, que la separación nunca se produzca en la interfase sustrato-adhesivo. Los modos de rotura adhesiva no son nunca predecibles, puesto que la magnitud de la fuerza de adhesión depende de un gran número de factores rara vez controlables en su totalidad. Por el contrario, sí se pueden conocer las características mecánicas del adhesivo y, por tanto, se pueden predecir las cargas a la rotura en modo cohesivo bajo diferentes tipos de esfuerzos. En la práctica, esto quiere decir que la naturaleza y la magnitud de las tensiones que se esperan durante el servicio del ensamblaje deben conocerse antes de decidir el tipo de adhesivo que se debe emplear²⁹. Los esfuerzos mecánicos actúan sobre los conjuntos ensamblados como esfuerzos de tracción, de compresión, de flexión, de torsión y de cortadura, provocando así las tensiones. Aún así, las tensiones no aparecen únicamente como consecuencia directa de transmitir fuerzas o energías, sino que también se pueden dar por la aparición de fenómenos secundarios que acompañan a los cambios de temperatura. Esquemáticamente, podemos hablar de los siguientes tipos de esfuerzos sobre las uniones adhesivas (FIG. 14):

- Esfuerzos normales: de tracción y de compresión.
- Esfuerzos de cortadura o cizalla.
- Esfuerzos de desgarro.
- Esfuerzos de pelado.

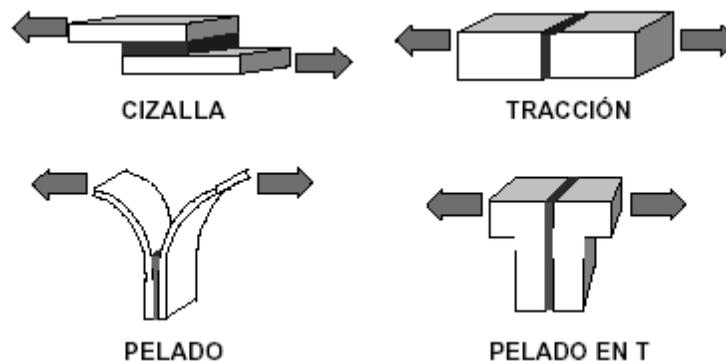


FIG. 14 DIFERENTES ESFUERZOS DE LAS UNIONES ADHESIVAS

Para que exista una buena adhesión deben cuidarse los siguientes factores:

- ☞ El adhesivo en estado líquido debe tener *menos* tensión superficial que el sustrato.
- ☞ El sustrato debe ser suficientemente rugoso, las asperezas superficiales deben ser del orden del micrómetro.
- ☞ La viscosidad y condiciones de aplicación del adhesivo deberían ser tales que las asperezas del sustrato sean mojadas completamente.
- ☞ Si se espera un medio agresivo, debe garantizarse la capacidad de enlaces covalentes ya que estos contribuyen a la estabilidad de los átomos combinados.

Algunas consideraciones de diseño importantes se pueden resumir en los siguientes puntos:

- ☞ Utilizar siempre la mayor área posible, respetando las limitaciones de costo de la aplicación.
- ☞ Alinear correctamente las uniones de modo que las tensiones puedan ser absorbidas en la dirección de mayor resistencia de la unión.
- ☞ Maximizar esfuerzos de cortadura y minimizar esfuerzos de pelado y de desgarramiento.
- ☞ Diseñar subensamblajes de modo que se minimicen las operaciones de ensamblaje con adhesivo.
- ☞ Recordar que debemos anticiparnos a todos los posibles esfuerzos (particularmente las de pelado y desgarramiento) que puedan aparecer durante el ensamblaje o las operaciones de manipulación, así como las que se puedan producir durante el funcionamiento de la pieza.
- ☞ Evitar partes con curvaturas complejas.

CAPITULO III

PARTE EXPERIMENTAL

3.1 PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DEL NANOCOMPUESTO A BASE DE PVA

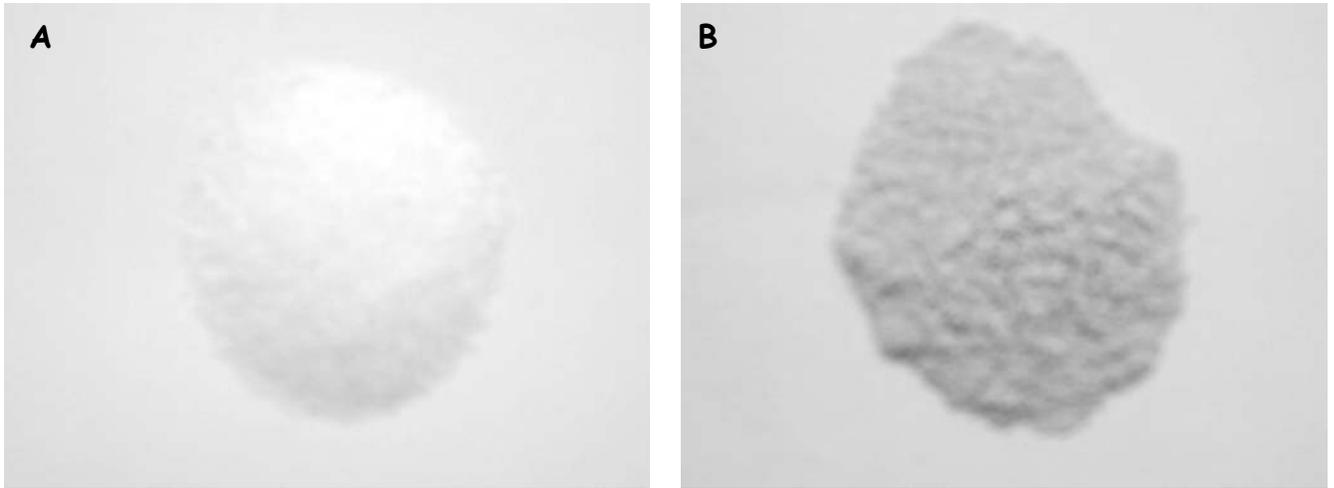
El nanocompuesto desarrollado de este trabajo fue obtenido con polialcohol vinílico (PVA) y una arcilla estratificada como la montmorillonita (MMT). Se puede obtener dos tipos de estructuras, a saber, los nanocompuestos intercalados donde las cadenas del polímero se intercalan entre las capas del silicato y los exfoliados donde las capas separadas, individuales del silicato se dispersan más o menos uniformemente en la matriz del polímero. Una familia de nanocompuestos exhibe características realzadas con un contenido de arcilla, generalmente inferior a 5 % en peso. Estos nuevos materiales presentan un aumento en sus características de barrera, de la estabilidad térmica y tienen buena retardancia de la llama.

Los polímeros solubles en agua, como el PVA, pueden ser intercalados en la galería de la arcilla usando una solución. De acuerdo con esto, el nanocompuesto fue preparado de la siguiente manera; para obtener 5 gramos total de muestra se hicieron dos soluciones. A la primera se le agregó un porcentaje de MMT (0, 1, 3, 5, 7 y 10%) en 20 mL de agua destilada a 80°C y se agito durante 30 minutos. En la segunda parte se disolvió PVA en 30 mL de agua destilada a 90°C con agitación constante hasta que se disolviera totalmente (3-5 minutos). Una vez disuelto el PVA y cumplidos los 30 minutos de la MMT en agitación se mezclaron ambas disoluciones, manteniendo una temperatura de 90°C y agitando, hasta que el volumen total disminuyó a 20ml (aproximadamente 45 minutos).

3.2 DESCRIPCION DE MATERIALES

- ☞ El polímero empleado fue Poli (alcohol vinílico) de Du Pont, grado 51.05 con baja viscosidad y parcialmente hidrolizado (87.0-89.0% hidrólisis), con una temperatura de fusión de 196 °C.¹. Estas características lo hacen ideal para recubrimientos y re humidificación de algunos adhesivos de papel (FIG.16 A).
- ☞ La Montmorillonita fue tipo PGN de la compañía Nanocor, con capacidad de intercambio iónico de 120 meq/100g (FIG. 16 B)³⁰

¹ Para mayor referencia revisar anexo 1.



**FIG. 15. MUESTRAS EN ESTADO PURO Y SECOS A) POLI ALCOHOL VINILICO
B) MONTMORILLONITA**

PROPIEDADES FISICAS			
PROPIEDAD	PGW	PGV	PGN
Color	Blanco	Blanco	Blanco
CEC (meq/100g)610%	145	145	120
Factor de redondez	200-400	150-200	300-500
Gravedad Específica	2.6	2.6	2.6
Humedad máxima	12%	18%	12%
pH (5% de dispersión)	9.5-10.5	9-10	9-10

TABLA 4 PROPIEDADES FISICAS DE LA MONTMORILLONITA EMPLEADA (PGN) COMPARADA CON OTRAS MONTMORILLONITAS DE LA MISMA COMPAÑÍA (PGW Y PGV).

- La madera empleada fue triplay de pino de 8 mm de espesor cortada en tiras de 5 x 1" y un aglomerado elaborado con fibras de madera aglutinadas con resinas sintéticas mediante presión y calor, en seco, hasta alcanzar una densidad media de 600 kg/m³. El espesor de las láminas empleadas fue de entre 3 y 5 mm.

3.3 EQUIPO Y CONDICIONES PARA CARACTERIZACION DEL MATERIAL.

3.3.1 RAYOS X

Para la caracterización por rayos X fue usado el instrumento **A. Buker AXS Advance 8** operado a 25°C con un ángulo de difracción igual a 2θ . Las muestras fueron cortadas en forma circular (1.5 cm. de diámetro) de la lámina del material preparado una vez que esta se encontraba seca.

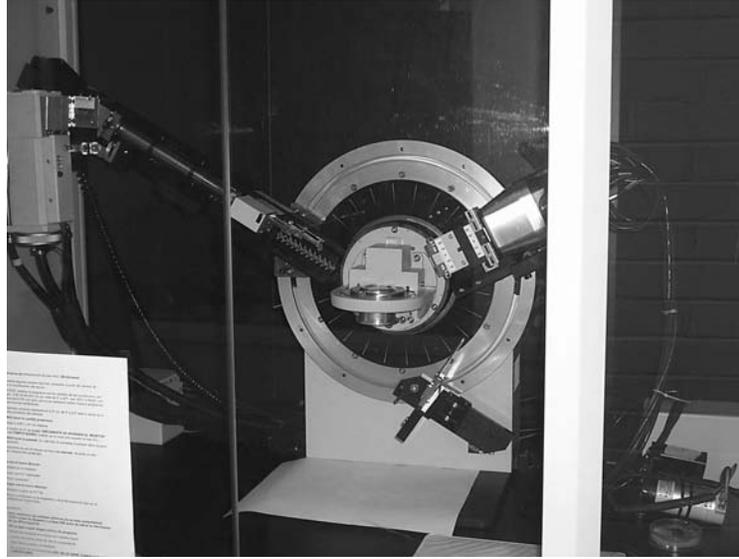


FIG. 16 INSTRUMENTO PARA RAYOS X

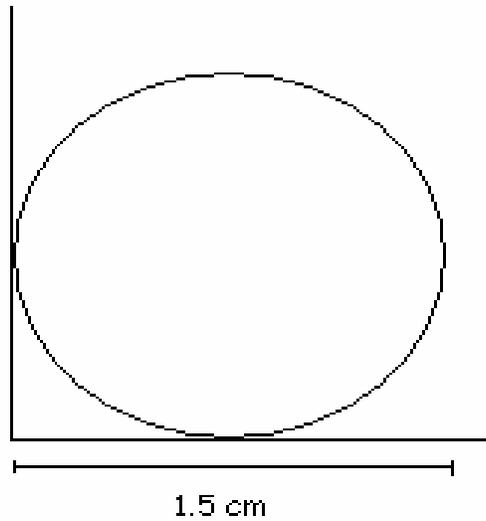


FIG. 17. FORMA DE LAS MUESTRAS PARA RAYOS X.

3.3.2 JUNTAS ADHESIVAS

Las muestras se prepararon con la finalidad de medir las propiedades adhesivas del nanocompuesto PVA-MMT, una pulgada cuadrada de sustrato se impregnó con el nanocompuesto PVA-MMT, para medir la resistencia mecánica de la junta (FIG. 19).

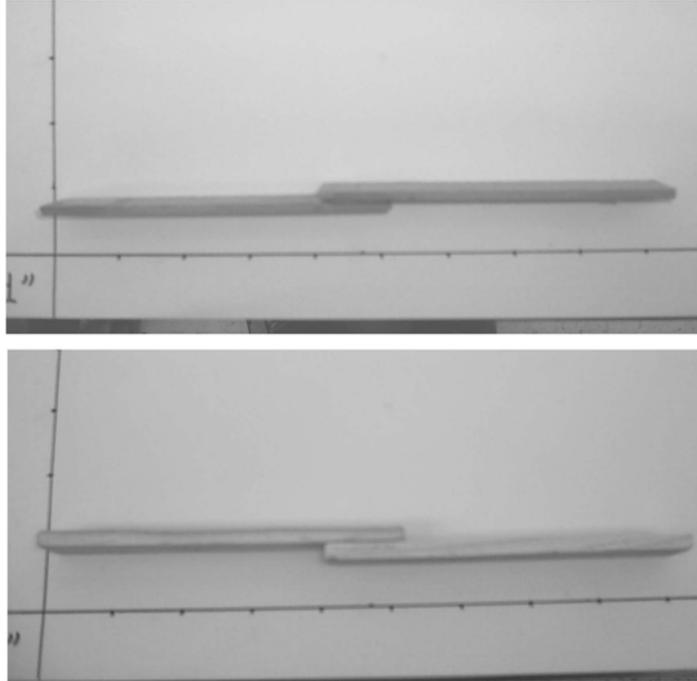


FIG. 18. REALIZACION DE MUESTRAS PARA JUNTAS ADHESIVAS



FIG. 19. MAQUINA UNIVERSAL INSTRON

Las muestras se probaron en la máquina Instron 5500R a una velocidad de 1mm/min. Después de que las muestras estuvieron 24 horas a temperatura ambiente, la prueba se hizo en tablitas de madera de 8 Mm. y MDF de 3 y 5 Mm de espesor con una longitud de 13 cm. y un ancho de 2.5 cm., empalmado a fin de tener una área de contacto de 1in².

3.3.3 TGA

Para el análisis termogravimétrico se utilizó el equipo 2950 TGA de TA Instruments. Las muestras de aproximadamente 10 mg en peso, fueron analizadas a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. de 0 a 800°C (hasta encontrar la estabilidad en el peso) , con atmósfera de nitrógeno.



FIG. 20. TGA 2950

3.3.4 DSC

Se realizó en un equipo de calorimetría diferencial de barrido marca TA Instruments modelo 2910, a velocidad constante de calentamiento de 10°C/min., en atmósfera de nitrógeno y evaluadas de temperatura ambiente hasta 250°C.



FIG. 21. DSC 2910

3.3.5 MICROSCOPIA DE TRANSMISION

Se utilizó un microscopio electrónico de transmisión marca Jeol modelo 1200 EX . Las muestras fueron preparadas encapsulando las láminas del compuesto con una resina y luego cortadas con un ultramicrotomo criogénico marca Leica

modelo 3600 siendo recibidas en tolueno. Las muestras fueron analizadas con un voltaje de 120 KV a ampliificaciones de 10 y 15 Kx.

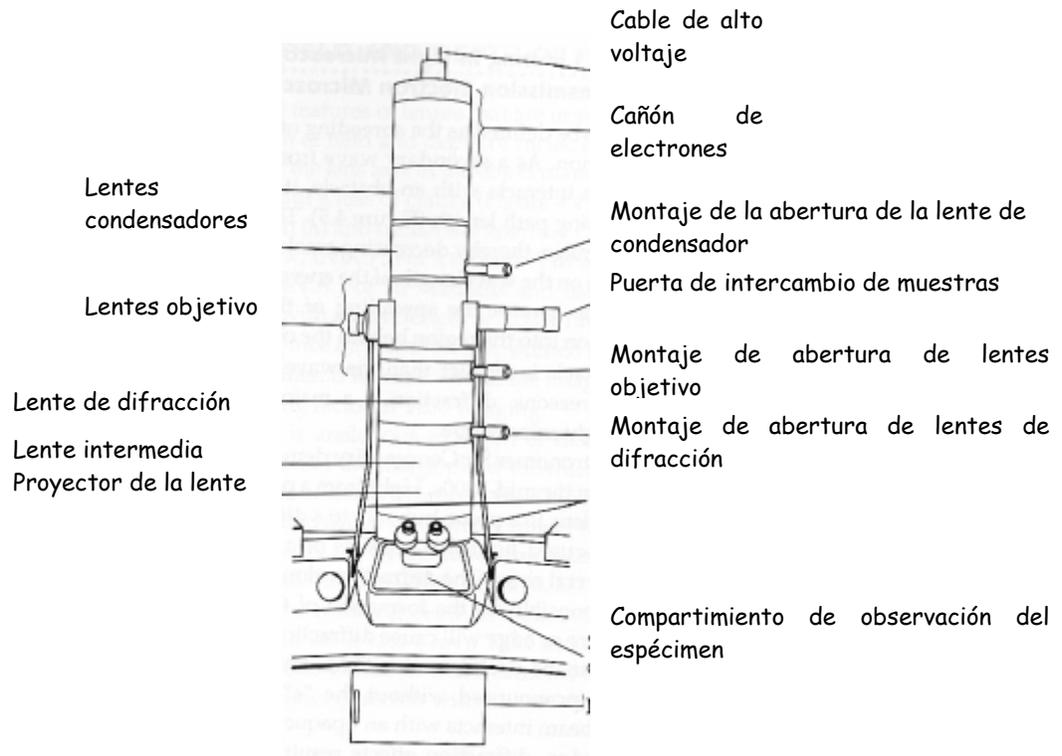


FIG. 22. PARTES DE UN MICROSCOPIO ELECTRONICO DE TRANSMISION

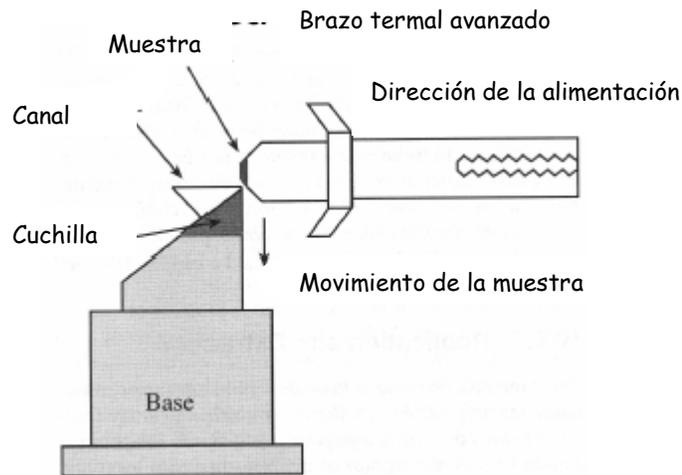


FIG. 23. ULTRAMICROTOMO

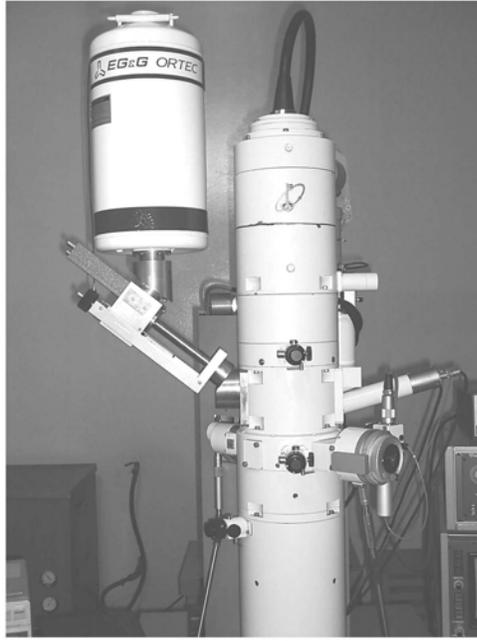


FIG. 24. MISCROSCOPIO DE TRANSMISION DE ELECTRONES.

CAPITULO IV

RESULTADOS Y ANALISIS

Dentro de este capítulo se presentan los resultados de la caracterización mecánica, térmica y microscópica del nanocompuesto preparado de acuerdo al capítulo anterior.

4.1 PROPIEDADES TERMICAS.

4.1.1. TGA

El análisis termogravimétrico al que fue sometido el material nos revela que la Montmorillonita en su estado puro tiene muy pocas pérdidas en peso a lo largo del tratamiento (12.47% en peso) (FIG. 25), mientras que el PVA en su estado puro pierde el 87% en peso (FIG. 26). La pérdida de peso de la MMT se debe a la evaporación de agua absorbida (TABLA 5), lo que sucedió al agregar Montmorillonita en diferentes porcentajes fue que se incrementó la resistencia a altas temperaturas, a valores superiores a los de la descomposición del PVA puro. El poli alcohol vinílico tiene una temperatura de descomposición de 285°C. Al adicionar la MMT al PVA en 1% se disminuyó la temperatura de descomposición en 5°C. La máxima temperatura de descomposición del PVA se elevó a 295°C con 3% de MMT. Posteriormente la temperatura de descomposición desciende hasta un mínimo de 266°C (TABLA4). Aparentemente lo que la MMT logró al adicionarla, fue el catalizar la descomposición del PVA³¹.

MUESTRA	TEMPERATURA DE DESCOMPOSICIÓN (°C)	RESIDUO (%)
MONTMORILLONITA	583	87.53
POLI ALCOHOL VINILICO	285	13.11
1%	280	5.790
3%	295	8.969
5%	293	10.687
7%	265	10.67
10%	266	9.821

TABLA 5. RESULTADOS DE TGA¹

¹ Para observar todos los diagramas dirigirse al apéndice 3.

Sample: MUESTRA AMC MMT
 Size: 7.9100 mg
 Method: Ramp
 Comment: ATM. DE N2 VEL DE CAL., 10°C/min a 625°C

TGA

File: C:\TA\Data\TGA\MiguelAngel\SecTGA.16
 Operator: M.A. CANSECO
 Run Date: 3-Mar-06 13:01
 Instrument: 2950 TGA HR V5.4A

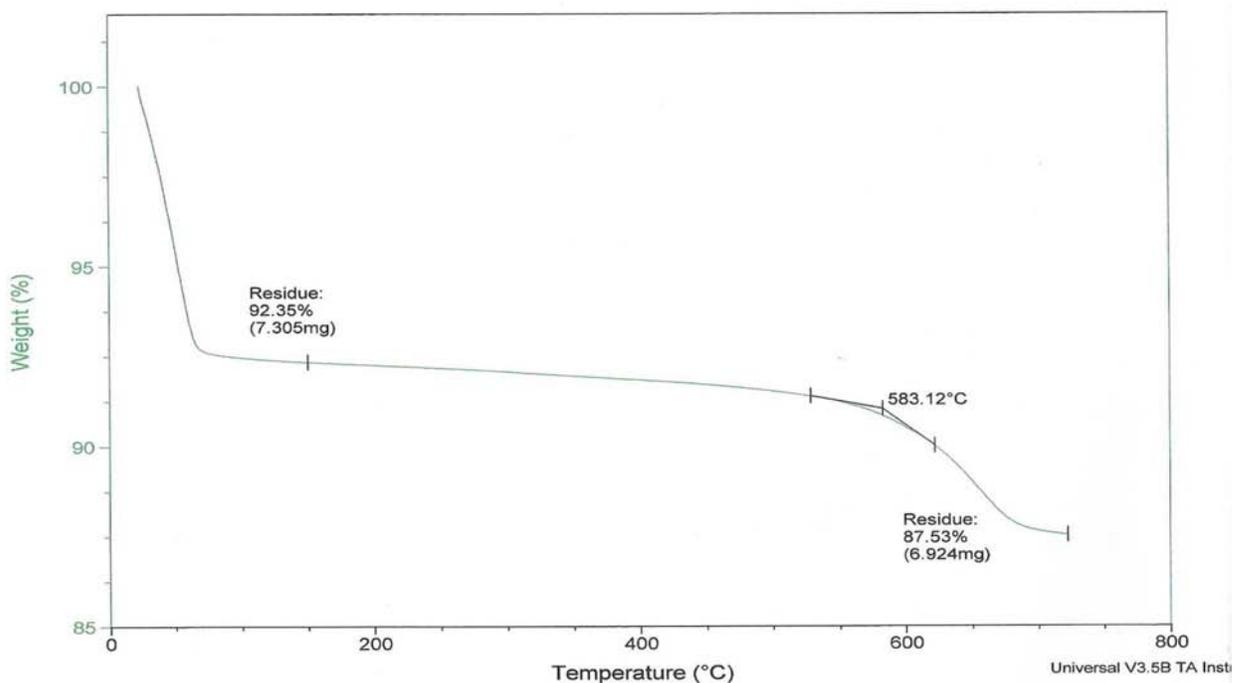


FIG. 25 TERMOGRAMA DE LA MONTMORILLONITA

Sample: MUESTRA AMC PVA SOLO
 Size: 16.5320 mg
 Method: Ramp
 Comment: ATM. DE N2 VEL DE CAL., 10°C/min a 1000°C

TGA

File: C:\TA\Data\TGA\MiguelAngel\SecTGA.16
 Operator: M.A. CANSECO
 Run Date: 3-Mar-06 07:48
 Instrument: 2950 TGA HR V5.4A

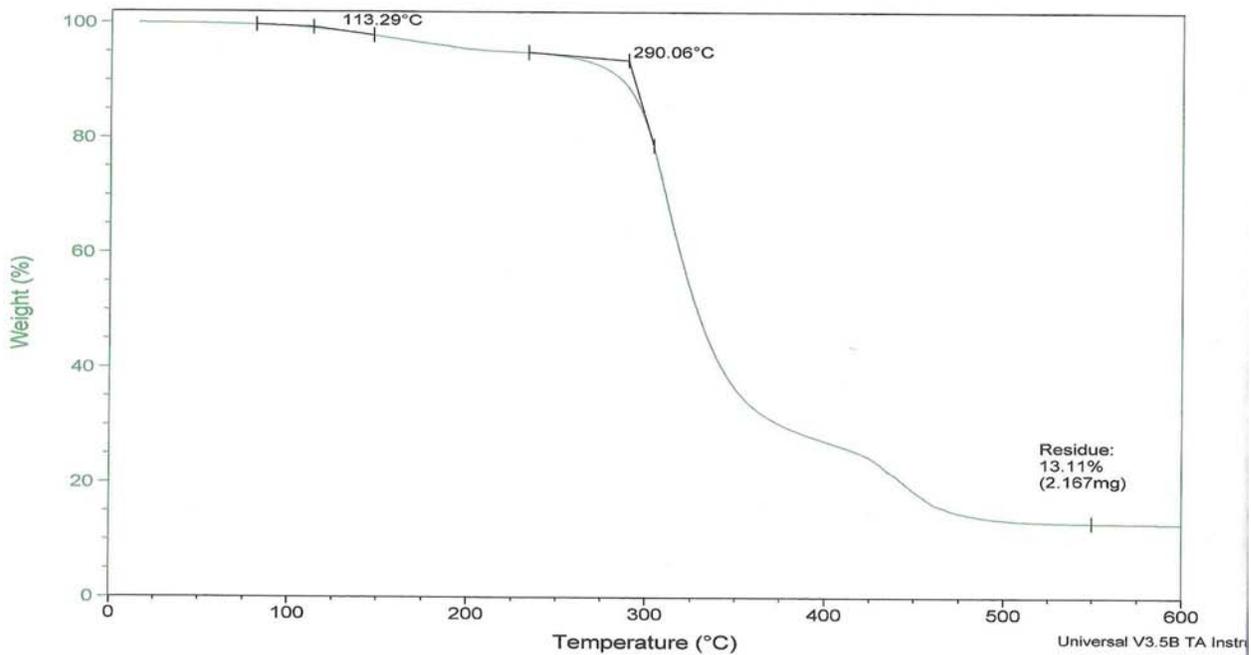


FIG. 26. TERMOGRAMA DEL PVA

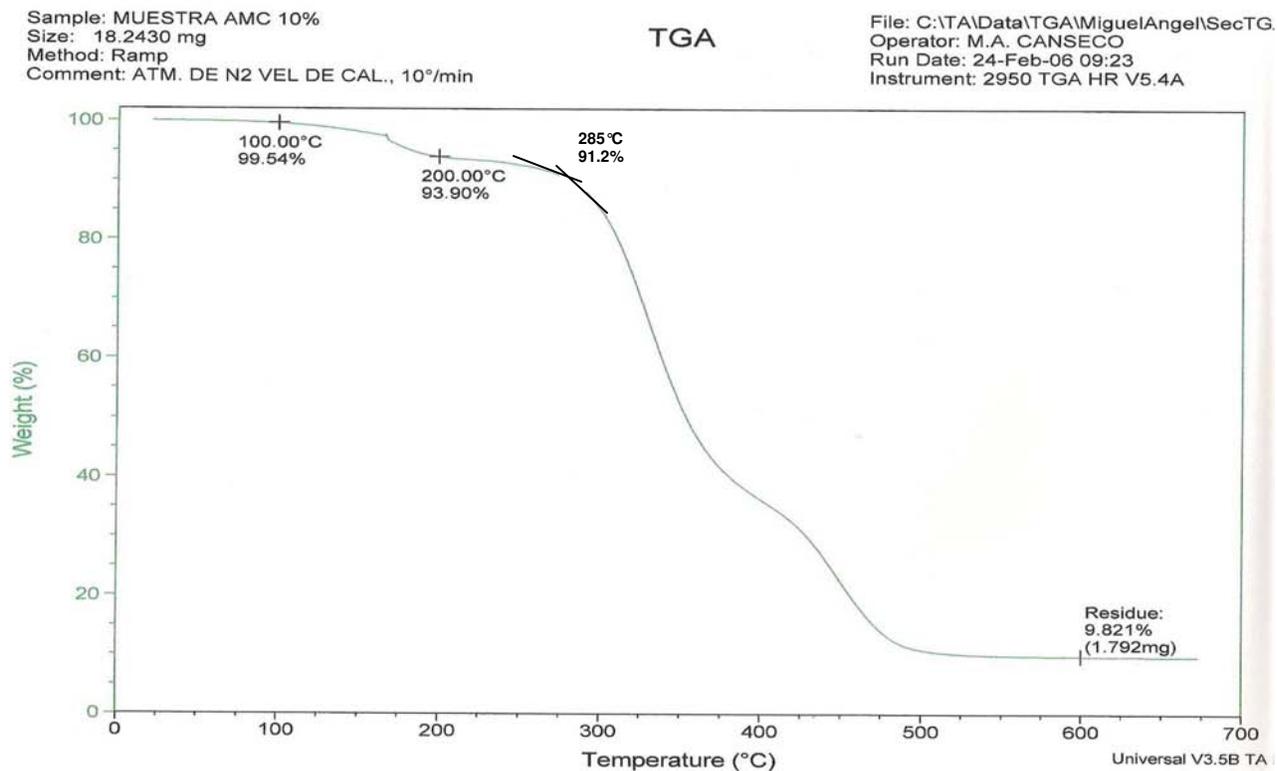
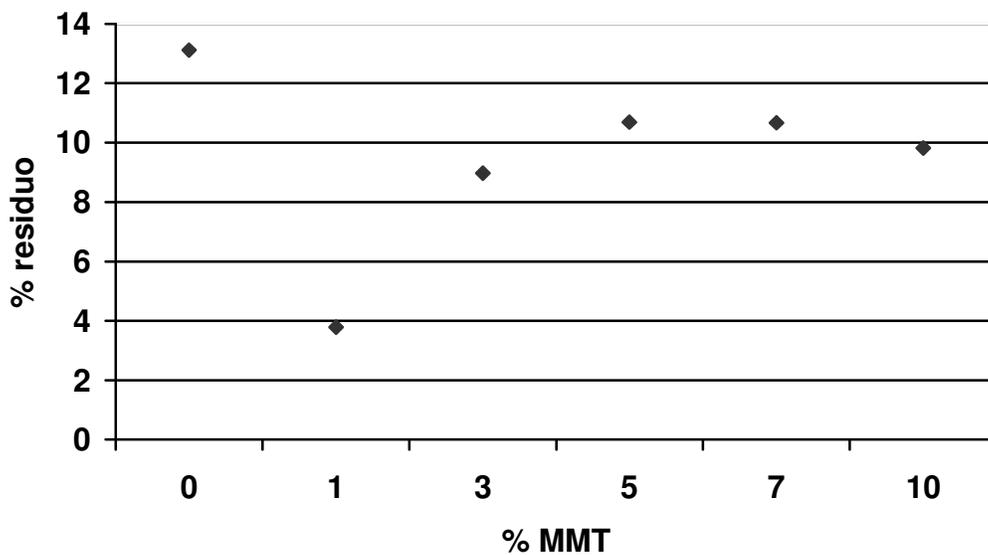


FIG. 27. TERMOGRAMA DE LA MUESTRA CON 10% DE MONTMORILLONITA.

En el nanocompuesto, los residuos que permanecen después de calentar a 600°C inicialmente decrecieron con 1% de MMT de 13 hasta 3.8%. Lo que sugiere que la MMT evita que la combustión del polímero se quede en la etapa de formación de carbono y pase a CO y CO_2

Posteriormente, al aumentar la cantidad de MMT, los residuos, se incrementó. Esto en parte porque se incrementa el peso de la MMT en el residuo. Aparentemente, cuando se tiene el 10% de MMT los residuos del PVA desaparecieron y queda básicamente el peso de la MMT.



GRAFICA 1. RELACIÓN ENTRE EL % MMT Y EL % DE RESIDUOS

4.1.2. DSC

Ya que la calorimetría diferencial de barrido la empleamos para saber que ocurre cuando un polímero es calentado y como lo que mide es el calor que absorbe durante el análisis, lo que podemos concluir con estos resultados es que el punto de transición vítrea se fue recorriendo hacia la izquierda (a temperaturas menores) conforme la carga de MMT fue agregada, es decir a menor temperatura el nanocompuesto podrá ser menos rígido que el PVA y se comportará como un fluido lo que hace conveniente debido al uso como adhesivo para madera.

Sample: MUESTRA AMC PVA
Size: 2.4000 mg

DSC

File: C:\TA\Data\TGA\MiguelAngel\Secdsc.300
Operator: M.A. CANSECO
Run Date: 19-Nov-2006 15:04
Instrument: 2910 MDSC V4.4E

Comment: ATM DE N2 VEL. DE CAL. 10 gC/min

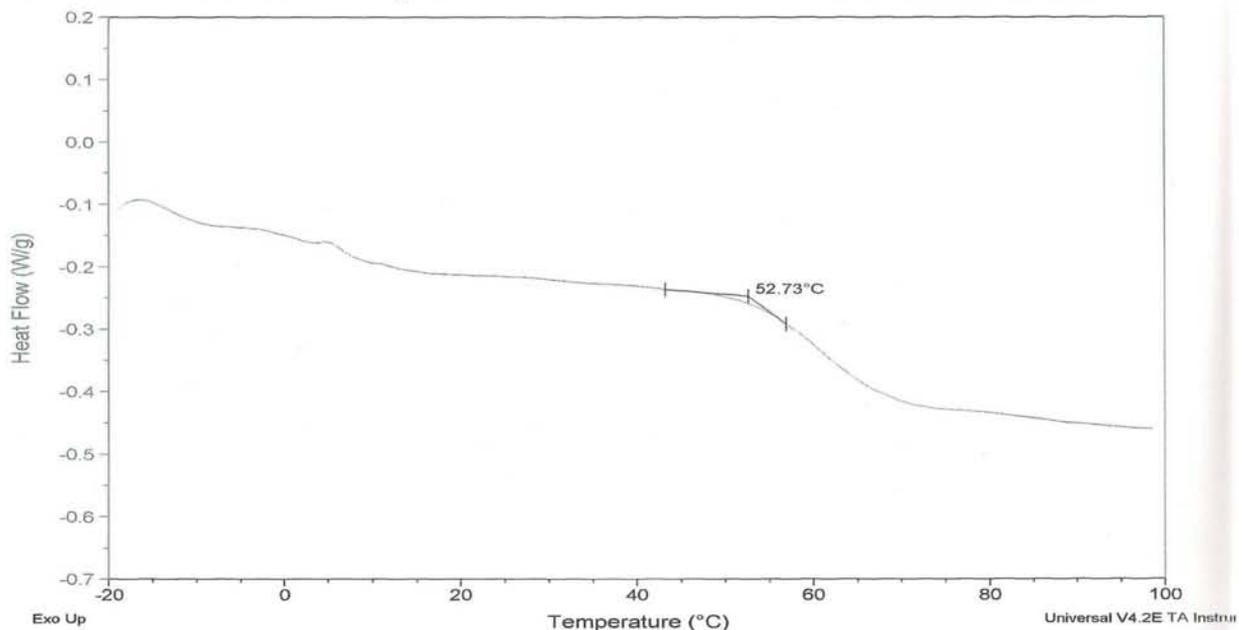


FIG. 28. DSC DEL PVA.

Sample: MUESTRA AMC MMT
Size: 3.9000 mg

DSC

File: C:\TA\Data\TGA\MiguelAngel\Secdsc.305
Operator: M.A. CANSECO
Run Date: 21-Nov-2006 09:45
Instrument: 2910 MDSC V4.4E

Comment: ATM DE N2 VEL. DE CAL. 10 gC/min

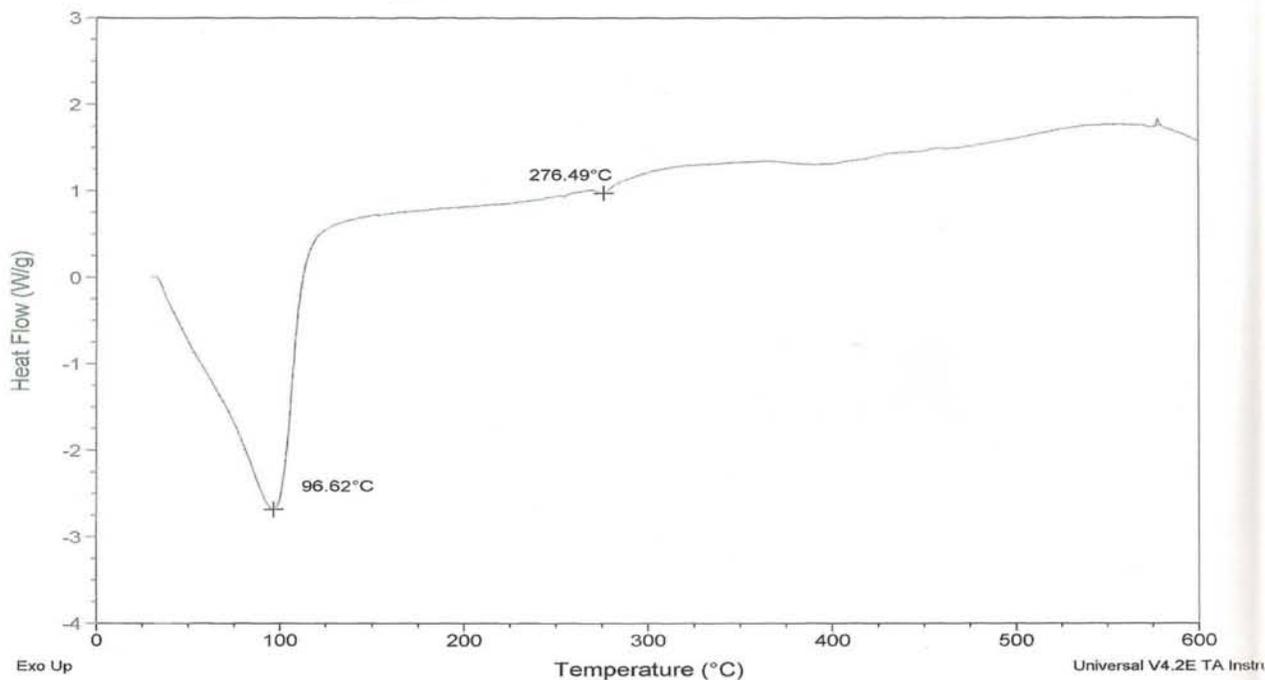


FIG. 29. DSC DE LA MONTMORILLONITA.

Los minerales de la clase de la Montmorillonita pueden presentar reacciones de pérdida de agua y grupos OH como se observa en la Figura 26 (pico 96.62°C). Después existen reacciones exotérmicas como las de oxidación y la formación de composiciones nuevas conforme aumenta la temperatura. En la tabla 5 se observa el tipo de agua presente en los minerales.

Tipo de agua	Forma de encontrarse	T de deshidratación	Comentarios
ADSORBIDA	No estructural	Hasta 100°C	Contenido del agua en mineral depende de la humedad del medio ambiente.
DE CRISTALIZACION	No estructural	$100-450^{\circ}\text{C}$	Con la pérdida del agua el mineral puede destruirse (puede ser reversible).
CONSTITUCIONAL	El grupo OH estructural	$660-1000^{\circ}\text{C}$	Mediante la deshidratación el mineral se destruye irreversiblemente.

TABLA 6. TIPO DE AGUA CONTENIDA EN LOS MINERALES³²

De acuerdo con lo anterior se entiende que las curvas presentes en el calorimetría de nuestra arcilla, se debieron a agua adsorbida (en el pico de 96.62°C) y a agua de cristalización en el pico de 276.49°C .

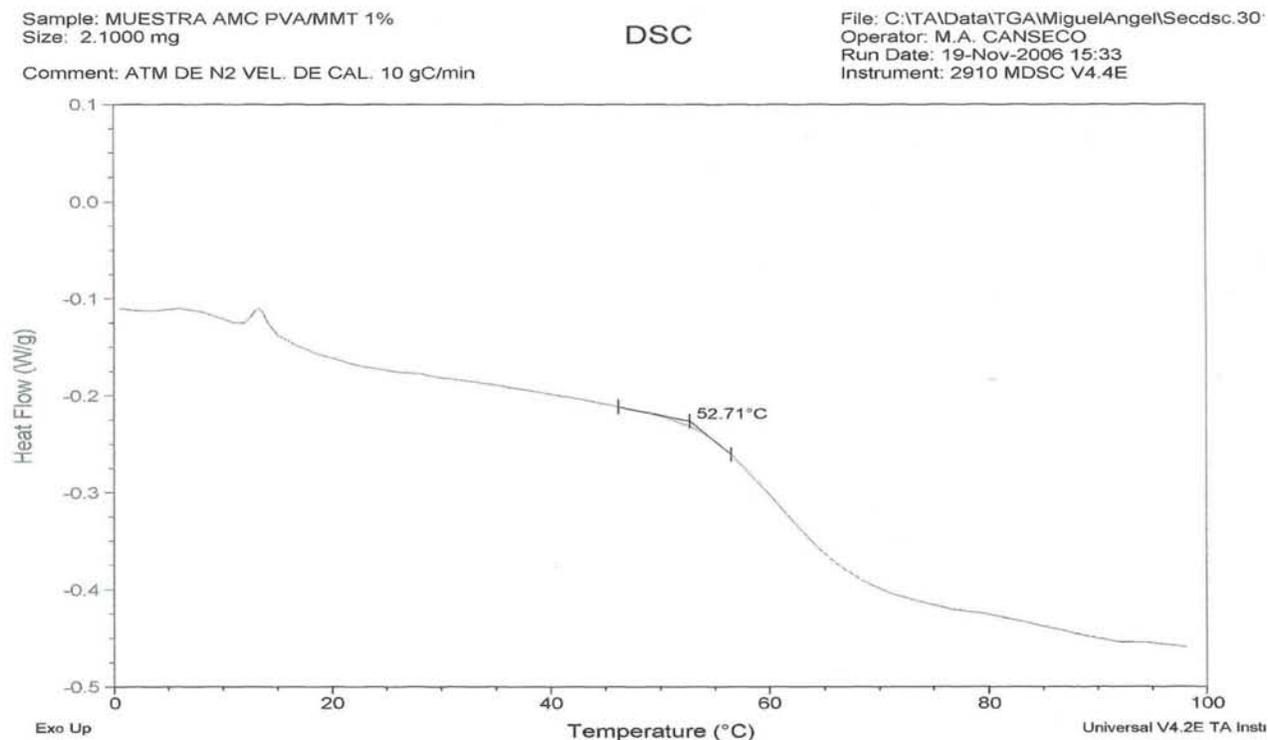


FIG. 30. DSC DE LA MUESTRA CON 1% DE MONTMORILLONITA.

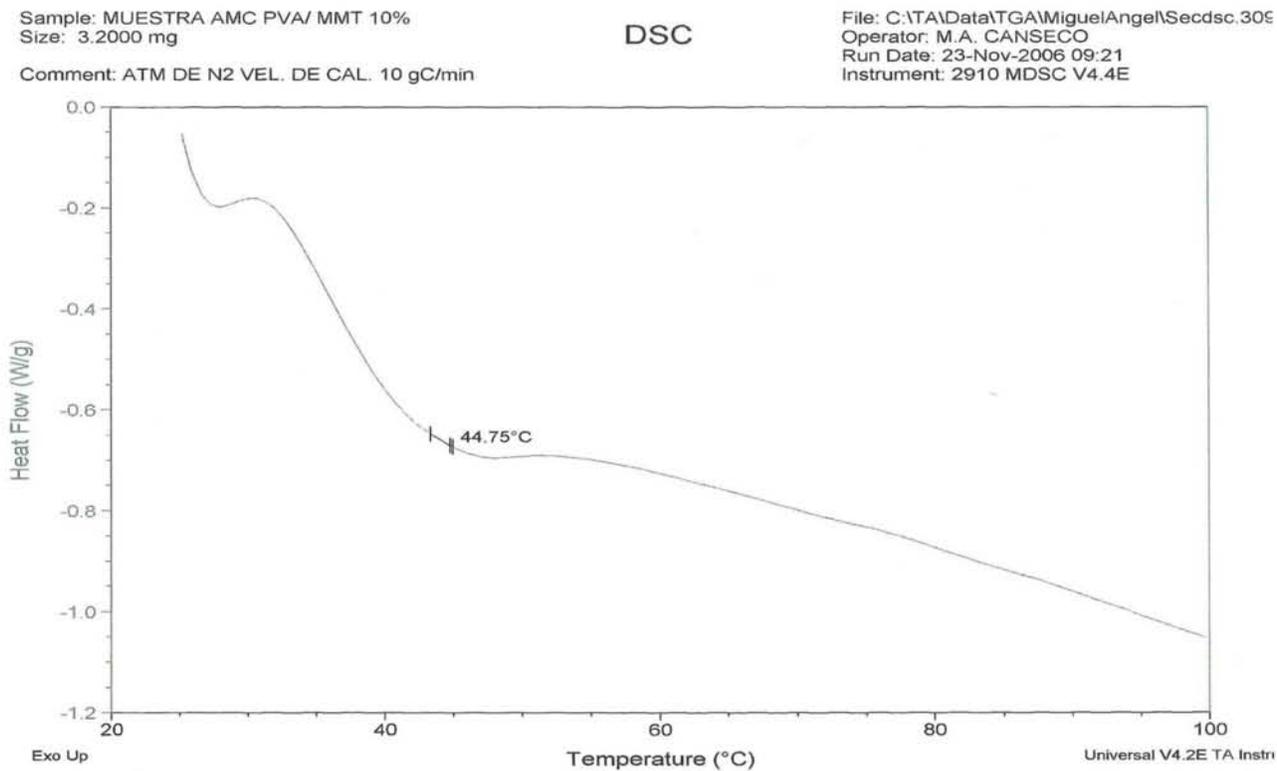


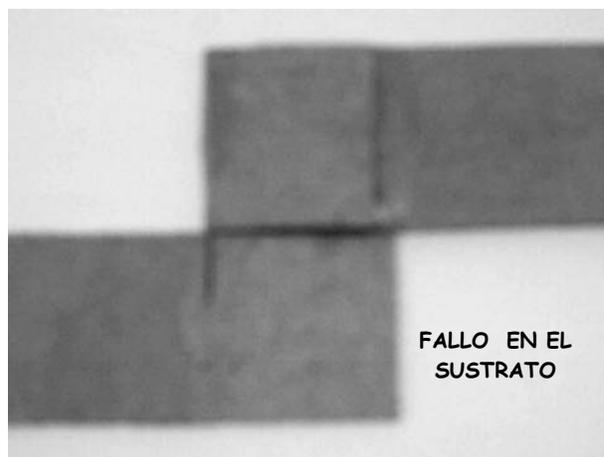
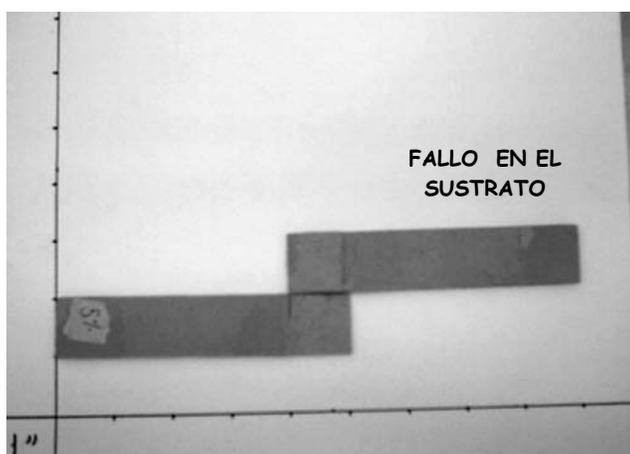
FIG. 31. DSC DE LA MUESTRA CON 10% DE MONTMORILLONITA.

MUESTRA	TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VITREA (T _g) (°C)
MONTMORILLONITA	
POLI ALCOHOL VINILICO	52.73
1%	52.71
3%	39.82
5%	40.54
7%	40.49
10%	44.75

TABLA 7. RESULTADOS DE DSC²

4.2 JUNTAS ADHESIVAS.

En las pruebas de juntas adhesivas, la falla se presentó en el 50% de los casos en el sustrato dado que se desprende la superficie del material en una de las caras y en el otro 50% la falla fue de tipo cohesiva, ya que hay restos de adhesivo en las dos caras del material de prueba con lo que comprobamos que tanto el área (1 in²) de mojado, como la superficie resultaron eficientes para nuestro adhesivo.



² Para observar todos los diagramas dirigirse al apéndice 3.

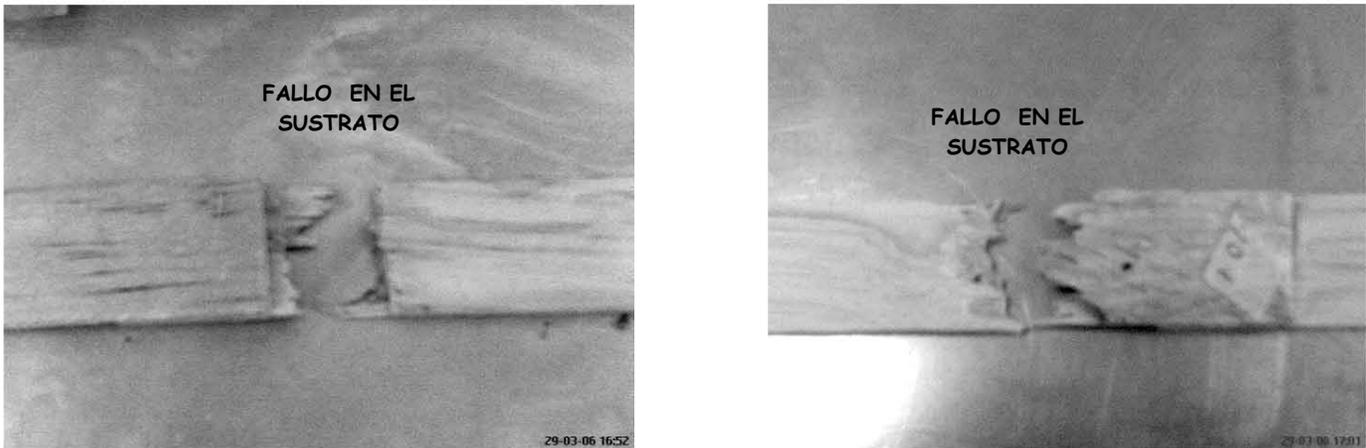
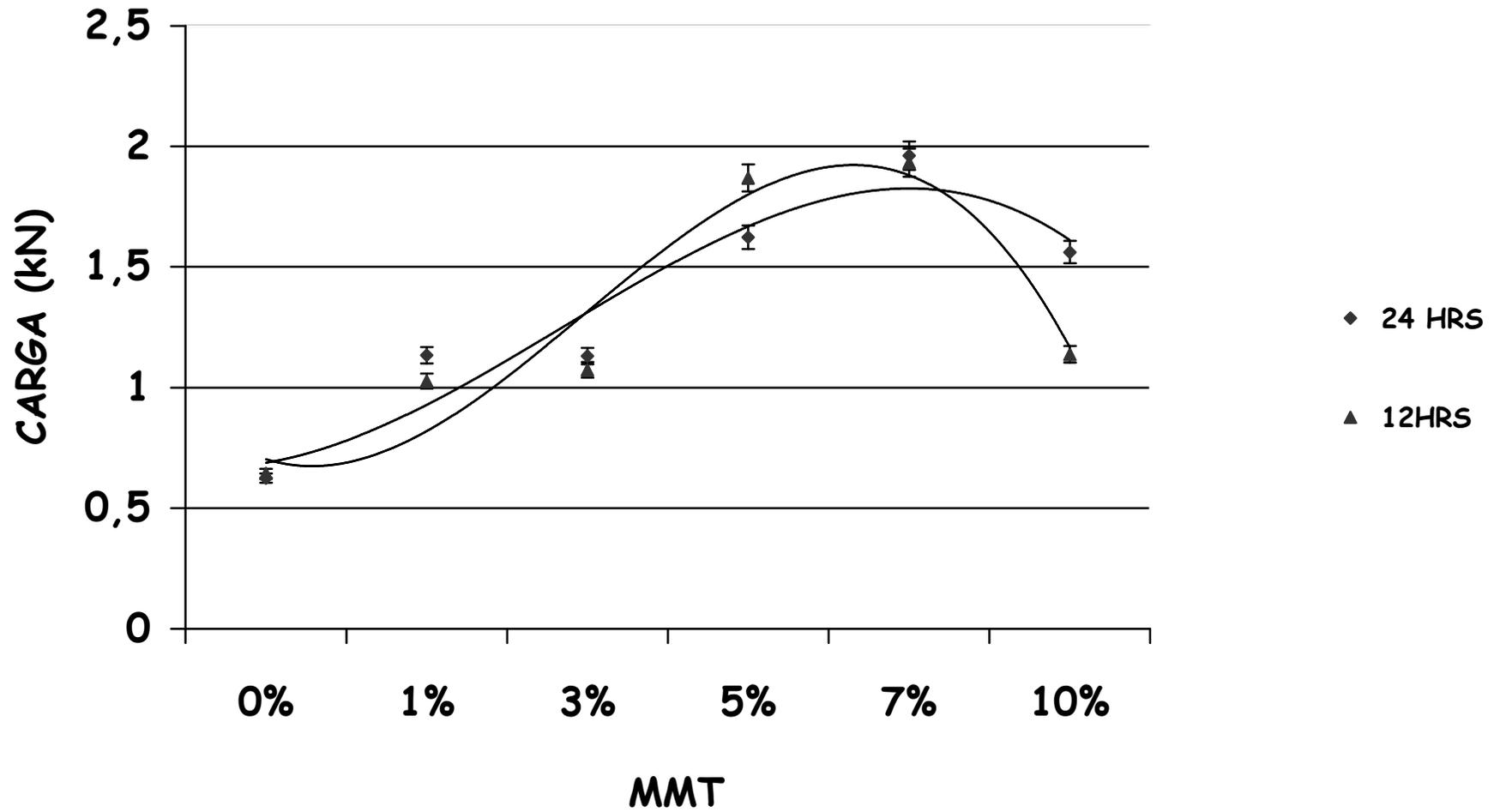


FIG.32 TIPOS DE FALLAS EN PRUEBAS DE ADHESION

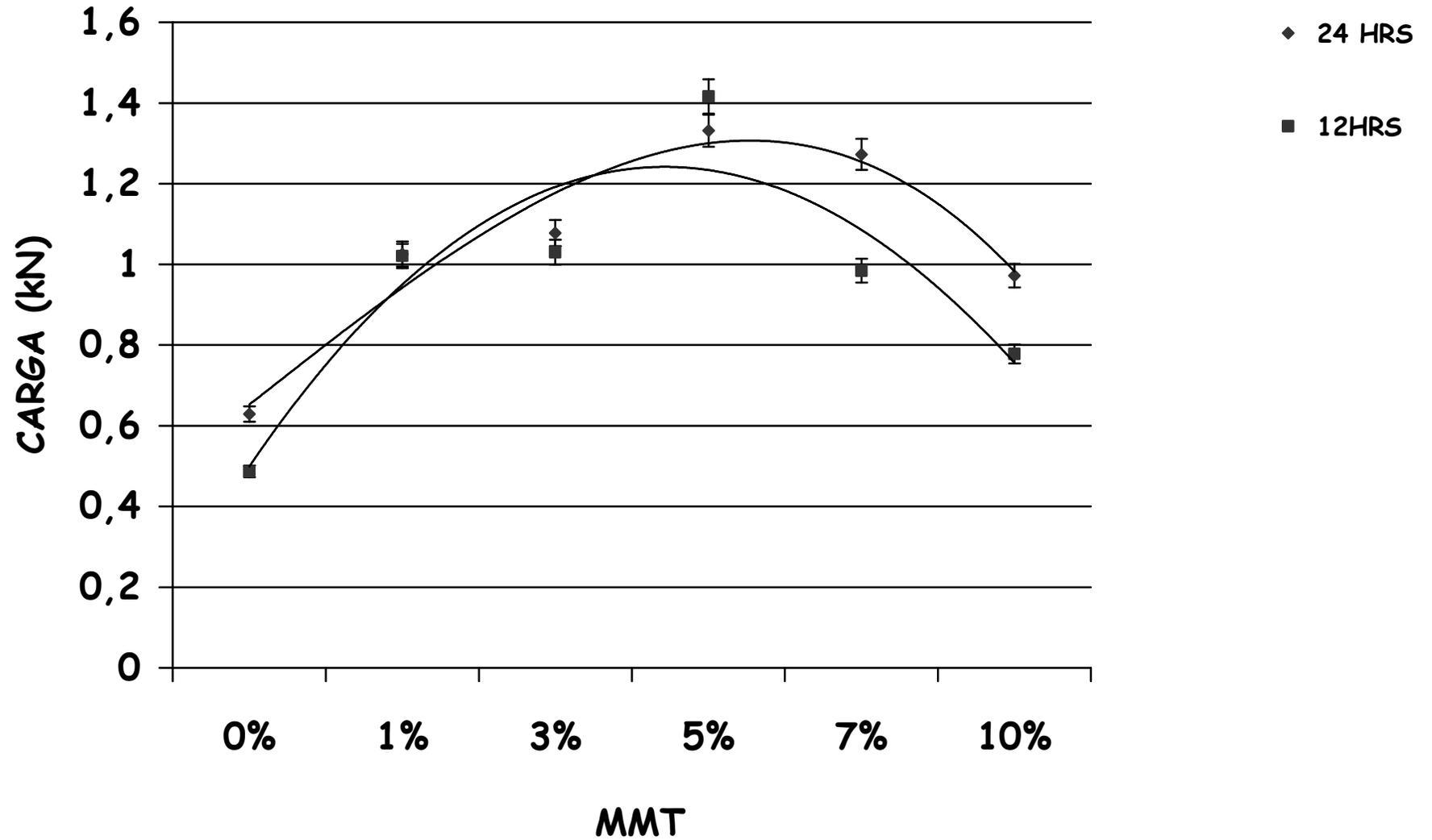
En la gráfica 2 tenemos los resultados obtenidos al realizar las pruebas en madera con 12 y 24 horas de curado, y estos nos muestran que con las concentraciones de 1 y 3% el aumento en la fuerza de adhesión es igual para ambas concentraciones de MMT tanto para 12 como para 24 h. el aumento es de aproximadamente un 100% respecto al PVA sin MMT. Posteriormente alcanzó un máximo con 7% de MMT para ambos tiempos de curado. Ambos presentan un aumento en la fuerza de adhesión de aproximadamente un 300% respecto al PVA puro. La máxima diferencia entre la fuerza de adhesión a 12 y 24 h se presenta con un 10% de MMT. Esta diferencia es de un 130%.

En la gráfica 3 tenemos los resultados obtenidos al realizar las pruebas en MDF con 12 y 24 horas de curado los cuales arrojan la siguiente información: entre la fuerza que resiste el PVA solo y la primera concentración (1%) existe un aumento del 160% para ambos tiempos de curado y alcanza un máximo en la concentración del 5% con un aumento del 290% con respecto al PVA solo, para después descender en la fuerza de sus propiedades mecánicas al incrementar la cantidad de MMT.

GRAFICA 2. FUERZA DE ADHESIÓN VS %MMT EN MADERA



GRAFICA 3. FUERZA DE ADHESIÓN VS %MMT EN MDF



4.3 MICROSCOPIA DE TRANSMISION

En la fotografía A podemos observar que la arcilla fue exfoliada y se observa dispersa en la matriz de PVA. El espesor de las fibras dispersas en el continuo de PVA, es de tamaño nanométrico (menores a 50 nm) Aunque se muestran partes en las que existió menor dispersión (marcadas con un círculo dentro de la fotografía) que se pueden considerar tactoides debido al tamaño de las partículas no dispersas de las arcillas.

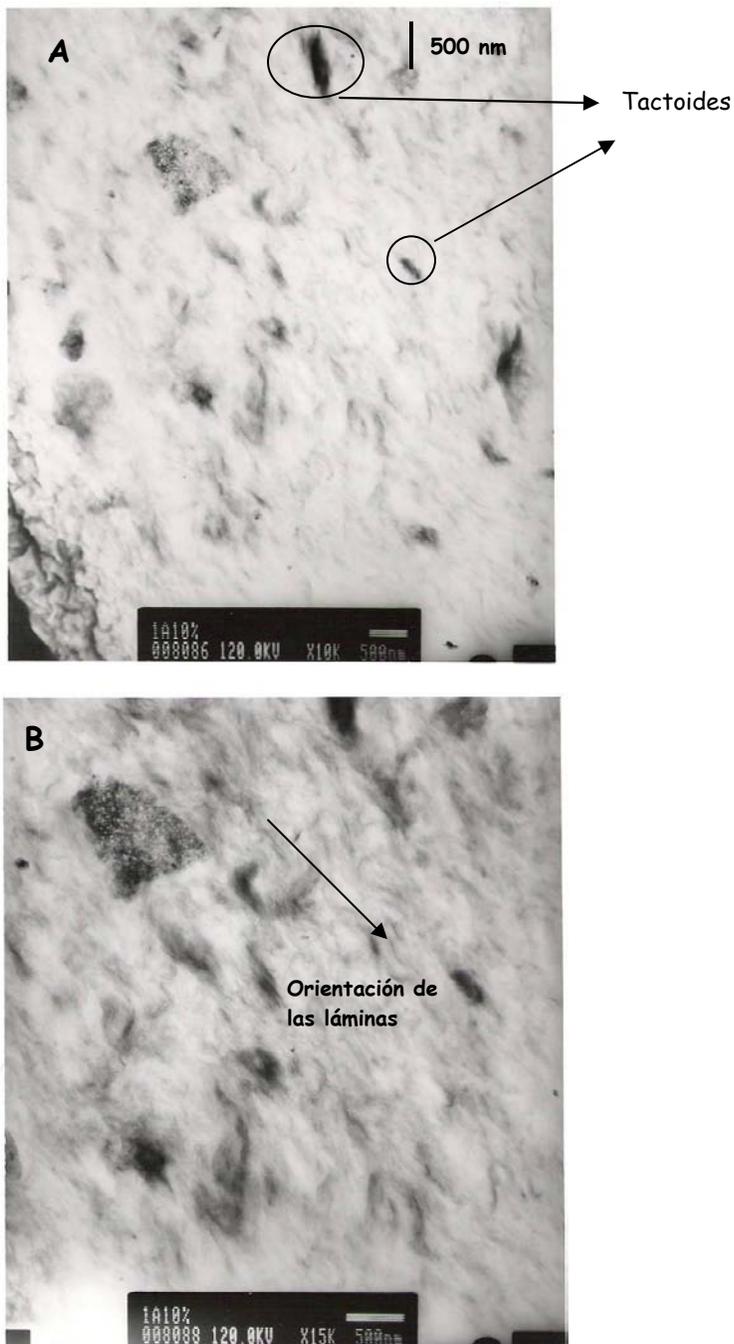


FIG.33. RESULTADOS DE MICROSCOPIA DE TRANSMISION A) A 10K B) A 15K

Sacando una relación entre el ancho y largo de estas partículas (Υ) obtenemos:

$$\Upsilon = \frac{\text{largo de la muestra}}{\text{Ancho de la muestra}}$$

Por lo tanto:

$$\Upsilon = 656.25\text{nm}/187.5\text{nm} = 3.01$$

En la Fotografía B también se observa que existen partes no completamente dispersas, pero además se aprecia claramente que en este compuesto existe un ordenamiento de las láminas de la arcilla y una orientación preferencial como lo indica la flecha.

Analizando ambas micrografías se observa que en la formación de este tipo de compuesto en particular, existió un "rompimiento" de la estructura de la Montmorillonita y se dispersó casi de manera completa dentro de la matriz del PVA, algunos tactoides mas grandes también pueden ser identificados³³.

4.4 RAYOS X

En los difractogramas podemos observar lo siguiente, en el difractograma de la Montmorillonita (FIG.34) se observa un pico asociado a una distancia interplanar $d=12.37714$ donde d es igual al espaciado interplanar, es decir, corresponde a la distancia entre las láminas, que, cuando la MMT es mezclada con el Poli alcohol vinílico desaparece (FIG. 36), lo cual significa que el espacio entre las láminas de la arcilla es demasiado grande para ser detectada por el equipo de Rx. En el difractograma del Poli alcohol vinílico (FIG.35) aparece un pico $d=4.53868$ que nos indica cierta cristalinidad debido a que el ancho del pico para el PVA es muy grande, se considera que el polímero tiene muchas zonas amorfas. En cuanto se empieza a agregar Montmorillonita al Poli alcohol vinílico se observa exfoliación y la aparición de un pico al final del difractograma ($d= 1.49288$) que nos indica la presencia de Montmorillonita. Podemos decir después de todo esto que los picos desaparecidos indican la exfoliación de la arcilla debido a que la distancia interplanar es demasiado grande.

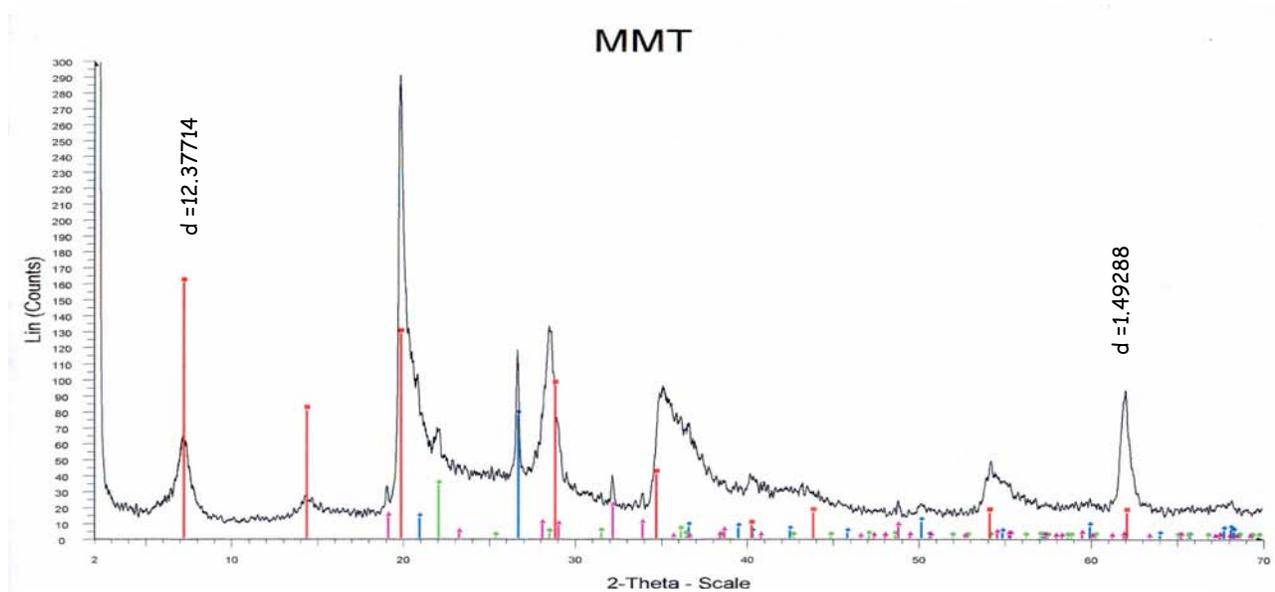


FIG. 34. DIFRACTOGRAMA DE LA MONTMORILLONITA.

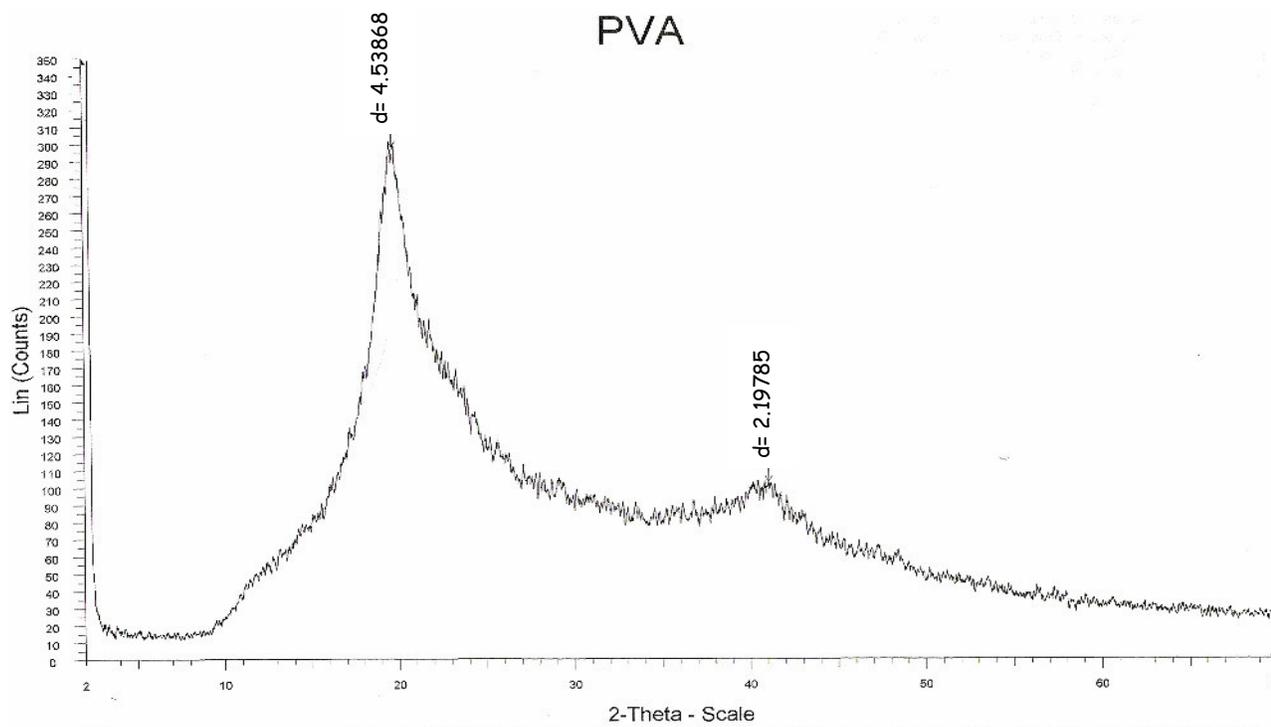


FIG. 35. DIFRACTOGRAMA DEL PVA.

1% DE MMT

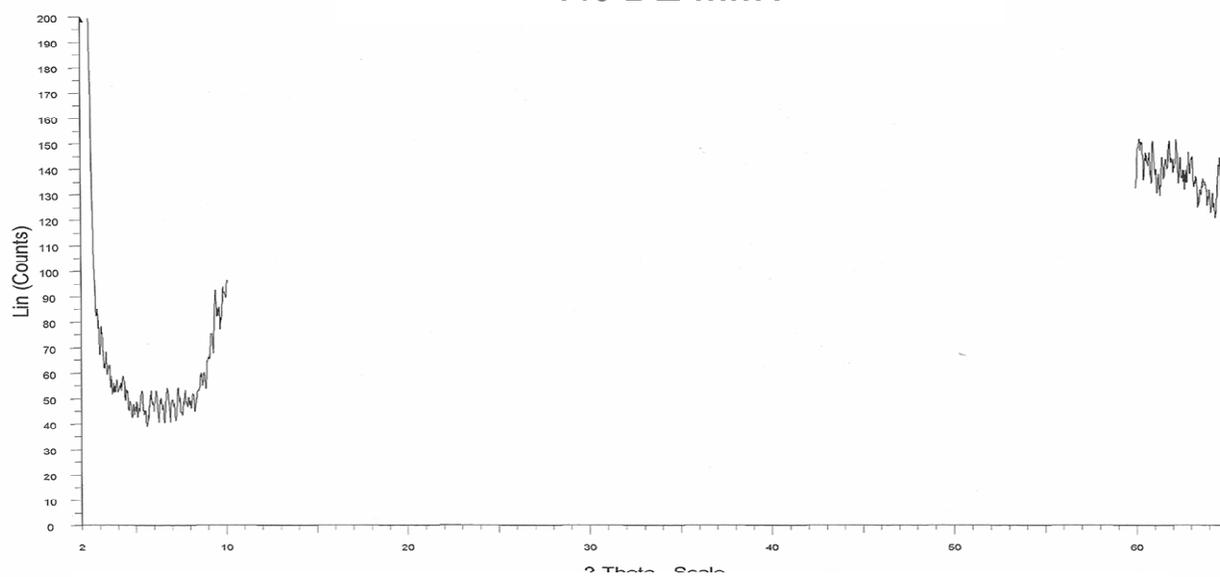


FIG. 36 DIFRACTOGRAMA DE LA MUESTRA CON 1% DE MMT

3% DE MMT

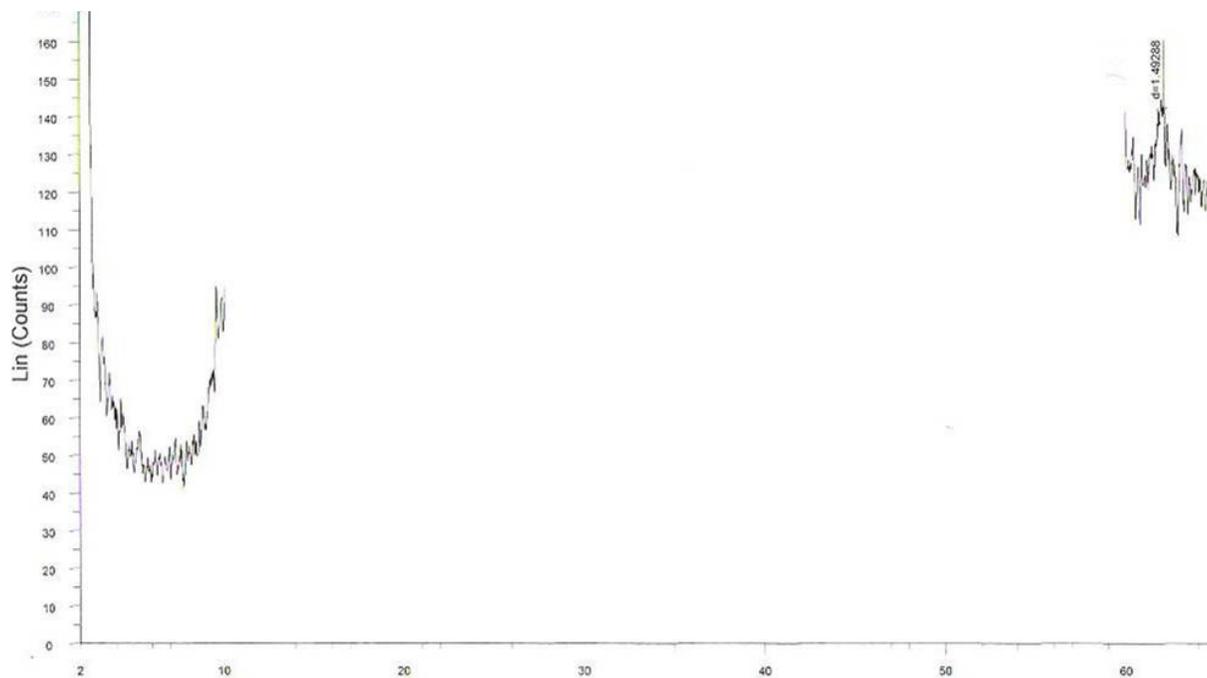
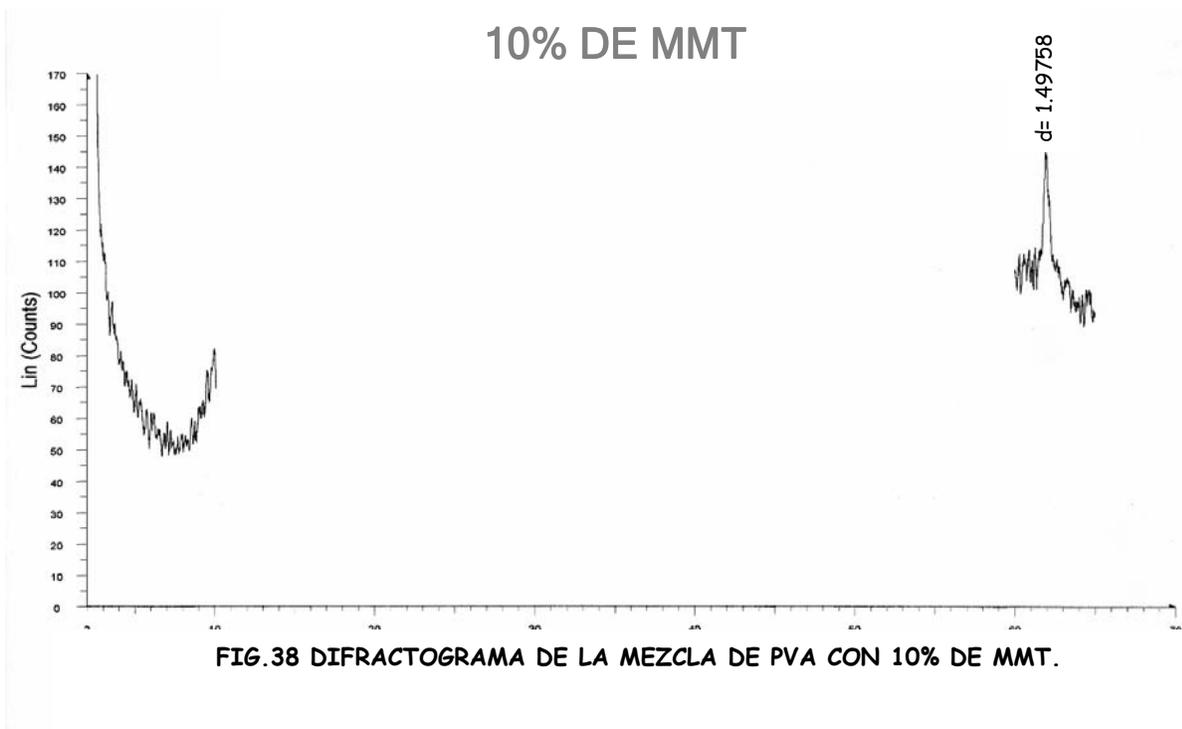


FIG. 37 DIFRACTOGRAMA DE LA MUESTRA CON 3% DE MMT



CONCLUSIONES

- A través de la técnica de Rx se confirma que hubo una exfoliación de la MMT en la matriz de PVA dado que el pico $d=12.37714$ desaparece.
- Considerando que no se empleó ningún agente intercalante o un órgano-MMT se puede afirmar que el PVA puede formar un nanocompuesto con la MMT por sí solo.
- La técnica empleada para la fabricación del Nanocompuesto mostró ser efectiva para el aumento de las propiedades adhesivas del PVA.
- Se pudo observar la dispersión de las láminas de la arcilla. El tamaño de las partículas dispersas en el continuo de PVA sugiere la formación de un nanocompuesto.
- Las micrografías obtenidas nos confirman que las láminas de arcilla fueron exfoliadas y dispersadas de manera homogénea dentro de la matriz de PVA.
- De acuerdo con los resultados térmicos se puede afirmar que el nanocompuesto PVA-MMT tiene una estabilidad térmica mayor a la del PVA.

APENDICE 1

5.1. Esta tabla resume las propiedades más significativas del poli alcohol vinílico en sus diferentes formas en las que se puede encontrar este material comercialmente, estas propiedades varían de acuerdo al grado de hidrólisis presente, la viscosidad en la solución, el contenido de residuos y aunque en menor proporción, del método de manufactura. Esta información fue seleccionada de recursos en la literatura y de los proveedores (Du Pont).

PROPIEDAD	DATOS	COMENTARIOS
Color	Blanco a Marfil	
Estabilidad en almacenamiento	Indefinida en almacenamiento seco	
Estabilidad a la luz	Excelente	
Flamabilidad	Se incendia de manera similar al papel	
Estabilidad térmica	Depende de la temperatura	<ul style="list-style-type: none"> • Decoloración gradual arriba de 100°C. • Oscurecimiento rápido arriba de 150°C • Se descompone rápidamente arriba de los 200°C.
Efectos de ácidos débiles	Se suaviza o disuelve.	
Efecto de ácidos fuertes	Se disuelve o descompone.	
Efecto de álcalis débiles	Se suaviza o disuelve.	
Efecto de álcalis fuertes	Se suaviza o disuelve.	
Efecto de solventes orgánicos	Generalmente los resiste.	
Índice de refracción, $n_D^{20^\circ C^\infty}$	1.52-1.55	Polímero anhidro
Gravedad específica	1.23-1.31	Se incrementa de acuerdo al grado de cristalinidad.
Volumen específico	0.75-0.85 l/Kg.	
pH de una solución acuosa al 4% ³⁴	~ 5	
Calor específico	1.65-1.67 J(gK)	
Conductividad térmica	~ 2	
Coefficiente de expansión	7-10	De 0 a 45°C

térmica ($\times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$)		
Temperatura de sellado en caliente ($^{\circ}\text{C}$)	160-210	Polímero no plastificado
Temperatura de transición vítrea ($^{\circ}\text{C}$)	85 58	98-99% hidrolizado 87-89% hidrolizado
Punto de fusión ($^{\circ}\text{C}$)	230 180	98-99% hidrolizado 87-89% hidrolizado
Grado de cristalinidad	0-0.54	Se incrementa con tratamiento térmico y con el grado de hidrólisis.
Permeabilidad a la humedad A 20-25 $^{\circ}\text{C}$	500-550	$10^{-9}\text{g} \times \text{cm.}/\text{cm}^2 \times \text{h} \times \text{torr}$
Propiedades de películas no plastificadas.		
Fuerza Tensil (MPa)	65-110 25-80	98-99% hidrolizado: Se incrementa con tratamiento térmico (disminuye en cristalinidad, disminuye su humedad y se incrementa su peso molecular) 98-89% hidrolizado: Incrementa su peso molecular y decremento en la humedad.
Elongación (%)	0-300 0-600	Incremento con la humedad (en películas Plastificadas)
Resistividad eléctrica ($\Omega \text{ cm.}$)	$3.1-3.8 \times 10^7$	

APENDICE 2

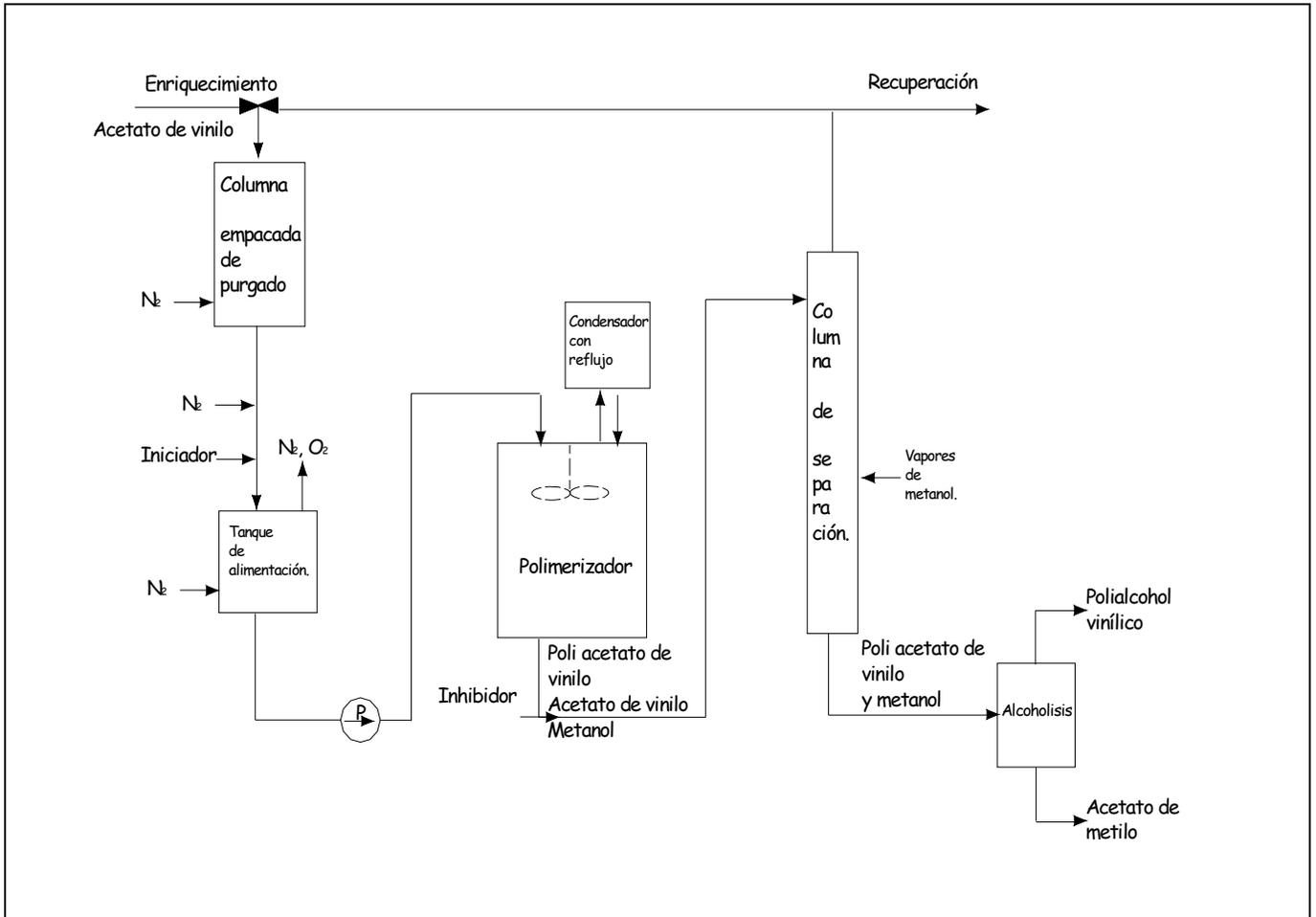


FIG. 39. PROCESO DE OBTENCIÓN DEL PVA

APENDICE 3

RESULTADOS DE ANALISIS TERMICOS.

A. 3.1. TGA

Sample: MUESTRA AMC PVA/MMT 1%
Size: 4.5190 mg
Comment: VEL. de CAL. 10gc/MIN EN N2

TGA

File: C:\TA\Data\TGA\MiguelAngel\SecTGA.42
Operator: M.A. CANSECO
Run Date: 17-Nov-2006 09:29
Instrument: 2950 TGA HR V5.4A

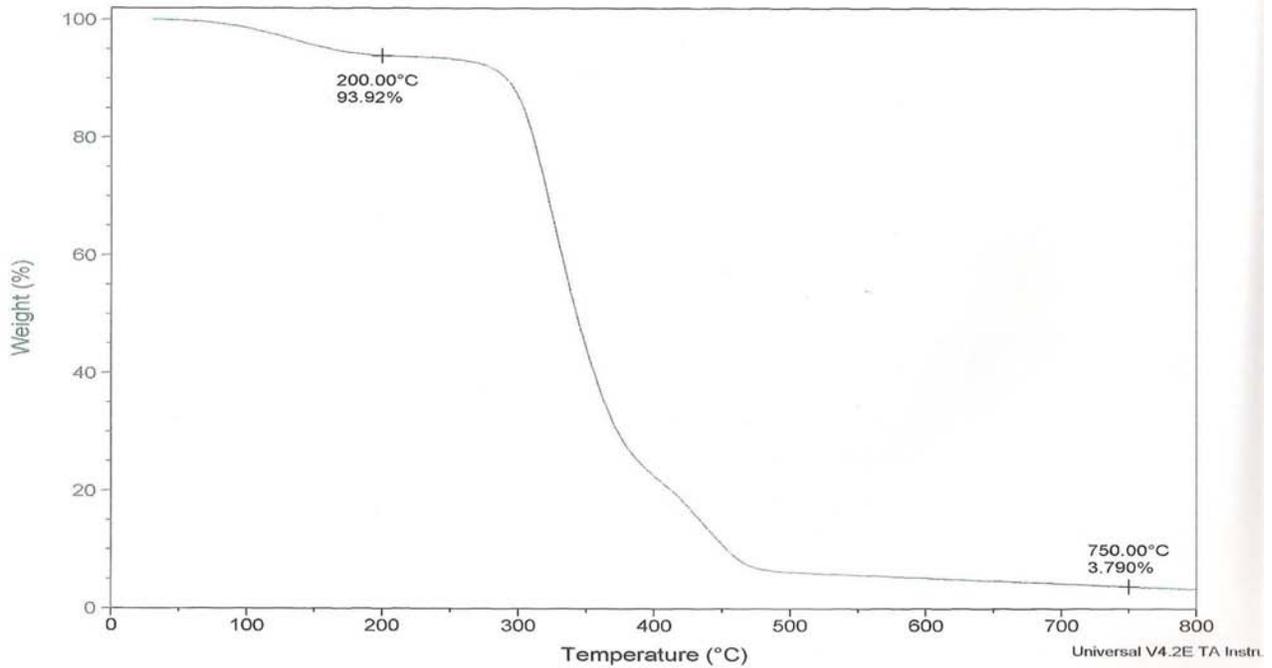


FIG.40 TERMOGRAMA DE LA MUESTRA CON 1phr DE MONTMORILLONITA.

Sample: MUESTRA AMC PVA/MMT 3%
 Size: 5.7660 mg
 Comment: VEL. de CAL. 10gc/MIN EN N2

TGA

File: C:\TA\Data\TGA\MiguelAngel\SecTGA.
 Operator: M.A. CANSECO
 Run Date: 17-Nov-2006 10:58
 Instrument: 2950 TGA HR V5.4A

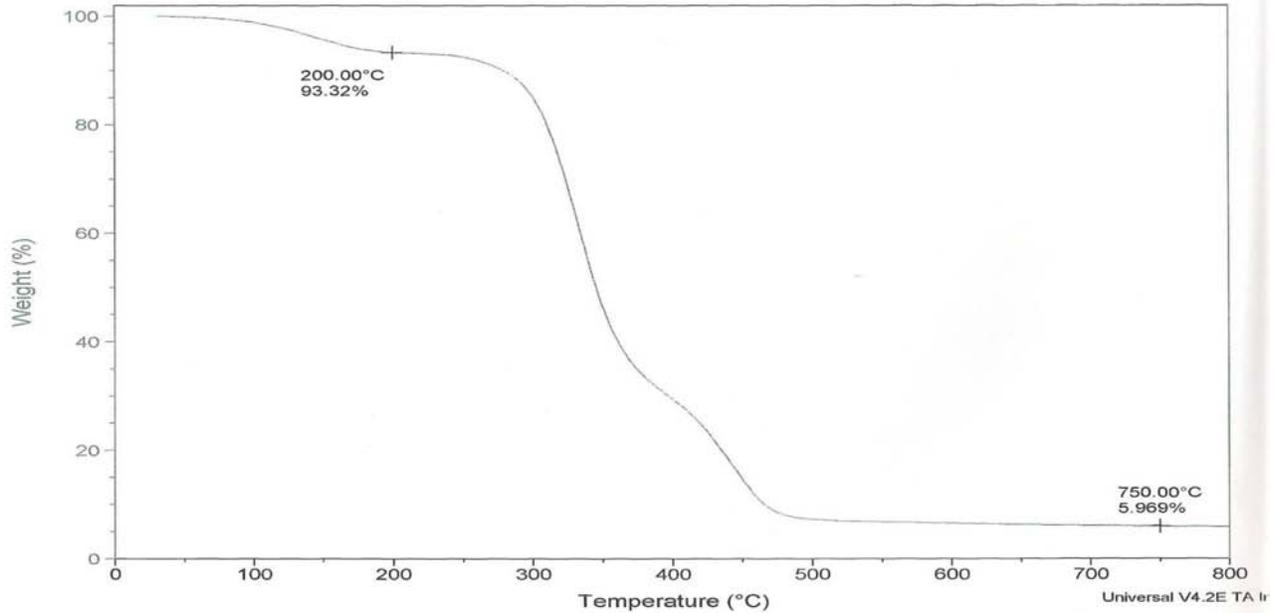


FIG.41. TERMOGRAMA DE LA MUESTRA CON 3phr DE MONTMORILLONITA

Sample: MUESTRA AMC PVA/MMT 5%
 Size: 9.9850 mg
 Comment: VEL. de CAL. 10gc/MIN EN N2

TGA

File: C:\TA\Data\TGA\MiguelAngel\SecTGA.42
 Operator: M.A. CANSECO
 Run Date: 17-Nov-2006 12:28
 Instrument: 2950 TGA HR V5.4A

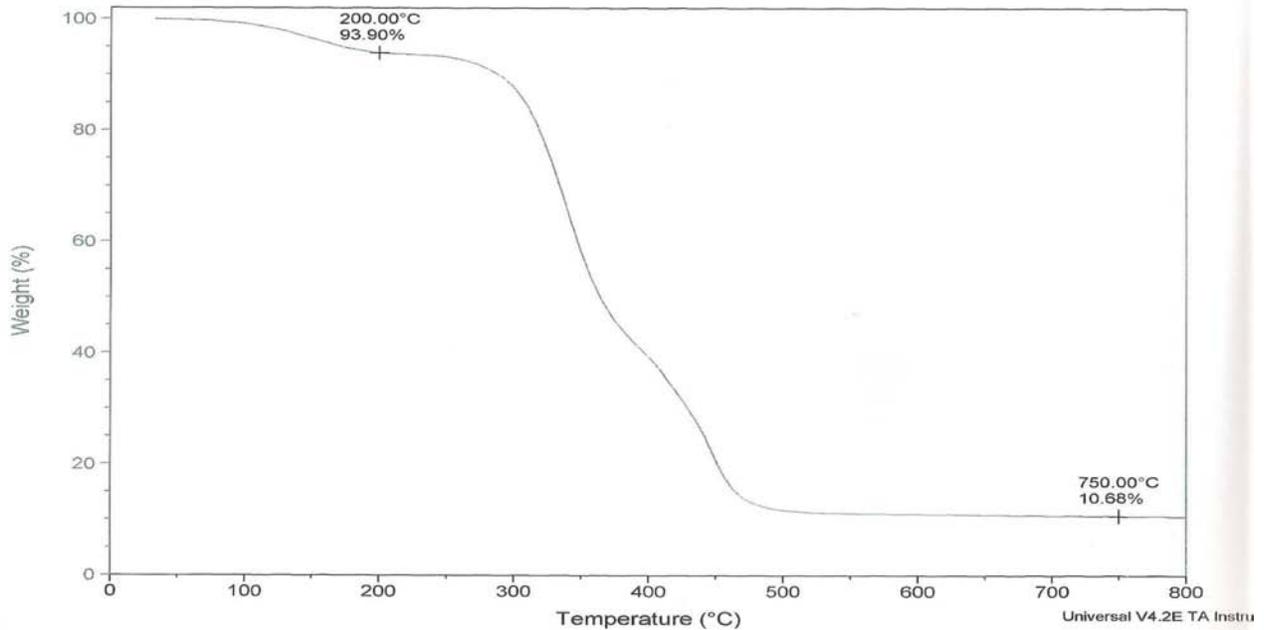


FIG. 42 TERMOGRAMA DE LA MUESTRA CON 5phr DE MONTMORILLONITA.

Sample: MUESTRA AMC PVA/MMT 7%
Size: 6.4000 mg
Comment: VEL. de CAL. 10gc/MIN EN N2

TGA

File: C:\TA\Data\TGA\MiguelAngel\SecTGA.
Operator: M.A. CANSECO
Run Date: 17-Nov-2006 13:45
Instrument: 2950 TGA HR V5.4A

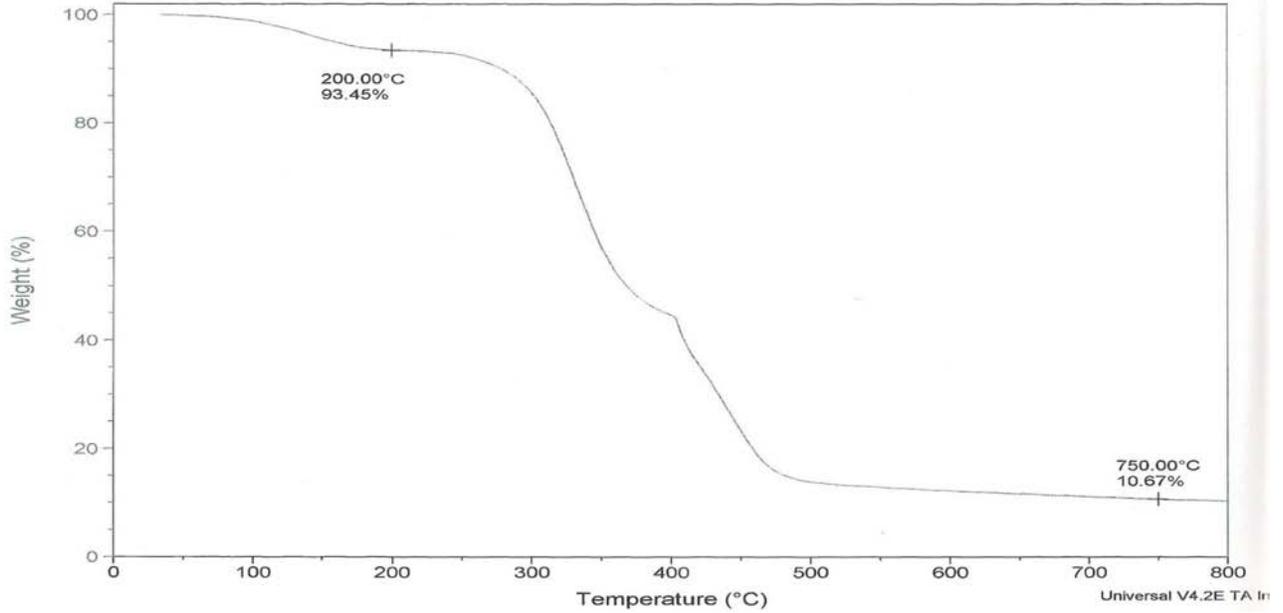


FIG.43 TGA DE LA MUESTRA CON 7% DE MONTMORILLONITA.

APENDICE 4
RESULTADOS DE RAYOS X

5% DE MMT

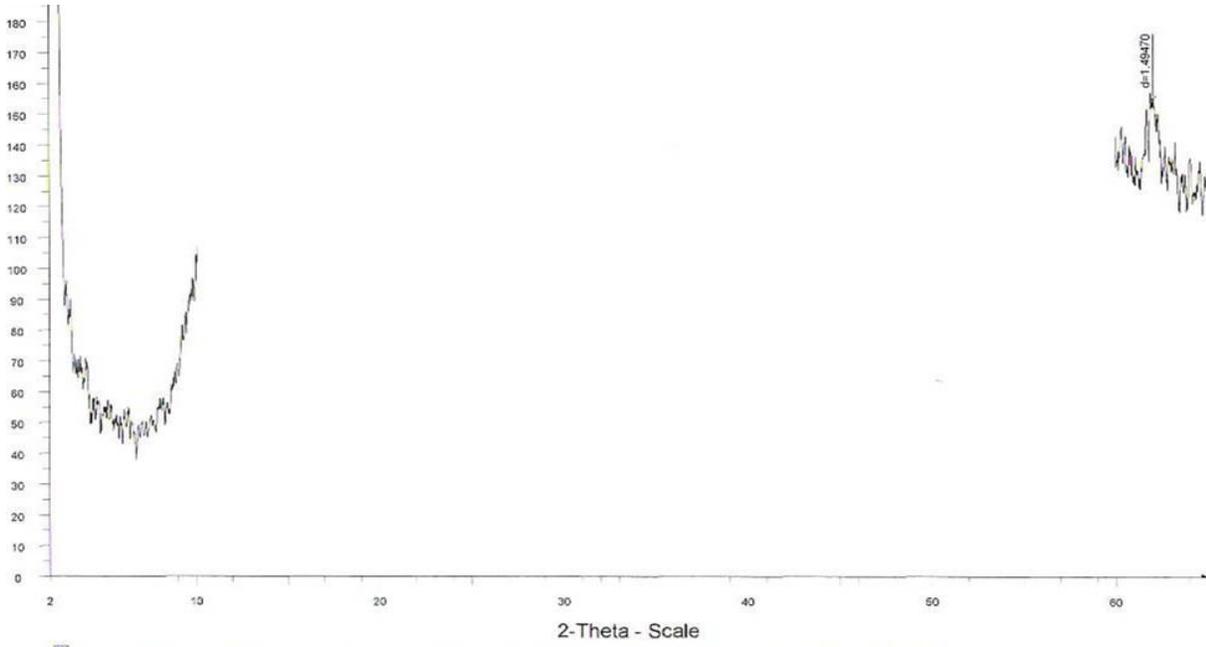


FIG. 44 DIFRACTOGRAMA DE LA MUESTRA CON 5% DE MMT

7% DE MMT

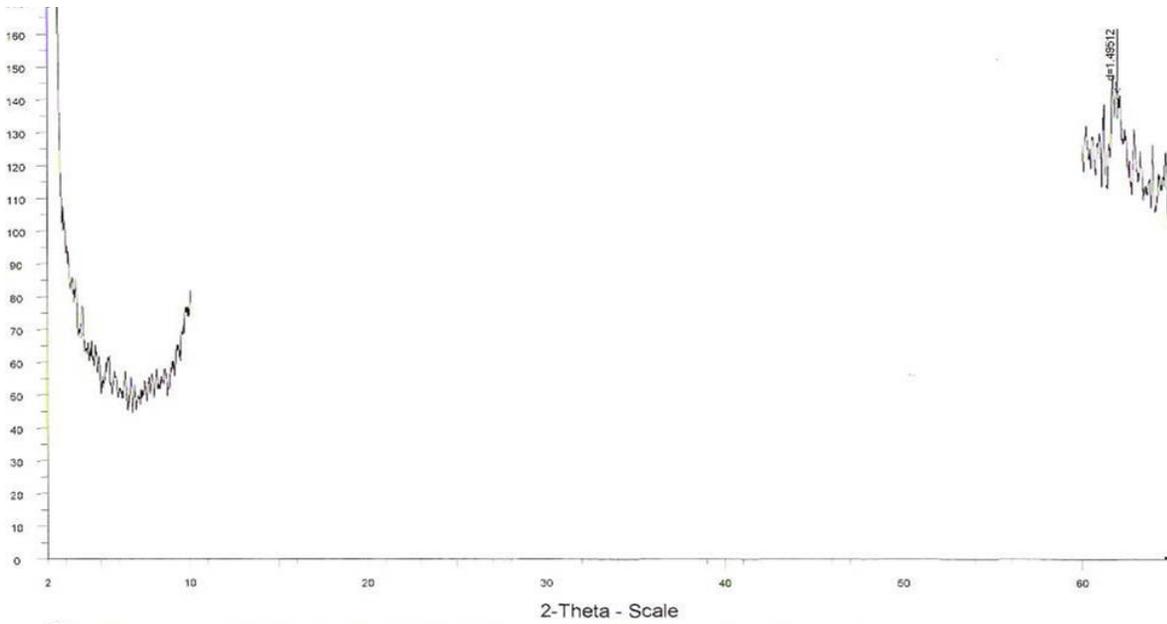


FIG. 46 DIFRACTOGRAMA DE LA MUESTRA CON 7% DE MMT

GLOSARIO DE ABREVIATURAS

PVA.- De sus siglas en inglés (poliviny alcohol) Poli alcohol vinílico.

MMT.- Montmorillonita.

PLS.- De sus siglas en inglés (polymer layered silicate) compuestos polímero-arcilla.

MDF.- De sus siglas en inglés (medium density fiberboard) panel de fibras de madera de densidad media.

Tg.- De sus siglas en inglés (glass transition) Transición vítrea.

DSC.- De sus siglas en inglés (differential scanning calorimetry) Calorimetría diferencial de barrido.

TEM.- De sus siglas en inglés (transmisión electron microscopy) Microscopia de transmisión de electrones.

TGA.- De sus siglas en inglés (thermogravimetric análisis) Análisis termogravimétrico.

nm.- nanómetros

Å.- Angstroms

CCE.- De sus siglas en inglés (capacity cation exchange) Capacidad de intercambio de cationes.

PVP.- Polivinilpirrolidona.

PEG.- Polietilenglicol.

PVC.- Policloruro de vinilo.

NNC.- Nanocompuesto.

PG.- De sus siglas en inglés (polymer grade) Grado polímero.

kN.- kilo Newtons

REFERENCIAS

- 1 Okada A., Kawasumi M., Usuki A., Kojima Y., Kurauchi T., Kamigaito O. Síntesis and properties of nylon-6/clay hybrids. In: Shaefer DW, Mark JE, editors. Polymer based molecular composites. MRS Symposium Proceedings, Pittsburgh, **vol.** 171; 1990. p 45-50.
- 2 Aranda P, Ruiz-Hitzky E. Poly(ethylene oxide)-silicate intercalation materials. Chem Mater 1992;**4**:1395-403.
- 3 Strawhecker K.E., Manias E. Structure and properties of poly (vinyl alcohol)/ Na⁺ Montmorillonite nanocomposites Chem. Mater 2000; **12**: 2943-9.
- 4 Wheeler A. Poly (vinyl alcohol)/clay nanocomposites US Pat 1958; 2, 847, 391.
- 5 Greenland D. J. Adsorption of poly (vinyl alcohol) by montmorillonite. J. Colloid Sci. 1963; **18**:647-64.
- 6 Ogata N, Kawakage S. Poly (vinyl alcohol) clay and poly (ethylene oxide) clay blend prepared using water as solvent. J. Appl. Polym. Sci. 1997; **66**: 573-81
- 7 Strawhecker K.E., Manias E. Structure and properties of poly (vinyl alcohol)/ Na⁺ Montmorillonite nanocomposites Chem. Mater 2000; **12**: 2943-9.
- 8 Sang-Yeon Shim and Jong-Man Kim Alcohol-Assisted Photocrosslinking of Poly(vinyl alcohol) for Water-Soluble Photoresists Bull. Korean Chem. Soc. 2001, **Vol. 22**, No. 10
- 9 Jie Lu, QuangTrong Nguyen¹, Jiqing Zhou, ZhengHua Ping Poly(vinyl alcohol)-Poly(vinyl pyrrolidone) Intepenetrating Polymer Network. Synthesis and pervaporation properties
- 10 Hassan M., Peppas A. Structure and Applications of Poly (vinyl alcohol) Hydrogels Produced by conventional Crosslinking or by Freezing/ Thawing Methods. Advances in Polymer Science **Vol. 153** Springer-Verlag Berlin Heilderberg 2000
- 11 Tubbs R. K. Polyvinyl Alcohol Acrylate and Met hacrylate Copolymers and their Applications in Textile Sizing and Films 1992 John Wiley & Sons Ltd.
- 12 Millar G.D. Use of Polyvinyl Alcohol in Paper Manufacture. Air Products and Chemicals, Inc. Polyvinyl Alcohol. John Wiley & Sons Ltd. 1992
- 13 M. Hassan, A Peppas. Structure and Applications of Poly (vinyl alcohol) Hydrogels Produced by Convencional Crosslinking or by Freezing/Thawing Methods. Advances in Polymer Science **Vol. 153**
- 14 Hodgkinson N.; Taylor M. Thermoplastic Poly (Vinyl Alcohol) Materials World, vol.8 pp.24-25, April 2000.
- 15 DuPont Elvanor In Water-Based Adhesives, 2004
- 16 Finch, C.A. Applications of Polyvinyl Alcohol in Adhesives John Wiley & Sons 1992 pp. 515
- 17 Wacker Chemie GMBH, Br.Par. GB 1,539,664 (1979) (CA, 88, 171055)
- 18 Sugihara K, Ogo H. Jap. Pat.49/53,931 (25.5. 1974) (CA. 81, 137238)
- 19 Derek Hull, MATERIALES COMPUESTOS; Editorial Reverté , Barcelona 1997
- 20 F. Wypych, K.G. Satyanarayana; CLAY SURFACES; Elsevier, U.K. 2004
- 21 S. Shina; M. Okamoto. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing Prog. Polymer Science **28**, 2003 1539-1641
- 22 J.M.Dominguez; I. Schif ter, LAS ARCI LLAS UN BARRO NOBLE, La ciencia desde México No. 109 Fondo de Cultura Económica México 1995
- 23 E.P. Gianellis R Krishnamoorti, E. Manias, Polymer-silica nanocomposites: model systems for confined polymers and polymer brushes, Adv. Polym. Sci. **118** 1999 (108-147)
- 24 Okaya T. General Properties of Polyvinyl Alcohol in Relation to Its Applications. Polyvinyl Alcohol Edited By C.A. Finch 1992 John Wiley & Sons Ltd
- 25 J.M. Martín Martínez Adhesión. Tecnología y Fundamentos. Ed. Inescop & Universidad de Alicante (1992)
- 26 Callister, William D. Fundamental of Materials Science and Engineering Cap. 3 Determination of Crystal Structures S6-S10 August 2000
- 27 M. Alexandre, P.Dubois Material Science and Engineering **28** (2000) 1-63
- 28 B. Killic et. al. Influence of adhesive spew in bonden single-lap joints. Engineering Fracture Mechanics (2006)
- 29 R.F. Wegman. Surface Preparation Techniques for Adhesive Bonding Noyes Publications New Jersey (1998)
- 30 Nanocor Lit. G-105 Polymer Grade Montmorillonites. (2006)

- 31** Jin-Hae Chang; Jang T.G.; Jin I hn K.; Lee, W.K.; Journal of Applied Science, **Vol. 90**, 3208-3214 (2003) Wiley Periodicals Inc.
- 32** Il Mo Kang, Myung Hun Kim, Youn Joong Kim, Hi-Soo Moon, and Yungoo Song - Effect of layer structure boundary on the hectorite basal diffraction Powder Diffraction - a quarterly journal devoted to the use of the powder method for materials characterization **Vol 21** Num1 March 2006
- 33** Y. H. Yu et al. Polymer **44** (2003) 3553-3560
- 34** Brandup J., Immergur E.H. Polymer Handbook, 3rd ed., John Wiley, 1989.