



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
ZARAGOZA**

**MATERIALES NANOCOMPUESTOS A BASE
DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD Y
ARCILLAS BENTONITAS QUIMICAMENTE
MODIFICADAS**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
I N G E N I E R O Q U I M I C O
PRESENTA:
BLANCA ISABEL ROLDAN FERNANDEZ

DIRECTOR DE TESIS: DR. ANTONIO SANCHEZ SOLIS

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES - UNAM



MEXICO, D. F.

2007



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.

A mis Padres y Hermanos

A mi Madre, Blanca Estela Fernández Uribe que es el ser más maravilloso, gracias por todo el amor, apoyo y comprensión que me has brindado, gracias por estar siempre conmigo en los momentos mas felices y tristes de mi vida, por tu gran fuerza y valentía, por tu incansable lucha para sacarnos adelante a mi y a mis hermanos siempre dispuesta a dar lo mejor de ti, por ser la gran mujer y madre a la que admiro y de quien siempre estaré orgullosa.

A mi Padre, Mario Roldán Mendoza, por ser un hombre grande y maravilloso, gracias por tus valiosos consejos y sinceras palabras por dedicarme tu tiempo a escucharme, por ser un hombre tierno y paciente que me hace sentir muy protegida y amada, gracias por tu esfuerzo que día con día realizas para ver cumplidos nuestros sueños. Me enorgullece enormemente tener un papá como tú, al que siempre he admirado.

A mis Hermanos, Margarita, Mario y Adriana, gracias por estar a mi lado apoyándome, por la confianza que me brindan y por los innumerables momentos que hemos pasado juntos; porque la vida no seria la misma sin ustedes.

Con amor, respeto y admiración

Blanca Isabel Roldán Fernández

A g r a d e c i m i e n t o s

Al Dr. Antonio Sánchez Solís: el más sincero agradecimiento por el inmenso apoyo y confianza que en mí depositó, por haberme brindado su conocimiento y amplia experiencia cuando más lo necesité, por la enorme paciencia que me tuvo, y por su manera tan peculiar de ser.

Al Ing. Químico Ernesto Sánchez Colín en el área de pruebas mecánicas de materiales.

A la Dr. Mirna Estrada Yáñez, en el área de Laboratorio de Química

Al Químico Miguel Ángel Canseco Martínez, en el área de Caracterización química, física y térmica de polímeros.

A I.Q. Leticia Baños por las determinaciones de rayos X.

A Gustavo Morales Toledo, por apoyarme en todo momento, por ser una persona importante en mi vida, y por su confianza.

A Fausto Calderas por el apoyo en las pruebas Reológicas y sus valiosos conocimientos en la carrera, a Lupita, Edith, Elizabeth, Karla, Gabriel, Alejandro, Luís e Iván por toda la ayuda, apoyo y amistad que me brindaron. Así como a todos mis compañeros de Reología.

A mis amigos y compañeros por su amistad y de quienes me llevo los recuerdos más bellos de mi estancia en la Universidad, para ellos:

Victorino, Eduardo, Ernesto, Pablo, Juan Jiménez, Iliana, Juan, Enrique, Justino, Maribel, Sandra, Rocío, Christian, Ricardo, Edgar, Luís, Juan Manuel, Ismael, Javier, Francisco Méndez y Federico.

Un agradecimiento muy especial a D.M.A por tu siempre oportuna intervención, por guiar mi camino y ser la persona más incondicional que he conocido.

A la FES Zaragoza.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales.

Índice

RESUMEN	1
INTRODUCCION	2
OBJETIVO	4
HIPOTESIS	5
1. GENERALIDADES	6
1.1 Polímeros	6
1.1.1 Propiedades	8
1.1.1.1 Propiedades mecánicas	8
1.1.1.2 Propiedades térmicas	10
1.1.1.3 Permeabilidad	13
1.1.2 Estructura	13
1.2 Polietileno	18
1.2.1 Polietileno de alta densidad	19
1.2.2 Aplicaciones	22
1.3 Arcillas	23
1.3.1 Estructura	23
1.3.2 Clasificación	26
1.3.3 Propiedades fisicoquímicas	26
1.3.4 Superficie específica	27
1.3.5 Capacidad de intercambio iónico	28
1.3.6 Capacidad de absorción y adsorción	29
1.3.7 Hidratación e inchamiento	29
1.3.8 Plasticidad	30
1.3.9 Tixotropía	30
1.4 Nanocompuestos	30
1.4.1 Nanocompuestos con arcillas	31
1.4.2 Nanocompuestos con poliolefinas	33
1.5 Técnicas de caracterización	37
1.5.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	37
1.5.2 Pruebas mecánicas	38
1.5.3 Pruebas reológicas	38
1.5.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	39
1.5.5 Espectroscopía de fotoelectrones por rayos X (XPS)	39
1.5.6 Difracción de rayos X	39
1.5.7 Análisis termogravimétricos (TGA)	40

2.	PROCESAMIENTO	42
2.1	Procesamiento de plásticos	42
2.2	Extrusión	43
2.3	Características de un extrusor mono-husillo	45
2.4	Extrusor doble husillo	48
2.5	El Dado del extrusor	53
2.6	Extrusión reactiva	54
2.7	Inyección de plásticos	55
2.8	El ciclo de inyección	58
3.	DESARROLLO EXPERIMENTAL	62
3.1	Materia primas y reactivos químicos	63
3.2	Equipos	65
3.3	Parte experimental	67
3.3.1	Determinación de la capacidad de intercambio catiónico de las arcillas	67
3.3.2	Preparación de la arcilla	69
3.3.3	Injerto de anhídrido maleico sobre polietileno	70
3.3.4	Preparación de nanocompuestos mediante el cabezal mezclador estático	72
3.3.5	Inyección	73
3.3.6	Pruebas mecánicas	74
3.4	Formulaciones	75
4.	RESULTADOS Y ANALISIS	78
5.	CONCLUSIONES	85
6.	BIBLIOGRAFIA	87
	ABREVIATURAS	91
	GLOSARIO	92



Resumen

El uso de polímeros tiene gran importancia en el ámbito comercial, cabe mencionar que representa el 6% del producto interno bruto del país. Los materiales nanocompuestos pueden ser fabricados con materiales 100% reciclados, por lo que su reutilización es una alternativa viable de impacto social y ambiental. Con este proyecto se contribuye al reciclaje de polímeros con la utilización de arcillas mexicanas.

El presente trabajo, comprende la producción de nanocompuestos poliméricos mediante la utilización de una matriz de polietileno de alta densidad y refuerzos de nanopartículas de arcillas bentonitas químicamente modificadas.

Se prepararon una serie de mezclas con polietileno de alta densidad 60120, Anhídrido maleico (MAH), Peróxido de benzoilo (BPO) y arcillas intercaladas con aminoácido L-Lisina. También se preparó una serie de formulaciones con arcilla sin intercalar. Ambas se procesaron por extrusión eligiéndose en cada caso las mezclas que mejor comportamiento presentaron en los resultados de las pruebas mecánicas y de impacto Izod, además fueron caracterizadas por difracción de rayos-X, DSC , TGA, SEM y pruebas reológicas.

Estos nuevos nanocompuestos poliméricos, donde se utilizó arcilla del estado de Puebla sin modificación química y un cabezal mezclador estático, presentaron un notable mejoramiento en las propiedades ensayadas.



INTRODUCCION

El campo de los nanocompuestos con polímeros ha atraído considerablemente la atención mundial debido a que con este método se pueden mejorar las propiedades de los polímeros y extender sus aplicaciones, utilizando refuerzos a escala molecular más que formular microcompuestos convencionales con cargas [1]. Por ejemplo, los nanocompuestos hechos de resina epoxi-arcilla han tenido grandes mejoras en el módulo elástico y esfuerzo a tensión [2].

Los nanocompuestos son una combinación de dos o más fases, que contienen diferentes composiciones o estructuras, donde al menos una de las fases está en la escala nanométrica. Estos materiales exhiben conductas diferentes con relación a los materiales compuestos convencionales que presentan estructuras a microescala, debido principalmente al pequeño tamaño de la unidad estructural y a la gran relación superficie-volumen [3, 4].

Las arcillas son usadas como aditivos porque son materiales que están compuestos por placas de silicato que pueden ser intercaladas con moléculas orgánicas [4, 5]. Se ha demostrado que hay varios niveles de organización en las arcillas minerales. Las partículas más pequeñas, las partículas primarias, son del orden de 10 nanómetros (10 nm) y están compuestas de apilamientos de placas paralelas, con un promedio de diez por partícula.

En la mezcla de polímeros y arcillas, la falta de afinidad entre el silicato hidrofílico y el polímero hidrofóbico hacen difícil de alcanzar una mezcla homogénea. La solución a este problema de compatibilidad entre las capas de la arcilla y el polímero se alcanza a través de reacciones de intercambio iónico, lo que incrementa la organofilicidad de la superficie de la capa de la arcilla; como consecuencia disminuye la energía de superficie de la arcilla y se mejora el mojado con la matriz polimérica [6].



En el presente trabajo se enfocó a la producción de nanocompuestos a base de polietileno de alta densidad injertado con anhídrido maleico y arcillas bentonitas químicamente modificadas con el aminoácido L-Lisina.

Dado que las propiedades de los nanocompuestos están directamente relacionadas por el grado de mezclado existente entre sus fases, y considerando que los constituyentes por lo general son inmiscibles entre si, obteniéndose compuestos pobremente mezclados, se utilizó un cabezal mezclador estático que produce esfuerzos extensionales, para llevar a cabo una mejor mezcla de las fases y exfoliación de los tactoides de arcillas.



OBJETIVO

General:

- Producir nanocompuestos a base de polietileno de alta densidad y arcillas que presenten propiedades fisicomecánicas mejores que las del polímero precursor.

Particulares:

- Establecer el método azul de metileno para la determinación de la capacidad de intercambio iónico de arcillas bentonitas y montmorillonitas.
- Optimizar la técnica y caracterización de la intercalación del aminoácido L-Lisina en arcillas.
- Determinar los mejores parámetros de procesamiento para la producción de poliolefinas con arcillas para extrusión e inyección.



HIPOTESIS

La interacción de la sal del aminoácido L-Lisina en la arcilla producirá un efecto de compatibilidad con el polietileno de alta densidad injertado con anhídrido maleico. La mezcla en fundido tendrá mejor dispersión y distribución de la láminas de arcilla al someterlo a fuerzas elongacionales en el cabezal mezclador estático. Este método producirá un nanocompuesto polimérico exfoliado con mejores propiedades físicas que el polímero precursor.



1. GENERALIDADES

1.1 Polímeros

La materia está constituida por moléculas que pueden ser de tamaño normal o moléculas gigantes llamadas polímeros, de peso molecular entre 10^4 - 10^7 . Su nombre se deriva de las palabras griegas “poli” y “meros” que significan “mucho” y “partes” respectivamente.

Los polímeros se producen por la unión de cientos o miles de moléculas pequeñas denominadas monómeros que forman enormes cadenas de las formas más diversas. Algunas parecen fideos, otras tienen ramificaciones, algunas más se asemejan a las escaleras de mano y otras son como redes tridimensionales.

Un polímero frecuentemente no posee moléculas individuales todas del mismo peso molecular, y no es necesario que tengan todas la misma composición química y la misma estructura molecular.

Existen polímeros naturales de gran valor comercial como el algodón, formado por fibras de celulosa, la seda que es una poliamida semejante al nylon y la lana, el hule proveniente del árbol de Hevea y del arbusto del Guayule, entre otros. Sin embargo, la mayor parte de los polímeros que usamos en nuestra vida diaria son materiales sintéticos con propiedades y aplicaciones variadas.

El estudio de las propiedades de los polímeros comenzó gradualmente y lo que los distingue de los materiales que les dieron origen son sus propiedades fisicoquímicas. En general, los polímeros tienen una excelente resistencia mecánica debido a que las grandes cadenas poliméricas se atraen. Las fuerzas de atracción intermoleculares dependen de la composición química del polímero y pueden ser de varias clases. Las fuerzas que se encuentran en la naturaleza se clasifican habitualmente en fuerzas primarias (interacciones mayores a 50 kcal/mol), entre éstas se encuentran las uniones iónicas y covalentes; y fuerzas secundarias (interacciones inferiores a 10 kcal/mol).

Las fuerzas intermoleculares determinan el estado de agregación del sistema bajo condiciones dadas de presión y temperatura; así como sus propiedades físicas tales como, volatilidad, viscosidad, tensión superficial, miscibilidad y solubilidad.



Por un lado, las fuerzas inductivas aparecen al poner en contacto dos tipos de moléculas, el primer tipo con un dipolo permanente, induciendo un momento dipolo en el segundo tipo de moléculas, produciendo así un desplazamiento nuclear y electrónico, el cual se conoce como polarizabilidad de la molécula.

Por otro lado, se encuentran las fuerzas de Van der Waals, también llamadas fuerzas de dispersión, presentes en las moléculas de muy baja polaridad, generalmente hidrocarburos. Son fuerzas que provienen de dipolos transitorios, como resultado de los movimientos de electrones, por lo que en cierto instante una porción de la molécula se vuelve ligeramente negativa, mientras que en otra región aparece una carga positiva equivalente, formando dipolos no-permanentes. Estos dipolos producen atracciones electroestáticas muy débiles en las moléculas de tamaño normal, pero en los polímeros, formados por miles de estas pequeñas moléculas, las fuerzas de atracción se multiplican y llegan a ser enormes.

Algunos polímeros naturales y muchos de los polímeros sintéticos son homopolímeros, esto es, polímeros obtenidos de un solo tipo de monómero, por ejemplo el polietileno, el PVC o el polipropileno. Sin embargo, existe un gran número de polímeros que contienen unidades de repetición de más de una unidad química estructural, a los cuales se les llama copolímeros. combinaciones de monómeros se realizan para modificar las Estas propiedades de los polímeros y lograr nuevas aplicaciones.

Lo que se busca es que cada monómero imparta sus propiedades particulares al material final, por ejemplo, en el termopolímero acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), el acrilonitrilo aporta su resistencia química, el butadieno su flexibilidad y el estireno imparte al material la rigidez que requiera la aplicación particular. Evidentemente al variar las proporciones de los monómeros, las propiedades de los copolímeros van cambiando, de manera que el proceso de copolimerización permite hasta cierto punto fabricar polímeros a la medida. Además, no solo se modifican las propiedades al variar las proporciones de los monómeros, sino también al variar su posición dentro de las cadenas. Las mezclas físicas de polímeros, que no llevan uniones permanentes entre ellos, también contribuyen a la enorme versatilidad de los materiales poliméricos. Son el equivalente a las aleaciones metálicas. En ocasiones se mezclan para mejorar alguna propiedad, aunque generalmente a expensas de otra.

Sin embargo, en muchos casos hay un efecto sinérgico, en el sentido de que las propiedades son mejores que las de cualquiera de los polímeros originales. Esto no es frecuente, puede ocurrir únicamente cuando existe perfecta compatibilidad ente los polímeros y por regla general no la hay, así



que en la mayoría de los casos debe agregarse un ingrediente más para compatibilizar la mezcla. Para lograr esto último, casi siempre se emplea un copolímero injertado, o uno de bloque que contenga unidades estructurales de los polímeros que constituyen la mezcla. Otras veces se mezcla simplemente para reducir el costo de material.

En otros casos, pequeñas cantidades de un polímero de alta calidad puede mejorar la del otro, al grado de permitir una nueva aplicación [7,8].

1.1.1 Propiedades.

1.1.1.1 Propiedades mecánicas.

Cuando se compara la estructura de los polímeros con cualquier otro material se encuentra que el vidrio o los metales presentan una estructura más compacta, esto en consecuencia provoca que presenten mayor resistencia mecánica, pero también se convierten en materiales frágiles y difíciles de moldear. La diferencia radica en que los plásticos presentan una estructura molecular, mientras que los metales y el vidrio presentan una estructura atómica. Por esta razón los polímeros presentan una resistencia mecánica relativamente menor, un módulo de elasticidad menor y dependencia de las propiedades mecánicas con respecto al tiempo.

Sin embargo, las propiedades pueden ser modificadas mediante aditivos, cargas, refuerzos o la unión con otros plásticos, así como mediante variantes en los procesos de transformación. De esta forma y mediante la aplicación de nuevas tecnologías se incrementan sus propiedades mecánicas como la resistencia a la tensión o al impacto.

Se han desarrollado numerosos ensayos normalizados para poder caracterizar a los polímeros según sus propiedades, con el fin de llevar a cabo un buen control de calidad. La mayoría de los ensayos físicos requieren medidas no destructivas, o bien, que no dan como resultado el cambio químico del material.

Uno de los ensayos mecánicos que suministra más información es la determinación de la curva esfuerzo-deformación. El cociente del esfuerzo aplicado y la deformación, en la parte proporcional de la curva, se denomina Módulo de Young, también se llama Módulo de elasticidad o Módulo de tensión.



Valores elevados de Módulo de Young indican que el material es rígido y resistente al alargamiento. En general, los polímeros se clasifican en 5 categorías (Figura 1). El comportamiento esfuerzo-deformación de un material depende de cómo se realice el ensayo y del estado físico del material, por ejemplo, si la prueba se realiza por encima o por debajo de la T_g del material.

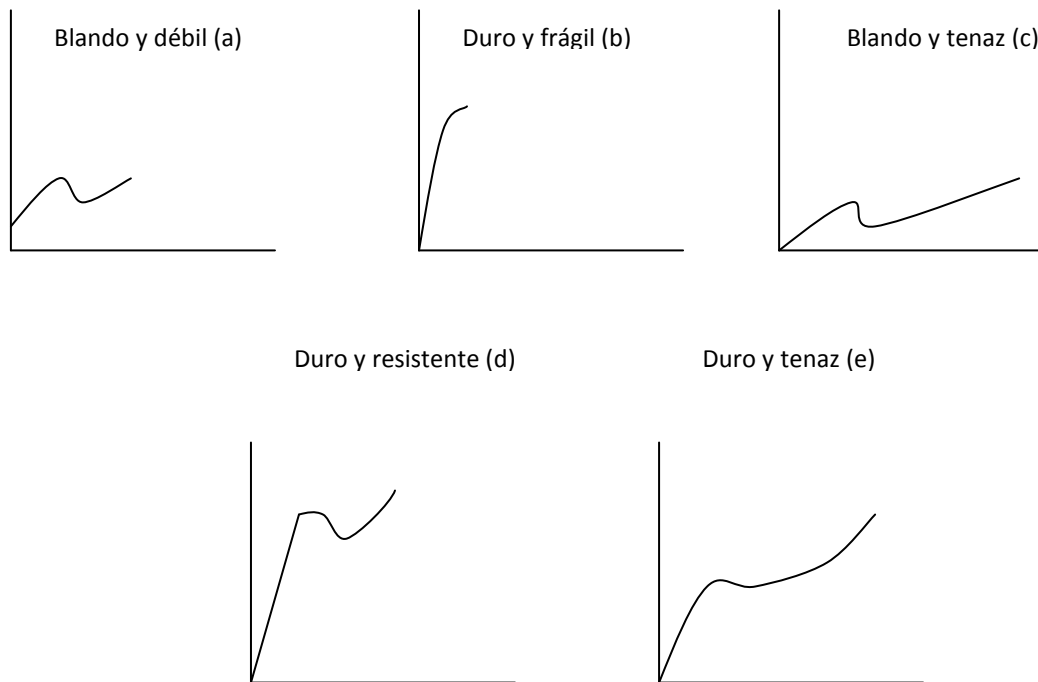


Figura 1. Curvas de esfuerzo-deformación para varios tipos de materiales poliméricos [8].

Otros ensayos físicos que se utilizan frecuentemente para caracterizar polímeros se describen brevemente a continuación:

La resistencia a la tensión es la capacidad que presentan los polímeros a oponerse a la deformación, determinándose por la fuerza de tensión por unidad de área transversal que resiste una muestra antes de ceder. Los valores altos indican gran resistencia [8].

La resistencia a la flexión o módulo de flexión es una medida del esfuerzo que soportan antes de doblarse. Con valores altos de resistencia a la flexión y módulo de flexión se tiene materiales que soportan grandes cargas y son rígidos, características necesarias para su aplicación en la fabricación de aparatos electrodomésticos, instrumentos, estuches y otros más. Para el caso de aplicaciones que requieran flexibilidad como suelas de tenis, mangueras y empaques, son necesarios módulos de flexión bajos.



La resistencia a la compresión es la propiedad que presentan los polímeros a oponerse a una fuerza que los presiona o comprime hasta obtener su grado de ruptura o deformación. Esto se aplica en las losetas y pisos, muebles, tuberías enterradas y contenedores; los valores altos indican gran resistencia a la compresión.

La resistencia al impacto es una medida de la energía necesaria para romper una muestra; no es una medida del esfuerzo necesario para romper el material. En esta prueba se determina la resistencia a los golpes o impactos que soportarán los plásticos. Algunas aplicaciones donde se requiere resistencia al impacto es en cajas de refrescos, contenedores industriales, equipos de seguridad, cascos, lentes, etc.

La deformación a carga constante es la deformación de una probeta causada por la aplicación de cargas determinadas. Un alargamiento o deformación recuperable se llama deformación elástica, en este caso las moléculas tensionadas vuelven a ocupar sus posiciones relativas originales después de la desaparición de la fuerza aplicada.

La elongación a fractura es la máxima extensión que alcanza una probeta hasta la ruptura, reportándose en porcentaje.

1.1.1.2 Propiedades térmicas.

Como otras propiedades, el comportamiento térmico también es función de su estructura. De acuerdo a su comportamiento térmico los polímeros se clasifican en termoplásticos y termofijos. Los polímeros termofijos son materiales que se mantienen rígidos y sólidos a temperaturas elevadas. Son materiales reticulados en todas direcciones y debido a su estructura no son moldeables, son infusibles y resisten altas temperaturas, no pueden ser disueltos y raramente se hinchan.

Los polímeros termoplásticos consisten en macromoléculas lineales o ramificadas, unidas unas con otras mediante fuerzas intermoleculares, estos materiales se caracterizan por transformarse de sólido a líquido y viceversa por acción del calor. Se disuelven o por lo menos se hinchan al contacto con solventes. A temperatura ambiente pueden ser blandos o duros, frágiles y rígidos, su comportamiento se deriva de la estructura molecular.



A temperaturas altas, los polímeros termoplásticos se vuelven líquidos y muy viscosos. Las cadenas están constantemente en movimiento cambiando su forma y deslizándose unas sobre las otras. Al enfriarse el polímero se vuelve un sólido duro, rígido y frágil; puede solidificarse formando un sólido amorfo o uno cristalino. Los polímeros con fuertes irregularidades en su estructura tienden a formar sólidos amorfos y los polímeros con cadenas muy simétricas tienden a cristalizar, por lo menos parcialmente.

Un polímero amorfo a temperaturas altas está en forma de un líquido viscoso, al enfriarlo se vuelve cada vez más elástico, hasta que llega a la temperatura de transición vítrea (T_g), se convierte entonces en un sólido duro, rígido y frágil. Lo que sucede es que conforme disminuye la temperatura el polímero se contrae porque las cadenas se mueven menos y se atraen más.

Dado que va disminuyendo el volumen libre, es decir, los espacios entre las moléculas, los segmentos de las cadenas tienen cada vez menos lugar para girar, hasta que al llegar a T_g , dejan de hacerlo, el material se pone rígido y en esas condiciones se vuelve vítreo, es decir, frágil porque como sus cadenas aunque todavía vibran ya no pueden girar para cambiar su posición por lo que no tienen manera de amortiguar los impactos.

A esta restricción del movimiento molecular también contribuye, por supuesto, la falta de suficiente energía debida a las bajas temperaturas. Evidentemente, el estado vítreo lo alcanzan diferentes polímeros a diferentes temperaturas. Los que sean más flexibles, con menos grupos voluminosos o con heteroátomos en sus cadenas, podrán girar o permanecer flexibles a temperaturas menores que los otros.

En un polímero semicristalino existen dos transiciones: una, cuando cristaliza al enfriarlo (T_m) y la otra cuando el material resultante se vuelve vítreo (T_g).

Entre T_m y T_g , los cristalitos están embebidos en una matriz plástica o hulsosa y el material es correoso, pero abajo de T_g los cristales están dispersos en una matriz frágil_[8].

Abajo de T_g , el material es un sólido vítreo de gran rigidez, que se manifiesta por altos módulos que generalmente alcanzan los 106 psi. La única deformación posible se debe al estiramiento y doblamiento de los enlaces covalentes que unen a los átomos en la cadena, y al estiramiento de los enlaces intermoleculares, esta deformación no es permanente ni puede ser muy pronunciada.

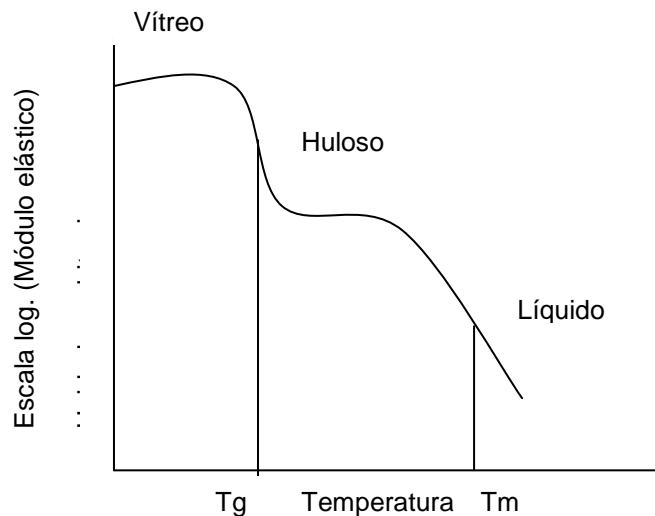


Figura 2 Esquema de la variación del módulo elástico con respecto a la temperatura para un polímero de cadena larga_[9].

A temperaturas superiores a T_g , la deformación es más extensa y más dependiente del tiempo, porque las moléculas ya tienen mayor libertad y cambian continuamente su forma y hasta cierto punto su posición.

La aplicación del esfuerzo tiende a orientar a las moléculas en favor de configuraciones que tiendan a hacer trabajo. Por ejemplo, un esfuerzo de tensión extiende a las moléculas y las orienta en la dirección del esfuerzo aplicado porque así se produce una elongación de la muestra. Si la temperatura es mayor, pero muy cercana a T_g , la deformación es prácticamente reversible y se debe al reordenamiento de segmentos cortos de las cadenas.

Entre T_g y T_m , el material es huloso porque las cadenas están enmarañadas y eso dificulta su movimiento. A temperaturas cercanas a T_m y mayores, las cadenas poliméricas ya se deslizan y separan, formando un flujo viscoso.

Así como en las propiedades mecánicas también hay ensayos físicos para la determinación de las propiedades térmicas de los polímeros. Por ejemplo, la temperatura de ablandamiento Vicat, que es la temperatura que puede soportar un plástico antes de deformarse, sin que se ejerza esfuerzo mecánico alguno sobre él. Esta característica ayuda a determinar a qué temperatura se ablanda o deforma el polímero, y se aplica en pruebas para envases llenados con líquidos calientes, películas, láminas y aplicaciones en exteriores.



La temperatura de deflexión, HDT por sus siglas en inglés, es aquella que soporta un material antes de deformarse cuando está sujeto a una carga continua. Esta propiedad es muy importante para aplicaciones a temperaturas altas, por que indica cuales son los plásticos que soportan más una carga a una determinada temperatura. Se utiliza por ejemplo en partes automotrices, partes eléctricas que exceden a la temperatura ambiental.

La conductividad térmica es la cantidad de calor que transmiten los materiales a través de ellos. Las unidades para la determinación de esta temperatura son: cal cm/seg cm², con respecto al área del espécimen. Esta propiedad sirve para conocer que polímeros tienen el mejor aislamiento térmico, siendo mejores los que presentan valores bajos en conductividad térmica.

1.1.1.3 Permeabilidad.

La permeabilidad es una propiedad que tienen gran importancia en la utilización de los polímeros del sector envase, por ejemplo láminas, películas y botellas. La permeabilidad frente a gases y vapor de agua es un criterio esencial para la selección del tipo de material, según el producto a envasar: alimentos, frutas secas, bebidas carbonatadas, embutidos y otros.

En la mayoría de los casos se requiere que los materiales eviten el paso de determinados gases como el CO₂, el NO₂, el vapor de agua y otros. También se encuentran casos en que es importante que se permita el paso de sustancias como el O₂, por ejemplo, en el caso de legumbres para conservar una buena apariencia [7,9].

1.1.2 Estructura.

Todos los materiales sólidos pueden clasificarse de acuerdo a su estructura molecular en cristalinos y amorfos, aunque esencialmente no se presentan estos casos. En la realidad, en los polímeros existen regiones cristalinas y amorfas. Las regiones cristalinas son aquellas en las que las cadenas se doblan varias veces en zig-zag y están alineadas formando las agrupaciones llamadas cristalitas; y otras regiones amorfas, en la que las cadenas se enmarañan en un completo desorden.



El grado de cristalinidad de los polímeros, que por su estructura regular y por la flexibilidad de sus cadenas tienen mayor tendencia a cristalizar, depende de las condiciones de la cristalización. Si el polímero cristaliza a partir del material fundido, habrá más imperfecciones porque las cadenas se enredan y el medio es muy viscoso, lo cual dificulta el ordenamiento de ellas.

En cambio, si el polímero cristaliza de una solución diluida, es posible obtener cristales aislados con estructuras bien definidas, como en el caso del polietileno en donde se distinguen las llamadas lámelas formadas por cadenas dobladas muchas veces sobre sí mismas. En estos casos, si la solución contiene menos de 0.1 % de polímero, la posibilidad de que una misma cadena quede incorporada a varios cristales se reduce o se elimina.

La cristalización a partir del polímero fundido conduce a la formación de dos fases: cristalina y amorfa, con algunas cadenas participando en varios cristalitas, actuando como moléculas conectoras. También es frecuente que los cristalitas mismos se agrupen radialmente a partir de un punto de nucleación y crezcan en él formando esferulitas. Un enfriamiento muy rápido puede reducir considerablemente el grado de cristalinidad.

Los cristalitas también pueden agruparse de otras maneras, generando fibrillas. La formación de fibrillas en lugar de esferulitas dependerá de factores tales como la flexibilidad de la cadena y las interacciones entre ellas, el peso molecular del polímero, la rapidez de enfriamiento y en muchos casos del tipo de esfuerzo al cual se somete al material durante el procesamiento.

Los cristales fibrilares pueden producirse en los procesos de inyección, o de extrusión y durante el proceso de estirado de algunos materiales que se emplean en la industria textil (nylon y poliéster).

Un polímero parcialmente cristalino, generalmente tiene mayor resistencia mecánica que el mismo material con estructura amorfa. La mayor resistencia o mayor módulo se debe al gran número y espaciamiento regular de los espacios intermoleculares en las estructuras cristalinas.

En los polímeros amorfos, el número de estas interacciones es menor y su espaciamiento es errático, así que al aplicarles esfuerzos, muchas secciones del polímero se extienden o deforman libremente. Como se muestra en la Figura 3.

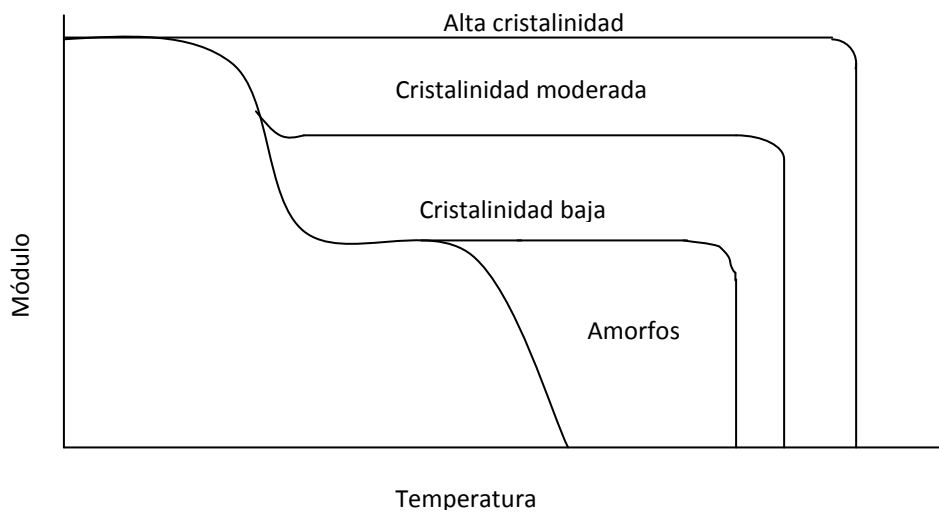


Figura 3. Efecto de la cristalinidad sobre el módulo en función de la temperatura [9].

La velocidad de cristalización depende de factores cinéticos como la flexibilidad de las moléculas, las condiciones de la cristalización y el grado de cristalización, que afecta la capacidad de los segmentos de cadena para acomodarse en sus posiciones dentro de la red cristalina.

Flexibilidad de las moléculas.

Para que un polímero cristalice las moléculas deben tener suficiente elasticidad, es decir, la movilidad necesaria para colocarse en posiciones precisas durante el proceso de cristalización.

Uno de los polímeros con cadenas más flexibles es el polietileno, cuyos segmentos giran fácilmente y eso explica la gran tendencia a cristalizar. En el polietileno todos los sustituyentes son átomos de hidrógenos y aunque desde luego se repelen su tamaño es pequeño lo que produce que las moléculas de polietileno sean bastante flexibles, lo cual le permite cristalizar con facilidad, especialmente cuando no tienen ramificaciones, como en el caso del polietileno de alta densidad.

Cuanto mayor es el tamaño de los átomos o grupos químicos y mayor es su polaridad, más fuerte es la repulsión, más se dificulta el giro y menos flexible es la molécula. Así, en el policloruro de vinilo (PVC) uno de los sustituyentes es cloro, átomo de gran tamaño y alta polaridad. La resistencia al giro de los segmentos es muy grande y el PVC, por tanto, es un polímero rígido con grado de cristalinidad que rara vez sobrepasa el 20%.



Las estructuras químicas que influyen sobre las cadenas poliméricas son:

a) Enlaces dobles. Los átomos unidos por la doble ligadura no pueden girar; sin embargo, los segmentos de cadena que le siguen gozan de gran movilidad, precisamente porque los carbonos del doble enlace tienen un sustituyente menos, que si se tratara de enlaces sencillos. Esto explica la gran flexibilidad de los hules de isopreno o de butadieno, que tienen dobles enlaces en sus cadenas. La presencia de enlaces dobles conjugados imparte rigidez a las moléculas de los polímeros, como le ocurre al PVC cuando se degrada por pérdida de ácido clorhídrico; el PVC degradado es más rígido.

b) Grupos aromáticos. Los anillos bencénicos producen rigidez en las moléculas y a veces evitan la cristalización o la reducen. Aunque esto no necesariamente es un defecto, cuando se desea transparencia en un polímero se seleccionan éstos. Por otro lado, cuando los grupos aromáticos forman parte del esqueleto, en vez de estar colgando de él, y cuando su colocación es simétrica, el material puede tener alta cristalinidad, a lo cual ayuda una elevada polaridad, como en el caso del polietilen-tereftalato. Las cualidades de alta polaridad y alta cristalinidad son esenciales para que un polímero forme buenas fibras. Sólo así tendrá la resistencia tensil que se requiere.

c) Heteroátomos en el esqueleto. Heteroátomos son los átomos que no son de carbono. Por ejemplo, en el caso de que en la cadena central se encuentren átomos de azufre o de oxígeno. En estos casos las cadenas son muy flexibles porque los heteroátomos no tienen sustituyentes que obstaculicen el giro de los segmentos que le siguen. El enlace más flexible que se conoce, por lo menos de los que existen en polímeros, es el de silicio-oxígeno. Por eso los silicones forman materiales tan flexibles y retienen esa flexibilidad a temperaturas hasta 100 °C bajo cero.

d) Grupos alquilo. Los grupos metílicos del propileno estorban mucho para el giro de los segmentos y obligan a la molécula a tomar una forma helicoidal, en esta conformación se minimizan las interacciones de estos grupos metilos con otros átomos de la molécula de polipropileno. Sin embargo, esto no impide la cristalización del polipropileno cuando se trata del isotáctico o del sindiotáctico. La consecuencia es una densidad muy baja (0.91 g/cm³) por el espacio libre que queda dentro de la hélice. Si los grupos alquílicos son de mayor tamaño las moléculas adyacentes se separan, dejando entre ellas mayor volumen libre y los polímeros se vuelven más flexibles, presentando una menor temperatura de fusión y bajas densidades. Pero cuando esas cadenas laterales alcanzan longitudes considerables, con 10 a 12 átomos de carbono, y no tienen ramificaciones, vuelve a ser posible la cristalización por el ordenamiento de esas cadenas laterales, ya sea dentro de la propia molécula o entre moléculas adyacentes.



El efecto de la temperatura sobre la cristalización de los polímeros es complejo. Por una parte, se requieren temperaturas altas para impartir a las moléculas poliméricas suficiente energía cinética (movilidad local de los segmentos) para que puedan acomodarse en la red cristalina. Pero sólo a bajas temperaturas van a permanecer en forma estable en los cristales. El balance entre esas dos condiciones produce una rapidez máxima de cristalización a una temperatura intermedia.

•Grado de cristalinidad.

El grado de cristalinidad se determina por factores como la regularidad de la estructura molecular y la polaridad de las moléculas, que al aumentar la atracción entre cadenas adyacentes tiende a colocarlas ordenadamente en el cristal y mantenerlas firmemente en él. A su vez, la regularidad estructural se determina por:

a) Simetría: En general, aquellas moléculas con mayor simetría presentan mayor tendencia a cristalizar, por ejemplo, la presencia de anillos aromáticos en una cadena puede dar origen a distintas estructuras; una de estas es de mayor simetría y representa un polímero más cristalino que los otros.

b) Tacticidad: Los polímeros isotácticos y los sindiotácticos tienen regularidad estructural y son cristalinos, mientras que los atácticos son amorfos. Los polímeros isotácticos y los sindiotácticos tienen mayor resistencia mecánica, mayor densidad, más alta temperatura de fusión, son más resistentes a la acción de los disolventes, y poseen menor transparencia, en comparación con los mismos materiales en la variedad atáctica.

c) Configuración CIS vs. TRANS: Existen dos tipos de hule natural que provienen del isopreno, ya que este presenta dos configuraciones posibles. La primera se llama configuración CIS que es irregular y les impide cristalizar, este tipo de configuración la presentan el hule de la hevea y el de Guayule que se caracterizan por su flexibilidad y su elasticidad. En cambio, la configuración TRANS con gran regularidad estructural, está presente en el hule de gutapercha, que es cristalino, mucho menos elástico, con alta dureza, por lo que se lo emplea como cubierta de pelotas de golf [9]



1.2 Polietileno.

El polietileno es el polímero de mayor importancia comercial y esto puede atribuirse a:

- Su bajo costo, por lo barato de la materia prima y el alto nivel de producción.
- Su baja polaridad que le hace tener excelentes propiedades eléctricas (Resistencia dieléctrica >600 kV/cm, tendencia a conservar cargas eléctricas estáticas, induciendo a la aparición de microarcos eléctricos o la atracción de polvo).
- La facilidad de su procesamiento por técnicas muy variadas.
- Sus aceptables propiedades mecánicas.
- Su baja absorción de humedad.

A esta cualidad, se añade su gran versatilidad, lo cual puede sorprender si se considera que es el polímero más sencillo y sin embargo debemos recordar que puede haber en él gran variabilidad estructural debido al número, distribución y clase de las ramificaciones en sus cadenas

Básicamente existen tres clases de polietilenos:

- El de alta densidad.
- El de baja densidad.
- El lineal de baja densidad.

Los dos primeros son homopolímeros y el último es un copolímero del etileno con otros monómeros.

Las diferentes variedades se distinguen en la práctica por las siguientes propiedades:

- El porcentaje de cristalinidad.
- La densidad.
- La temperatura de reblandecimiento.
- El índice de fluidez.



.2.1 Polietileno de alta densidad.

El polietileno de alta densidad (0.94 a 0.97 g/cm³) es un material de muy alta cristalinidad (85 a 95%) y temperatura de fusión 135°C. De las tres propiedades mencionadas, la cristalinidad es fundamental, y las restantes, son consecuencia de ella. A su vez, la alta cristalinidad de este tipo de polietileno se debe a que sus cadenas tienen muy pocas ramificaciones, por lo que pueden acomodarse bien en la red cristalina, a lo cual contribuye también la flexibilidad de las cadenas.

La gran aceptación que este material ha tenido, se debe a sus buenas propiedades físicas (densidad, absorción de agua, contracción), químicas (la estructura no polar del polietileno permite que mantenga alta resistencia al ataque de agentes químicos) y eléctricas (el polietileno de alta densidad es un excelente aislante eléctrico), combinadas con su bajo costo en comparación con el de otras resinas. Además, como se funde con precisión a temperaturas moderadas, puede procesarse fácilmente por muchos métodos y formularse para que cumpla con los requerimientos exactos de aplicaciones específicas.

Su resistencia a la oxidación, durante el procesamiento, y a la acción de los rayos solares, durante el uso, puede incrementarse fácilmente empleando antioxidantes, absorbentes de luz ultravioleta y otros aditivos.

La resistencia a tensión del polietileno no es tan alta como la de muchos otros plásticos, pero es una propiedad que rara vez limita su aplicación. Una de las grandes cualidades del polietileno de alta densidad es su tenacidad, que se mantiene hasta temperaturas muy bajas.

La resistencia al deslizamiento (creep), es una propiedad que depende del grado de cristalinidad y del peso molecular. Los polietilenos de alta densidad y alto peso molecular sufren menor deslizamiento que los de baja densidad aunque sean también de alto peso molecular. Pero esto no significa que si se desea bajo deslizamiento debe elegirse el polietileno con la mayor densidad disponible. De hecho, los mejores en este sentido están entre 0.945 y 0.950 y peso molecular alto: $M_w = 250\ 000$ a $300\ 000$ como índice de fluidez de 0.06 a 0.04, son los que se usan para hacer monofilamentos para cuerdas y tejidos, así como tubería de alta presión.

Los polietilenos de alta densidad tienen muy buena resistencia a los ácidos no-oxidantes, a los álcalis y a los disolventes en general. Sin embargo, para cada aplicación hay que hacer pruebas en las piezas terminadas para seleccionar la resina más adecuada.



El ataque químico puede producir fisuras, hinchamiento, coloraciones, fragilidad o pérdida de resistencia mecánica. En general, estos efectos son menores en los polietilenos de alta densidad que en los de baja.

La permeabilidad a los gases, vapores y líquidos es menor en los polietilenos altamente cristalinos que en los otros.

Otra propiedad importante es la resistencia al agrietamiento. Existen dos casos:

a) Agrietamiento provocado por atmósferas corrosivas, que exhiben las piezas de plástico en contacto prolongado con agentes tensoactivos (detergentes y humectantes) o con disolventes débiles, mientras están sujetas a esfuerzos mecánicos o tensiones internas que por sí solas serían insuficientes para producir fallas inmediatas.

También hay una influencia del peso molecular promedio numérico. En una serie de polietilenos de bajo peso molecular con la misma densidad, los de mayor peso molecular son los de mejor resistencia al agrietamiento.

Se ha reportado que los polietilenos con densidades de 0.95 a 0.953 y con índices de fluidez; de 4 a 8 tienen la mejor resistencia al agrietamiento^[9].

El agrietamiento probablemente comienza en las porciones amorfas que existen entre las regiones cristalinas. Esas zonas amorfas son más susceptibles al ataque químico, por su estructura menos compacta y las moléculas de bajo peso molecular van a ser extraídas, mientras las más grandes serán separadas por el agente químico y perderán cohesividad, lo que debilita al material y lo agrieta.

La alta cristalinidad produce mayor resistencia al ataque de agentes químicos, pero la rigidez que conlleva acentúa el riesgo de agrietamiento. Por eso se prefieren polietilenos con densidades altas (0.95-0.953), pero no las más altas, y a veces se mezcla con hules para bajar su rigidez.

b) Agrietamiento térmico, se presenta en algunos plásticos cuando se les mantiene bajo esfuerzos a temperaturas elevadas. Con frecuencia, la resistencia al agrietamiento térmico se mejora empleando resinas de menor densidad o reduciendo la rigidez por copolimerización.



Indudablemente, el agrietamiento térmico también contribuye a la degradación o ruptura de moléculas por la acción del calor, la luz y el oxígeno atmosférico.

Las condiciones de moldeo y el diseño de las piezas, contribuyen a crear en ellas las tensiones internas que eventualmente conducen a la fractura. Además de esas tensiones, las piezas también pueden estar sometidas a esfuerzos mecánicos durante el uso.

El polietileno de alta densidad se procesa por todas las técnicas usuales para termoplásticos: moldeo por inyección, extrusión, termoformado y soplado. Un factor importante en todos los casos es que la resina debe calentarse y enfriarse uniformemente. La velocidad del procesamiento depende de qué tan rápidamente se pueda calentar y enfriar la resina. La primera vez que alguien procesa polietileno de alta densidad, se sorprende por la cantidad de calor requerida para fundirlo y procesarlo.

Los extrusores, por ejemplo, deberán ser capaces de trabajar a temperaturas altas y de suministrar grandes cantidades de calor. Muchos productos extrudidos, con la posible excepción de la tubería, que necesita aditamentos especiales de dimensionamiento, usualmente requieren sólo ajustes de temperatura o modificaciones menores en el equipo para procesar polietilenos de alta, media y baja densidad.

Tratándose del termoformado, las cualidades especiales del polietileno de alta densidad lo hacen particularmente útil. Las láminas para termoformado hechas con polietilenos de baja densidad, tienden a colgarse, lo que no ocurre con el de alta, del cual se recomienda el de índice de fluidez 0.3 o menor, que además produce láminas de gran tenacidad y muy buena resistencia al agrietamiento ambiental.

Para hacer filamentos para cuerdas y tejidos, el mejor polietileno es el de alta densidad, por su mayor grado de cristalinidad, que le imparte alta resistencia tensil.

Cuando se trata de hacer artículos moldeados por inyección, el polietileno de alta densidad se prefiere sobre los otros, al igual que cuando la aplicación requiere mayor temperatura de flexión y en general, mayor resistencia mecánica.

Una desventaja de los polietilenos de alta densidad, es que las piezas moldeadas con ellos se contraen más que las hechas con polietilenos de menor densidad y la posibilidad de orientación residual también es mayor, lo cual puede conducir a distorsiones de las piezas. Otra característica de los



polietilenos de alta densidad que puede ser un inconveniente para algunas aplicaciones, es que no son transparentes debido a su alto grado de cristalinidad, ya que la elevada concentración de esferulitos origina dispersión de la luz.

Como los polietilenos de alta densidad tienen que ser procesados a temperaturas más altas que los de baja densidad, por la elevada viscosidad del fundido, el riesgo de que la resina se degrade es considerablemente mayor y debe tenerse especial cuidado al formularla, usando los estabilizadores más potentes.

Una desventaja más del polietileno de alta densidad, es que las variedades de bajo peso molecular tienden a ser frágiles [9].

1.2.2 Aplicaciones.

Algunas aplicaciones especiales de los polietilenos de alta densidad son:

- La fabricación de recipientes de gran capacidad, como tambores de 200 litros. En este caso, se usan resinas de muy alto peso molecular ($M_n = 300\ 000$ a $500\ 000$) que tienen excelentes propiedades de impacto, alta resistencia al agrietamiento y alta resistencia química.
- La fabricación de rodamientos, rodillos, bombas y válvulas para la industria química, sellos y empaques, engranes, chumaceras. Para estas aplicaciones que requieren excepcionales propiedades de impacto resistencia química y resistencia al desgaste, se emplean polietilenos de ultra-alto peso molecular: M_n por lo menos de 3 millones. La densidad de ellos es de 0.93-0.94; estos materiales se moldean por compresión.
- La fabricación de películas para empaque con muy baja permeabilidad y menor absorción de grasas, así como la fabricación de películas para bolsas con alta resistencia al desgarre. Para estas aplicaciones, el peso molecular es más bajo, del orden de 100 000 a 150 000 y densidades de 0.94 a 0.965.

Como estos polietilenos son más rígidos que los de baja densidad, las bolsas y películas se parecen a las de papel en su textura [9].



1.3 Arcillas.

Las arcillas, desde el punto de vista geológico, son minerales naturales filosilicatos en su mayor parte que se formaron hace varios millones de años y cuyas propiedades físico-químicas depende de su estructura y de su tamaño de grano muy fino (inferior a 2 μm). Se definen como cualquier sedimento o depósito mineral que es plástico cuando se humedece y que consiste de un material granuloso muy fino, formado por partículas muy pequeñas.

Desde el punto de vista económico, las arcillas son un grupo de materiales industriales con diferentes características mineralógicas y genéticas; y con distintas propiedades tecnológicas y aplicaciones. Las arcillas son constituyentes esenciales de gran parte del suelo y de los sedimentos debido a que son, en su mayor parte, productos finales de la hidrólisis de las cenizas volcánicas.

Se han incorporado arcillas en numerosos productos de uso cotidiano a través de nuevas tecnologías. Un ejemplo, son los nuevos materiales poliméricos que incluyen en su composición arcillas con el fin de lograr superficies suaves al tacto y mejores propiedades mecánicas, como en los juguetes, en las partes de automóviles y en otros componentes que son, además, resistentes a la flama y al desgaste.

1.3.1 Estructura.

Las propiedades de las arcillas son consecuencia de sus características estructurales. Por ello es imprescindible conocer la estructura de los filosilicatos para poder comprender sus propiedades. Las arcillas, al igual que el resto de los filosilicatos, presentan una estructura basada en el apilamiento de planos. Los átomos de silicio se unen a cuatro átomos de oxígeno formando un tetraedro, cada átomo de silicio tiene cuatro cargas eléctricas positivas, mientras que cada átomo de oxígeno tiene dos cargas negativas, por tanto las esquinas del tetraedro todavía tienen una carga negativa para enlazarse a otro átomo con carga positiva, abriendo la posibilidad de que se forme una cadena de tetraedros. Los grupos tetraédricos $(\text{SiO}_4)^{4-}$ se unen compartiendo tres de sus cuatro oxígenos con otros vecinos formando capas, de extensión infinita y fórmula $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$, que constituyen la unidad fundamental de los filosilicatos. En ellos los tetraedros se distribuyen formando hexágonos. El silicio tetraédrico puede estar, en parte, sustituido por Al^{3+} ó Fe^{3+} . Similarmente, existen otros cuerpos poligonales que podemos unir entre si para formar cadenas, como el



octaedro que es la formación típica de los compuestos de aluminio ($\text{Al}(\text{OH})_6$) o magnesio, de tipo gibsita o brucita. En estas, algunos cationes Al^{3+} ó Mg^{2+} , pueden estar sustituidos por Fe^{3+} ó Fe^{2+} y más raramente por Li, Cr, Mn, Ni, Cu ó Zn.

El plano de unión entre ambas capas está formada por los oxígenos de los tetraedros que se encontraban sin compartir con otros tetraedros (oxígenos apicales), y por grupos (OH^-) de la capa brucítica o gibsítica, de forma que, en este plano, quede un (OH^-) en el centro de cada hexágono formado por 6 oxígenos apicales. El resto de los (OH^-) son remplazados por los oxígenos de los tetraedros.

Una unión similar puede ocurrir en la superficie opuesta de la cara octaédrica. Así, los filosilicatos pueden estar formados por dos capas: tetraédrica (T) más octaédrica (O) y se denominan bilaminares, 1:1 ó T:O; o bien, por tres capas: una octaédrica y dos tetraédricas, denominándose trilaminares, 2:1 ó T:O:T. A la unidad formada por la unión de una capa octaédrica más una o dos tetraédricas se le denomina lámina. Este tipo de estructura la podemos observar en la Figura 4.

Esta estructura es eléctricamente neutra debido a que todas las posiciones de la hoja T se encuentran ocupadas por átomos de silicio, mientras que todas las posiciones de la capa O contienen aluminio. Ésta es la fórmula típica de la pirofilita, sin embargo, existen numerosas ramas en el árbol de las arcillas, las cuales presentan la misma estructura laminar, pero en algunos casos el aluminio sustituye al silicio parcialmente en la capa T, o bien el magnesio o el hierro sustituyen al aluminio en la capa O, e inclusive el flúor pudiera sustituir al oxígeno en la capa O. Estas diferencias de composición química hacen que las propiedades de cada arcilla mineral sean distintas.

En algunos filosilicatos (esmeclitas, vermiculitas, micas) las láminas no son eléctricamente neutras debido a las sustituciones de unos cationes por otros de distinta carga. El balance de cargas se mantiene por la presencia, en el espacio interlaminar, o espacio existente entre dos láminas consecutivas, de cationes (como por ejemplo en el grupo de las micas), de cationes hidratados (como en las vermiculitas y esmeclitas) o de grupos hidroxilo coordinados octaédricamente, similares a las capas octaédricas, como sucede en las cloritas. A éstas últimas también se les denomina T:O:T:O ó 2:1:1.

La unidad formada por una lámina más la interlámina es la unidad estructural. Los cationes interlaminares más frecuentes son alcalinos (Na^+ y K^+) o alcalinotérreos (Mg^{2+} y Ca^{2+}). Las fuerzas que unen las diferentes unidades estructurales son más débiles que las existentes entre los iones de una misma lámina, por ese motivo los filosilicatos tienen una clara dirección de exfoliación,



paralela a las láminas. También pertenecen a este grupo de minerales la sepiolita y la paligorskita, a pesar de presentar diferencias estructurales de los filosilicatos. Estructuralmente están formadas por láminas discontinuas de tipo mica. A diferencia del resto de los filosilicatos, que son laminares, éstos son fibrosos [10].

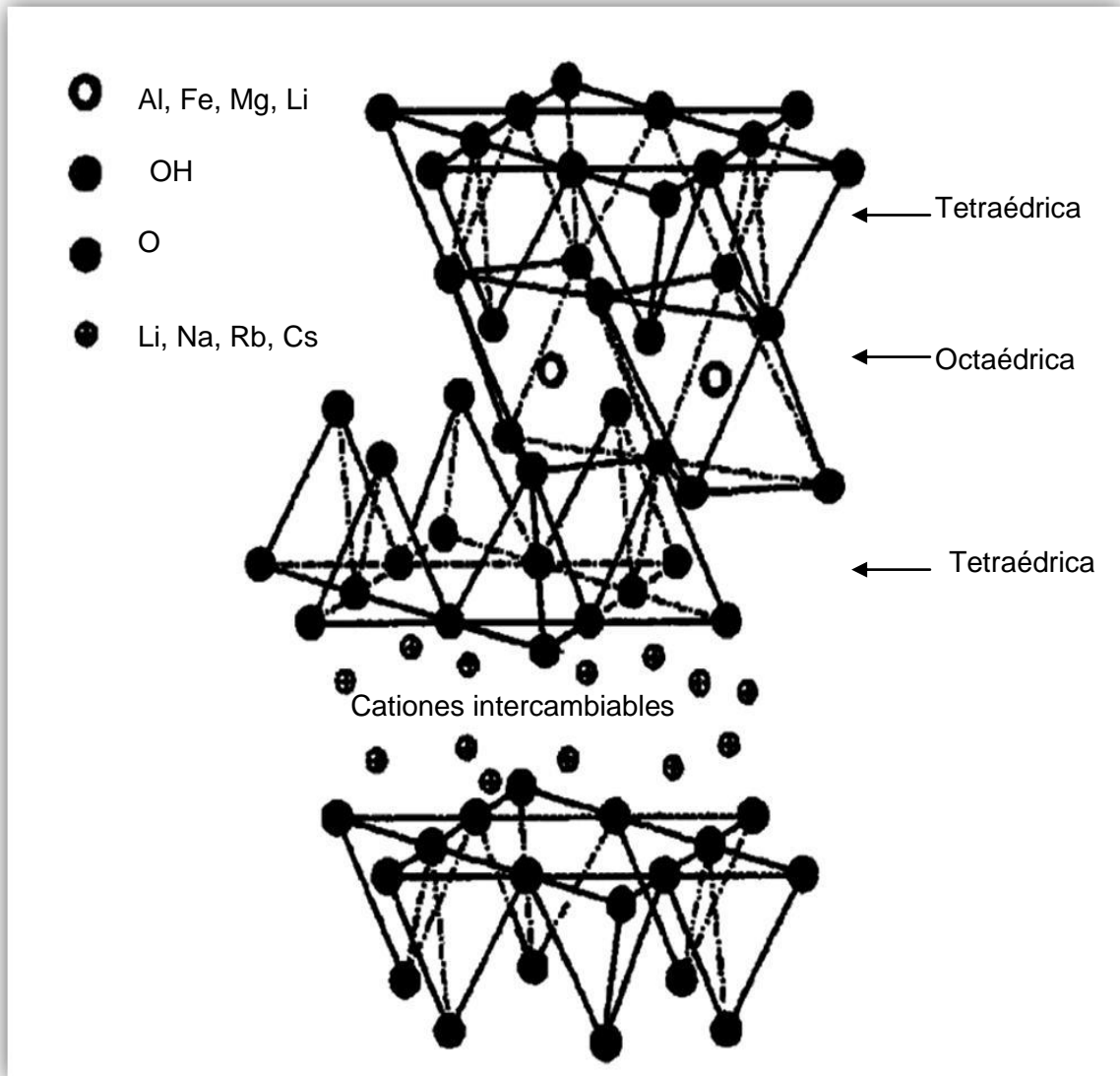


Figura 4. Estructura de un filosilicato del tipo T:O:T .



1.3.2 Clasificación.

Los filosilicatos se clasifican de forma general en bilaminares o trilaminares y dioctaédricos o trioctaédricos.

Tabla 1. Clasificación de los filosilicatos.

	DIOCTAEDRICAS	TRIOCTAEDRICAS
BILAMINARES T : O 1 : 1	CANDITAS { Caolinita Nacrita Dickita Hallosita	SERPENTINA { Antigorita Crisotilo Lizardita Bertierina
TRILAMINARES T : O : T 2 : 1	PIROFILITA ESMECTITAS { Montmorillonita Beidellita Nontronita VERMICULITAS ILLITAS MICAS { Moscovita Paragonita	TALCO ESMECTITAS { Saponita Hectorita VERMICULITAS MICAS { Biotita Flogopita Lepidolita
T : O : T : O 2 : 1 : 1	CLORITAS	
FIBROSOS	PALIGORSKITA	SEPIOLITA

1.3.3 Propiedades Físicoquímicas.

La importancia de este grupo de minerales a nivel industrial radica en sus propiedades físicoquímicas, que derivan de su extremadamente pequeño tamaño de partícula (< 2µm), de su morfología laminar (filosilicatos), y de las sustituciones isomórficas que se presentan cuando se sustituyen átomos de silicio situados en el centro del tetraedro por otros de menor carga como el aluminio, generando una deficiencia de carga positiva o un exceso de carga negativa. Este es el mecanismo que permite a los silicatos tener características superficiales únicas de acidez e intercambio iónico.



Las arcillas presentan un valor elevado de área superficial y de superficie activa, con enlaces no saturados por lo que pueden interaccionar con diversas sustancias en especial con compuestos polares. Tienen un comportamiento plástico en mezclas arcilla-agua y son capaces de hincharse.

Por otra parte, la existencia de carga en las láminas se compensa, con la entrada en el espacio interlaminar de cationes débilmente ligados y con estado variable de hidratación. Estos cationes pueden ser intercambiados fácilmente mediante la puesta en contacto de la arcilla con una solución saturada con otros cationes, a esta propiedad se le conoce como capacidad de intercambio catiónico.

1.3.4 Superficie Específica.

La superficie específica o área superficial de una arcilla se define como el área de la superficie externa más el área de la superficie interna (en el caso de que esta exista) de las partículas constituyentes por unidad de masa, expresada en m^2 / g . Las arcillas poseen una elevada superficie específica, muy importante para ciertos usos industriales en los que la interacción sólido-fluido depende directamente de esa propiedad. En la Tabla 2 se muestra la magnitud de la superficie específica para algunas arcillas [10].

Tabla 2. Ejemplos de superficie específica de algunas arcillas.

Arcilla	Superficie Específica (m^2 / g)	Usos Típicos
Caolinita de elevada cristalinidad	15	Su principal campo es en el sector de los absorbentes, ya que pueden absorber agua en el espacio interlaminar o en los canales estructurales.
Caolinita de baja cristalinidad	50	
Halloisita	60	
Illita	50	
Montmorillonita	80-300	



1.3.5 Capacidad de Intercambio Iónico.

Es una propiedad fundamental de las arcillas. Son capaces de cambiar fácilmente los iones fijados en la superficie exterior de sus láminas, en los espacios interlaminares, o en otros espacios interiores de las estructuras por otros existentes en las soluciones acuosas envolventes.

La capacidad de intercambio catiónico (CII) se puede definir como la suma de todos los cationes de cambio que un mineral puede adsorber a un determinado pH. Es equivalente a la medida del total de cargas negativas del mineral. Estas cargas negativas pueden ser generadas de tres formas diferentes:

- Por sustituciones isomórficas dentro de la estructura.
- Por enlaces insaturados en los bordes y superficies externas.
- Por disociación de los grupos hidroxilo accesibles.

El primer tipo es conocido como carga permanente y supone un 80% de la carga neta de la partícula; además, es independiente de las condiciones de pH y actividad iónica del medio. Los otros dos tipos varían en función del pH y de la actividad iónica. Corresponden a bordes cristalinos, químicamente activos y representan el 20% de la carga total de la lámina. En la Tabla 3 se encuentran algunos ejemplos de la CII para algunas arcillas [10].

Tabla 3. Ejemplos de capacidad de intercambio iónico de algunas arcillas.

Arcilla	CII (meq / 100g)
Caolinita	3-5
Halloisita	10-40
Illita	10-50
Clorita	10-50
Vermiculita	100-200
Montmorillonita	80-200
Sepiolita/ Paligorskita	20-35



1.3.6 Capacidad de Absorción y Adsorción.

Algunas arcillas encuentran su principal campo de aplicación en el sector de los absorbentes, ya que pueden absorber agua u otras moléculas en el espacio interlaminar (esmectitas) o en los canales estructurales (sepiolita y paligorskita). La capacidad de absorción está directamente relacionada con las características morfológicas (superficie específica y porosidad) y se puede hablar de dos tipos de procesos que difícilmente se dan de forma aislada: absorción (cuando se trata fundamentalmente de procesos como la retención por capilaridad) y adsorción (cuando existe una interacción de tipo físico o químico entre el adsorbente, en este caso la arcilla, y el líquido o gas adsorbido, denominado adsorbato).

La capacidad de adsorción se expresa en porcentaje de adsorbato con respecto a la masa y depende, para una misma arcilla, de la sustancia de que se trate. La absorción de agua de arcillas absorbentes es mayor del 100% con respecto al peso.

1.3.7 Hidratación e Hinchamiento.

La hidratación y deshidratación del espacio interlaminar son propiedades características de la esmectitas, cuya importancia es crucial en los diferentes usos industriales. Aunque hidratación y deshidratación ocurren con independencia del tipo de catión de cambio presente, el grado de hidratación sí está ligado a la naturaleza del catión interlaminar y a la carga de la lámina.

La absorción de agua en el espacio interlaminar tiene como consecuencia la separación de las láminas dando lugar al hinchamiento. Este proceso depende del balance entre la atracción electrostática catión-lámina y la energía de hidratación del catión. A medida que se intercalan capas de agua y la separación entre las láminas aumenta, las fuerzas que predominan son de repulsión electrostática entre láminas, lo que contribuye a que el proceso de hinchamiento pueda llegar a disociar completamente unas láminas de otras. Cuando el catión interlaminar es el sodio, las esmectitas tienen una gran capacidad de hinchamiento, pudiendo llegar a producirse la completa disociación de láminas individuales de esmectita, teniendo como resultado un alto grado de dispersión y un máximo desarrollo de propiedades coloidales. Si por el contrario, tienen Ca ó Mg como cationes de cambio su capacidad de hinchamiento será mucho más reducida.



1.3.8 Plasticidad.

Las arcillas son materiales plásticos, es decir, materiales que pueden ser moldeables (del griego *plastikos* que significa *capaz de ser moldeado*). Esta propiedad se debe a que el agua envuelve a las partículas laminares produciendo un efecto lubricante que facilita el deslizamiento de unas partículas sobre otras cuando se ejerce un esfuerzo sobre ellas.

La elevada plasticidad de las arcillas es consecuencia nuevamente de su morfología laminar, del tamaño de partícula extremadamente pequeño (elevada área superficial) y de la alta capacidad de hinchamiento. En general, cuanto más pequeñas son las partículas y más imperfecta su estructura, más plástico es el material.

1.3.9 Tixotropía.

Al añadir una pequeña porción de arcilla al agua ésta permanece flotando sobre el líquido indefinidamente, alcanzando el estado coloidal. Sin embargo, si se añade aún más, el líquido se torna viscoso y se resiste a fluir. Si se agita vigorosamente esta suspensión entonces el líquido recupera su fluidez, perdiéndola nuevamente al cesar la agitación. Esta propiedad típica, denominada tixotropía, es consecuencia de la afinidad por el agua, como también lo es la capacidad de hinchamiento del espacio interlaminar, el cual puede alcanzar hasta quince veces el volumen original de la arcilla [10].

1.4 Nanocompuestos.

Los nanocompuestos han atraído la atención en años recientes porque sus características eléctricas, mecánicas, ópticas, y otras fisicoquímicas pueden a menudo ser modificadas favorablemente debido a las interacciones interfaciales a nivel atómico y a efectos cuánticos [11].

Los nanocompuestos son una combinación de dos o más fases que contienen diferentes composiciones o estructuras, donde al menos una de las fases está en escala nanométrica. Su comportamiento se debe principalmente al pequeño tamaño de la unidad estructural y su relación superficie-volumen. Dependiendo de la naturaleza de la matriz, los nanocompuestos pueden clasificarse en tres grupos principales:

- Poliméricos
- Metálicos
- Cerámicos.



Las nanopartículas se pueden clasificar en: laminares, fibrilares, esféricas y otras.

1.4.1 Nanocompuestos con arcillas.

Los nanocompuestos poliméricos con arcillas son nuevos materiales que incluyen en su composición arcillas minerales con el fin de lograr superficies suaves y propiedades mecánicas mejoradas, además de mostrar resistencia a la flama y al desgaste. La estructura de los nanocompuestos depende del grado en el cual los compuestos orgánicos e inorgánicos son transformados en compatibles. Teniendo interacciones entre el polímero y silicio se producen materiales con propiedades mecánicas superiores a las del polímero precursor [4].

Los factores estructurales, como dimensionalidad, composición y propiedades de la interfase tienen gran influencia en el comportamiento de los nanocompuestos. El primero de estos factores es, la dimensionalidad, implica el tamaño y la distribución, así como la morfología. La composición química de las fases se relaciona directamente con el uso final de los materiales que requieren un manejo y proceso específicos. En el comportamiento del material también se deben tomar en cuenta la composición y la pureza de las fases, así como la estequiometría en la combinación de las mismas. El tercer factor estructural consiste en el número y la naturaleza de las interacciones entre las fases constituyentes, ya que el número de interfases en materiales nanoestructurados suele ser elevado.

En los nanocompuestos intercalados, las cadenas extendidas del polímero están intercaladas entre las capas de silicato, de una manera cristalográficamente repetitiva lo que produce un compuesto bien ordenado, aunque estas estructuras ordenadas tienen un ancho de pocas capas moleculares. Las capas de silicato de un nanocompuesto exfoliado están dispersas en la matriz continua del polímero, donde las capas de la arcilla están separadas por distancias promedio que dependen de la concentración de la misma [12].

La Montmorillonita (MMT), es la arcilla compuesta de tres capas de silicatos, una octaédrica y dos tetraédricas por lo que es la más utilizada. Estos apilamientos de 0.96 nm de espesor y con un diámetro promedio de 1000 nanómetros son las principales entidades de refuerzo de los nanocompuestos con polímeros (NCP). La constitución química de la celda unitaria de la montmorillonita ofrece dos sitios de reacción: los aniones sobre la superficie del silicato y los grupos hidroxilo (OH⁻) sobre la capa de óxidos de Mg y Al.



El proceso para hacer compatible la arcilla involucra formar un enlace iónico entre la superficie de la arcilla y los cationes onium organofílicos, especialmente los cationes amonio cuaternarios. La ventaja de usar esta ruta es que la reacción química obliga a las partículas de arcilla a expandirse por la intercalación, que es el primer paso para lograr la dispersión total de las placas de la arcilla, y llegar así a la exfoliación. La desventaja es que el equilibrio químico del proceso puede tomar hasta semanas.

Más recientemente la compatibilización se ha logrado utilizando grupos OH^- y se ha llevado a cabo haciéndolos reaccionar con grupos epoxi y grupos ácidos anhídridos. Sin embargo, como los grupos OH^- están en su mayor parte localizados en la periferia de las placas de arcilla, solo pueden reaccionar unos pocos y por lo tanto la reacción de intercalación y exfoliación no necesariamente es exitosa.

Ya que las interacciones sólido-sólido son 100 veces más fuertes que las de líquido-líquido, es entonces imperativo que exista un buen enlace entre la arcilla y la matriz, de otra forma las partículas exfoliadas tenderán a agruparse nuevamente.

Por lo anterior, al parecer la mejor estrategia para lograr una arcilla exfoliada en una matriz polimérica es hacerlo por pasos: primero se colocará la arcilla Na^+ -MMT en agua para expandir los espacios entre láminas; segundo, se intercalará un ion onium apropiado que incremente el espacio entre las láminas, aún más, y tercero, se llevará a cabo la compatibilización reactiva (procesamiento) del sistema organo-arcilla/matriz polimérica, lo cual resultará en una exfoliación estable de las placas de la arcilla en la matriz.

Los métodos utilizados para producir nanocompuestos han dado como resultado ambas estructuras intercaladas y exfoliadas (Figura 5). La suspensión en un disolvente como el agua, acetonitrilo o dimetilacetamida ha generado híbridos intercalados de polietileno-óxido y polioximetileno oligo(oxietileno).

Los métodos de fundido han permitido la intercalación de poliestireno y nanocompuestos exfoliados de epoxi han sido hechos vía polimerización insitu. Con esta última técnica también se han producido nanocompuestos de poliestireno intercalado, poli (ϵ -caprolactona), y poliamida 6. Otros métodos utilizados de menor frecuencia son: el proceso de sol-gel e injerto de monómeros en polímeros y arcilla. Aunque varios enfoques y métodos han mostrado tener éxito solo lo han hecho de manera particular. Hasta ahora la principal barrera para preparar un nanocompuesto es que no todos los polímeros siguen una regla general para ser intercalados dentro de las galerías de la arcilla [12].

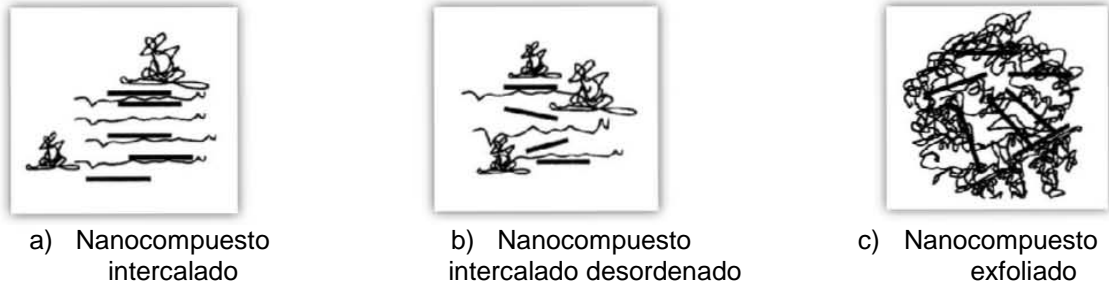


Figura 5. Tipos de nanocompuestos: a) Nanocompuesto en el que los tactoides se dispersan como una fase segregada, obteniéndose propiedades mecánicas pobres del material resultante b) Estructuras intercaladas en las cuales la separación entre las capas del silicato se incrementa, pero es relativamente constante c) Nanocompuestos exfoliados, en el cual las láminas de la arcilla están altamente dispersas en la matriz polimérica, con una distancia y orientación al azar.

1.4.2 Nanocompuestos con poliolefinas.

El grupo de las poliolefinas está formado por los polímeros más importantes en el ámbito comercial y su fórmula química consiste en átomos de carbono e hidrógeno exclusivamente, sin la presencia de anillos. El polietileno (PE), así como el polipropileno (PP) son polímeros de alto consumo en muchos aspectos.

A pesar de la gran importancia de estos polímeros en un principio no hubo nanocompuestos de poliolefinas con arcillas, ya que las láminas de silicato tienen dentro de su estructura grupos polares hidroxilo que son incompatibles con las poliolefinas. Posteriormente, se pensó en agregar un oligómero como compatibilizador. Se hicieron varios intentos de refuerzo del PP con nanoalambres y combinaciones de nanoalambres con microfibras y se consiguió una inusual combinación de alta rigidez y alta resistencia al impacto. No obstante, las aplicaciones comerciales se limitaron debido a la poca disponibilidad de los nanoalambres, la pobre dispersión de las partículas y problemas de toxicidad en el manejo de las materias primas.

Debido a que el PP no tiene ningún grupo polar en su estructura, se pensó que la distribución homogénea de la arcilla en la matriz de PP no se llevaría a cabo. Sin embargo, a partir de 1996 se prepararon los primeros nanocompuestos con arcilla agregando anhídrido maleico (MAH) como compatibilizador. En este caso, el módulo del NCP es 1.3 veces mayor que el del PP y el esfuerzo a tensión fue más o menos equivalente al PP.

Al agregar MAH como compatibilizador al PP y PE, se encontró que el grado de intercalación o de exfoliación dependía de la hidrofiliencia del polímero injertado con MAH y a la longitud de la cadena del ion organofílico en la arcilla. Cuando el número de grupos metileno es mayor a 16 se obtienen



compuestos exfoliados [21]. En estos compuestos se presenta una mejora en las propiedades mecánicas y térmicas. Existe un incremento del 35% en el módulo de tensión y un 10% en el esfuerzo a tensión, la temperatura de degradación aumenta de 270°C a 400°C [12].

En 1997 se utilizó un ión de diestearildimetilamonio (DSDM) y un oligómero de poliolefina con grupos OH⁻ polares, como compatibilizadores. En el proceso se forman puentes de hidrógeno entre los grupos OH⁻ de los oligómeros y los oxígenos de los silicatos. El espacio interlaminar se incrementa y se debilita la interacción entre láminas. Mezclando el complejo formado por la arcilla modificada con DSDM-oligómero y el polipropileno se obtiene un nuevo compuesto con una muy buena dispersión. Para conseguir lo anterior se debe asegurar que los oligómeros sean miscibles con PP. En estos compuestos el mejor efecto de refuerzo es en módulo de almacenamiento (storage moduli) [13].

El grupo de Toyota Research fue de los primeros en patentar materiales de poliolefinas [14]. En general involucran también polímeros vinílicos, resinas termofijas, poliésteres y hules; aunque su principal objetivo era el refuerzo de hules con negro de humo. Este último producto fue utilizado para la producción de partes automotrices y aviones, materiales para la construcción, así como espesante de pinturas y grasas. La patente utiliza la preparación de nanocompuestos por la polimerización de monómeros olefínicos en la presencia de arcillas intercaladas.

De la misma compañía se reportó otra ruta para la obtención de NCPs. La más importante característica de esta nueva ruta es el uso de moléculas polares, las cuales pueden formar puentes de hidrogeno entre las capas de la arcilla iónicamente unidas a iones amonio. Se determinó que la distancia entre las capas depende de la longitud de cadena de la molécula de amonio utilizado. Sin embargo, la presencia de una molécula polar expande aún más la distancia intercapas. Así, la arcilla puede ser exfoliada y dispersada uniformemente sin el peligro de una reagregación. Mientras más se expandan, el área superficial de las arcillas se incrementa, mejorando las propiedades del nanocompuesto, especialmente las de barrera. Ya que la vinculación del polímero a la arcilla restringe el movimiento molecular el esfuerzo a la tensión, el módulo elástico y la resistencia al "creep" (deformación bajo carga constante) presentan importantes incrementos [13,15].

También se han producido nanocompuestos con arcilla hectorita modificada a través de la exfoliación en fundido con HDPE. En este caso, se encontró que la dispersión en fundido era menos efectiva, en comparación que cuando se polimeriza en presencia de arcilla. Los mejores resultados se obtuvieron cuando se utilizaron polímeros con ramificaciones cortas en lugar de



polímeros totalmente lineales (LLDPE). Además, se reportó que algunas arcillas modificadas interferían con la polimerización catalizada por metallocenos [16].

De igual forma, la Compañía Exxon patenta NCPs donde la matriz está compuesta por dos elastómeros amorfos, no polares, miscibles y uno de más bajo peso molecular que el otro. La arcilla es una MMT modificada con una sal de amonio. Se logra una alta propiedad de barrera y propiedades mecánicas [17].

En 1997-98, se reporta en la literatura un método para la preparación de NCPs que utiliza aminosilanos y PE o PP carboxilados o injertados con MAH. Las nanopartículas utilizadas incluyen arcillas naturales y modificadas, precipitadas, aerogeles, tierras diatomáceas, mica, wollastonita, etc [18,19].

También compuestos de polipropileno-MMT se prepararon por polimerización intercalada, dando lugar a un compuesto exfoliado. Estos nanocompuestos muestran un módulo de almacenamiento mucho más alto que el PP puro, especialmente a temperaturas mayores que la T_g . El módulo de almacenamiento es tres veces mayor agregando sólo 8.1% de arcilla. Además, se presenta un aumento en el HDT y la temperatura de descomposición aumenta 44°C, con un contenido de 10% de arcilla. [20,21].

Un interesante compuesto de PP se preparó en estado fundido utilizando un nuevo tipo de arcilla organofílica co-intercalada con un monómero insaturado. Esta arcilla co-intercalada presenta un espacio interlaminar mayor que una arcilla intercalada solamente con un ion alquilamonio. El espacio interlaminar y la fuerte interacción entre el monómero injertado y la matriz polimérica mejora el efecto de dispersión de las láminas de silicato en la matriz de PP. Se incrementa el módulo de almacenamiento, lo que se refleja en la dureza y se presenta un decremento en T_g . Además, las láminas de la arcilla actúan como agentes nucleantes para la cristalización del polipropileno [22].

El micromecanismo de deformación durante el impacto polietileno virgen y nanocompuesto de polietileno con arcillas fueron estudiados por microscopia (SEM). La fuerza de impacto de los componentes fue relacionada a estructuras estudiadas por calorimetría diferencial (DSC), análisis mecánico de dinámica (DMA) y microscopia electrónica de transmisión (TEM). La adición de arcilla al polietileno retiene adecuadamente el impacto en el rango de temperaturas de - 40 a 70°C. [23].

También estudió la viabilidad de la intercalación de fusión para preparar nanocompuestos de PE/arcilla exfoliados con varios compatibilizadores. Se



modificó la montmorillonita de sodio con un agente de hinchamiento (Octadecilamina) para lograr un incremento de las distancias de las intercapas de la arcilla de 1.2 a 2.5 nm.

Para investigar los efectos del compatibilizante en el nanocompuesto PE/arcilla, se probaron PP-g-MA y PE-g-MA. Generalmente el grupo compatibilizador MA interacciona con el agente de hinchamiento en OMMT (Octadecilamina-montmorillonita) y ayuda a las moléculas del polímero a penetrar las intercapas de la arcilla más fácilmente. Por otro lado el PE-g-MA tiene los mismos grupos, sorprendentemente, el material orgánico de la intercapa produce una distancia ligeramente menor al del nanocompuesto.

El análisis por rayos X y las observaciones del TEM presentaron una buena dispersión de las nanoarcillas en el compuesto parcialmente intercalado. Con 7% de arcilla, el módulo de tensión aumentó 49% aproximadamente y la fuerza tensora aumentó 15% aproximadamente en comparación con el polietileno puro. Las pruebas de DMA también mostraron los buenos efectos de reforzamiento de las nanoarcillas y el buen procesamiento de los nanocompuestos. [24]-

Para facilitar la interacción de las capas de silicato con un polímero, la arcilla es modificada con una sal de alquilamonio mediante una reacción de intercambio cationico. Se usó polietileno de alta densidad, montmorillonita de sodio purificada con una C.I.C. de 96meq/100g, hexadecil trimetil amonio bromide (C16) y tetrabutil amonio bromide (C4) como compatibilizante, se utilizó un molino de rodillos gemelos para la producción de estos compuestos.

Los experimentos de combustión mostraron que la razón de calor liberado se reduce un 32% cuando el nanocompuesto tiene una baja carga del silicato (5wt.%). [25]-

Por otra parte se investigó la influencia de la irradiación "γ" en la evolución de la morfología y características de flamabilidad de los nanocompuestos, la irradiación de rayos γ creciente a 100K Gy dosificada, ocurre una conversión morfológica, donde la orientación de las capas del silicato es completamente destruida y el apilamiento de las capas de arcilla se distribuyen al azar en la matriz del polietileno injertado [26]-



1.5 Técnicas de caracterización.

1.5.1 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

Calorimetría Diferencial de Barrido es una técnica Instrumental ampliamente utilizada en el campo de los materiales poliméricos, ya que proporciona una gran variedad de información acerca de ellos, como son temperaturas de transición y medidas cuantitativas.

Esta técnica se basa en mantener la muestra y el material de referencia a la misma temperatura por medio del suministro de energía eléctrica.

La curva obtenida es un registro de flujo de calor de entrada, dq/dt como una función de la temperatura. Una representación ideal de los tres procesos que pueden ser observados por DSC aparecen en la Figura 6.

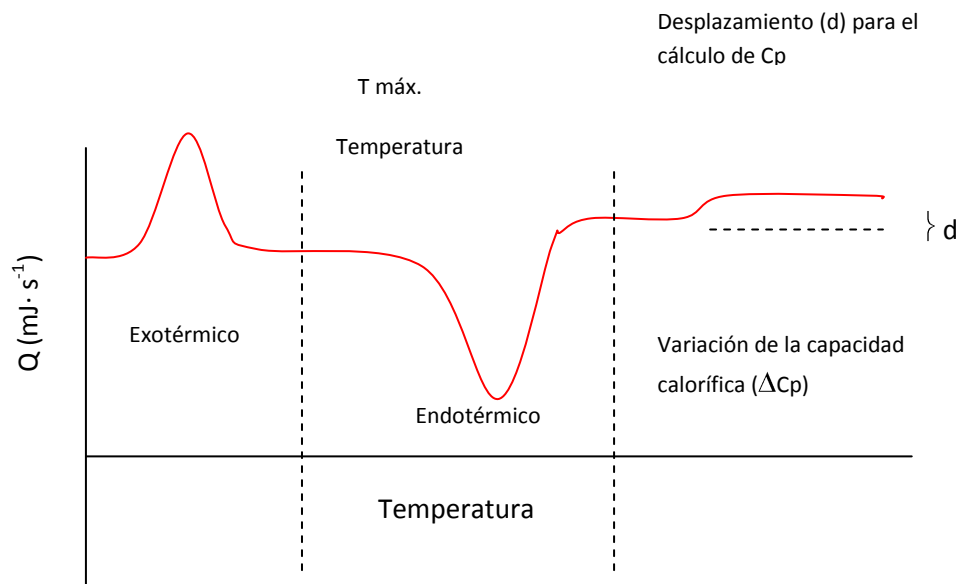


Figura 6. Termograma por calorimetría diferencial de barrido [27].



Una de las características más importantes en los polímeros es la transición vítrea, que ocurre cuando el polímero, que tiene fase amorfa se calienta, la energía cinética aumenta provocando movimientos moleculares. A temperaturas bajas el polímero no pierde su forma y presenta propiedades asociadas con los vidrios, sin embargo, al incrementar la temperatura comienza a perder su forma debido al incremento de la energía cinética y adopta las propiedades de un sólido elástico. Esta transición es la que se conoce como transición vítrea. Al continuar incrementando la temperatura los movimientos moleculares son de largo alcance y finalmente se comporta como un líquido viscoso. Los principales factores que influyen en la transición vítrea, son la rigidez de la cadena, el grado de entrecruzamiento y el peso molecular [27].

1.5.2 Pruebas Mecánicas.

Las propiedades mecánicas de un material, son las características que presentan al aplicar esfuerzos o deformaciones. Las pruebas mecánicas más importantes que se realizan a los materiales plásticos para su estudio son esfuerzo-deformación. La mayoría de las características mecánicas de los polímeros son muy sensibles a la velocidad de deformación, a la temperatura y a la naturaleza química del medio (presencia de agua, oxígeno, disolventes orgánicos, etc.). La prueba de esfuerzo-deformación, se realiza con el propósito de deformar el material a una velocidad constante hasta la fractura, se mide la fuerza necesaria para obtener la deformación y la elongación del material. Las propiedades más ampliamente requeridas en compuestos poliméricos son la resistencia a la tensión, deformación a la ruptura y módulo elástico [27].

1.5.3 Pruebas Reológicas.

La Reología estudia la deformación de un material cuando se le aplica una fuerza o el estudio de los esfuerzos que se presentan en el material al aplicarle una deformación. El estudio reológico nos permite conocer la naturaleza del material, si el fluido tiene un comportamiento Newtoniano, es un plástico de Bingham, un fluido adelgazante al corte, etc. Esta información es de gran utilidad para establecer condiciones óptimas de proceso, ya que en estado fundido las propiedades viscoelásticas de los polímeros son importantes porque son éstas las que gobiernan el flujo cuando los plásticos son procesados. Existen diferentes pruebas Reológicas, las principales para polímeros viscoelásticos son: pruebas de flujo de corte en estado estacionario y pruebas de viscoelasticidad lineal [28].



1.5.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

Es una técnica en la cual se forma una imagen de la superficie del espécimen. Un haz de electrones de 5 a 10 nm de diámetro realiza un barrido sobre el espécimen. La interacción del haz de electrones con el espécimen produce una serie de fenómenos que se monitorean continuamente por medio de detectores. Las interacciones se detectan antes de que el haz se mueva al siguiente punto. El proceso se lleva a cabo hasta que se realiza el barrido completo del área del espécimen. El barrido se puede llevar a cabo 30 veces por segundo [27]. En nanocompuesto poliméricos es de gran utilidad esta técnica, pues nos permite observar la morfología de la superficie fracturada, así como la distribución y dispersión de las arcillas [27].

1.5.5 Espectroscopia de Fotoelectrones por Rayos X (XPS).

Es un análisis de superficie por XPS, que consiste en irradiar un sólido al vacío con Rayos X y estudiar la energía de los electrones transmitidos. Los Rayos X empleados son Mg $K\alpha$ (1253.6 eV) o Al $K\alpha$ (1486.6 eV). Estos Fotones tienen un poder limitado de penetración en el sólido del orden de 1 a 10 micrómetros; interactúan con los átomos de la superficie, causando la emisión de electrones por efecto fotoeléctrico.

El análisis por XPS puede ser utilizado para identificar y determinar la concentración de los elementos en la superficie. Se obtiene un espectro como mapa del número de electrones detectados por intervalo de energía versus su energía cinética [29].

1.5.6 Difracción de Rayos X.

Los rayos X se definen como una radiación electromagnética de longitud de onda corta, producida por la desaceleración de electrones de elevada energía. El intervalo de longitudes de onda de rayos X va desde aproximadamente 10^{-5} Å hasta alrededor de 100 Å. La espectroscopia de Rayos X abarca la región de aproximadamente 0.1 Å a 25 Å.

Cuando un haz de rayos X alcanza la superficie del compuesto a cualquier ángulo (θ), una porción es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada penetra a la segunda capa de átomos, donde otra vez una fracción es dispersada y la que queda pasa a la tercera capa. El efecto acumulativo de esta dispersión desde los centros regularmente espaciados del cristal es la dispersión del haz.



Para que se lleve a cabo la difracción de rayos X es necesario que el espacio entre capas de átomos sea aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la radiación y que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera muy regular, con lo cual se puede aplicar la Ley de Bragg ($\lambda=2 d \sin \theta$).

Para materiales nanocompuestos esta técnica ha sido utilizada ampliamente. Los picos de difracción que se observan en la región baja indican el espaciamento $d(001)$, espacio basal, de estructuras modificadas, estructuras ordenadas-intercaladas y ordenadas delaminadas (exfoliadas) de materiales nanocompuestos (Ver Figura 7). Un sistema se considera exfoliado cuando no hay pico atribuible al espacio basal en el espectro de rayos X [30,31].

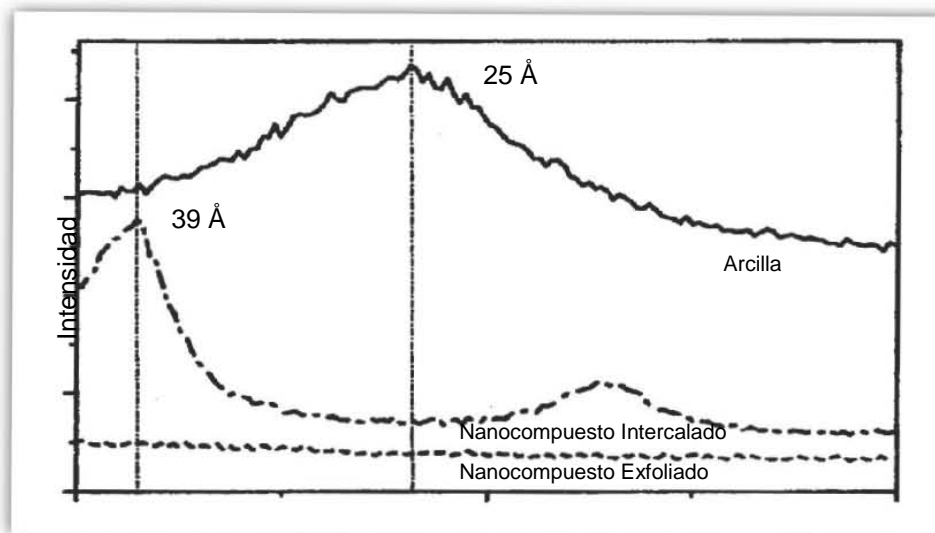


Figura 7. Patrón de difracción de rayos X de un Nanocompuesto intercalado

1.5.7 Análisis Termogravimétrico (TGA).

Es una simple y vieja técnica de análisis térmico. Consiste en medir los cambios de peso a partir de un material de masa conocida como función de la temperatura (o tiempo) en un medio controlado. La resolución en los cambios de peso sobre masas pequeñas puede ser mejor que $1 \mu\text{g}$ [27].

Este análisis registra el peso de la muestra en función de la temperatura o del tiempo de calentamiento, mediante el empleo de una termo balanza. Incluye programas de calentamiento dinámico o de temperatura fija (proceso isotérmico). Suministra más información que la pérdida por secado a una temperatura determinada, ya que detecta las temperaturas a las que se



desprenden las sustancias volátiles retenidas, además de cuantificar los respectivos desprendimientos.

Generalmente, la pérdida de solvente adsorbido en la superficie puede distinguirse de la pérdida de solvente ocluido en el cristal y de las pérdidas de masa producidas por descomposición de la sustancia.

Las mediciones se llevan a cabo bajo reflujo programado de un gas apropiado. El contenido porcentual de pérdida, G, se calcula por la fórmula siguiente [27]-

$$G (\% \text{ de pérdida}) = 100 \Delta m/m_0$$

en la cual Δm es la pérdida de masa y m_0 es el peso inicial de la muestra.

Dado que el Análisis Termogravimétrico no identifica específicamente los productos de reacción, pueden analizarse los gases desprendidos con metodologías apropiadas [27]-



2. PROCESAMIENTO

2.1. Procesamiento de Plásticos.

El procesamiento de plásticos en su concepto más general, involucra la transformación de una resina polimérica sólida (a veces líquida), que se encuentra en diferentes formas (polvo, pellets, etc.), a un producto plástico sólido con forma, dimensiones y propiedades específicas, por medio de la aplicación de calor, presión y en presencia de catalizadores. Esto se logra por medio de un proceso de transformación: extrusión, moldeo por inyección, calandreado, recubrimiento, termoformado, etc [32].

Los problemas que se encuentran en la industria de plásticos son en gran parte relacionados al diseño, operación y control del equipo, a fin de obtener productos satisfactorios a un precio competitivo.

Los requerimientos para los productos son [32].

- Los productos terminados deben reunir las especificaciones de diseño con respecto a la calidad de la superficie y dimensiones, a pesar de muchas posibles alteraciones debidas al hinchamiento, estrechamiento o encogimiento, etc.
- Deben tener propiedades satisfactorias. Esto implica en parte, ya sea una orientación molecular específica, o un mínimo de esfuerzos residuales, o una estructura cristalina específica al nivel del los cristalitos o esferulitas.

Un precio competitivo significa que: [32].

- El proceso alcanza rápidamente condiciones de estado estacionario con un mínimo de desperdicio y piezas rechazadas.
- Un flujo máximo en los procesos de extrusión y calandreado, o un tiempo mínimo de ciclo en moldeo por inyección o soplado.

Considerando estos diferentes objetivos, existe en todos los casos un punto óptimo en los parámetros de diseño de máquinas y en las condiciones de operación: temperatura, velocidad, condiciones de enfriamiento, etc.

Cuando se toma en cuenta la producción de productos moldeados (con o sin aditivos), el reto es adaptar una resina a una operación de procesamiento dada.



Esto puede lograrse por: [32].

- Alteración de la estructura molecular (peso y distribución de peso molecular), o usando copolímeros, injertados, ramificados, etc.
- Cambio de la formulación usando lubricantes internos o externos, cargas, etc.

2.2 Extrusión

El proceso de extrusión es la técnica de procesado de polímeros más importante, debido a que gran parte de los polímeros al ser procesados son pasados por un extrusor en su recorrido desde el reactor hasta el producto final. El proceso de extrusión se puede definir como el proceso en el cual el material es forzado a fluir de una manera continua a través de un dado, el cual le da forma para producir un producto. La combinación tornillo-barril es el componente central de todo un grupo de máquinas de procesado, las cuales incluye el extrusor, inyectores, y máquinas de moldeo. En todos los casos el tornillo o husillo esta convirtiendo continuamente el polímero sólido en fundido, el cual tiene muy alta viscosidad, bombeándolo a la presión necesaria a través de un dado [33].

El polímero sólido está generalmente en forma de gránulo o polvo, el cual es alimentado a la tolva del extrusor, pueden alimentarse homopolímeros, copolímeros o mezclas de polímeros, los cuales pueden estar formulados con aditivos tales como plastificante, antioxidantes, pigmentos, lubricantes, agentes espumantes, etc. Los aditivos afectarán sus características y propiedades [33].

El polímero sólido es fundido, homogenizado y bombeado a través del dado a presiones y temperaturas altas, en este caso el extrusor efectúa un trabajo de plastificación, hace las veces de una bomba y además suministra energía calorífica para fundir el polímero. La energía calorífica proviene del barril caliente, el cual es equipado con resistencias que suministran la energía por conducción al polímero y mediante la energía mecánica de rotación del tornillo, la cual es introducida y convertida por disipación viscosa a energía térmica.

Además de transportar el polímero hacia el dado y fundirlo, el tornillo mezcla y homogeniza el fundido; una medida de la calidad del producto es la uniformidad de la temperatura y la homogeneidad del fundido que sale del extrusor. Esto debe ser hecho por el tornillo a pesar del tiempo de residencia



relativamente corto del polímero en el extrusor, previniendo la degradación térmica del polímero.

Los sólidos son fundidos y bombeados hacia delante por el tornillo, el cual es girado mediante un motor a través de una caja de engranes y estando soportado por cojinetes.

El tornillo no toca al barril y el polímero actúa como lubricante entre las hélices ó vueltas del tornillo y el barril. Los tornillos son hechos de acero y posteriormente endurecido para su protección, aunque se desgastan con el tiempo, cuando el claro entre las hélices y el barril llegan a cierto límite el tornillo debe ser reemplazado [33].

El tipo más usado es el extrusor monohusillo, el cuál se muestra en la (Figura 8) Los extrusores de doble husillo también son utilizados para mejorar el mezclado. El extrusor consiste esencialmente en un tornillo sin fin, colocado cerca de un barril cilíndrico, con el suficiente espacio para permitir que el tornillo gire [34].

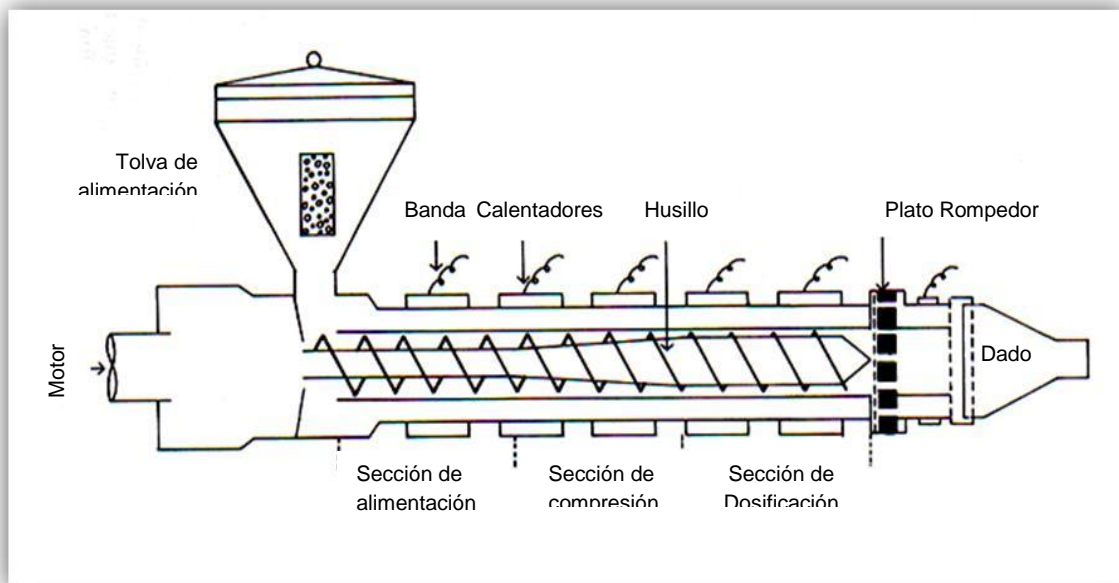


Figura.8 Parte principales de un extrusor mono-husillo.

El desempeño del extrusor depende en gran parte del diseño del tornillo y de las condiciones de operación. Una de las principales variables geométricas del tornillo es la profundidad del canal [33].



2.3 Características de un extrusor Mono-husillo

En un extrusor monohusillo la rotación del husillo no es, por sí sola, capaz de transportar el material hacia delante. De hecho, si el material que se encuentra en el interior del barril se adhiere al husillo, el material dará vueltas junto con el husillo, sin moverse hacia delante.

Para ser transportado hacia delante, el material no debe girar junto con el husillo, o al menos debe girar a una menor velocidad que el husillo. La única fuerza que puede evitar que el material de vueltas junto con el husillo y, por lo tanto, hacer que el material avance a lo largo del barril es la fuerza de arrastre o fricción entre el material y la superficie interna del barril. A mayor fricción menor rotación del material junto con el husillo y, por lo tanto, más movimiento hacia delante.

Para aumentar la superficie de fricción se ha incrementado la superficie del barril. Así la relación longitud (L) entre diámetro (D) en extrusores monohusillo es muy importante; mayor L/D significa mayor superficie de fricción, que a su vez significa mayor propulsión hacia delante bajo las mismas condiciones de extrusión.

El husillo de un extrusor tiene una o dos hélices a lo largo, el diámetro de la hélice exterior es constante en toda la longitud, para permitir el cierre del barril. La base, sin embargo, es de diámetro variable, así que el canal del espiral varía en profundidad.

En general, la profundidad del canal disminuye desde la alimentación hasta el dado, aunque hay variantes según su propósito. A consecuencia del decrecimiento de la profundidad del canal, se incrementa la presión a lo largo del extrusor y esto es lo que lleva al derretido al dado [34].

El extrusor se divide en tres zonas, que son:

- a) zona de alimentación
- b) zona de compresión
- c) zona de dosificación

También esta la zona del dado la cual se examina a parte [34].



a) Zona de Alimentación

Aquí la densidad del polímero es menor, su función es precalentar el polímero y transportarlo a las zonas subsecuentes. La profundidad del husillo es mayor, permitiendo a los sólidos avanzar a la misma velocidad que en las otras secciones del husillo.

La longitud de esta zona es para asegurar una alimentación adecuada. Esta zona variará dependiendo del polímero para optimizar el desarrollo [34].

b) Zona de Compresión

En la segunda zona ha disminuido la profundidad del canal. Se describen muchas funciones para esta zona, usualmente llamada de “compresión” o “transición”.

Primero, se extrae el aire atrapado entre los gránulos o pellets. Posteriormente, la transferencia de calor desde las paredes del barril calentado se mejora conforme el grueso del material disminuye. A continuación, la densidad cambia conforme se va derritiendo el material. Nuevamente, existen variaciones en cada diseño para diferentes polímeros.

Para un polímero con un derretido gradual, por ejemplo, polietileno de baja densidad, un husillo como se muestra en la (Figura 9), se divide uniformemente en tres zonas.

Husillos de este tipo usualmente se refieren a husillos para polietileno. Si el derretido del polímero es poco, se utiliza un periodo corto de compresión. Ejemplo de esto es el nylon.

Sin embargo, husillos de compresión rápida son usados extensamente para nylon y otros polímeros semi-cristalinos como el polipropileno y Acetal [34

].

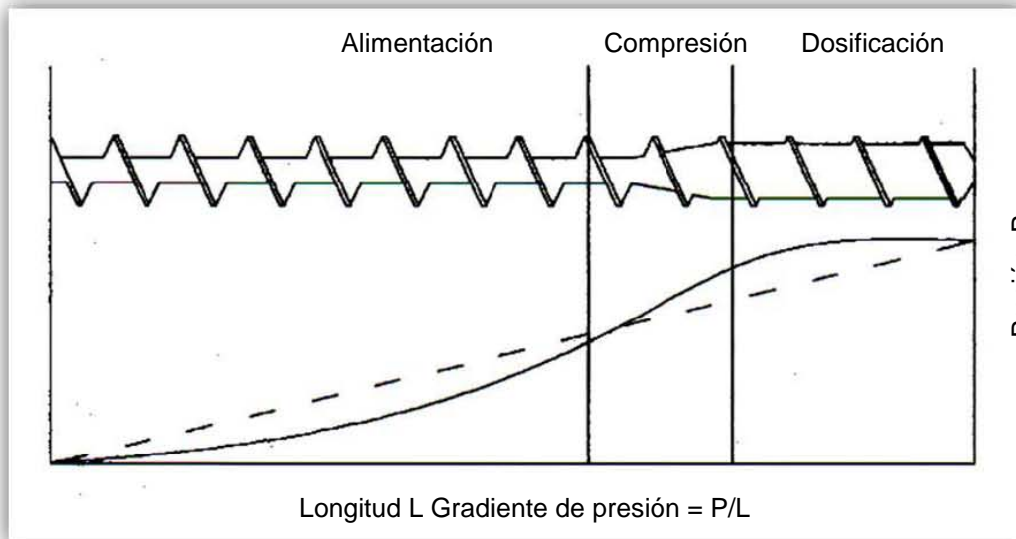


Figura. 9 Zonas en un extrusor mono-husillo

c) Zona de Dosificación

La función es homogenizar el derretido y que la alimentación a la región del dado sea de calidad homogénea a temperatura y presión constante. [34].

Zona del Dado

La última zona del extrusor es la del dado. En esta zona se localiza una malla de empaque y un plato perforado de acero llamado plato rompedor [34].

La función del plato rompedor y la malla es:

1. Eliminar material extraño
2. Permitir una cabeza de presión para desarrollar una resistencia en la acción de bombeo de la zona de medición
3. Para eliminar la deformación del derretido.

Las principales variables que pueden ser controladas durante la extrusión son: [33].

- La velocidad de rotación del husillo
- La temperatura del barril
- La presión en el dado

Velocidad de Rotación del Husillo: Depende del tamaño del extrusor y de los requerimientos de velocidad de producción. Las velocidades de operación



van desde 20 hasta 600 RPM y hasta 3500 Lbs/hr. El factor limitante en la velocidad de producción es la calidad del producto obtenido, pues muy altas velocidades resultarán perjudiciales para la calidad de acabado del producto [33].

Temperatura del Barril: Es seleccionada de acuerdo al polímero utilizado, pues tiene que ser suficientemente alta para fundir al polímero sin causar degradación térmica [33].

Después que el polímero pasa por el tornillo y antes de entrar al dado pasa por mallas colocadas en un plato rompedor; esto previene que partículas extrañas entren al dado y además homogeniza al fundido. [33].

2.4 Extrusor Doble Husillo.

Lo más prominente de estos extrusores es la facilidad de extrudir polímeros sensibles al calor como el PVC, especialmente cuando las propiedades de fricción del polímero complican su procesamiento. La solución a los requerimientos del proceso en la industria de la extrusión son los extrusores de doble husillo que ofrecen mejores desarrollos [34].

Una manera de categorizar los extrusores doble husillo es de acuerdo con la geometría de los husillos, de las hélices y de los canales. La primera subdivisión depende de la posición de los husillos en relación de uno con el otro: [35].

1. Husillos que no engranan (non-intermeshing), donde los husillos están colocados uno al lado del otro, pero como su nombre lo indica, las hélices de uno no penetran en los canales del otro, es decir, la distancia entre los centros de los husillos es igual a la suma de sus radios (Figura 10a).
2. Husillos que sí engranan (intermeshing), donde los husillos están colocados uno al lado del otro, pero las hélices de uno sí penetran en los canales del otro, es decir, la distancia entre los centros de los husillos es menor que la suma de sus radios (Figura 10b).

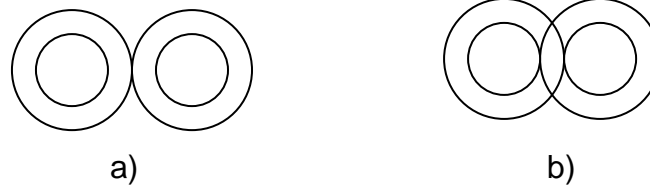
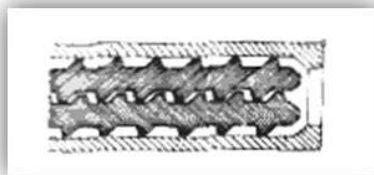


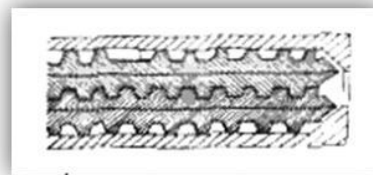
Figura. 10. Extrusores de doble husillo; (a) husillos que no engranan, (b) husillos que si engranan.

Considerando los extrusores con husillos que sí engranan, la segunda subdivisión depende de la forma y tamaño de las hélices y canales de los husillos: [35].

1. Husillos no conjugados, donde las hélices de un husillo ajustan flojamente en los canales del otro y dejan un amplio claro (Figura 11a).
2. Husillos conjugados, donde las hélices de un husillo ajustan perfectamente en los canales del otro y dejan un mínimo de claro (Figura 11b).



a) husillos no conjugados

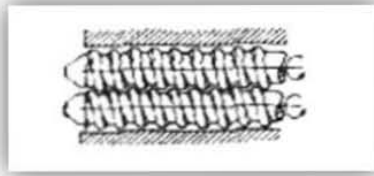


b) husillos conjugados

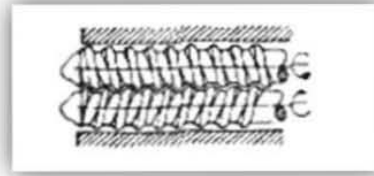
Figura. 11. Extrusores de doble husillo; a) husillos no conjugados, b) husillos conjugados.

De nuevo, considerando los extrusores con husillos que sí engranan, la siguiente subdivisión depende de la dirección de rotación de los husillos (esta diferencia casi no afecta cuando se tienen husillos que no engranan): [35].

1. Husillos corrotantes, donde los dos husillos giran en la misma dirección, ya sean ambos a favor o ambos en contra de la dirección de las manecillas del reloj (Figura 12a).
2. Husillos contrarrotantes, donde los dos husillos giran en dirección opuesta, uno a favor y otro en contra de la dirección de las manecillas del reloj (Figura 12b).



a) corrotantes



b) contrarrotantes

Figura. 12. Extrusores de doble husillo; a) corrotantes, b) contrarrotantes.

Los extrusores con husillos que no engranan operan de manera muy similar a los extrusores monohusillo, y es el coeficiente de fricción entre el material y las superficies de metal el principal factor en el control del proceso de extrusión. Si no hay fricción, no hay extrusión [35].

En extrusores con husillos que si engranan existe una verdadera interacción de las hélices de un husillo sobre el material contenido en el canal del otro husillo; es esta acción lo que hace diferente a este tipo de extrusor de cualquier otro.

La sola presencia de las hélices de un husillo en el canal de otro limita el movimiento rotacional del material alrededor del husillo, de manera que se obtiene movimiento hacia delante en mayor grado.

Cuando además de engranar los husillos son conjugados, se impide totalmente el movimiento rotacional del material alrededor del husillo y el material es forzado a desplazarse hacia adelante a lo largo del barril. Esta acción de bombeo es positiva y no depende de las condiciones de operación, tales como tipo de material, temperatura y presión, sino solamente de la geometría de la máquina y la velocidad de rotación de los husillos [35].

En el caso de husillos contrarrotatorios que sí engranan, las hélices de uno deben pasar libremente dentro de los canales de otro. Al girar las hélices de un husillo, éstas deberán permanecer siempre centradas en el canal del otro husillo, y ésta hélice podrá ser tan delgada como sea mecánicamente posible o tan gruesa como el mismo ancho del canal [35].

Cuando las hélices son tan gruesas como el ancho del canal, es decir, cuando los husillos son perfectamente conjugados, el material permanece encerrado en cámaras en forma de "C" al rededor de cada husillo, aumentando así la acción de bombeo, pero disminuyendo drásticamente el mezclado.

A medida que los husillos giran, el material es empujado hacia adelante sin mezclarse con el material contenido en las otras cámaras del canal. Sin



embargo dentro de cada cámara el material es arrastrado circunferencialmente por la rotación de los husillos hacia el punto donde engranan los mismos husillos. En este punto el material es forzado a pasar entre los claros que existen en la región de engrane, pasando de la parte superior a la parte inferior de los husillos, creando en este punto una zona de alta presión y alto esfuerzo.

Uno de los efectos de esta alta presión es tratar de separar los husillos, presionando cada uno hacia la correspondiente pared lateral, con el consiguiente desgaste de las hélices de los husillos y de la pared lateral interna del barril [35].

Cuando las hélices son más delgadas que el ancho del canal, estas perturban mínimamente el material que se encuentra en el canal del otro y se da el movimiento rotacional del material, disminuyendo al mismo tiempo la acción de bombeo positivo [35].

Así, en la elección de un extrusor doble husillo se hace un balance entre una conjugación perfecta, claros muy pequeños, acción de bombeo positiva, mínima acción de mezclado y alto esfuerzo de corte por un lado, contra una conjugación menor, claros mayores, menor acción de bombeo positiva, mayor acción de mezclado y menor esfuerzo de corte, por el otro lado [35].

Los extrusores doble husillo corrotatorios no tienden a acumular material en ningún punto al rededor de los husillos, y la presión es la misma en toda la superficie, no existe presión que empuje los husillos hacia las paredes del barril. Por esta razón se pueden mantener tolerancias menores entre los husillos y el barril, y entre los mismos husillos. Esto significa que los extrusores dobles husillos corrotatorios pueden ser perfectamente conjugados sin temor al desgaste de los husillos y el barril. Esto a su vez significa que las hélices de un husillo barren y limpian el canal del otro husillo, dando así una acción de autolimpieza.

En un extrusor existe un trabajo combinado de calentamiento y esfuerzo de corte que funde al material. Los termoplásticos, materiales no-Newtonianos, son afectados por un aumento o descenso de temperatura. En procesos isotérmicos, la viscosidad se reduce con el incremento de la rapidez de corte [35].

Las secciones del tornillo donde el material permanece sin fundir tiene un volumen de canal mayor que en la sección de bombeo, dado que la densidad del material sólido es menor que la del material fundido.



Cuando el material se mantiene aún sin fundir, el grado de llenado es bajo y el esfuerzo de corte es también bajo, y por lo tanto la viscosidad se mantiene alta.

En la sección de bombeo el esfuerzo de corte es más alto que en otras secciones, sin embargo el corte no es suficiente para fundir al material, a menos que éste hubiera alcanzado cierta temperatura.

El calor necesario para alcanzar la temperatura correcta de fundición se administra al material a través del barril por bandas de calentamiento colocadas a su alrededor [35].

El calor que se requiere suministrar al material en el extrusor durante el tiempo de residencia, es proporcional a la capacidad calorífica promedio del material, la masa de éste y la diferencia de temperaturas (entre la temperatura de inicio y el punto de fusión) [35].

El Derretido.

Los extrusores doble husillo trabajan como bombas de desplazamiento positivo con una pequeña dependencia a la fricción, y esta es la razón principal para elegir materiales sensibles al calor.

Los extrusores contra-rotativos, si se conjugan probablemente no permitan el paso de todo el material para moverse alrededor de los husillos; este debe moverse axialmente hacia el dado.

Asimismo, los extrusores co-rotativos no tendrán ningún paso alrededor de cada tornillo y solamente pasará una pequeña parte alrededor de ambos. Provocando un flujo positivo axial.

Podemos observar que la relación L/D no es importante para la propulsión, la longitud debe ser apropiada para lograr el derretido del polímero. Debido a la acción positiva de las bombas el flujo de alimentación no es crítico en la presión de salida.

La transportación del flujo no es por fricción, y esto permite un buen control de la velocidad y por lo tanto de la temperatura [34].



2.5 El Dado del Extrusor.

El dado de un extrusor es un bloque de acero con una abertura a través de la cual el plástico fluye, formando de esta manera la forma deseada. Así, por ejemplo, existen dados de rendija para la elaboración de película plana o placas [33].

La resistencia al flujo a través del cabezal y el dado debe ser vencida por el motor del extrusor y se manifiesta como presión desarrollada en la punta del tornillo, algunas veces llamada contra presión. En general una alta resistencia del dado al flujo significa alta temperatura del plastificado y menor producción de potencia, pero mejor mezclado.

La abertura del dado no es únicamente el factor más importante en lo que respecta a la resistencia del dado, pero si es el que se puede ajustar más fácilmente por la magnitud de la abertura y por su temperatura; a mayor temperatura en los labios del dado, menor resistencia al flujo [33].

El flujo del polímero fundido a través del dado debe ser lo más hidrodinámico posible para evitar zonas de baja velocidad, pues puede provocar degradación del material, formación de geles y en casos severos carbonización y corrosión de las superficies internas del dado. Estas impurezas pueden contaminar el producto o causar rayas en las superficies del producto [33].

El dado se mantiene caliente para facilitar el flujo a través de él, pudiéndose controlar la temperatura uniforme o diferente en diferentes partes del dado; además para reducir la viscosidad en la paredes interiores del dado reduciendo la resistencia al flujo en los labios así como para obtener un mejor acabado superficial y menor hinchamiento del producto [33].

El diseño para un dado satisfactorio es un problema crítico. La relevancia del comportamiento del dado es ilustrado en la (Figura 13) En el flujo paralelo, las líneas se ven paralelas: los elementos del fluido permanecen intactos como procede a lo largo del canal. En el caso del flujo convergente, las líneas convergen y el elemento de fluido se llega a torcer como resultado de la tensión, el derretido es estirado como flecha hacia la salida [34].

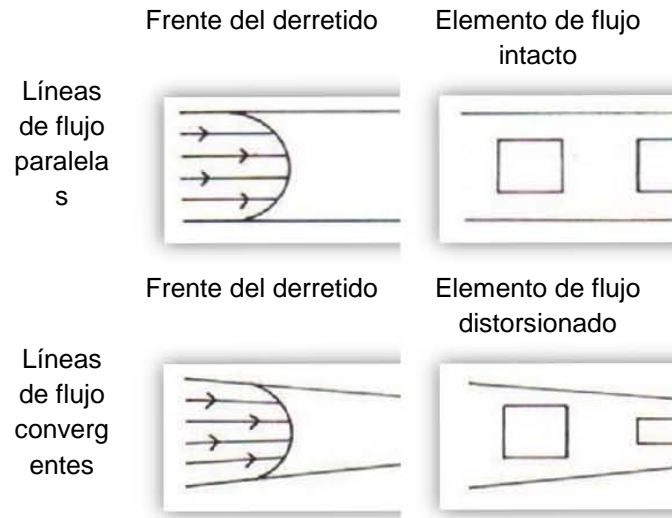


Figura. 13. Flujos paralelos y convergentes

2.6 Extrusión Reactiva.

Es una técnica, que utiliza el extrusor como si fuera un reactor, en donde se llevan a cabo transformaciones fisicoquímicas de los reactivos. La primera aplicación patentada fue de I.G. Farbeindustrie en la década de los 40's y adjudicada a BASF [36]. Ver Figura 14.

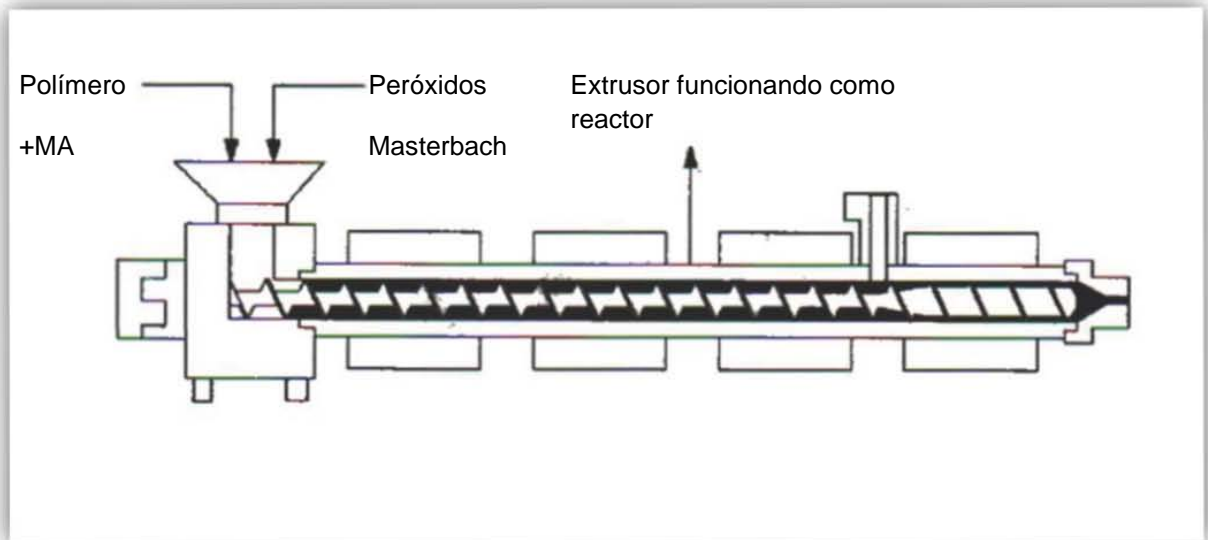


Figura. 14. Proceso de Extrusión Reactiva.



2.7 Inyección de Plásticos.

El fundamento es inyectar un polímero fundido en un molde cerrado y frío, donde solidifica para dar el producto. La pieza moldeada se recupera al abrir el molde para sacarla.

Una máquina de moldeo por inyección tiene dos secciones principales:

- La unidad de inyección.
- La unidad de cierre, o prensa, que aloja al molde.

a) La unidad de inyección.

La unidad de inyección (Figura 15) está conformada por el tornillo y el barril de inyección, la boquilla y las resistencias alrededor del barril. El material sólido ingresa por la tolva a la zona de alimentación del tornillo, en esta zona es transportado, por efecto de la rotación del tornillo dentro del barril, hacia la zona de fusión donde se plastifica; finalmente el material es bombeado hacia la parte delantera del tornillo en la zona de dosificación. Durante el proceso de plastificación del material el tornillo gira constantemente. Cuando se va a realizar la inyección hacia el molde, el tornillo deja de girar y actúa a manera de pistón, haciendo fluir el plástico fundido hacia el molde y llenando las cavidades [37]:

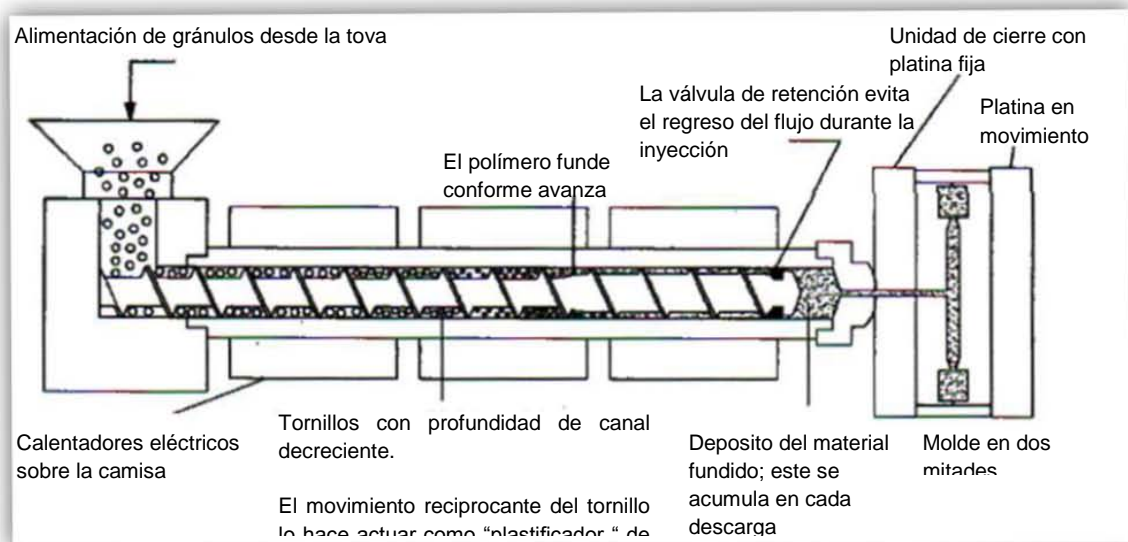


Figura. 15. Unidad de inyección.

Es bien sabido que la conductividad térmica de los plásticos es muy inferior a la de los metales, por lo que su procesamiento debe hacerse en



capas delgadas para que la transferencia de calor sea lo más rápida posible y sostenible económicamente.

Esto se logra aprovechando el fenómeno de plastificación (Figura 16), que consiste en la fusión de la capa de material directamente en contacto con la superficie del barril, la cual transmite el calor, por convección forzada, al material sólido en las capas inferiores hasta que se plastifica completamente la masa de material [37].

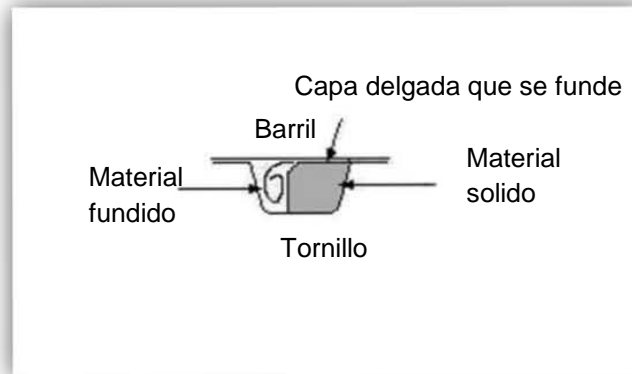


Figura 16 Fenómeno de plastificación.

En las inyectoras comerciales aproximadamente un 50% del calor requerido para fundir el material lo aporta la fricción viscosa, generada por el giro del tornillo con respecto al barril, y el otro 50% lo aportan las resistencias eléctricas.

La unidad de inyección es fundamentalmente un extrusor de un solo tornillo. En general, se puede decir que la unidad de inyección consta de un tornillo de Arquímedes que gira dentro de un barril o camisa con una distancia mínima entre la pared del barril y el hilo del tornillo. El barril tiene calentadores de cincho que lo rodean.

La profundidad del canal del tornillo disminuye desde el extremo de alimentación hacia el extremo de salida para favorecer la compresión del contenido. Los gránulos de polímero frío se cargan en el extremo de alimentación y el polímero fundido sale por el extremo de salida. El calentamiento se debe en parte a los calentadores del barril y en parte a la disipación viscosa que ocurre conforme el polímero fundido se bombea a lo largo del tornillo.

A diferencia de un extrusor sencillo de un solo tornillo, el tornillo de una máquina de moldeado por inyección tiene un movimiento de vaivén para efectuar la inyección.



Además, hay una boquilla que conecta esta unidad con el molde y una válvula que está cerrada mientras se inyecta material para evitar el flujo de retroceso del mismo después de pasar el hilo del tornillo, y está abierta cuando gira el tornillo para permitir la acumulación de la nueva carga. En la (Figura 17) se muestran estas posiciones de la válvula [37].



Figura. 17. Válvula de no retroceso (válvula check), abierta y cerrada

b) La unidad de cierre o prensa.

La función de la unidad de cierre es mantener cerrado el molde con la fuerza suficiente para resistir la presión de inyección. Este puede exceder de 140 MPa y pueden ser necesarios 200 MPa para evitar fugas en las superficies de acoplamiento del molde. El cierre se efectúa mediante un mecanismo de presión mecánico o hidráulico [37].

Claramente, la carrera de la mitad móvil de la prensa debe ser suficiente para la profundidad de la pieza moldeada; también debe ser suficiente para poder botarle, lo cual significa más del doble de la profundidad de moldeo. La fuerza necesaria de cierre para una pieza moldeada determinada puede encontrarse a partir de su área proyectada [37].

La unidad de cierre consiste de una prensa conformada por dos placas portamoldes (Figura 18), una móvil y otra fija. El sistema de accionamiento de la placa móvil puede ser un mecanismo de palancas acodadas, accionado hidráulicamente, un cilindro hidráulico o un sistema eléctrico de tornillo sin fin accionado por un motor.



El parámetro fundamental para dimensionar una unidad de cierre es su fuerza para mantener el molde cerrado. Usualmente se da este valor en toneladas (ton). Otros parámetros importantes en una unidad de cierre son: la distancia mínima entre placas, la distancia máxima de apertura, las dimensiones de las placas y la distancia entre columnas, la carrera del sistema de expulsión. Estos datos se utilizan para dimensionar los moldes [37].

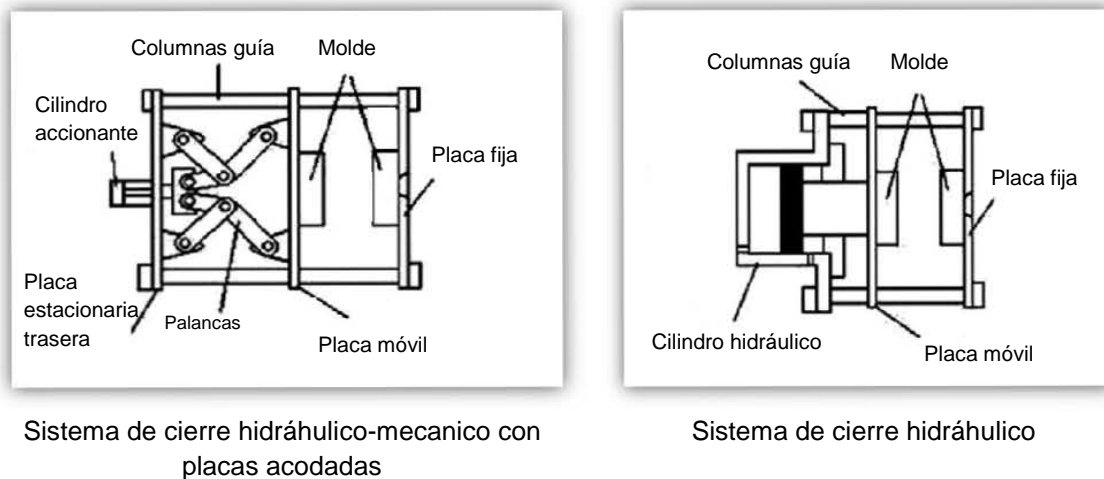


Figura. 18. Unidad de cierre

2.8 El Ciclo de Inyección.

El ciclo de inyección se puede dividir en seis etapas [38].

1. Se cierra el molde vacío (Figura 19), mientras se tiene lista la cantidad de material fundido para inyectar dentro del barril.

El molde se cierra en tres pasos: primero con alta velocidad y baja presión, luego se disminuye la velocidad y se mantiene la baja presión hasta que las dos partes del molde hacen contacto, finalmente se aplica la presión necesaria para alcanzar la fuerza de cierre requerida.

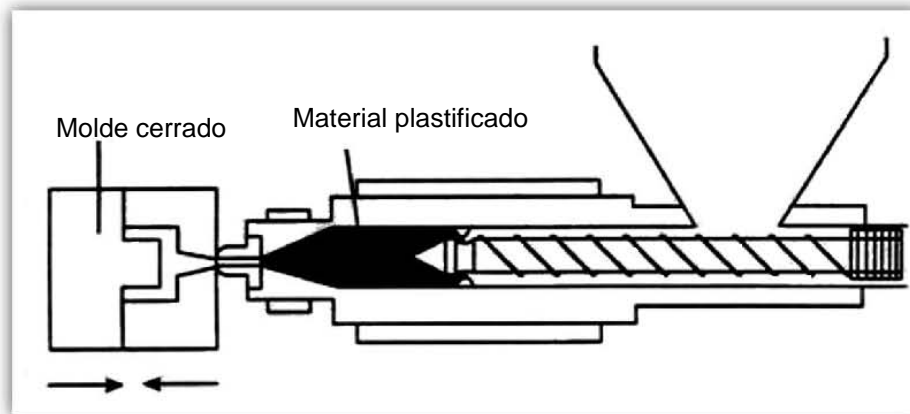


Figura. 19. Cierre del molde e inicio de la inyección

2. El tornillo inyecta el material (Figura 20) actuando como pistón, sin girar, forzando el material a pasar a través de la boquilla hacia las cavidades del molde con una determinada presión de inyección.

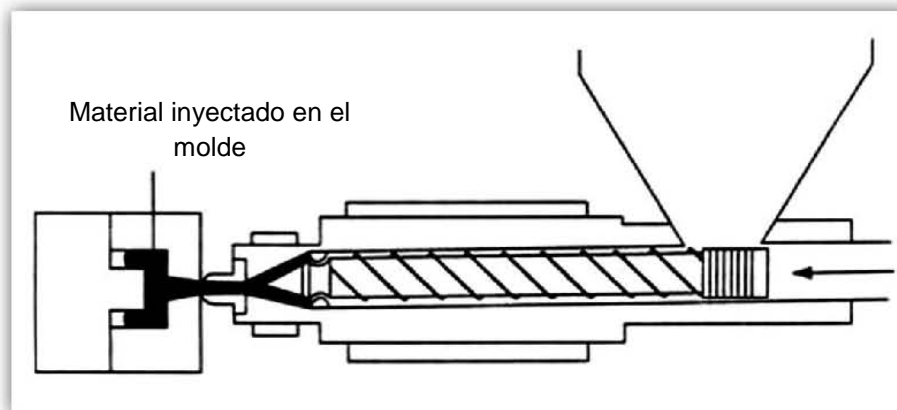


Figura. 20. Inyección del material

3. Al terminar de inyectar el material, se mantiene el tornillo adelante aplicando una presión de sostenimiento antes de que se solidifique (Figura 21), con el fin de contrarrestar la contracción de la pieza durante el enfriamiento. La presión de sostenimiento, usualmente, es menor que la de inyección y se mantiene hasta que la pieza comienza a solidificarse.

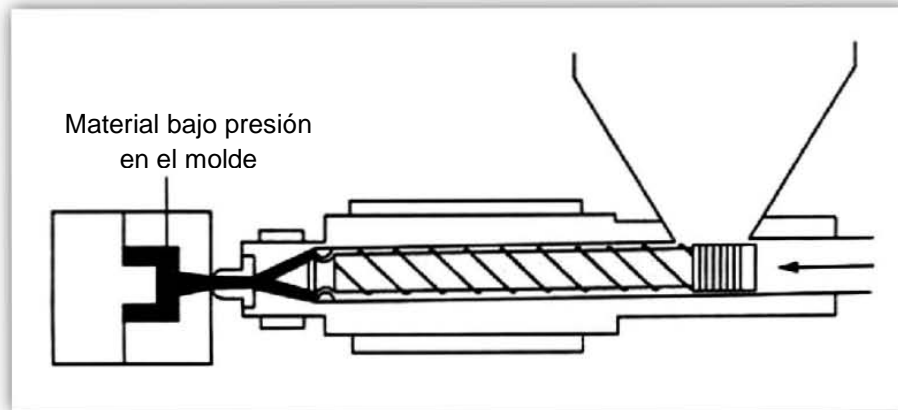


Figura. 21. Aplicación de la presión de sostenimiento

4. El tornillo gira haciendo circular los gránulos de plástico desde la tolva y plastificándolos (Figura 22).

El material fundido es suministrado hacia la parte delantera del tornillo, donde se desarrolla una presión contra la boquilla cerrada, obligando al tornillo a retroceder hasta que se acumula el material requerido para la inyección.

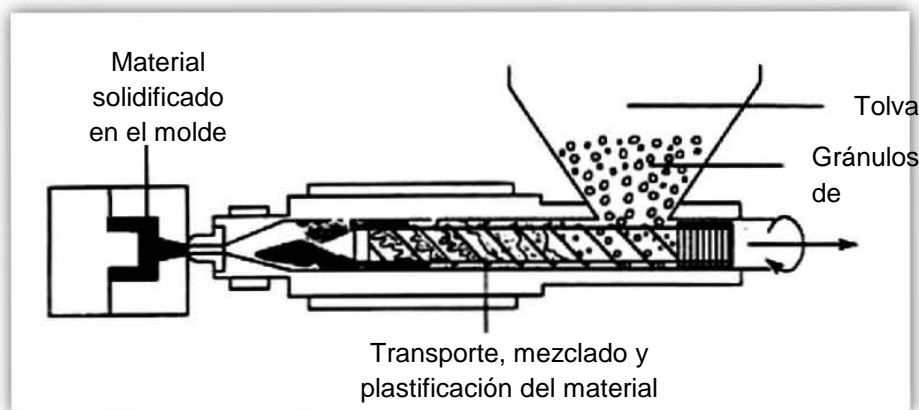


Figura. 22. Plastificación del material

5. El material dentro del molde se continúa enfriando en donde el calor es disipado por el fluido refrigerante. Una vez terminado el tiempo de enfriamiento, la parte móvil del molde se abre y la pieza es extraída (Figura 23).

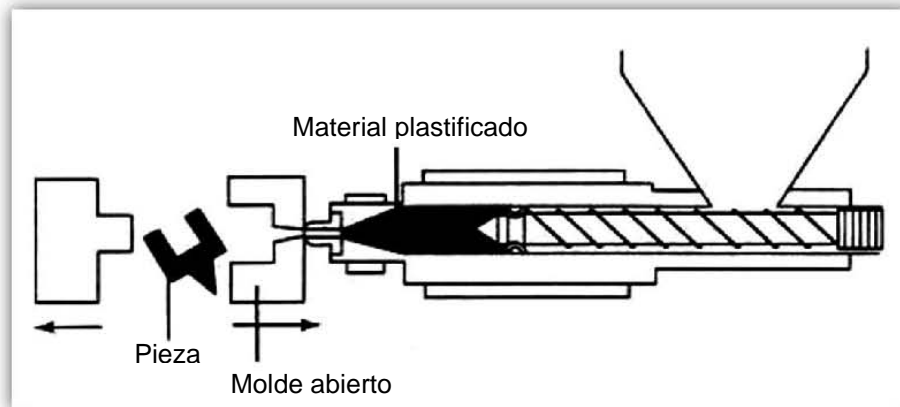


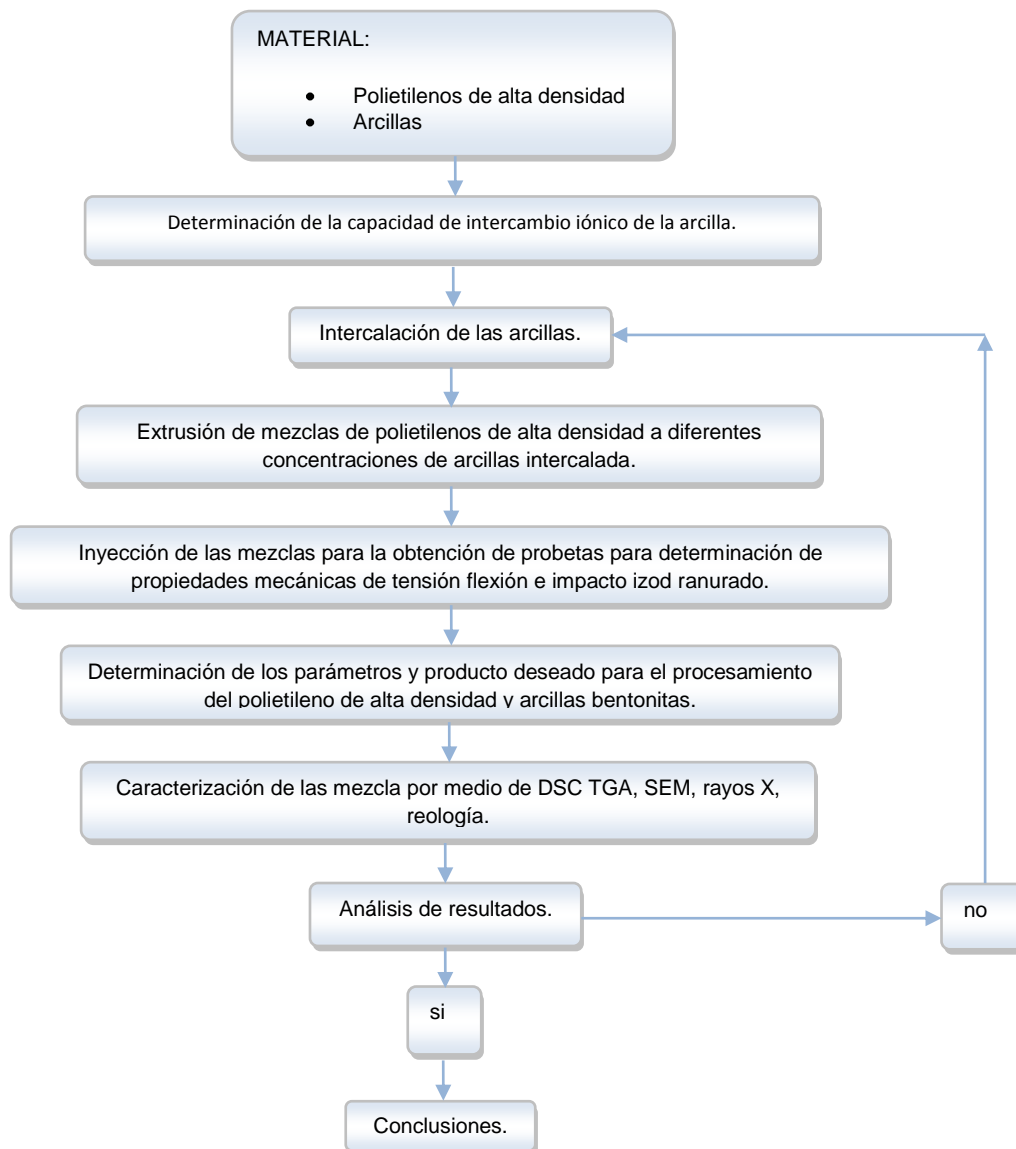
Figura. 23. Enfriamiento y extracción de la pieza.

6. El molde cierra y se reinicia el ciclo.



3. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

El siguiente diagrama explica las etapas para la realización del experimento.





3.1 Materia prima y reactivos químicos

- Polietileno de alta densidad (PEAD) en forma de gránulos de PEMEX, con las siguientes propiedades, según el fabricante: PADMEX 60120. Moldeo por inyección. Copolímero: Propileno

Tabla 4. Propiedades Típicas de la Resina

Parámetro	Unidad	Método de prueba	Valor típico
Densidad	g/cm ³	ASTM D-1505	0.9615
Índice de Fluidez	g/10 min.	ASTM D-1238	12
Resistencia máxima a la tensión	kgf/cm ²	ASTM D-638	270
Alargamiento máximo	%	ASTM D-638	650
Impacto IZOD (ranurado)	kg-cm/cm	ASTM D-256	10
Módulo de flexión	kgf/cm ²	ASTM D-790	15,000
Dureza Shore	TIPO D	ASTM D-1706	70
Temp. de Ablandamiento (VICAT)	°C	ASTM D-1525	124
Temp. de Fragilidad	°C	ASTM D-746	-70

Características

Copolímero con excelente procesabilidad, buena capacidad para mezclarse con polímeros de baja densidad, es de peso molecular estrecho, especial para moldeo por inyección de ciclos de producción rápidos; cumple con los requerimientos: FDA Título 21.CFR 177.1520 en artículos que estén en contacto con alimentos.

Aplicaciones

Se recomienda su uso en el moldeo por inyección de diversos productos de uso general como: Artículos para el hogar (Vajillas domésticas), recipientes para alimentos, juguetes en general, etc.

Aditivos



Contiene antioxidante primario, agente lubricante y neutralizante.

Presentación

En sacos de 25 kgs y granel en auto tolva y carro tolva. L.B.A. Centro Embarcador de Petroquímica Morelos, S.A. de C.V. Coatzacoalcos, Veracruz
Los valores reportados son típicos y no constituyen una garantía, sino una guía para determinar sus posibles aplicaciones. Copolímero apropiado para impartir excelente dureza y la más alta resistencia al impacto en artículos moldeados por inyección que requieren alta rigidez, excelente resistencia al medio ambiente y luz solar.

Cumple con los requerimientos: FDA Título 21.CFR 177.1520 y con las normas Europeas 85/572/EEC, 90/128/EEC y 97/48/EEC que permiten el uso y aplicación del producto en "artículos y componentes de artículos que estén en contacto con alimentos.

- Arcilla Montmorillonita (PGN) de la compañía Nanocor, Inc.
- Arcilla Bentonita de Puebla.
- Arcilla Bentonita de Zacatecas.
- Peróxido de Benzoilo (BPO) de la compañía Promotores y Catalizadores Orgánicos de México, con peso molecular 242.23 g/mol y punto de fusión 104-106°C
- Anhídrido Maleico (MAH) reactivo Aldrich, con peso molecular 98 g/mol, punto de fusión 60 °C, punto de ebullición 197 - 199°C.
- L-Lisina con 99% de pureza
- Azul de metileno
- Acido sulfúrico (H₂SO₄) reactivo Aldrich, con peso molecular 98 g/mol y densidad de 1.84 g/mL, concentración al 98 %.
- Peróxido de hidrógeno (H₂O₂) reactivo Aldrich, con peso molecular 34 g/mol y densidad de 1.18 g/mL, concentración al 50 %.



3.2 Equipos utilizados en la experimentación.

- Equipo para extrusión TW-100 Haake Rheocord 90 con doble husillo cónico contrarrotatorio con longitud de husillo de 331 mm, diámetro inicial de 31.1 mm y diámetro final de 19.7 mm. Barril con diámetro inicial de 31.7 mm, diámetro final de 20 mm y diámetro exterior de 34.9 mm.



- Equipo para extrusión con monohusillo con diámetro del tornillo de 30 mm, potencia del motor 1.5 HP. c.d., control de velocidad variable, control de temperatura de 3 zonas, L/D 24:1 mm, diseñado y fabricado por la compañía Beutelspacher S.A. de C.V.

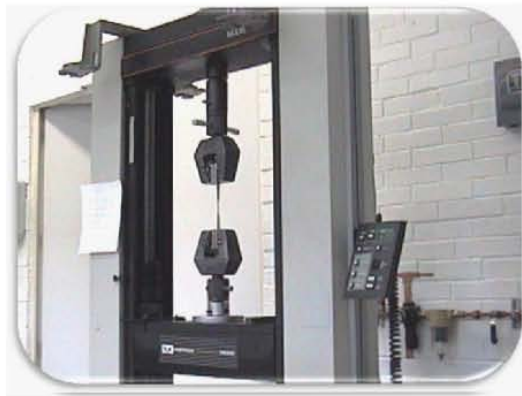




- Máquina de moldeo por inyección de la marca MANNESMAN DEMAG, modelo ERGOtech 50 – 200 compac con un diámetro de husillo de 25 mm y una relación L/D=20.



- Máquina de pruebas universales, INSTRON, modelo 1125.



- Cabezal mezclador estático.





- Máquina peletizadora modelo Pell-2, 220 volts, 1 PH de la compañía Berlyn.



- Deshumidificador marca Pagani Leeson Latinoamericana provisto de malla molecular, Mod. DHF-25.
- Molino de cuchillas de baja velocidad de la marca Colortronic, modelo M82L.
- Equipo de difracción de rayos X marca Bruker AXS. Modelo D8 Advance, con monocromador de grafito, software DIFF. plus B_S 200.
- Calorímetro diferencial de barrido de la marca Dupont Instruments, modelo 910 Differential Scanning Calorimeter.
- Equipo de análisis termogravimétrico, Dupont Instruments, modelo 915 Thermogravymetric Analyser.
- Máquina de Impacto tipo péndulo.

3.3 Parte Experimental.

3.3.1 Determinación de la Capacidad de Intercambio Iónico de las arcillas por el método azul de metileno.



Se seca una porción determinada de azul de metileno a peso constante a una temperatura de $93 \pm 3^{\circ}\text{C}$. La solución de azul de metileno (1 mL = 0.01 miliequivalentes) se prepara agregando 3.20 g de reactivo por 1000 mL de agua. Con esta solución se llena una bureta de 50 mL. Por otro lado se pesan aproximadamente 0.5 g de arcilla a analizar (W_s (g)) y se colocan en un matraz Erlenmeyer.

Al matraz con la arcilla se le agregan 10 mL de agua destilada, 15 mL de agua oxigenada al 3% en volumen y 0.5 mL de ácido sulfúrico 5 N (el orden de adición es muy importante) y se deja hervir aproximadamente 10 minutos.

En este tiempo el volumen se reduce, por lo que al final, se le adiciona agua destilada al matraz hasta alcanzar un volumen de aproximadamente 50 mL.

Al matraz se le agrega la solución de azul de metileno de la bureta, gota a gota. Después de cada adición de 0.5 mL se debe de esperar 30 segundos y mientras los sólidos de la arcilla se encuentran aún suspendidos, se remueve una gota con la varilla de agitación y se coloca sobre un papel filtro (Ver Figura 24a).

El punto final de la titulación se alcanza cuando aparece un anillo azul alrededor de la gota depositada en el papel filtro (Ver Figura 24 b).

Para confirmar el final de la titulación, es decir cuando el anillo azul aparece, se debe agitar el contenido del matraz por otros dos minutos y remover de nuevo una gota. Si el anillo se aprecia de nuevo, se ha llegado al final de la titulación, de lo contrario se debe continuar de la manera anteriormente descrita hasta que el anillo sea perceptible en las dos gotas.



Figura. 24. Gotas depositadas sobre el papel filtro. a)gota removida del matraz. b)gota removida del matraz en el que se aprecia el aro azul alrededor de los sólidos pintados.



La capacidad e intercambio iónico se calcula de la siguiente manera:

$$C.I.I = \left[\frac{(mLsoln) * (0.01 \frac{meq}{mLsoln})}{Ws(g)} \right] * 100g_{arcilla} = \frac{meq}{100g_{arcilla}}$$

Donde:

C.I.I es la Capacidad de Intercambio Cationico.

mLsoln son los mililitros requeridos de la solución de azul de metileno.

Ws es el peso de la arcilla a titular.

3.3.2 Preparación de la arcilla.

La modificación química de la arcilla con el aminoácido L-Lisina se llevó a cabo de acuerdo a los resultados de la C.I.I.(Ver Resultados y Análisis) y al siguiente procedimiento.

Dependiendo de la cantidad de arcilla que se quiera modificar, por ejemplo: para la preparación de 300 g de arcilla bentonita , se requiere de 30 g del aminoácido L-Lisina.

Se pesa la cantidad de arcilla necesaria (300 g) y se deposita en un recipiente o si se tiene una batidora de preferencia.

Se dispersan los 30 gramos de L-Lisina en un recipiente con agua (solo la necesaria para que el aminoácido L-Lisina este bien disuelto de 150 a 400 mL de agua).

Ya disperso el aminoácido en agua, se agrega a la arcilla poco a poco y batiendo constantemente hasta que todos los ingredientes estén incorporados perfectamente. Se obtiene una mezcla pastosa.

Esta mezcla se retira de la batidora o recipiente en donde se haya hecho y se pasa a otro recipiente de plástico para su posterior secado.



La mezcla se pone a secar en un horno de microondas, checando que la temperatura de la arcilla modificada no sobrepase los 150°C por cada corrida de 2 minutos. Esto se repite hasta que la arcilla esta bien seca y su aspecto es de pequeñas rocas que al tomarlas y presionarlas se pulverizan.

Una vez seca la arcilla se procede a la molienda y tamizado.

3.3.3 Injerto del Anhídrido maleico sobre el Polietileno.

Se determinaron las condiciones de procesamiento del Polietileno de alta densidad, observándose el comportamiento de éste al hacerlo pasar por el extrusor doble-husillo y monohusillo, teniendo así, el perfil de temperaturas, RPM's del husillo y velocidad de alimentación del dosificador.

Se procesaron mezclas con 2 arcillas bentonitas químicamente modificadas con L-Lisina, una del Estado de Puebla y otra del Estado de Zacatecas a diferentes concentraciones, para que a través de pruebas mecánicas se seleccionara la arcilla más adecuada.

Posteriormente elegida la arcilla se repiten los experimentos en el extrusor doble-husillo con arcilla modificada y ésta misma sin modificar.

Para el injerto del polietileno con anhídrido maleico, el perfil de temperaturas en el extrusor doble-husillo fue:

Alimentación = 160°C; compresión = 200°C; dosificación = 220°C y dado = 220°C.

Con velocidad de husillo de 50 RPM y dosificación de 50 g/min.

Se mezclan perfectamente la cantidad de polietileno con anhídrido maleico, peroxido de benzoilo y se agrega directamente al extrusor. Ver Figura 25.



Figura. 25. Extrusor doble husillo donde se llevó a cabo el injerto de MAH sobre el polietileno

El hilo resultante pasa por una tina de enfriamiento con agua y después a una máquina granuladora para su corte en pequeños trozos, para su posterior uso en el proceso de inyección. Ver Figura 26.



Figura. 26. Extrusión del polietileno injertado con MAH.

Las mezclas de polietileno injertado con anhídrido maleico se mezclan con arcillas modificadas y se alimenta directamente al extrusor y se granulan. Ver Figura 27 y 28.

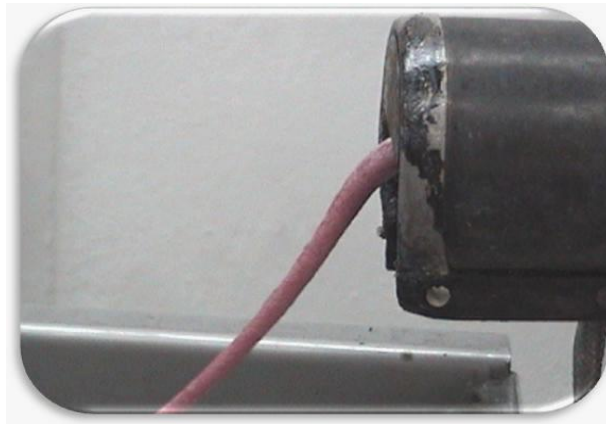


Figura. 27. Hilo resultante de la extrusión del polietileno injertado con MAH y arcillas bentonitas c/s modificación química.



Figura. 28. Gránulos obtenidos de la extrusión del polietileno injertado con MAH y arcillas bentonitas, para su posterior inyección.

3.3.4 Preparación del nanocompuesto mediante el cabezal mezclador estático.

Para la formulación del nanocompuesto polietileno/arcilla en el extrusor monohusillo el perfil de temperaturas fue:



A 50 RPM y con una alimentación del dosificador de 50 g/min.



Las mezclas del polietileno injertado con anhídrido maleico y arcillas modificadas se obtuvieron procesándolas en el cabezal al final de la zona de dosificación y antes del dado. Ver Figura 29.

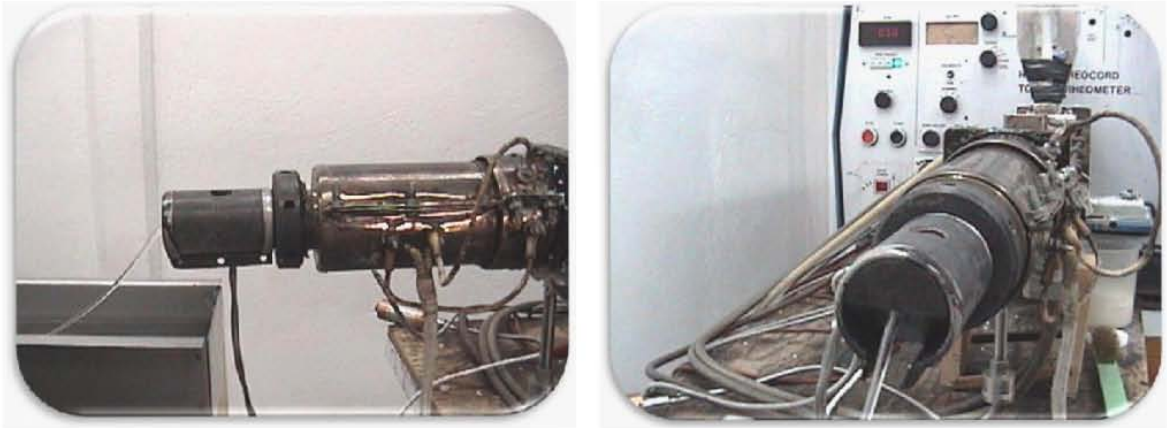


Figura. 29. Cabezal mezclador estático acoplado al extrusor mono husillo al final de la zona de dosificación y antes del dado.

3.3.5 Inyección.

Los gránulos obtenidos por extrusión se colocan en el deshumidificador para su completo secado y posteriormente procesarlos por inyección para obtener probetas para pruebas mecánicas. Ver Figura 30.



Figura. 30. Obtención de probetas para pruebas mecánicas procesadas por inyección.

Las condiciones de operación para el proceso de inyección fueron:

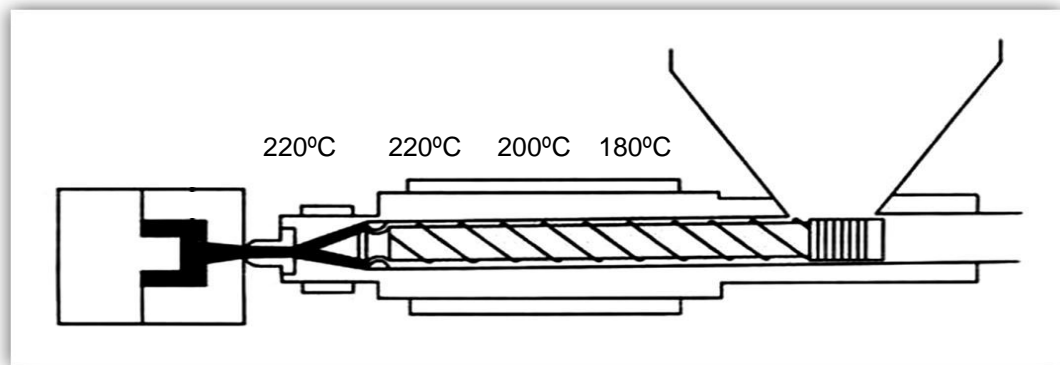


Figura. 31. Perfil de temperaturas para la máquina inyectora

Tabla 5 **Condiciones de operación para la máquina inyectora.**

Tiempo de ciclo (s)	99.9
Tiempo de bloque (s)	99.0
Presión de Inyección (psi)	14493
Velocidad de Inyección (ccm/s)	30
Tiempo presión posterior (s)	10.0
Presión posterior (psi)	4002
Tiempo de enfriamiento (s)	30.0
Revolución (V/min)	80.0
Retroceso SC (ccm)	72.0
Parada de Dosificación (ccm)	70.0
Volumen posterior (ccm)	7.0

3.3.5 Pruebas Mecánicas

A las probetas obtenidas por inyección se les evaluaron las propiedades mecánicas (Figura 32) según la norma ASTM-D638-91 con medidas del espécimen de longitud inicial 60 mm, espesor de 2.80 mm, ancho de 12.7 mm y a velocidad de deformación de 50 mm/min.



Figura. 32. Determinación de propiedades mecánicas

3.4 Formulaciones.

Las siguientes formulaciones se produjeron en 1 y 2 pasos.

Un paso significa que todos los reactivos y el PEAD fueron procesados en el extrusor simultáneamente.

2 pasos significa que primero se injertó el anhídrido maleico en el PEAD por extrusión y después el PEAD injertado en forma de gránulos se mezcló con la arcilla haciéndolo pasar nuevamente por el extrusor.

Las mezclas se realizaron con las siguientes arcillas:

M1 = Montmorillonita de sodio.

M2 = Bentonita de Puebla.

M3 = Bentonita de Zacatecas.

M1-g-11-aminoundecanoico = Arcilla Montmorillonita modificada químicamente con el ácido 11-aminoundecanoico

M2-g-L-Lisina = Arcilla Bentonita de Puebla modificada químicamente con el aminoácido L-Lisina.

M3-g-L-Lisina = Arcilla Bentonita de Zacatecas modificada químicamente con el aminoácido L-Lisina.

a) Mezclas PEAD 60120 con arcillas M2-g-L-Lisina y M3-g-L-Lisina extrudidas en doble husillo. Concentración en partes por cien de resina (phr).



1. PEAD 60120 virgen
2. PEAD + MAH (1.5phr) + BPO (0.1phr) + M2-g-L-Lisina (1phr) producida en 1 paso.
3. PEAD + MAH (1.5phr) + BPO (0.1phr) + M2-g-L-Lisina (2phr) producida en 1 paso.
4. PEAD-g-MAH + 1phr de M2-g-L-Lisina producida en 2 pasos.
5. PEAD-g-MAH + 2phr de M2-g-L-Lisina producida en 2 pasos.
6. PEAD + MAH (1.5phr) + BPO (0.1phr) + M2-g-L-Lisina (1phr) producida en 1 paso.
7. PEAD + MAH (1.5phr) + BPO (0.1phr) + M2-g-L-Lisina (2phr) producida en 1 paso.
8. PEAD-g-MAH + 1phr de M3-g-L-Lisina producida en 2 pasos.
9. PEAD-g-MAH + 2phr de M3-g-L-Lisina producida en 2 pasos.

b) Mezclas PEAD 60120 con M2 y M2-g-L-Lisina extrudidas en doble husillo en partes por cien de resina (phr).

1. PEAD 60120 virgen
2. PEAD + MAH (1.5phr) + BPO (0.1phr) + M2-g-L-Lisina (1phr) producida en 1 paso.
3. PEAD + MAH (1.5phr) + BPO (0.1phr) + M2 (1phr) producida en 1 paso.
4. PEAD + MAH (1.5phr) + BPO (0.1phr) + M2 (2phr) producida en 1 paso.
5. PEAD + MAH (1.5phr) + BPO (0.1phr) + M2-g-L-Lisina (2phr) producida en 1 paso.
6. PEAD-g-MAH + 1phr de M2-g-L-Lisina producida en 2 pasos.
7. PEAD-g-MAH + 1phr de M2 producida en 2 pasos.
8. PEAD-g-MAH + 2phr de M2-g-L-Lisina producida en 2 pasos.
9. PEAD-g-MAH + 2phr de M2 producida en 2 pasos.

c) Mezclas PEAD 60120 con M2 y M2-g-L-Lisina extrudidas en mono husillo con cabezal mezclador estático en partes por cien de resina (phr).

1. PEAD 60120 virgen



2. PEAD + MAH (1.5phr) + BPO (0.1phr) + M2-g-L-Lisina (1phr) producida en 1 paso.
3. PEAD + MAH (1.5phr) + BPO (0.1phr) + M2 (1phr) producida en 1 paso.
4. PEAD + MAH (1.5phr) + BPO (0.1phr) + M2 (2phr) producida en 1 paso.
5. PEAD + MAH (1.5phr) + BPO (0.1phr) + M2-g-L-Lisina (2phr) producida en 1 paso.
6. PEAD-g-MAH + 1phr de M2-g-L-Lisina producida en 2 pasos.
7. PEAD-g-MAH + 1phr de M2 producida en 2 pasos.
8. PEAD-g-MAH + 2phr de M2-g-L-Lisina producida en 2 pasos.
9. PEAD-g-MAH + 2phr de M2 producida en 2 pasos.

d) Mezclas PEAD 60120 con M1, M1-g-11 aminoundecanoico extrudidas en mono husillo con cabezal mezclador estático en partes por cien de resina (phr).

1. PEAD 60120 virgen
2. PEAD 60120 extrudido.
3. PEAD-g-MAH + 1phr de M1-11 aminoundecanoico producida en 2 pasos.
4. PEAD-g-MAH + 1phr de M1 producida en 2 pasos.



4. RESULTADOS Y ANALISIS

Se determinó la capacidad de intercambio iónico a dos arcillas mexicanas, una del estado de Puebla y otra del estado de Zacatecas, así como una arcilla montmorillonita purificada de Sodio de la Cia. Nanocor, USA.

Tabla 6. Descripción de las arcillas.

Arcilla	Características
M1	Montmorillonita PGN Color canela Humedad 12 % CII teo 135 ± 10 % meq/100 g
M2	Bentonita color amarilla de Puebla
M3	Bentonita color café de Zacatecas

Tabla 7. Resultados de la determinación de la capacidad de intercambio iónico.

Muestra	Ws (g)	Solución de azul de metileno (mL)	C.I.I. (meq/100 g)
M1	0.232	23.7	101
M2	0.514	21.5	55
M3	0.501	27.5	73

Los resultados indican que las arcillas denominadas M2 y M3 tienen aproximadamente la mitad de la capacidad iónica de una arcilla purificada. Considerando estos resultados se procedió a realizar la modificación química de las 2 arcillas bentonitas con el aminoácido L-Lisina para producir M2-g-L-Lisina y M3-g-L-Lisina, de acuerdo a los siguientes cálculos de reactivos:

Para M1

$$100gMMT-Na^+ * \left(\frac{101meq}{100gMMT-Na^+} \right) * \left(\frac{1eq}{1000meq} \right) = 0.101eq$$

$$0.101eq * \left(\frac{1mol}{1eq} \right) * \left(\frac{182.65g}{1mol} \right) = 18.4gL-Lis$$

Para M2



$$100gBentonita * \left(\frac{55meq}{100gBentonita} \right) * \left(\frac{1eq}{1000meq} \right) = 0.055eq$$

$$0.055eq * \left(\frac{1mol}{1eq} \right) * \left(\frac{182.65g}{1mol} \right) = 10gL - Lis$$

Para M3

$$100gBentonita * \left(\frac{73meq}{100gBentonita} \right) * \left(\frac{1eq}{1000meq} \right) = 0.073eq$$

$$0.073eq * \left(\frac{1mol}{1eq} \right) * \left(\frac{182.65g}{1mol} \right) = 13gL - Lis$$

Tabla 8. Resultados de mezclas PEAD 60120 con arcillas M2-g-L-Lisina y M3-g-L-Lisina extrudidas en doble husillo.

No. de mezcla	Resistencia Tensión (MPa)	Módulo Young (MPa)	Resistencia Tensión a Fractura (MPa)	Deformación Fractura (%)	Tenacidad (MPa)	Resistencia Impacto Izod (J/m)
1	22.5	442	9.0	427	51	75
2	22.3	454	9.1	322	41	86
3	22.3	459	8.4	164	20	80
4	22.1	448	9.3	329	44	74
5	21.7	433	10.0	420	54	90
6	22.4	453	8.7	397	50	95
7	22.5	449	9.0	250	32	88
8	22.4	457	8.7	272	35	74
9	22.3	451	9.2	262	35	81

Perfil de temperaturas de extrusión: zona de alimentación: 160, zona de compresión: 200, zona de dosificación: 220 y en el dado: 220°C

1. PEAD 60120 virgen
2. PEAD + MAH (1.5phr) + BPO (0.1phr) + M2-g-L-Lisina (1phr) producida en 1 paso.
3. PEAD + MAH (1.5phr) + BPO (0.1phr) + M2-g-L-Lisina (2phr) producida en 1 paso.
4. PEAD-g-MAH + 1phr de M2-g-L-Lisina producida en 2 pasos.



5. PEAD-g-MAH + 2phr de M2-g-L-Lisina producida en 2 pasos.
6. PEAD + MAH (1.5phr) + BPO (0.1phr) + M3-g-L-Lisina (1phr) producida en 1 paso.
7. PEAD + MAH (1.5phr) + BPO (0.1phr) + M3-g-L-Lisina (2phr) producida en 1 paso.
8. PEAD-g-MAH + 1phr de M3-g-L-Lisina producida en 2 pasos.
9. PEAD-g-MAH + 2phr de M3-g-L-Lisina producida en 2 pasos.

El injerto de Anhídrido maleico se llevó a cabo con 1.5phr de MAH y 0.1 phr de BPO. El perfil de temperaturas para el injerto fue de 160, 200, 220 y 220°C en el dado, con una velocidad de 50 RPM en el extrusor doble husillo.

Recordemos de la sección anterior que: a) Un paso significa que todos los reactivos y el PEAD fueron procesados en el extrusor simultáneamente. b) 2 pasos significa que primero se injertó el anhídrido maleico en el PEAD por extrusión y después el PEAD injertado se mezcló con la arcilla haciéndolo pasar nuevamente por el extrusor.

La Tabla 8 muestra que existe una clara diferencia en los resultados de las pruebas mecánicas al utilizar 1 y 2 phr de arcilla M2-g-L-Lisina en la formulación así como producir el material en uno o dos pasos de procesamiento. Por ejemplo, la muestra 3 y la muestra 5 tienen 2 phr de arcilla pero fueron procesadas por uno y dos pasos respectivamente. (Véase la deformación a fractura) 164 % para la primera y 420 % para la segunda.

Por lo contrario, la muestra 6 y la muestra 8 (Véase la deformación a la fractura) fueron formuladas con 1 phr de arcilla M3-g-L-Lisina y procesadas por uno y dos pasos respectivamente. La muestra 6 (procesada en un paso) presenta mejor deformación a fractura 397 % que la procesada en dos pasos 272 %.

Los ejemplos anteriores señalan que la incorporación de la arcilla para producir un nanocompuesto no sólo es producto de la cantidad de arcilla y pasos de procesamiento sino de las mismas características de ésta (CII).



Tabla 9. Resultados de las mezclas PEAD 60120 con M2 y M2-g-L-Lisina extrudidas en doble husillo.

No. de mezcla	Resistencia Tensión (MPa)	Módulo Young (MPa)	Resistencia Tensión a Fractura (MPa)	Deformación Fractura (%)	Tenacidad (MPa)	Resistencia Impacto Izod (J/m)
1	23.0	623	9.0	417	51	75
2	23.9	634	8.6	208	29	87
3	24.1	678	8.2	227	29	88
4	24.4	692	8.2	172	22	80
5	24.3	643	8.2	235	30	87
6	22.9	595	7.8	276	36	90
7	23.1	605	8.6	322	41	95
8	23.7	659	9.8	407	54	83
9	23.1	606	8.0	366	47	70

Perfil de temperaturas de extrusión: zona de alimentación: 160, zona de compresión: 210, zona de dosificación: 230 y en el dado: 230°C

1. PEAD 60120 virgen
2. PEAD + MAH (1.5phr) + BPO (0.1phr) + M2-g-L-Lisina (1phr) producida en 1 paso.
3. PEAD + MAH (1.5phr) + BPO (0.1phr) + M2 (1phr) producida en 1 paso.
4. PEAD + MAH (1.5phr) + BPO (0.1phr) + M2 (2phr) producida en 1 paso.
5. PEAD + MAH (1.5phr) + BPO (0.1phr) + M2-g-L-Lisina (2phr) producida en 1 paso.
6. PEAD-g-MAH + 1phr de M2-g-L-Lisina producida en 2 pasos.
7. PEAD-g-MAH + 1phr de M2 producida en 2 pasos.
8. PEAD-g-MAH + 2phr de M2-g-L-Lisina producida en 2 pasos.
9. PEAD-g-MAH + 2phr de M2 producida en 2 pasos.

El injerto de Anhídrido maleico se llevó a cabo con 1.5phr de MAH y 0.1 phr de BPO. El perfil de temperaturas para el injerto fue de 160, 200, 220 y 220°C en el dado, con una velocidad de 50 RPM en el extrusor doble husillo.

Para la arcilla M2 con y sin modificación los mejores resultados de deformación se encuentran cuando se formulan con 2phr de arcilla y procesadas en dos pasos. El uso de arcilla modificada con L-lisina presenta los mejores valores (muestra 8).



Tabla 10. Resultados de las mezclas PEAD 60120 con M2 y M2-g-L-Lisina extrudidas en mono husillo con cabezal mezclador estático.

No. de mezcla	Resistencia Tensión (MPa)	Módulo Young (MPa)	Resistencia Tensión a Fractura (MPa)	Deformación Fractura (%)	Tenacidad (MPa)	Resistencia Impacto Izod (J/m)
1	23.0	623	9.0	417	51	75
2	23.3	664	8.6	198	27	105
3	23.2	713	10.1	265	36	110
4	22.7	609	8.1	217	29	117
5	23.5	617	8.3	327	44	116
6	23.7	624	8.4	316	42	113
7	22.7	572	10.2	463	60	110
8	23.6	604	8.5	229	32	103
9	23.3	553	8.2	295	45	114

Perfil de temperaturas de extrusión: zona de alimentación: 160, zona de compresión: 210, zona de dosificación: 230 y en el dado: 230°C

1. PEAD 60120 virgen
2. PEAD + MAH (1.5phr) + BPO (0.1phr) + M2-g-L-Lisina (1phr) producida en 1 paso.
3. PEAD + MAH (1.5phr) + BPO (0.1phr) + M2 (1phr) producida en 1 paso.
4. PEAD + MAH (1.5phr) + BPO (0.1phr) + M2 (2phr) producida en 1 paso.
5. PEAD + MAH (1.5phr) + BPO (0.1phr) + M2-g-L-Lisina (2phr) producida en 1 paso.
6. PEAD-g-MAH + 1phr de M2-g-L-Lisina producida en 2 pasos.
7. PEAD-g-MAH + 1phr de M2 producida en 2 pasos.
8. PEAD-g-MAH + 2phr de M2-g-L-Lisina producida en 2 pasos.
9. PEAD-g-MAH + 2phr de M2 producida en 2 pasos.

El injerto de Anhídrido maleico sobre el PEAD se llevó a cabo con 1.5phr de MAH y 0.1 phr de BPO. El perfil de temperaturas para el injerto fue de 190, 210, 230 y 230°C en el dado, con una velocidad de 50 RPM en el extrusor mono husillo con cabezal mezclador estático.

Las Tablas 8 y 9 muestran los resultados de nanocompuestos producidos por extrusión con doble husillo. La propuesta de usar un extrusor monohusillo equipado con un cabezal mezclador estático (patente UNAM), cuya característica es mezclar un fluido altamente viscoso con sólidos mediante flujos elongacionales; puesto que esta compuesto de zonas de compresión y expansión sucesivas para producir mezclas bien dispersas y distribuidas, además de producir materiales nanocompuestos exfoliados, en lugar de utilizar



un extrusor doble husillo se ve reflejada en los resultados obtenidos por este proceso y que se muestran en la Tabla 10.

Considerando la muestra 7 (en la Tabla 10), en donde la arcilla usada no esta modificada químicamente, se puede observar que la deformación a la fractura es la mayor de todas las muestras, tanto producidas en doble husillo como en monohusillo, lo que indica que el uso del cabezal mezclador estático afecta de manera considerable la distribución y dispersión de la arcilla en el compuesto, debido a que tiene la característica de contar con zonas de compresión y expansión sucesivas que permiten mezclar fluidos altamente viscosos con sólidos mediante flujos elongacionales. También la resistencia al impacto no es afectada de manera considerable. Hay que hacer notar que la resistencia al impacto es mayor en todos los casos y que para la muestra 7 en particular alcanza una mejora del 46 % con respecto al PEAD virgen.

Tabla 11. Resultados de las mezclas PEAD 60120 con M1, M1-g-11 aminoundecanoico y M4-g-Sulfónico extrudidas en mono husillo con cabezal mezclador estático.

No. de mezcla	Resistencia Tensión (MPa)	Módulo Young (MPa)	Resistencia Tensión a Fractura (MPa)	Deformación Fractura (%)	Tenacidad (MPa)	Resistencia Impacto Izod (J/m)
1	23.0	623	9.0	417	51	75
2	24.2	656	9.6	420	53	57
3	24.9	712	8.9	274	39	51
4	24.9	666	8.8	260	37	53

Perfil de temperaturas de extrusión: zona de alimentación: 160, zona de compresión: 210, zona de dosificación: 230 y en el dado: 230°C

1. PEAD 60120 virgen inyectado de gránulos (como se reciben).
2. PEAD 60120 extrudido una vez e inyectado.
3. PEAD-g-MAH + 1phr de M1-11 aminoundecanoico producida en 2 pasos.
4. PEAD-g-MAH + 1phr de M1 producida en 2 pasos.

El injerto de Anhídrido maleico sobre el PEAD se llevó a cabo con 1.5phr de MAH y 0.1 phr de BPO. El perfil de temperaturas para el injerto fue de 160, 210, 230 y 230°C en el dado, con una velocidad de 50 RPM en el extrusor mono husillo con cabezal mezclador estático.

La Tabla 11 muestra los resultados obtenidos de nanocompuestos producidos por extrusión en Mono-husillo con cabezal mezclador estático, utilizando arcilla montmorillonita modificada y sin modificar con ácido 11-aminoundecanoico, además de una más modificada con ácido sulfónico. Por los resultados obtenidos de la Tabla 10, en donde los mejores resultados de las



pruebas mecánicas fue la formulación 7, se decidió comparar ésta con las tres diferentes arcillas. Nótese que las nuevas formulaciones se hicieron en dos pasos y a 1 phr de arcilla.

Obsérvese los valores (tabla 11) de deformación a la fractura, resistencia al impacto izod y tenacidad son bajos en comparación con la arcilla de Puebla.



5. CONCLUSIONES.

- Se lograron producir nanocompuestos a base de polietilenos de alta densidad y arcillas bentonitas y montmorillonitas con y sin modificación química.
- El método azul de metileno establecido para la determinación de la capacidad de intercambio iónico de arcillas bentonitas y montmorillonitas funcionó de manera excelente; obteniéndose los valores de 55 meq/100g para la arcilla de Puebla, 73 meq/100g para la arcilla de Zacatecas y 101 meq/100g para la arcilla montmorillonita de sodio de E.U.
- La modificación química de las arcillas con L-Lisina fue rápida y eficaz, puesto que, su intercalación se llevó a cabo en menor tiempo en comparación con otras sales obtenidas del ácido 11-aminoundecanoico.
- El efecto de los parámetros de procesamiento en la producción de nanocompuestos de PEAD y arcillas, utilizando las técnicas de transformación de extrusión e inyección fue evaluado y determinados los mejores valores.
- La mejor formulación fue la de: 100 phr de polietileno de alta densidad, 1.5 phr de anhídrido maléico, 0.1 phr de peróxido de benzoilo y 1 phr de arcilla bentonita del Estado de Puebla sin modificación química, de acuerdo a los resultados de las pruebas mecánicas.
- El uso de un dispositivo mezclador estático acoplado a un extrusor monohusillo mejora la distribución y dispersión de las nanopartículas de arcilla en la matriz del polímero y por ende en las propiedades físicas del nanocompuesto producido.
- En el procesamiento con extrusor doble husillo el efecto de producir el nanocompuesto por 1 o dos pasos es muy importante. Con el procesamiento por dos pasos se obtienen mejores propiedades de deformación e impacto.
- En el procesamiento con doble husillo es necesario utilizar 2 phr de arcilla de Puebla modificada con L-Lisina para obtener mejores valores de Resistencia a la tensión, Módulo de Young, Resistencia de tensión a la fractura, tenacidad y Resistencia al impacto en comparación con el PEAD.
- En el procesamiento con monohusillo y utilizando un cabezal mezclador estático, con arcilla del Estado de Puebla sin ningún tratamiento (1 phr), se obtienen mejores propiedades de deformación a la fractura y resistencia al impacto que con el procesamiento con doble husillo. La



resistencia al impacto presenta incrementos mayores del 40% y la deformación a la fractura está en los mismos niveles que el PEAD virgen.

- No importando que extrusor se utilice la producción de nanocompuestos de PEAD y arcillas es indispensable llevarla a cabo en dos pasos, porque presentan un notable mejoramiento en las propiedades ensayadas.
- La concentración de arcilla para la producción de nanocompuestos con PEAD es menor cuando se utiliza un cabezal mezclador estático acoplado a un extrusor monohusillo que cuando se hace con un extrusor doble husillo.
- No se necesita modificar químicamente la arcilla para la producción de nanocompuestos con PEAD cuando se utiliza un mezclador estático acoplado a un extrusor monohusillo.
- En los resultados de las pruebas mecánicas, la arcilla de Puebla fue la que presentó mejores resultados en comparación con la arcilla montmorillonita.



6. BIBLIOGRAFIA.

1. Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Karauchi, O. Kamigaito. *Journal of Material Research*, 8, 1185. 1993.
2. Z. Wang, T. Lan, T. J. Pinnavaia. *Chemistry of Materials*, 8(9), 2200-2204. 1996.
3. K. Gonsalves, X. Chen. *Materials Research Society. Symposia Proceedings*. Warrendale, PA, vol. 435, 55. 1996.
4. E. P. Giannelis. *Advanced Materials*, 8(1), 29- 35. 1996.
5. R. A. Vaia, K. D. Jandt, E. J. Kramer, E. P. Giannelis. *Macromolecules*, 28(24), 8080-8085. 1995.
6. N. Salahuddin, A. Hiltner, E. Baer, A. Moet. *Nanostructured Mater*, 4, 965. 1994.
7. Billmeyer, W. Fred. *Ciencia de los Polímeros*. Ed. Reverté. 1978.
8. R. Seymour. y C. Charaher Jr. *Introducción a la Química de los Polímeros*. Ed. Reverté S.A. Cap. 4, Barcelona, España. 1995.
9. E. Ureta. *Polímeros: estructura, propiedades y aplicaciones*. Ed. Limusa. Pág.1-80. 1989.
10. J. Domínguez., I. Schifter., *Las Arcillas: el barro noble*; Vol. 109; Fondo de la cultura Económica. 1992.
11. J-H. Lee, D. Jung, C-E. Hong, K. Y. Rhee. *Properties of Polyethylene-Layered silicate nanocomposites prepared by melt intercalation with a PP-g-MA compatibilizer*. 65 (1996-2002) 2005.



12. A. Romo. *Nanocompuestos Poliméricos*. Tesis Monográfica. México D. F. 2002.
13. K.H. Wang, M.H. Choi, C.M. Koo, Y.S. Choi, I.J. Chung. *Polymer*. Vol 42, 24. 9819-9826. 2001.
14. P. Kodgire, R. Kalgaonkar, S. Hambir, N. Bulakh, J.P. Jog. *Journal of Applied Polymer Science*. Vol 81, 7. 1786-1792. 2001.
15. P.H. Nam, P. Maiti, M. Okamoto, T. Kotaka, N. Hasegawa, A. Usuki. *Polymer*. Vol 42, 23. 9633-9640. 2001.
16. J. Heinemann, P. Reichert, R. Thomann, R. Mulhaupt. *Macromolecular Rapid Communications*, 20(8), 423-430. 1999.
17. C. W. Elspass, D. G. Peiffer. *Patente # 6034164 USA*. 2000. *Exxon Research and Engineering Company*.
18. S. D. Hudson. *Patente # 5910523. USA*. 1999.
19. H. Fong, R.A. Vaia, J.H. Sanders, D. Loncoln, A.J. Vreugdenhil, W.D. Liu, J. Bultman, C.G. Chen. *Chemistry of Materials*. Vol 13. 11. 4123-4129. 2001.
20. J.S. Ma, Z.N. Qi, Y.L. Hu. *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 82. 14. 3611-3617. 2001.
21. X.H. Liu, Q.J. Wu. *Polymer*. Vol 42, 25. 10013-10019. 2001.
22. H. G. Jeong, H.T. Jung, S.W. Lee, S.D. Hudson. *Polymer Bulletin*, 41(1), 107-113. 1998.
23. M. Tanniru, Q. Yuan, R.D.K Misra. *Polymer* 47, 2133-2146. 2006.
24. J.-H. Lee, D. Jung, C.-E. Hong, K. Y. Rhee, S. G. Advani. *Composites Science and Technology*. 65, 1996-2002. 2005



25. S. Wang, Y. Hu, Q. Zhongkai, Z. Wang, Z. Chen, W. Fan. *Materials Letters*.57, 2675-2678. 2003
26. H. Lu, Y. Hu, J. Xiao, Q. Kong, Z. Chen, W. Fan. *Materials Letters*.59, 648-651. 2005.
27. B. J. Hunt. And M. I. James. *Polymer Characterization*. Blackie academic & Professional, New York. Cap. 7, pag. 261-265. 1993.
28. E. T. Severs. *Rheology of Polymers*. Reinhold Publishing Corporation. New York. USA. 1962.
29. J. Moulder., S. William., S. Peter., B. Kenneth; *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation.
30. M. Beltran. *Microanálisis de sólidos por espectroscopia de transmisión de electrones*. Ciencia., Vol. 43, pág. 35-45. 1992.
31. R. J. Young., *Introduction to Polymers*, Ed. Chapman & Hall, 1981.
32. G. Astarita. and L. Nicolas. *Polymer Processing and Properties*. PLENUM PRESS, New York, USA. Pag. 215-220.1984.
33. F. Rodriguez. *Principles of Polymer Systems*. Tata Mcgraw Hill Publishing Company LTD. New York. Cap. 13, Pag. 511-520. 1974.
34. A. Delgado. *Extrusión de Plásticos*. H. Blume Ediciones, España. Cap. 1, pag. 15,57. 1997.
35. R. Anguita. *Moldeo por Inyección*. Mcgraw Hill, España. Cap. 2, pag. 31-55. 1975.
36. M. Xantros. *Reactive Extrusion. Principles and Practice*. Ed. Hanser. Cap. 2. USA. 1992.



37. *Enciclopedia del Plástico*. Instituto Mexicano del Plástico Industrial. S.C. (IMPI). Cap. 10. México. 1997.
38. D.H. Morton-Jones. *Procesamiento de Polímeros*. Chapman & Hall, España. Cap. 3 , pag. 240-260. 1994.



Abreviaturas

- PEAD.- Polietileno de alta densidad
- MAH.- Anhídrido maleico
- BPO.- Peróxido de benzoilo
- DSC.- Calorimetría diferencial de barrido
- TGA.- Análisis termogravimétrico
- SEM.- Microscopía electrónica de barrido
- TEM.- Microscopía electrónica de transmisión
- PVC.- Cloruro de polivinilo
- ABS.- Acrilonitrilo butadieno estireno.
- Tg.- Temperatura de transición vítrea.
- Tm.- Temperatura de fusión de la región cristalina.
- PET.- Polietilen tereftalato.
- HDT.- Temperatura de flexion
- NCP`s.- Nanocompuestos con polímeros
- MMT.- Montmorillonita
- Na⁺-MMT.- Arcilla montmorillonita con iones Sodio en los espacios interlaminares.
- PE.- Polietileno
- PP.- Polipropileno
- DSDM.- Diestearildimetilamonio
- OMMT.- Octadecilamina-montmorillonita
- HDPE.- Polietileno de alta densidad.
- LLDPE.- Polietileno lineal de baja densidad.



Glosario

Absorción: Fenómeno de retención de un gas o líquido por un sólido en los poros intersticiales. No se limita a la superficie

Adsorción: Adherencia de los átomos, iones o moléculas de un gas o un líquido a la superficie de otra sustancia, llamada adsorbente

Alquilamina: Compuesto que consiste en un grupo alquilo unido al nitrógeno de una amina.

Amina: Tipo de compuesto orgánico de nitrógeno, pueden considerarse como derivados del amoníaco (NH_3) sustituyendo 1 ó más átomos de nitrógeno por grupos alquílicos. Todas las aminas son básicas por naturaleza y suelen combinarse fácilmente con ácidos para formar sales.

Bentonita: Es el término común utilizado para describir el mineral industrial cuyos componentes principales son esmécticas. en su mayoría, Na-montmorillonita y/o Ca-montmorillonita.

Conductividad térmica: Es la cantidad de calor que transmiten los materiales plásticos a través de ellos. Las unidades para la determinación de ésta temperatura son: cal cm./seg. cm^2 , con respecto al área del espécimen.

Cristalitos: Regiones cristalinas con ordenamiento parcial.

Compatibilidad: La facultad de 2 o más materiales de estar en cerrada y permanente asociación por un periodo indefinido. Los líquidos son compatibles si son miscibles en todas las proporciones y no padecen una separación de fase con el tiempo. Líquidos y sólidos son compatibles si el sólido es soluble en el líquido. Los sólidos son compatibles si pueden estar en contacto íntimo durante largos periodos de tiempo sin efectos perjudiciales de unos a otros.

Dureza: Es la resistencia a ser mellados o rayados en su superficie.

Elastómeros: Son materiales elásticos que recuperan casi totalmente su forma original después de liberar alguna fuerza que se encuentra aplicada en ellos. Son insolubles y no pueden fundir mediante aplicación de calor, es decir, pueden descomponerse químicamente cuando se calientan más allá de su temperatura máxima de servicio. El comportamiento de estos materiales se debe a que las macromoléculas de elastómeros están entrecruzadas por enlaces químicos.

Elongación: Es la máxima extensión que alcanza un polímero en forma de probeta, hasta llegar el momento de su ruptura, después de someterla a un estiramiento. La medición se reporta en porcentaje.



Exfoliar: En un cristal, romper, separar a lo largo de determinados planos definidos por estructura molecular: puede exfoliarse en una dirección, o en varias como en la mica.

Fibra: Hilos o filamentos delgados producidos por la extrusión de un polímero fundido a través de pequeños orificios en una matriz.

Hidrofílico: Que tiene afinidad, atrae, adsorbe agua.

Hidrofóbico: Que carece de afinidad por. repele, no adsorbe, no adsorbe agua.

Homogéneo: Relativo a una sustancia que tiene una composición o estructura uniforme.

Injertados: Polímeros. Son también llamados copolímeros de Graft, se obtienen fijando sobre la cadena macromolecular de un polímero, cadenas laterales de un homopolímero. La preparación de los copolímeros injertados se puede realizar utilizando medios químicos, fotoquímicos, radioactivos o incluso mecánicos, para crear sobre una cadena macromolecular. lugares reactivos que serán utilizados para fijar las cadenas laterales del segundo polímero.

Nanómetro: 10^{-9} metros. $1\text{mn} = 10^{-9}\text{m}$. $1\text{nm} = 10\text{Å}$.

Organofílico: Que tiene afinidad por los compuestos orgánicos.

Permeabilidad: es la cantidad de vapor de agua o gas que se difunde a través del espesor de pared de los plásticos. Los gases como el oxígeno, nitrógeno o CO_2 ; y el vapor de agua son medidos bajo condiciones normales de presión y temperatura en un metro cuadrado de película de un espesor determinado.

Plástico: Material sintético constituido por macromoléculas obtenidas por polimerización y que tiene la propiedad de ser fácilmente moldeable. además de que puede tomar una forma determinada por medios mecánicos, únicamente auxiliados con una elevación de la temperatura.

Puente de hidrógeno: Atracción débil 5 Kcal/mol entre un átomo de hidrógeno unido a un elemento electronegativo no compartido a otro átomo.

Resina epóxica: Son resinas termofijas cuyo grupo característico se conoce como grupo epóxido. Son el resultado de la reacción entre epiclorhidrina y ácidos multifuncionales. aminas o alcoholes. La más común de estas resinas está basada en bisfenol-A. El curado puede llevarse a cabo a temperatura ambiente o a temperaturas elevadas e indistintamente requiere de agentes de endurecimiento o catalizadores.

Tactoide: Estructura formada por atracciones electroestáticas entre las laminas de arcilla por lo que forman pequeños grupos compactos.