



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN
INGENIERIA

ESTUDIO DEL EFECTO DE UN TRATAMIENTO
CON PLASMA EN LA ESTRUCTURA Y PROPIEDADES
MECÁNICAS DE UN CLORURO DE POLIVINILO CON
NANOARCILLAS

T E S I S

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

MAESTRIA EN INGENIERIA QUÍMICA
METALURGICA

P R E S E N T A:

ING. MARCOSHUGO MARTELL AVILA

TUTOR:

Dr. BERNARDO FABIÁN CAMPILLO ILLANES

MÉXICO, D.F.

2012

JURADO ASIGNADO.



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.

PRESIDENTE: Dr. MARCO AURELIO RAMIREZ ARGAEZ

SECRETARIO: Dr. OSVALDO FLORES CEDILLO

VOCAL: Dr. ANGEL ROMO URIBE

1^{ER}. SUPLENTE: Dr. SERGIO ALONSO SERNA BARQUERA

2^{DO}. Dr. BERNARDO FABIAN CAMPILLO ILLANES

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

CIUDAD UNIVERSITARIA, FACULTAD DE QUÍMICA CONJUNTO D, DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA METALÚRGICA Y LABORATORIO DE POLIMEROS
INSTITUTO DE CIENCIAS FÍSICAS CUERNAVACA MORELOS.

TUTOR DE TESIS

Dr. BERNARDO FABIAN CAMPILLO ILLANES.

DEDICATORIAS

A DIOS

Por darme la oportunidad de terminar una mas de mis metas, ayudándome en esos momentos en que perdía las esperanzas y me alentaba a seguir adelante.

A MIS PADRES

Por ayudarme a realizar un sueño mas, quiero que sepan que sin su valioso e incondicional apoyo han logrado que haya llegado hasta aquí, a ustedes que con sus sabios consejos y regaños que alguna vez me hicieron lograron forjar en mi el carácter para seguir adelante gracias papá y mamá los amo y no sé que haría sin ustedes.

A MI HERMANO

Por ser una inspiración en mi vida y aquel que me enseñó a terminar siempre mis metas, insistiendo en que lo superara, lo logre hermano gracias por esos regaños que fueron de gran ayuda en mi vida. TE QUIERO MUCHO BROTHER.

A EL AMOR DE MI VIDA

LIZBETH eres esa persona que siempre espere y que llegaste en un momento difícil de mi vida, que con tu cariño y amor me ayudaste a terminar este sueño y espero sea uno de muchos mas que lograremos juntos, yo sé que a tu lado seré muy feliz te amo princesa, gracias por la paciencia que me tuviste ya que muchas veces no podía verte debido a la gran carga de trabajo, TE AMO Y ESPERO SIEMPRE ESTEMOS JUNTOS.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la Universidad Nacional Autónoma de México por hacerme crecer espiritual y académicamente.

A la Facultad de Química por darme esos conocimientos que han hecho de mi una persona de bien y útil a la sociedad, ya que me dio las herramientas y conocimientos necesarios para salir adelante en la vida.

A CONACYT por el apoyo económico para este trabajo ya que fue de mucha ayuda durante mi época de estudiante.

A la Dr. Bernardo Campillo por el tiempo y aquellos consejos que fueron de gran utilidad para realizar este trabajo GRACIAS.

Al Dr. Osvaldo Flores por el tiempo dedicado a revisar este trabajo, también por ayuda prestada durante la realización de esta tesis.

Al Dr. Ángel Romo por la gran enseñanza sobre los temas de esta tesis así como por las atenciones que tuvo conmigo.

A Iván Puente Lee por el apoyo en los equipos de SEM y TEM, y por los grandes consejos que me dio para interpretar los resultados.

A la Dra. Cinthya Valerio Cárdenas por el apoyo en la técnica de ángulo de contacto muchas gracias por ese apoyo.

Al Sr. Anselmo por la gran ayuda prestada en la fabricación de las piezas.

A mí querido amigo y hermano M. en I. Walter Vladimir Medrano Vertiz por el apoyo y consejos brindados gracias amigo.

A los compañeros de laboratorio de polímeros del ICF de Cuernavaca Morelos por las atenciones prestadas muchas gracias.

A primos por todos los momentos tan padres que he pasado con ustedes Don Iván, Luis, pifitas, Diana, Gris, Gaby y Nancy MIL GRACIAS.

A mis abuelitas por la paciencia que me tienen y sus sabios consejos que siempre me dan las, quiero mucho.

INDICE

1. Resumen	8
2. Objetivo general	9
3. Objetivos específicos	9
4. Hipótesis	9
5. Introducción	12
6. Antecedentes	18
6.1. Polímeros	18
6.2. Caracterización de polímeros	21
6.3. Cloruro de polivinilo	22
6.3.1. Aditivos	23
6.3.1.1. Plastificantes	23
6.3.1.2. Estabilizadores	23
6.3.1.3. Estabilizadores Térmicos	23
6.3.1.4. Retardadores de flama	24
6.3.1.5. Colorantes	24
6.3.2. Tipos de cloruro de polivinilo	24
6.3.2.1. Rígidos	24
6.3.2.2. Plastificado	25
6.4. Propiedades del Cloruro de polivinilo	25
6.4.1. Forma y tamaño de partícula	25
6.4.2. Porosidad de la partícula	25
6.4.3. Peso molecular	26
6.4.4. Peso Específico	26
6.4.5. Estabilidad Térmica	26
6.4.6. Características de procesabilidad	26
6.5. Reforzamiento de polímeros	26
6.6. Nanocompuestos	27
7. Desarrollo Experimental	30
7.1. Materiales	30
7.2. Caracterización Microestructural	31
7.2.2. Preparación de muestras	31
7.2.3. Microscopia Electrónica de Barrido	31
7.2.4. Microscopia de Fuerza atómica	32
7.2.5. Microscopio Estereográfico	32
7.3. Tratamiento con plasma	32
7.4. Ensayos mecánicos	36
7.4.1. Pruebas de Microdureza	36
7.4.2. Pruebas de Tensión	36
7.5. Caracterización por microscopia de Transmisión Electrónica	38
7.5.1. Preparación de muestras para TEM	38
7.5.1.1. Microtoma	38
7.6. Espectroscopia de Infrarojo	39
7.7. Determinación de Mojabilidad	39
8. Resultados y análisis de resultados	42

8.1. Caracterización de los materiales en su condición de llegada	42
8.1.1. Microscopía Electrónica de Barrido	43
8.1.2. Microscopía de Fuerza atómica	44
8.1.3. Microscopía de Transmisión Electrónica	46
8.2. Tratamiento de las muestras con plasma de aire	47
8.3. Caracterización de las muestras tratadas con plasma	50
8.3.1. Microscopía Electrónica de Barrido	50
8.3.2. Microscopía de Fuerza atómica	52
8.4. Caracterización Mecánica	56
8.4.1. Pruebas de dureza	56
8.4.2. Ensayo de Tensión	58
8.4.2.1. Probetas de PVC	58
8.4.2.2. Probetas de PVC-BK	60
8.4.2.3. Probetas de PVC-BT	62
8.4.3. Microscopía Electrónica de Barrido	63
8.4.3.1. Muestras de PVC	63
8.4.3.2. Muestras de PVC-BK	66
8.4.3.3. Muestras de PVC-BT	69
8.4.4. Análisis de Infrarojo	66
8.4.5. Pruebas de Mojabilidad	73
9. Discusión de Resultados	74
10. Conclusiones	83
11. Conclusión General	86
12. Bibliografía	88

RESUMEN

1. RESUMEN

Los polímeros son materiales que consisten en moléculas muy grandes que se forman al unirse muchos monómeros mediante enlaces químicos. Dentro de estos tenemos polímeros de origen natural y sintético, que a veces contienen aditivos como fibras, pigmentos y otros similares, que mejoran sus propiedades mecánicas. Estos polímeros se clasifican en termoplásticos, termoestables y elastómeros. Dentro de estos se encuentran los polímeros reforzados, como los nanocompuestos, que son en general nuevos materiales que están constituidos por una matriz polimérica en la cual se hallan nanopartículas inorgánicas. Estos nuevos materiales tienen la ventaja de combinar las propiedades entre los materiales orgánicos y los materiales inorgánicos, dando lugar a un material innovador que abre nuevas perspectivas tanto para estudios fundamentales como para aplicaciones tecnológicas.

Por otro lado el cloruro de polivinilo (PVC) es un material que tiene una gran variedad de aplicaciones ya que es de muy bajo costo de producción y tiene muy buenas propiedades mecánicas, por ello se han desarrollado muchos trabajos para mejorar las propiedades de este material y ampliar aún más su aplicación en nuevos campos.

El presente estudio consistió en caracterizar un nanocompuesto de cloruro de polivinilo (PVC) reforzado con nanoarcillas (bentonitas) y una serie de aditivos BKZTTPTM y TAMOL 2001TM. Los nanocompuestos se identificaron como PVC, PVC-BKZTTP Y PVC-BTAMOL 2001, se seccionaron y prepararon muestras de 5 mm x 5 mm de cada material para realizar una caracterización mediante SEM y AFM. Posteriormente a las muestras se les realizó un tratamiento superficial con plasma en aire manteniendo fijos los parámetros de flujo, presión y potencia. Se variaron los tiempos de tratamiento para conocer qué efecto tiene sobre los nanocompuestos. Las muestras se pesaron antes y después del tratamiento para monitorear cambios de peso en función del tiempo de tratamiento. Una caracterización superficial posterior con SEM y AFM para efectuar la comparación entre los nanocompuestos tratados y no tratados. Posteriormente a los tratamientos con plasma, se maquinaron probetas para ensayos de tensión de los

diferentes nanocompuestos. Se efectuaron ensayos de tensión a muestras de cada nanocompuesto sin y con tratamiento. Se observaron las fracturas mediante SEM. Además se determinó su microdureza. Finalmente se realizó una preparación de muestras para TEM, y mediante la técnica de microtomía, se fraccionaron muestras y posteriormente se atacaron con Ru_4O para su observación en TEM. Además, se realizaron análisis por espectroscopia de infrarrojos (IR), y se determinó su mojabilidad.

2. OBJETIVO GENERAL

- Caracterizar un nanocompuesto de PVC reforzado con nanoarcillas y dos distintos aditivos.

3. OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Establecer el efecto de los aditivos y las nanoarcillas en la dureza, resistencia a la tensión así como resistencia a la degradación.
- Conocer y estudiar el efecto de un tratamiento con plasma de aire y la influencia del tiempo de tratamiento sobre los nanocompuestos.
- Caracterizar los materiales mediante las técnicas de AFM, SEM y TEM para observar el efecto ocasionado por el tratamiento.
- Medir el efecto del tratamiento con plasma y los aditivos sobre la resistencia a la tracción y la dureza del material.
- Identificar qué tipo de cambios físicos y químicos ocurren al material después del tratamiento con plasma de aire.

4. HIPÓTESIS

Recientemente se ha generado diversa investigación sobre polímeros reforzados, buscando generar un mayor campo de uso para estos. Se han utilizado diferentes tipos de refuerzos ya sean orgánicos o inorgánicos. Sin embargo, el principal objetivo de estos refuerzos es mejorar las propiedades de los materiales

poliméricos, en algunos casos mejoran ciertas propiedades, pero en otros casos las reducen.

Los nanocompuestos poliméricos como arcillas, fibras y nanotubos, en general han demostrado un incremento en las propiedades mecánicas de los compuestos. El hecho de agregar una nanoarcilla y dos aditivos, permitirá la obtención de nanocompuestos que presenten propiedades físicas superiores a la que presenta el PVC por sí solo. La resistencia a la degradación por el plasma debe ser mayor en los nanocompuestos, ya que los aditivos y la nanoarcilla aumentarán la resistencia del material, y por lo tanto sus propiedades mecánicas no se verán tan afectadas como en el caso del PVC solo.

INTRODUCCIÓN

5. INTRODUCCIÓN

Los polímeros han jugado un papel crucial desde los comienzos de la vida del ser humano: ADN, ARN, proteínas y polisacáridos, y otros polímeros naturales han sido explotados como materiales de decoración, material de escritura, etc [1]. Hablar de polímeros industriales es regresar al siglo XIX y hablar del descubrimiento de Thomas Hancock, el cual consistió en someter al caucho natural repetidamente a fuerzas de cizalla elevadas haciéndolo más fluido, más fácil de mezclar y moldeable [2]. En 1851, Nelson Goodyear patentó el proceso de calentar el caucho natural con grandes cantidades de azufre mediante el proceso conocido como vulcanización, para obtener un material más duro conocido como caucho duro, ebonita o vulcanita, también, el descubrimiento de la nitrocelulosa, por Christian Schönbiener en 1846 fue un progreso importante en el terreno de los polímeros industriales, así como también lo fue la Parkesina que consistía en la reacción de la celulosa con ácido nítrico y sulfúrico, este material fabricado por Alexander Parker, en 1862 [3].

Siendo hasta este momento todos estos materiales semisintéticos, pues se obtenía a partir de polímeros naturales. Es la resina de formaldehído conocida como "Bakelita" de Leo Baekeland la que tiene la distinción de ser el primer polímero comercial completamente sintético, cuya producción comienza en 1910. En un breve lapso los procesos en la industria de los polímeros estuvieron restringidos debido a la falta de comprensión de la naturaleza de éstos. Fue Staudinger quien introdujo, sobre los años 20, el término macromolécula para describir a los polímeros. Staudinger aseveraba que los polímeros estaban compuestos por numerosas moléculas grandes, que contenían un gran número de secuencias de unidades químicas simples unidas entre sí por enlaces covalentes[4].

Así, a comienzos de los años 30 la gran mayoría de los científicos estaban convencidos de la estructura macromolecular de los polímeros. Fue entonces cuando comenzó a prosperar la ciencia de los materiales poliméricos. No

necesitaron mas de 10 años, después de la exposición de Staudinger, para que en 1936 la Faraday Society organizara un congreso científico, el primero en torno a los polímeros, bajo el titulo “Phenomena of Polymerization and Polycondensation”[5].

La segunda guerra mundial trajo consigo, además de innumerables desgracias, un gran avance en la investigación de estos materiales. La migración a América del Norte de numerosos científicos, sobre todo centroeuropeos, como consecuencia de la guerra fue de uno de los diversos factores que propiciaron la investigación en el campo de los polímeros [6].

En 1946 se crea la primer revista científica sobre polímeros, el *Journal of PolymerScience*, revista que en la actualidad es una de las más prestigiosas del campo. En 1947 se organiza en Lieja, Bélgica, el primer Simposium Internacional que la IUPAC dedico a los polímeros. La reunión supuso el reconocimiento pleno de la química macromolecular y perfilaba un nuevo marco para la investigación científica. En la década de 1950-1960 fue el periodo en que se consolidó la industria de los polímeros, consolidación a la que contribuyeron varios factores de importancia: la síntesis de los copolímeros, la implantación de métodos de procesado o transformación fiables y finalmente la aparición de una gran mutación de polímeros estereoespecíficos[7].

En los años posteriores los polímeros tuvieron un increíble crecimiento en su producción y transformación en objetos útiles a partir de materiales conocidos desde décadas anteriores. En los años ochentas fueron tomando importancia en el mercado otros tipos de polímeros adecuados a prestaciones más exigentes, como altas temperaturas, resistencia a disolventes, altas propiedades mecánicas, etc. Muchos se han agrupado en torno al término polímeros de ingeniería o polímeros técnicos, queriendo indicar con esto su posible aplicación en ámbitos de alto valor añadido. [8] En los años noventas han conocido una actividad frenética de los grandes productores de los polímeros más vendidos en el desarrollo de los llamados catalizadores metalocénicos. Estos funcionan en fase homogénea y

tienen otras posibilidades en la estructura final, como es el caso de obtener pesos moleculares altos, control de la copolimerización etc. [9].

En los últimos cinco o diez años los nanocompuestos han sido protagonistas de una nueva era en plásticos, desarrollándose un sinfín de trabajos y nuevos materiales; aumentando su resistencia mecánica, sus propiedades de barrera, su peso y bajo costo de producción. La tendencia en el desarrollo de plásticos reforzados va en aumento y es claro que los nanocompuestos son, los que más atención e inversión han acaparado y se han estado posicionando como opciones competitivas de mercado, con resultados tangibles en ahorro de costos e incremento de desempeño. [10] El presente trabajo se enfocó en el estudio de un cloruro de polivinilo reforzado con nanopartículas de bentonitas. Este material es de gran uso a nivel industrial y cada día va aumentando su aplicación ya que posee gran variedad de propiedades lo cual facilita su procesabilidad además de ser muy barato, por ende se han desarrollado trabajos de investigación para este material, reforzándolo con diferentes nanocompuestos, por ejemplo: Colom X. [27] realizó pruebas de degradación a un PVC donde concluyó que este se degrada termoquímicamente debido al medio oxidante, lo que genera cambios en la estructura química del PVC y por ende bajan las propiedades mecánicas. Chen N. [30] encontró que las propiedades mecánicas bajan ya que si no existe una buena exfoliación de las nanopartículas estas pueden actuar como concentradores de esfuerzo, generando la formación de microgrietas y conforme pasa el tiempo, estas provocan la falla del material, por ende concluye en su trabajo que es muy importante que las partículas estén bien distribuidas en el material ya que de no ser así su presencia baja las propiedades mecánicas de los PVC. Por otro lado W. LAU [32] desarrolló pruebas de tensión en donde concluyó que los tubos de PVC reforzados presentan una mayor resistencia a la deformación gracias a los aditivos y reforzantes que se agregan a la matriz de PVC lo que les da un mayor campo de aplicación. C. JIE RONG [34] realizó pruebas de degradación con un plasma de argón a un PVC con el fin de medir el cambio en la composición química del material y definió que el PVC sufre una descomposición fotoquímica que provocó

la disminución de ciertas propiedades mecánicas y el cambio en su estructura interna. L. XIAO [43] realizó estudios de degradación con un plasma de nitrógeno y también realizó estudios sobre películas de PVC las cuales disminuyen su espesor conforme aumenta el deterioro y hay un cambio en la coloración, lo cual provoca una merma en sus propiedades mecánicas. V. ŠVORČÍK [45] señala que al igual que los PVC, en otros materiales también se presenta la degradación por el plasma de Ar. Este autor realizó estudios de degradación en un polietileno, determinando que hay cambios químicos a nivel estructural que disminuyen las propiedades de material así como el tiempo de vida en uso. WALID H. AWAD, GUNTER BEYER [46] establece la importancia y el gran desarrollo tecnológico en materiales compuestos. El PVC es uno de estos materiales, que por su gran versatilidad y facilidad de procesamiento tiene mucha aplicación. El reforzamiento al PVC genera cambios en ciertas propiedades lo que le da nuevas aplicaciones. STERZYŃKI, T. TOMAS ZEWSKA[48] reforzaron al PCV con nanotubos que modificaron la temperatura de transición vítrea lo cual le da una mayor resistencia térmica al material. ZHU, AIPING, CAI, AIYUN [49] reforzaron al PVC con nanosilica, lo cual modificó la flexibilidad del material y su rugosidad. Se concluyó que las nanopartículas cambian las propiedades de los materiales en este caso el PVC. ANNAMALAI PRATHEEP KUMAR [55], indica la importancia de los materiales compuestos, que serán de mayor aplicación por la fácil fabricación y las mejores propiedades mecánicas que presentan los materiales base. L. RU, C. JIE-RONG [56] realizaron estudios de mojabilidad a muestras que fueron tratadas con un plasma de Ar y determinaron que ésta propiedad cambió conforme aumenta el daño ocasionado por el plasma generando mayores ángulos de contacto para el PVC. ME. ROMERO-GUZMAN, O. FLORES, A. FLORES, A. ROMO-URIBE, B. ALVARADO-TENORIO and B. CAMPILLO [23] mencionan que las nanopartículas aumentan las resistencias mecánicas del material, lo cual le da mayor cantidad de aplicaciones. M. GORANNEVISS, S. SHAHID AND WIENER J. [25], presentan el cambio en propiedades mecánicas que presenta el PVC debido al tratamiento con un plasma de O₂ y Ar y concluyen que la degradación de los materiales disminuye la vida útil de piezas y por ende genera fallas en estos.

Como hemos visto en la reseña anterior, se han desarrollado varios trabajos y todos ellos mencionan la importancia de los materiales compuestos que día a día son más importantes ya que se están produciendo mejores materiales, más baratos y que potencialmente tienen un sinnúmero de aplicaciones.

ANTECEDENTES

6. ANTECEDENTES

6.1. Polímeros

Un polímero es una gran molécula construida por repetición de pequeñas unidades estructurales Figura 1, llamadas monómeros. En algunos casos la repetición es lineal, tanto que la cadena se construye de sus uniones, en otros las cadenas son ramificadas o interconectadas para formar una red tridimensional; la longitud de dichas cadenas viene dada por el número de unidades de repetición que contienen y se denomina grado de entrecruzamiento [12].

Las propiedades de un polímero vienen determinadas por la naturaleza de los monómeros que los forman y de su modelo de distribución molecular, a través de las reacciones de polimerización, estas propiedades son: fuerzas de cohesión, densidad de empaquetamiento y movilidad molecular, que de forma indirecta controlan el comportamiento del polímero [13].

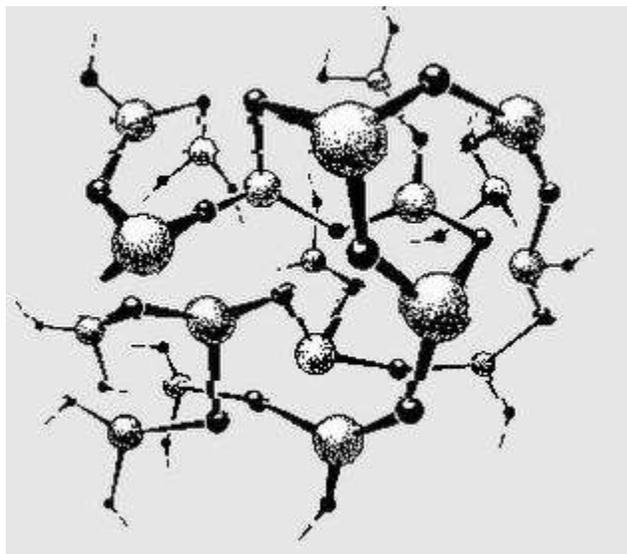


Figura 1. Cadena polimérica

Los polímeros se clasifican en:

- Polímeros naturales
- Polímeros sintéticos.

Los polímeros naturales son aquellos que provienen directamente de la naturaleza por ejemplo: la celulosa, el almidón, las proteínas, el caucho natural, los ácidos nucleicos, etc.[14].

Los polímeros sintéticos se empezaron a obtener a principios del siglo pasado, el alemán HermannStaudinger fue pionero en este campo y, por su trabajo, recibió el premio Nobel en 1953. Estas nuevas sustancias poseen estructuras esenciales más fuertes y permiten un gran número de modificaciones, por lo que se puede experimentar con ellas hasta encontrar el producto con las características deseadas [15].

Los polímeros sintéticos se obtienen por procesos de polimerización a partir de materia prima de bajo peso molecular, estos se clasifican en tres grupos: [16]

- Termoplásticos
- Termoestables
- Elastómeros

La principal diferencia entre estos grupos es su reticulación.

Los termoplásticos deben su nombre a la capacidad que tienen de ablandarse y plastificarse. Estos al ser calentados, o sometidos a presión, fluyen como un líquido viscoso y sus moléculas se hacen más grandes. Su estructura suele ser lineal, con o sin ramificaciones y sus moléculas quedan entrelazadas por medio de enlaces covalentes. La mayoría de ellos son maleables, lo que permite recuperar el material un número determinado de veces.

Los elastómeros pueden someterse a grandes deformaciones elásticas y después recuperar, total o parcialmente, su estructura original cuando cesa el esfuerzo. Su estructura es reticulada aunque en menor grado que los termoestables. Plásticos

termoestables son aquellos que por efecto de un agente inductor (calor o agentes químicos), sufren una serie de reacciones químicas que conducen a una alta reticulación, resultando un producto por lo general infusible o insoluble. Son materiales duros y rígidos incluso a altas temperaturas. En comparación con los termoplásticos tienen una mayor resistencia a la fluencia viscosa a temperatura elevada y una mayor estabilidad dimensional [17].

La mayoría de los polímeros tienen una resistividad eléctrica muy buena, también son buenos aislantes térmicos, tienen buena relación resistencia-peso, normalmente no son adecuados para usos a elevadas temperaturas, otros tienen buena resistencia a los medios corrosivos. Los polímeros también se pueden dividir en biodegradables y no biodegradables. El término fue definido de forma general por Chandra y Rustgi (1998) como un proceso por el cual bacterias, hongos, levaduras y sus enzimas consumen una sustancia polimérica como una fuente de alimento hasta que su forma original desaparece. Es un proceso relativamente rápido bajo las condiciones apropiadas de humedad, pH, temperatura y oxígeno disponible. El principal requisito de los polímeros biodegradables es que contengan grupos que reaccionen muy fácilmente en sus cadenas que puedan romperse por acción de un agente externo de naturaleza física o química [18].

El consumo de polímeros ha aumentado en los últimos años, estos materiales han sustituido parcial y a veces totalmente a muchos materiales naturales como la madera, el algodón, el papel, la lana, la piel, el acero y el cemento. Los factores que han favorecido el mercado de los polímeros son los precios competitivos y a veces inferiores a los de los productos naturales, y el hecho de que el petróleo ofrece una mayor disponibilidad de materiales sintéticos que otras fuentes naturales [12]. Los polímeros tienen una gran cantidad de aplicaciones y cada día se les va dando nuevos usos. Un ejemplo es el uso que tienen hoy en día en los medios de transporte ya que permiten disminuir el peso de los vehículos, lo cual repercute en el ahorro en el consumo de combustible por kilómetro recorrido. Entre los polímeros usados para reducir el peso de los automóviles se encuentran

los poliésteres, polipropileno, cloruro de polivinilo, poliuretanos, polietileno, nylon y ABS (acrilonitrilo- butadienoestireno). Otro gran uso es de los empaques y embalajes en muchos productos ya que ayudan a proteger y conservarlos.[19]

Los polímeros derivados del petróleo constituyen una parte muy importante de nuestra vida, los encontramos en nuestros alimentos, medicinas, vestidos, calzado, casas, edificios, escuelas, oficinas, campos, fábricas y en todos los vehículos usados como medios de transporte. En la figura 2 se muestra una serie de polímeros con mayor aplicación y que son susceptibles de reciclarse. [20]



Figura 2. Polímeros más utilizados

6.2. CARACTERIZACION DE POLIMEROS

La aceptación de los polímeros por parte de los ingenieros e investigadores está asociada con la garantía de la calidad en el conocimiento de resultados positivos de ensayos realizados. Sin embargo, el mal comportamiento en uso de algunos polímeros sintéticos está relacionado con fracasos, que probablemente podrían haberse evitado mediante ensayos, diseño y control apropiados. Las propiedades mecánicas de los polímeros son consecuencia directa de su composición así como de la estructura molecular, el estudio de estas se debe a la necesidad de correlacionar la respuesta de estos materiales a ciertas condiciones y comprender el comportamiento mecánico para lo cual se han creado un gran número de ensayos mecánicos ya estandarizados [22].

El ensayo de los polímeros puede basarse en la existencia o no existencia de cambios químicos en el material ensayado. Los ensayos no destructivos son aquellos que no dan como resultado el cambio químico del material. Dentro de los ensayos no destructivos se incluye la determinación de numerosas propiedades

eléctricas, el análisis de los espectros de infrarrojo ultravioleta, determinaciones sencillas del punto de fusión, determinaciones del color y la densidad y la mayoría de las determinaciones de las propiedades mecánicas. Los ensayos destructivos son aquellos en los que se produce un cambio en la estructura química de al menos una parte del material ensayado. Como ejemplos se pueden citar las determinaciones de propiedades de inflamabilidad, los ensayos de resistencia química en los que el material no es resistente al agente atacante.[10]

A continuación presentaremos algunos de los ensayos más comunes en polímeros: [22]

- Dureza
- Tensión
- Inflamabilidad
- Permeabilidad a gases y vapores.
- Absorción de agua.
- Resistencia a la luz ultravioleta.
- Transmitancia luminosa, evalúa la transparencia de un objeto polimérico.
- Resistividad y constante dieléctrica, que evalúan el carácter aislante de la mayoría de los polímeros más convencionales.
- Resistencia bioquímica a bacterias y hongos.
- Flexión
- Compresión
- Resistencia al impacto
- Resistencia al corte

6.3. CLORURO DE POLIVINILO (PVC)

El cloruro de polivinilo (PVC) es el producto de la polimerización del monómero de cloruro de vinilo a cloruro de polivinilo, la resina resultante de esta polimerización es la más versátil de la familia de los plásticos, tiene el segundo porcentaje de ventas más grande del mundo. El amplio uso del PVC se atribuye principalmente a su gran resistencia química y a su capacidad única para mezclarse con aditivos y producir un gran número de compuestos con una amplia variedad de propiedades físicas y químicas.[13]

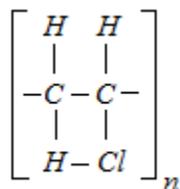


Figura 3. Unidad Estructural del PVC

La presencia del átomo grande de cloro en uno de cada dos átomos de carbono de la cadena principal del PVC Figura 3, produce una cohesión entre las cadenas del polímero, esto se debe principalmente a los fuertes momentos bipolares generados por los átomos de cloro. El PVC solo se puede utilizar en unas cuantas aplicaciones sin que se tenga que añadirse cierto número de compuestos al material base para que pueda ser procesado y convertido en un producto terminado. Entre los compuestos que se añaden al PVC se encuentran los plastificantes, estabilizadores térmicos, lubricantes, materiales de carga y pigmentos. [11]

6.3.1. ADITIVOS

6.3.1.1. Plastificantes

Los plastificantes imparten flexibilidad a los materiales poliméricos, generalmente son compuestos de alto peso molecular que se seleccionan de modo que sean completamente miscibles y compatibles con el material base[12].

6.3.1.2. Estabilizadores

Son aditivos que se usan para reducir la degradación del polímero y que le otorga mayor resistencia a la oxidación, a la temperatura y a la radiación ultravioleta.[9]

6.3.1.3. Estabilizadores Térmicos

Se añaden para evitar la degradación térmica durante el procesado y también porque ayudan a prolongar la vida del producto terminado. Los estabilizadores típicos utilizados pueden ser totalmente orgánicos o inorgánicos, pero en general

se trata de compuestos organometálicos que en esencia contienen estaño, plomo, cadmio-bario, calcio y zinc [13].

6.3.1.4. Retardadores de flama

Se agregan para reducir la combustibilidad inherente de determinados polímeros. La combustión es solo la reacción del hidrocarburo con el oxígeno, acompañado por la evolución sustancial del calor. La resistencia del PVC a la combustión proviene, al parecer, de la evolución de los átomos de Cloro a partir de la cadena polimérica. Estos impiden el proceso de combustión mediante la terminación de las reacciones en cadena de radicales libres. Los aditivos que proporcionan esta función para los polímeros libres de halógeno incluyen los reactivos que contienen cloro, bromo y fósforo [12].

6.3.1.5. Colorantes

Los colorantes proporcionan color a un polímero donde la apariencia es un factor para la selección de materiales y pueden ser pigmentos o tintes. Un pigmento es un material insoluble, coloreado y agregado en forma de polvo y los tintes son colorantes solubles orgánicos que proporcionan colores transparentes [13].

6.3.2. TIPOS DE CLORURO DE POLIVINILO (PVC)

6.3.2.1. Cloruro de polivinilo Rígido

El PVC por sí solo se puede usar en algunas aplicaciones pero es difícil de procesar y tiene baja resistencia al impacto, la adición de resinas ahuladas puede mejorar el flujo del polímero fundido durante el procesado, formando una dispersión de pequeñas partículas ahuladas suaves en la matriz del PVC rígido. El material ahulado sirve para absorber y dispersar energía de impacto, con lo cual la resistencia del material al impacto aumenta. Con propiedades mejoradas, el PVC rígido se usa en múltiples aplicaciones, en la industria de la construcción se usa el PVC rígido para tuberías, tinglados, marcos de ventana y canaletas, así como en molduras y adornos de interiores [14].

6.3.2.2. Cloruro de polivinilo plastificado

La adición de plastificantes al PVC da como resultado suavidad, flexibilidad y extensibilidad, estas propiedades se pueden modificar dentro de una amplia variedad. El PVC plastificado se usa en muchas aplicaciones como tapicería, automóviles, aislamiento cables eléctricos, etc [15].

Algunas de las aplicaciones del PVC son:[12]

- Tuberías para agua y drenaje.
- Mangueras flexibles.
- Loquetas para piso.
- Recubrimiento de alambres y cables eléctricos.
- Sandalias y zapatillas flexibles.
- Películas para envoltura.
- Discos fonográficos.
- Cubreasientos para automóviles.
- Separadores para baterías.

6.4. PROPIEDADES DEL CLORURO DE POLIVINILO

6.4.1 Forma y Tamaño de la Partícula

Su forma es esférica y en algunos casos tiene similitud a la de una bola de algodón, el tamaño varía según se trate de resina de suspensión o de pasta. En el caso de la resina de suspensión, el diámetro de la partícula va de 40 micrones (resina de mezcla) a 80-120 micrones (resina de uso general). En el caso de resina de pasta, el diámetro de la partícula es de 0.8 a 10 micrones [16].

6.4.2. Porosidad de la Partícula

Es característica de cada tipo de resina. A mayor porosidad, mayor facilidad de absorción del plastificante, acortándose los ciclos de mezclado y eliminando la posibilidad de que aparezcan “ojos de pescado” (fisheyes) en el producto terminado [16].

6.4.3. Peso Molecular

Conforme disminuye el peso molecular, las temperaturas de procesamiento de las resinas serán más bajas y serán más fácilmente procesables, las propiedades físicas en el producto terminado, como la resistencia a la tensión y al rasgado, serán más pobres; el brillo y la capacidad de aceptar más carga será mejor y la fragilidad a baja temperatura será menos [17].

6.4.4. Peso Específico

Los valores típicos para la resina de suspensión tipo homopolímero son de 1.40 g/cm³ y para el copolímero cloruro-acetato de vinilo son de 1.36 a 1.40 g/cm³. Los compuestos modifican su peso específico al adicionar cargas o plastificantes.

6.4.4. Estabilidad Térmica

A mayor peso molecular, se tiene mayor estabilidad térmica. Durante su procesamiento, la resina se degrada al recibir calor y trabajo. La degradación se presenta en forma de amarillamiento y empobrecimiento de las propiedades mecánicas del producto. Para evitar esto se adicionan los agentes estabilizadores.

6.4.5. Características de Procesabilidad

La temperatura de fusión de la resina de suspensión homopolímero es de 140°C la de copolímero de 130°C. Al ser formuladas, las temperaturas de fusión de las resinas aumentan hasta 160°C y 180°C. Las cargas y los plastificantes también sirven para aumentar dicha temperatura, aunque unos lo hacen con mayor efectividad que otros [17].

6.5. REFORZAMIENTO DE POLIMEROS

Los polímeros reforzados ya no son materiales de laboratorio o de aplicación especializada, sino que están posicionándose como opciones competitivas de mercado, con resultados tangibles en ahorro de costos y mejores propiedades mecánicas. Es notable el uso de polímeros reforzados en la fabricación de elementos estructurales en los últimos años, los materiales tradicionales como el

acero, la madera o el aluminio, van cediendo ciertas aplicaciones a materiales reforzados, llamados compositos, con los que se consiguen mejores propiedades [18].

Los polímeros reforzados, presentan excelente relación rigidez-peso y resistencia-peso que lo hace idóneos para determinados sectores productivos. Los polímeros reforzados están siendo utilizados en la industria automotriz, la fabricación de pequeños barcos, como material base de conductores y contenedores de fluidos, en los objetos deportivos, etc. Los de refuerzos de polímeros, son materiales relativamente inertes, pueden ser orgánicos o inorgánicos y pueden ser en forma de fibras o de partículas.

Dentro de estos materiales reforzados tenemos los nanocompuestos, estos materiales están formados por dos o más fases donde al menos una de estas fases esta en escala nanométrica [19].

6.6. NANOCOMPUESTO

Un nanocompuesto polimérico es un material caracterizado por la dispersión homogénea de partículas de relleno en el interior de una matriz polimérica, entre los diferentes materiales empleados para nanocompuestos se encuentran las nanofibras, nanotubos y arcillas. Este tipo de materiales están tienen amplia aplicación, sobre todo en el campo de los envases para alimentos, por su propiedad de barrera a la penetración de los gases, de hasta cinco a quince veces mayor que la del polímero puro, además exhiben mejoras significativas a sus propiedades, como mayor tenacidad y resistencia a la abrasión.

Estos materiales híbridos tienen la ventaja de combinar las propiedades de los materiales orgánicos, como por ejemplo bajos costos de producción, fácil procesamiento, capacidad de absorber gases o líquidos, con aquellas de los materiales inorgánicos: como luminancia, propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas dando lugar a un material innovador que abre nuevas perspectivas tanto para estudios fundamentales como para aplicaciones tecnológicas [20].

Ventajas de los nanocompuestos:[11]

- Aumenta la rigidez.
- Mejoran las propiedades mecánicas.
- Aumentan las propiedades barrera de gases.
- Aumenta la estabilidad térmica.
- Aumenta la resistencia química.
- Aumenta la resistencia a la llama y reducen los humos.
- Aumentan la resistencia a la fricción.
- Mejora la conductividad eléctrica.
- Son transparentes.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

7. DESARROLLO EXPERIMENTAL

7.1. MATERIALES

Los materiales utilizados para el presente trabajo fueron proporcionados por la empresa Rohm and Hass Co, USA. Los materiales están basados en una matriz de cloruro de polivinilo (PVC), al cual se les añadió bentonita como nanocompuesto, siendo esta una arcilla que consiste en su mayoría de montmorillonita $(\text{Na,Ca})_{0.33}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$. Tanto el PVC en su condición de llegada (sin bentonita), como los otros dos PVC con bentonita, consistieron de placas extruidas y laminadas de 3.25 mm de espesor. Los materiales de PVC con bentonita se prepararon añadiéndoles un aditivo de proceso. Uno de ellos se procesó con un aditivo denominado KZTTP®, que es un retardante a la flama (cuyo nombre es: cyclo[dineopentyl (diallyl)] pyrophosphatedineopentyl (diallyl) zirconate), y que es manufacturado por la empresa KenrichPetrochemicals Inc. USA. [23]

El otro de los compuestos de PVC, se preparó añadiendo un aditivo denominado Tamol 2001® (nota: se trata de un acrílico no-neutralizado, como base es un copolímero ácido, su composición es propiedad de la empresa Rohm and Haas Co.), el cual es un pigmento dispersante e hidrofóbico de alto rendimiento.

La tabla 1 muestra la composición de los nanocompuestos.

Tabla 1. Composición de los nanocompuestos de PVC usados para el estudio.

Material	PVC	Bentonita	KZTTP	Tamol 2001
	(% en peso)			
PVC	100	0	0	0
PVC-B-KZTTP	94.5	5	0.5	0
PVC-B-Tamol 2001	94.5	5	0.5	0.5

7.2. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL

7.2.1. Preparación de Muestras

Para una mejor y más simple identificación de los nanocompuestos de PVC, se utilizaron las siguientes abreviaturas: PVC, PVC-BK y PVC-BT. De las placas laminadas se seccionaron muestras de las siguientes dimensiones: 5X5X3.25 mm, que se emplearon para su caracterización microestructural y para los tratamientos de exposición con plasma de aire. Quedando las muestras como se muestran en la siguiente Figura 4.

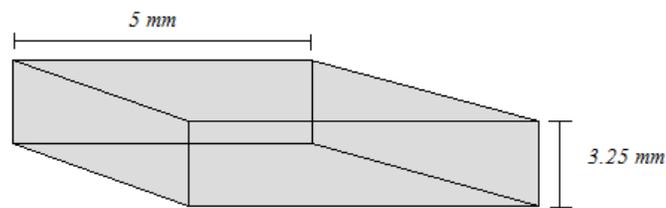


Figura 4. Tamaño de las muestras seccionadas para su estudio.

Las muestras se pulieron con una lija 1200 de carburo de silicio y después se terminaron de pulir con un paño de nylon, usando para su acabado pasta de diamante de tamaño 3 micras. Se usó aceite como lubricante, y una vez pulidas las muestras se limpiaron con alcohol etílico desnaturalizado y se secaron con aire forzado para eliminar posibles residuos.

7.2.2. Microscopía Electrónica de Barrido

Las muestras tanto de llegada, pulidas y tratadas se observaron y analizaron mediante microscopía electrónica de barrido, para lo cual se utilizó un microscopio electrónico de la marca JEOL 5900LV, equipado con un sistema de análisis de energía dispersa de rayos X (EDS). Las muestras expuestas a él tratamiento también fueron observadas con este microscopio[35,38].

7.2.3. Microscopía de Fuerza Atómica

Las muestras en su condición de llegada, pulidas y tratadas se observaron mediante microscopia de fuerza atómica (AFM), para evaluar su rugosidad, para lo cual se utilizó un equipo “autoprobe CP-research AFM”, equipado con un escáner de $90\mu\text{m}$. Se realizaron una serie de barridos en el rango de 0.2 – 1 Hz, con una resolución de 256 x 256 pixeles. Las muestras se limpiaron con etanol y agua, y secadas para eliminar trazas de aceite y polvo. Para cada muestra se hizo un barrido de $10\mu\text{m}^2$ y se emplearon puntas de Si_3N_4 y con una punta con un radio de 10 nm y todas las observaciones se realizaron a temperatura ambiente [37].

7.2.4. Microscopio Estereográfico

Las muestras en sus diferentes condiciones se llegaron a observar mediante un microscopio estereográfico digital de la marca Olympus modelo MIC-D con el objeto de tener los aspectos macroscópicos de las muestras.

7.3. TRATAMIENTO CON PLASMA

Las muestras pulidas y seccionadas, se limpiaron con alcohol para eliminar residuos que pudieran interferir y o afectar el tratamiento. Posterior a esto las muestras se pesaron en una balanza de la marca Sartorius modelo TE1502Sde 1.5 Kg, para comparar los pesos de las muestras después del tratamiento. Los tratamientos con plasma de aire se realizaron a los tiempos de 1,5,10,20 y 30 minutos, en una cámara de acero inoxidable de 40cmx40cmx40cm diseñada y fabricada en el Laboratorio Espectroscopia y Plasmas del Instituto de Ciencias Físicas. Estas cámaras pueden trabajar en presiones de 1-10 torr. En el interior de la cámara las paredes actúan como ánodo y están aterrizadas. Por otro lado el porta muestras actúa como cátodo del un circuito eléctrico. Entre el ánodo y el cátodo se aplica una diferencia de potencial, que varía según las dimensiones de las cámaras, generando un plasma de aspecto luminiscente que cubre todas las superficies de las muestra.

El procedimiento fue como sigue: se utilizó la cámara que se muestra en la figura 5, una vez pesadas las muestras, antes de introducirlas a la cámara se procedió a limpiarlas con acetona, así como el electrodo y el porta muestras. Posteriormente, se colocó la muestra al interior, chequeando los sellos para evitar fugas, para lo cual el sistema cuenta con válvula de ventilación. En esta condición se encendió la bomba de vacío, hasta obtener un vacío del orden de 1×10^{-3} torr. Posteriormente, mediante una válvula acoplada a la cámara se inyectó un flujo de aire a 28-32 cm^3/min . En seguida, la fuente de poder se encendió, se fijó el voltaje en un rango de 200- 300 V y la corriente en un rango de 2.5 a 3 amperes para producir el plasma. Antes de iniciar los distintos tiempos de exposición, una vez estabilizada la cámara en las condiciones previas, se dejaba en esta condición para limpiar y/o remover cualquier residuo. Posteriormente, se contabilizó el tiempo de los tratamientos establecidos previamente. Todo el sistema está conectado a un adquirente de datos, para manipular los factores a controlar. (ver figura 5)

Las figuras 5 y 6 muestran el equipo utilizado para los tratamientos de plasma de aire (figura 5) y en la figura 7 muestra un detalle de la descarga luminiscente (plasma) que ilustra lo que sucede dentro de la cámara.

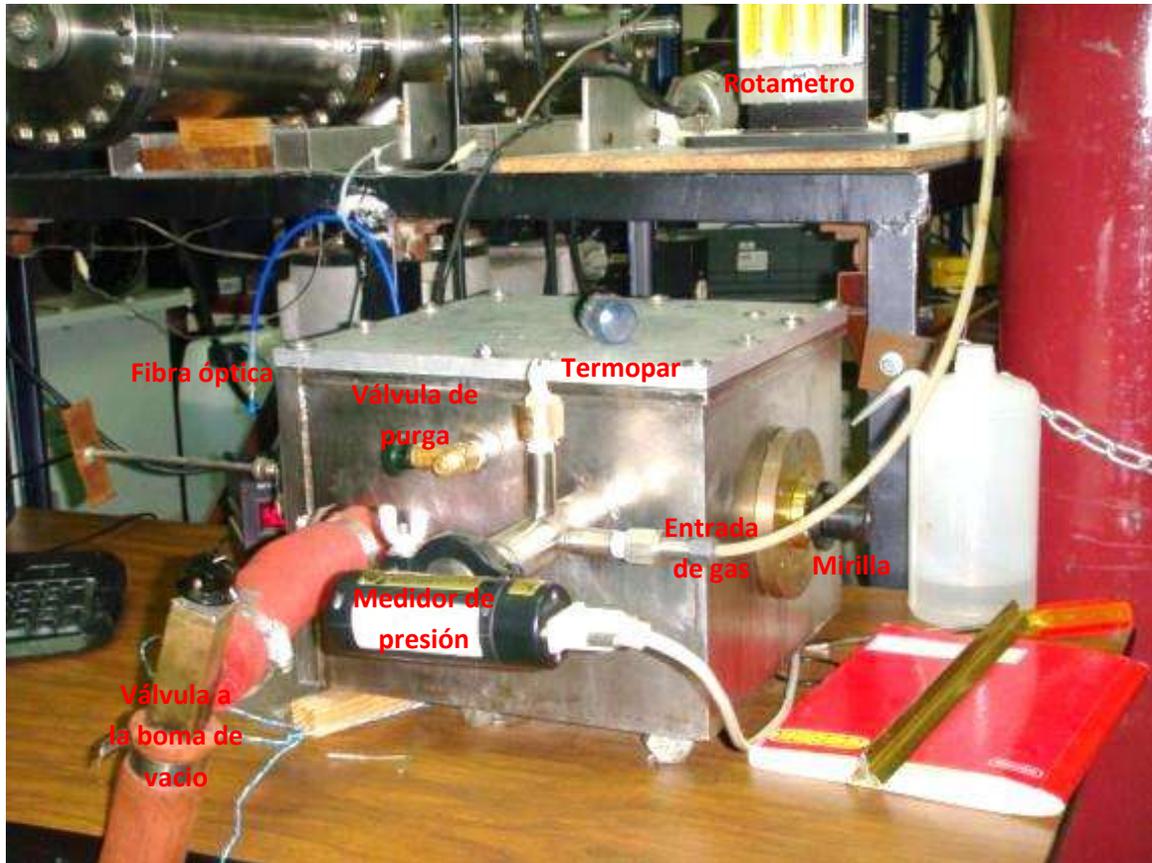


Figura 5. Equipo utilizado para los tratamientos con plasma.

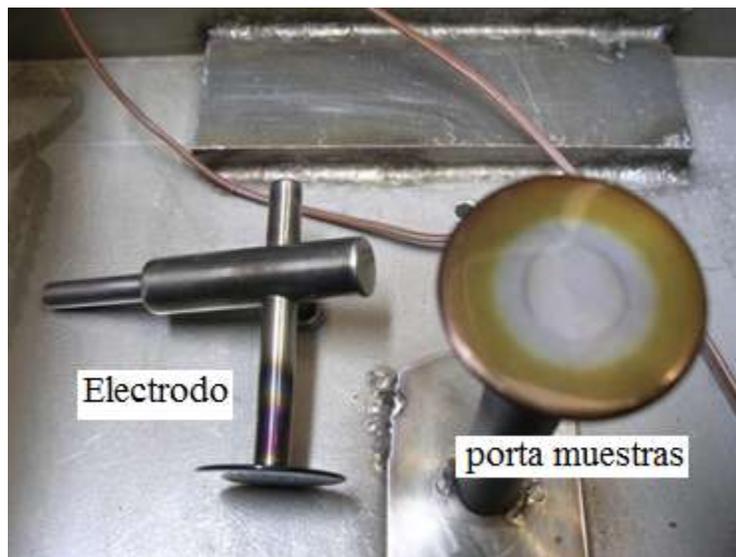


Figura 6. Equipo utilizado dentro de la cámara.



Figura 7. Fotografía del interior de la cámara durante la degradación con plasma de aire.

Después del tratamiento, las probetas se volvieron a pesar y se registraron estos valores para compararlo con los pesos iniciales previamente registrados.

La siguiente la tabla 2 muestra en resumen las condiciones de los tratamientos de plasma para los compuestos de PVC.

Tabla 2. Parámetros utilizados en las pruebas.

Variables	Materiales		
	PVC	PVC-BT	PVC-BK
Atmosfera	aire	Aire	aire
Tiempo (min)	1,5,10,20 y 30	1,5,10,20 y 30	1,5,10,20 y 30
Pgas (torr)	1×10^{-3}	1×10^{-3}	1×10^{-3}
Flujo gas (cm ³ /min)	30	30	30

7.4. ENSAYOS MECÁNICOS

7.4.1. Pruebas de Microdureza

Para la realización de las pruebas de microdureza Vickers de las muestras en las diversas condiciones se empleó un micro durómetro de la marca Macromet Buehler LTD, Modelo 60044 y empleándose una carga de 500 gramos, esto porque el material es un polímero.

7.4.2. Pruebas de Tensión

Las probetas que se utilizaron para esta prueba se hicieron de acuerdo a la norma ASTM D638, se fabricaron 4 probetas de cada material. Un esquema de las probetas se muestra en la figura 8.

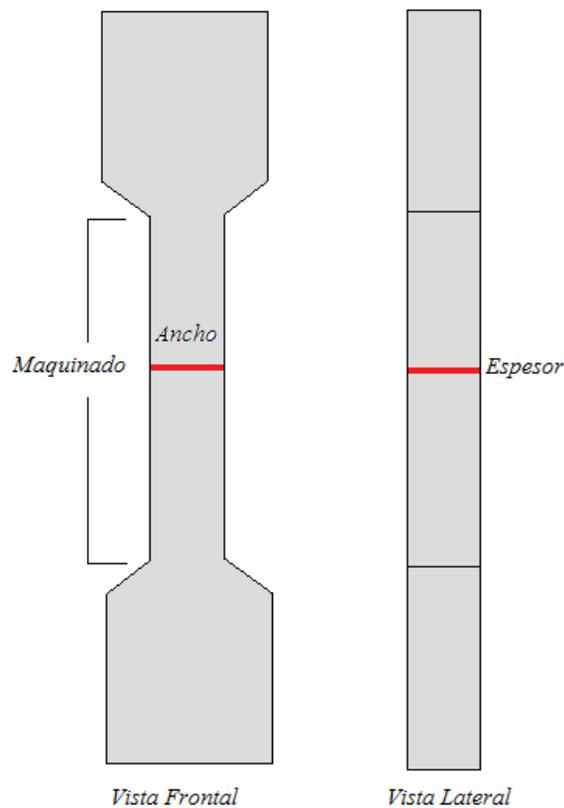


Figura 8. Probetas de Tensión

Las probetas de tensión se pulieron por ambos lados con una lija de agua de carburo de silicio del número 1200 y después con un paño de Al_2O_3 utilizando pasta de diamante de 3 micras, se usó como lubricante aceite y para limpiarlas

alcohol. Una vez limpias las probetas se manejaron con guantes de plástico para evitar la contaminación de las mismas, posteriormente se les aplicó el tratamiento con plasma por ambos lados de las probetas. De acuerdo a lo establecido en el proceso de tratamiento de plasma de aire mencionado anteriormente.

Después de tratar las muestras con plasma se realizaron pruebas de tensión en una máquina de ensayos universales marca INSTRON modelo 4206 con velocidad de cabezal de 1 mm/min. Los ensayos se realizaron a los tres diferentes materiales en las distintas condiciones (llegada y tratadas). Para determinación de la deformación se empleó un extensómetro de 25 mm, que se colocó en la zona de deformación, para monitorear la deformación en función de la carga aplicada en el ensayo. Los datos de velocidad de deformación y carga se adquirieron y mediante un adquirente de datos Personal Daq View y se procesaron los datos para su graficación. La Figura 9 muestra una fotografía de los ensayos de tensión realizados. Las fracturas obtenidas fueron observadas y analizadas mediante microscopía electrónica de barrido, con el objeto de comparar cada una de las muestras ensayadas.



Figura 9. Equipo utilizado en las pruebas de Tensión

7.5. CARACTERIZACIÓN POR MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION

7.5.1. PREPARACIÓN DE MUESTRAS PARA TEM

Para la observación de las nanoarcillas dentro de la matriz polimérica se empleó la técnica de Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM). Estas observaciones se realizaron en algunas de las muestras. El análisis por microscopía de Transmisión Electrónica se realizó en un microscopio de la marca JEOL 2010 usando 200KV. Para la observación de muestras de polímeros mediante esta técnica, se requiere obtener muestras mediante técnicas sugeridas para este tipo de materiales, se empleo la técnica de microtomía que a continuación se describe.

7.5.1.1. MICROTOMÍA

Para el corte de muestras para el análisis por TEM se utilizó un ultra microtomo MTX de la marca RMC. El corte se realizó con un cuchilla de diamante a temperatura ambiente. Para la realización del corte se hizo dos tinciones con RuO_4 , que consistió en exponer las muestras a los vapores durante un tiempo de 20 minutos. Una tinción se realizó antes del corte, para ayudar al proceso de corte, y la otra tinción después del corte. Este reactivo, es el recomendado para ayudar a revelar la estructura del material lo que facilita la observación de las nano partículas en el microscopio de transmisión electrónica, el corte se realizó de la siguiente manera, en donde la figura 10 muestra de forma esquemática los pasos de corte.

Corte de la mesa

1. El corte de una mesa ayuda a obtener la medida para realizar el corte con la cuchilla de diamante, la medida de la mesa es de 4X6 cuadritos, para esta escala se usa en un lente graduado acoplado a un microscopio.
2. Una vez preparada la mesa se realiza el corte con cuchilla de diamante, los cortes son de aproximadamente 2nm de espesor.
3. Recuperación de muestras

Los cortes realizados caen en un recipiente con agua y se colectan de la superficie del agua con ayuda de un pincel, que tiene cerdas de pestañas de puerco y posteriormente se depositan en una rejilla para su manejo.

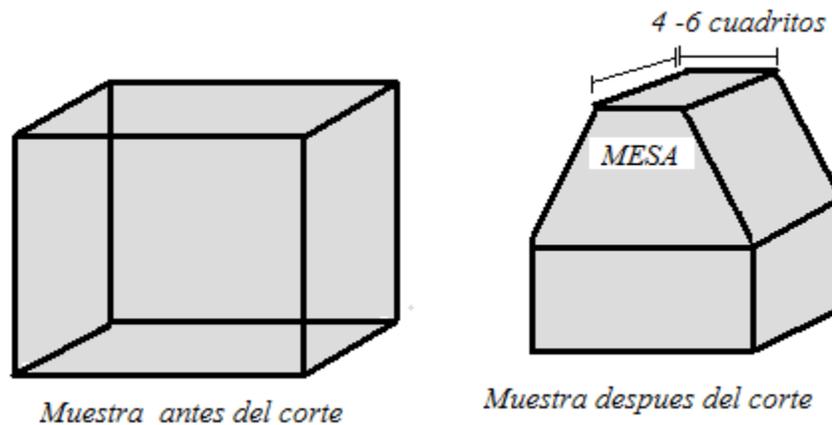


Figura 10. Esquema de los cortes realizado a las muestras para microtomía.

7.6. Espectroscopia de Infrarojo (EIR)

Se analizaron las muestras mediante Espectroscopia de Infra Rojo (EIR) para conocer los posibles cambios químicos generados por el efecto del tratamiento con plasma sobre la superficie. Se obtuvieron los espectros de las muestras de los tres diferentes materiales, el equipo utilizado fue de la marca SHIMADZU modelo FT-IR 8400 S y se analizaron las muestras tratadas durante 1,10 y 30 minutos.

7.7. Determinación de Mojabilidad (Ángulo de contacto)

Para este análisis se corto 1 cm^2 aprox. de las muestras y se colocó en cada una de las muestras una gota de agua para después verla a través de una cámara adaptada a un microscopio óptico STEREO MASTER II, FISHER SCIENTIFIC MODEL SPT-ITH, una vez localizada la imagen se toma una foto de la gota y se procede a medir el ángulo de contacto que determina la mojabilidad de la muestra. La figura 11 esquematiza el equipo utilizado.



Figura 11. Equipo y esquema de cómo se realiza la medición del ángulo de contacto.

RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

8. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

8.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES EN SU CONDICIÓN DE LLEGADA

La Figura 12 muestra un aspecto macro de los tres diferentes materiales en su condición de llegada. En esta condición los tres presentan un color homogéneo sin defecto alguno. El PVC-BK muestra un color café vítreo, bien definido, el PVC-BT muestra un color amarillo y el PVC muestra una clara transparencia [23,24].



Figura 12. Muestras en su condición de llegada. A) PVC, B) PVC-BT y C) PVC-BK.

8.1.1.MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

La siguiente figura 13 es una imagen tomada por SEM de los diferentes materiales, no se observa defecto alguno de fabricación o algún otro debido al fino pulido de las muestras.

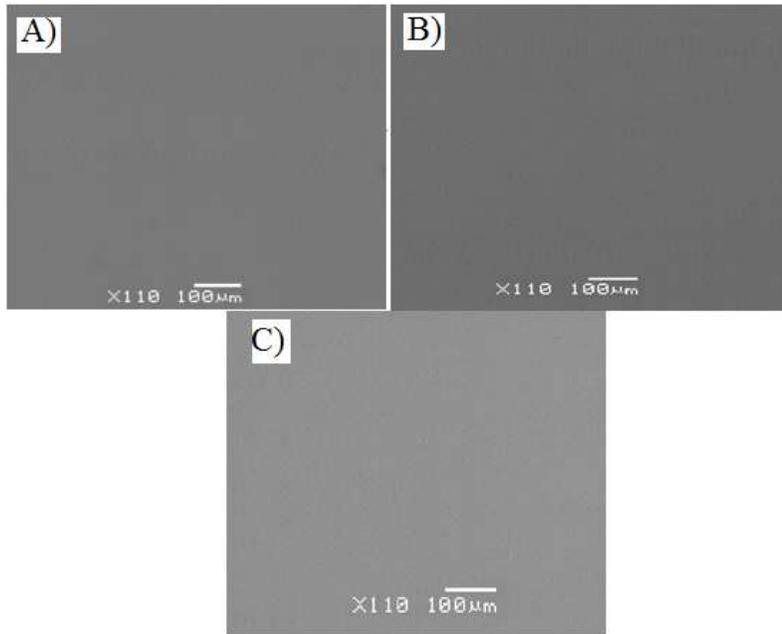


Figura 13. Microscopia SEM de los materiales en su condición de llegada A) PVC, B) PCB-BT y C) PVC-BT

Para conocer e identificar la presencia de nanoarcillas se realizaron microanálisis en donde había presencia de partículas (un análisis puntual), a las muestras mediante el microanalizador acoplado al SEM. La Figura 14 muestra un patrón de EDX típico obtenido representativo de los distintos EDX efectuados en las partículas detectadas. Se puede observar los distintos elementos detectados en la bentonita, que típicamente son: Al, Si, K y O, que son los más comunes y presentes en las nanoracillas de bentonita. Por otro lado, la presencia de C es evidente ya que forma para del PVC. [24]

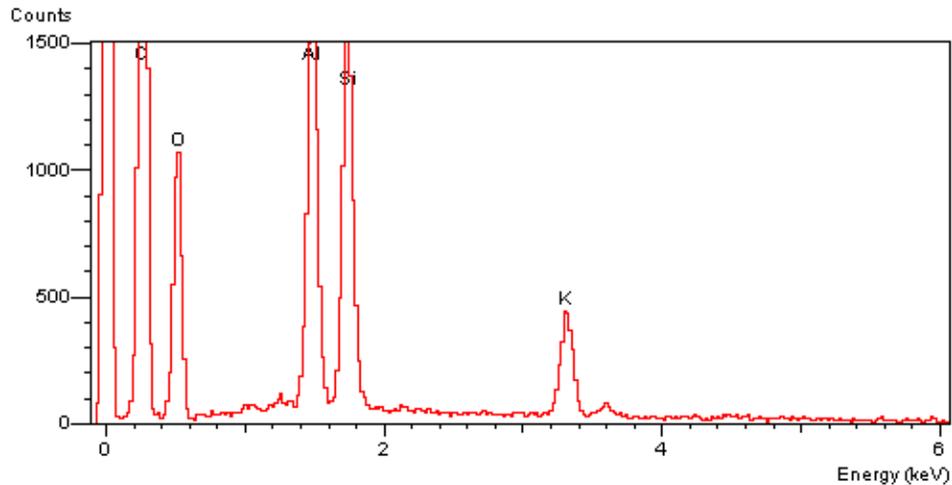


Figura 14. Microanálisis realizado por SEM a una muestra de PVC-BT.

8.1.2. MICROSCOPIA FUERZA ATÓMICA (AFM)

Las Figuras 15 y 16 muestran los tres materiales observados mediante la técnica de microscopía de fuerza atómica y en la cual podemos observar las superficies los materiales con y sin pulido. En la Figura 15 se muestra la condición sin pulir y se observan gran cantidad de defectos debidos al procesamiento de las muestras, y estos desaparecen con el pulido. En las muestras pulidas Figura 16 se observa una superficie homogénea, se ven algunos defectos provocados por su preparación superficial, pero sin embargo para el PVC se observa una protuberancia, que tal vez sea un defecto del pulido.[25]

Esta técnica nos ayuda mediante contraste (claro-oscuro)poder establecer las distintas profundidades, esto es, entre más oscuro se presente ciertas partes nos indica que hay una profundidad en esa zona. En la Figura 16A se pueden observar defectos de considerable tamaño, la muestra de PVC presenta huecos de un promedio en profundidad de $0.12\mu\text{m}$ y un “defecto” con una protuberancia considerable de aproximadamente $0.88\mu\text{m}$. La muestra de PVC-BK (Figura 16B) presenta huecos de una profundidad promedio de $0.133\mu\text{m}$ y muestra protuberancias-defectos de una altura de aproximadamente de $0.128\mu\text{m}$; y la muestra de PVC- BT (Figura 16C) presenta huecos de una profundidad promedio de $0.058\mu\text{m}$ y con una protuberancia de aproximadamente $0.107\mu\text{m}$.

De estos resultados se desprende que el PVC-BT posee probablemente una mayor resistencia mecánica, pues presenta una menor profundidad promedio.

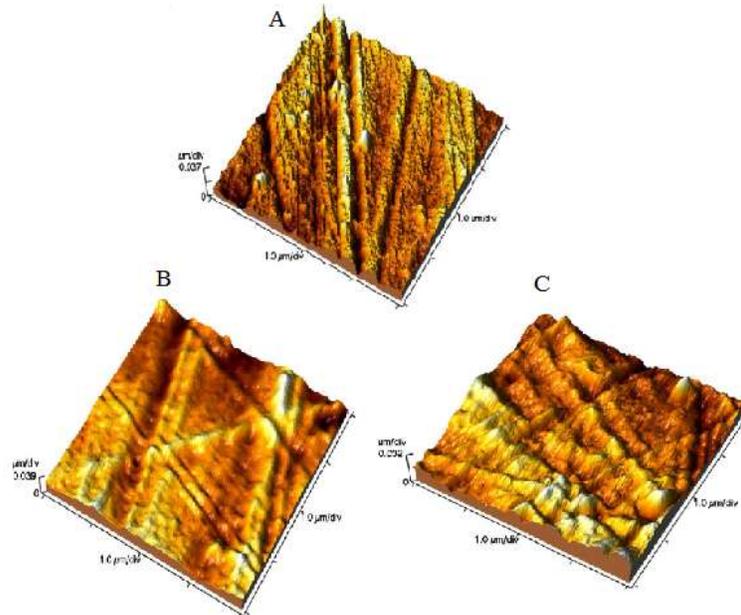


Figura 15. Microscopía de Fuerza Atómica de los tres materiales en su condición de llegada A) PVC, B) PVC-BK y C) PVC-BT.

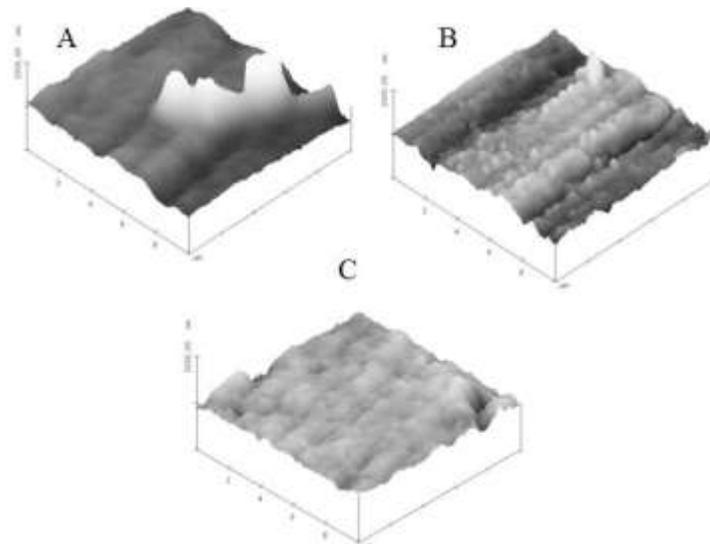


Figura 16. Microscopía de Fuerza Atómica de los tres materiales sin tratamiento A) PVC, B) PVC-BK y C) PVC-BT.

8.1.3.MICROSCOPIA DE TRANSMISION ELECTRONICA

Las siguientes imágenes [Figuras 17 y 18] fueron tomadas para los materiales PVC- BK y PVC-BT, para identificar las nanoarcillas y tener una idea de su distribución así como de su tamaño oscila en un rango de entre 100 y 200 nm. Por su tamaño podemos decir que si es un nanomaterial. También se observa que su distribución no es muy exfoliada, ya que en algunos casos se observan cúmulos de estas lo que hace muy probable que, como ya lo habíamos visto en los ensayos de tensión, estos actúen como concentradores de esfuerzos y tiendan a formar grietas en el ensayo mecánico generando que el material falle con menor esfuerzo.[26]

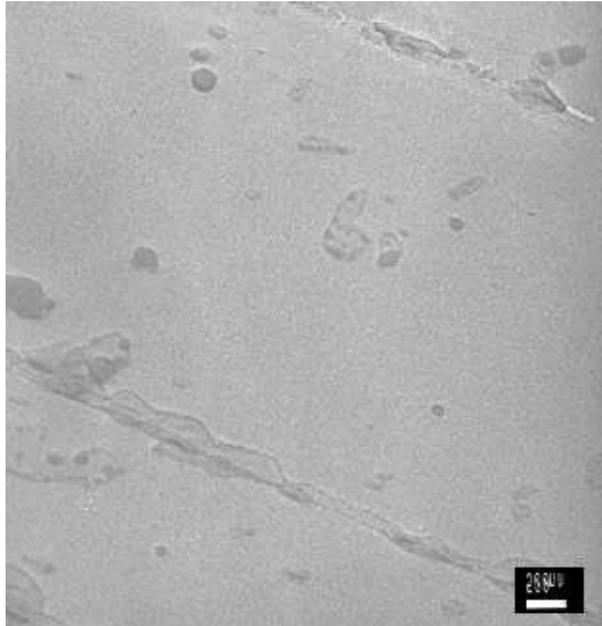


Figura 17. Imagen de TEM para una muestra de PVC-BK

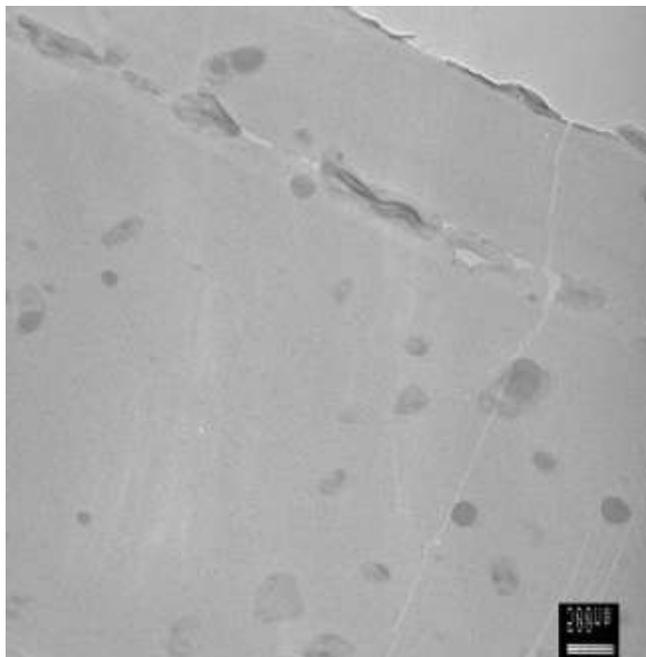


Figura 18. Imagen de TEM para una muestra de PVC-BT

8.2. TRATAMIENTO DE LAS MUESTRAS CON PLASMA DE AIRE

Las Figuras 19, 20 y 21 muestran un aspecto macroscópico de los materiales después de ser tratados con el plasma en aire a distintos tiempos de exposición. Se observa un cambio en el color y/o de transparencia dependiendo de la condición del PVC. El PVC mostró cambios en su transparencia haciéndose más opaco conforme el tiempo de exposición aumenta (Figura 19). El PVC-BK también sufrió cambios en su coloración (Figura 20) e incluso se alcanza a distinguir un daño más severo a los 30 min de exposición se ve una zona afectada térmicamente (Figura 20D). El PVC-BT (Figura 21) su color blanco cambió a un tono más oscuro. Todas estas variaciones son debido tal vez a la degradación del PVC y a la reactividad de los aditivos por efecto del plasma lo que genera la descomposición de estos y descubriendo o dejando sin protección la superficie del material. Para tiempos menores de tratamiento, el cambio no es tan notorio y no hay tanta diferencia entre ellos[40].

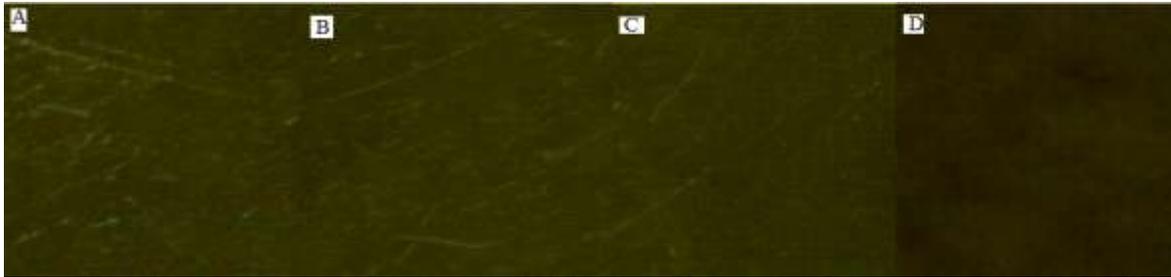


Figura 19. Vista macro de las muestras de PVC con y sin tratamiento con plasma de aire A) 0 min, B)1 min, C) 10 min y D) 30 min de tratamiento.



Figura 20. Vista macro de las muestras de PVC-BK con y sin tratamiento con plasma de aire A) 0 min, B)1 min, C) 10 min y D) 30 min de tratamiento.

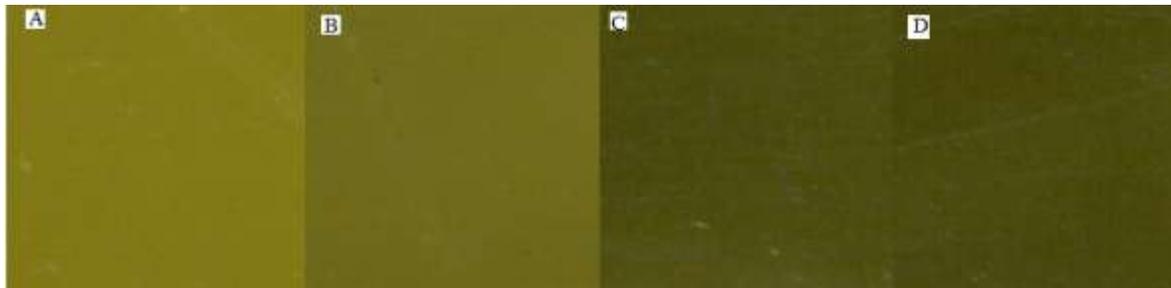


Figura 21. Vista macro de las muestras de PVC-BT con y sin tratamiento con plasma de aire A) 0 min, B)1 min, C) 10 min y D) 30 min de tratamiento.

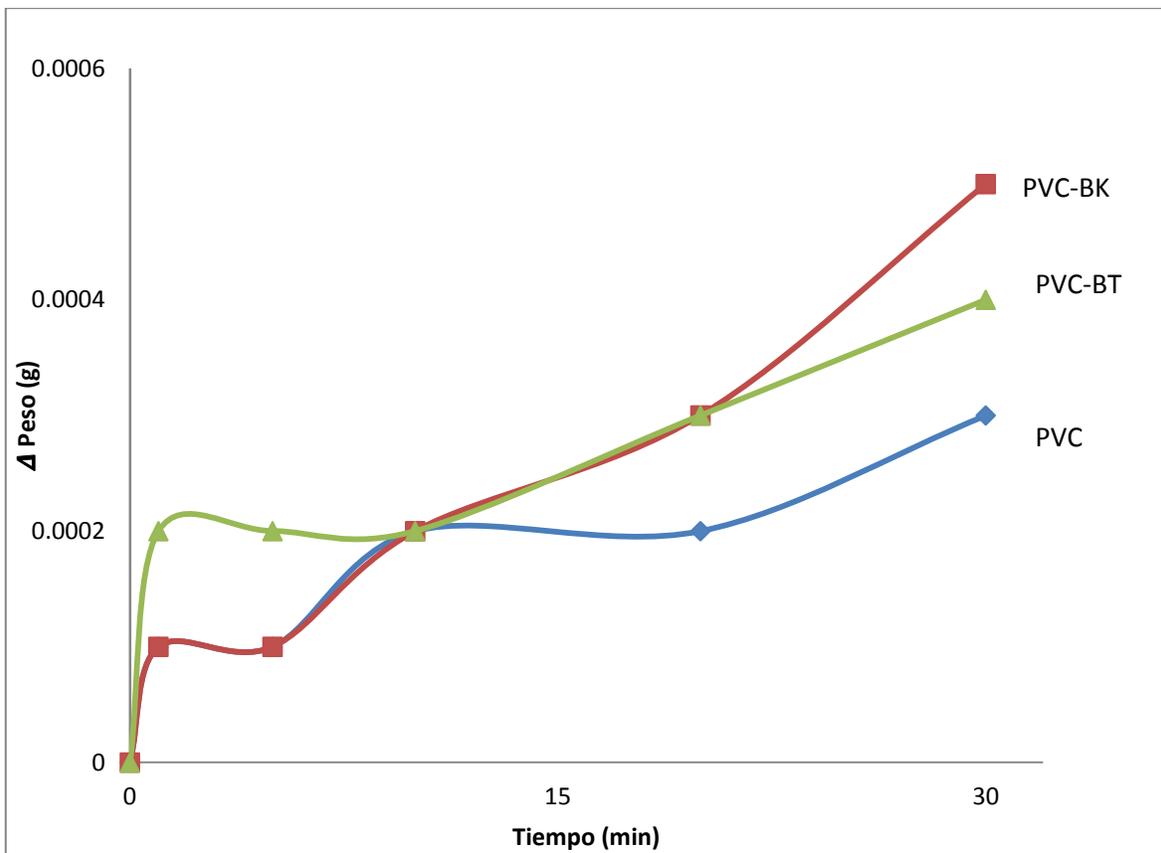


Figura 22. Curva de Pérdida de Peso

La figura 22 muestra las variaciones de pérdida de peso de los materiales durante el tratamiento de exposición al plasma. Se observa, que el material que presentó una mayor pérdida de peso fue el PVC-BK, esto indica que en este material la descomposición química debida al plasma es mayor. Posiblemente, el aditivo es una de las especies que se está descomponiendo generando la mayor pérdida de peso. Su pérdida de peso es más evidente, y esta es a partir de los 5 minutos y luego a partir de ahí su pérdida de peso es casi lineal. Por otro lado el PVC-BT, no muestra esta tendencia, sino es a partir de los 10 minutos de tratamiento que comienza a presentar una pérdida continua. Finalmente, el PVC es el que pierde menos peso durante el proceso, debido a que los aditivos en los otros dos materiales es muy probable que reaccionen y se descompongan, por lo tanto pierden más peso [39].

8.3. CARACTERIZACION DE LAS MUESTRAS TRATADAS CON PLASMA

8.3.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

En las Figuras 23, 24 y 25, se muestran las imágenes obtenidas en la que se presenta la condición superficial de los materiales tratados en plasma de aire. Las figuras, se remarcaron alrededor de los “defectos/daño”, con el propósito de establecer las diferencias y contrastarlos entre ellos. En general se observa que el daño aumenta conforme aumenta el tiempo de tratamiento, generando mayor cantidad de defectos para los tres diferentes materiales.

Estos defectos se pueden deber a que los materiales sufren una descomposición química, cabe mencionar que se observa un mayor daño en las probetas de PVC, lo cual concuerda, ya que este material no contiene ningún tipo de aditivo y tampoco cuenta con ningún refuerzo dentro de la matriz. Observamos en los otros dos materiales que se encuentran reforzados y con aditivos, protegiéndolos de la descomposición causada por el plasma (figuras 24y 25). Sin embargo los resultados de pérdida de en peso de estos mostraron una mayor pérdida de material, pero el daño superficial es menor (ver figura 22) [41].

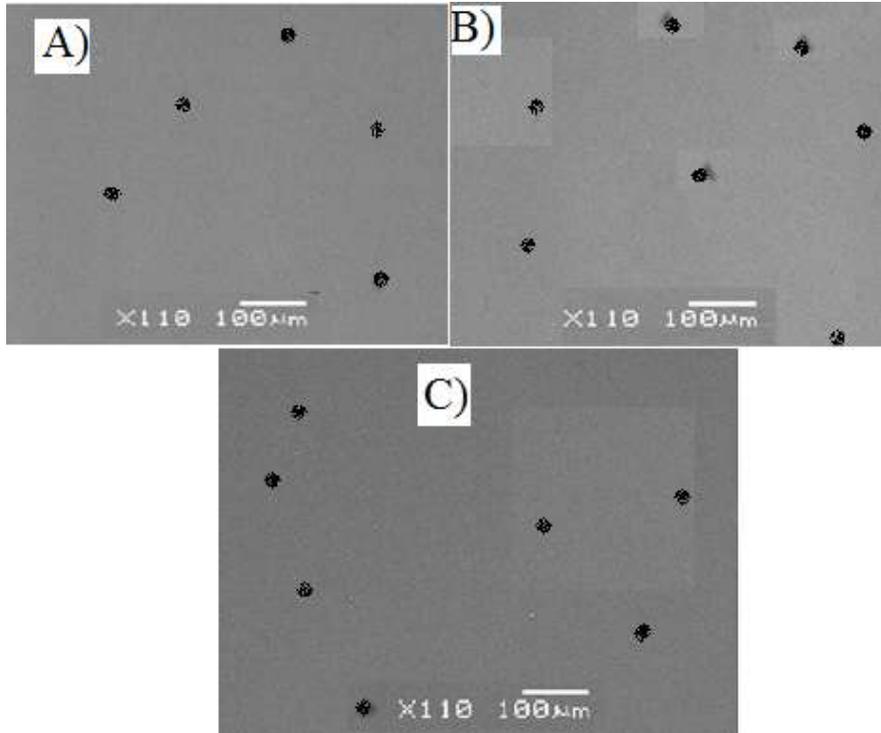


Figura 23. Microscopia del un PVC tratado con plasma de aire a diferentes tiempos A) 1 minuto, B) 10 minutos y C) 30 minutos.

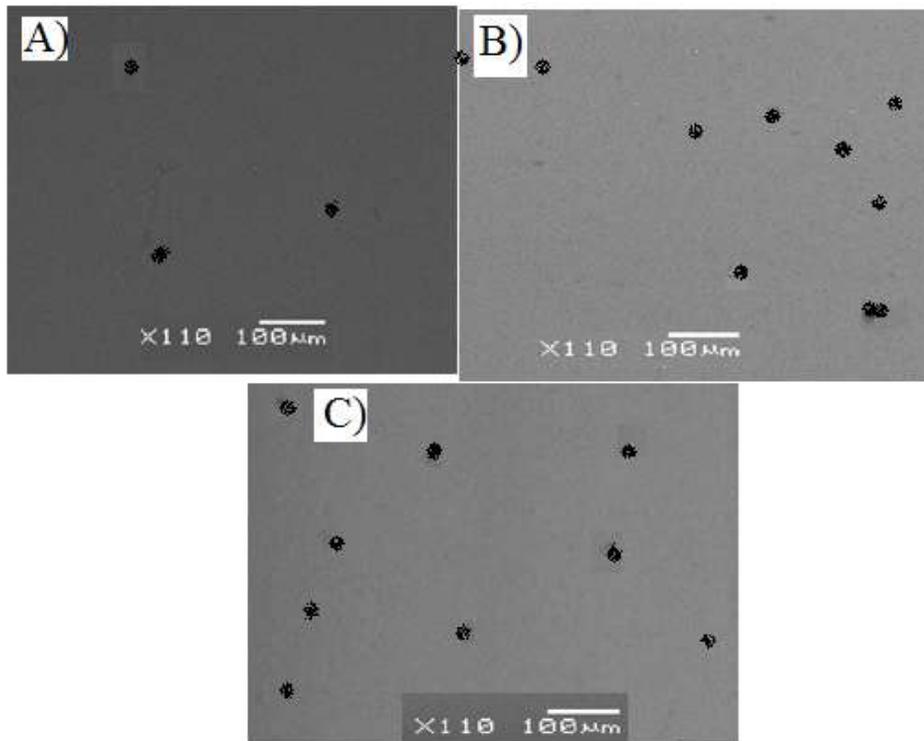


Figura 24. Microscopia del un PVC-BK tratado con plasma de aire a diferentes tiempos A) 1 minuto, B) 10 minutos y C) 30 minutos

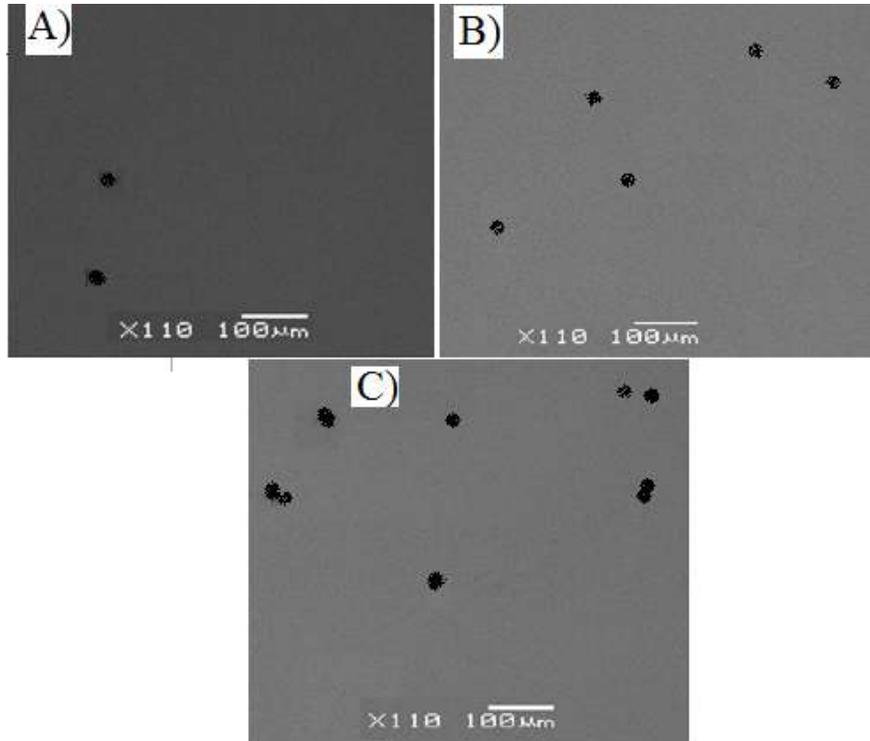


Figura 25. Microscopia de SEM de un PVC-BT tratado con plasma de aire a diferentes tiempos A) 1 minuto, B) 10 minutos y C) 30 minutos

8.3.2. MICROSCOPIA FUERZA ATÓMICA (AFM)

Los cambios observados en la morfología de la superficie se pueden observar en las Figuras 26,27 y 28 de AFM. Se observa el efecto del tratamiento con plasma para el caso de las probetas de PVC (figura 26), el promedio en profundidades de los huecos fue de aproximadamente dentro del rango de 0.65- 0.70 μm , y el promedio para las alturas de los “defectos-protuberancias”, fue alrededor del rango de 0.60-0.64 μm . Se observó que hay un aumento en la rugosidad de la superficie y además esto indica que entre mayor fue el tiempo de exposición la superficie se encuentra más afectada. Si se compara con la figura 16A del PVC sin tratamiento, es claro que el acabado original, por la preparación previa de las muestras antes de exponerse al tratamiento con plasma ya no se aprecia. Esto indica que el material esta degradándose en función del tiempo de exposición [42].

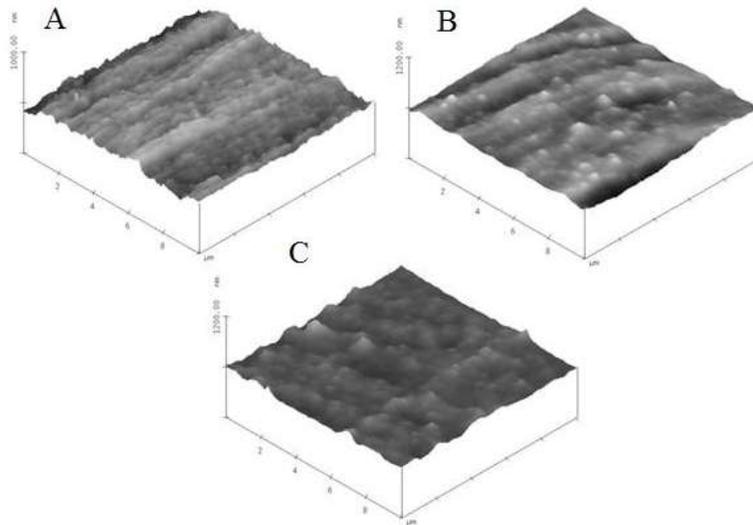


Figura 26. Microscopia de Fuerza Atómica de muestras de PVC tratados con plasma a los tiempos de A) 1 minuto, B) 10 minutos y C) 30 minutos.

La Figura 26 presenta el daño ocasionado por el plasma a las probetas de PVC-BK. Estas presentan una superficie más homogénea, y las marcas del pulido van desapareciendo conforme aumenta el tiempo de exposición, si se compara con la muestra original sin exposición presenta una superficie más homogénea y las marcas producidas por el pulido no se distinguen. Además, se observan zonas oscuras, que pueden ser huecos, en donde hubo pérdida de material, que tal vez se deba a la descomposición química del material, y lo cual ya se mostró anteriormente (ver Figura 26) en relación a su pérdida de peso [43].

Las muestras de PVC-BK (ver Figura 27), son las más afectadas en su rugosidad, esto tal vez se deba al efecto protector del retardante a la flama, que es el producto que se está eliminando, y que genera pérdida de material y por consiguiente un aumento en la rugosidad de la superficie. Las profundidades se encuentran en un rango de 50-100 μm y las alturas de 50-80 μm [44].

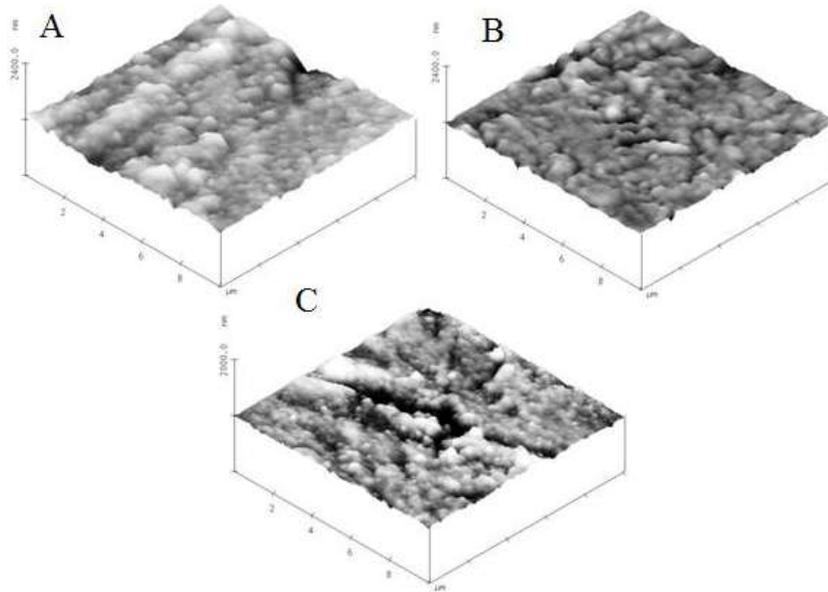


Figura 27. Microscopía de Fuerza Atómica de muestras de PVC-BK tratados con plasma a los tiempos de A) 1 minuto, B) 10 minutos y C) 30 minutos

Las imágenes obtenidas por el AFM, para las muestras de PVC-BT, se muestran en la Figura 28, en donde se observan cambios en la superficie de las muestras debidas al tratamiento con plasma. Cuando se comparan las muestras tratadas con las no tratadas, los cambios si son muy notorios. Es evidente que mayor tiempo de exposición las variaciones de rugosidad aumentan. Particularmente, se observa que la muestra con 30 minutos de tratamiento (figura 28C), presenta huecos de un tamaño muy significativo, de una altura promedio de los defectos de $0.046 \mu\text{m}$ y de profundidad de $0.047 \mu\text{m}$. Esto indica que se está generando alguna reacción en la superficie debido al plasma a este tiempo de tratamiento [46].

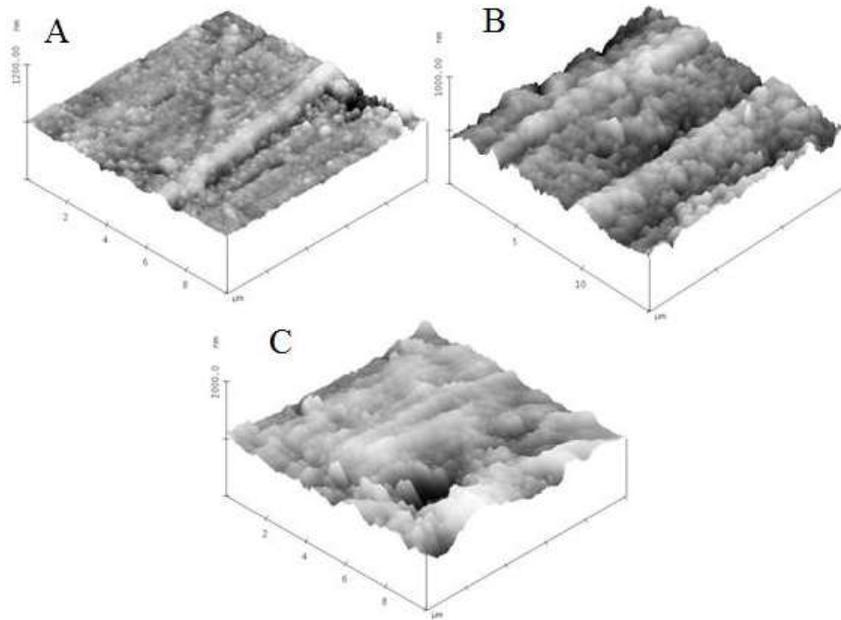


Figura 28. Microscopia de Fuerza Atómica de muestras de PVC-BT tratados con plasma a los tiempos de A) 1 minuto, B) 10 minutos y C) 30 minutos

En general los tres materiales se ven afectados por el tratamiento. Las muestras sin tratamiento mostraron una cantidad relativa de defectos superficiales con alturas promedio de 0.04-0.7 μm y una profundidad de 0.04-0.08 μm , la exposición con plasma tiende a atacar mayormente esas regiones, reduciéndolas e incluso hasta formar pequeñas cavidades en el material.

En la Figura 29 presenta las variaciones en rugosidad de las muestras debido al tratamiento con plasma. En esta figura (Fig. 29), las muestras de PVC- BK, fueron las que mostraron una mayor rugosidad, por otro lado las menos afectadas fueron las muestras de PVC. Esta tendencia indica que el contenido de aditivos protege al material, y aparece una mayor tendencia a la descomposición y/o degradación, con el tratamiento de plasma. Aún más, como ya se expusó anteriormente, hay una mayor pérdida en peso registrada en los PVC con aditivos (ver Figura 22).

Los promedios de las rugosidades y los defectos en las muestras expuestas al tratamiento, y comparando estos con los resultados de las muestras en su condición de llegada, señalan que los valores van disminuyendo, lo que indica que

el material reforzado en general se está degradado conforme aumenta el tiempo de exposición al plasma.

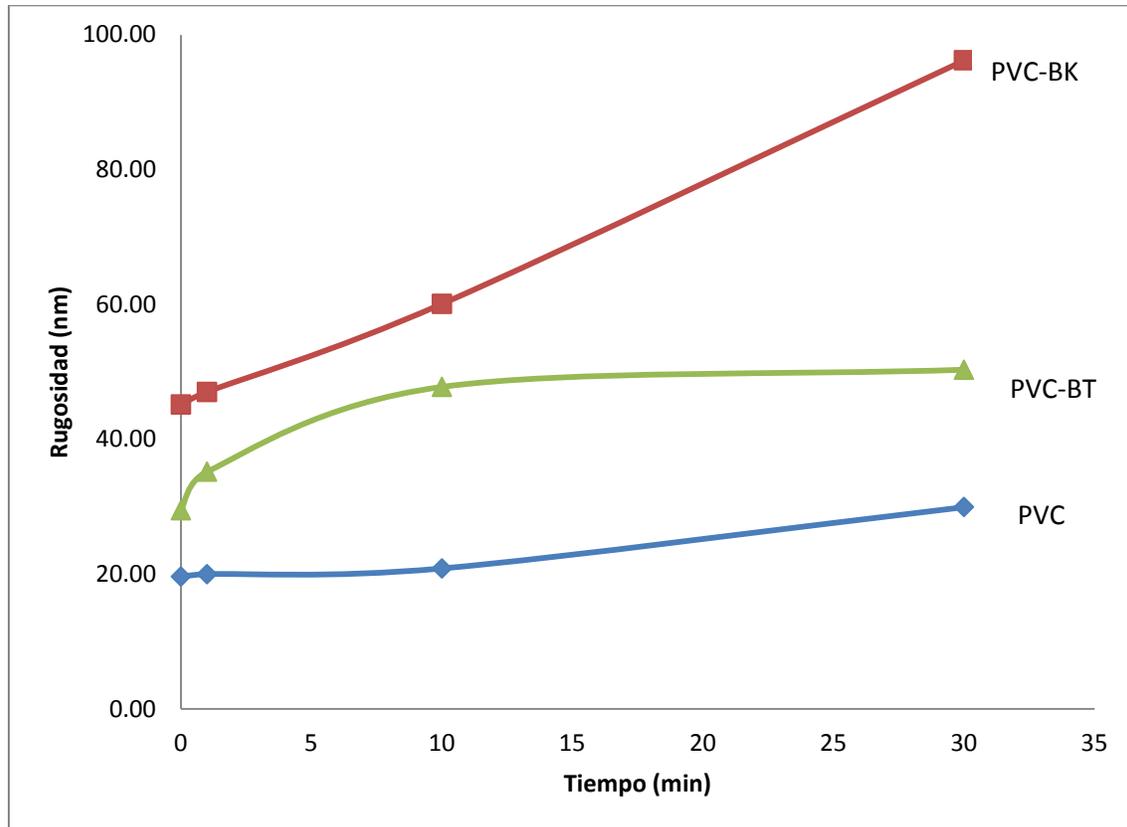


Figura 29. Rugosidad obtenida en función del tiempo de tratamiento con plasma de aire.

8.4. CARACTERIZACIÓN MECÁNICA

El tratamiento con plasma como ya lo vimos en los análisis efectuados por algunas técnicas de caracterización, dañan evidentemente al material. En esta sección se presentan los resultados obtenidos de la caracterización mecánica de estos materiales[47].

8.4.1. Pruebas de Dureza

La dureza no es una excepción y lo podemos observar en la Figura 30, las muestras sin tratamiento presentan diferente dureza, la mayor dureza corresponde al PVC-BK, lo que indica que los aditivos y las nanoarcillas, aumentan la resistencia en el material. Por otro lado para las muestras de PVC, estas resultaron ser las más blandas [45].

Una vez expuestas las muestras al plasma, la dureza va aumentando conforme aumentamos el tiempo de tratamiento, esto tal vez se deba a que el polímero sufre cambios en su composición química y por lo tanto existe una pérdida de peso (ver Figura 22) lo que puede ocasionar que las nanoarcillas se descubran de la matriz y tal vez se esté midiendo la dureza en estas zonas de aglomerados de arcilla y por lo tanto genere un aumento en la dureza [46].

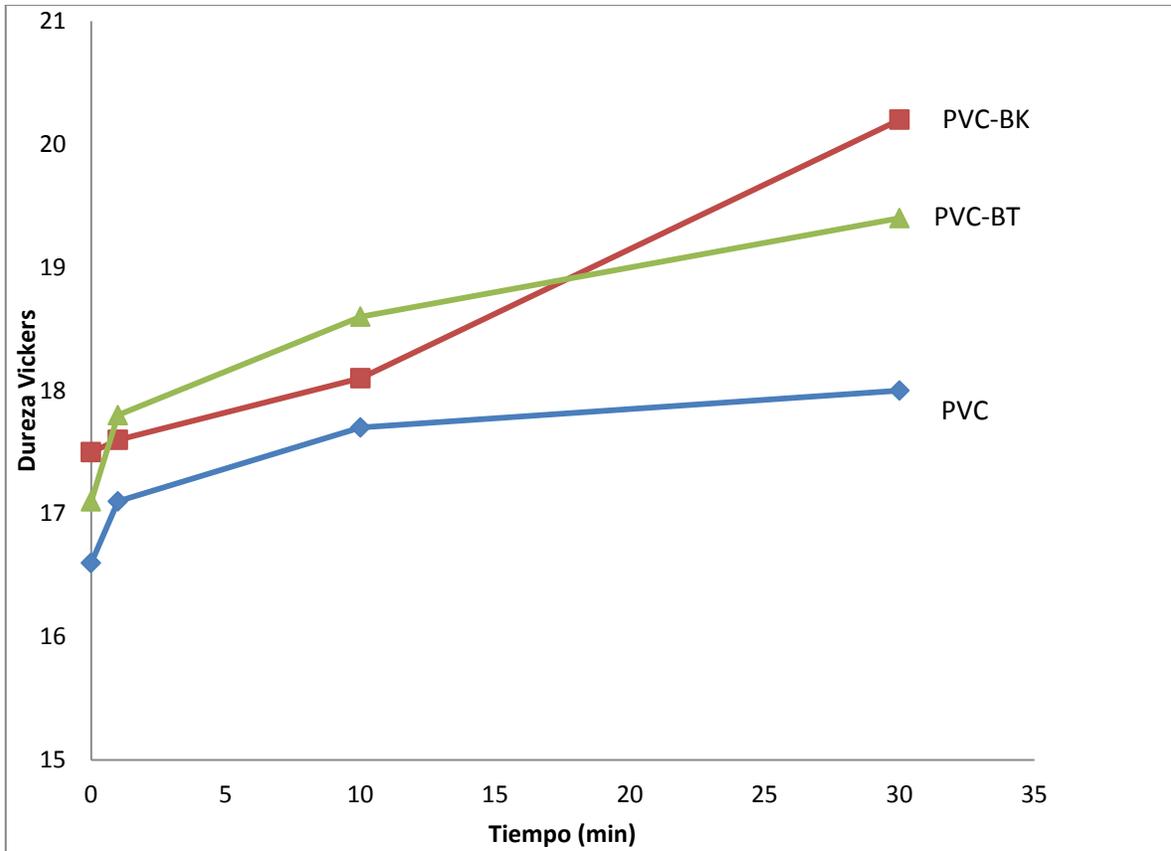


Figura 30. Efecto del tiempo de tratamiento con plasma en de la dureza de los materiales tratados.

8.4.2. ENSAYO DE TENSIÓN

A continuación, en las Figuras 32,33 y 34 se presentan los resultados obtenidos en los ensayos de tensión efectuados en las diversas probetas de los materiales estudiados. En general las propiedades mecánicas de los materiales expuestos al plasma se modificaron. La Figura 31 muestra un aspecto macro de las probetas tratadas con plasma durante 30 minutos, ya que a este tiempo es donde se observó un mayor cambio en su aspecto superficial (coloración, etc.), siendo la probeta de PVC-BK en la que se observó más estos cambios de aspecto.

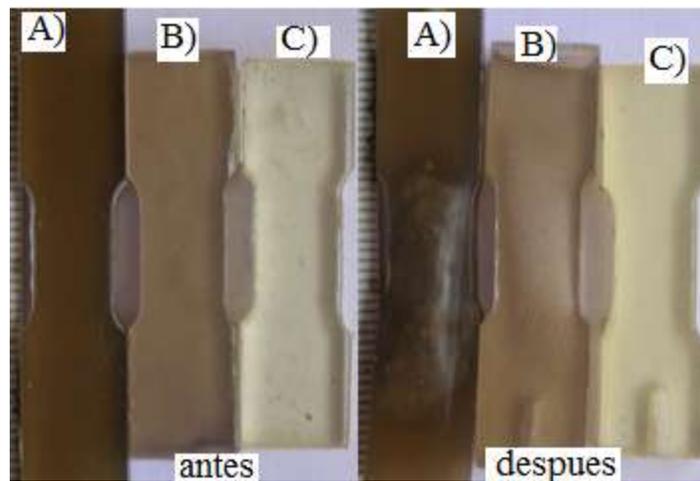


Figura 31. Probetas de tensión de los tres materiales sin y con tratamiento de 30 min con plasma de aire durante, A) PVC-BK, A) PVC-BK y C) PVC.

8.4.2.1. Probetas de PVC

La Figura 32 corresponde a los resultados obtenidos por el ensayo de tensión en las muestras de PVC con y sin exposición al plasma. Se observa que la muestra sin tratamiento, requiere mayor esfuerzo para deformarse, esto es su transición de la zona elástica a la zona plástica, en comparación con las demás muestras. También se aprecia que conforme mayor es el tiempo de tratamiento, las muestras se deformaron con menor esfuerzo, pero la deformación se mantuvo constante [48].

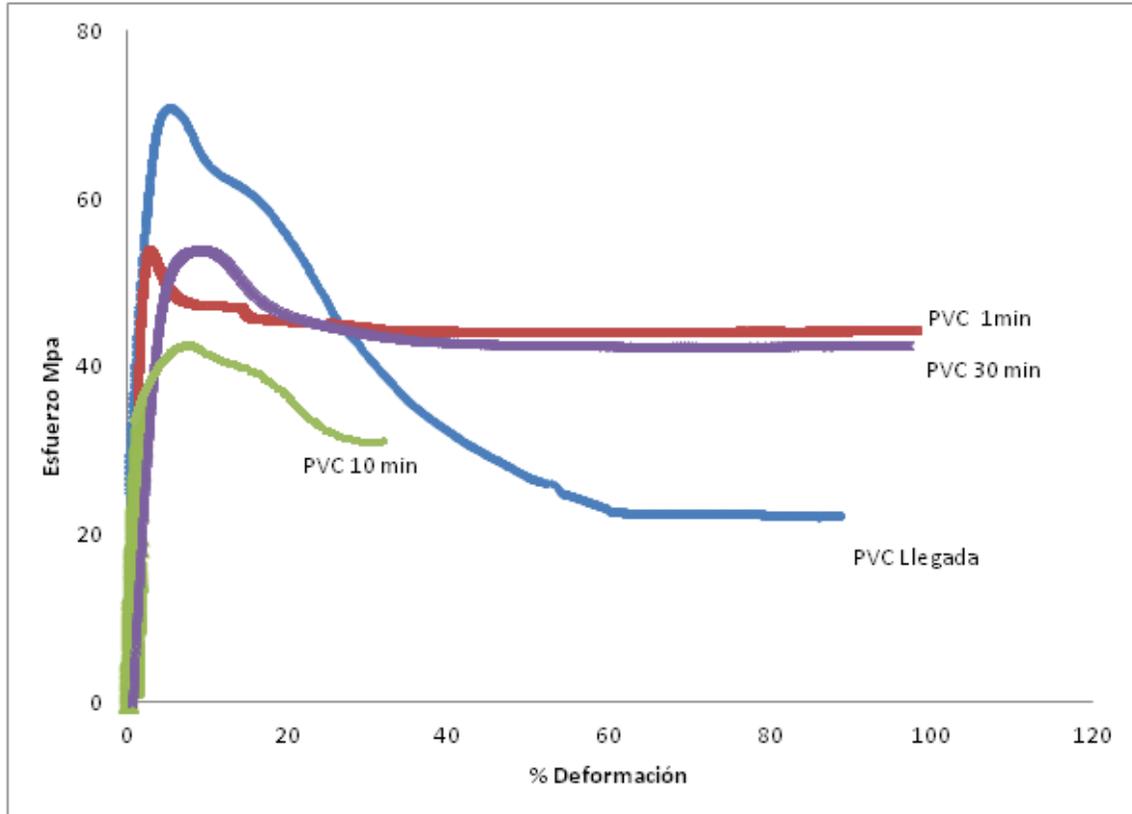


Figura 32. Curva de Esfuerzo vs Deformación de un PVC tratado con plasma de aire a diferentes tiempos.

La Tabla 3 resume los resultados obtenidos del ensayo de tensión para la muestra de PVC, tanto en su condición de llegada como a los distintos tiempos de exposición en plasma.

En general la tendencia es que al aumentar el tiempo de exposición hasta los 10 minutos las propiedades de σ_{max} y σ_y , así como su módulo disminuyen, sin embargo, a tiempos mayores de exposición esta tendencia se revierte [49]. Estas variaciones se pueden deber a que los enlaces entre las cadenas poliméricas se debilitan generando que se deformen más fácilmente, es decir que se están generando nuevas especies en la superficie de los materiales lo que promueve que los enlaces vayan perdiendo energía debido a la descomposición química del material o la descomposición de los aditivos generando huecos en la matriz. Y a su vez las nanoarcillas pierden cohesión con la matriz polimérica generando zonas de tensión o actuando como concentradoras de esfuerzos [50].

Tabla 3. Datos obtenidos de las curvas de tensión para las probetas PVC.

Muestra	Tiempo (min)	σ_{\max} (MPa)	E (Gpa)	σ_y (MPa)	σ_{ruptura} (Mpa)	%E	% RA
PVC	0	70.3	3.4	65	25	86.6	26
PVC	1	52.8	2.9	46	47	98	39.8
PVC	10	35.7	2.65	28	25	4	42
PVC	30	53.8	2.3	45	45	98	50

8.4.2.2. Probetas PVC-BK

En la Figura 33 se muestra los resultados obtenidos de los ensayos de tensión en las muestras de PVC-BK en las distintas condiciones. En general se observa que las muestras expuestas al tratamiento con plasma el esfuerzo requerido para su deformación disminuye, esto es, que su ductilidad aumenta ligeramente [31]. Se aprecia que la cantidad de esfuerzo requerida para deformar las muestras va disminuyendo, pero las muestras también se van tornando más dúctiles, es decir se deforman más antes de romperse. A 30 min de tratamiento esta tendencia se modifica, obteniéndose una menor deformación [52].

Es evidente que el tratamiento debilita los enlaces entre las cadenas poliméricas, pero aunado esto, las nanoarcillas actúan como generadores esfuerzos ocasionando que las muestras fallen con mayor facilidad además de reducir su ductilidad [53].

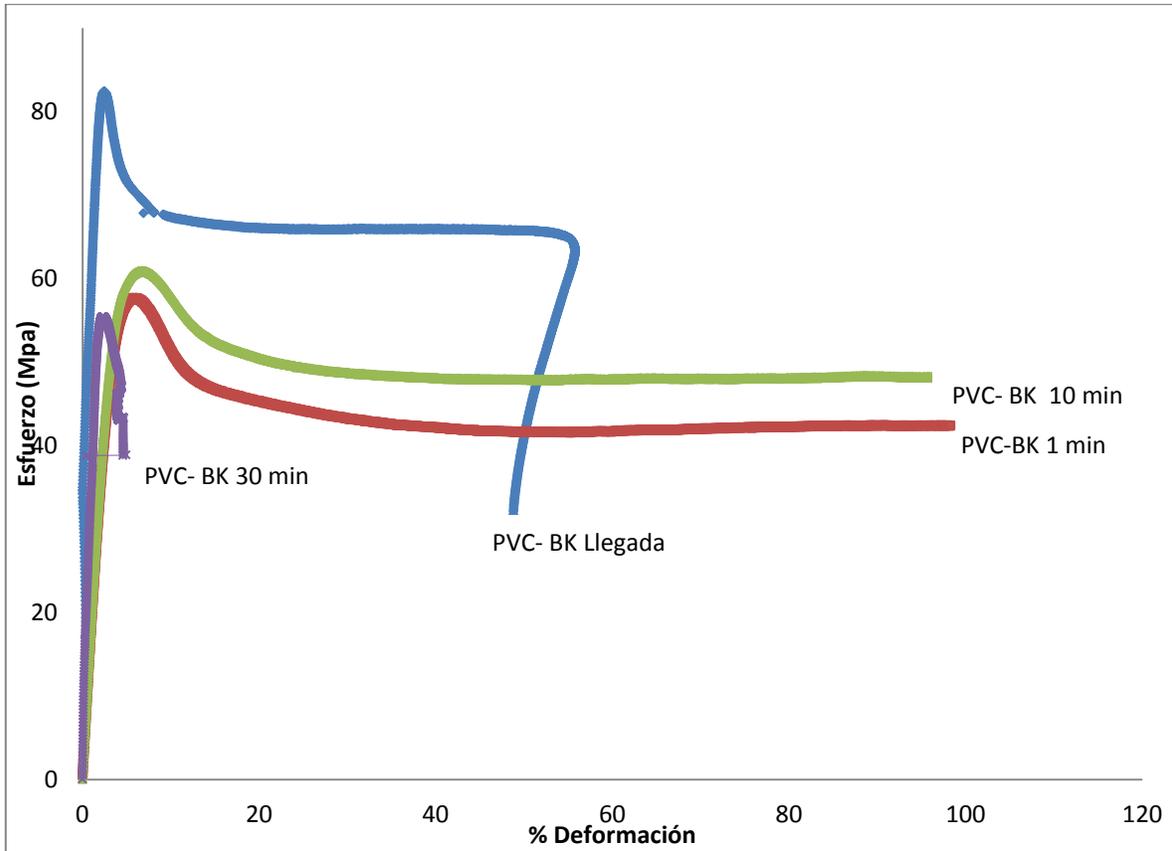


Figura 33. Curva de Esfuerzo vs Deformación de un PVC- BK tratado con plasma de aire a diferentes tiempos.

La Tabla 4 resumen los datos obtenidos de las curvas de esfuerzo vs deformación para las probetas de PVC-BK. Se reitera el efecto del tiempo de tratamiento. Notamos que el material se deforma con mayor facilidad conforme el tiempo de tratamiento aumenta. El módulo elástico disminuye y % deformación aumenta, lo que quiere decir que nuestro material aumenta su ductilidad por el efecto del tratamiento [54]. Este efecto también se aprecia en la %Reducción de área. Por otro lado σ_y disminuye significativamente, lo que indica que sufre una transición de la región elástica a la plástica [55], es decir que el material fluye con mayor facilidad al aumentar el tiempo de tratamiento, pero falla inmediatamente y su deformación disminuye (30 min).

Tabla 4. Datos obtenidos de las curvas de tensión para las probetas PVC-BK

Muestra	Tiempo (min)	σ_{max} (MPa)	E (Gpa)	σ_y (Mpa)	$\sigma_{fractura}$ (Mpa)	% E	% RA
PVC-BK	0	81.1	4.9	66.1	65.6	55.4	47.4
PVC-BK	1	57	1.75	50.5	42.5	97.5	49.6
PVC-BK	10	60.3	1.76	56.3	48.3	99.8	49.1
PVC-BK	30	55.3	3.8	14.4	44.1	39.6	58.9

8.4.2.3. Probetas PVC-BT

La Figura 34 muestra las curvas que corresponde al PVC-BT con y sin tratamiento con plasma. Se muestra en general una tendencia a disminuir ligeramente su resistencia máxima y una mucho menor deformación, en relación al tiempo de exposición al plasma. Esto significa que el material tiende a comportarse como un material frágil, pues el plasma actúa sobre los enlaces disminuyendo su energía y provocando que las arcillas actúen como generadores de esfuerzos [56].

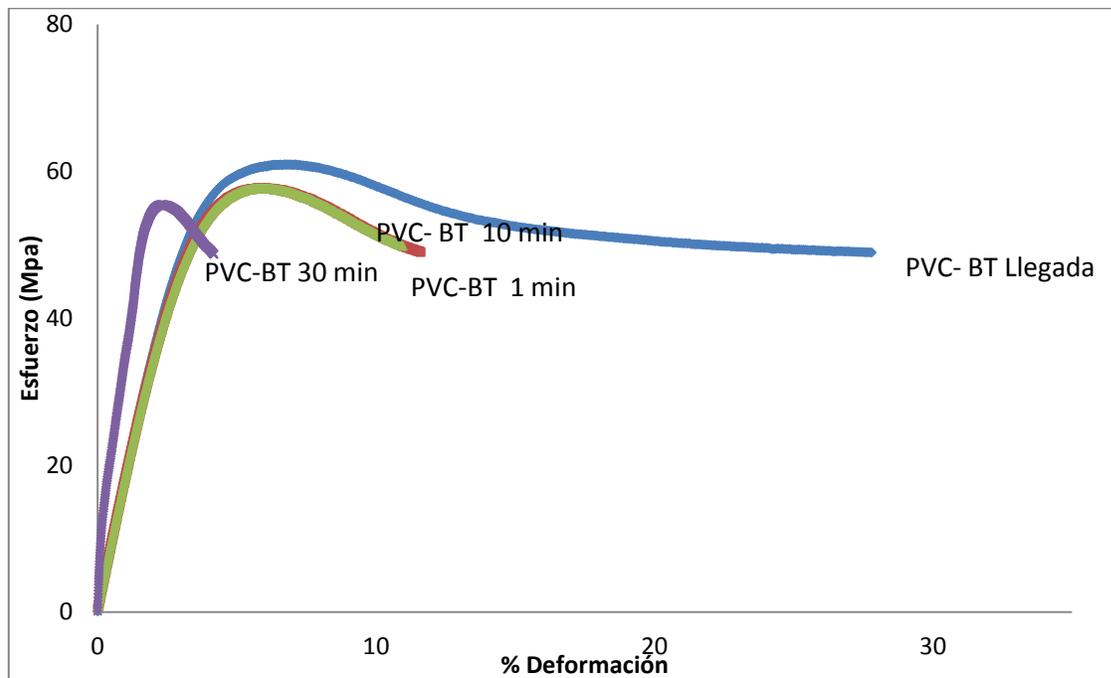


Figura 34. Curva de Esfuerzo vs Deformación de un PVC- BT tratado con plasma de aire a diferentes tiempos.

Los datos de la tabla 5 muestra el resumen de los datos obtenidos de los ensayos de tensión de las muestras de PVC-BT sin exposición y expuestas a un tratamiento con plasma. Se observa que E incrementa significativamente a partir de los 10 minutos de exposición; por otro lado la deformación disminuye con el tratamiento, esto quiere decir que el material tiende a volverse más rígido, por lo que se deforma muy poco antes de fracturarse [58].

Tabla 5. Datos obtenidos de las curvas de tensión para las probetas PVC-BT.

Muestra	Tiempo (min)	σ_{MAX} (MPa)	E (Gpa)	σ_y (Mpa)	$\sigma_{fractura}$ (Mpa)	% E	% RA
PVC-BT	0	61	1.6	49	49	27.2	5.3
PVC-BT	1	58	1.7	47	49.6	11.1	4.8
PVC-BT	10	57.6	1.7	46.7	50.7	10.4	4.9
PVC-BT	30	55.1	3.5	39	40.1	3.82	4.2

8.4.3. MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO

8.4.3.1. Muestras de PVC

En las Figuras 35, 36, 37 y 38 se muestran las superficies de fractura obtenida de los ensayos de tensión para las muestras de PVC con y sin tratamiento con plasma de aire observadas tanto de su cara lateral (VL) a la superficie como observadas superficialmente (VS). En general las superficies de fractura de este material presentan fracturas del tipo dúctil mostrando una gran deformación plástica [54].

La Figura 35 correspondiente al PVC sin tratamiento. Se observa deformación plástica en la cara lateral (VL) de la fractura y un aspecto de la fractura es que en forma de laminas fracturadas, que indican la orientación que estas siguen en el sentido de la deformación unidireccional. En la observación efectuada en VS el material muestra ciertas regiones donde el material al deformarse muestra cierta recuperación, lo cual provoca que se observen aglomerados en el PVC sin tratamiento [51].

Las Figuras 36, 37 y 38 muestran las superficies de fractura en PVC expuesto al plasma a los distintos tiempos. En general a exponerse el PVC a distintos tiempos, este se deforma plásticamente, pero se observa una tendencia a formar escalonamientos preferencialmente en la dirección del esfuerzo, lo cual presumiblemente se debe a que el plasma debilita los enlaces y a su vez el esfuerzo requerido para deformarse es menor [59].

Es evidente que el tiempo de exposición modifica el comportamiento de respuesta cuando se fractura. En la observación realizada en VL de las Figuras 36, 37 y 38 no se presentan placas y/o protuberancias que sobresalgan en la superficie de fractura lo cual indica que la deformación plástica continua, y aleatoriamente la superficie lateral se observa más homogénea [60].

También esto corrobora el comportamiento de los resultados de los ensayos de tensión obtenidos para el PVC (ver Figura 32), en donde el material al pasar de una región elástica a una plástica se lleva a cabo un menor esfuerzo, y esto también se traduce en que el material siga comportándose como un material dúctil [60].

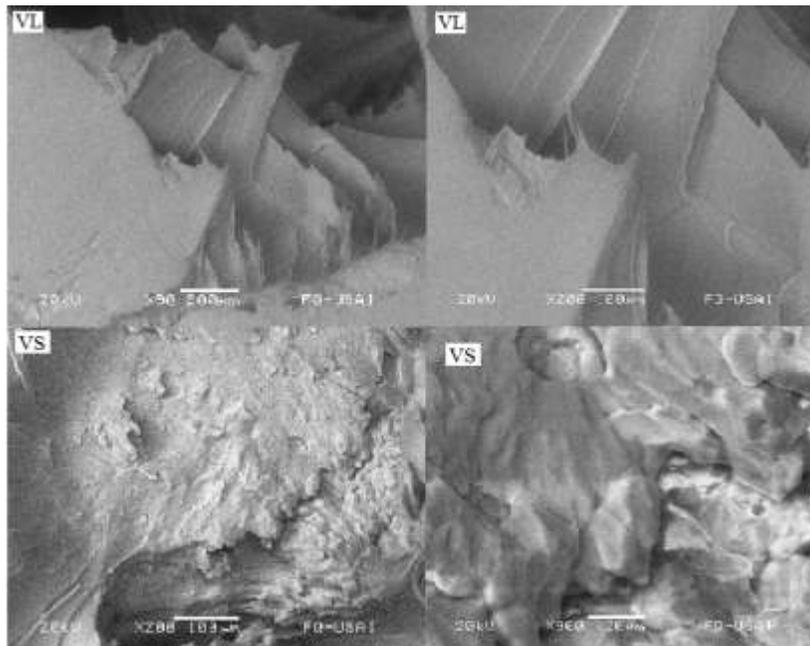


Figura 35. Microscopías de un PVC sin tratamiento con plasma, VL vista lateral de la fractura de la muestra y VS vista de la parte de arriba de la fractura.

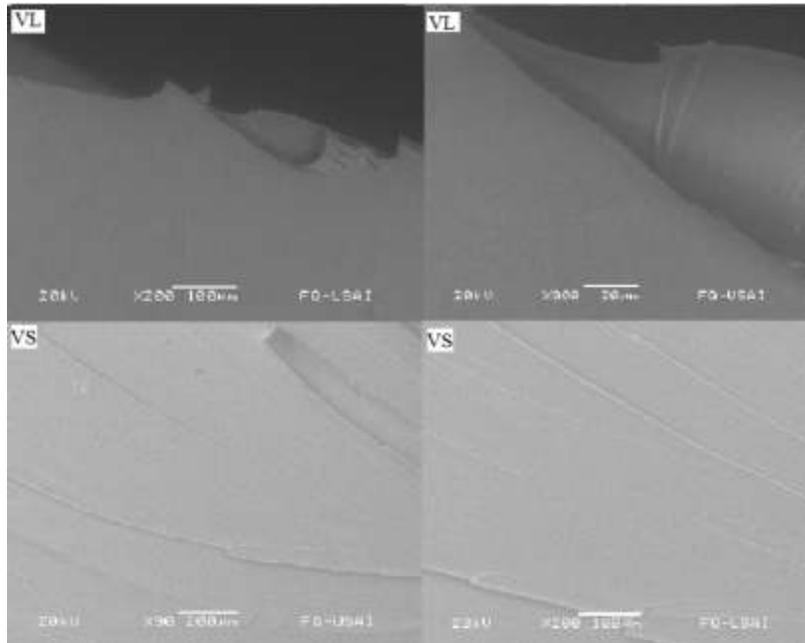


Figura 36. Microscopias de un PVC tratado con plasma durante 1 min, VL vista lateral de la fractura de la muestra y VS vista de la parte de arriba de la fractura.

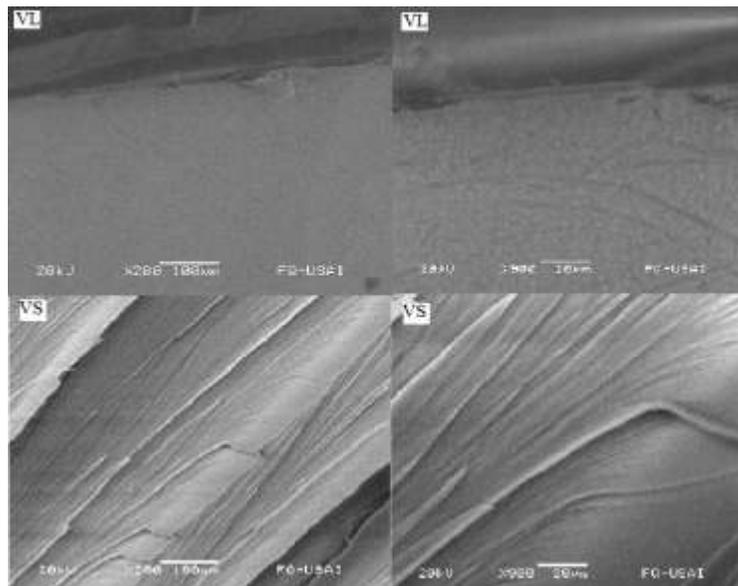


Figura 37. Microscopias de un PVC tratado con plasma durante 10 min, VL vista lateral de la fractura de la muestra y VS vista de la parte de arriba de la fractura.

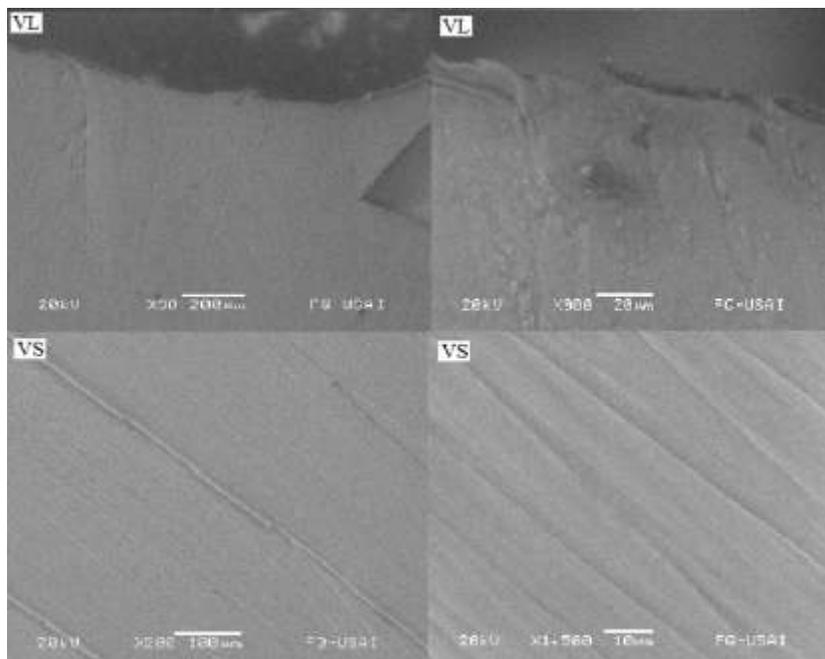


Figura 38. Microscopías de un PVC tratado con plasma durante 30 min, VL vista lateral de la fractura de la muestra y VS vista de la parte de arriba de la fractura.

8.4.3.2. Muestras de PVC-BK

En las Figuras 39, 40, 41 y 42 se muestran los aspectos de las superficies de fractura obtenidas para las muestras de PVC- BK con y sin tratamiento con plasma de aire. En la muestra sin tratamiento Figura 39 en la cara VL, se observa que el material se fue fracturando en capas, con un tipo de fractura cuasi-dúctil. Se ven aleatoriamente fibras que se fueron generando y rompiendo durante la deformación. Además es clara la presencia de huecos (ver Figura 39 región vs) interaccionando con un flujo plástico que indica una fractura cuasi-dúctil. Estos huecos pueden ser que por la presencia de las nanoarcillas estas se hayan desprendido, o que estos huecos o cavidades se formen durante la deformación plástica [61].

Ahora bien, cuando este material se expone al tratamiento de plasma, aumentar el tiempo de exposición, el tamaño de las placas o capas estratificadas, así como también las fibras se van modificando, siendo su tendencia a reducirse, lo cual indica que el material se va degradando, afectando la fuerza de los enlaces y su interacción con las nanoarcillas. (Ver Figuras 40, 41 y 42). Específicamente a

tiempos de 1 y 10 minutos, la cantidad de deformación plástica es evidente, cambiando ligeramente su aspecto a los 30 minutos de tratamiento. Así mismo, la densidad de huecos/poros, aumentan a medida que aumenta el tiempo de exposición, actuando como concentradores de esfuerzos y generando que la fractura se propague [62].

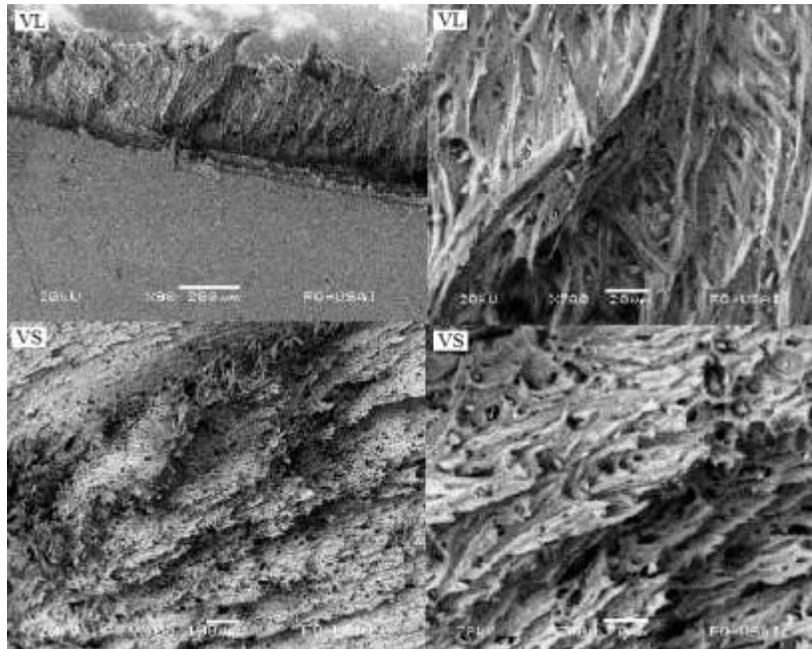


Figura 39. Microscopias de un PVC- BK sin tratamiento con plasma, VL vista lateral de la fractura de la muestra y VS vista de la parte de arriba de la fractura.

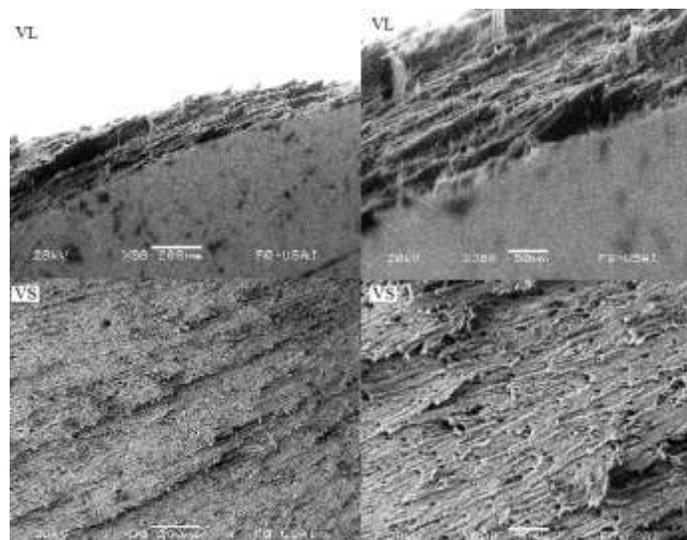


Figura 40. Microscopias de un PVC-BK tratado con plasma durante 1 min, VL vista lateral de la fractura de la muestra y VS vista de la parte de arriba de la fractura.

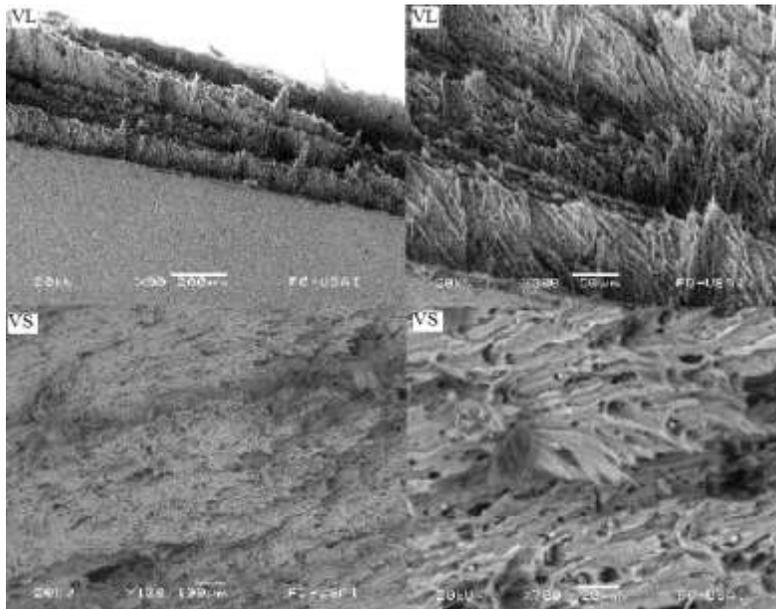


Figura 41. Microscopias de un PVC- BK tratado con plasma durante 10 min, VL vista lateral de la fractura de la muestra y VS vista de la parte de arriba de la fractura.

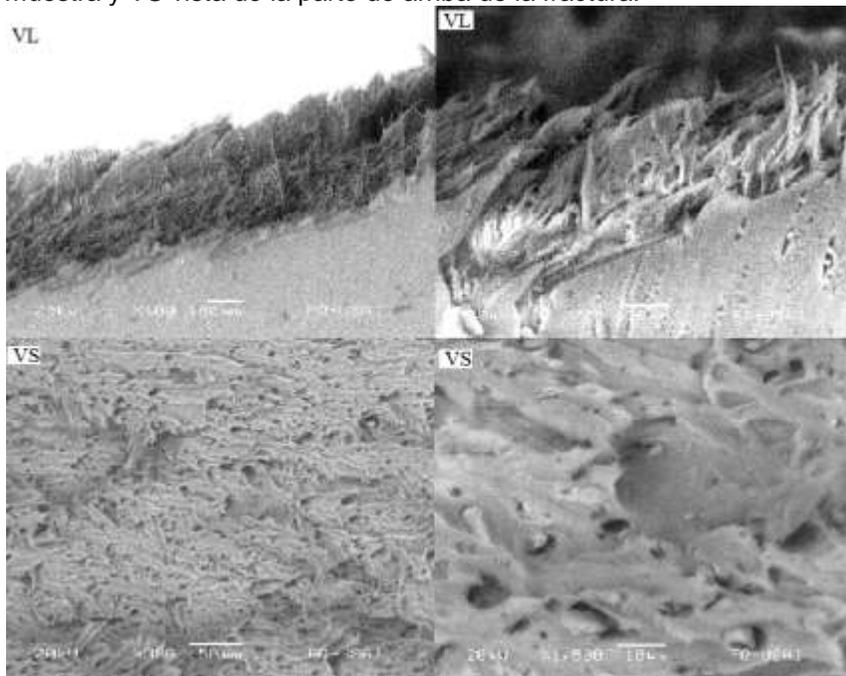


Figura 42. Microscopias de un PVC- BK tratado con plasma durante 30 min, VL vista lateral de la fractura de la muestra y VS vista de la parte de arriba de la fractura.

8.4.3.3. Muestras de PVC-BT

En general se observa que las muestras presentan fractura del tipo frágil en general, y con desprendimiento de nanoarcillas (ver Figuras 43, 44, 45 y 46), en las dos condiciones, con y sin tratamiento. Otro detalle importante observado en todas las muestras, es una buena dispersión de las nanopartículas, las cuales actúan como concentradores de esfuerzos haciendo más frágil al material. Por otro lado se reporta que el compuesto acompañado con un reforzante, el Tamol promueve y contribuye a la exfoliación de las partículas, lo cual aumenta la dispersión y la cantidad de sitios generadores de esfuerzos, induciendo una mayor fragilidad al material [63].

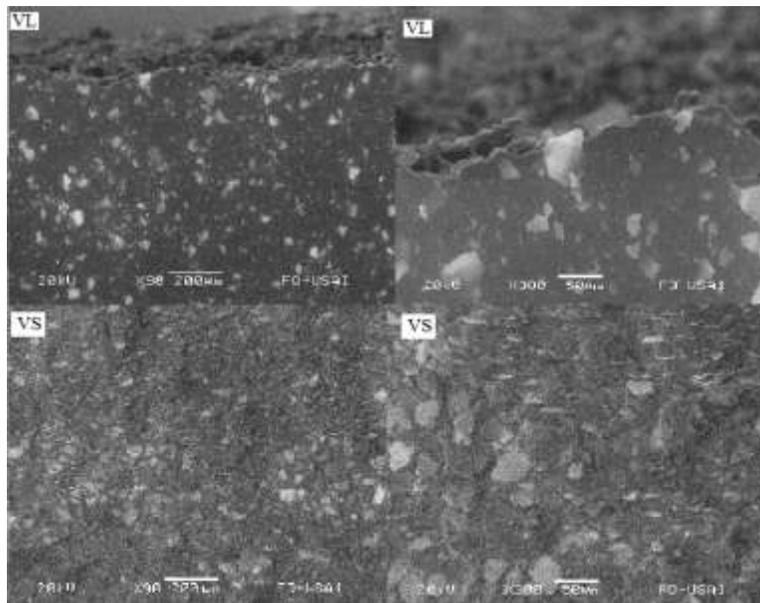


Figura 43. Microscopías de un PVC- BT sin tratamiento con plasma, VL vista lateral de la fractura de la muestra y VS vista de la parte de arriba de la fractura.

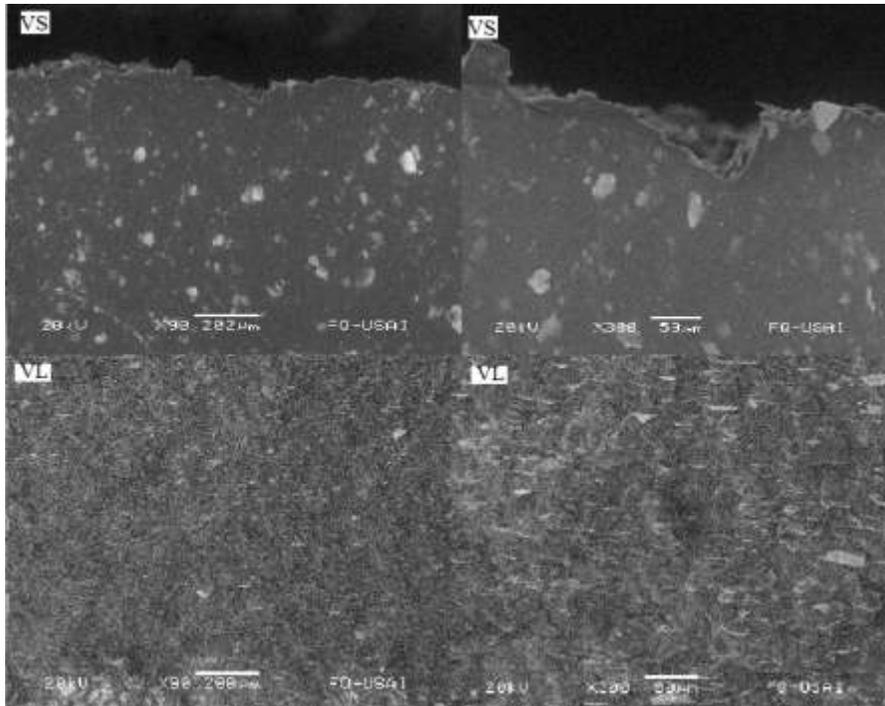


Figura 44. Microscopias de un PVC- BT tratado con plasma durante 1 min, VL vista lateral de la fractura de la muestra y VS vista de la parte de arriba de la fractura.

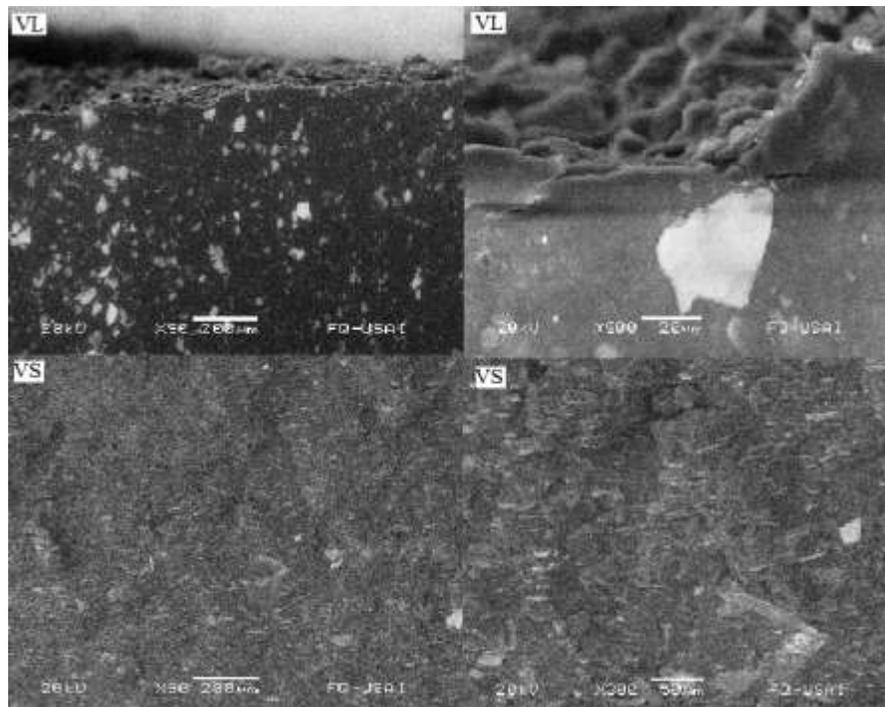


Figura 45. Microscopias de un PVC- BT tratado con plasma durante 10 min, VL vista lateral de la fractura de la muestra y VS vista de la parte de arriba de la fractura.

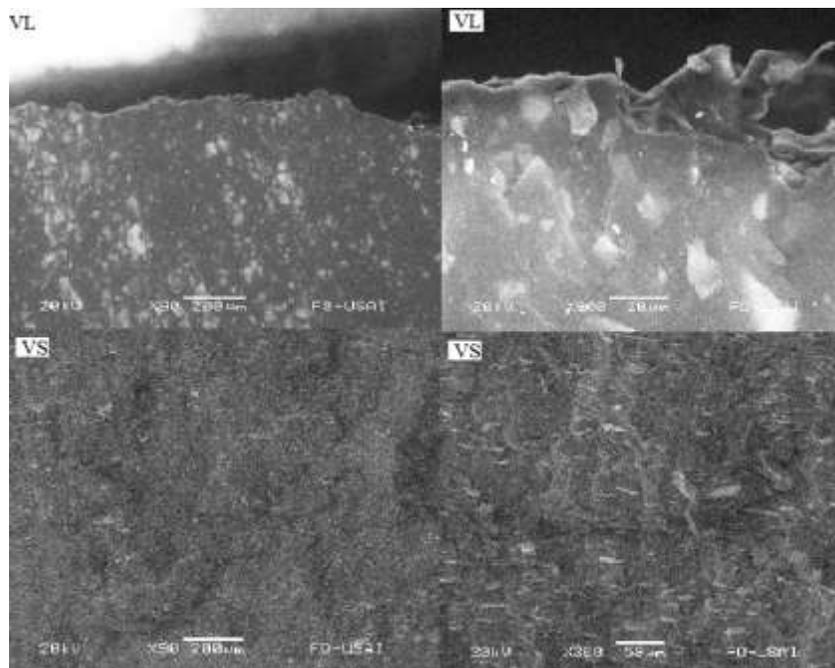


Figura 46. Microscopias de un PVC- BT tratado con plasma durante 30 min, VL vista lateral de la fractura de la muestra y VS vista de la parte de arriba de la fractura.

8.4.4. Análisis de Infrarojo (IR)

En las Figuras 47, 48 y 49 se observan los resultados obtenidos mediante la técnica de IR. Se observa en los IR cambios, en la composición química de los materiales estudiados. Es evidente que existen desplazamientos de algunos picos que corresponden a los grupos funcionales de carbonilo, carboxilo, alcohólico y enlaces C-Cl. El tamaño de los picos cambia conforme se incrementa el tiempo de exposición en plasma. En el PVC los picos disminuyen en %T para los grupos carboxilo, carbonilo, alcohólico, C-Cl, para el caso de PVC-BK y PVC-BT el % T va disminuyendo conforme aumentamos el tiempo de exposición al plasma va aumentando y los picos de los grupos funcionales aparecen a menor longitud de onda para las muestras con y sin tratamiento.

Ahora bien estos cambios se deben a la interacción que sufren las especies químicas con el tratamiento con plasma, posiblemente debida a una oxidación y/o reacción fotoquímica. Esto provoca una descomposición del material y la

formación de nuevas especies, ocasionando las pérdidas de peso ya reportadas (ver Figura 22) y a su vez afectando las propiedades del material, tal cual se discutieron anteriormente (ver Figuras 30-34 y Tablas 3-5) [27].

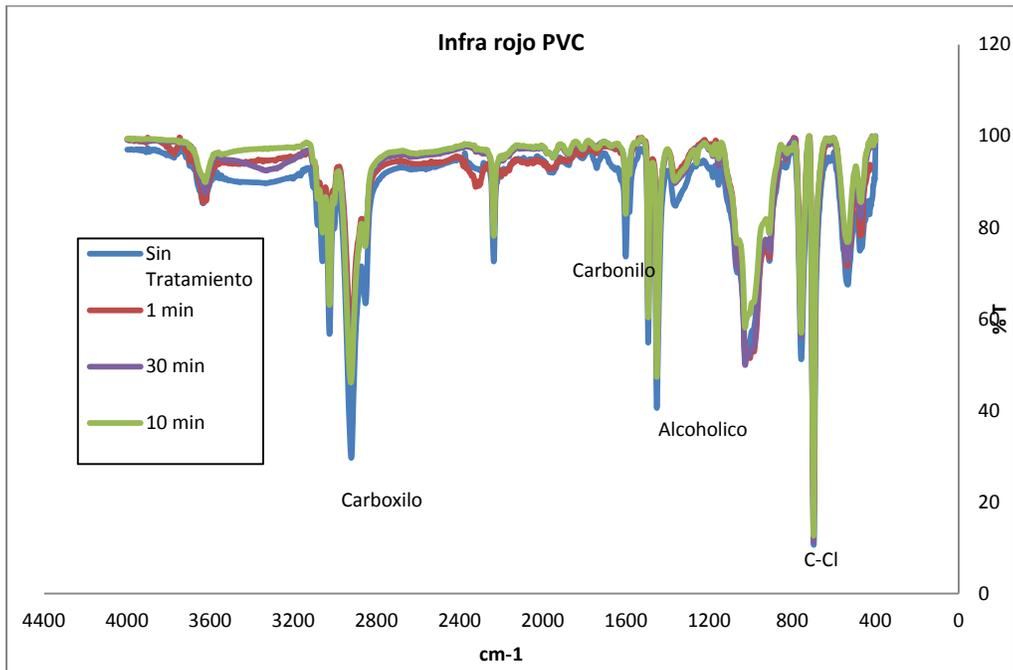


Figura 38

Figura 47. Espectro Infrarojo de las muestras de PVC

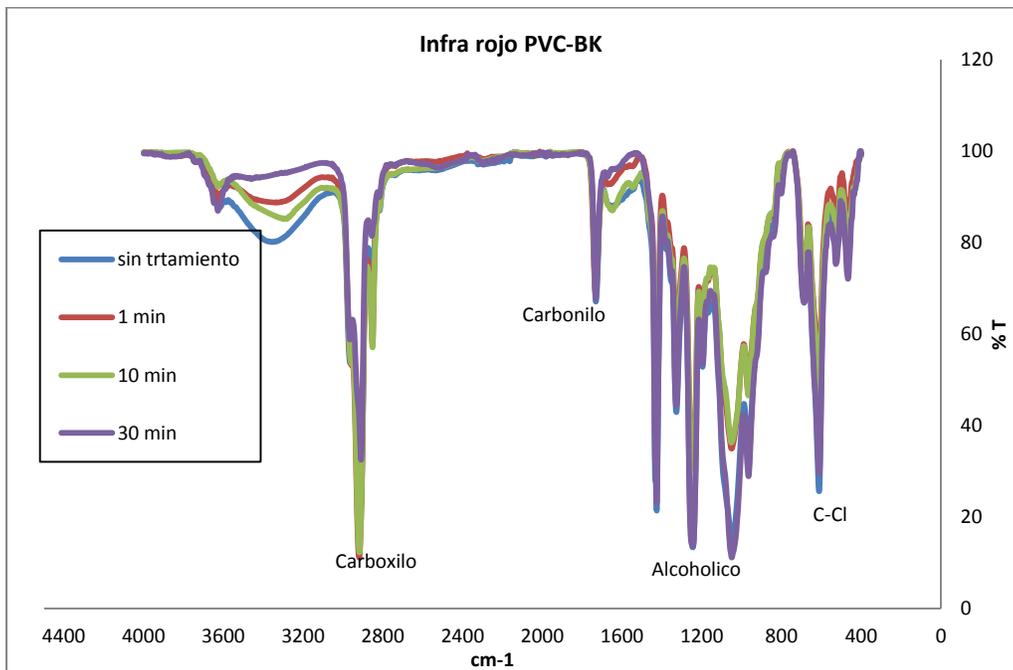


Figura 48. Espectro Infrarojo de las muestras de PVC-BK

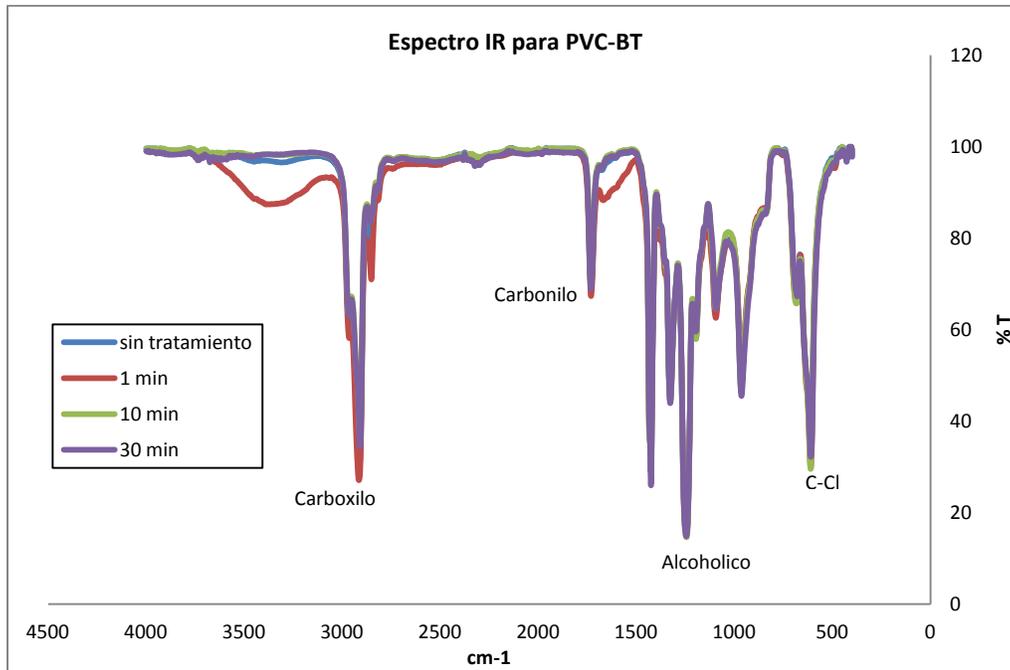


Figura 49. Espectro Infrarojo de las muestras de PVC-BT

8.4.5. PRUEBAS DE MOJABILIDAD

Los resultados de las pruebas de mojabilidad indican que hubo cambios en esta propiedad para los tres diferentes materiales, en esta prueba se manejaron las probetas con tiempos de tratamiento de 0, 1, 10 y 30 minutos respectivamente [34].

Las muestras de PVC presentaron cambios en la mojabilidad, presentando un incremento en ángulo de contacto Tabla 6, ocasionando que el material se vuelva máshidrofóbico lo que indica que se moja menos y se forma una gota mejor definida (Figura 50). Para las muestras de PVC-BT y PVC-BK los ángulos de contacto disminuyeron volviendo al material máshidrofílico Tablas 7 y 8, es decir literalmente se mojó menos lo que genera que el material y haya una mejor adherencia del líquido sobre la superficie (Figuras 51 y 52) [57].

Tabla 6. Datos obtenidos del ensayo de mojabilidad para un PVC

PVC	
Tiempo de tratamiento (min)	Angulo de contacto (°)
0	51
1	66
10	49
30	65

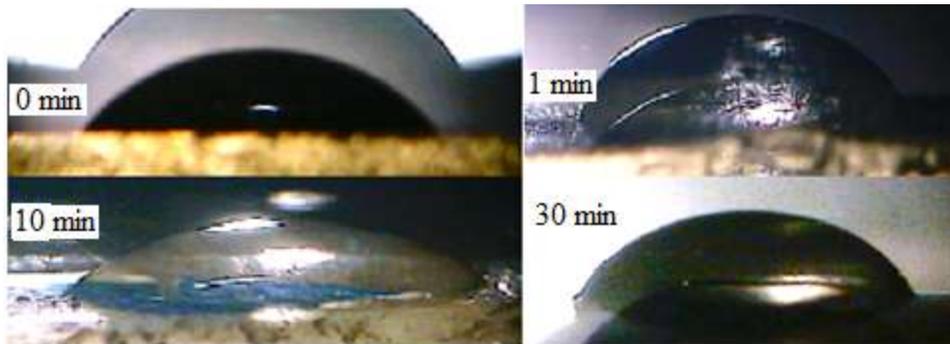


Figura 50. Imágenes del ensayo de mojabilidad para las muestras de PVC con tratamiento de 0, 1, 10 y 30 minutos.

Tabla 7. Datos obtenidos del ensayo de mojabilidad para un PVC-BK

PVC-BK	
Tiempo de tratamiento (min)	Angulo de contacto (°)
0	81
1	60
10	64
30	60

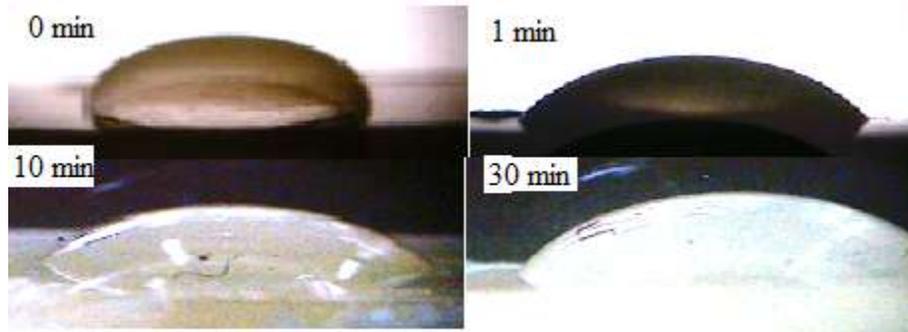


Figura 51. Imágenes del ensayo de mojabilidad para las muestras de PVC-BK con tratamiento de 0, 1, 10 y 30 minutos.

Tabla 8. Datos obtenidos del ensayo de mojabilidad para un PVC-BT

PVC-BT	
Tiempo de tratamiento (min)	Angulo de contacto (°)
0	60
1	51
10	55
30	53

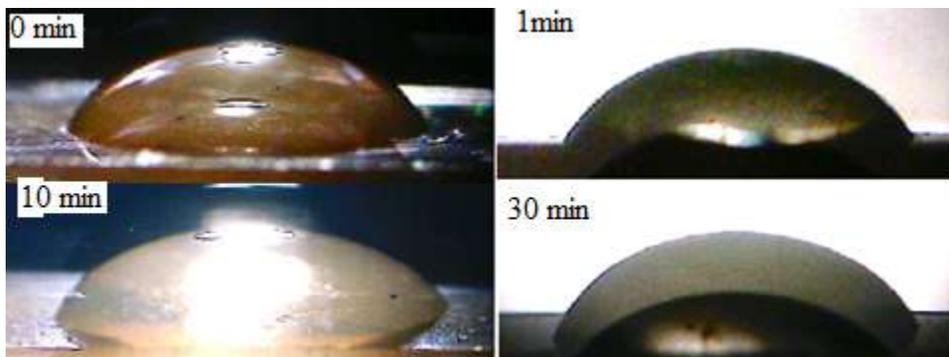


Figura 52. Imágenes del ensayo de mojabilidad para las muestras de PVC-BT con tratamiento de 0, 1, 10 y 30 minutos.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

9. DISCUSION DE RESULTADOS

El PVC-nanoreforzados (nanoarcillas+aditivos) en su condición inicial, se observaron diferentes coloraciones debido a la presencia de los aditivos y refuerzos, también presentaron una buena distribución de las nanoarcillas, lo cual se corroboró en las imágenes obtenidas mediante microscopia electrónica de transmisión (TEM). Por otro lado, mostraron una rugosidad superficial en la condición de llegada, que oscilo entre 0.1-0.8 μm , considerando regiones con poros y/o cavidades, así como protuberancias, que sobresalen del material. L. Xiao, Q. reporta [55] morfologías similares en PVC que indican la degradación que sufre el material debido al tratamiento con plasma, producidas con Ar, el cual genera gran cantidad de defectos superficiales al material.

Debido a la exposición con el plasma en aire, las muestras en general, mostraron pérdida de peso. Las muestras nanoreforzadas, mostraron una mayor pérdida de peso en función del tiempo. Siendo la muestra de PVC-BK, la que presentó una mayor pérdida. Esta tendencia concuerda con lo reportado en la literatura [35], que al existir una mayor protección o reforzamiento en PVC's, estos materiales sufren mayor degradación que el material base. Otro aspecto muy importante, es en relación con los cambios en la coloración que presentaron. El PVC solo, se tornó más opaco, mientras que el PVC-BK donde el daño es mayor, mostro un café-vítreo, y el PVC-BT presentó un cambio a un color amarillento. Todas estas variaciones en su coloración o aspecto, se deben a cambios químicos en el material [57], y lo que sucede es que estos se están descomponiendo, generando nuevas especies y por ende dejando sin protección al material lo cual da como resultado los cambios de color, y por consiguiente cambios superficiales. Estos efectos en la coloración concuerdan también con lo reportado en PVC's no reforzados [55, 57], que mencionan que el daño que genera un plasma provoca la descomposición y genera cambios en su coloración, propiedades mecánicas y en su composición química de un PVC. Por otro lado, la muestra de PVC sin reforzantes, mostró la mayor cantidad de defectos, lo cual indica que los aditivos y refuerzos protegen al material, por lo que la degradación de estos últimos se manifiesta, pero a su vez protegen al material base, evitando la descomposición

de este, reportada como una reacción fotoquímica [40]. Es por esto también, que la rugosidad sea mayor, en las muestras con mayor pérdida de peso mostrando una mayor cantidad de huecos/cavidades/protuberancias de tamaño considerable.

En general las propiedades mecánicas de los materiales, sufrieron cambios y/o variaciones, en función del tiempo de exposición al plasma. La dureza reportada, en las muestras con aditivos y nanorcilla aumento. Para las muestras de PVC-BK, mostraron un incremento de 9-10 %, mientras que para las muestras de PVC-BT el aumento fue del orden de 3.4-3.8 %, esto indica que los aditivos mejoran la resistencia en general, lo cual concuerda con lo reportado para otros polímeros reforzados con fibras de C [62,56]. Además mencionan la degradación que sufren estos materiales al exponerse a algún tratamiento con plasma. El incremento en la dureza mostrado para las muestras tratadas al aumentar el tiempo de tratamiento, se debió a que el material sufre inicialmente una descomposición, dejando expuestas las nanoarcillas, que no sufren cambios o modificaciones, estas mantienen el reforzamiento y como están distribuidas homogéneamente en la matriz la variación de dureza es mínima. Esta tendencia, en relación a su resistencia a la tensión no se observo de manera similar en relación al tiempo de exposición al plasma. Para las probetas de PVC, esta disminuyo de un 25 a un 50%, manteniendo una deformación plástica similar, más sin embargo, mostró un cambio de tendencia entre 1 a 10 minutos de exposición, en donde el material mostró un caída drástica de resistencia y plasticidad, con cierta cantidad de fragilización. Su aspecto en fractura, se observó del tipo cuasi-dúctil rompiéndose con menor esfuerzo y una menor deformación. En las muestras de PVC-BK, la resistencia bajo alrededor de un 32% aproximadamente, mostrando una mayor deformación, y presentando también una fractura del tipo dúctil, y conforme el tiempo de tratamiento se incrementó, la fractura obtenida fue cuasi-dúctil rompiéndose con menor esfuerzo, y las nanoarcillas actuando como concentradores de esfuerzos, generando y promoviendo la ruptura del material. Se ha reportado en tuberías de PVC [62], un efecto similar, pero no mencionan nada acerca del modo fractura, y tampoco explica cómo es que se propagan la grietas a partir de defectos estructurales, o de alguna partícula o aglomerado de partículas,

solo indican que estas actúan como generadores de esfuerzos dentro del material, lo cual concuerda con lo concluido. El PVC-BT, presentó en general una menor resistencia a la tracción, pero con ligeras variaciones entre el material de llegada, y los tratados con plasma. La deformación plástica disminuyo significativamente al aumentar el tiempo de exposición en el plasma, lo cual indica que el material al ser expuesto solo el aditivo reacciona y no así las nanoarcillas, por lo que preserva su resistencia, pero con una menor fluidez, el cual implica que se trata de un material con mayor consolidación y que presento fracturas del tipo frágil o cuasi-frágil.

Esto se puede explicar cómo sigue: los enlaces entre las cadenas poliméricas se debilitan, provocando que se deformen más fácilmente, es decir, que se están generando nuevas especies en la superficie de los materiales, volviendo al material más frágil y por ende resistiendo menos esfuerzo, lo que promueve que los enlaces vayan perdiendo energía debido a la descomposición química del material o la descomposición de los aditivos generando huecos en la matriz y por consecuencia cambien las propiedades mecánicas

Al existir una degradación por el plasma, lo que sucede es que se lleva a cabo una reacción fotoquímica [43], que indica que se están generando nuevas especies químicas, esto se observó en los resultados de los espectros de IR, en los cuales los grupos funcionales presentes en el material, se desplazan los picos de los grupos funcionales presentes en el PVC, es decir aparecen a menor % T, y a menor longitud onda. Estos resultados mostraron claramente la formación de especies nuevas y las descomposición de las existentes, lo cual concuerda con la investigación realizada por L. Ru [68], donde indica que el ángulo de contacto cambia debido a los cambios químicos que sufre la superficie del material, lo cual vuelve al material mas hidrofílico. Por otro lado, la mojabilidad encontrada es diferente en los tres materiales. Para el PVC aumentó, lo que indica que el material se vuelve mas hidrofóbico, es decir tiene una mala adherencia, se observa un cambio del minuto 1 al minuto 10 donde hay un cambio muy significativo en la mojabilidad, lo que tal vez se deba a la descomposición del material y a la formación de nuevas especies que disminuyan esta propiedad. Algo

similar se reportó [65], en relación a PVC sin reforzantes, que pierde cloro de su composición química, provocando cambios en esta y la modificación de ciertos grupos funcionales, lo cual genera cambios en su adherencia. Las muestras de los PVC´s-reforzados presentan un mayor ángulo de contacto debido a los aditivos y a las nanoarcillas. Para las muestras de PVC-BK y el PVC-BT tratadas con plasma el ángulo de contacto disminuyó, lo que indica que son más hidrofílico y su adherencia aumenta.

En general las propiedades físicas y químicas del material se modificaron por la simple presencia de aditivos y nanoarcillas. Lo cual le infiere una versatilidad de aplicaciones a estos materiales, y con el tratamiento con plasma, estas mismas propiedades cambiaron, que tal vez se generen otras posibles aplicaciones y usos, y sobretodo que son de bajo de costo y fácil procesabilidad. Esto último concuerda con lo reportado por S. C. Tonj [62] acerca de polímeros-nanocompuestos, y hace hincapié en la aplicación de los polímeros reforzados, y que poseen mejores propiedades mecánicas, así como también comenta de la gran cantidad de nuevas aplicaciones, generando que se desplacen a otros materiales ingenieriles.

CONCLUSIONES

10. CONCLUSIONES

Por la presencia de los aditivos y su distribución de las nanoarcillas, se obtuvo diferentes coloraciones en los PVC-nanorefrzados, además de la obtención de distintos valores de rugosidad.

El tratamiento con plasma afecto a os PVC's-nanoreforzados, provocó una degradación y por consiguiente una pérdida de peso. Siendo las muestras nanoreforzadas, las que presentaron una mayor pérdida. La rugosidad obtenida en las muestras con aditivos fue mayor, detectándose una mayor cantidad de imperfecciones en las muestras, llegándose a descubrir a los aglomerados de nanoarcillas. En las muestras de PVC-BK, fue de hasta un 9.3 % y para las de PVC-BT un 3.5%, lo cual provoca que estos materiales sean más frágiles y por consiguiente presentaron fracturas del tipo cuasi-frágil, principalmente.

La dureza aumentó conforme se incrementó el tiempo de tratamiento, esto se debió a que el polímero sufrió cambios en su composición química y por lo tanto existió una mayor pérdida de peso, lo que ocasiona que las nanoarcillas se descubran de la matriz y tal vez, lo que se determino en dureza, fue en estas zonas de aglomerados de arcilla y por ende mostraron valores mayores de dureza.

La resistencia a la tensión se vio más afectada para el PVC, ya que su resistencia bajo casi un 50%, sin embargo para las otras muestras el porcentaje fue menor, indicando que el plasma afecta más al PVC que a las muestras reforzadas.

Las muestras presentaron diferentes tipos de fracturas, se observó primero de tipo dúctil, y cuasi-dúctil, y después conforme se trataron con plasma, estas mostraron fracturas cuasi-frágil.

Los resultados de IR demostraron que hay descomposición química del material, ya que los grupos funcionales del PVC se desplazan en el espectro presentándose a menor longitud de onda y generando menor %Transmitancia.

La mojabilidad bajo con el tiempo de exposición, aumentando esta propiedad para el PVC. Para las muestras reforzadas esta disminuyó, siendo en un caso mas hidrofóbica y en otra mas hidrofílica.

CONCLUSIÓN GENERAL

11. CONCLUSIÓN GENERAL

Como observamos en los resultados analizados, las muestras con aditivos y nano-reforzados, presentaron mejores propiedades que las muestras sin reforzar. Presentaron una mayor dureza, mejor resistencia a la tensión y modificación en su apariencia. Estas propiedades se modificaron con el tratamiento con plasma al aire, lo que provocó cambios de color, una mayor dureza, mayor tendencia a fragilizarse, menor resistencia mecánica, cambios en la adherencia. También mostraron cambios en la composición química de las muestras debidas al tratamiento con plasma. Como conclusión, los aditivos y las nanoarcillas promueven mejores propiedades al PVC y lo protegen de la degradación, lo cual ayuda a conservar sus propiedades en condiciones similares de uso, generando una mayor cantidad de posibles aplicaciones, lo que le da un mayor tiempo de vida útil.

BIBLIOGRAFÍA

12. BIBLIOGRAFÍA

1. **RAIMOND B. SEYMOUR, CHARLES E. CARRAHER.**“*Química de los polímeros*” Editorial Reverte 1995 p.1 -11 y p. 121- 177
2. **R. MORRISON, R.ROYD.**“*Química Orgánica*” Editorial Pearson Educación 1993. p. 35-40
3. **D.W. VAN KREVELEN.**“*Properties of Polymers*”Elsevier Science Publishers, B.V. Amsterdam 1990.
4. **C.A. TURI.**“*Thermal Characterization of Polymeric Materials*”, Academic Press, Inc. San Diego 1992. p. 65-64
5. **C.A. MAY.**“*Epoxy Resins Chemistry and Technology*” 2nd Ed; Ed. Clayton A. May, Marcel Dekker Inc; New York. 1988. p. 120-125
6. **HARISH KUMAR CHOPRA.**“*Engineering Chemistry*”Alpha Science International Ltd. Oxford, U:K: 2007 p.127- 130
7. **J. A. BRYDSON.**“*Plastic Materials*”, 5th Ed; Ed. Butter Worth- Heinemann 1991. p. 12-14
8. **I.M. WARD; D. W. HADLE R.**“*An Introduction to The Mechanical Properties of Solid Polymer*”s, John Wiley & Sons Ltda., 1993, England p. 234-236
9. **GNAUK FRUNDT.**“*Iniciación a la Química de los Plásticos*” Editorial Hanser Barcelona 2001. p. 12-15
10. **JOSEPH M. HORNBAK.**“*Organic Chemistry*” second edition Editorial Thompson p. 2-12
11. **JAMES P., A. SAXENA.**“*The Science and Desing of Enginering Materials*” Editorial Mc. Graw Hill p.- 688-700
12. **R. C. HIBBELER.**“*Mechanics of Materials*”Editorial Prentice Hall 3ra Ediciónp.491-499
13. **SEGMOUR B. R.;CHARLES E.**“*Introducción a la Química de los Polímeros*”Editorial Reverté 1995. p. 81-91
14. **WADE L. G.**“*Química Orgánica*” Editorial Prentice Hall Hispanoamericana Segunda edición 1993. p.479-510
15. **DRIETRICH B.**“*Recycling PVC*”Prog. Polym. Sci. 27 (2002) p. 2171–2195
16. **WARD M.**“*Mechanical Properties of Solid Polymers*” Department of physics the university of Leeds Editorial Jhon Wiley and Sons LTD. p. 124-130
17. **HOLUM R. J.**“*Fundamentos de Química General, Orgánica y Bioquímica*” Editorial Limusa Segunda edición 2000 p. 379-383
18. **SHACKERLFORD F.J.**“*Ciencia de Materiales Para Ingenieros*”. Tercera Edición Editorial Prentice Hall p. 457 y 458
19. **SMITTH W.**“*Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales*” 2006 Editorial Mc Graw Hill p. 227-229
20. **HARISH KUMAR, A. PARMAR.**“*EngineeringChemistry*”, Editorial Alpha Science International Ltd. 2007 p. 9-32

21. **KUMAR A.; DAHOTRE N.** *“Materials Science in Manufacturing”* 2006 Editorial British Library p.551-559
22. **D. ASKELAND** *“Ciencia e ingeniería de los Materiales”* 2005 cuarta edición Editorial Thomson. P. 240-260 y 669-707
23. **ME. ROMERO-GUZMAN, O. FLORES, A. FLORES, A. ROMO-URIBE, B. ALVARADO-TENORIO and B. CAMPILLO,** *“Cold-drawn induced microstructure in PVC-bentonite nanocomposites”*, Polym. Adv. Technol. 22, 836-846 (2011)
24. **ME. ROMERO-GUZMAN, A. ROMO-URIBE, E. OVALLE-GARCÍA, R. OLAYO, CRUZ-RAMOS.** *“Microstructure and Dynamic Mechanical Analysis of Extruded Layered Silicate PVC Nanocomposites”*, Polym. Adv. Technol. 19, 1168-1176 (2008).
25. **M. GORANNEVISS, S. SHAHID AND WIENER J.** *“Surface Modification of Poly Vinyl Chloride (PVC) using low Pressure argon and oxygen plasma”* Plasma Science and Technology, Vol.12, No.2, Apr. 2010
26. **V. J. CRUZ- DELGADO, M. E. ESPARZA-JUAREZ, B. L. ESPAÑA-SANCHEZ, M. T. RODRIGUEZ HERNANDEZ, C. A. ÁVILA- ORTA.** *“Nanocompuestos poliméricos semiconductores de PET/MWCNT: preparación y Caracterización”* Superficies y Vacío 20(2),6-11, junio de 2007 Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales.
27. **COLOM X.; M. J. LIS** *“Caracterización Mediante Espectrofotometría de FT-IR del PVC sometido a degradación termoquímica en medio oxidante”* Boletín INTEXTER (UPC) 2003 N° 124. p. 29-34
28. **M.TAREK, S. MOHAMED,** *“Influence of Crack Orientation and Crosshed Speed on the fracture toughness of PVC pipe Materials”*. Journal of Pressure Vessel Technology November 2004 Vol. 126 p. 489-496.
29. **S. CHANG, K. YIYEAN.** *“Fracture and properties of plasticized PVC and Thermoplastic polyurethane blends”* Elsevier polymer Volumen 3a Number 20 1998 p. 4765-4772
30. **CHEN N., W. CHAOYING.** *“Fracture Behavior of PVC Blendex, Nano-CaCO₃ Composites”*. Journal of Applied Polymer Science 2005 Vol. 95 p. 953-965
31. **D. GARCÍA, R. BALART.** Journal of applied polymers Science 2006. Vol. 101, 2464- 2471.
32. **W. LAU, W. TROSS.** *The essential work of fracture Through the wall of a PVC pipe klower”*, Academic Publisher 2002. P. 1115-1119.
33. **N. JEONG, C. JANG.** *“The effect of fibre content on the mechanical properties of glass fibremantl polypropylene composites”*. Elsevier Science 1999 p.815-822.

34. **L. R. U, C. JIE RONG.** “*Studies on wettability of medical poly(vinyl chloride) by remote argon plasma Applied Surface*” Science 252 (2006) p.5076–5082
35. **B. BIPLAB K. DEKA.** “*Effect of coupling agent and nanoclay on properties of HDPE, LDPE, PP, PVC blend and Phargamiteskarkanocomposite*” October 2010 Composites Science and Technology. Volumen 70. P.345-356
36. **T.V. VLASOVA, V. I. KRYSTHOB, V. F.** “*Solution casting method for PVC nanocomposites whit functionalized single-walled*” December 2011 Cornell University Library.
37. **L. MINQUI.** “*PVC nanocomposite manufacturing technology and applications*” Aug. 2008
38. **G. DORAIRAJU, M. BASHA.** “*PVC: The developmente of Lead- and Phthalate- Free Nanocomposite formulations Formulations whit Practical Utility Toxic use recuction*” Institute 2007.
39. Nanocomposites. Prof. Daniel Schmidt and Noble Francis, UMass Lowell Department of Plastics Engineering. 2006 – Improved Lead-Free Wire and Cable Insulation Performance Using
40. **JOEY MEAD U.** “*MassLowell Alternative Stabilizers and Surface Characterization (SEM/EDXS Analysis) of EPDM for Wire and Cable Applications*” 2004 Department of Plastics Engineering, and Changmo Sung, UMass Lowell Department of Chemical Engineering.
41. **JOEY MEAD U and CHANGMO SUNG.** “*Analysis of Lead-Containing Wire Coating*” Materials 2003 Department of Plastics Engineering, Department of Chemical Engineering.
42. **STEPHEN Mc CARTHY,** “*Innovative Materials for Wire and Cable Coating*” 2003 Department of Plastics Engineering and the Institute for Plastics Innovations.
43. **L. XIAO, Q. GUANJUN, C. JIE-RONG** “*The effect of surface modification by nitrogen plasma on photocatalytic degradation of polyvinyl chloride films*” Applied Surface Science 254 (2008) 6568–6574
44. **STEPHEN Mc CARTHY,** “*Innovative Materials for Wire and Cable Coating*” 2002, Department of Plastics Engineering and the Institute for Plastics Innovations.
45. **V. S`VOR_CI`K , K. KOLA`R`OVA`,”** *Modification of surface properties of high and low density polyethylene by Ar plasma discharge*” Polymer Degradation and Stability 91 (2006) 1219e1225
46. **WALID H. AWAD, GUNTER BEYER.** “*Material propierties of nanoclays PVC composites*” April 2009 Polymer Volume 50 p. 1857-1867
47. **HYONGOO YOO, SEUNG-YEOP KWAK** “*TiO2 encapsulating PVC capable of catalytic self-suppression of emission in waste incineration as an eco-*

- friendly alternative to conventional PVC*". Applied Catalysis B; Environmental, volume 104, issues 1-2, 27 april 2011, p. 193-200.
48. **STERZYNKI, T. TOMAS ZEWSKA**, "*The influence of carbon nanotubes on the PVC glass transition temperature Composites*" Science and Technology, p.966-969, Jun 2010
49. **ZHU, AIPING, ZHOU, WEIDONG**. "*Effect of flexibility of grafted polymer on the morphology and property of nanosilica/PVC composites*" Applied Surface Science, 254 (13), p.3745-3752, Apr 2008
50. **MORENT, RINO, DUBRUEL**. "*Plasma surface modification of biodegradable polymers a review*" 2011 Processes and Polymers Volume 8, Issue 3.
51. **EASTON, C.D.JACOB, M.V.**, "*Ageing and thermal degradation of plasmopolymerised thin films derived from Lavandula angustifolia essential oil*" Polymer Degradation and Stability, p.597-603, Apr 2009
52. **TAKUJI UESUGI, KEISUKE KATO, ATSUSHI YASUDA**. "*The effects of polymer side-chain structure on roughness formation of ArF photoresist in plasma etching processes*", Journal of Physics, Applied Physics, 45 (7), p.75203, Feb 2012.
53. **SETSUHARA, YUICHI, CHO, KEN**. "*Plasma surface treatment of polymers with inductivity-coupled RF plasmas driven by low-inductance antenna units Thin Solid Films*, p.1006-1011, Dec 2009
54. **HOLLAND, S.J.JOLLY, A.M. YASIN, M. TIGHE, B.J.** "*Polymers for biodegradable medical copolymers: hydrolytic degradation studies*" Biomaterials, 8 (4), p.289-295, Jul 1987
55. **ANNAMALAI PRATHEEP KUMAR, DILIPDEPAN**. "*Nanoscale particles for polymer degradation and stabilization Trends and future perspectives* " Polymer Science 34 (2009) p. 479–515
56. **L. RU, C. JIE-RONG**. "*Studies on wettability of medical poly(vinyl chloride) by remote argon plasma*" Applied Surface Science 252 (2006) 5076–5082
57. **J. DIEGO SIERRA M.** "*Experiencias en la Caracterización de compuestos de PVC virgen y PVC reciclado II Foro Andino del PVC*" Cartagena Marzo 2006
58. **S. C. TJONG**. "*Structural and Mechanical properties of polymers nanocomposites*" Materials Science and Engineering R 53 (2006) p.73-197.
59. **M. BAGORY**. "*Influence of Crack orientation and Crosshead Speed on the Fracture Toughness of PVC Pipe*" Materials Journal of Pressure Vessel Technology November 2004, Vol. 125.
60. **S. W. LAU, R. W. TRUSS**. "*The essential work of fracture through the wall of a PVC pipe*" Journal of Materials Science 37(2002) p.1115 – 1119.

61. **SIE CHIN TJONGA, SHI-AI XUA.** "*Mechanical behavior and fracture toughness evaluation of maleic anhydride compatibilized short glass fiber/SEBS/polypropylene hybrid composites*" *Composites Science and Technology* 62 (2002) p. 831–840
62. **H. MIAO, CHENG J.** "*Inactivation of Escherichia coli and properties of medical poly(vinyl chloride) in remote-oxygen plasma*" *Applied Surface Science* 255 (2009) p. 5690–5697

