

Nanocompuestos basados en arcilla y mezclas heterogéneas de termoplásticos. Una revisión

Helen Inciarte y Haydée Oliva

Laboratorio de Polímeros y Reacciones. Escuela de Ingeniería Química.
Universidad del Zulia. Maracaibo, Venezuela.

hinciarte@fing.luz.edu.ve, holiva@fing.luz.edu.ve

Recibido: 02-05-2014 Aceptado: 27-06-2014

Resumen

El mezclado de polímeros y la incorporación de cargas, es un tópico de gran importancia tanto desde el punto de vista académico como del industrial, en virtud del incesante interés por obtener materiales hechos a la medida de una manera económica y eficiente. Según trabajos reportados en el área, la adición de arcilla a mezclas de polímeros inmiscibles provoca una disminución significativa en el tamaño promedio de los dominios de la fase dispersa y en algunos casos, una reducción en la tensión interfacial, lo que evidencia la existencia de posibles interacciones polímero-arcilla. Al mismo tiempo, varios autores afirman que la reducción en el tamaño de los dominios dispersos no es producto de un efecto emulsificante, sino que se debe a los factores cinéticos involucrados en el proceso de intercalación de las cadenas poliméricas entre las láminas de la arcilla, que se generan por la presencia del aluminosilicato en una o ambas fases. En este trabajo se discute sistemáticamente la influencia que ejercen algunos factores termodinámicos y cinéticos sobre la distribución y grado de dispersión de arcillas en mezclas de polímeros inmiscibles y se plantean algunas interrogantes por resolver respecto a la capacidad compatibilizante de las arcillas.

Palabras clave: Nanocompuestos, compatibilización, distribución de arcilla.

Nanocomposites based on clay and heterogenous blends of thermoplastics. A review

Abstract

Blending of polymers and the incorporation of fillers is a topic of great importance from an academic and industrial point of view, because of the incessant interest in obtaining materials tailor-made in an economical and efficient way. According to different publications, the addition of clay to a mixture of immiscible polymers causes a significant decrease in the average domain size of the dispersed phase and in some cases, also an interfacial tension reduction. These observations indicate possible polymer - clay interactions. At the same time, several authors claim that the reduction in size of the dispersed domains is not produced by an emulsifying effect, but is due to kinetic factors involved in the process of intercalation of polymer chains between the layers of clay because of the pre-

sence of the aluminosilicate in one or both phases. This publication systematically discusses the influence of some thermodynamic and kinetic factors on the distribution and degree of dispersion of clays in blends of immiscible polymers. The information sometimes is controversial and some questions, regarding the compatibilizing ability of clays, remain still unresolved.

Keywords: Nanocomposites, compatibilization, clay distribution.

Introducción

La preparación de polimezclas se ha convertido en una de las estrategias más efectivas y económicas para la obtención de nuevos materiales, dado que permite combinar las propiedades de interés de algunos homopolímeros sin necesidad de recurrir a las costosas opciones que implican la producción de nuevos monómeros o la introducción de cambios en los sistemas de polimerización ya existentes [1-4].

Una de las principales desventajas asociadas con la preparación de mezclas es la inmiscibilidad de la mayoría de los polímeros, que conduce a la separación en macrofases de los componentes. Para reducir la tensión interfacial y mejorar la miscibilidad entre los materiales involucrados, se ha utilizado con frecuencia la incorporación de agentes compatibilizantes (copolímeros de bloque o de injerto) o la generación de estas especies directamente por reacción *in situ* (compatibilización reactiva).

Los copolímeros orientan sus segmentos hacia las fases a las cuales son afines, permitiendo la obtención de una dispersión fina de la mezcla. La actividad de un copolímero como agente emulsificante es función de su tendencia a la separación en microfases y de la afinidad química de cada uno de sus constituyentes por cada homopolímero; mientras que su efectividad como compatibilizante depende de la capacidad de generar una morfología estable durante el procesamiento del material en fundido.

Aunque la compatibilización empleando copolímeros es una de las técnicas comúnmente usadas para la preparación de mezclas poliméricas a nivel industrial, la producción de estos materiales está limitada por las relaciones de reactividad de los monómeros y por los altos costos asociados con los procesos de polimerización viviente. Además de que al modificar la naturaleza de los componentes de la mezcla, se requiere de un nuevo agente compatibilizante.

Una de las aplicaciones de la arcilla con mayor auge en la actualidad, es la de compatibilizar sistemas poliméricos inmiscibles. Varios investigadores han reportado que la incorporación de arcilla a una mezcla polimérica afecta el comportamiento dinámico de las fases, obteniéndose una reducción considerable en el tamaño promedio de los dominios de la fase minoritaria dispersa, lo cual evidencia un efecto compatibilizador similar al reportado por polimezclas compatibilizadas con distintos tipos de copolímeros [5-17].

El uso de organoarcillas como compatibilizantes presenta varias ventajas respecto a los copolímeros empleados tradicionalmente: i) no requiere de procedimientos especiales de síntesis, ii) es posible producir compatibilizantes para diferentes mezclas mediante la modificación superficial de la arcilla con agentes afines a los componentes, iii) aún a bajas concentraciones, incorpora a las polimezclas las propiedades inherentes a los nanocompuestos, tales como mayor tenacidad (en algunos casos), aumento en la estabilidad térmica y en el efecto barrera y mejoras en el aspecto superficial con relación a otras cargas.

Y. S. Lipatov (citado por [7,11,18]), reportó que la energía libre en una mezcla de homopolímeros *A* y *B* más un tercer componente *S*, partículas sólidas inorgánicas, viene dada por la siguiente expresión:

$$\Delta G_m = \Delta G_{AS} + \Delta G_{BS} + \Delta G_{AB} \quad (1)$$

Donde ΔG_{AB} es la energía libre de la mezcla de los dos homopolímeros y ΔG_{AS} y ΔG_{BS} son las energías libre de la interacción de cada componente con la superficie de las partículas.

El sistema se considera termodinámicamente estable cuando $\Delta G_m < 0$. Para ello se requiere que, $\Delta G_{AS}, \Delta G_{BS} < 0$ aunque $\Delta G_{AB} > 0$, es decir, que ocurra la adsorción de cadenas poliméricas de *A* y/o *B* sobre la superficie de las partículas.

H. Essawy y D. El-Nashar, [8] prepararon nanocompuestos de acrilonitrilo-butadieno (NBR), estireno-butadieno (SBR) y montmorillonita de sodio (MMT- Na^+), e investigaron el efecto reforzante y de compatibilización de la arcilla. Estos autores, encontraron que la incorporación de MMT provoca una disminución en el tamaño de los dominios de NBR respecto a los de la polimezcla sin arcilla, y atribuyen este comportamiento a la localización del filosilicato en la interfase.

M. Si *et al.* [11], también prepararon nanocompuestos a partir de las polimezclas, poliestireno (PS)/polimetilmetacrilato (PMMA)/Cloisite 6A (C6A) y policarbonato (PC)/copolímero estireno-acrilonitrilo (SAN)/Cloisite 20 A (C20A) en distintas proporciones, con el objeto de evaluar la dinámica de las fases cuando la organoarcilla es afín a uno de los homopolímeros (PMMA) o a ambos componentes (PC y SAN). Obtuvieron como resultado una disminución en el tamaño promedio de los dominios de las fases minoritarias en la medida que se incrementó la concentración arcilla. En el nanocompuesto PS/PMMA/C6A, la arcilla se localizó dentro de la fase metacrílica y en la interface PS-PMMA, mientras que en el nanocompuesto PC/SAN/C20A la organoarcilla se ubicó únicamente en la interface. Estos autores, explican este fenómeno en función de la posible formación de injertos de ambos polímeros sobre la superficie de la arcilla. Más recientemente, W. Zhang *et al.* [19] examinaron una serie de nanocargas, desde nanotubos hasta nanoarcillas (con distintas relaciones de aspecto) en una mezcla modelo PS/PMMA. Igual que M. Si *et al.* [11] postularon que el mecanismo de compatibilización ocurre mediante la formación *in situ* de injertos entre la arcilla y los polímeros inmiscibles. A través de cálculos teóricos, estos autores encontraron que el fenómeno de compatibilización ocurre cuando se usan nanocargas con una alta relación de aspecto.

R. Scafarroet *al.* [14], evaluaron el poder compatibilizante de la Cloisite 15A (C15A) en mezclas de poliamida (PA6) y polietileno de alta densidad (HDPE), encontrando que los dominios de la fase dispersa disminuyen en tamaño. Sin embargo, debido al mejoramiento muy leve o detrimento de algunas propiedades mecánicas, tales como el módulo elástico y la elongación a la ruptura, estos autores concluyen que existe un evidente mejoramiento de la morfología aun cuando la compatibilidad de la polimezcla es deficiente. Establecen que la reducción en el tamaño de las gotas se debe a la mayor viscosidad de los polímeros en fundido por la presencia de carga. Asimismo, reportaron la degradación térmica del modificador orgánico de la arcilla durante el procesamiento y un aumento en el porcentaje de cristalinidad como consecuencia del efecto nucleante de la arcilla, lo cual podría estar afectando las propiedades mecánicas de estos materiales.

En función de lo anteriormente expuesto, queda claro que el efecto que ejerce la incorporación de arcilla en una polimezcla inmiscible es la obtención de una dispersión fina de los componentes. Sin embargo, no solo se altera el tamaño promedio de los dominios dispersos sino que también éstos varían en su forma (ver Figura 1).

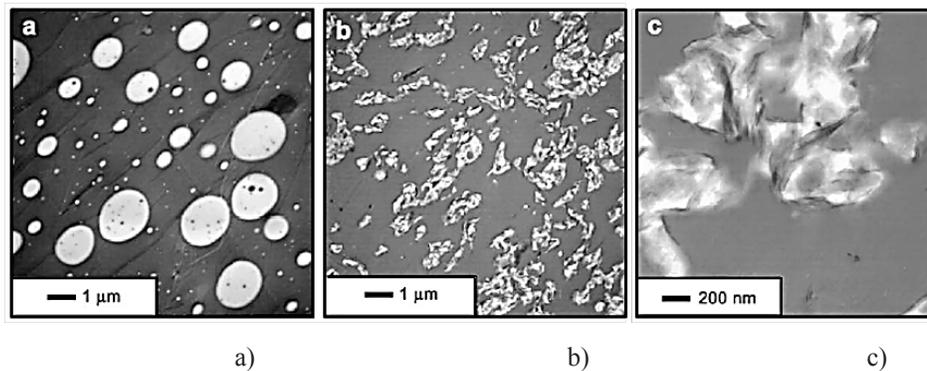


Figura 1. Micrografías de la mezcla PS/PMMA con y sin arcilla, sometidas a recocido durante 14 h a 190 °C [20].
a) PS/PMMA (27/63); b) PS/PMMA (27/63)/arcilla (10%_{m/m}); c) magnificación de b). PMMA (blanco), PS (gris)

M. Si *et al.* [11], reportaron que las laminillas de arcilla en una mezcla polimérica definen la curvatura interfacial de las gotas. Por lo tanto, existe un tamaño mínimo posible de la fase dispersa del componente minoritario, relacionado con el módulo de rigidez de las láminas del silicato. El radio promedio de los dominios dispersos capaces de formarse antes de la desestabilización por la dificultad de flexión de las nanoláminas es:

$$r = \left(\frac{E'e}{\gamma - \gamma'} \right)^{1/4} L \quad (2)$$

Donde, E' es el módulo de rigidez, e y L son el espesor y longitud de las láminas de arcilla, y γ , γ' , son las energías interfaciales del polímero puro y del polímero cuando la arcilla se encuentra en la interfase.

Mecanismo de compatibilización

Como se mencionó antes, el resultado global de la mayoría de las investigaciones indica que al incorporar arcilla a una polimezcla binaria, el tamaño de los dominios dispersos se reduce. De acuerdo con S. Rayet *al.* [7,21,22], algunos de los fenómenos que conducen a cambios en la morfología de la mezcla son: i) reducción de la energía interfacial, ii) inhibición de la coalescencia por la presencia de una barrera sólida alrededor de la fase minoritaria o dispersa, iii) cambios en las viscosidades de las fases, debido al reparto de la nanocarga entre los polímeros involucrados en el sistema, iv) inmovilización de las gotas dispersas (o de la matriz) por la formación de una red cuando la concentración del sólido excede el umbral de percolación, y v) efectos estéricos causados por las cadenas poliméricas adsorbidas sobre la superficie de las partículas sólidas.

La disminución de la tensión interfacial debido a la localización de la arcilla en la interfase polímero-polímero es una de las potenciales explicaciones del efecto compatibilizador de la arcilla [7,23]. La modificación de esta variable afecta el equilibrio ruptura/coalescencia en favor de la formación de gotas más pequeñas.

S. Rayet *al.* [7] evaluaron la capacidad compatibilizante de la arcilla C20A en mezclas de PS/polipropileno (PP) y de PS/copolímero de injerto polipropileno-metilacrilato (PP-g-MA), mediante difracción de rayos X (XRD), microscopías electrónica de transmisión (TEM) y de barrido (SEM) y mediciones de tensión interfacial. Esta última, se estimó a través del método de la deformación de la gota [24]. Con la adición de apenas un 0,5%_{m/m} de C20A, la tensión interfacial disminuyó de 5,1 a 3,4 mN/m para la

mezcla PS/PP y de 4,8 a 1,1 mN/m para la de PS/PP-g-MA, demostrando el efecto compatibilizador de la arcilla por la adsorción de cadena poliméricas de ambas especies sobre la superficie del silicato. La compatibilización de la mezcla conteniendo PP-g-MA resultó ser más eficiente, debido a las mayores interacciones atractivas asociadas con la polaridad del polímero. Lo anterior se confirmó a partir de las propiedades mecánicas de los nanocompositos, encontrándose que el mayor incremento del módulo correspondió a la muestra PS/PP-g-MA/C20A con una composición de 17,5/77,5/5%_{m/m}.

J. Hong *et al.* [23] encontraron que la tensión interfacial de una mezcla de polibutilentereftalato (PBT) y polietileno (PE) conteniendo 1%_{m/m} de arcilla (Nanofil 919), disminuye de 5,8 a 0,2 cN/m. La determinación de la tensión interfacial se realizó a partir de las mediciones de la fuerza extensional de la mezcla, como una función de las fracciones volumétricas y las fuerzas extensionales de cada polímero, del diámetro promedio de los dominios y del número de gotas. En la Tabla 1 se presentan los resultados obtenidos a distintas concentraciones del sólido. La reducción en la tensión interfacial inhibió la coalescencia de las gotas, de lo cual estos autores concluyeron que la arcilla funciona como un verdadero agente compatibilizante.

Tabla 1. Resultados de las fuerza extensional de las mezclas a 240 °C y su tensión interfacial [23]

Materiales	Fuerza extensional (cN/m)	Tensión interfacial, Γ (cN/m)
PE	0,8	-
PBT	0,1	-
10/90 PBT/PE	1,90	5,76
10/90/1 PBT/PE/clay	0,77	0,14
10/90/5 PBT/PE/clay	0,89	0,26
10/90/10 PBT/PE/clay	0,79	0,16

Muchos investigadores concuerdan en que la disminución en el tamaño de los dominios dispersos se debe a la localización de las partículas en la región interfacial o en la matriz, generando un efecto barrera que inhibe la coalescencia de las gotas. En la Figura 2 se representa esquemáticamente este comportamiento.

B. Khatua *et al.* [25] analizaron por TEM la morfología de una mezcla (80/20%_{m/m}) de Nylon 6 (N6)/caucho de polietileno-co-propileno (EPR) con arcilla comercial C20A. La arcilla se localizó exclusivamente en la fase mayoritaria de la poliamida y en la interfase N6-EPR. Estos autores, representaron el rol del silicato como en la Figura 2.b y concluyeron que la reducción en el diámetro promedio de los dominios (de 3,6 a 0,9 μm) se debe al efecto barrera causado por la presencia de arcilla en la interfase y/o la matriz.

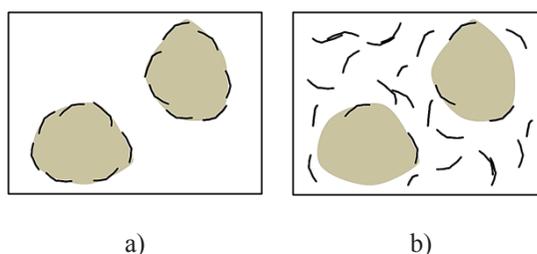


Figura 2. Representación gráfica del efecto barrera que ejerce la arcilla cuando se localiza en: a) la interfase; y b) en la matriz.

Para verificar esta afirmación, prepararon el mismo nanocompuesto variando la composición de la mezcla, ahora 20/80%_{m/m} con 2 phr de arcilla (2 g de arcilla/100 g de mezcla), observando que el diámetro promedio (D_n) de las gotas de N6 fue de 3,7 μm , similar al de la mezcla en ausencia de carga. Todos los nanocompuestos fueron sometidos a recocido durante 4 h a 250 °C, obteniéndose que D_n incrementa significativamente cuando la fase dispersa es el N6. Según estos resultados, los autores establecen que las láminas de arcilla exfoliada dentro de las gotas no actúan efectivamente como barrera para la estabilización de la dispersión.

J. Honget *al.* [26], observaron un incremento en el tamaño de los dominios de poli(butiltereftalato) (PBT) (fase minoritaria) de una mezcla de PE/PBT/arcilla, lo cual explicaron en función de la viscosidad del poliéster. La acumulación de arcilla en las gotas incrementa la viscosidad de este polímero a un punto en el cual se inhibe la ruptura de las mismas, debido posiblemente a la formación de una red tridimensional que inmoviliza esta fase, impidiendo la separación de estos dominios en microfases más pequeñas.

Aparentemente, la localización de la arcilla en la interface no es suficiente para ejercer un efecto barrera, mas la obtención de una dispersión fina de la mezcla se puede explicar en función de la mayor viscosidad de la matriz debido a la dispersión de partículas en esta fase. Este tercer mecanismo, es función de la concentración de arcilla y de la afinidad del sólido por algunos de los componentes [23]. A mayor concentración de arcilla mayor será la viscosidad de los polímeros involucrados y por consiguiente, las restricciones que se imponen sobre la dinámica de las fases.

Por último, se ha planteado también que las arcillas son capaces de ejercer un efecto compatibilizante similar al que ejercen los copolímeros de bloques, siempre y cuando las cadenas poliméricas de cada componente se encuentren firmemente adsorbidas sobre la superficie del silicato (Figura 3).

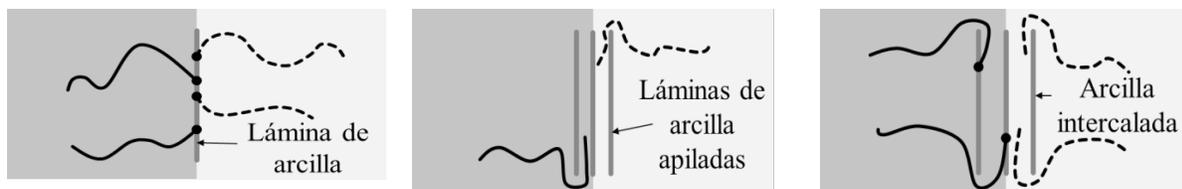


Figura 3. Representación de la adsorción de cadenas de polímeros sobre la superficie del silicato [4]

La localización o distribución de la arcilla entre las fases es determinante en la estabilización de mezclas inmiscibles, lo cual depende en gran medida de la afinidad entre los componentes poliméricos del sistema y el modificador orgánico de la carga nanométrica. El mecanismo de compatibilización se puede clasificar de acuerdo a la localización del sólido, como se indica en la Tabla 2.

Tabla 2. Clasificación de las posibles razones por las cuales ocurren cambios en la morfología de polimezclas binarias inmiscibles en función de la localización del sólido

Localización del silicato		
En la gota	En la matriz	En la interfase
a) Incrementa la viscosidad del polímero, inhibiendo la formación de dominios dispersos más pequeños.	b) Ejerce un efecto barrera debido a la localización de arcilla en esta fase. c) La mayor viscosidad del polímero, impide el movimiento de las gotas y por consiguiente la coalescencia de las mismas.	d) Reduce la tensión interfacial cuando las cadenas de ambos polímeros son fuertemente adsorbidas sobre la superficie del mineral. e) Se promueve la estabilización estérica.

Mecanismo de migración de la arcilla

Aunque existen resultados experimentales que evidencian la distribución de arcilla en polimezclas, son pocas las publicaciones en las que se menciona el proceso a través del cual ocurre la migración. Recientemente, L. Eliaset *al.* [27] (citado por F. Fenouillot *et al.* [4]) analizaron cualitativamente tres mecanismos, que involucran el desplazamiento de partículas esféricas de una fase a otra en el fundido. El primero de ellos, considera el movimiento browniano de las partículas, cuyo coeficiente de difusión viene dado por la siguiente expresión.

$$D_0 = \frac{k_B T}{6\pi\eta a} \quad (3)$$

Donde, a es el radio de las partículas, η la viscosidad del fluido, T la temperatura y K_B la constante de Boltzmann. Sin embargo, estos autores consideran que el tiempo que tarda una partícula en desplazarse una distancia igual a su radio (Ec. 4) se vuelve incongruente con los procesos industriales de mezclado, los cuales son generalmente de unos pocos minutos. Adicionalmente, concuerdan en que las viscosidades tan altas de los polímeros en fundido impide el desplazamiento del sólido por esta vía y aseguran que la migración no podría ocurrir bajo condiciones estáticas.

$$t_D = \frac{a^2}{D_0} = \frac{6\pi\eta a^3}{k_B T} \quad (4)$$

En segundo lugar, proponen un mecanismo basado en la teoría de colisiones entre las partículas de sólido y las gotas de polímero disperso. La frecuencia de colisión, inducida por el esfuerzo de corte que implica la agitación de la mezcla, se calcula mediante la Ec.5. Donde C es la velocidad de corte y ϕ la fracción volumétrica de la entidad (partícula o gota).

$$C = \frac{8}{\pi} \dot{\gamma} \phi \quad (5)$$

Aunque a través de la expresión anterior no es posible estimar la frecuencia de colisión entre las gotas de polímero y el sólido, específicamente, concluyen que el número de colisiones es alto y que estas colisiones pueden o no terminar en la transferencia de la partícula de una fase a otra.

Como tercer mecanismo, proponen la transferencia del sólido a partir de la coalescencia de dos gotas de polímero. Las partículas localizadas inicialmente en la matriz se transfieren a la fase minoritaria o dispersa luego de quedar atrapadas entre dos gotas de polímero que colisionan. Este mecanismo es función del anterior y depende de la coalescencia, deformabilidad y tamaño de los dominios dispersos.

Factores que inciden sobre el poder compatibilizante de la arcilla

La distribución de las nanopartículas depende de varios factores, entre los que se mencionan: la concentración de arcilla, la composición de la mezcla, la polaridad de los polímeros, la incorporación de agentes compatibilizantes tradicionales, la naturaleza del modificador orgánico, la viscosidad y masa molar de los polímeros y otros aspectos menos investigados relacionados con el método de preparación del nanocompuesto, por ejemplo el orden de adición de los polímeros [28, 29], el tiempo de mezclado y la velocidad de agitación, etc. Todas estas variables se pueden clasificar dentro de tres categorías, representadas en la Tabla 3.

Tabla 3. Factores que inciden sobre la distribución de las partículas de arcilla en mezclas de polímeros inmiscibles

Distribución y/o dispersión del sólido			
Factores Termodinámicos		Factores cinéticos	
Interacciones Polímero-Arcilla		Reología de la mezcla	Método de preparación
a)	Naturaleza del Modificador de la Arcilla	a) Concentración de Arcilla	a) Método de Adición
		b) Masa molar de los componentes	b) Secuencia de Adición
b)	Polaridad de los Polímeros	c) Presencia o no de Solvente	c) Tiempo de Mezclado
		d) Composición de la Mezcla	d) Velocidad de Agitación

A continuación se describe brevemente el efecto de algunos de factores cinéticos sobre el sistema poli-mezcla/arcilla.

Concentración de arcilla

En la mayoría de los trabajos se ha reportado que al incrementar la concentración de arcilla se reduce el tamaño promedio de los dominios dispersos. G. Chenet *al.* [5], representaron gráficamente el diámetro de las gotas vs. la concentración de arcilla, para el sistema PLLA/PBS/MMT modificada (TFC), y encontraron que el tamaño de los dominios dispersos de PBS se reduce muy ligeramente en una primera etapa, cuando la [TFC] < 0,5%_{m/m}. Entre 0,5 y 3%_{m/m} la reducción es considerable y por encima del 3%_{m/m} se vuelve casi constante. Ellos, atribuyen este efecto al incremento en la viscosidad del medio cuando aumenta la concentración de silicato en el nanocompuesto. En la Figura 4 se presentan los resultados.

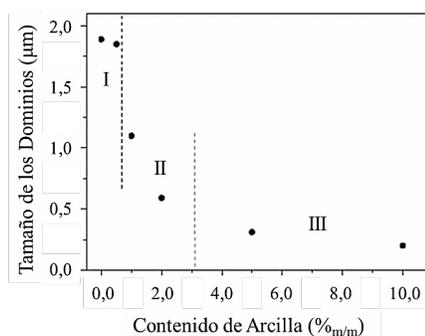


Figura 4. Tamaño promedio de los dominios de PBS en función de la concentración de TFC [5]

Adicionalmente, por XRD corroboraron que la organoarcilla se intercala con cadenas de ambos homopolímeros, debido a que los grupos epoxy injertados sobre el silicato son compatibles con ambos constituyentes de la mezcla. También reportaron que el pico característico de la TFC, en los difractogramas XRD de los nanocompuestos, desaparece cuando la concentración de arcilla es menor que 2%_{m/m}, debido a la completa exfoliación y dispersión de la arcilla en el sistema.

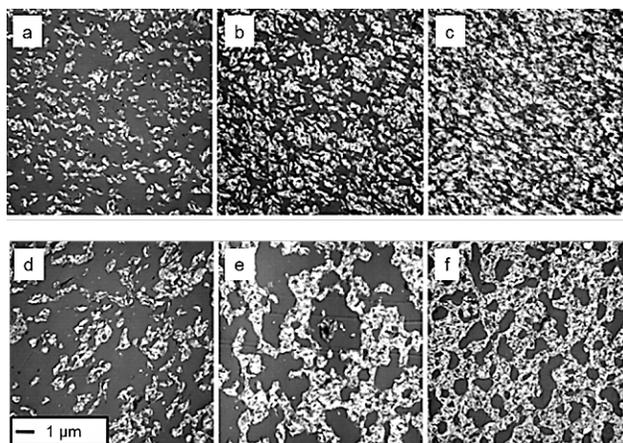
Además de generar este efecto, la concentración de arcilla influye sobre su migración entre las fases. J.Hong *et al.* [23] prepararon nanocompuestos a partir de PBT y PE con Nanofil 919 y observaron que el silicato se ubica inicialmente en la fase dispersa de PBT y en la interface. Sin embargo, cuando incrementaron la concentración de carga de 1 a 5%_{m/m}, la arcilla empezó a migrar hacia la fase mayoritaria, debido probablemente al mayor número de colisiones entre las partículas.

Viscosidad de las fases y composición de la mezcla

P. Uthirakumar *et al.* [6], prepararon vía polimerización *in situ* nanocompuestos de HIPS con diferentes concentraciones de MMT (0, 1, 3 y 5%_{m/m}). Inicialmente sintetizaron un iniciador híbrido (ABT-BA-MMT) modificando la MMT-Na⁺ (Kunipia-F, proporcionada por Kunimine Co.) con 2,2'-azobis[2-metil-N-(2-hidroxiethyl) propionamida] para llevar a cabo la polimerización del estireno (St) en masa y en solución. Cuando realizaron la polimerización en masa no obtuvieron resultados satisfactorios, puesto que la elevada viscosidad del medio (10%_{m/m} de PB) no permitió la difusión del St hacia las galerías, obteniendo finalmente una morfología tipo tactoide. En contraste, mediante la polimerización en solución lograron una buena dispersión y exfoliación de la arcilla, ya que el St logró difundir entre las capas y reaccionar con los iniciadores azo injertados sobre la superficie de la MMT.

La composición de la mezcla puede tener varios efectos sobre la distribución y dispersión de las partículas dependiendo de la afinidad del silicato por alguno o por ambos polímeros. Cuando la arcilla es afín a uno de los polímeros, la morfología resultante dependerá de si la fase a la cual es afín la carga constituye la fase dispersa o la continua. M. Siet *al.* [11] prepararon nanocompuestos PS/PMMA/C6A y observaron que la arcilla se localizó preferencialmente en la fase metacrílica. Los resultados se muestran en la Figura 5. Como se nota, luego del recocido de las muestras, el diámetro promedio de los dominios dispersos es menor en la Figura 5a) en comparación con el obtenido cuando el PS es la fase minoritaria. Esto se explica en función del efecto barrera que ejerce la arcilla cuando forma parte de la matriz.

Por otra parte, S. Rayet *al.* [7] evaluaron el efecto que ejerce la composición de la mezcla PS/polipropileno (PP) con 2 y 5%_{m/m} de C20A. Utilizaron dos proporciones de la mezcla (PS/PP): 20/80%_{m/m} y 50/50%_{m/m}. Las micrografías realizadas por SEM revelaron una morfología poco estable de la polimezcla en ausencia de arcilla, donde se notan grandes dominios de PS dispersos en la fase continua de PP. Sin embargo, al incorporar 5%_{m/m} de la organoarcilla el tamaño de los dominios se redujo considerablemente, efecto más pronunciado en el caso de la mezcla 20 PS/80 PP. Los autores justifican este resultado debido a la menor viscosidad del medio cuando hay una mayor proporción de PP en el sistema ($\eta_{PS}=1,04$ g/cm³, $\eta_{PP}=0,90$ g/cm³) junto con las altas velocidades de corte a las que fue sometida la mezcla. Asimismo, los resultados de los análisis por XRD y TEM evidenciaron la ubicación de la organoarcilla en la región interfacial, debido a la común intercalación con cadenas de PS y PP. Esto condujo a una reducción de la tensión interfacial de 5,1 a 3,4 mN/m para la mezcla 50 PS/50 PP con 5%_{m/m} de arcilla, corroborando el poder compatibilizante del mineral.



**Figura 5. Micrografías de los nanocompuestos PS/PMMA conteniendo 10% de C6A [11].
Templadas con nitrógeno líquido. a) 63/27%_{m/m}; b) 45/45%_{m/m}; c) 27/63%_{m/m}.
Sometidas a recocido por 14 h a 190 °C. d) 63/27%_{m/m}; e) 45/45%_{m/m}; f) 27/63%_{m/m}.**

Conclusiones

Las mezclas ternarias híbridas, compuestas por un par de polímeros inmiscibles y partículas inorgánicas están despertando un gran interés, debido a sus potenciales aplicaciones a nivel industrial. En términos generales, todos los fenómenos relacionados con la morfología de estas mezclas se rigen por la termodinámica, por los efectos cinéticos y por la localización de las nanopartículas entre las fases. Debido a la alta viscosidad de estos sistemas, el equilibrio no puede ser alcanzado. Por lo tanto, la localización final de la nanocarga en un par de polímeros está principalmente determinada por los factores cinéticos tales como la secuencia de mezclado de los componentes, su relación de viscosidades, la composición de la mezcla, la temperatura, la velocidad de cizallamiento y el tiempo de mezclado. Cuando las partículas se colocan en la interfase entre dos polímeros, puede suprimirse la coalescencia y/o puede reducirse la tensión interfacial. En ese caso, las partículas actúan como un compatibilizante. En un sistema ternario, la química de la superficie de las partículas afecta a la localización final de las partículas y por lo tanto, el efecto de compatibilización y las propiedades mecánicas y térmicas finales del material.

Los fenómenos que tienen lugar en este tipo de sistemas, revisten una complejidad mucho mayor respecto a los sistemas convencionales que emplean copolímeros como compatibilizantes. Las potencialidades de este modo de compatibilización y las interrogantes que persisten sin resolver justifican el continuar explorando sistemáticamente este tipo de materiales.

Referencias Bibliográficas

1. Koning C., Van Duin M., Pagnouille C. y Jerome R., Strategies for compatibilization of *polymer* blends. *Progress in Polymer Science*, Vol. 23, (1998), 707-757.
2. Feldman D., Polyblend compatibilization. *Journal of Macromolecular Science*, Vol. 42, N° 5 (2005), 587-605.
3. Paul D., Interfacial Agents ('Compatibilizers') for Polymer Blends, Cap. 12 en *Polymer Blends*, Vol. II (D. R. Paul and S. Newman, eds.), Academic Press, New York, (1978).
4. Fenouillot F., Cassagnau P. y Majesté J.-C., Uneven distribution of nanoparticles in immiscible fluids: Morphology development in polymer blends, *Polymer*, Vol. 50, (2009), 1333-1350.

5. Chen G., Kim H.-S., Kim E.-S. y Yoon J.-S., Compatibilization-like effect of reactive organoclay on the poly(L-lactide)/poly(butylene succinate) blends, *Polymer*, Vol. 46, (2005), 11829-11836.
6. Uthrikumar P., Hahn Y., Nahm K.S. y Lee Y., Exfoliated high-impact polystyrene/MMT nanocomposites prepared using anchored cationic radical initiator–MMT hybrid, *European Polymer Journal*, Vol. 41, (2005), 1582-1588.
7. Ray S., Pouliot S., Bousmina M. y Utraki L., Role of organically modified layered silicate as an active interfacial modifier in immiscible polystyrene/polypropylene blends, *Polymer*, Vol. 45, (2004), 8403-8413.
8. Essawy H. y El-Nashar D., The use of montmorillonite as a reinforcing and compatibilizing filler for NBR/SBR rubber blend, *Polymer Testing*, Vol. 23, (2004), 803-807.
9. Filippone G., Dintcheva N., Acierno D. y La Mantia F., The role of organoclay in promoting co-continuous morphology in high-density poly(ethylene)/poly(amide) 6 blends, *Polymer*, Vol. 49, (2008), 1312-1322.
10. Calcagno C., Mariani, C., Teixeira S. y Mauler R., The role of the MMT on the morphology and mechanical properties of the PP/PET blends, *Composites Science and Technology*, Vol. 68, (2008), 2193-2200.
11. Si M., Araki T., Ade H., Kilcoyne A., Fisher R., Sokolov J. y Rafailovich M., Compatibilizing Bulk Polymer Blends by Using Organoclays, *Macromolecules*, Vol. 39, (2006), 4793-4801.
12. Chinè B., Desarrollo de materiales poliméricos nanocompuestos para aplicaciones eléctricas y electrónicas, *Tecnología en Marcha*, Vol. 20 N° 2. (2007), 49-57.
13. Lee M., Dan Ch., Kim J., Cha J., Kim S., Hwang Y. y Lee Ch., Effect of clay on the morphology and properties of PMMA/poly(styrene-co-acrylonitrile)/clay nanocomposites prepared by melt mixing, *Polymer*, Vol. 47, (2006), 4359-4369.
14. Scaffaro R., Mistretta M. y La Mantia F., Compatibilized polyamide 6/polyethylene blend–clay nanocomposites: Effect of the degradation and stabilization of the clay modifier, *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 93, (2008), 1267-1274.
15. Yeh J. y Chang K., Polymer/layered silicate nanocomposite anticorrosive coatings, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 14, (2008), 275-291.
16. Hetzer M. y De Kee D., Wood/polymer/nanoclay composites, environmentally friendly sustainable technology: A review, *Chemical Engineering Research and Design*, Vol. 86, (2008), 1083-1093.
17. Lai S.-M., Li H. y Liao Y., Properties and preparation of compatibilized nylon 6 nanocomposites/ABS blends: Part II – Physical and thermal properties, *European Polymer Journal*, Vol. 43, (2007), 1660-1671.
18. Vijayan P., Puglia D., Kenny J. y Thomas S., Effect of organically modified nanoclay on the miscibility, rheology, morphology and properties of epoxy/carboxyl-terminated (butadiene-co-acrylonitrile) blend, *Soft Matter*, Vol. 9, (2013), 2899-2911.
19. Zhang W., Lin M., Winesett A., Dhez O., Kilcoyne A., Ade H., Rubinstein M., Shafi K., Ulman A., Gersappe D., Tenne R., Rafailovich M., Sokolov J. y Frisch H., The use of functionalized nanoparticles as non-specific compatibilizers for polymer blends, *Polymers Advances Technology*, Vol. 22, (2011), 65-71.
20. Vaia R., Teukolsky R. y Giannelis E., Interlayer structure and molecular environment of alkylammonium-layered silicates, *Chemistry of Materials*, Vol. 6, (1994), 1017-1022.
21. Ray S. y Bousmina M., Effect of Organic Modification on the Compatibilization Efficiency of Clay in an Immiscible Polymer Blend, *Macromolecular Rapid Communications*, Vol. 26, (2005), 1639-1646.
22. Ray S., Bousmina M. y Maazouz A., Morphology and properties of organoclay modified polycarbonate/poly(methyl methacrylate) blend, *Polymer Engineering Science*, Vol. 46, (2006), 1121-1129.

23. Hong J., Kim Y., Ahn K., Lee S. y Kim C., Interfacial tension reduction in PBT/PE/clay nanocomposite, *Rheological Acta*, Vol. 46, (2007), 469-478.
24. Xing P., Bousmina M., Rodriguez, D. y Kamal M., Critical experimental comparison between five techniques for the determination of interfacial tension in polymer blends: model system of polystyrene/polyamide-6, *Macromolecules*, Vol. 33, (2000), 8020-8034.
25. Khatua B., Lee D., Kim H. y Kim J., Effect of Organoclay Platelets on Morphology of Nylon-6 and Poly(ethylene-ran-propylene) Rubber Blends, *Macromolecules*, Vol. 37, No. 7, (2004), 2454-2459.
26. Hong J., Namkung H., Ahn K., Lee S. y Kim C., The role of organically modified layered silicate in the breakup and coalescence of droplets in PBT/PE blends, *Polymer*, Vol. 47, (2006), 3967-3975.
27. Elias L., Fenouillot F., Majesté J., Martin G. y Cassagnau P., Migration of nanosilicaparticles in polymer blends, *Journal Polymer Science. Part B: Polymer Physics*, Vol. 46, (2008), 1976-1983.
28. Hatui G., Das Ch., Kalra S., Basu T. y Yue C., Effect of Mixing Sequence of Polymer and Nanofillers on Thermo Mechanical as well as Morphological Property of the Nanocomposites, *Journal of Materials Science Research*, Vol. 2, No.1, (2013), 49-58.
29. Pastor J., Gallego R., Basurto F., Núñez K. García-López D. y Merino J., Study of Different Mixing Sequences in Polymer Blends Reinforced with Nano-Clays, *Macromolecular Symposia*, (2012), 140-144.