



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**Estudio de la Degradación por Hidrólisis de  
Nanocompuestos de Policarbonato Reciclado**

**TESIS**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

ABEL HUMBERTO CORTÉS ARCE





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.

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:            Profesor:            CARLOS GUZMÁN DE LAS CASAS**

**VOCAL:                    Profesor:            EDUARDO VIVALDO LIMA**

**SECRETARIO:            Profesor:            ALFREDO MACIEL CERDA**

**1er. SUPLENTE:        Profesor:            FERNANDO CORTÉS GUZMÁN**

**2° SUPLENTE:            Profesor:            MIQUEL GIMENO SECO**

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, CIUDAD  
UNIVERSITARIA**

**ASESOR DEL TEMA:            DR. ALFREDO MACIEL CERDA**

**SUSTENTANTE:                ABEL HUMBERTO CORTÉS ARCE**

## **AGRADECIMIENTOS**

Gracias al Dr. Alfredo Maciel, mi asesor, por brindarme su apoyo y su tiempo para lograr terminar este trabajo.

Gracias al Profesor Carlos Guzmán de las Casas, por sus valiosos consejos y facilidades para hacer uso de su laboratorio y de la prensa de moldeo. Gracias a la Ing. Magdalena Trujillo y a José de Jesús Martínez, por su apoyo al permitirme usar su extrusora de tornillo. Gracias a Leticia Baños y Adriana Tejeda, por su asesoría y apoyo en la obtención de los difractogramas y la interpretación de éstos. Gracias a Esteban Fregoso, por su ayuda en la obtención de los diferentes termogramas. Gracias a Omar Novello, por su asesoría y ayuda en la obtención e interpretación de las micrografías del microscopio electrónico de barrido. Gracias a Miguel Pineda, por su ayuda en la obtención de las piezas para microscopía y en la elaboración del molde para las pruebas de tensión. Gracias a Ernesto Sánchez, por su apoyo en la medición de las propiedades mecánicas de las mezclas trabajadas. Gracias a Gabriel Lara, por permitirme usar su microscopio óptico y por su asesoría para interpretar las imágenes obtenidas. Gracias a Ana Leticia Fernández, por su ayuda y asesoría en la obtención de las nanopartículas de óxido de zinc. Gracias a Carlos Flores, por su asesoría en la preparación de las muestras para la microscopía electrónica de barrido. Gracias a mi jurado por sus valiosas observaciones y recomendaciones a este trabajo.

Gracias a mis compañeros del Instituto de Investigaciones en Materiales: Oswaldo, Cristobal, Eder, Patricia, José Luis, Ivonne y Eder, por su valiosa ayuda y apoyo.

Gracias a mi asesora y amiga Pilar Ortega por su apoyo y comprensión durante la realización de este trabajo.

Gracias a Melina Martínez, por su apoyo y tiempo en la elaboración de las probetas de tensión, así como su infinita paciencia.

Gracias a mis padres, Abel Cortés y Rosa Arce, por su paciencia, por sus esfuerzos y por sus desvelos ya que sin ustedes no sería lo que soy. Gracias a mi familia; mis abuelitos, Catalina y Humberto; mis tías, Laura, Martha y Maricela; mis primas, Karina, Aketzali y Lorena; por soportarme en mis momentos de desesperación, por apoyarme y alentarme a seguir.

Gracias a mis amigos, José Luís, César, Alejandro, Isabel. Berenice, Lily, Manuel, Claudia, Dulce, Fabián, Rosa, Miriam, Antonio y Xóchitl por su apoyo, ustedes me enseñaron el significado de la amistad.

Gracias a la Facultad de Química por que me formó como persona y ser humano, siempre te llevaré en mi corazón. Gracias al Instituto de Investigaciones en Materiales, el cual me albergó durante el desarrollo de este trabajo.

Gracias a todos, pues sin ustedes, este sueño no sería realidad.

**Abel Humberto Cortés Arce**

# ÍNDICE GENERAL

	Pág.
<b>ÍNDICE GENERAL</b>	I
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b>	V
<b>ÍNDICE DE TABLAS</b>	X
<b>ABREVIATURAS</b>	XI
<b>OBJETIVOS</b>	XII
<b>HIPÓTESIS</b>	XIII
<b>RESUMEN</b>	XIV
<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	1
<b>2. MARCO TEÓRICO</b>	4
<b>2.1 MATERIALES COMPUESTOS</b>	6
<b>2.2 NANOCOMPUESTOS</b>	8
<b>2.3 PROPIEDADES MECÁNICAS Y TÉRMICAS</b>	14
<i>2.3.1 Esfuerzo</i>	14
<i>2.3.2 Deformación</i>	16
<i>2.3.3 Diagrama esfuerzo-deformación unitaria</i>	16
<i>2.3.4 Pruebas de tensión</i>	18
<i>2.3.5 Temperatura de transición vítrea (Tg)</i>	20
<b>2.4 EXTRUSIÓN</b>	22
<i>2.4.1 Extrusoras de tornillo</i>	23

<b>2.5 MOLDEO POR COMPRESIÓN</b>	24
2.5.1 <i>Ciclo de moldeo</i>	25
2.5.2 <i>Moldeo por compresión de un termoplástico</i>	26
<b>2.6 OBTENCIÓN DE ÓXIDO DE ZINC NANOMÉTRICO</b>	27
2.6.1 <i>Método Sol-Gel</i>	27
2.6.2 <i>Estabilidad del coloide</i>	27
2.6.3 <i>Proceso Sol-Gel</i>	27
2.6.4 <i>Geles de óxidos metálicos</i>	28
<b>2.7 CALORIMETRÍA DE BARRIDO DIFERENCIAL (DSC)</b>	29
2.7.1 <i>Estimación de Tg</i>	30
<b>2.8 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA</b>	31
2.8.1 <i>Microscopio electrónico de barrido</i>	31
<b>2.9 DIFRACCIÓN DE RAYOS X</b>	34
2.9.1 <i>Generación de rayos X</i>	35
2.9.2 <i>Ley de Bragg</i>	35
2.9.3 <i>Experimentación con rayos X</i>	37
<b>2.10 POLICARBONATO</b>	39
<b>2.11 MONTMORILLONITA</b>	43
<b>2.12 ARENA</b>	47
<b>2.13 ÓXIDO DE ZINC</b>	51
<b>3. DESARROLLO EXPERIMENTAL</b>	53
<b>3.1 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL</b>	53
<b>3.2 MODIFICACIÓN DE LA ARCILLA</b>	53

<b>3.3 SÍNTESIS DE ÓXIDO DE ZINC NANOMÉTRICO</b>	56
<b>3.4 EXTRUSIÓN</b>	57
<b>3.5 OBTENCIÓN DE LAS MUESTRAS PARA TENSIÓN</b>	59
<b>3.6 HIDRÓLISIS</b>	61
<b>3.7 PRUEBAS DE TENSIÓN</b>	61
<b>3.8 CALORIMETRÍA DE BARRIDO DIFERENCIAL (DSC)</b>	62
<b>3.9 DIFRACCIÓN DE RAYOS X</b>	62
<b>3.10 MICROSCOPIA</b>	63
<i>3.10.1 Microscopía óptica</i>	63
<i>3.10.2 Microscopía electrónica de barrido</i>	64
<b>4.RESULTADOS Y ANÁLISIS</b>	65
<b>4.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X</b>	65
<i>4.1.1 Expansión del espacio interlamilar de la montmorillonita</i>	65
<i>4.1.2 Pruebas de extrusión</i>	69
<i>4.1.3 Mezclas definitivas de policarbonato reciclado y montmorillonita</i>	76
<i>4.1.4 Caracterización de los nanocompuestos de óxido de zinc</i>	80
<i>4.1.5 Caracterización de la arena</i>	82
<b>4.2 PRUEBAS MECÁNICAS</b>	83
<i>4.2.1 Módulo elástico</i>	83
<i>4.2.2 Resistencia a la tensión</i>	88
<b>4.3 CALORIMETRÍA DE BARRIDO DIFERENCIAL</b>	92
<b>4.4 MICROSCOPIA</b>	95

4.4.1 <i>Microscopio óptico</i>	95
4.4.2 <i>Microscopía electrónica de barrido</i>	101
4.4.2.1 Estudios de las partes internas de las muestras de PC y PCR sin carga	101
4.4.2.2 Estudios de las partes internas de las muestras con ZnO	103
4.4.2.3 Estudios de las partes internas de las muestras con MMT	104
4.4.2.4 Estudios de las partes internas de las muestras de arcilla y arena	106
4.4.2.5 Estudio de las superficies de fractura	107
<b>5. CONCLUSIONES</b>	120
<b>6. RECOMENDACIONES</b>	122
<b>7. BIBLIOGRAFÍA</b>	124
<b>8. ANEXO I. DESCRIPCIÓN DEL EXTRUSOR EMPLEADO</b>	128
<b>9. ANEXO II. DIFRACTOGRAMAS DE LOS DISOLVENTES EMPLEADOS                     CON MONTMORILLONITA</b>	130
<b>10. ANEXO III. DIFRACTOGRAMAS DE LAS PRUEBAS DE EXTRUSIÓN</b>	134
<b>11. ANEXO IV. GRÁFICOS DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE LAS                     MUESTRAS TRABAJADAS</b>	140
<b>12. ANEXO V. TERMOGRAMAS DE LAS MUESTRAS TRABAJADAS</b>	144
<b>13. ANEXO VI. MICROGRAFÍAS DE LAS SUPERFICIES DE LAS FALLAS                     DE LAS DIFERENTES MEZCLAS TRABAJADAS</b>	149

## ÍNDICE DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
<b>Figura 1.</b> Fibra y partículas	7
<b>Figura 2.</b> Representación de la estructura de un compuesto obtenida usando capas de silicato	11
<b>Figura 3.</b> Patrones de Difracción de varios tipos de nanocompuestos poliméricos con arcilla	12
<b>Figura 4.</b> Efecto de la morfología en las propiedades de tensión	13
<b>Figura 5.</b> Representación del método de mezclado directo en fusión	14
<b>Figura 6.</b> Componentes de la fuerza $\Delta F$	15
<b>Figura 7.</b> Diagrama de esfuerzo-deformación convencional y real	17
<b>Figura 8:</b> Máquina universal de pruebas mecánicas.	19
<b>Figura 9:</b> Curva típica de esfuerzos vs deformación	19
<b>Figura 10.</b> Esquema de una extrusora de tornillo.	24
<b>Figura 11.</b> Moldeo por Compresión	25
<b>Figura 12:</b> Dispositivo para la prueba de DSC	29
<b>Figura 13:</b> Esquema general de un DSC	30
<b>Figura 14:</b> Esquema de un DSC que muestra la $T_g$	31
<b>Figura 15.</b> Estructura general de microscopio óptico, TEM y SEM	32
<b>Figura 16.</b> Derivación de la Ley de Bragg para la Difracción de Rayos X	36
<b>Figura 17.</b> Experimentación con Difracción de Rayos X	37
<b>Figura 18.</b> Comparativo de difractogramas de sólido cristalino, amorfo, líquido y gas monoatómico	39
<b>Figura 19.</b> Estructura general del policarbonato	39
<b>Figura 20.</b> Hidrólisis de policarbonato	42
<b>Figura 21.</b> Hidrólisis de las cadenas que terminan en grupos fenol	42
<b>Figura 22.</b> Hidrólisis de las cadenas que terminan en grupos fenil	43
<b>Figura 23.</b> Esquema de la estructura de la montmorillonita, vista a lo largo del eje a	45
<b>Figura 24.</b> Modelo en perspectiva de la estructura de la montmorillonita	45
<b>Figura 25.</b> Expansión de red por adsorción de moléculas de agua	46
<b>Figura 26.</b> Difractograma de la montmorillonita. Ubicación del Plano 001	47
<b>Figura 27.</b> Estructura hexagonal tipo wurtzita del ZnO. Las esferas grandes representan los átomos de oxígeno. Las esferas pequeñas y más oscuras representan a los átomos de Zn.	51
<b>Figura 28.</b> Procedimiento experimental	53
<b>Figura 29.</b> Probetas tipo I para pruebas de tensión según la norma ASTM-D638	61
<b>Figura 30.</b> Difractograma MMT/etilenglicol	68
<b>Figura 31.</b> Difractograma MMT/etilenglicol/etanol	68
<b>Figura 32.</b> Difractogramas de los diferentes disolventes empleados para modificar la MMT	69
<b>Figura 33.</b> Difractograma del policarbonato reciclado	73
<b>Figura 34.</b> Difractogramas de la muestras de policarbonato reciclado con 7% en peso de MMT	74
<b>Figura 35.</b> Difractogramas de la muestras de policarbonato reciclado con 40%	74

	en peso de MMT	
<b>Figura 36.</b>	Difractogramas de las muestras de policarbonato reciclado con 7% en peso de MMT previamente tratada con acetato de n-butilo	75
<b>Figura 37.</b>	Difractogramas de las muestras de policarbonato reciclado con 7% en peso de MMT previamente tratada con acetato de n-butilo	75
<b>Figura 38.</b>	Difractograma del policarbonato virgen.	78
<b>Figura 39.</b>	Difractograma para la mezcla de PCR con 1% en peso de MMT tratada previamente con acetato de n-butilo	79
<b>Figura 40.</b>	Difractograma para la mezcla de PCR con 1%* en peso de MMT tratada previamente con acetato de n-butilo	79
<b>Figura 41.</b>	Difractograma para la mezcla de PCR con 1% en peso de nanopartículas de óxido de zinc	80
<b>Figura 42.</b>	Difractogramas de las diferentes mezclas trabajadas	80
<b>Figura 43.</b>	Difractograma de la partículas de óxido de zinc obtenidas vía sol-gel	81
<b>Figura 44.</b>	Difractograma de la arena empleada	83
<b>Figura 45.</b>	Caída del módulo E, tomando como 100% el valor del policarbonato virgen en las mezclas sin hidrólisis	85
<b>Figura 46.</b>	Módulo elástico de las mezclas trabajadas en función del periodo de hidrólisis	86
<b>Figura 47.</b>	Modulo elástico en función del tipo de mezcla	88
<b>Figura 48.</b>	Caída de la resistencia a la tensión, tomando como 100% el valor del policarbonato virgen en las mezclas sin hidrólisis	89
<b>Figura 49.</b>	Resistencia a la tensión de las mezclas trabajadas en función del periodo de hidrólisis	91
<b>Figura 50.</b>	Resistencia a la tensión en función del tipo de mezcla	92
<b>Figura 51.</b>	Termograma del policarbonato reciclado no procesado	95
<b>Figura 52.</b>	Imagen de microscopio óptico PC/10 ciclos/5X	97
<b>Figura 53.</b>	Imagen de microscopio óptico PC/10 ciclos/10X	97
<b>Figura 54.</b>	Imagen de microscopio óptico PC/10 ciclos/transversal/10X	98
<b>Figura 55.</b>	Imagen de microscopio óptico PC/10 ciclos/superficie/10X	98
<b>Figura 56.</b>	Imagen de microscopio óptico PC/20 ciclos/5X	99
<b>Figura 57.</b>	Imagen de microscopio óptico PC/20 ciclos/10X	99
<b>Figura 58.</b>	Imagen de microscopio óptico PC/20 ciclos/transversal/20X	99
<b>Figura 59.</b>	Imagen de microscopio óptico PC/20 ciclos/superficie/10X	99
<b>Figura 60.</b>	Imagen de microscopio óptico PC/30 ciclos/10X	100
<b>Figura 61.</b>	Imagen de microscopio óptico PC/30 ciclos/10X	100
<b>Figura 62.</b>	Imagen de microscopio óptico PC/30 ciclos/transversal/5X	100
<b>Figura 63.</b>	Imagen de microscopio óptico PC/30 ciclos/20X	100
<b>Figura 64.</b>	Imagen de microscopio electrónico de barrido PC/30 ciclos, sección transversal 10K X	102
<b>Figura 65.</b>	Imagen de microscopio electrónico de barrido PC/30 ciclos, superficie interna/ 10KX	102
<b>Figura 66.</b>	Imagen de microscopio electrónico de barrido PCR/AR 20%/30 ciclos/10KX	103
<b>Figura 67.</b>	Imagen de microscopio electrónico de barrido PCR/AR 40%/30 ciclos/10KX	103
<b>Figura 68.</b>	Imagen de microscopio electrónico de barrido PCR/30 ciclos/ 5KX	103
<b>Figura 69.</b>	Imagen de microscopio electrónico de barrido PCR/ZnO 1%/1KX	104

<b>Figura 70.</b> Imagen de microscopio electrónico de barrido PCR/ZnO 1%/10KX	104
<b>Figura 71.</b> Imagen de microscopio electrónico de barrido PCR/MMT 1%/sin hidrólisis/1KX	104
<b>Figura 72.</b> Imagen de microscopio electrónico de barrido PCR/MMT 1%/sin hidrólisis/20KX	104
<b>Figura 73.</b> Imagen de microscopio electrónico de barrido PCR/MMT 1%/30 ciclos/10KX	105
<b>Figura 74.</b> Imagen de microscopio electrónico de barrido PCR/MMT 1%/30 ciclos/20KX	105
<b>Figura 75.</b> Imagen de microscopio electrónico de barrido PCR/MMT 1%*/sin hidrólisis/1KX	105
<b>Figura 76.</b> Imagen de microscopio electrónico de barrido PCR/MMT 1%*/sin hidrólisis/20KX	105
<b>Figura 77.</b> Imagen de microscopio electrónico de barrido PCR/MMT 1%*/30 ciclos/10KX	106
<b>Figura 78.</b> Imagen de microscopio electrónico de barrido PCR/MMT 1%*/30 ciclos/20KX	106
<b>Figura 79.</b> Imagen de microscopio electrónico de barrido PCR/MMT 1%/AR 40%/30 ciclos/100X	107
<b>Figura 80.</b> Imagen de microscopio electrónico de barrido PCR/MMT 1%/AR 40%/30 ciclos/10KX	107
<b>Figura 81.</b> Imagen de microscopio electrónico de barrido PCR/MMT 1%/AR 20%/30 ciclos/100X	107
<b>Figura 82.</b> Imagen de microscopio electrónico de barrido PCR/MMT 1%/AR 20%/30 ciclos/10KX	107
<b>Figura 83.</b> Superficie de fractura de PC/sin hidrólisis/200X	110
<b>Figura 84.</b> Superficie de fractura de PC/10 ciclos/200X	110
<b>Figura 85.</b> Superficie de fractura de PC/20 ciclos/200X	111
<b>Figura 86.</b> Superficie de fractura de PC/30 ciclos/200X	111
<b>Figura 87.</b> Superficie de fractura de PCR/sin hidrólisis/200X	112
<b>Figura 88.</b> Superficie de fractura de PCR/10 ciclos/200X	112
<b>Figura 89.</b> Superficie de fractura de PCR/20 ciclos/200X	113
<b>Figura 90.</b> Superficie de fractura de PCR/30 ciclos/200X	113
<b>Figura 91.</b> Superficie de fractura de PCR/AR 20%/sin hidrólisis/200X	115
<b>Figura 92.</b> Superficie de fractura de PCR/AR 20%/10 ciclos/200X	116
<b>Figura 93.</b> Superficie de fractura de PCR/AR 20%/20 ciclos/200X	116
<b>Figura 94.</b> Superficie de fractura de PCR/AR 20%/30 ciclos/200X	117
<b>Figura 95.</b> Superficie de fractura de PCR/AR 40%/sin hidrólisis/200X	117
<b>Figura 96.</b> Superficie de fractura de PCR/AR 40%/10 ciclos/200X	118
<b>Figura 97.</b> Superficie de fractura de PCR/AR 40%/20 ciclos/200X	118
<b>Figura 98.</b> Superficie de fractura de PCR/AR 40%/30 ciclos/200X	119
<b>Figura 99.</b> Difractograma de MMT con 1-tetradecanol	130
<b>Figura 100.</b> Difractograma de MMT con 1-tetradecanol y etanol	130
<b>Figura 101.</b> Difractograma de MMT con etilenglicol	131
<b>Figura 102.</b> Difractograma de MMT con etilenglicol y etanol	131
<b>Figura 103.</b> Difractograma de MMT con octanol	132

<b>Figura 104.</b> Difractograma de MMT con octanol y etanol	132
<b>Figura 105.</b> Difractograma de MMT con acetato de n-butilo	133
<b>Figura 106.</b> Difractograma de MMT con acetato de amilo	133
<b>Figura 107.</b> Difractograma del lado superior del policarbonato reciclado con 7% en peso de MMT	134
<b>Figura 108.</b> Difractograma del lado inferior del policarbonato reciclado con 7% en peso de MMT	134
<b>Figura 109.</b> Difractograma del polvo del policarbonato reciclado con 7% en peso de MMT	135
<b>Figura 110.</b> Difractograma del lado superior del policarbonato reciclado con 40% en peso de MMT	135
<b>Figura 111.</b> Difractograma del lado inferior del policarbonato reciclado con 40% en peso de MMT	136
<b>Figura 112.</b> Difractograma del polvo del policarbonato reciclado con 40% en peso de MMT	136
<b>Figura 113.</b> Difractograma del lado superior del policarbonato reciclado con 7% en peso de MMT previamente tratada con acetato de n-butilo	137
<b>Figura 114.</b> Difractograma del lado inferior del policarbonato reciclado con 7% en peso de MMT previamente tratada con acetato de n-butilo	137
<b>Figura 115.</b> Difractograma del polvo del policarbonato reciclado con 7% en peso de MMT previamente tratada con acetato de n-butilo	138
<b>Figura 116.</b> Difractograma del lado superior del policarbonato reciclado con 7% en peso de MMT previamente tratada con acetato de amilo	138
<b>Figura 117.</b> Difractograma del lado superior del policarbonato reciclado con 7% en peso de MMT previamente tratada con acetato de amilo	139
<b>Figura 118.</b> Difractograma del lado superior del policarbonato reciclado con 7% en peso de MMT previamente tratada con acetato de amilo	139
<b>Figura 119.</b> Variación del módulo en función de las mezclas sin hidrólisis	140
<b>Figura 120.</b> Variación del módulo en función de las mezclas con 10 ciclos de hidrólisis	140
<b>Figura 121.</b> Variación del módulo en función de las mezclas con 20 ciclos de hidrólisis	141
<b>Figura 122.</b> Variación del módulo en función de las mezclas con 30 ciclos de hidrólisis	141
<b>Figura 123.</b> Variación de la resistencia a la tensión en función de las mezclas sin hidrólisis	142
<b>Figura 124.</b> Variación de la resistencia a la tensión en función de las mezclas con 10 ciclos de hidrólisis	142
<b>Figura 125.</b> Variación de la resistencia a la tensión en función de las mezclas con 20 ciclos de hidrólisis	143
<b>Figura 126.</b> Variación de la resistencia a la tensión en función de las mezclas con 30 ciclos de hidrólisis	143
<b>Figura 127.</b> Termograma policarbonato reciclado moldeado	144
<b>Figura 128.</b> Termograma mezcla PCR/MMT 1%	144
<b>Figura 129.</b> Termograma policarbonato reciclado con 30 ciclos de hidrólisis	145
<b>Figura 130.</b> Termograma mezcla PCR/MMT 1%* con 30 ciclos de hidrólisis	145
<b>Figura 131.</b> Termograma mezcla PCR/AR 20% con 30 ciclos de hidrólisis	146

<b>Figura 132.</b> Termograma mezcla PCR/AR 40% con 30 ciclos de hidrólisis	146
<b>Figura 133.</b> Termograma mezcla PCR/MMT 1% con 30 ciclos de hidrólisis	147
<b>Figura 134.</b> Termograma mezcla PCR/ZnO 1%	147
<b>Figura 135.</b> Termograma mezcla PCR/MMT 1%*	148
<b>Figura 136.</b> Superficie de falla de PC sin hidrólisis	149
<b>Figura 137.</b> Superficie de falla de PC 10 ciclos	149
<b>Figura 138.</b> Superficie de falla de PC 20 ciclos	150
<b>Figura 139.</b> Superficie de falla de PC 30 ciclos	150
<b>Figura 140.</b> Superficie de falla de PCR sin hidrólisis	151
<b>Figura 141.</b> Superficie de falla de PCR 10 Ciclos	151
<b>Figura 142.</b> Superficie de falla de PCR 20 ciclos	152
<b>Figura 143.</b> Superficie de falla de PCR 30 ciclos	152
<b>Figura 144.</b> Superficie de falla de PCR/AR 20% sin hidrólisis	153
<b>Figura 145.</b> Superficie de falla de PCR/AR 20% 10 ciclos	153
<b>Figura 146.</b> Superficie de falla de PCR/AR 20% 20 ciclos	154
<b>Figura 147.</b> Superficie de falla de PCR/AR 20% 30 ciclos	154
<b>Figura 148.</b> Superficie de falla de PCR/AR 40% sin hidrólisis	155
<b>Figura 149.</b> Superficie de falla de PCR/AR 40% 10 ciclos	155
<b>Figura 150.</b> Superficie de falla de PCR/AR 40% 20 ciclos	156
<b>Figura 151.</b> Superficie de falla de PCR/AR 40% 30 ciclos	156

## ÍNDICE DE TABLAS

	Pág.
<b>Tabla 1.</b> <i>Propiedades mecánicas de nanocompuestos de nylon 6-arcilla</i>	13
<b>Tabla 2:</b> <i>Ejemplos de respuestas a la tensión mostradas por algunos plásticos</i>	20
<b>Tabla 3.</b> <i>Algunas propiedades del policarbonato sin refuerzo</i>	40
<b>Tabla 4.</b> <i>Clasificación por el tamaño de grano</i>	48
<b>Tabla 5.</b> <i>Principal composición de las diferentes clases de arena en porcentajes</i>	50
<b>Tabla 6.</b> <i>Clasificación química de las arenas</i>	50
<b>Tabla 7.</b> <i>Algunas propiedades mecánicas del ZnO</i>	52
<b>Tabla 8.</b> <i>Análisis químico de la montmorillonita</i>	54
<b>Tabla 9.</b> <i>Propiedades físicas de la montmorillonita</i>	54
<b>Tabla 10.</b> <i>Propiedades de los disolventes empleados</i>	54
<b>Tabla 11.</b> <i>Relaciones entre las diferentes mezclas de MMT y disolvente</i>	55
<b>Tabla 12.</b> <i>Proporciones de los reactivos</i>	56
<b>Tabla 13.</b> <i>Tipos de mezclas extrudidas</i>	58
<b>Tabla 14.</b> <i>Mezclas trabajadas</i>	58
<b>Tabla 15.</b> <i>Mezclas moldeadas</i>	60
<b>Tabla 16.</b> <i>Expansión del plano 001 de la MMT con diferentes disolventes</i>	66
<b>Tabla 17.</b> <i>Distancias interplanares para las pruebas de extrusión</i>	73
<b>Tabla 18.</b> <i>Distancias interplanares para las mezclas definitivas</i>	77
<b>Tabla 19.</b> <i>Módulo elástico de las diferentes mezclas de acuerdo a los ciclos de hidrólisis</i>	84
<b>Tabla 20.</b> <i>Caída de módulo E según el periodo de hidrólisis, tomando como 100% el valor de E de cada mezcla sin hidrólisis</i>	86
<b>Tabla 21.</b> <i>Resistencia a la tensión de las diferentes mezclas de acuerdo a los ciclos de hidrólisis</i>	89
<b>Tabla 22.</b> <i>Caída de la resistencia a la tensión según el periodo de hidrólisis, tomando como 100% el valor de la resistencia de cada mezcla sin hidrólisis</i>	90
<b>Tabla 23.</b> <i>Temperatura de transición vítrea para algunas mezclas trabajadas</i>	93
<b>Tabla 24.</b> <i>Tamaño de las microcavidades y grietas según el microscopio óptico</i>	100

## ABREVIATURAS

Arena	AR
Calorimetría de Barrido Diferencial	DSC
Difracción de Rayos X	DRX
Mega Pascal	MPa
Microscopía Electrónica de Barrido	SEM
Módulo Elástico	E
Montmorillonita	MMT
Óxido de Zinc	ZnO
Policarbonato Reciclado	PCR
Policarbonato Virgen	PC
Temperatura de transición vítrea	Tg

## **OBJETIVOS**

### **General**

El objetivo principal de este trabajo es encontrar un material polimérico compuesto, cuya matriz sea a base de policarbonato reciclado, combinándolo con arena y otros nanocompuestos a base de montmorillonita y óxido de zinc nanométrico. El nuevo material deberá ser resistente a los cambios de temperatura, así como al ataque por hidrólisis.

### **Particulares**

Lograr disminuir la hidrólisis del policarbonato reciclado, a través del empleo de arena con un tamaño de partícula menor a 1 mm de diámetro.

Aumentar la resistencia a la tensión, así como el módulo elástico de las diferentes mezclas de policarbonato reciclado comparados con un policarbonato virgen, empleando para ello montmorillonita y óxido de zinc.

Encontrar una alternativa al reciclaje de policarbonato de discos compactos para reducir su impacto ambiental y económico.

Obtener un nuevo material que se pueda emplear en el desarrollo de depósitos de agua caliente, para viviendas de interés social.

## HIPÓTESIS

Las cargas inorgánicas pueden evitar la propagación de fracturas por hidrólisis en el material compuesto. También pueden mantener las propiedades mecánicas a alta temperatura del polímero.

Los nanocompuestos a base de montmorillonita tratada con un disolvente orgánico, pueden aumentar el espacio interlaminar de la arcilla y mejorar la distribución de ésta en la matriz polimérica para lograr mejorar propiedades mecánicas. El uso de nanopartículas de óxido de zinc es una alternativa para mejorar dichas propiedades.

## RESUMEN

El principal objetivo de este trabajo es aumentar la resistencia a la hidrólisis del policarbonato reciclado, así como mantener o mejorar sus propiedades mecánicas. Para aumentar la distancia interplanar de la arcilla, se le adicionaron diferentes compuestos orgánicos. Se utilizó la difracción de rayos X para determinar cuál de ellos lograba la mayor apertura de las galerías de la arcilla. El acetato de n-butilo fue el disolvente que logró la mayor distancia interplanar. Se determinaron las cantidades de arcilla tratada con las que se podía mezclar de manera adecuada el policarbonato, mediante extrusión. Las cantidades de montmorillonita modificada fueron de 1 y 3 % en peso.

Posteriormente, se extrudieron las siguientes mezclas ya secas (en un horno a 120°C por dos horas): policarbonato reciclado y arcilla (1 y 3% en peso), policarbonato reciclado y óxido de zinc (1% en peso), policarbonato reciclado y policarbonato virgen (makrolon 2607) como patrón de referencia. En seguida las mezclas extrudidas se trituraron en un molino de cuchillas, y posteriormente, para reducir el tamaño a partículas menores a 3mm, el polímero se molió en condiciones criogénicas con nitrógeno líquido y se molieron en una licuadora convencional.

Las mezclas se volvieron a secar en un horno a 120°C por 2 horas, para posteriormente ser moldeadas por compresión. En esta etapa se añadió la arena en dos cantidades: 20 y 40% en peso. Tanto el policarbonato virgen como el policarbonato reciclado con arcilla

fueron moldeados según la norma ASTM 638 para pruebas de tensión.

De cada mezcla se moldearon 20 probetas, 5 como referencia sin hidrólisis, 5 para hidrólisis de 10 ciclos, 5 para hidrólisis de 20 ciclos y 5 para hidrólisis de 30 ciclos. La hidrólisis de las probetas se realizó en recipientes cerrados, uno con agua destilada a temperatura de 80°C, seguido por otro a 25°C, por 12 horas cada uno.

A continuación se midieron los efectos de la hidrólisis a través de pruebas mecánicas de tensión, para obtener el módulo elástico y la resistencia a la tensión. También se emplearon el microscopio óptico y el de barrido para confirmar los efectos de la hidrólisis en las muestras. Estos estudios se complementaron con difracción de rayos X y calorimetría diferencial de barrido, la primera para saber si se logró la dispersión de la arcilla en la matriz polimérica, y la segunda para observar el comportamiento de la temperatura de transición vítrea. Se logró menor hidrólisis, respecto al policarbonato reciclado sin carga. El uso del disolvente como agente modificador de la montmorillonita resulta perjudicial y provoca una mayor degradación en el policarbonato comparado con la posible mejora que puede resultar del uso de la arcilla. Finalmente, el emplear óxido de zinc no es una alternativa viable para el policarbonato, debido a que se aglomera y se distribuye de una manera irregular en la matriz polimérica y forma grandes aglomerados que resultan en concentradores de esfuerzos que disminuyen la resistencia del polímero.

## 1. INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas, el desarrollo de nanocompuestos poliméricos ha sido de gran interés debido a las mejoras en propiedades tanto mecánicas como térmicas que se pueden alcanzar.

Los primeros nanocompuestos de polímeros con silicatos laminares fueron reportados en 1961, cuando Blumstein obtuvo un polímero insertado en la estructura de la montmorillonita (MMT) por la polimerización de un monómero vinílico. Dos años después, Greenland usó un sistema de poli(alcohol vinílico)/MMT para demostrar que el polímero podía ser insertado directamente dentro de los planos de la arcilla en una solución acuosa. En 1975, Tanihara y Nakagawa reportaron resultados similares para la intercalación de arcilla dentro de poliacrilamida y poli(óxido de etileno) en solución. Posteriormente, en 1978 Veia demostró la posibilidad del mezclado en fundido de polímeros con capas de silicato sin el uso de solventes orgánicos.

La primera aplicación industrial de nanocompuestos de polímeros con silicatos laminares fue desarrollada por Okada (1991) en los laboratorios centrales de investigación de Toyota en Japón. En este caso se formó, por polimerización, un nanocompuesto de nylon 6 en donde el monómero se encontraba dentro de las galerías de la arcilla. Este material exhibió excelentes propiedades mecánicas y fue usado como cubierta para los motores de carro de Toyota y para la producción de películas de empaquetamiento.

Por otra parte, en años recientes ha surgido la necesidad de reciclar y reutilizar materiales plásticos, lo cual conlleva a una disminución en los costos de producción y a una disminución en el impacto ambiental, aunque los polímeros sufren cierta degradación al ser reciclados.

Dentro de esta gran variedad de polímeros, se encuentra el policarbonato, el cual es un material que se caracteriza por sus excelentes propiedades al impacto así como una alta transparencia, pero sufre degradación al estar en contacto con agua caliente. Debido a lo anterior, desde los años sesentas del siglo XX, han existido diferentes estudios sobre los efectos de la hidrólisis en el policarbonato, como los de Robeson y Crisafulli (1983) acerca de la formación de microcavidades. También encontramos los estudios de Golovoy y Zinbo (1989) sobre la estabilidad del policarbonato a la absorción de agua o las investigaciones realizadas por Gardner y Martín (1979) sobre el efecto de la hidrólisis en el peso molecular y la morfología de las fracturas de policarbonato que se forman a diferentes períodos de hidrólisis.

En el presente trabajo se preparó un nanocompuesto polimérico a base de policarbonato con montmorillonita y arena para mejorar su resistencia a la degradación por hidrólisis. Inicialmente se buscó aumentar la distancia interlaminar al mojar a la arcilla con diferentes compuestos orgánicos ligeramente polares, con el objeto de facilitar la entrada de las moléculas del polímero entre las galerías de la arcilla. El material obtenido se extruyó y posteriormente se moldeó por compresión. Se adicionó arena sílica durante este proceso.

Se sometió a un proceso de degradación por hidrólisis cíclica. Se analizó el proceso de degradación en función de los ciclos de hidrólisis y se determinó su efecto en las propiedades mecánicas. Se analizó el deterioro del material mediante microscopía óptica. Se analizó también la estructura interna del material compuesto con microscopía de barrido. El análisis por rayos X fue usado para analizar la arcilla y el tipo de nanocompuesto obtenido. Los cambios en las propiedades térmicas se analizaron por DSC.

Se logro disminuir el efecto de la degradación por hidrólisis en los materiales compuestos que contienen arcilla y arena.

## 2. MARCO TEÓRICO

Aunque no se han encontrado evidencias sobre estudios de policarbonato cargado con arena, podemos citar el estudio de Okamoto (2003), en el cual se logran ligeras mejoras en el módulo elástico así como en la resistencia a la tensión en nanocompuestos a base de policarbonato virgen y fluorohectorita con ayuda de un compatibilizante.

Los estudios realizados por García en 2008, sobre la modificación de los espacios interlaminares de algunas esmectitas, entre ellas la montmorillonita, revelan que disolventes con grupos OH (alcoholes) pueden formar puentes de hidrógeno con los oxígenos de las capas de silicatos de las arcillas, ampliando el espacio interlaminar por la aglomeración de las moléculas de dichos disolventes. También nos muestra que el poli(tereftalato de etileno) (PET) es un polímero altamente cristalizable durante su procesamiento.

Las investigaciones realizadas por Casillas en 2009, sobre mezclas de policarbonato virgen y un copoliéstereter conocido como Hytrel, muestran que el policarbonato presenta la formación de microcavidades a partir de 15 días de hidrólisis.

Trabajos como los de Andrade Campo y colaboradores (2006), sugieren el empleo de nanopartículas de óxido de zinc obtenidas vía sol-gel, para el refuerzo de elastómeros, particularmente el efecto favorable que tienen sobre el módulo y la resistencia a la tensión.

Como el policarbonato es un polímero que se emplea en la industria debido a sus magníficas propiedades mecánicas, se han realizado muchos estudios sobre la hidrólisis así como los efectos de ésta en las propiedades mecánicas del policarbonato, su estructura y su morfología, aunque no se han encontrado investigaciones similares para el caso de policarbonato reciclado, y mucho menos para policarbonato reforzado con nanopartículas de arcilla y óxido de zinc.

Dentro de los estudios más representativos acerca de la hidrólisis del policarbonato se encuentran los realizados por Robeson y Crisifauli (1983), los cuales obtienen que a ciclos de exposición con diferentes temperaturas, el policarbonato presenta una mayor formación de microcavidades, comparado con una exposición continua a una misma temperatura, ésto debido a la diferencia de solubilidades de equilibrio de agua que presenta el policarbonato a diferentes temperaturas.

Por otro lado, Gardner y Martin (1979) señalan que la hidrólisis del policarbonato genera una disminución en el peso molecular, lo que conlleva a la reducción de las propiedades mecánicas, dándose una transición de dúctil a frágil, la cual depende de la temperatura de hidrólisis y de la humedad relativa. Así mismo, ésto se manifiesta en la morfología de la fractura de las muestras de policarbonato.

Golovoy y Zinbo (1989) muestran en sus estudios la relación que existe entre la rapidez a la que disminuye el peso molecular del policarbonato y algunas variables como la temperatura y tiempo de hidrólisis, además de la humedad relativa. Estas variables se relacionaron directamente con la concentración de equilibrio y el coeficiente de difusión entre agua y policarbonato.

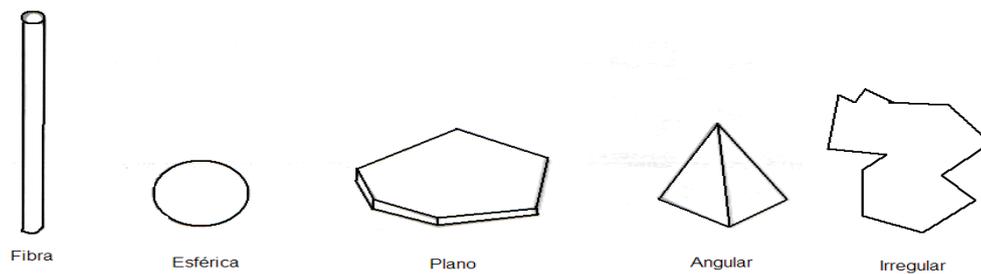
## 2.1 MATERIALES COMPUESTOS

Un material compuesto es una mezcla o combinación de dos o más materiales, ya sea a nivel nano, micro o macro y cuya condición es que éstos sean diferentes entre si, tanto en forma como químicamente. Esto los hace insolubles entre si, lo que provoca que conserven sus identidades, pero al combinarlos o mezclarlos, producen un nuevo compuesto con características diferentes a la de los componentes puros [Mallik, 1997].

Un material compuesto puede clasificarse según el tamaño de sus constituyentes, es decir, puede ser a nivel atómico o molecular, lo que da una combinación de diferentes átomos o una combinación de diferentes moléculas a nivel microscópico, donde pueden haber combinaciones de arreglos cristalinos o diferentes fases y, finalmente, a nivel macroscópico donde se dan combinaciones de diferentes materiales perfectamente diferenciables entre si a simple vista. En general, un material compuesto está constituido de dos componentes: la matriz y el refuerzo, la primera es la de mayor proporción formando una fase continua, el segundo, de menor proporción forma una fase discontinua. Los materiales que pueden conformar a ambos son diferentes, y dependiendo de éstos serán las características que adquiera el material compuesto, así como el uso [Mallik, 1997; Schwartz, 2000].

La matriz puede ser un polímero, un metal o una cerámica. Las funciones de ésta son: mantener fijo al refuerzo en su lugar, transferir las tensiones a los refuerzos y, finalmente, proteger los refuerzos del ambiente [Mallik, 1997].

Los refuerzos pueden ser fibras o partículas. Las fibras son filamentos delgados. Existen en general dos tipos de fibras: las continuas (de longitudes largas) y las discontinuas (de longitudes cortas) que a su vez pueden ser tejidas y no tejidas. Respecto a las partículas, éstas pueden ser de cualquier forma geométrica, regular o irregular (figura 1). La finalidad del refuerzo es mejorar las propiedades de la matriz y así producir un nuevo material mejorado, es decir, con nuevas características que pueden ser mejores a las de sus constituyentes [Mallik, 1997].



**Figura 1.** Fibra y partículas

En un material compuesto no solamente influyen la matriz y el refuerzo para definir las características finales de éste, sino también la interface entre ambos. De esta interface depende que exista un fuerte enlace interfacial entre refuerzo y matriz, lo que influye en la efectividad del primero [Mallik, 1997]. También las propiedades de la interface influyen en la resistencia a la propagación de grietas y, por consiguiente, en la resistencia a la fractura. En muchos casos, el incremento de la fuerza del enlace interfacial es logrado por el tratamiento de la superficie del refuerzo. Esto ayuda en la formación de una unión química entre matriz y refuerzo a través de la interface [Mallik, 1997; Schwartz, 2000].

Los materiales compuestos cuya matriz es un polímero, son los de mayor uso debido a que su procesamiento es relativamente simple y no requiere de presiones y temperaturas altas, además de que son materiales ligeros con altos valores de

esfuerzo y modulo, también por su flexibilidad y los múltiples diseños que se les pueden hacer. Un material de matriz polimérica puede verse afectado por factores ambientales como temperaturas elevadas, humedad, solventes, luz ultravioleta, esto dependerá de la naturaleza del refuerzo y la matriz. En una matriz de polímero se pueden emplear polímeros termoestables o termoplásticos. Los primeros son empleados en aplicaciones a altas temperaturas. En cambio, los termoplásticos poseen alta resistencia al agrietamiento y al impacto [Mallik, 1997; Schwartz, 2000].

## **2.2 NANOCOMPUESTOS**

En los últimos años ha existido un interés particular en los nanocompuestos que consisten en un polímero y capas de silicatos (arcillas) debido a que exhiben una notable mejora en las propiedades térmicas y mecánicas, entre otras, cuando son comparados con el polímero puro o materiales compuestos convencionales. Los silicatos pueden ser dispersos en el monómero líquido o en una solución del monómero. También ha sido posible mezclar polímeros fundidos con capas de silicato, sin usar solventes orgánicos. Este último método permite el uso de técnicas convencionales de procesamiento como el moldeo por inyección y extrusión [Suresh, 2007].

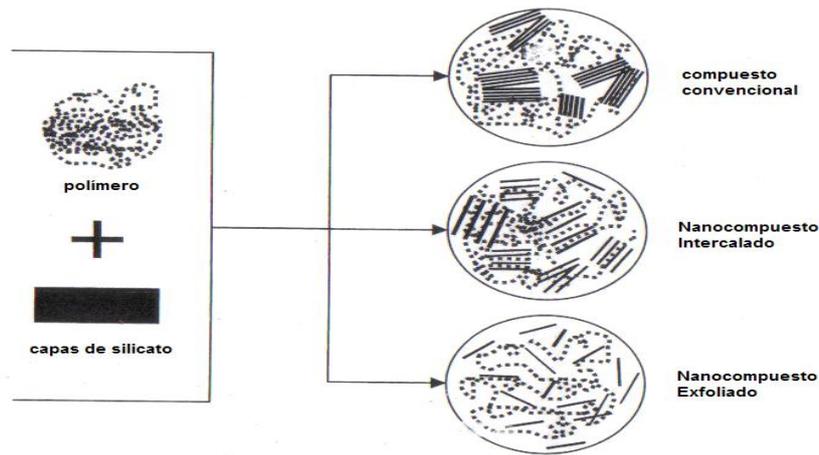
Se han hecho muchos estudios en los cuales se ha incorporado del 40 al 50% en peso de la arcilla a la matriz polimérica, en los cuales se han obtenido resultados insatisfactorios, debido a la pobre dispersión de las partículas de arcilla en el polímero. La principal razón para no lograr una buena dispersión radica en la incompatibilidad intrínseca de las capas hidrofílicas de silicato con plásticos de ingeniería hidrofóbicos. Uno de los primeros intentos para resolver esto fue en 1987,

cuando Fukushima e Inagaki (1987) de la Toyota Central Research and Development Co. Inc. (TCRD) demostraron que la lipofilización por el reemplazo de cationes inorgánicos en las galerías de una arcilla con el surfactante alquilamonio, lograba que fueran compatibles las capas de silicato con la matriz polimérica. La arcilla modificada fue llamada arcilla lipofilizada, arcilla organofílica o simplemente órgano-arcilla [Suresh, 2007].

Las arcillas más usadas para la preparación de nanocompuestos poliméricos pertenecen a la familia de los filosilicatos. Su estructura cristalina consiste de capas compuestas de dos tetraedros de sílicio unidos a hojas octaédricas de hidróxido de aluminio ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) y/o hidróxido de magnesio ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ). El espesor de la capas es de aproximadamente 1 nm y las dimensiones laterales de éstas pueden variar de 30 nm hasta varias micras, además de que dependen particularmente del tipo de capa de silicato. El apilamiento de las capas conduce a brechas formadas por fuerzas de Van der Waals entre las capas llamadas intercapas o galerías. La sustitución isomórfica dentro de las capas (por ejemplo  $\text{Al}^{3+}$  reemplazado por  $\text{Mg}^{2+}$ ) genera cargas negativas balanceadas por cationes alcalinos y alcalinotérreos situados dentro de las galerías. Los compuestos de capas de silicato más comúnmente usados son la montmorillonita, la hectorita y la saponita. Estas arcillas son solamente compatibles con polímeros hidrofílicos, como poli(óxido de etileno), poli(alcohol vinílico) [Suresh, 2007]. Para mejorar su compatibilidad con otras matrices poliméricas, se debe convertir la superficie hidrofílica de los silicatos a una superficie organofílica, lo cual se puede hacer por reacciones de intercambio iónico con cationes surfactantes incluyendo cationes de alquilamonio primarios, secundarios, terciarios, cuaternarios o alquifosfonios. El objetivo es disminuir la

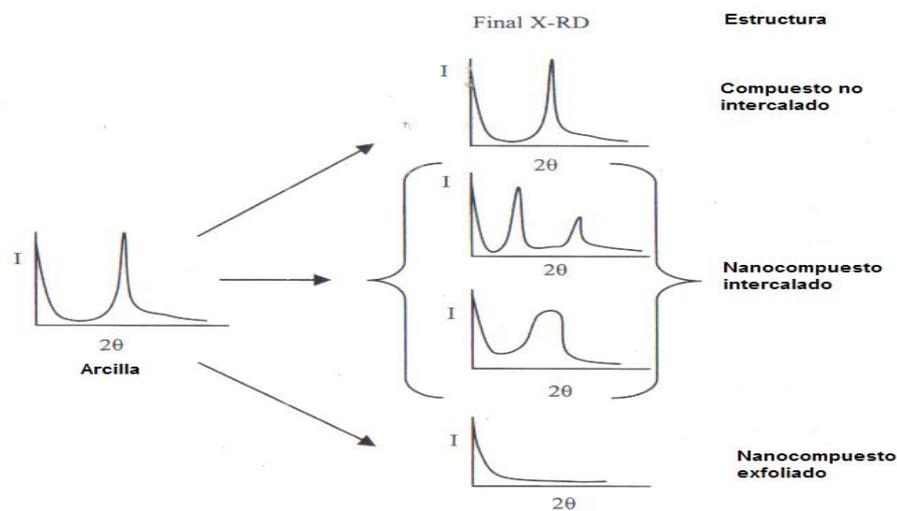
energía superficial de la arcilla y mejorar las características de mojado con la matriz polimérica, lo que resulta en un amplio espacio interlaminar. Adicionalmente, los cationes pueden proveer grupos funcionales que pueden reaccionar con la matriz polimérica y en algunos casos iniciar la polimerización de los monómeros [Suresh, 2007].

Existen dos clases de mezclas de nanocompuestos poliméricos con arcillas: Intercalados y exfoliados (deslaminados). En un nanocompuesto intercalado, las cadenas poliméricas interactúan entre las capas de silicato hinchadas. La distancia entre las láminas, que es el espacio ocupado por los polímeros, es del orden de algunos nanómetros. En los nanocompuestos exfoliados, las capas de silicato se encuentran totalmente deslaminadas y dispersadas en la matriz polimérica. En esas condiciones, su estructura ordenada se pierde y la distancia entre las capas es del orden de algunos radios de giro del polímero [Suresh, 2007]. Se pueden apreciar ambos tipos de mezclas en la Figura 2, en la cual se comparan con un compuesto convencional, el cual es un sistema inmisible llamado polímero cargado o microcompuesto. También se puede ver que los intercalados muestran miscibilidad media, comparados con los exfoliados, donde la miscibilidad es total. Hay que señalar que en un nanocompuesto de esta especie pueden coexistir tanto intercalados como exfoliados [Suresh, 2007].



**Figura 2.** Representación de la estructura de un compuesto obtenida usando capas de silicato

La difracción de rayos X es ampliamente empleada para la caracterización de nanocompuestos de polímeros y arcillas. Los patrones de difracción producidos por los diferentes tipos de mezclas se ilustran en la figura 3. La influencia de la intercalación entre las capas de silicato se caracteriza por cambios en la intensidad de los picos por el valor de  $2\theta$  en el cual se presentan. Cuando las arcillas se modifican orgánicamente, los picos característicos se presentan en valores más bajos de  $2\theta$ . En un nanocompuesto exfoliado, la separación de las capas llamada deslaminación, resulta en la eventual desaparición de algunos picos en el difractograma. Por otro lado, para los nanocompuestos intercalados, la expansión finita de los planos de la arcilla asociada con la intercalación del polímero, puede dar como resultado el corrimiento del pico característico, e incluso, la aparición de nuevos picos [Suresh, 2007].



**Figura 3.** Patrones de difracción de varios tipos de nanocompuestos poliméricos con arcilla

La microscopía de transmisión electrónica permite un entendimiento cualitativo de la estructura interna, como la distribución espacial de las fases dispersas en el polímero y de defectos estructurales de nanocompuestos a través de la visualización directa de ellos. Esta sirve para comprobar de alguna manera los resultados obtenidos en la difracción de rayos X [Suresh, 2007].

La calorimetría de barrido diferencial (DSC), provee mucho más información relacionada con la intercalación, calor de reacción, cristalización y del procesamiento del material. Las interacciones de las cadenas poliméricas con la capas de silicatos, reducen su movilidad rotacional y traslacional, lo que se traduce en un aumento de la temperatura de transición vítrea del polímero [Suresh, 2007].

Muchos estudios de materiales poliméricos reforzados con arcillas han revelado drásticas mejoras en el módulo elástico y en la resistencia a la tensión. La enorme área interfacial entre la arcilla y la matriz polimérica hace ésto posible. Como

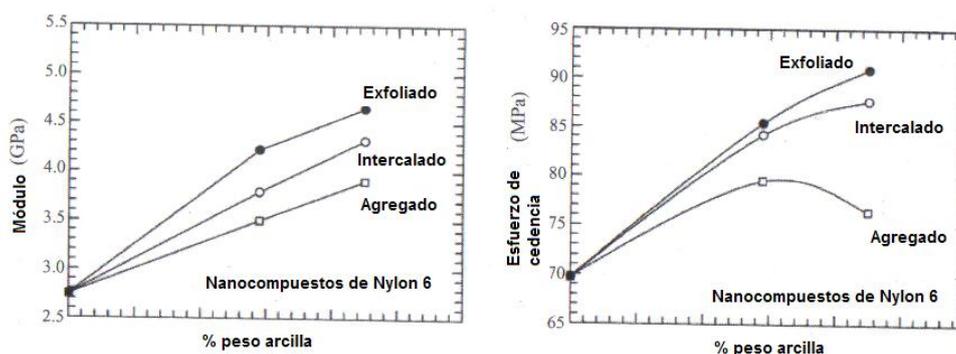
ejemplo, se pueden ver en la Tabla 1 las propiedades mecánicas de nanocompuestos de Nylon 6 con arcilla [Suresh, 2007].

**Tabla 1. Propiedades mecánicas de nanocompuestos de Nylon 6-arcilla**

Propiedad	Nylon 6	Nylon 6-arcilla <sup>a</sup>	Nylon 6-arcilla <sup>b</sup>
contenido de arcilla (%peso)	0	4.7	5.3
Módulo de Young (GPa)	1.11	1.87	2.04
Resistencia a la Tensión (MPa)	68.6	97.2	97.3

<sup>a</sup>arcilla modificada con ácido 6-aminocaproico. <sup>b</sup>Arcilla modificada con  $\epsilon$ -caprolactama protonada

La exfoliación completa de la arcilla dentro de la matriz polimérica mejora el número de elementos de refuerzo disponibles, lo que explica el por qué las morfologías exfoliadas muestran mejoras más grandes en el módulo elástico y resistencia a la tensión, comparados con las estructuras intercaladas. Lo anterior se puede apreciar en la figura 4 [Suresh, 2007].



**Figura 4. Efecto de la morfología en las propiedades de tensión**

Los nanocompuestos de polímeros con arcillas pueden ser sintetizados por tres métodos: a) polimerización in situ, que es la intercalación de un monómero seguido por la polimerización; b) en solución, en el que se da la intercalación del polímero disuelto en una solución; c) mezclado directo en fusión, es el mezclado de los silicatos con la matriz polimérica en estado fundido, ya sea de manera estática o en condiciones de flujo [Suresh, 2007].

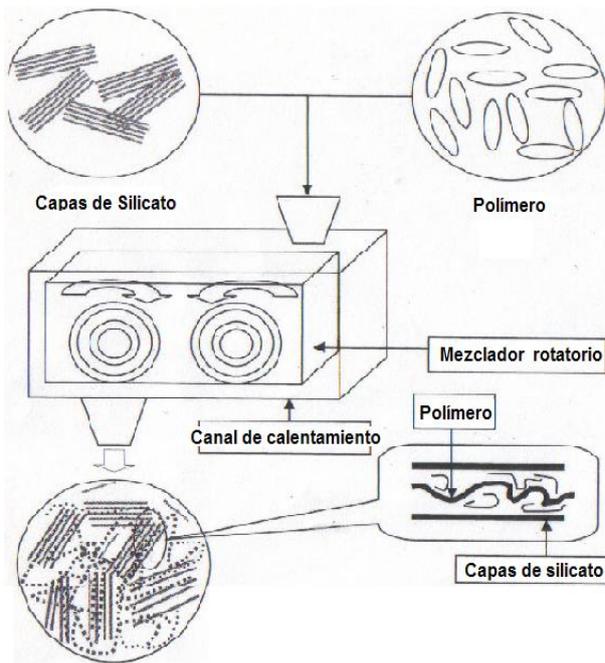


Figura 5. Representación del método de mezclado directo en fusión

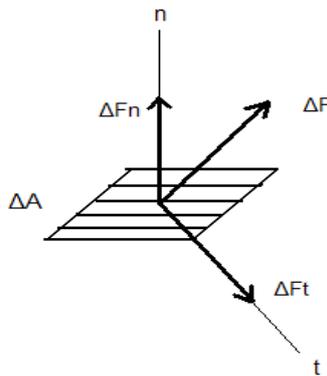
Método de mezclado directo en estado fundido: La intercalación directa del polímero fundido dentro de las capas de la arcilla es un método que puede o no involucrar un solvente. El polímero se calienta arriba de su temperatura de fusión, ya sea en condiciones estáticas o de flujo, para posteriormente introducirse entre las capas de

silicato. La modificación orgánica de las arcillas ayuda a promover la intercalación. Las cadenas poliméricas de la masa fundida entran a las galerías del silicato para formar ya sea mezclas intercaladas o exfoliadas, de acuerdo al grado de penetración. El factor crítico que determina el grado de exfoliación probablemente está relacionado con factores termodinámicos [Suresh, 2007]. El esquema de éste proceso lo podemos observar en la figura 5.

## 2.3 PROPIEDADES MECÁNICAS Y TÉRMICAS

### 2.3.1 Esfuerzo

Al aplicar una carga a un cuerpo, ésta se traduce como fuerzas internas que actúan en dicho cuerpo y que lo deforman, por lo que es necesario obtener la distribución de dicha carga interna [Hibbeler, 1997].



**Figura 6.** Componentes de la fuerza  $\Delta F$

En la figura 6 podemos apreciar una fuerza  $\Delta F$ , finita pero muy pequeña, que actúa sobre su área transversal asociada  $\Delta A$ , y cuyas componentes son  $\Delta F_n$  y  $\Delta F_t$ , que se toman normal y tangente al área. El cociente de la fuerza entre el área se llama esfuerzo, y describe la intensidad de la fuerza interna sobre un plano específico que pasa por un punto. Cada una de las componentes de  $\Delta F$  causará un tipo de esfuerzo: normal ( $\Delta F_n$ ) y cortante ( $\Delta F_t$ ). Si la fuerza normal o esfuerzo “tira” del área elemental  $\Delta A$ , nos referimos a ella como un *esfuerzo de tensión*, mientras que si empuja sobre  $\Delta A$  la llamaremos *esfuerzo de compresión*. En el sistema internacional de unidades (SI), las magnitudes de las componentes del esfuerzo se especifican en las unidades de newtons por metro cuadrado ( $N/m^2$ ) [Hibbeler, 1997]. El esfuerzo normal promedio, se puede expresar como:

$$P = \sigma A; \quad \sigma = \frac{P}{A} \quad [1]$$

Donde:  $\sigma$  = Esfuerzo normal promedio en cualquier punto del área de la sección transversal.  $P$  = Fuerza normal resultante interna.  $A$  = Área de la sección transversal de la barra.

### 2.3.2 Deformación

Cuando se aplica una fuerza a un cuerpo, la fuerza tenderá a cambiar la forma y tamaño del cuerpo. Este cambio se llama deformación y puede ser muy visible o inadvertido [Hibbeler, 1997]. Si un cuerpo se clasifica como deformable, sus partículas adyacentes pueden ser desplazadas unas en relación a otras cuando se aplican fuerzas en el cuerpo. La deformación unitaria normal promedio se define como:

$$e_{prom} = \frac{L' - L_0}{L_0} = \frac{\Delta L}{L_0} \quad [2]$$

Donde  $L'$  es la longitud final y  $L_0$  la longitud inicial, ambas en metros.

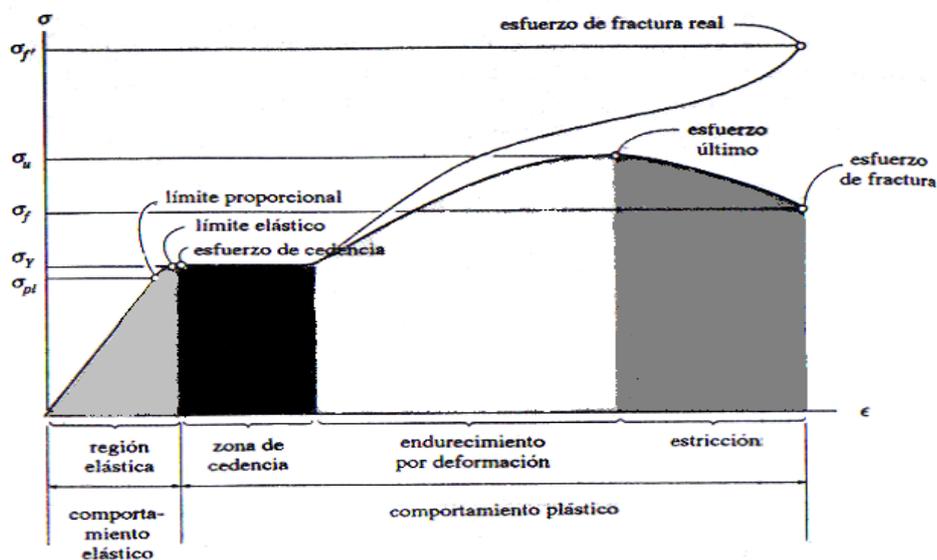
### 2.3.3 Diagrama esfuerzo-deformación unitaria

La resistencia de un material depende de su habilidad para soportar una carga sin una deformación excesiva o una falla. Esta propiedad es inherente al propio material y debe determinarse por experimentos. De los datos de una prueba de tensión o de compresión es posible calcular el esfuerzo y la deformación unitaria correspondiente en la probeta. La curva resultante se llama diagrama de esfuerzo- deformación. Con los datos registrados, se puede determinar el esfuerzo al dividir la carga aplicada  $P$  entre el área original  $A_0$  de la sección transversal del espécimen. Este cálculo supone que el esfuerzo es uniforme en toda la sección transversal [Hibbeler, 1997; Schweitzer, 2000].

La deformación unitaria ( $e$ ) se calcula al medir el cambio en la longitud  $\Delta L$ , entre la longitud original  $L_0$  del espécimen (ecuación 2). Si los valores de  $\sigma$  y  $e$  se representan en forma gráfica, de tal forma que la ordenada sea el esfuerzo y la

abscisa la deformación unitaria, la curva resultante se llama diagrama de esfuerzo-deformación. Este diagrama proporciona datos respecto a la resistencia a la tensión o a la compresión de un material sin importar el tamaño o la forma física del material [Hibbeler, 1997; Schweitzer, 2000].

En la figura 7 podemos identificar cuatro maneras diferentes de comportamiento de una material, dependiendo de la cantidad de deformación unitaria inducida en él. En éste estudio nos enfocaremos en el primer comportamiento.



**Figura 7.** Diagrama de esfuerzo-deformación convencional y real

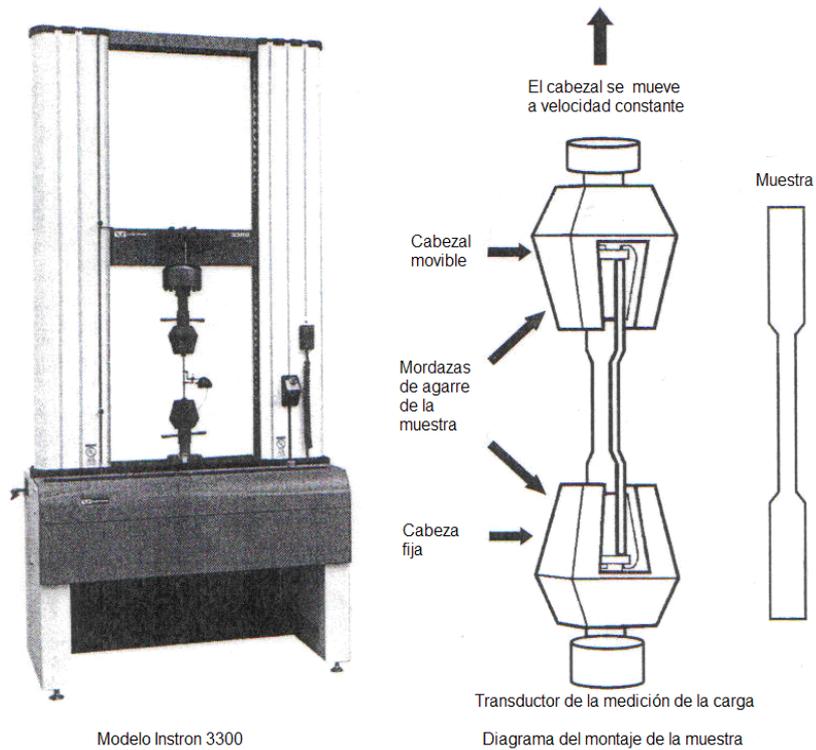
**Comportamiento elástico:** Se dice que la probeta responde elásticamente si retorna a su longitud o forma originales cuando se retira la carga que actúa sobre ella. En la figura 7 puede apreciarse que la curva es en realidad una línea recta a través de toda ésta región, así que el esfuerzo es proporcional a la deformación unitaria [Hibbeler, 1997]. Este hecho se conoce como *ley de Hooke*, la cual puede expresarse como:

$$\sigma = Ee \quad [3]$$

Aquí  $E$  representa la constante de proporcionalidad, que es el módulo de elasticidad o módulo de Young, el cual representa la pendiente de la línea recta de la curva. Como  $e$  es adimensional,  $E$  tendrá las mismas unidades del esfuerzo. El módulo de elasticidad es una propiedad mecánica que indica la rigidez de un material. Los materiales que son muy rígidos, como el acero, tienen valores grandes de  $E$ , mientras que los materiales menos rígidos, como el hule vulcanizado, tienen valores bajos de  $E$ . El límite superior del esfuerzo en esta relación lineal se llama límite proporcional,  $\sigma_{pl}$ . Si el esfuerzo excede un poco el límite proporcional, el material puede responder elásticamente; sin embargo, la curva tiende a aplanarse causando un incremento mayor de la deformación unitaria con un incremento del esfuerzo. Esto continúa hasta que el esfuerzo llega al límite elástico [Hibbeler, 1997; Schweitzer, 2000].

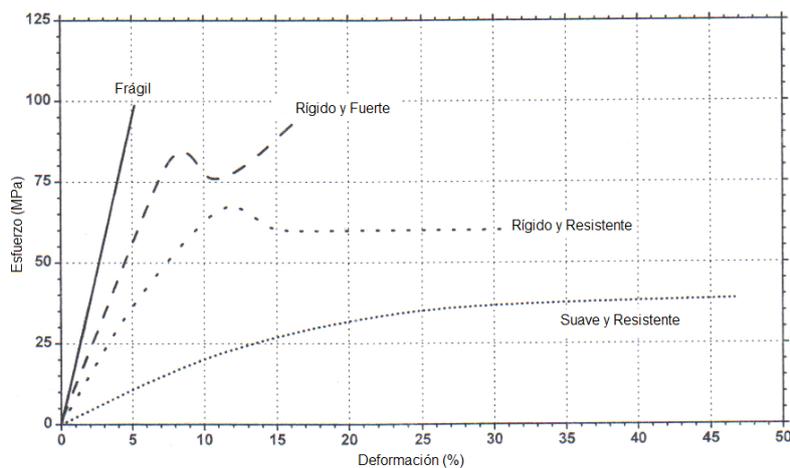
#### **2.3.4 Pruebas de tensión**

En las pruebas de tensión las muestras se alargan a rapidez constante, y se mide la fuerza necesaria para lograr esa deformación [Mackeen, 2008]. Esto se hace usando una máquina universal de pruebas mecánicas (figura 8).



**Figura 8:** Máquina universal de pruebas mecánicas.

Con las dimensiones de la muestra, los datos de carga y de deformación pueden ser traducidos dentro de una curva esfuerzo-deformación la cual ya se explicó previamente. Muchos plásticos cuando son probados, muestran uno de los cuatro tipos básicos de comportamiento en una curva esfuerzo-deformación (Figura 9) [Mackeen, 2008].



**Figura 9:** Curva típica de esfuerzos vs deformación para polímeros

La tabla 2 lista algunos plásticos que encajan en alguno de estos comportamientos.

**Tabla 2:** Ejemplos de respuestas a la tensión mostradas por algunos plásticos

<b>Comportamiento</b>	<b>Ejemplos</b>
Frágil	Poliestireno, acrílicos, SAN, material altamente reforzado
Rígido y Fuerte	ABS, policarbonato, poliamidas, resina con cargas
Rígido y Resistente	Poliamidas de impacto modificadas, poliestireno de alto impacto
Suave y Resistente	Elastómeros de baja densidad de entrecruzamiento

### 2.3.5 Temperatura de transición vítrea (Tg)

La temperatura de transición vítrea (Tg) es la temperatura por debajo de la cual las propiedades físicas de los polímeros son similares a materiales en un estado vídrioso o cristalino y por encima de la cual se comportan como un hule. La Tg de un polímero es la temperatura por debajo de la cual las moléculas tienen poca movilidad relativa. La Tg es usualmente aplicable para plásticos total o parcialmente amorfos. Las propiedades de un plástico pueden ser dramáticamente diferentes por arriba y por debajo de su Tg [MSU, 2006].

La transición vítrea no es lo mismo que el fundido. El fundido es una transición que se manifiesta en los polímeros cristalinos. Ocurre cuando las cadenas poliméricas abandonan sus estructuras cristalinas y se transforman en un líquido desordenado. La transición vítrea es una transición que se manifiesta en los polímeros amorfos. Pero incluso los polímeros cristalinos tienen alguna porción amorfa. Esto explica por qué un mismo polímero puede tener tanto una temperatura de transición vítrea como una temperatura de fusión [MSU, 2006].

Cuando la temperatura a la que se somete un polímero está por encima de su  $T_g$ , las cadenas pueden moverse con facilidad, de modo que son blandos y flexibles, pero por debajo de su  $T_g$ , las cadenas ya no podrán desplazarse hacia otras posiciones, lo que hace que se tornen duros y quebradizos [MSU, 2006].

Es común imaginar a la transición vítrea como a un tipo de fusión del polímero lo cual no es correcto. Hay muchas diferencias importantes entre la transición vítrea y la fusión: en primer lugar, la fusión es algo que le ocurre a los polímeros cristalinos, mientras que la transición vítrea ocurre sólo en los polímeros en el estado amorfo. En segundo lugar, la fusión tiene asociado un calor latente; cuando se calienta un polímero cristalino a rapidez constante, la temperatura aumentará a rapidez constante; sin embargo, la temperatura seguirá aumentando hasta que el polímero llegue a su punto de fusión. Cuando esto sucede, la temperatura se mantendrá constante por un momento, aún cuando se suministre más calor, y continuará constante hasta que todo el polímero haya fundido completamente (debido al calor latente de fusión). Luego, la temperatura del polímero comenzará a ascender nuevamente, pero a una rapidez más lenta [MSU, 2006].

La transición vítrea no tiene asociado un calor latente. Cuando se calienta un polímero amorfo hasta su  $T_g$ , sucede algo diferente, la temperatura se eleva a una rapidez determinada por la capacidad calorífica del polímero, pero cuando se alcanza la  $T_g$  la temperatura sigue aumentando. No hay calor latente de transición vítrea. La temperatura se sigue incrementando. Pero por encima de la  $T_g$  ya no lo hace a la misma rapidez que por debajo. El polímero experimenta un incremento en su capacidad calorífica luego de alcanzar la transición vítrea. Puesto que la

transición vítrea involucra un cambio en la capacidad calorífica pero no un calor latente, ésta transición se denomina transición de segundo orden [MSU, 2006].

Una cadena polimérica que pueda moverse fácilmente, tendrá una Tg muy baja, mientras que uno que no se mueve tanto, tendrá una Tg alta. Entonces, lo que provoca que un polímero pueda moverse con mayor facilidad que otro es la flexibilidad de la cadena principal; cuanto más flexible sea la cadena principal, mayor será el movimiento del polímero y más baja será su Tg. Los polímeros con grupos voluminosos pueden disminuir la Tg, pues debido a la presencia de éstos, existe un límite para el empaquetamiento de las cadenas poliméricas. Cuanto más alejadas se encuentren unas de otras, se podrán mover con mayor facilidad y, por lo tanto, disminuye la Tg [MSU, 2006].

## **2.4 EXTRUSIÓN**

Extrudir significa empujar o forzar. Un material es extrudido cuando es empujado a través de una abertura. La parte de la máquina que contiene la abertura a través de la cual el material es empujado, es referida como el dado del extrusor. Cuando un material pasa a través del dado, éste adquiere la forma de la abertura y se conoce como extrudido. Ésta forma generalmente cambia en dimensiones al salir el material del dado [Delmonte, 1967].

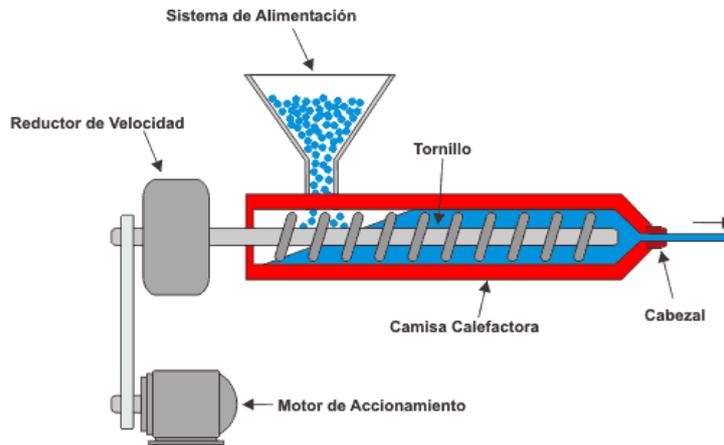
Muchos materiales se forman a través de un proceso de extrusión: metales, arcillas, cerámicas, productos alimenticios. Los materiales pueden ser extrudidos en estado fundido o en estado sólido. Si un polímero es alimentado al extrusor en estado sólido y el material es fundido durante su transferencia del punto de alimentación al dado,

el proceso es llamado extrusión plastificada. En este caso, el extrusor realiza una función adicional, llamada fusión, además de su función regular de extrudir. Algunas veces el extrusor es alimentado con polímero fundido; ésto se llama extrusión de alimentación fundida. En este proceso el extrusor actúa puramente como una bomba y desarrolla la presión necesaria para empujar al polímero fundido a través del dado [Delmonte, 1967; Rauwendal, 1994].

Existen dos tipos básicos de extrusores: continuos y discontinuos. Los extrusores continuos son capaces de desarrollar un flujo constante del material y utilizan una pieza rotatoria para transportar el material. Los extrusores discontinuos operan de manera cíclica, generalmente tienen una pieza reciprocante para transportar el material [Anguita, 1977].

#### **2.4.1 Extrusoras de tornillo**

La máquina de extrusión más utilizada es la extrusora de tornillo. Las extrusoras de tornillo modernas están construidas para extrudir a presión controlada y trabajar el material plástico de manera eficaz con el tornillo, para que de esta manera se necesite poco o ningún calor externo [Anguita, 1977]. Permiten obtener altas velocidades del tornillo, para manejar así más cantidad de material, dando a éste menor tiempo de residencia en el cilindro de la máquina, y así obtener mayor rendimiento en la operación. También se pueden eliminar los volátiles y aire atrapado mediante respiraderos. Se puede lograr un buen control y reproducibilidad de las condiciones de extrusión, gracias al empleo de mejor instrumentación.



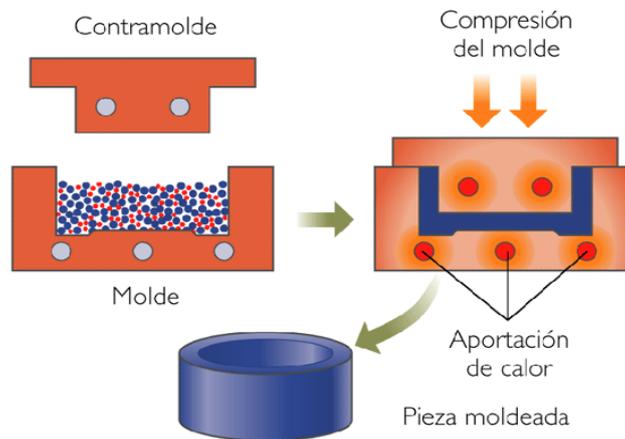
**Figura10.** Esquema de una extrusora de tornillo.

En la figura 10 se muestra cómo el mecanismo empleado en esta extrusora funde o plastifica el material plástico hasta que éste tiene una consistencia uniforme, y le obliga a pasar a través del orificio del dado. Una máquina de extrusión está constituida de cinco partes principales: el tornillo; el cilindro o cuerpo de la máquina, en el que va alojado el tornillo y que da origen al trabajo de fricción en el material; un mecanismo motor para comunicar al tornillo un movimiento de rotación; una tolva de alimentación de material situada en un extremo del cilindro y, finalmente, el dado o cabezal, situado al otro extremo del cilindro y que es la pieza que da forma al material extrudido [Anguita, 1977].

## 2.5 MOLDEO POR COMPRESIÓN

Esta técnica se emplea principalmente para materiales termoendurecibles, aunque también puede emplearse con materiales termoplásticos y elastómeros [Anguita, 1975]. En éste proceso, la cantidad de material necesario para la fabricación de la pieza se coloca en un molde abierto. Al cerrar el molde se aplica presión y temperatura sobre el material que se moldea. Se emplea una prensa, la cual está cerrada mientras se aplica gradualmente la presión. También durante el proceso de moldeo, bajo la acción del calor y la presión, tienen lugar un cambio químico del

material. El tiempo mínimo necesario para que éste cambio tenga lugar totalmente se conoce como tiempo de curado, el cual depende de la diferencia de temperatura entre el material de moldeo, el molde y el espesor de las paredes del artículo moldeado [Anguita, 1975]. La figura 11 muestra un esquema del proceso.



**Figura 11.** Moldeo por compresión

### 2.5.1 Ciclo de moldeo

Se puede considerar que el ciclo de moldeo por compresión comienza con la apertura del molde. Posteriormente se realiza la extracción de las piezas moldeadas en el ciclo anterior y se limpia el molde para eliminar rebabas y materias extrañas, para lo cual se emplea un chorro de aire. Después se lubrica el molde, si es necesario, para ayudar al desmolde posterior de las piezas. A continuación se coloca en el molde el compuesto de moldeo, se cierra y se aplica presión. En ocasiones el molde se abre después un instante para dejarle respirar y permitir la salida de humedad y materias volátiles que pudieran haber quedado atrapadas en el molde. Finalmente, se aplica toda la presión al molde caliente y se mantiene el tiempo necesario hasta que el material ha curado totalmente. La temperatura del molde y la presión aplicada son factores importantes del proceso. Las cinco variables fundamentales de este proceso son el diseño de la pieza que debe

moldearse, la rapidez de cierre de la prensa que se utiliza, la plasticidad del material, la temperatura del molde y las condiciones en que se halla la superficie de la cavidad de moldeo. [Anguita, 1975]

Es importante poner en la cavidad de moldeo la cantidad exacta de material que se necesita, ya que una cantidad insuficiente puede generar piezas porosas con baja densidad, y una cantidad en exceso da lugar a rebabas y desperdicio de material.

Entre las ventajas del moldeo por compresión se incluye el que no hay problemas de desgaste del molde, debido al flujo del material por canales y entradas a las cavidades. El flujo del material en las cavidades es muy corto y tiene lugar en todas las direcciones, por lo que las tensiones internas en la pieza moldeada quedan reducidas a un mínimo. Toda la sección disponible del molde se puede aprovechar para colocar el máximo número de cavidades [Anguita, 1975].

### **2.5.2 Moldeo por compresión de un termoplástico**

El moldeo por compresión exige en estos materiales el calentamiento y enfriamiento posterior del molde, mientras éste se halla cerrado bajo presión. Ésto motiva que el proceso no sea económico y sea poco usado industrialmente; no obstante, para preparar muestras o probetas en el laboratorio sí se usa el moldeo por compresión de termoplásticos. Los termoplásticos no se curan por la operación de moldeo o calentamiento como los materiales termofijos. El único propósito al calentarlos es poder ablandarlos para que fluyan, para procesarlos por moldeo por compresión. Una vez que se logra ésto, se enfría hasta que se alcanza la rigidez necesaria [Anguita, 1975].

## **2.6 OBTENCIÓN DE ÓXIDO DE ZINC NANOMÉTRICO**

### **2.6.1 Método sol-gel**

El proceso Sol-Gel involucra la generación de suspensiones coloidales (“sol”), las cuales son subsecuentemente convertidos a geles viscosos y de ahí a materiales sólidos [Wright, 2001].

### **2.6.2 Estabilidad del coloide**

Un sol es una dispersión de partículas coloidales suspendidas en movimiento browniano dentro de una matriz fluida. Los coloides son suspensiones de partículas de dimensiones que van de 1 nm hasta 1  $\mu\text{m}$ . A temperatura normal, los movimientos térmicos y las corrientes convectivas son suficientes para contrarrestar cualquier tendencia a la sedimentación, la cual ocurre a bajas rapidezces. La estabilidad de partículas coloidales es determinada por su resistencia a la agregación, la cual puede ser notablemente alta, es decir, a mayor estabilidad, menor agregación. Uno de los principales criterios para que el método Sol-Gel sea útil para preparar materiales sólidos es que dicha estabilidad sea baja. De esta manera, las partículas pequeñas tienden a disolverse y las partículas grandes tienden a crecer [Wright, 2001].

### **2.6.3 Proceso sol-gel**

Hay varias etapas en el proceso sol-gel. La primera se conoce como hidrólisis; en ésta etapa el alcóxido reacciona con el agua para formar el hidróxido correspondiente. La segunda etapa se conoce como condensación, en la cual ocurre

la reacción entre los hidróxidos que se formaron en la etapa anterior, liberándose agua. La tercera etapa se llama gelación, es decir, la formación de “racimos” a lo largo del recipiente, dando una red con alta viscosidad la cual atrapa la solución remanente. La cuarta etapa es el envejecimiento, intervalo del proceso en el cual se da la formación de enlaces covalentes, asociadas a las contracciones del gel. La quinta es el secado del gel, que se caracteriza por la pérdida de agua, alcohol y otros compuestos volátiles, primero como sinéresis (expulsión de líquido por la contracción del gel), después como evaporación del líquido dentro de la estructura porosa. Finalmente se da la densificación, que consiste en un tratamiento térmico para densificar a la cerámica [Wright, 2001].

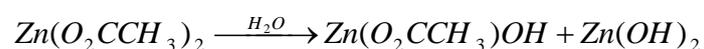
#### **2.6.4 Geles de óxidos metálicos**

Los óxidos metálicos pueden ser preparados por dos tipos de métodos sol-gel dependiendo si el precursor es un compuesto orgánico de un metal o una solución acuosa de una sal inorgánica. Para efectos de este trabajo, se describe solo uno de ellos, el caso por hidrólisis [West, 1999].

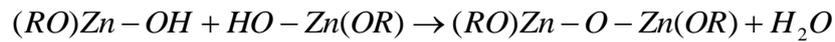
El agua es un agente clave debido a que hidroliza al alcóxido, usualmente en presencia de cualquier ácido o base, los cuales sirven como catalizadores para incrementar la rapidez de la reacción [West, 1999].

La hidrólisis procede en dos etapas [West, 1999]:

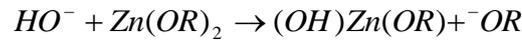
a) El reemplazo de grupos –OR por grupos –OH:



b) Condensación por polimerización con eliminación de agua



La hidrólisis puede ser catalizada en medio básico, con sustitución nucleofílica de  $OH^-$ :



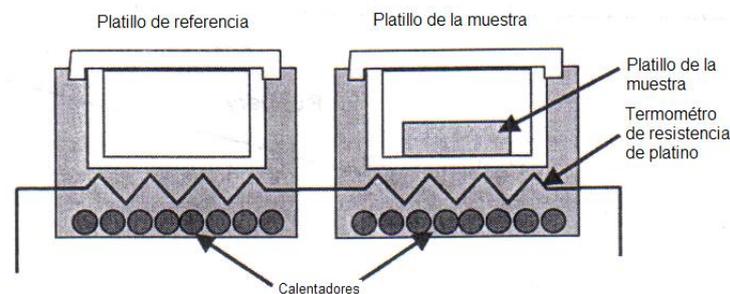
O catálisis en medio ácido con ataque electrofílico por  $H^+$  (o  $H_3O^+$ )



La etapa final de la síntesis es calentar o calcinar el gel. En este proceso se quema la materia orgánica y el producto final es el óxido de zinc nanométrico [West, 1999].

## 2.7 CALORIMETRÍA DE BARRIDO DIFERENCIAL (DSC)

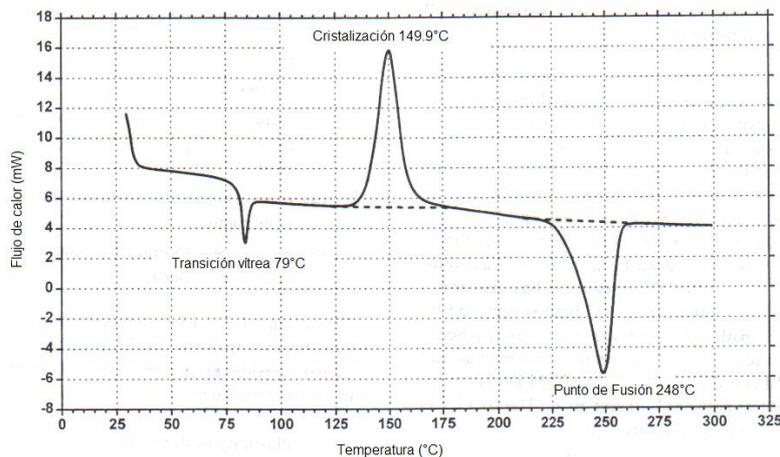
En el DSC, las propiedades térmicas de la muestra se comparan contra un material estándar que sirve de referencia, típicamente un compuesto inorgánico, el cual no tiene una transición como el punto de fusión dentro del intervalo de temperatura de interés [McKeen, 2008]. La muestra y la referencia están cada una contenidas en un pequeño soporte dentro de una envoltura adiabática (figura 12).



**Figura 12:** Dispositivo para la prueba de DSC

La temperatura de cada platillo es monitoreada por un termopar y el calor es suministrado eléctricamente a cada platillo para mantener la misma temperatura en ambos. Se registra la diferencia en la cantidad de calor requerido para mantener la misma temperatura. Se elabora un gráfico de la diferencia de energía suministrada contra la temperatura promedio y, como la temperatura se incrementa lentamente,

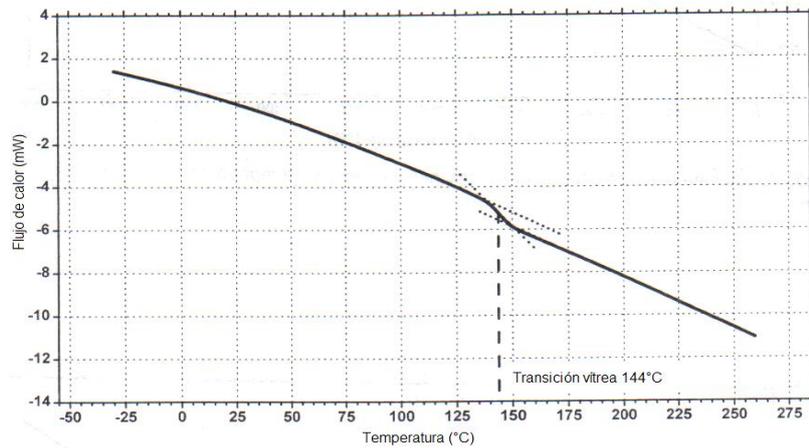
las transiciones térmicas pueden ser identificadas [Mckeen, 2008]. Dentro de los procesos que se pueden determinar con esta técnica se encuentran la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), la temperatura de fusión ( $T_m$ ) y la temperatura de cristalización ( $T_c$ ), como se aprecia en la figura 13.



**Figura 13:** Esquema general de un DSC

### 2.7.1 Estimación de $T_g$

Un método térmico es la calorimetría de barrido diferencial (DSC). Podemos ver en la figura 14 la temperatura de transición vítrea para un polímero vídrioso que no cristaliza y es calentado lentamente desde debajo de su  $T_g$ . Aquí la caída marcada como temperatura de transición vítrea, representa el incremento de la energía suministrada a la muestra para mantenerla a la misma temperatura de la del material de referencia. La adición de energía calorífica corresponde a la dirección endotérmica [Mckeen, 2008].



**Figura 14:** Esquema de un DSC que muestra la Tg

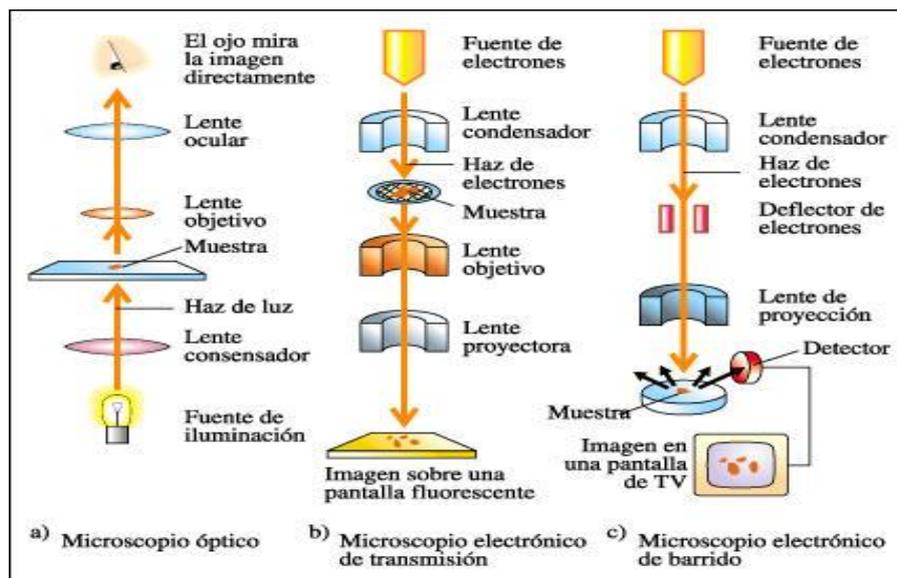
## 2.8 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA

Los fundamentos básicos de la microscopía electrónica residen en que los electrones en movimiento presentan una onda asociada y, por otro lado, al tratarse éstos de partículas con carga eléctrica, pueden ser desviadas por lentes electrostáticas o magnéticas. Dentro de la familia de microscopios electrónicos se encuentran el microscopio electrónico de transmisión (TEM) y el microscopio electrónico de barrido (SEM). El SEM provee información sobre morfología y características de la superficie, mientras que con el TEM podemos observar la estructura interna y detalles como determinar diferencias entre regiones cristalinas, así como diferencias entre regiones amorfas y cristalinas en escalas muy pequeñas (~1-10 nm) [Almansa, 2009; Yañez, 2010].

### 2.8.1 Microscopio electrónico de barrido (SEM)

En un microscopio de barrido, se hace incidir un haz de electrones con una energía entre 1 y 50 keV y un vacío de  $10^{-7}$  bars sobre una muestra gruesa, opaca a los electrones. Este haz electrónico se enfoca sobre la superficie de la muestra [González, .1991].

Como resultado de la interacción de los electrones incidentes con la muestra, se producen una serie de fenómenos, entre los que cabe destacar la emisión de electrones secundarios con energías de unas pocas decenas de electrón-volts y la reflexión de los electrones primarios que dan lugar a un haz de electrones retrodispersados de alta energía. La intensidad de emisión de estos dos haces depende fuertemente del ángulo de incidencia del haz de electrones sobre la superficie del material. La corriente electrónica emitida por la muestra se recoge y se amplifica. Los cambios en el aumento se consiguen al variar el tamaño del área barrida en la muestra [González, .1991]. La figura 15 da el esquema general de un TEM, de un SEM y de un microscopio óptico.



**Figura 15.** Estructura general de microscopio óptico, el TEM y SEM

Los elementos del microscopio de barrido son: 1) sistema de iluminación, formado por el cañón de electrones, un conjunto de lentes condensadoras y el sistema de deflexión responsable del barrido del haz electrónico; 2) portamuestras; 3) sistema de detección de las diferentes emisiones; 4) sistema de visualización de las imágenes. A continuación se hace una descripción más detallada.

**Cañón de electrones:** La fuente de electrones es generalmente un filamento caliente de tungsteno o un cristal de  $\text{LaB}_6$  el cual emite electrones por efecto termoiónico. Los electrones emitidos por el filamento son acelerados por un potencial negativo, típicamente de 100kV. Dicho filamento proporciona una corriente electrónica de hasta  $250\mu\text{A}$  con energías ajustables entre 1 y 50keV [González, .1991].

**Lentes condensadoras:** El sistema de lentes condensadoras, como ya se dijo antes, permite variar la intensidad de la iluminación, es decir, la densidad de corriente del haz. La máxima intensidad de corriente se obtiene cuando el haz de electrones se focaliza en el plano de la muestra. Se pueden obtener densidades más bajas focalizando por arriba o por debajo de este plano. La iluminación que suministra una lente condensadora cubre un área de la muestra mucho mayor que la que se observa en la imagen final. Debido a esto, la iluminación que queda fuera de la zona de observación puede dañar la muestra; por ello la mayor parte de microscopios disponen de un sistema de dos lentes condensadoras que reducen del tamaño del haz hasta  $10^4$  veces [González, .1991].

**Tercera lente condensadora:** Llamada también lente objetivo, su misión es focalizar el haz de electrones sobre la superficie de la muestra [González, .1991].

**Sistema de deflexión:** Produce el barrido del haz de electrones; se encuentra en el espacio hueco de la tercera lente condensadora. El tiempo de barrido de una línea

se puede variar así como el número de líneas; cuanto más espacio se barre una línea, con menos ruido aparece una imagen [González, .1991].

**Portamuestras:** Permite mover la muestra en tres direcciones perpendiculares entre sí (X, Y, Z); el eje Z es paralelo al eje óptico de la columna [González, .1991].

**Sistema de detección de las distintas emisiones:** El haz de electrones incidente produce una serie de emisiones que pueden ser analizadas con un sistema de detección apropiado basado en la naturaleza de las mismas [González, .1991].

**Sistema de visualización de la imagen:** En el microscopio de barrido, el registro de la imagen y observación de ésta se realizan secuencialmente, a comparación del de transmisión, en el que ocurren al mismo tiempo. En general, la imagen se registra fotografiando la pantalla en un tubo de rayos catódicos, con un tiempo de exposición igual al de barrido de todas las líneas que forman la imagen; este número de líneas es superior al que puede resolver la pantalla, por lo que no se ven en las fotografías. El detalle de la imagen es comparable al tamaño del filamento del tubo de rayos catódicos, por lo que, si se desea observar una estructura más fina que esta, hay que ampliar la imagen en el microscopio antes de hacer la fotografía y no después, a diferencia del de transmisión [González, .1991].

## 2.9 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La difracción de rayos X ha sido usada desde comienzos del siglo XX para la caracterización de materiales cristalinos, así como para la determinación de la estructura cristalina [West, 1990].

### **2.9.1 Generación de rayos X**

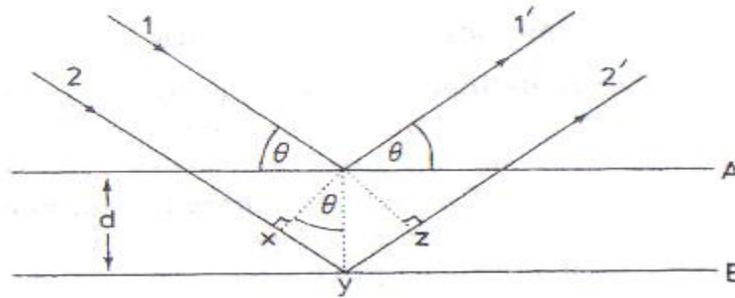
Los rayos X son radiación electromagnética con una longitud de onda de aproximadamente  $1 \text{ \AA}$  ( $10^{-10} \text{ m}$ ). Se ubican en el espectro electromagnético entre los rayos gamma y los rayos ultravioleta. Los rayos X son producidos cuando partículas cargadas de alta energía chocan con la materia. Un haz de electrones es acelerado y choca con un blanco metálico; los electrones incidentes tienen la suficiente energía para ionizar al metal, en el cual, la energía liberada aparece como radiación [West, 1990].

Tres tipos de radiación son usados para los estudios de difracción de cristales: rayos X, electrones y neutrones, siendo los primeros los más comunes. Cuando un cristal difracta rayos X, son los átomos o los iones los que actúan como puntos secundarios y dispersan los rayos X. Históricamente, se han usado dos enfoques para la difracción de rayos X por cristales: las ecuaciones de Laue y la Ley de Bragg [West, 1990].

### **2.9.2 Ley de Bragg**

El enfoque de Bragg de la difracción considera que los cristales están contruidos en capas o planos de manera que actúan como un espejo semitransparente. Algunos de los rayos X son reflejados en un plano con el ángulo de reflexión igual al ángulo de incidencia, pero el resto son transmitidos para ser subsecuentemente reflejados por los planos subsiguientes. La derivación de la ley de Bragg se muestra en la Figura 16, en la cual se tienen dos haces de rayos X, 1 y 2, que son reflejados

por los planos adyacentes, A y B, dentro del cristal y donde lo que interesa saber es bajo qué condiciones los haces reflejados 1' y 2' están en fase [West, 1990].



**Figura 16.** Derivación de la Ley de Bragg para la difracción de Rayos X

El haz 22' tiene que viajar la distancia extra xyz comparado con el haz 11', y para que 1' y 2' estén en fase, la distancia xyz debe ser igual a un número entero de las longitudes de onda. La distancia perpendicular entre pares de planos adyacentes, el d-espacio o d, y el ángulo de incidencia o ángulo de Bragg,  $\theta$ , están relacionados con la distancia xy por:

$$xy = yz = d \sin \theta \quad [4]$$

Entonces:

$$xyz = 2d \sin \theta \quad [5]$$

Pero:

$$xyz = n\lambda \quad [6]$$

Entonces:

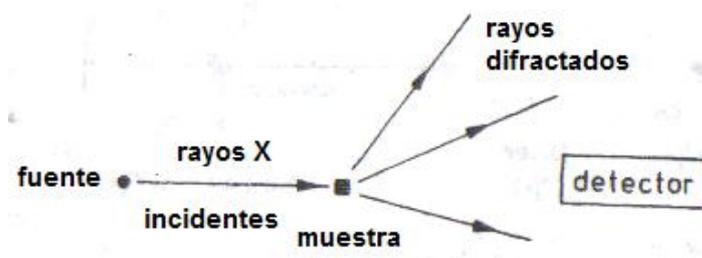
$$2d \sin \theta = n\lambda \quad [7]$$

La cual se conoce como la Ley de Bragg, en donde  $\lambda$  es la longitud de onda y n es un número entero. Cuando la Ley de Bragg es satisfecha, los haces reflejados están en fase e interfieren constructivamente [West, 1990].

En cristales reales, los cuales tienen millones de planos y no solamente dos como los mostrados en la Figura 16, la Ley de Bragg impone una severa condición en los ángulos en los cuales la reflexión puede ocurrir. Si el ángulo incidente es incorrecto por algunas décimas de grado, la cancelación de haz reflejado es total [West, 1990].

### 2.9.3 Experimentación con rayos X

Para ésto se requiere una fuente de rayos X, la muestra bajo investigación y un detector de picos de difracción de rayos X (Figura 17). Dentro de esta estructura existen tres variables que gobiernan las diferentes técnicas de rayos X: a) radiación: monocromática o variación de  $\lambda$ , b) muestra: un cristal simple o una pieza sólida o en polvo y c) detector: contador de radiación o una película fotográfica [West, 1990].



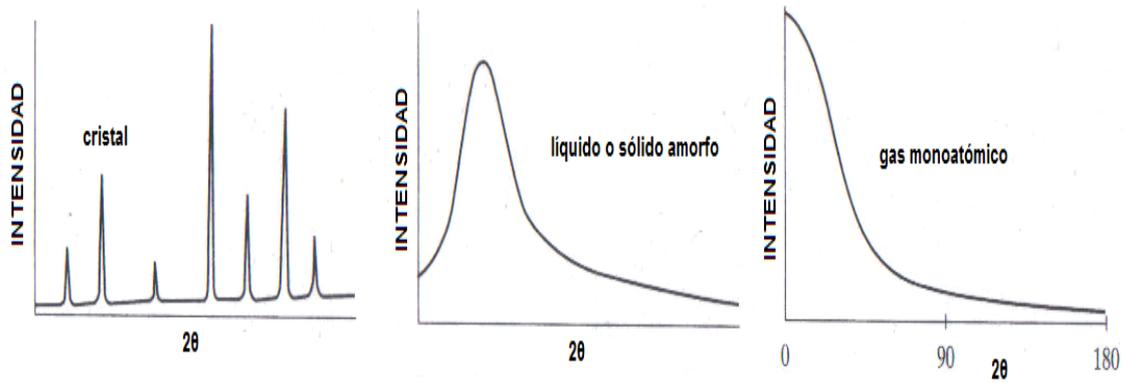
*Figura 17. Experimentación con difracción de rayos X*

Método de polvos: El haz golpea a la muestra y el haz difractado se enfoca en la superficie del detector. Una técnica moderna de difracción en polvos es la difracción, la cual genera una serie de picos. En este caso se usa un haz incidente que converge para dar una alta resolución de los picos. Tanto los picos como las intensidades (alturas de los picos) son fácilmente obtenidas de los difractogramas, de tal manera que hacen de esta técnica un método fácil y rápido para el análisis. El uso más importante del método de polvos es la identificación cualitativa de las fases cristalinas o de los compuestos, aunque no da información sobre su composición química. Cada fase cristalina tiene un patrón en polvos característico, el cual puede ser usado como huella para propósitos de identificación. Las dos variables en un patrón en polvos son la posición de los picos, los cuales dan el espacio ( $d$ ), y la intensidad. Existen dos factores principales los cuales determinan

los patrones en polvos: a) el tamaño y la forma de la celda unitaria y b) el número atómico y la posición de los átomos en la celda [West, 1990].

Las intensidades en las reflexiones de rayos X son importantes por dos razones: la primera es que las mediciones cuantitativas de las intensidades son necesarias para determinar la estructura cristalina de muestras desconocidas, y la segunda en la que los datos cualitativos sirven para identificar que materiales pueden constituir la muestra desconocida [West, 1990].

Los cristales con mayor perfección exhiben amplitudes de picos de difracción más pequeñas que las de cristales con menor perfección, aunque siempre existe una amplitud mínima, la cual depende del material, de la longitud de onda de los rayos X y de la reflexión, entre otras. La curva de intensidad contra  $2\theta$  para un cristal sólido es cero en casi todas partes, excepto en ciertos ángulos donde ocurren picos; éstos se deben a los haces difractados. Los sólidos amorfos y los líquidos tienen estructuras caracterizadas por una ausencia de periodicidad aunque tienden al orden, en el sentido de que los átomos están empacados juntos, bastante comprimidos, y muestran una preferencia estadística a una distancia interatómica específica. El resultado es una curva de dispersión de rayos X que muestra una o dos anchuras máximas. Finalmente se encuentran los gases monoatómicos, los cuales no tienen una periodicidad estructural. Sus átomos se encuentran ubicados aleatoriamente y su posición relativa cambia constantemente con el tiempo. Su curva sólo muestra la disminución de la intensidad con el incremento del ángulo de difracción [West, 1990; Cullity, 2001]. Lo anterior se puede ver en la figura 18.

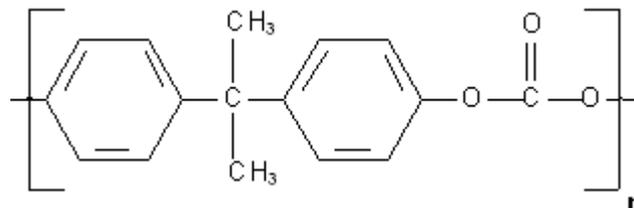


**Figura 18.** Comparativo de difractogramas de un sólido cristalino, amorfo, líquido y gas monoatómico

Las muestras para difracción pueden tener diferentes formas, las cuales incluyen láminas delgadas de polvo fino esparcidas sobre el lado de un vidrio manchado con vaselina y en el que estas hojuelas delgadas están presionadas sobre el vidrio. El objetivo es siempre obtener una muestra que contenga un arreglo al azar de cristales orientados. La desventaja de este método es que se puede necesitar mucho tiempo pues la rapidez con que se examina la muestra es muy baja [West, 1990; Cullity, 2001].

## 2.10 POLICARBONATO

El policarbonato es un poliéster con grupos carbonato que se repiten en la cadena polimérica. Este termoplástico de ingeniería se basa en el bisfenol A y tiene una estructura aromática (Figura 19) [Scheirs, 2000].



**Figura 19.** Estructura general del policarbonato

Este polímero se puede obtener a través de la reacción entre el bisfenol A con fosgeno. Sus anillos aromáticos rígidos unidos a un átomo de carbono metilado, proveen a este polímero con sus propiedades de ingeniería, como su alta temperatura de reblandecimiento, rigidez, dureza y resistencia a la fluencia, entre otras (Tabla 3) [Scheirs, 2000].

**Tabla 3.** Algunas propiedades del policarbonato sin refuerzo

Propiedad	Valor
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	1.2
% de Adsorción de Agua (24h a 23°C)	0.15
Resistencia a la tensión (MPa)	63.-72
Resistencia a la compresión (MPa)	69-86
Resistencia a la flexión (MPa)	86-93
Temperatura de Deflexión (°C)	
1.8203MPa	121-132
0.4551MPa	138-197

La estructura aromática del policarbonato determina sus propiedades físicas y mecánicas. Su comportamiento mecánico se debe principalmente al gran contenido aromático, a los grupos colgantes de la cadena y a los puentes de hidrógeno. El policarbonato es un polímero amorfo y transparente [Rosato, 1986].

Los policarbonatos que son adecuados para moldeo por inyección, generalmente caen dentro del intervalo de pesos moleculares de 26000 a 35000. Los polímeros con pesos moleculares superiores a estos tienden a ser difíciles de procesar, por su alta viscosidad. A pesar de que el policarbonato tiene muchas propiedades de ingeniería, ésto lo hace tener algunas limitaciones respecto a su uso en el medio ambiente. Este polímero no es recomendado para usarse en la presencia de solventes orgánicos como hidrocarburos clorados, cetonas, ésteres, hidrocarburos aromáticos, etc. Estas sustancias pueden debilitar al polímero y causar agrietamiento. A temperatura ambiente tiene buena resistencia al agua, a la dilución

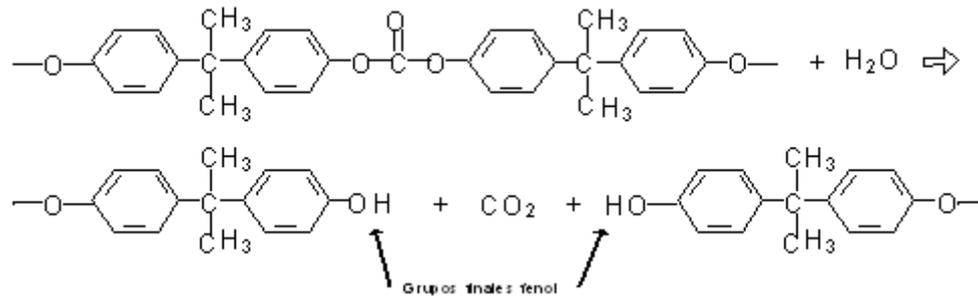
en ácidos orgánicos e inorgánicos, a agentes oxidantes y reductores, así como a sales neutras y ácidas [Rosato, 1986].

La combinación de propiedades como su alta claridad óptica y resistencia, le han permitido aplicaciones en ventanas a prueba de balas, lentes resistentes a fracturas, discos compactos, contenedores para comida procesada, faros, luces traseras, marcadores para carretera y contenedores de microondas [Brent, 2000].

El policarbonato es higroscópico por lo que es necesario secar el polímero antes de procesarlo. De lo contrario, si se procesa con humedad, se obtienen defectos visuales como burbujas. También se puede dar la degradación del polímero, la cual se manifiesta como amarillamiento en el producto terminado. Si el contenido de humedad de equilibrio va desde 0.18% (a 23°C y 50% de humedad relativa) será necesario secar en tolvas desecantes o en hornos de convección forzada a 120°C. El tamaño de los trozos del polímero no debe ser mayor a 1.5 pulgadas. Para cada caso el tiempo de contacto entre aire y polímero debe ser de 4h [Rosato, 1986].

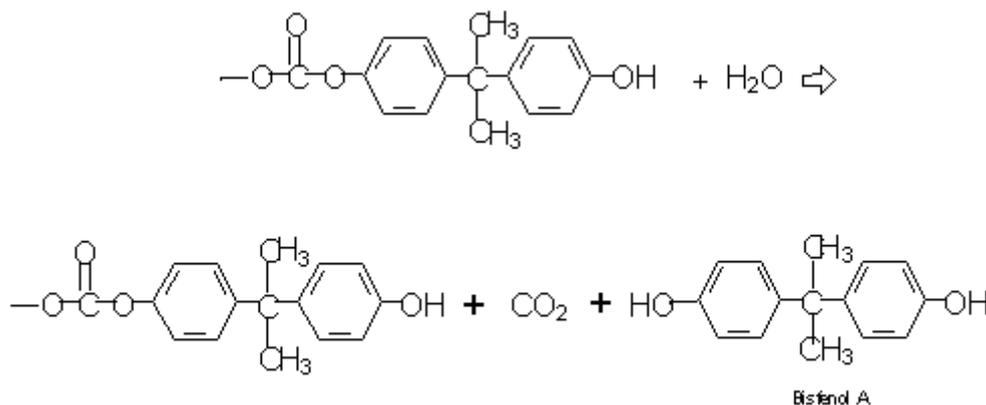
También a temperaturas de proceso, la humedad promueve un ataque hidrolítico en el policarbonato, entonces, no solamente la humedad puede provocar un cambio en la apariencia, sino también una alteración química. La hidrólisis rompe las cadenas del policarbonato, lo que da lugar a cadenas de bajo peso molecular. Esta degradación es debida al secado inadecuado del polímero, y puede ser que no se aprecie de forma visual, pero se manifestará en una reducción en la resistencia al impacto, en la disminución de la viscosidad relativa, en la ampliación de la distribución de pesos moleculares y en el aumento de la rapidez del flujo del fundido.

La degradación hidroliza los grupos carbonato del éster a dióxido de carbono, y a grupos finales que terminan en fenol como se ve en la figura 20 [Schweitzer, 2000].

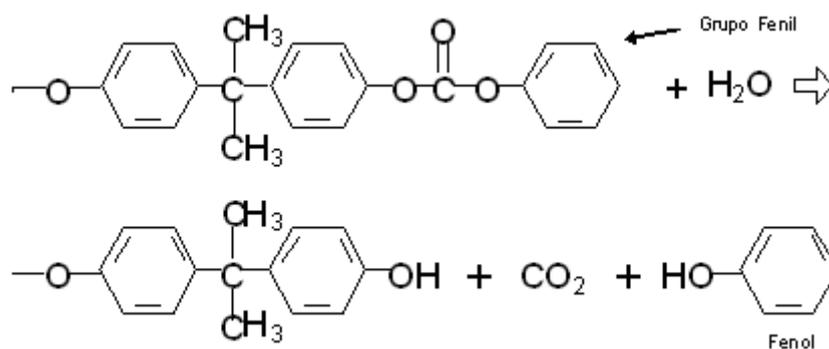


**Figura 20.** Hidrólisis de policarbonato [Schilling, 1981]

La degradación a alta temperatura también puede producir agua y compuestos hidroxilo que promuevan la hidrólisis de los grupos éster carbonato del polímero. Durante la hidrólisis de las cadenas finales, el Bisfenol A puede formarse como un producto de la degradación (Figura 21 y 22). También en la literatura se reporta que en presencia de residuos de ácido, el bisfenol A puede descomponerse generando fenol e ion carbono [Schweitzer, 2000].



**Figura 21.** Hidrólisis de las cadenas que terminan en grupos fenol [Schilling, 1981]



**Figura 22.** Hidrólisis de las cadenas que terminan en grupos fenil [Schilling, 1981]

La degradación por hidrólisis del policarbonato es más probable que ocurra si los residuos catalíticos ácidos y básicos del proceso de fabricación no son adecuadamente removidos y si el contenido de agua de la resina es  $>0.02\%$  en peso [Schweitzer, 2000].

Muchos de los problemas de la degradación por hidrólisis del policarbonato generalmente surgen por el mantenimiento inadecuado de los secadores o por el poco tiempo de secado. También las sales alcalinas catalizan fuertemente las reacciones de hidrólisis del policarbonato. Las sales alcalinas pueden acelerar la degradación del policarbonato en agua a temperaturas de  $230-300^{\circ}\text{C}$ . Las sales alcalinas como  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$  y  $\text{NaHCO}_3$  ejercen un efecto de aceleración en la degradación hidrolítica del policarbonato [Schweitzer, 2000].

## 2.11 MONTMORILLONITA

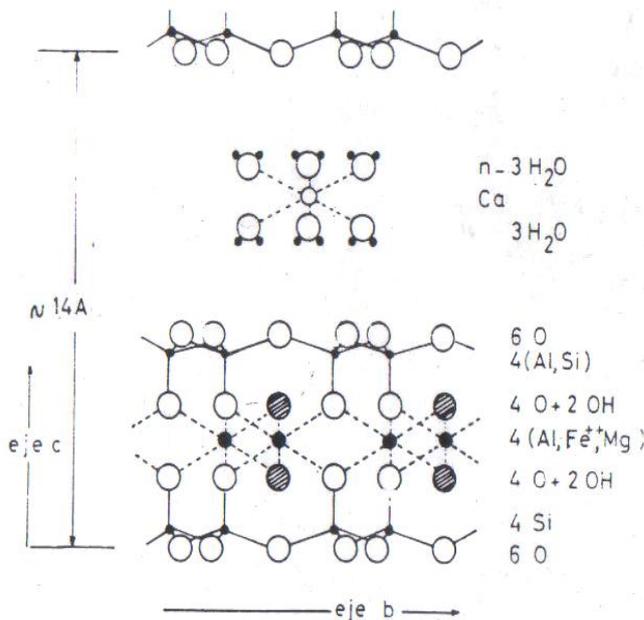
El nombre de montmorillonita proviene de que el material original fue descrito en la localidad de Montmorillon, Vienne, Francia. El material tenía una composición parecida a la de la pirofilita, pero se diferenciaba en el contenido de agua. La fórmula base para el grupo de las esmectitas o montmorillonitas es [Besoain, 1985]:



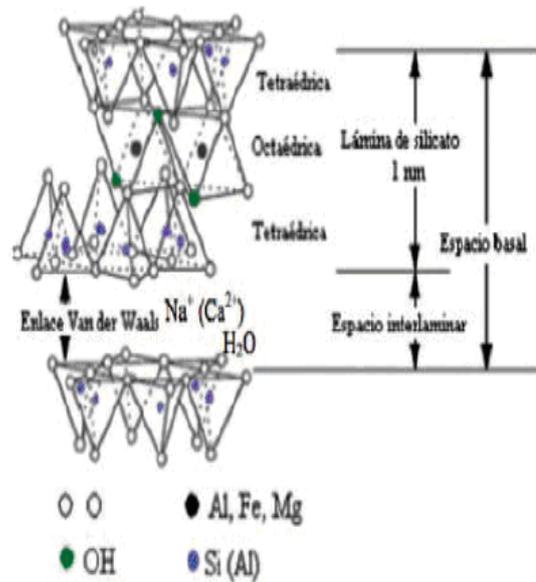
Este grupo incluye especies dioctaédricas como la montmorillonita, la nontronita, la beidelita, y trioctaédricas como la sauconita, la saponita y la hectorita. Las partículas de estos minerales son de tamaño muy pequeño (100-200Å). Las esmectitas son minerales expansibles. La admisión de moléculas polares entre las capas, determina una expansión en la dirección del eje C, que es función del tamaño de la molécula introducida. Las unidades de esmectita no son neutras, existe una deficiencia de carga positiva (o exceso de carga negativa) por sustitución parcial de iones Al por cationes divalentes en posición octaédrica o sustitución parcial de iones Si por Al en posición tetraédrica. Este déficit de carga es la base de la elevada capacidad de intercambio de cationes de las esmectitas que fluctúan entre 80-150meq/100g, en la montmorillonita y entre 120-220meq/100g en la vermiculita. Las esmectitas son minerales importantes de suelos, se encuentran también en depósitos sedimentarios, metamórficos y de origen hidrotermal.

La estructura de la montmorillonita la determinó un grupo de investigadores alemanes: Hofmann, Endell y Wilm [Besoain, 1985], quienes describieron el modelo que con ligeras modificaciones se acepta universalmente. Un esquema estructural de este modelo puede verse en las figuras 23 y 24 en las que se observan dos hojas de tetraedros de sílice, cuyos oxígenos apuntan hacia la misma dirección y encierran una hoja octaédrica de aluminio [Besoain, 1985].

Las hojas tetraédrica y octaédrica se combinan de forma que las puntas de los tetraedros de cada hoja de sílice y los dos planos de OH de la hoja octaédrica forman planos comunes. Es importante notar que los átomos comunes a ambas hojas tetraédrica y octaédrica son oxígenos [Besoain, 1985].



**Figura 23.** Esquema de la estructura de la montmorillonita, vista a lo largo del eje a

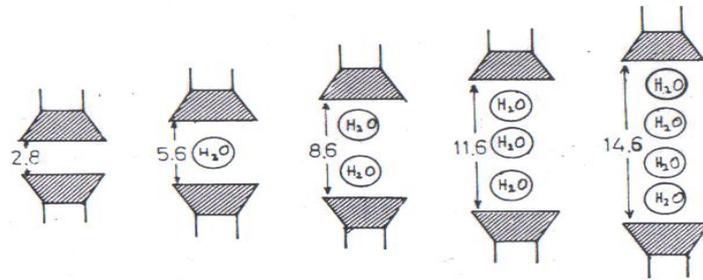


**Figura 24.** Modelo en perspectiva de la estructura de la montmorillonita

La composición teórica de la montmorillonita expresada en óxidos es:  $\text{SiO}_2 = 66.7\%$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 28.3\%$ ;  $\text{H}_2\text{O} = 5.0\%$ , la cual corresponde a la fórmula  $(\text{OH})_4\text{Si}_8\text{Al}_4\text{O}_{20} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Sin embargo, la composición de la montmorillonita difiere siempre de la fórmula teórica y la red se encuentra siempre desbalanceada por reemplazos isomórficos.

En el apilamiento de unidades de sílice-alúmina-sílice, los planos de oxígeno de cada unidad de estructura (2:1) se encuentran superpuestos a los planos de oxígeno basales de unidades vecinas, lo cual determina que la unión entre ellas sea muy débil, por fuerzas de Van der Waals. De ahí la facilidad de penetración de moléculas polares entre capas unitarias y también es por ésta razón que la dimensión del eje C varía de acuerdo al tamaño de las moléculas en las entrecapas. La expansión de las redes por efectos de la adsorción de moléculas de agua fue estudiado por Bradley, Clark y Grim [Besoain, 1985] en una bentonita de Wyoming, USA. Encontraron que la hidratación incrementa al espacio basal en valores enteros, desde 12.4 a 21 Å, que corresponde a un número entero de moléculas de agua (1, 2, 3 ó 4 capas

monomoleculares de agua según el catión de cambio) y permite obtener una configuración estable de montmorillonita. La figura 25 muestra los hidratos de bentonita, sin considerar el catión asociado [Besoain, 1985].

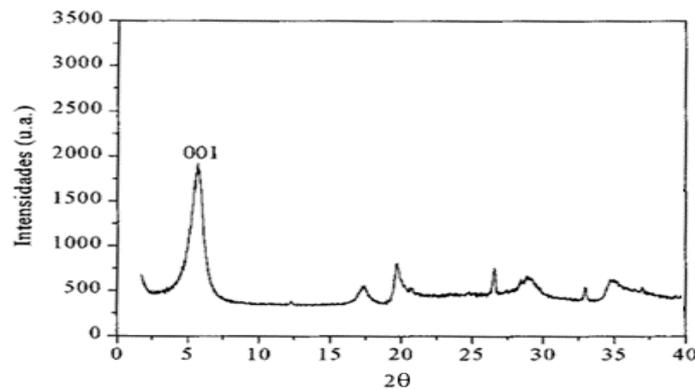


**Figura 25.** Expansión de red por adsorción de moléculas de agua

La diferencia de expansión entre las montmorillonitas saturadas con iones Ca, Mg o Na radica en el grado de hidratación de estos iones, que es más fuerte en el Na que en el Ca o Mg. Con una montmorillonita –Na, la expansión es más pronunciada, pudiendo llegar hasta 160Å. Una expansión mayor a esta cantidad ocasiona que la sucesión de superposición de capas se pierda [Besoain, 1985].

El fenómeno de la hidratación de la montmorillonita no es simple; se presentan dos alternativas, las cuales explican por qué la montmorillonita puede absorber agua entre sus hojas. La primera se basa en que los cationes situados entre las capas se hidratan, y su mayor energía de hidratación sobrepasa las fuerzas de atracción entre las hojas unitarias, mientras la segunda dice que el agua no hidrata los cationes situados entre las hojas unitarias, sino que se adsorbe entre las superficies de oxígeno por formación de puentes de hidrógeno. También la montmorillonita puede adsorber moléculas orgánicas polares, formando complejos orgánicos-montmoriloníticos. La admisión de estas moléculas modifica sensiblemente el espacio basal y se usa como un criterio de identificación [Besoain, 1985].

En la Difracción de Rayos X, la reflexión (001) es dependiente del estado de hidratación o de la acción de otras moléculas polares (figura 26). Otras reflexiones basales son escasas y anchas y son, en posición e intensidad, independientes de la población catiónica de entrecapas [Besoain, 1985].



**Figura 26.** Difractograma de la montmorillonita. Ubicación del plano 001

Al microscopio electrónico se puede reconocer la morfología característica de la montmorillonita. Conforma laminillas muy delgadas (aproximadamente 0.002  $\mu\text{m}$  de espesor y de 0.2 a 0.02  $\mu\text{m}$  de largo) que, dobladas o curvadas, se agrupan en un conjunto brumoso. Las láminas constituyen conjuntos dispuestos en series paralelas, como un paquete de hojas [Besoain, 1985].

## 2.12 ARENA

La arena y sedimentos clásticos difieren de las rocas ígneas y otras cristalinas en la posesión de una estructura granular. Los granos en la arena generalmente están en contacto tangencial y de esta manera forman una red abierta de tres dimensiones. Como consecuencia, la arena tiene una alta porosidad [Pettijohn, 1987].

La arena es poco firme y se considera un material granular no cohesivo, los granos o elementos de su estructura son los que definen el tamaño de la arena. Se han realizado varios intentos por definir a la arena con mayor precisión. Estos intentos

son, en gran medida, dirigidos hacia la expresión del tamaño de grano en términos del diámetro [Pettijohn, 1987]. En la literatura, la arena se define por el diámetro de los granos, el cual oscila entre 0.0625 – 2.00mm (Tabla 4). También la arena se puede definir por el tipo de minerales que contiene. Es claro por lo anterior, que tanto tamaño como depósito, son definidos sin importar su composición u origen, es decir, puede ser una arena de cuarzo o una de carbonato. Tendemos a llamar a todos estos materiales de diversas composiciones y orígenes como “arena”; sin embargo, muchos tienden a restringir el término “arenisca” a arenas endurecidas o con características silíceas, incluso el término “arena” implica una composición silícea [Pettijohn, 1987].

**Tabla 4.** Clasificación por el tamaño de grano [Pettijohn, 1987]

TIPO	TAMAÑO (mm)	NOMBRE
GRAVA	256-4096	Canto rodado
	16-256	Adoquinado
	4-16	Gujarro
	2-4	Granulo
ARENA	1.00-2.00	Arena muy gruesa
	0.50-1.00	Arena gruesa
	0.25-0.50	Arena media
	0.125-0.25	Arena fina
	0.0625-0.125	Arena muy fina
LIMO	0.031-0.0625	Limo grueso
	0.0156-0.031	Limo medio
	0.0078-0.0156	Limo fino
	0.0039-0.0078	Limo muy fino
BARRO	0.00006-0.0039	Arcillas

La arena es un recurso económico importante. Los usos de la arena son muchos: como abrasivo para limpieza, fuente de sílica para la fabricación de silicato de sodio,

para la manufactura de carburo de silicio, ladrillos de sílice, y para la fabricación de cristales comunes y ópticos. La arena es un ingrediente en el yeso y el concreto. Se le adicionan arcillas para reducir las contracciones y agrietamientos en la fabricación de ladrillos, se mezcla con asfalto para la creación de revestimientos de carretera. Es usada en fundiciones como piezas de moldeo y separación, es usada como abrasivo para crear el papel de lija, se emplea para pulir mármol, cristales y metales. La arena también se usa como acondicionador de suelos o fertilizantes, y se emplea en la filtración [Pettijohn, 1987].

La arena es una mezcla de granos de minerales y fragmentos de rocas. El número de especies minerales que se pueden encontrar en la arena son tantos como los que se conocen, es decir pueden ser demasiados. Los datos de Rayos X pueden incluir información acerca de la estructura y composición, la cual no se puede obtener por medios ópticos. La apariencia superficial de la arena es fuertemente influenciada por su composición mineral. Los componentes de las arenas pueden ser minerales de sílices (el  $\text{SiO}_2$  es uno de los minerales más comunes en las arenas), feldespatos (silicatos de aluminio y de calcio, sodio o potasio), micas, cloritas y arcillas, minerales pesados, fragmentos de roca, carbonatos, sulfatos y sulfuros, entre otros [Pettijohn, 1987].

Composición química de las arenas: El intervalo de composición química de los tipos de arenas más comunes y arenas promedio ha sido resumido según Pettijohn (1987) y se muestra en la tabla 5, la cual proporciona una clasificación de las arenas según composición mineralógica, en porcentaje [Pettijohn, 1987].

Otro modo de categorizar a las arenas por su composición química es la que toma en cuenta el comportamiento geoquímico de sus elementos siguiendo la tabla periódica de los elementos en asociación con su química cristalina, la cual se muestra en la tabla 6 [Pettijohn, 1987].

**Tabla 5.** Composición aproximada (en porcentaje) de las diferentes clases de arena [Pettijohn, 1987]

	Arena de Cuarzo	Arena lítica	Greywacke	arcosa	Arenas Promedio		
					A	B	C
SiO <sub>2</sub>	95.4	66.1	66.7	77.1	78.66	84.86	77.6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.1	8.1	13.5	8.7	4.78	5.96	7.1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.4	3.8	1.6	1.5	1.08	1.39	1.7
FeO	0.2	1.4	3.5	0.7	0.3	0.84	1.5
MgO	0.1	2.4	2.1	0.5	1.17	0.52	1.2
CaO	1.6	6.2	2.5	2.7	5.52	1.05	3.1
Na <sub>2</sub> O	0.1	0.9	2.9	1.5	0.45	0.76	1.2
K <sub>2</sub> O	0.2	1.3	2	2.8	1.32	1.16	1.3
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	0.3	3.6	2.4	0.9	1.33	1.47	1.7
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>		0.7	0.6		0.31	0.27	0.4
TiO <sub>2</sub>	0.2	0.3	0.6	0.3	0.25	0.41	0.4
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		0.1	0.2	0.1	0.08	0.006	0.1
MnO		0.1	0.1	0.2	Trazas	Trazas	0.1
CO <sub>2</sub>	1.1	5	1.2	3	5.04	1.01	2.5
SO <sub>3</sub>			0.3		0.07	0.09	0.1
Cl					Trazas	Trazas	trazas
F							trazas
S			0.1				trazas
BaO					0.05	0.01	trazas
SrO					Trazas		trazas
C			0.1				trazas

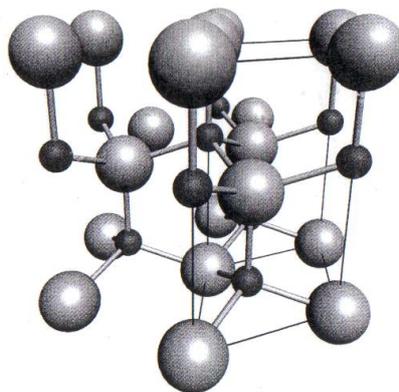
**Tabla 6.** Clasificación química de las arenas [Pettijohn, 1987]

Marco Estructural: Grupos Aniónicos	Cationes Intercambiables		Tipo Asociado
Alta relación SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (baja cantidad de arcillas y aluminosilicatos)	Rico en alcalinotérreos (cementos de carbonato)		Arenas de Cuarzo
	Pobre en alcalinotérreos (cementos de sílica)		
Baja relación SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (arcillas y aluminosilicatos)	Rico en metales alcalinos (feldespatos y arcillas)	Na <sub>2</sub> O > K <sub>2</sub> O	Feldespatos tipo Greywackes
		Na <sub>2</sub> O < K <sub>2</sub> O	Arcosas, Greywackes Líticas
	Pobres en metales alcalinos (arcillas aluminosas)		Arenas Líticas

## 2.13 ÓXIDO DE ZINC

El óxido de Zinc, ZnO, es un semiconductor con estructura tipo Wurtzita que presenta una constante dieléctrica no muy baja, alta resistividad y poca absorción de agua. Esto hace que el óxido de zinc puro sea un material de interés para la industria y se utilice para la elaboración de catalizadores, dispositivos eléctricos y electrónicos. Además es utilizado como pigmento, en la producción de pinturas, ya que presenta ventajas sobre otros compuestos debido a su baja toxicidad. También el óxido de zinc tiene diversas nanoestructuras bien definidas como nanobarras, nanodiscos y nanoesferas [Andrade, 2006].

A temperatura y presión ambiente, el ZnO cristaliza en la estructura de la wurtzita. Esta es una red hexagonal, y se caracteriza por dos subredes interconectados de  $Zn^{2+}$  y  $O^{2-}$ . Cada ion Zn es rodeado por un tetraedro de iones O y viceversa (figura 27) [Chennupati, 2006].



**Figura 27.** Estructura hexagonal tipo Wurtzita del ZnO.  
Las esferas grandes representan los átomos de Oxígeno.  
Las esferas pequeñas y más oscuras representan a los átomos de Zn.

La tabla 7 muestra algunos parámetros que describen las propiedades mecánicas del ZnO. Como se puede observar, el ZnO es un material blando, con una dureza de 5GPa en una penetración plástica de profundidad de 300nm. Esto debe ser tomado en consideración cuando se procesan y diseñan dispositivos basados en ZnO.

Existen indicios de que la orientación cristalina del ZnO influye en la propiedades mecánicas debido a la orientación de los planos basales. El material orientado en el eje A es significativamente más blando que el material orientado en el eje C, con una dureza de 2GPa en una penetración plástica con profundidad de 50nm. En el eje A del material, los planos basales se encuentran perpendiculares a la superficie y son más susceptibles a deslizarse [Chennupati, 2006].

**Tabla 7.** Algunas propiedades mecánicas del ZnO

<b>Parámetro</b>	<b>Valor (Gpa)</b>
Módulo de Young, E	111.20
Dureza, H	5.00
Modulo de Young Epitaxial, E	310.00
Dureza Epitaxial, H	5.75
Modulo, B	142.00

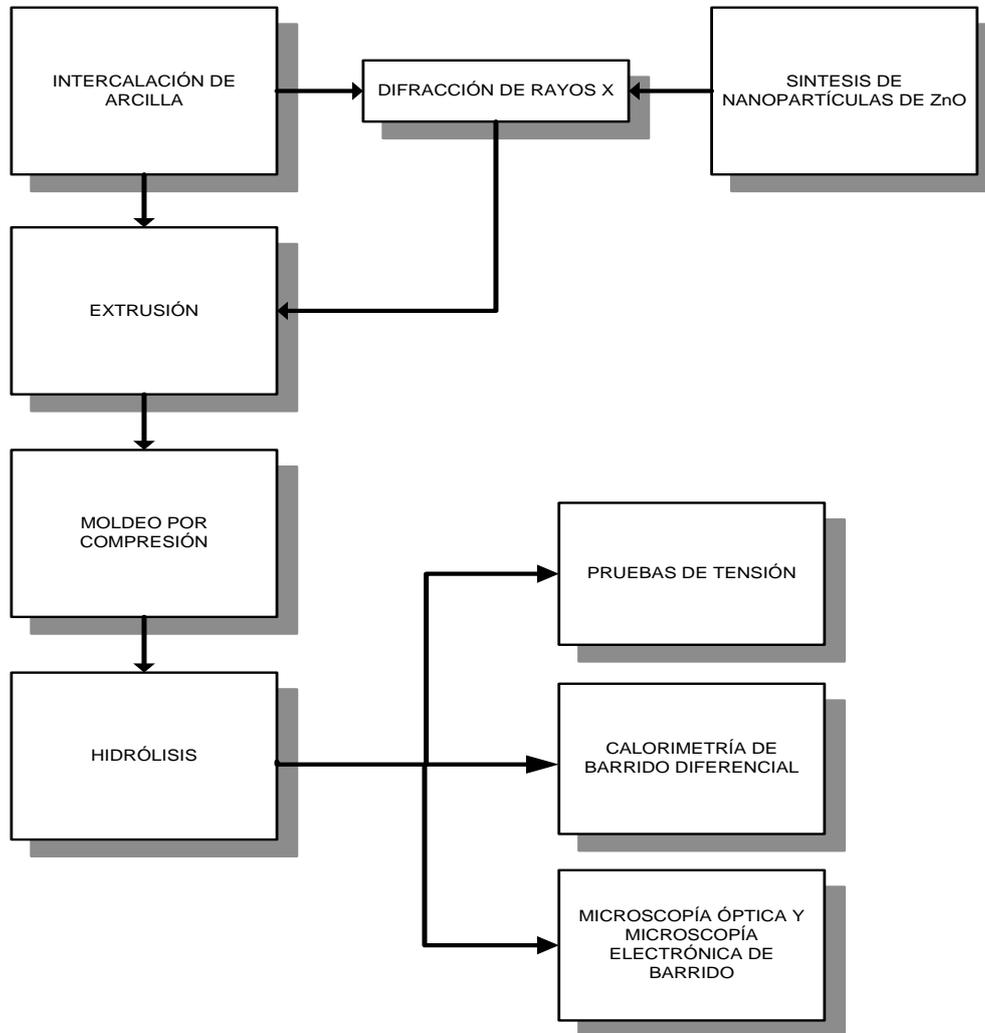
El ZnO es ampliamente usado como parte principal en el proceso industrial de manufactura de pinturas, cosméticos, fármacos, plásticos, baterías, equipo eléctrico, gomas, jabón, textiles, revestimientos para el suelo, por mencionan algunas. Las nanoestructuras basadas en ZnO incluyen matrices de nanoalambres para pantallas planas, fuentes de emisión de campo, sensores de gas, emisores de luz UV e interruptores. Las tecnologías existentes también están siendo revolucionadas con nanopartículas de ZnO, las cuales han llevado al desarrollo de protectores solares mejorados, pinturas y cubiertas [Chennupati, 2006].

Como ya se ha mencionado, el óxido de zinc nanométrico, puede mejorar algunas propiedades mecánicas, en especial el módulo elástico. Andrade y colaboradores (2006), lo usaron como refuerzo en elastómeros.

### 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

#### 3.1 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El procedimiento experimental que se siguió se muestra en la figura 28.



**Figura 28.** Procedimiento experimental

Dichas etapas del procedimiento se explican a detalle a continuación.

#### 3.2 MODIFICACIÓN DE LA ARCILLA

Se utilizó arcilla montmorillonita sódica PGN proporcionada por la compañía Nanocor. Sus características se muestran en las tablas 8 y 9.

**Tabla 8.** Análisis químico de la montmorillonita

Elemento	% Peso
O	48.7
Na	3.21
Mg	1.65
Al	12.35
Si	29.65
P	0.03
S	0.06
K	0.04
Ca	0.2
Ti	0.1
Mn	0.02
Fe	3.99

**Tabla 9.** Propiedades físicas de la montmorillonita

CEC(meq/100g)±10%	120
pH	9-10
Gravedad Específica(g/cm <sup>3</sup> )	2.6
Tamaño Promedio de partículas(µm)	16-22
Máxima humedad (%)	12

La arcilla se intercaló con diferentes disolventes, cuya característica principal fuera la de ser ricos en electrones así como el de tener una temperatura de evaporación cercana a la de extrusión [García, 2008], con la finalidad de que se evaporaran durante el proceso. Los disolventes empleados fueron: 1-tetradecanol, etilenglicol, octanol, acetato de n-butilo y acetato de amilo, también se probó con etanol anhidro. Las principales características de los disolventes usados, así como su estructura química, se resumen en la Tabla 10.

**Tabla 10.** Propiedades de los disolventes empleados.

	Fórmula	Densidad (g/mL)	Punto de Fusión (°C)	Punto de Ebullición (°C)
<b>1-tetradecanol</b>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> CH <sub>2</sub> OH	0.823	38-40	288-290
<b>Etilenglicol</b>	CH <sub>2</sub> OHCH <sub>2</sub> OH	1.128	-13	196-198
<b>1-Octanol</b>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>2</sub> OH	0.825	-15.5	193-195
<b>Acetato de n-Butilo</b>	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	0.882	-73.5	126-128
<b>Acetato de Amilo</b>	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	0.87	-71	149-151
<b>Etanol Anhidro</b>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	0.789	-117	79

La arcilla es secada a 180°C por 2h. La modificación de la arcilla se realiza al mezclarla con el disolvente en estado líquido, para lograr un mejor mojado de la arcilla. A continuación se muestran, en la tabla 11, las diferentes cantidades de arcilla preparada con el respectivo disolvente, además de las condiciones a las que se elaboró.

**Tabla 11.** Relaciones entre las diferentes mezclas de MMT y disolvente.

	Montmorillonita	1-tetradecanol	Etilenglicol	1-Octanol	Acetato de n-Butilo	Acetato de Amilo
		T <sub>amb</sub>	T <sub>amb</sub>	T <sub>amb</sub>	T <sub>amb</sub>	T <sub>amb</sub>
etanol <sup>a</sup>	2.5g	2.4mL	4mL	2.5mL	-	-
sin etanol	2.5g	2.4mL <sup>b</sup>	4mL	2.5mL	1.1mL	1.1mL

<sup>a</sup> 2.5 mL de Etanol por 2.5g de arcilla, a temperatura ambiente, y se evaporó a 80°C

<sup>b</sup> 75 °C es la temperatura a la cual se mezcló el 1-tetradecanol y la MMT sin etanol

En general, se efectuaron dos tipos de tratamientos. El primero consiste en el uso de etanol anhidro, el cual produce una excelente expansión de los planos de la arcilla [García, 2008]. Para ello se vacía en un vaso de precipitados 2.5g de arcilla. Posteriormente se adicionan 2.5mL de etanol anhidro (según la tabla 11). Enseguida se somete la mezcla a agitación (6RPM) durante 2h a temperatura ambiente. Cabe señalar que el vaso debe permanecer tapado. A continuación se agrega la cantidad de disolvente indicada en la tabla 11, para posteriormente volver a someter a agitación (6 RPM) por 2h y a temperatura ambiente con el recipiente tapado. Después de este tiempo, la mezcla se calienta a 80°C con agitación constante (6 RPM) hasta la evaporación total del etanol. El remanente se deja enfriar con agitación constante (6 RPM). En el caso del 1-tetradecanol, como se puede apreciar en la tabla 11, éste es sólido a temperatura ambiente, sin embargo es soluble en etanol, por lo que no es necesario calentar para que se mezcle con la arcilla.

El segundo tipo de tratamiento consiste en la intercalación directa de la arcilla con el disolvente. En este caso se vacían 2.5g de arcilla en un vaso de precipitados.

Posteriormente se agrega la cantidad correspondiente de disolvente, según la tabla 11. La mezcla se agita (6 RPM) por 2h a temperatura ambiente (para el caso del 1-tetradecanol, es necesario calentar a 75°C, para que el alcohol funda y pueda mezclarse con la arcilla) y con el recipiente tapado. Finalmente se retira el exceso de disolvente (menos para el caso del tetradecanol) [García, 2008].

### 3.3 SÍNTESIS DE ÓXIDO DE ZINC NANOMÉTRICO

Para la obtención de las nanopartículas de óxido de zinc se emplearon los siguientes reactivos: acetato de zinc dihidratado  $[(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ , agua destilada ( $\text{H}_2\text{O}$ ) e hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ). En la tabla 12 se muestran las proporciones de cada reactivo [Andrade, 2006].

**Tabla 12.** *Proporciones de los reactivos*

Acetato de Zinc	Agua destilada	Hidróxido de amonio
0.5g	20mL	1.5g

A continuación se describe el proceso: En un vaso de precipitados de 1L se vacían 10g de acetato de zinc, a continuación se mezclan con 400mL de agua destilada y se agita la mezcla hasta disolución completa del acetato de zinc. El tamaño de partícula depende de la rapidez de agitación y la concentración del acetato de zinc (a menor concentración, menor tamaño de partícula). En seguida se añaden 30g de hidróxido de amonio o la cantidad suficiente para que el pH de la solución sea 11. A continuación se da la formación de un gel blanco, el cual debe precipitar y para ello es necesario mantener la solución en reposo. Todos los días, durante una semana, se decanta el agua que forma la fase superior del recipiente; de esta manera se controla el tamaño de partícula. Finalmente, la mezcla concentrada que queda se extiende en una superficie lo suficientemente amplia como para formar una capa de óxido de zinc, con un espesor aproximado de 3mm, la cual se deja secar.

aproximadamente, durante una semana o el tiempo suficiente para obtener un polvo blanco totalmente seco. Posteriormente, el polvo se coloca en un crisol de alúmina para un secado a 400°C durante 2h y finalmente se tritura en mortero de ágata obteniendo un tamaño de partícula de 24nm [Andrade, 2006].

### **3.4 EXTRUSIÓN**

Los polímeros empleados fueron Makrolon 2607 de Bayer suministrado por Polímeros Nacionales y policarbonato reciclado de discos compactos. El polímero es secado durante 2h para evitar la degradación por hidrólisis durante su procesamiento [Casillas, 2010]. El extrusor que se empleó fue un *Extrusor de Tornillo Simple Marca Nieto* (Anexo I). Hay que señalar que la extrusión sirvió como un factor decisivo para la elección de los porcentajes de arcilla en la matriz polimérica dependiendo de la degradación en el policarbonato debido a la presencia del disolvente en la arcilla. Se mezclan físicamente la arcilla intercalada y el polímero. Posteriormente, se alimenta por pasos cada muestra al extrusor, para lograr obtener mezclas homogéneas [García, 2008]. La temperatura de extrusión varía según la mezcla extrudida debido al porcentaje de arcilla. La Tabla 13 muestra las mezclas que se prepararon, así como los componentes y las cantidades de cada uno de ellas. En ésta se han sombreado las mezclas que se eligieron para continuar trabajando (ver la parte de resultados). Las mezclas 3 a 12 fueron pruebas hechas para determinar el tipo de disolvente, el porcentaje de arcilla y la temperatura de extrusión a usar.

**Tabla 13. Tipos de mezclas extrudidas**

Número de Mezcla	Disolvente	%ZnO	%MMT <sup>a</sup>	%PC <sup>b</sup>	%PCR <sup>c</sup>	Masa Mezcla (g)	T extrusión (°C)		
							Alimentación	Dosificación	Dado
1	-	-	-	100	-	1000	230	280	290
2	-	-	-	-	100	1000	240	250	260
3	1-Tetradecanol	-	3	-	97	1000	153	200	220
4	1-Tetradecanol	-	5	-	95	1000	150	188	210
5	1-Tetradecanol	-	7	-	93	1000	150	176	200
6	Etilenglicol	-	7	-	93	1000	150	178	200
7	Acetato de Butilo	-	7	-	93	100	150	179	200
8	Acetato de amilo	-	7	-	93	100	150	179	200
9	-	-	7	-	93	100	150	179	200
10	-	-	40	-	60	100	150	179	200
11	Acetato de Butilo	-	7	-	93	1000	150	179	200
12	Acetato de amilo	-	7	-	93	1000	150	179	200
13	Acetato de Butilo	-	1	-	99	1000	153	200	220
14	Acetato de Butilo	-	3	-	99	1000	153	200	220
15	-	1	-	-	99	1000	153	200	220

a. MMT = Montmorillonita, b. PC = Policarbonato virgen, c. PCR = Policarbonato reciclado

A partir de los resultados obtenidos en la Tabla 13, se prepararon las mezclas descritas en la tabla 14. Hay que señalar que en esta etapa del proceso no se agregó arena a ninguna de las mezclas. También se muestran las cantidades extrudidas de cada mezcla.

**Tabla 14. Mezclas trabajadas**

Clave	Acetato de Butilo(mL)	ZnO		MMT		PC		PCR		Masa Extrudido (g)
		%	g	%	g	%	g	%	g	
PC <sup>a</sup>	-	-	-	-	-	100	1000	-	-	1000
PCR <sup>b</sup>	-	-	-	-	-	-	-	100	2000	1000
PCR/AR20 <sup>c</sup>	-	-	-	-	-	-	-	100	1000	1000
PCR/AR40 <sup>d</sup>	-	-	-	-	-	-	-	100	1000	1000
PCR/MMT1 <sup>e</sup>	4.4	-	-	1	10	-	-	99	990	1000
PCR/MMT1* <sup>f</sup>	13.2	-	-	3	30	-	-	97	970	1000
PCR/MMT1/AR20 <sup>g</sup>	4.4	-	-	1	10	-	-	99	990	1000
PCR/MMT1/AR40 <sup>h</sup>	4.4	-	-	1	10	-	-	99	990	1000
PCR/ZnO1 <sup>i</sup>	-	1	10	-	-	-	-	99	990	1000

a. PC = Policarbonato virgen

b. PCR = Policarbonato reciclado

c. PCR/AR20 = Policarbonato reciclado con 20% de arena

d. PCR/AR40 = Policarbonato reciclado con 40% de arena

e. PCR/MMT1 = Policarbonato reciclado con 1% de MMT

f. PCR/MMT1\* = PCR extrudido con 3% de MMT, mezclado con PCR si extrudir para llevar a 1% de MMT

g. PCR/MMT1/AR20 = Policarbonato reciclado con 1% de MMT y 20% de arena

h. PCR/MMT1/AR40 = Policarbonato reciclado con 1% de MMT y 40% de arena

i. PCR/ZnO1 = Policarbonato reciclado con 1% de nanopartículas de ZnO.

Las mezclas extrudidas salen del extrusor por una boquilla anular para hacer tubos. Éstas se enfrían haciéndolas pasar por un recipiente alargado con agua llamado tina de enfriamiento. Posteriormente, los extrudidos de cada mezcla se muelen en un molino de cuchillas [Casillas, 2011].

### **3.5 OBTENCIÓN DE LAS MUESTRAS PARA TENSIÓN**

Para obtener los especímenes de prueba se usó moldeo por compresión. A pesar de que cada mezcla fue molida, el tamaño de partícula no era el adecuado para el moldeo por compresión [Anguita, 1975], por lo que se decidió congelar las mezclas con nitrógeno líquido y posteriormente molidas con una licuadora. De esta manera se obtuvieron partículas menores a 3mm de largo. En este proceso se empleó un molde de acero inoxidable. Dicho molde se mandó a elaborar siguiendo la norma ASTM D638 para probetas de tensión. El moldeo se llevó a cabo en una prensa de laboratorio marca Carver.

El procedimiento de moldeo se hizo a una temperatura de 160°C [Larena, 2006]. Una vez que ambos platos de la prensa alcanzan dicha temperatura, se introduce el molde en la prensa para precalentarlo [ASTM D4703]. Después de 20 minutos a 160°C se abre el molde y se rocían tanto el molde como el contramolde (ver figura 11) con desmoldante *lubrisil (lubricante de silicón)*, y la tapa se coloca de nueva cuenta en la prensa.

Previamente la mezcla a trabajar es secada a 120°C por 2h y en el momento del llenado del molde la mezcla es precalentada a 120°C [Larena, 2006]. El molde tiene seis espacios, los cuales son llenados con la mezcla a trabajar; en seguida se eleva

la temperatura de la mezcla a 200°C con el fin de compactar y poder agregar más mezcla, logrando un llenado completo del molde [Anguita, 1975].

En seguida se tapa la base, y se coloca entre los platos de la prensa aplicando una presión de 300psi [Larena, 2006]. Posteriormente, la prensa se fija a una temperatura de 250°C. Conforme va aumentando la temperatura se mantiene la presión de 300psi. Al llegar a una temperatura de 230°C se aplica de manera lenta una nueva presión de 1500psi. Finalmente, cuando se alcanza la temperatura de 250°C se vuelve a aplicar una presión de 2900psi. Esta temperatura se mantiene de 4 a 6 minutos [Larena, 2006]. Posteriormente, la prensa se fija a una temperatura de 25°C. De ésta manera el molde se enfría lentamente, manteniendo la presión constante de 2900psi [Larena, 2006]. Por último, se retira el molde de la prensa cuando está por debajo de los 40°C y se desmoldan las probetas [ASTM D4703].

En esta etapa se agrega la arena a las mezclas que la contendrán. La arena que se utiliza es arena sílica color café, mallas 20-30 (diámetro promedio de 0.718mm). Dicha arena es secada a 180°C por 2h y se añade en el momento en que se vacían las mezclas en el molde, cuidando de distribuirla uniformemente para obtener probetas homogéneas. En la Tabla 15 se muestran las mezclas que se moldearon y las cantidades empleadas de arena.

**Tabla 15.** Mezclas moldeadas

Clave	Masa Extrudido (%)	Arena (%)	ZnO (%)	Masa Extrudido (g)	Arena (g)	ZnO (g)	Masa Moldeo (g)
PC	100	-	-	1000	-	-	1000
PCR	100	-	-	1000	-	-	1000
PCR/AR20	80	20	-	1000	250	-	1250
PCR/AR40	60	40	-	1000	667	-	1667
PCR/MMT1	100	-	-	1000	-	-	1000
PCR/MMT1*	100	-	-	1000	-	-	3000 <sup>a</sup>
PCR/MMT1/AR20	80	20	-	1000	250	-	1250
PCR/MMT1/AR40	60	40	-	1000	667	-	1667
PCR/ZnO1	99	-	1	990	-	10	1000

<sup>a</sup>Se le agregaron 2000g de PCR no extrudido para llevar a la MMT al 1% en peso

### 3.6 HIDRÓLISIS

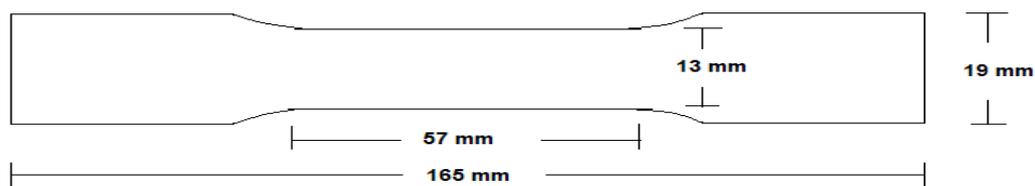
Las pruebas de hidrólisis consisten en ciclos de 24h: 12h de exposición en agua desionizada a 80°C y 12h de exposición también en agua desionizada a 25°C [Robeson, 1983].

El equipo empleado fue un plato de calentamiento con agitación marca *Super-Nuova<sup>TM</sup>*, el cual tiene integrado un controlador de temperatura. Se coloca sobre él un recipiente, el cual contiene las probetas de las diferentes mezclas estudiadas; se llena con suficiente agua destilada y posteriormente se tapa para evitar la evaporación del agua y así mantener las muestras inmersas [Casillas, 2010].

En el recipiente que contiene las probetas se sumerge un termopar tipo K, el cual determina la temperatura del baño y logra que el plato de calentamiento suministre el calor necesario para mantener la temperatura constante. Las mezclas se estudiaron a tres periodos de calentamiento: 10, 20 y 30 ciclos [Casillas, 2010].

### 3.7 PRUEBAS DE TENSIÓN

Para realizar las pruebas de tensión se siguió la norma ASTM-D638, de la cual se tomaron las dimensiones de las probetas elaboradas y que se muestran en la Figura 29.



**Figura 29.** Probetas tipo I para pruebas de tensión según la Norma ASTM-D638

Para realizar las pruebas de tensión, se empleó una máquina de pruebas mecánicas universal marca Instrón modelo R5500. Las probetas se sujetan por sus extremos a las mordazas de la máquina. Posteriormente, a través de una computadora, se registraron las deformaciones aplicadas y los esfuerzos obtenidos hasta la ruptura. La rapidez de prueba fue de 5mm/min [García, 2008; Casillas, 2010]. Para determinar el módulo de elasticidad y la resistencia a la tensión se utilizaron cinco probetas por mezcla [Casillas, 2010].

### **3.8 CALORIMETRÍA DE BARRIDO DIFERENCIAL (DSC)**

En este caso se utilizó un analizador térmico marca TA INSTRUMENTS, modelo SDT Q600 con una resolución de 0.001°C y una precisión de  $\pm 2\%$ . El intervalo de calentamiento fue desde 25°C hasta 200°C, con una rapidez de 10°C/min en una atmósfera de nitrógeno. Se determinaron las propiedades calorimétricas tanto a las mezclas recién extrudidas como a las mezclas hidrolizadas. De las probetas con arena, se tomaron pedazos que no la contuvieran.

### **3.9 DIFRACCIÓN DE RAYOS X**

Las muestras que se sometieron a difracción de rayos X fueron las mezclas de solventes con arcillas y las mezclas que se emplearon en las pruebas de extrusiones [García, 2008]. También se analizó la parte interna de algunas probetas empleadas en las pruebas mecánicas, a excepción de las que contenían arena. Para ésto se empleó un difractómetro *Siemens modelo D5000* con filamento de cobre y longitud de onda de 0.154nm. El programa de difracción que se usó fue de 2 a 80 grados con un cambio de inclinación del haz respecto a la muestra de 2°/min.

A continuación se describe la preparación de las muestras: las muestras se colocan sobre un portamuestras de vidrio de 5cm de diámetro, con una cavidad rectangular de 2x2.5 cm de largo y ancho, y 2mm de profundidad [García, 2008]. Para el caso de las mezclas de disolventes con MMT, éstas se colocan en la cavidad del portamuestras y se presionan contra otro vidrio hasta obtener una superficie plana [García, 2008]. En lo que respecta a las muestras de las mezclas de extrusión, se toman pequeñas hojuelas, tratando de que sean lo más planas posibles y se compactan en la cavidad del portamuestras. Para las muestras provenientes de las probetas, se cortan pedazos de 2cm de longitud y se adhieren a la cavidad del portamuestras con un adhesivo [García, 2008].

### **3.10 MICROSCOPIA**

#### **3.10.1 Microscopía óptica**

Sólo las muestras de policarbonato virgen se examinaron por microscopía óptica debido a que son transparentes, pues las muestras de policarbonato reciclado y las que contienen arena y/o arcilla son opacas. El policarbonato es un material altamente susceptible a la degradación por agua. Debido a esto y a la diferencia de concentraciones de equilibrio del agua en el polímero (ocasionado por la diferente rapidez de difusión del agua en el policarbonato en función de la temperaturas) [Robeson, 1983], se da la formación de microcavidades, las cuales se pueden apreciar con un microscopio óptico. Dichas microcavidades son un indicativo de la hidrólisis que presenta el policarbonato [Robeson, 1983].

Las muestras se cortan de pedazos de probetas con y sin hidrolizar, el tamaño aproximado de éstas es de 1X0.5 cm. Se colocan sobre un portamuestras y se utiliza luz refractada para iluminar mejor el interior de las muestra, pues es en esta parte donde se encuentran la microcavidades. Las imágenes tomadas tienen una resolución de 1280 x 1024, y los aumentos trabajados son de 5X, 10X y 20X. Las imágenes se toman a través de una cámara cuyo aumento es de 3X.

### **3.10.2 Microscopía electrónica de barrido**

El microscopio que se empleó fue un *Leica Stereoscan 440*. Esta técnica se usó para tratar de observar la distribución de la arcilla en el policarbonato en la parte interna de las muestras para tensión, además de apreciar la interface entre los granos de arena y el polímero en la superficie de las muestras fracturadas. También se utilizó para apreciar de una manera cualitativa el efecto de la hidrólisis en el policarbonato y el tipo de falla en las probetas de tensión [Gardner, 1979].

Las muestras de la parte interna, se obtuvieron de fragmentos cortados transversalmente de las probetas con y sin hidrólisis, y el uso de una cinta cierra. Las dimensiones fueron de 0.5 x 0.5 cm aproximadamente. Dichas muestras de pulieron en una pulidora a 120 RPM. Se usaron lijas de valores de número de grano de 200, 400, 600, 800, 1000, 1200, 1500, y 1600 (así como alúmina de 1  $\mu\text{m}$  de diámetro. Cada muestra fue desbastada de manera gradual con estos materiales para obtener un pulido a espejo. Posteriormente fueron recubiertas con oro para que fueran conductoras. Las muestras de las fracturas se obtuvieron de las zonas donde se rompieron las probetas para pruebas mecánicas de tensión, cuyas dimensiones fueron de 1.5 x 0.5 cm. Posteriormente también fueron doradas para observarlas al microscopio electrónico.

## 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

### 4.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

#### 4.1.1 Expansión del espacio interlaminar de la montmorillonita

Se usaron diferentes disolventes como intercalantes, para abrir el espacio interlaminar de la arcilla y propiciar la entrada de las moléculas de polímero en las galerías de la arcilla. Como se puede apreciar en la tabla 16, la mayor expansión de los planos de la montmorillonita son aquellos en los que se usó etilenglicol, ya que se obtuvo un espacio interlaminar de 17.0648Å. Por otra parte, se observa que, para el caso de disolventes con cadenas moleculares grandes, el espacio interlaminar tiende a ser menor, de ahí que el espacio que se produce con el uso de etanol [García, 2008] sea mayor que el que se obtiene con 1-tetradecanol, octanol y los acetatos. Esto confirma la hipótesis de García (2008), la cual indica que esto se debe al mayor momento dipolar que presentan las moléculas más pequeñas, como la del etanol, lo que produce un acomodo vertical de las moléculas dentro de las galerías de la arcilla. Esto provoca un mayor espacio interlaminar, a diferencia de las moléculas más grandes cuyo momento dipolar es menor, dando como resultado un acomodo diagonal de la moléculas respecto al plano de las láminas de la arcilla o una entrada parcial de éstas y un menor espacio interplanar.

**Tabla 16.** Expansión del plano 001 de la MMT con diferentes disolventes

DISOLVENTE	$2\theta$	$d_{001}$ (Å)	RELACIÓN disolvente/MMT (mL/g)
Etanol	5.28	16.6900	1
1-tetradecanol	6.64	13.2303	0.9600
1-tetradecanol/Etanol	6.91	12.7867	0.9600
Etilenglicol	5.17	17.0648	1.6000
Etilenglicol/Etanol	5.18	17.0470	1.6000
Octanol	6.87	12.8505	1
Octanol/Etanol	6.56	13.4607	1
Acetato de Amilo	8.00	11.0409	0.4400
Acetato de n-Butilo	6.78	13.0198	0.4400
MMT seca	8.96	9.8500	-----

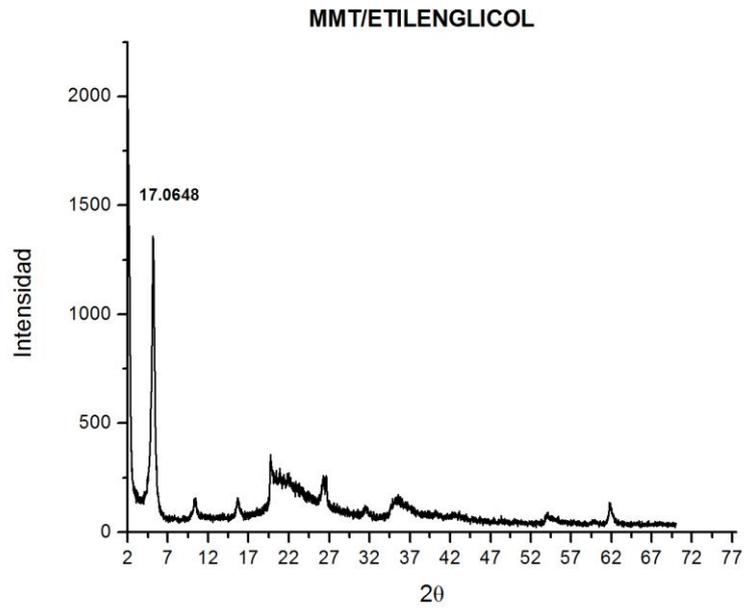
Las mezclas de alcoholes de cadena larga y etilenglicol con etanol no muestran un incremento significativo en la magnitud de los espacios interlaminares, comparado con los compuestos orgánicos puros. Solamente para el caso del octanol se observa un ligero aumento en dicho espacio. Sin embargo, para los casos de etilenglicol y tetradecanol, el espacio disminuye, aunque los cambios no son significativos. Para explicar ésto, se debe tomar en cuenta que a dichas muestras se les agregó primero el etanol, lo que supondría un incremento mayor de los espacios, comparado con el que se obtiene con disolventes de cadenas grandes. Posteriormente se le agregó el segundo compuesto orgánico, y al final se evaporó el etanol. Es en esta evaporación en donde la concentración del compuesto orgánico disminuye por arrastre del etanol, lo que deja a la muestra con una menor cantidad de disolvente de cadena larga, comparado con las muestras de disolvente sin etanol.

Hay que señalar que el etanol se empleó con el propósito de obtener un mojado más fácil de la arcilla y así usar una menor cantidad de disolvente. Sin embargo, al

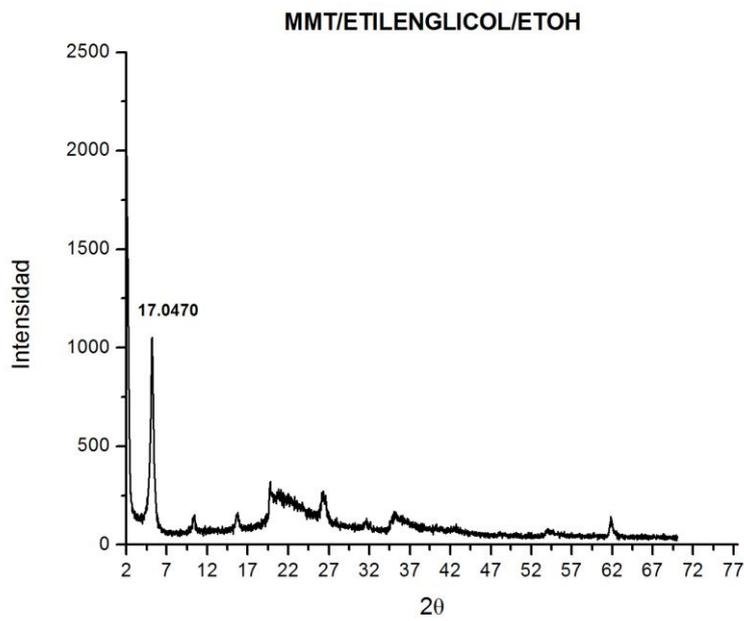
emplear las mismas cantidades de disolvente en ambas muestras (con y sin etanol), los resultados indican que con etanol el espacio no cambia mucho y que al contrario tienden a disminuir el espacio interlaminar. Esto indicaría que si usáramos menor cantidad de disolvente en una muestra con etanol, el espacio que se obtendría sería menor. Con estos resultados podemos descartar el uso de etanol para facilitar el mojado de la arcilla.

Algunas de las cantidades de disolvente por gramo de arcilla fueron determinadas por García (2008). Estas se fundamentan en emplear una cantidad suficiente de disolvente; es decir, que no haya un exceso de éste y que moje por completo a la montmorillonita. Los disolventes que requieren de menor cantidad por gramo de arcilla son los acetatos de amilo y butilo, ya que tienen dos oxígenos mientras que los alcoholes primarios, solo tienen uno.

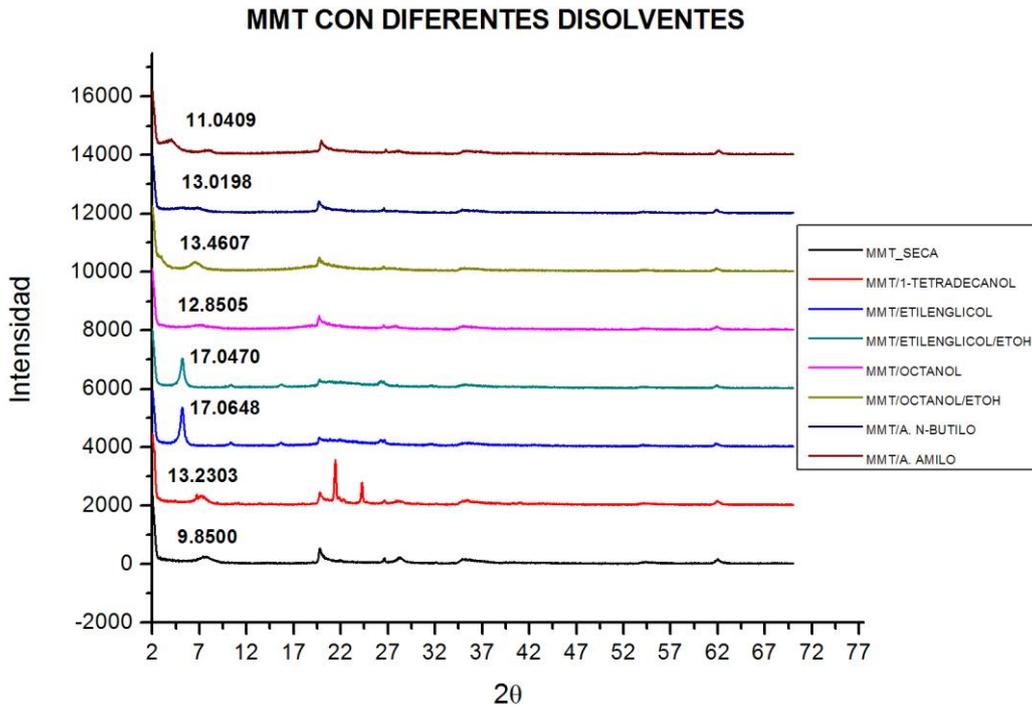
El etilenglicol logra una mayor expansión de la arcilla, comparado con el etanol, debido a sus dos partes hidroxiladas, además de que es una molécula pequeña, lo que facilita su interacción con los oxígenos de la arcilla [García, 2008]. En las figuras 30 y 31 se muestran los difractogramas para el etilenglicol y etilenglicol/etanol, respectivamente, y en la figura 32 los difractogramas para los demás disolventes estudiados.



**Figura 30.** Difractograma MMT/etilenglicol



**Figura 31.** Difractograma MMT/etilenglicol/etanol



**Figura 32.** Difractogramas de los diferentes disolventes empleados para modificar la MMT

A partir de estos resultados se concluye que el compuesto orgánico que expande más la arcilla es el etilenglicol, y se debe emplear sin el uso de etanol, aunque la cantidad del compuesto orgánico por gramo de montmorillonita es la mayor de todos. Los difractogramas individuales de la montmorillonita y los demás compuestos orgánicos se muestran en el anexo II.

#### 4.1.2 Pruebas de extrusión

Según los estudios realizados por García (2008), los criterios de selección del intercalante depende de dos factores: el grado de expansión de los planos de la arcilla y la temperatura de evaporación. Esta última dependencia se basa en el hecho de que si el intercalante tiene una temperatura de evaporación muy cercana pero menor a la temperatura de extrusión, se evaporará rápido y la degradación del

polímero por la presencia de alcoholes será mínima. Sin embargo, al extrudir las primeras muestras nos percatamos de que la manera en que se evapora el disolvente depende de la cantidad de éste por gramo de MMT, así como de la rapidez del tornillo del extrusor. Como la rapidez del tornillo en el extrusor usado no se puede variar, entonces lo que controlamos fue la cantidad de disolvente por gramo de arcilla.

Las hipótesis de García (2008) se basan en el hecho de proponer que el disolvente abre los planos de la arcilla para la entrada de las cadenas poliméricas. A la temperatura de extrusión ocurren dos fenómenos simultáneos: la intercalación del polímero entre los planos de la arcilla y la evaporación del solvente, con la subsecuente degradación del polímero [García, 2008]. También una elevada cantidad de los compuestos orgánicos respecto a la cantidad de arcilla provoca que el extrusor se tape, acumulando material en el interior y en el cual se concentra cada vez más arcilla y disolvente, produciendo un extrudido muy degradado, nada homogéneo y con propiedades mecánicas evidentemente muy pobres.

Las pruebas de extrusión se realizaron para determinar la cantidad de arcilla y disolvente adecuado para la formación de nanocompuestos. Según los primeros resultados, el compuesto orgánico que más expande los planos de la arcilla es el etilenglicol. Sin embargo, este compuesto orgánico genera una mayor degradación en el policarbonato. Para explicar esto, se debe considerar que el etilenglicol tiene 2 oxígenos, los cuales aportan una mayor carga parcial negativa, comparado con los alcoholes primarios empleados, que solo contienen un oxígeno. Dichos oxígenos atacan directamente al grupo carbonilo del policarbonato, y rompen los enlaces de la

cadena polimérica [Schilling, 1981] lo cual provoca que el polímero se degrade. Por esta razón se descartó el uso del etilenglicol.

Posteriormente se procedió a probar con el 1-tetradecanol, sin embargo la cantidad necesaria para un mojado adecuado de la arcilla, como se aprecia en la tabla 16, es alto comparado con los acetatos. Esto ocasiona un efecto de degradación del polímero similar al etilenglicol, por lo que también se descartó. Además, su preparación resulta un poco más elaborada ya que a temperatura ambiente este alcohol se encuentra en estado sólido.

Los disolventes usados en menor cantidad por gramo de MMT son los acetatos, siendo esta la principal razón de su elección. Las pruebas de extrusión se llevaron a cabo con los acetatos en las proporciones descritas en la tabla 16. La cantidad máxima de arcilla que se puede agregar en un polímero oscila entre 40 y 50% en peso [Suresh, 2007]. La cantidad máxima de arcilla que mejora el módulo y la resistencia a la tensión del policarbonato es del 5% en peso [Mitsunaga, 2003]. Debido a lo anterior se decidió probar con el 7 y 40 % en peso de MMT (estos valores se escogieron para determinar la máxima cantidad de montmorillonita que se podía manejar con nuestro polímero, de acuerdo con la literatura), y el 7% en peso de MMT previamente tratada con acetato de n-butilo y acetato de amilo.

Las muestras obtenidas del extrusor eran pequeñas láminas que se cortaron de los extrudidos, las cuales se analizaron por difracción de rayos X. A la parte externa de estas láminas la llamaremos lado 1 y a la parte interna la llamaremos lado 2. También se analizó por difracción de rayos X el polvo que se obtuvo al moler dichas

láminas. Estas muestras las identificaremos en los difractogramas con el nombre de polvo. Los resultados de la expansión de los planos de la arcilla en cada caso se muestran en la tabla 17. Podemos apreciar que al agregar 40% de MMT no se expanden más los planos de la arcilla comparado con lo que se obtiene con un 7% en peso de MMT. Esto se debe a que el polímero por si solo, puede expandir los planos hasta un valor aproximado de 13 Å, por lo que la expansión de los planos no depende de la cantidad de arcilla, sino su naturaleza y del tipo de cadenas poliméricas involucradas.

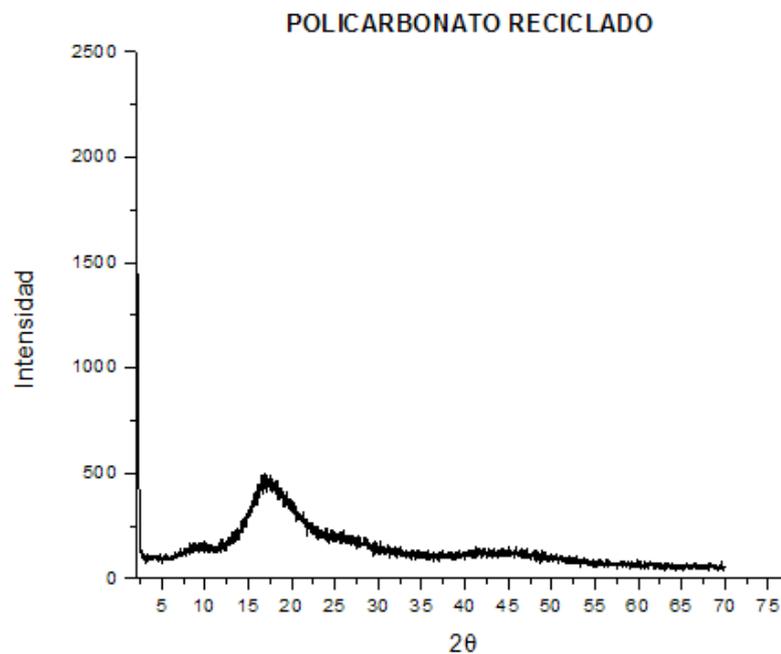
Para el caso de las muestras de policarbonato con 7% en peso de MMT previamente tratada con acetato de amilo y acetato de n-butilo no se observa, en la mayoría de los casos, el pico característico correspondiente a la montmorillonita. Ésto indica que, probablemente, la mayoría de la arcilla se encuentra exfoliada en la matriz polimérica, con algunas porciones intercaladas pues algunos difractogramas muestran de manera muy tenue el pico de la MMT (Anexo III). El arreglo exfoliado de la arcilla nos puede asegurar la mejor interacción entre las fases y, en ocasiones, las mejores propiedades mecánicas [Suresh, 2007].

La figura 33 muestra el difractograma del policarbonato reciclado, el cual muestra que el polímero es en gran parte amorfo al mostrar una curva muy suavizada, comparado con los difractogramas con picos agudos que se obtienen en las arcillas. Las figuras 34, 35, 36 y 37 muestran los difractogramas de las diferentes muestras trabajadas: policarbonato reciclado con 7 %, 40 % en peso de MMT sin tratar y 7 % en peso de MMT tratada con acetato de n-butilo y acetato de amilo, respectivamente. En cada uno de estos difractogramas se hace la comparación con

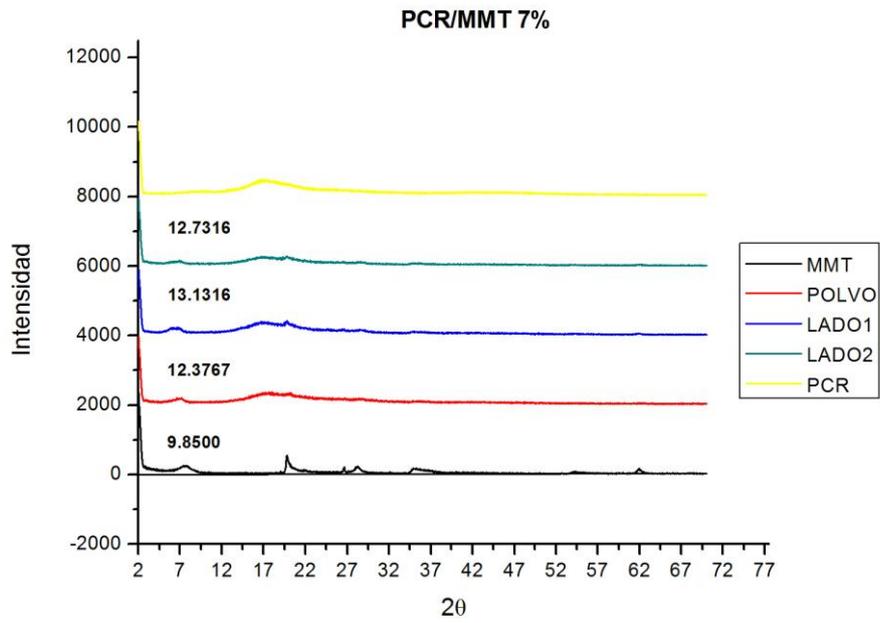
los correspondientes difractogramas de PCR y MMT. Esto es para lograr identificar con mayor claridad el pico característico de la arcilla, lo que confirma una exfoliación de la montmorillonita casi completa en el polímero, con y sin la ayuda de los acetatos.

**Tabla 17.** Distancias interplanares para las pruebas de extrusión

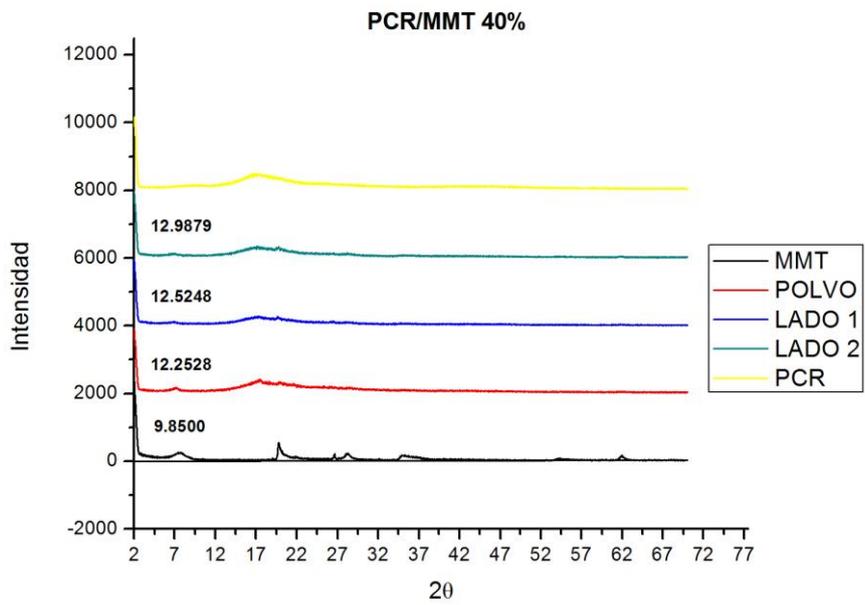
Muestra	$d_{001}$ (Å)
PCR/ MMT 7%/ Lado 1	13.1316
PCR/ MMT 7%/ Lado 2	12.7316
PCR/ MMT 7%/ Polvo	12.3767
PCR/ MMT 40%/ Lado 1	12.5248
PCR/ MMT 40%/ Lado 2	12.9879
PCR/ MMT 40%/ Polvo	12.2528
PCR/ MMT 7%/ Acetato de n-Butilo Lado 1	No hay pico
PCR/ MMT 7%/ Acetato de n-Butilo Lado 2	13.0516
PCR/ MMT 7%/ Acetato de n-Butilo Polvo	No hay pico
PCR/ MMT 7%/ Acetato de Amilo Lado 1	No hay pico
PCR/ MMT 7%/ Acetato de Amilo Lado 2	No hay pico
PCR/ MMT 7%/ Acetato de Amilo Polvo	12.2012
MMT seca	9.8500



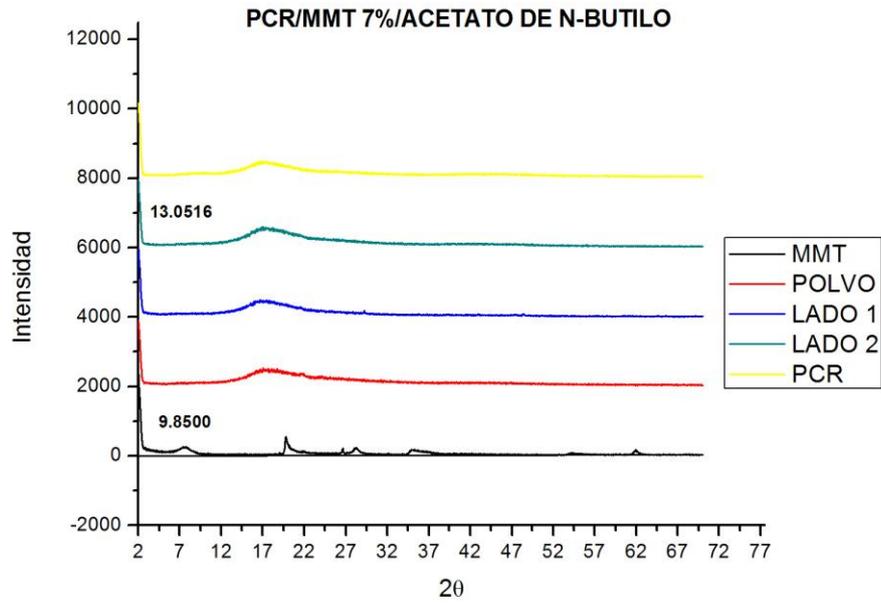
**Figura 33.** Difractograma del policarbonato reciclado



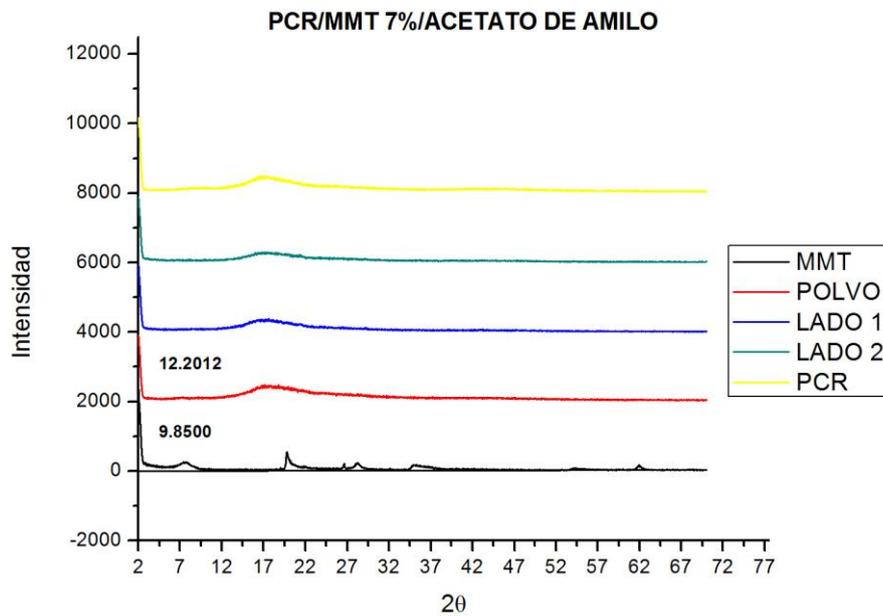
**Figura 34.** Difractogramas de la muestras de policarbonato reciclado con 7% en peso de MMT



**Figura 35.** Difractogramas de la muestras de policarbonato reciclado con 40% en peso de MMT



**Figura 36.** Difractogramas de la muestras de policarbonato reciclado con 7% en peso de MMT previamente tratada con acetato de n-butilo



**Figura 37.** Difractogramas de la muestras de policarbonato reciclado con 7% en peso de MMT previamente tratada con acetato de amilo

De acuerdo con los resultados obtenidos, la cantidad de arcilla usada debe ser menor al 7 % en peso. El acetato empleado será el de menor punto de ebullición, pues es necesario que se evapore rápidamente debido a la gran rapidez con la que trabaja el tornillo del extrusor empleado. En este caso el disolvente usado fue el acetato de n-butilo.

#### **4.1.3 Mezclas definitivas de policarbonato reciclado y montmorillonita**

A pesar de que todas las mezclas trabajadas fueron extrudidas para tener las mismas condiciones de tratamiento y poder hacer una comparación entre ellas, en esta sección sólo se reportan las mezclas de policarbonato reciclado con arcilla.

En la tabla 18 se reportan los ángulos y las distancias interplanares de la MMT que se lograron con las mezclas de PCR y 1% en peso de MMT y 1%\* en peso de MMT (recordar que en este caso la mezcla fue extrudida al 3% en peso de MMT y posteriormente se le agregó la cantidad necesaria de PCR no extrudido para llevarla a 1% de MMT). Como se observa en dicha tabla las distancias logradas son realmente pequeñas, se tuvo que emplear el 1% de arcilla ya que al trabajar con grandes cantidades de las muestras, en especial aquellas que no tenían disolvente, el extrusor se obstruía, produciéndose una degradación mayor del policarbonato. Debido a esto se decidió emplear la mínima cantidad de arcilla que se podía tratar, dejando de lado la opción de usar mezclas con MMT no tratada previamente.

**Tabla 18.** Distancias interplanares para las mezclas definitivas

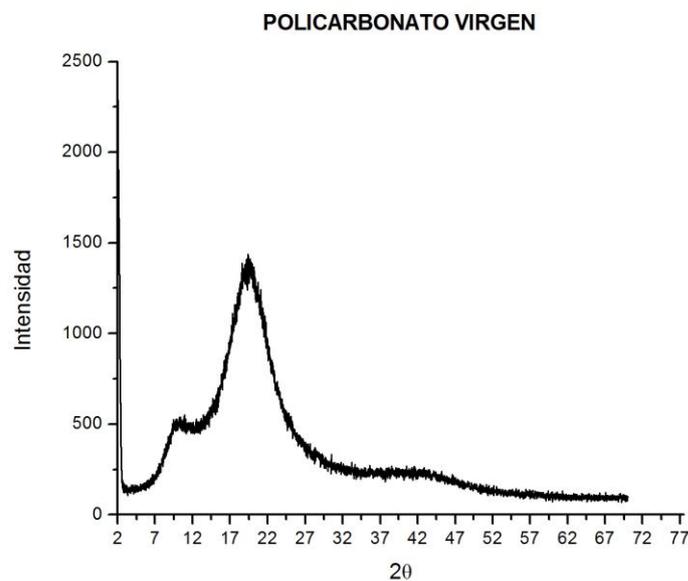
Mezcla	$2\theta$	$d_{001}$
PCR/MMT 1%/A. n-Butilo	8.27	10.6792
PCR/MMT 1%*/A. n-Butilo	8.79	10.0422
MMT seca	8.96	9.8500

Los resultados de las distancias muestran que, comparado con la distancia basal de la arcilla seca, no se obtuvo expansión de la arcilla con el acetato de n-butilo. Esto probablemente se deba a que el acetato se evaporó más rápido de lo que el policarbonato podía entrar en las galerías de la montmorillonita, obteniéndose una baja expansión de dichos planos. Sin embargo, también debemos tomar en cuenta los difractogramas, los cuales se muestran en las figuras 39, 40 y 42. En estos vemos que el pico característico del PCR crece en las muestras con arcilla; además, muestra de manera muy tenue, prácticamente imperceptible, el pico de la MMT. Ésto se debe a varias razones; la primera es que el pico del PCR crece, aunque muy poco, debido al posible orden que pudiera provocar la MMT al material compuesto. La segunda, se debe a la baja cantidad de arcilla trabajada, lo que indicaría que al ser tan poca, la sensibilidad del equipo puede no permitir detectar la presencia de MMT.

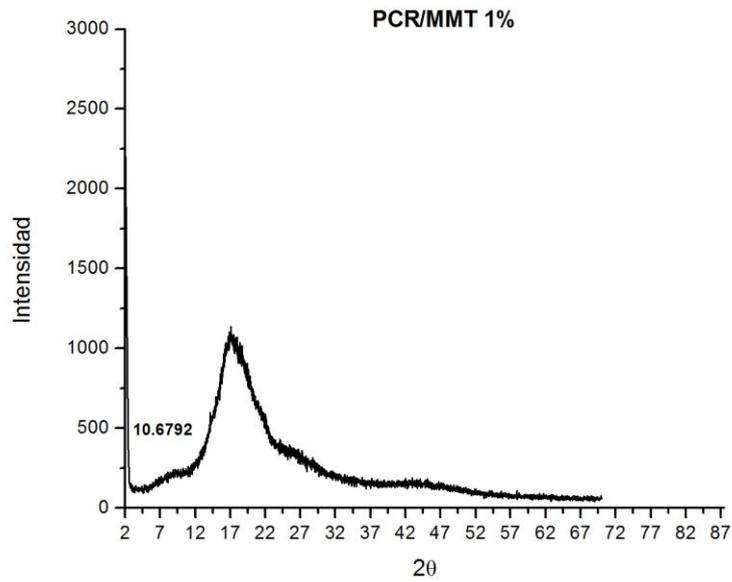
En la figura 38 se muestra el difractograma del policarbonato virgen, el cual, comparado con el difractograma del reciclado, muestra los picos con una mayor intensidad. Probablemente esta diferencia se deba a que el policarbonato reciclado presenta menor cristalinidad, posiblemente por su mayor historia térmica debido a que es un polímero reciclado.

Para el caso de la figura 41, se muestra el difractograma de la mezcla de policarbonato reciclado con 1% en peso de nanopartículas de óxido de zinc. La única diferencia apreciable entre el difractograma del policarbonato reciclado y el difractograma de la mezcla con óxido de zinc, es el crecimiento del pico característico del policarbonato. Ello indica que al añadir óxido de zinc se puede producir un cierto ordenamiento.

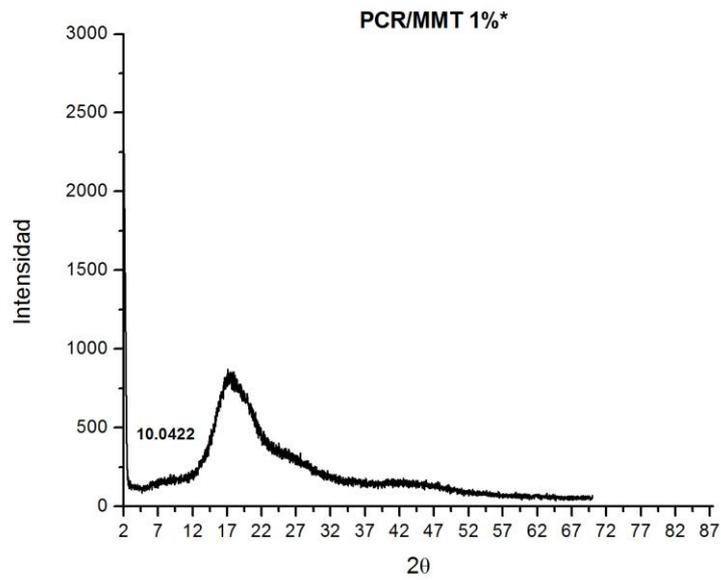
En la figura 42 encontramos el comparativo entre los diferentes difractogramas de las diversas mezclas trabajadas, así como del policarbonato virgen y el policarbonato reciclado.



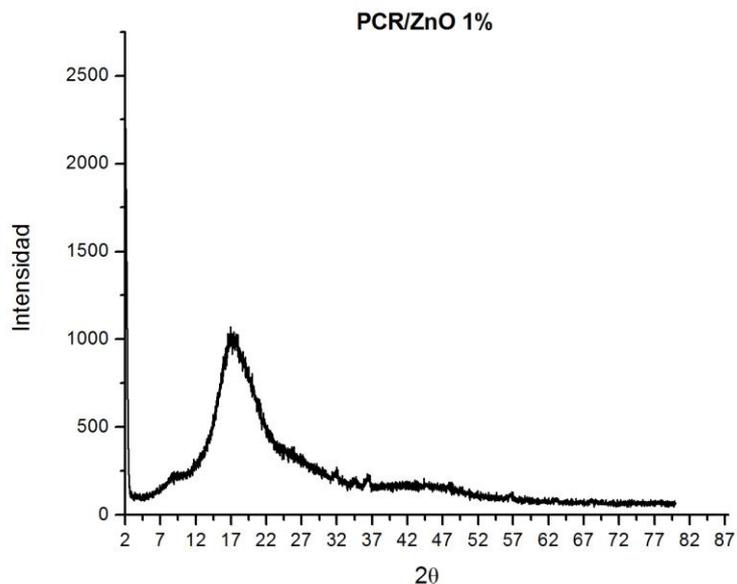
**Figura 38.** Difractograma del policarbonato virgen.



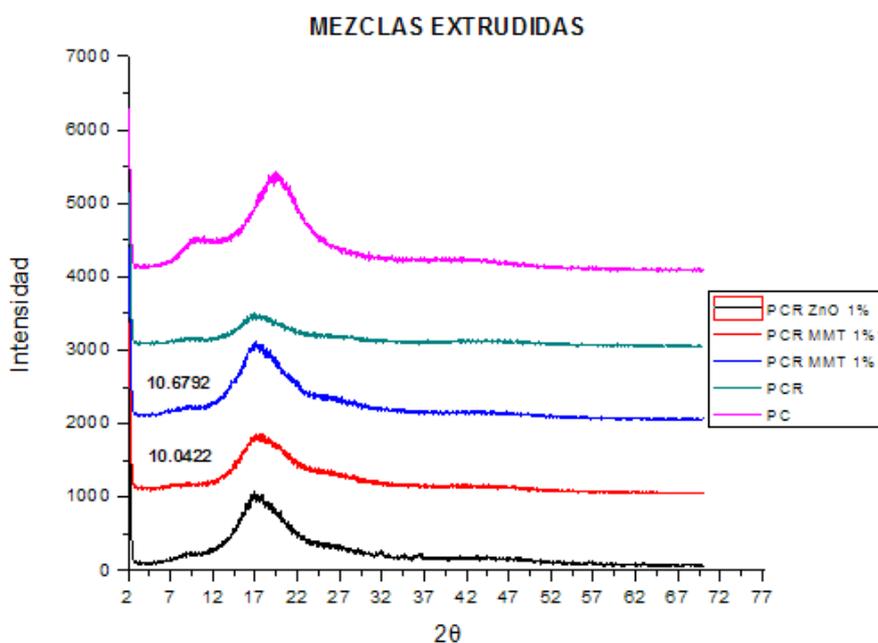
**Figura 39.** Difractograma para la mezcla de PCR con 1% en peso de MMT tratada previamente con acetato de *n*-butilo



**Figura 40.** Difractograma para la mezcla de PCR con 1%\* en peso de MMT tratada previamente con acetato de *n*-butilo



**Figura 41.** Difractograma para la mezcla de PCR con 1% en peso de nanopartículas de óxido de zinc

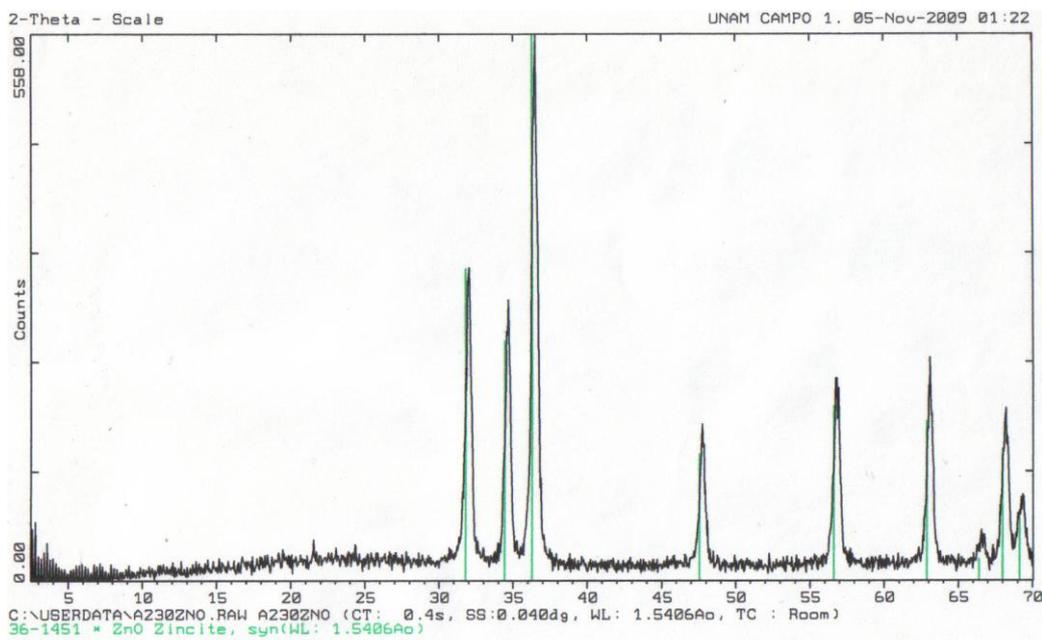


**Figura 42.** Difractogramas de las diferentes mezclas trabajadas

#### 4.1.4 Caracterización de los nanocompuestos de óxido de zinc

La posibilidad de obtener nanopartículas de óxido de zinc mediante el método Sol-Gel, puede presentarse como una alternativa al uso de arcillas para mejorar la

resistencia a la tensión y el módulo elástico de ciertos polímeros [Andrade, 2006]. El obtener un tamaño nanométrico del óxido de zinc depende de factores como la rapidez de secado a temperatura ambiente, así como la temperatura final de secado [Wright, 2001]. A través de la difracción de rayos X hemos encontrado el tamaño aproximado de las partículas de óxido de zinc [West, 1990], dicho difractograma se muestra en la figura 43, en el se aprecian los picos característicos al óxido de zinc, señalados por las líneas verdes ubicadas debajo de estos picos.



**Figura 43.** Difractograma de la partículas de óxido de zinc obtenidas vía Sol-Gel

Usando la ecuación de Scherrer [West, 1990] se puede encontrar el tamaño promedio de dichas partículas. A continuación se muestra la secuencia de cálculo:

$$t = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta_B} \quad \text{con} \quad t = \text{tamaño de partícula en } \text{Å}, \quad \lambda = \text{longitud de onda en } \text{Å}, \quad \theta_B =$$

ángulo correspondiente a la mitad de un pico.

$B = \frac{1}{2}(2\theta_2 - 2\theta_1)$ , con  $2\theta_1$  = ángulo correspondiente al inicio del pico a la mitad de su altura,  $2\theta_2$  = ángulo correspondiente al final del pico a la mitad de su altura. B se transforma a radianes.

Para nuestro caso hemos escogido el pico de mayor intensidad obteniendo los siguientes valores:  $2\theta_1 = 36^\circ$ ,  $2\theta_2 = 36.7^\circ$ ,  $\theta_B = 18.2$ ,  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$

Al sustituir en la ecuación de B, se obtiene que  $B = 0.35^\circ \cong 6.10 \times 10^{-3} \text{ rad}$

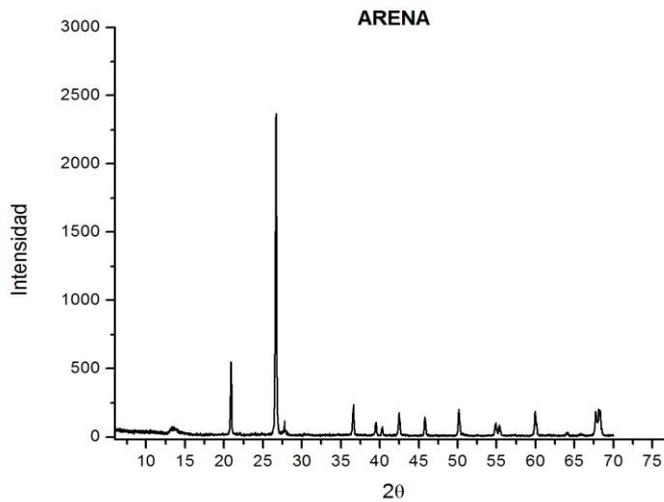
Estos valores se sustituyen en la ecuación de Scherrer y el resultado encontrado es:

$$t \cong 239.27 \text{ \AA} \cong 23.92 \text{ nm}$$

El resultado anterior indica que el tamaño promedio de partícula cae dentro de lo que llamamos escala nanométrica (1-100 nm) por lo que es posible afirmar que las partículas obtenidas son nanométricas. El único inconveniente surge al revisar la forma de obtención, ya que el rendimiento alcanzado es del 12.26%, muy bajo comparado con las cantidades de reactivos empleados en la obtención de óxido de zinc nanométrico (ver sección 3.3).

#### **4.1.5 Caracterización de la Arena**

A través de la difracción de rayos X hemos podido encontrar los compuestos que constituyen a la arena usada [43]. La figura 44 muestra el difractograma de esta arena.



**Figura 44.** *Diffractograma de la arena empleada*

En el análisis de su composición (debido a la figura 44), encontramos que está compuesta por silicato de calcio y aluminio o aluminosilicato de calcio, cuyo arreglo cristalino corresponde a la estructura triclinica. También se encontró cuarzo bajo que tiene una estructura cristalina hexagonal. Según la tabla 6 (página 49), podemos ubicar a nuestra arena dentro de dos variedades: arenas de cuarzo y arena lítica [Pettijohn, 1987].

## **4.2 PRUEBAS MECÁNICAS**

### **4.2.1 Módulo elástico**

La tabla 19 muestra los resultados de módulo elástico obtenidos para todas las mezclas en los diferentes periodos de hidrólisis. Como puede observar, para el caso sin hidrólisis, el material que muestra mayor módulo es el policarbonato virgen y los que exhiben un módulo muy pequeño son aquellos que contienen arena, por debajo de los 500 MPa. También hay que señalar que el segundo material con mayor módulo es el policarbonato reciclado. La figura 45 muestra la caída del módulo

elástico en las mezclas sin hidrólisis, tomando como referencia el módulo del policarbonato virgen. En este caso se confirma lo mostrado en la tabla 19, donde es más claro apreciar que las mezclas con arena presentan una pérdida promedio del módulo de 70%, respecto al policarbonato virgen. También se observa una diferencia de 27% para el policarbonato reciclado. La mezcla que parece mantener el módulo, respecto al del reciclado, es la que contiene 1%\* de MMT (ver tabla 15).

**Tabla 19. Módulo elástico de las diferentes mezclas de acuerdo a los ciclos de hidrólisis**

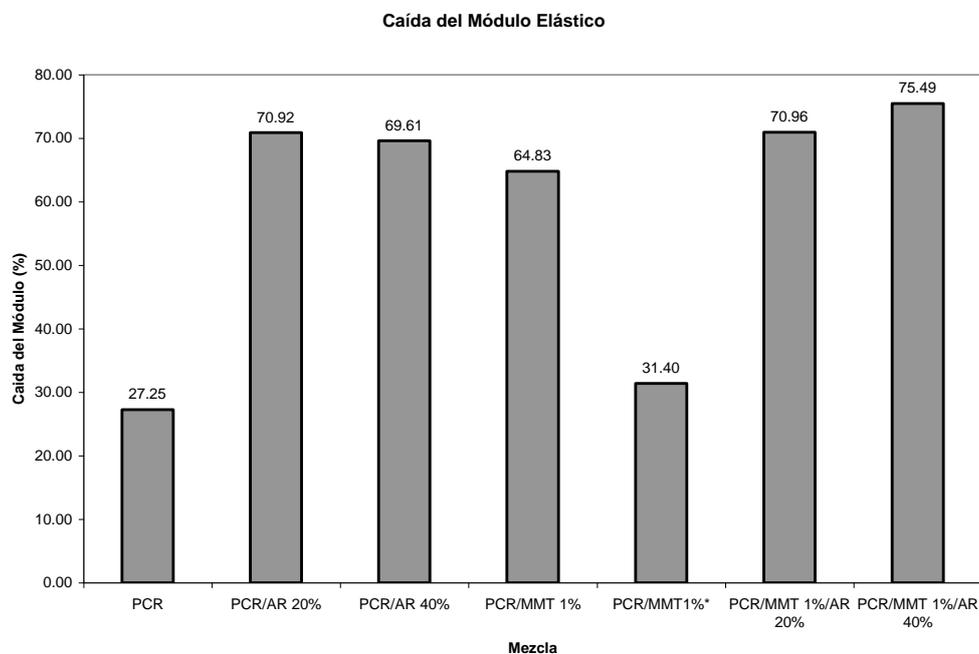
<b>MÓDULO E (MPa)</b>				
<b>Mezcla</b>	<b>SH</b>	<b>10 CICLOS</b>	<b>20 CICLOS</b>	<b>30 CICLOS</b>
PC	<b>1592.0593</b>	<b>1575.9457</b>	<b>1596.1723</b>	<b>1523.1648</b>
PCR	1158.1477	1107.2623	1082.7467	823.8793
PCR/AR 20%	462.9890	<b>415.6047</b>	471.9117	409.4960
PCR/AR 40%	483.7667	443.4680	<b>390.8260</b>	599.8350
PCR/MMT 1%	559.9053	945.6500	971.3443	650.8870
PCR/MMT1%*	1092.1773	1087.9358	1095.3420	895.4490
PCR/MMT 1%/AR 20%	462.4053	590.9523	422.1657	<b>333.5937</b>
PCR/MMT 1%/AR 40%	<b>390.2883</b>	549.0290	496.9330	406.3497

Los resultados anteriores parecen indicar que si no se considera el tiempo de hidrólisis, las mezclas con arena son materiales menos rígidos ya que tienen valores bajos de módulo elástico. La pérdida del módulo puede deberse a los huecos que genera la arena, lo que también implica una falta de adhesión. Para el caso del policarbonato, el resultado de su módulo era de esperarse bajo, pues al ser policarbonato reciclado ya ha sufrido de degradaciones previas, lo que corroboramos al ver una caída del módulo elástico con respecto al virgen.

Recordemos que la mezcla con PCR/MMT 1%\*, fue extrudida con un 3% en peso de MMT y, posteriormente, se le agregó la cantidad suficiente de PCR no extrudido para llevar a 1% el contenido de MMT. Es evidente que el agregar PCR no extrudido contribuyó a mejorar las propiedades de la mezcla extrudida. Esto es más evidente

cuando se compara la mezcla anterior (PCR/MMT 1%\*) con la de PCR/MMT 1%, esta última presenta una caída del módulo elástico del 65% respecto al policarbonato virgen (figura 45), lo que nos lleva a pensar en la siguiente explicación:

Ésta se basa en la degradación del polímero, la cual se incrementa debido a la presencia del disolvente usado para expandir los planos de la arcilla en el momento de la extrusión. Esto significaría que el disolvente ataca al policarbonato y provoca rupturas en las cadenas poliméricas; es decir, incrementa la degradación del polímero reciclado, y con ello disminuye el módulo elástico.



**Figura 45.** *Caída del Módulo Elástico, tomando como referencia el valor del policarbonato virgen en las mezclas sin hidrólisis*

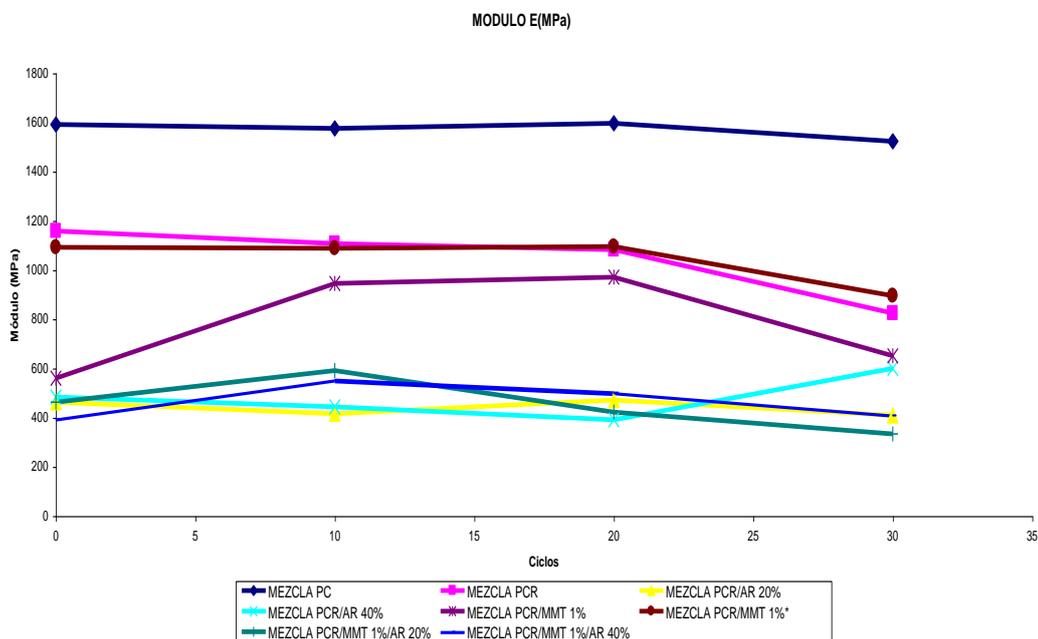
En la tabla 20 se muestra la caída en porcentaje del módulo elástico para las diferentes mezclas en función del tiempo de hidrólisis y toma como referencia para cada una, el valor de su respectivo módulo elástico sin hidrólisis. Con esto pretendemos observar qué mezcla es la más susceptible a la hidrólisis. A los 10 ciclos la mezcla que resulta más afectada es la de PCR/AR 20 con una caída del 10%. A los 20 ciclos vemos que la mezcla de PCR/AR 40% sufre una caída del 19%,

y finalmente a los 30 ciclos la caída más grande corresponde a la mezcla de PCR, con 29% aproximadamente.

**Tabla 20.** Caída de módulo elástico según el periodo de hidrólisis, tomando como 100% el valor de E de cada mezcla sin hidrólisis

Mezcla	MODULO E (%)		
	10 CICLOS	20 CICLOS	30 CICLOS
PC	1.01	-0.26	4.33
PCR	4.39	6.51	<b>28.86</b>
PCR/AR 20%	<b>10.23</b>	-1.93	11.55
PCR/AR 40%	8.33	<b>19.21</b>	-23.99
PCR/MMT 1%	-68.89	-73.48	-16.25
PCR/MMT1%*	0.4	-0.29	18.01
PCR/MMT 1%/AR 20%	-27.80	8.70	27.86
PCR/MMT 1%/AR 40%	-40.67	-27.32	-4.12

La información anterior se complementa al observar la figura 46, la cual corresponde al comportamiento del módulo elástico de las diferentes mezclas según el periodo de hidrólisis.



**Figura 46.** Módulo elástico de las mezclas trabajadas en función del periodo de hidrólisis

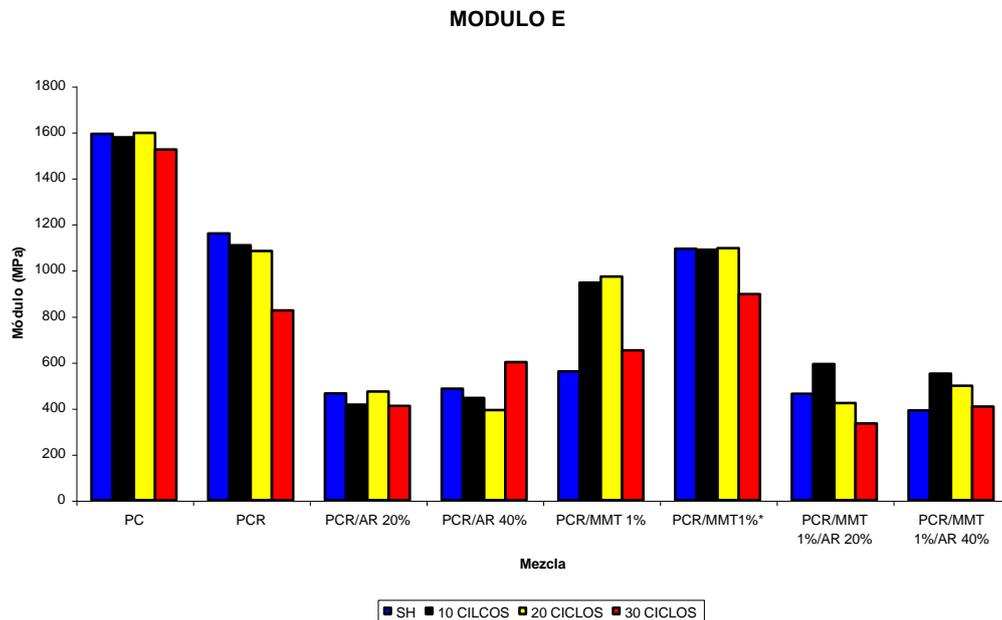
Como podemos ver tanto en la tabla 20 como en la figura 46, a los 10 y 20 ciclos de hidrólisis las mezclas con arena sufren caídas no superiores al 11%, aunque sus caídas son mayores a la del policarbonato reciclado y a la del virgen. El cambio

importante surge a los 30 ciclos, pues en este período de hidrólisis, las muestras de policarbonato virgen y reciclado, en especial este último, muestran ser más susceptibles a la hidrólisis, en comparación con las demás mezclas. Ésto indica una posible protección del polímero al agua debido a la presencia de la arena y la arcilla, pues a pesar de que estas mezclas son susceptibles a la hidrólisis para los primeros periodos, parecen mantener sus valores después de los 30 ciclos.

Se propone que la probable protección que causan la arena y la arcilla se deba a que impiden la propagación del agua en la matriz polimérica, lo que resultaría en una menor concentración de equilibrio del agua y, por lo tanto, en un menor coeficiente de difusión del agua en el policarbonato reciclado [Golovoy, 1989]. Esto conllevaría a una menor formación de microcavidades debidas a la hidrólisis [Robeson, 1983], las cuales provocan una mayor caída de las propiedades mecánicas, en este caso del módulo de elasticidad.

En la figura 47 se presenta el cambio del módulo para cada mezcla en los diferentes tiempos de hidrólisis, confirmándose que la mezcla que sufre una mayor caída a los 30 ciclos es la de policarbonato reciclado, y las que tienden a mantener sus valores del módulo son las que contienen arena y arcilla. También, para el caso de la mezcla PCR/AR 40%, se aprecia un aumento del módulo elástico a los 30 ciclos de hidrólisis, comparado con las muestras de la misma mezcla sin hidrólisis y las muestras sometidas a 10 y 20 ciclos de hidrólisis; esto probablemente se deba a un aumento “temporal” de la propiedades mecánicas, debido a la unión de cadenas poliméricas hidrolizadas. Conforme se rompen las cadenas del polímero, algunos fragmentos pueden unirse y formar cadenas más largas que las originales, lo que da

como resultado un aumento en las propiedades mecánicas; pero al continuar la hidrólisis, estas cadenas más largas también se romperán.



*Figura 47. Modulo elástico en función del tipo de mezcla*

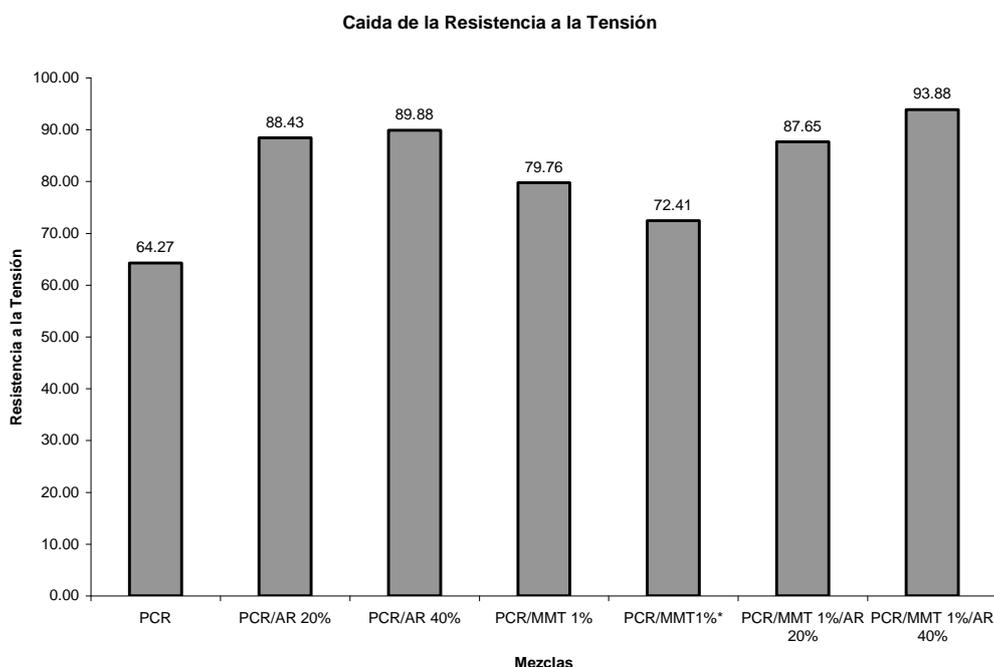
#### 4.2.2 Resistencia a la tensión

La tabla 21 muestra la resistencia a la tensión para las diferentes mezclas según el periodo de hidrólisis. Como se puede apreciar, en todos los casos las mezclas que muestran tener una mayor resistencia a pesar de la hidrólisis, son el policarbonato virgen y en segundo lugar el policarbonato reciclado. En el caso sin hidrólisis esta tendencia persiste, como se observa en la figura 48, la cual indica la caída de la resistencia a la tensión para las diferentes mezclas tomado como referencia la resistencia a la tensión del policarbonato virgen sin hidrólisis. Es claro que las mezclas que presentan una gran caída de resistencia a la tensión (arriba del 80%) son las muestras que contienen arena. Las muestras que contienen arcilla caen por arriba del 70 %, mientras que el policarbonato reciclado presenta una caída superior al 60%. Estos valores indican que el policarbonato reciclado es menos resistente

que el policarbonato virgen. Se ratifica que las mezclas con arcilla no presentan una mejoría en las propiedades mecánicas y las mezclas con arena son las que muestran peores resistencias a la tensión.

**Tabla 21.** Resistencia a la tensión de las diferentes mezclas de acuerdo a los ciclos de hidrólisis

RESISTENCIA A LA TENSIÓN (MPa)				
Mezcla	SH	10 CICLOS	20 CICLOS	30 CICLOS
PC	<b>39.4380</b>	<b>37.5250</b>	<b>36.2880</b>	<b>36.2770</b>
PCR	14.0897	10.3810	10.7620	11.6660
PCR/AR 20%	4.5630	3.6343	3.3370	4.3420
PCR/AR 40%	3.9907	3.1685	<b>0.7743</b>	4.2697
PCR/MMT 1%	7.9840	10.7687	10.3013	10.1693
PCR/MMT1%*	10.8807	10.6270	10.9850	12.0260
PCR/MMT 1%/AR 20%	4.8713	2.8930	3.1340	4.7407
PCR/MMT 1%/AR 40%	<b>2.4147</b>	<b>0.7500</b>	1.7063	<b>1.2883</b>



**Figura 48.** Caída de la resistencia a la tensión, tomando como referencia el valor del policarbonato virgen en las mezclas sin hidrólisis

En la tabla 22 se muestra la caída de la resistencia a la tensión para cada mezcla en función de los periodos de hidrólisis, donde se toma como referencia la resistencia que presenta cada una sin hidrólisis. A los 10 ciclos, la mezcla que es más susceptible a la hidrólisis es la de PCR/MMT 1%/AR 40%, pues cae un 69%. A los

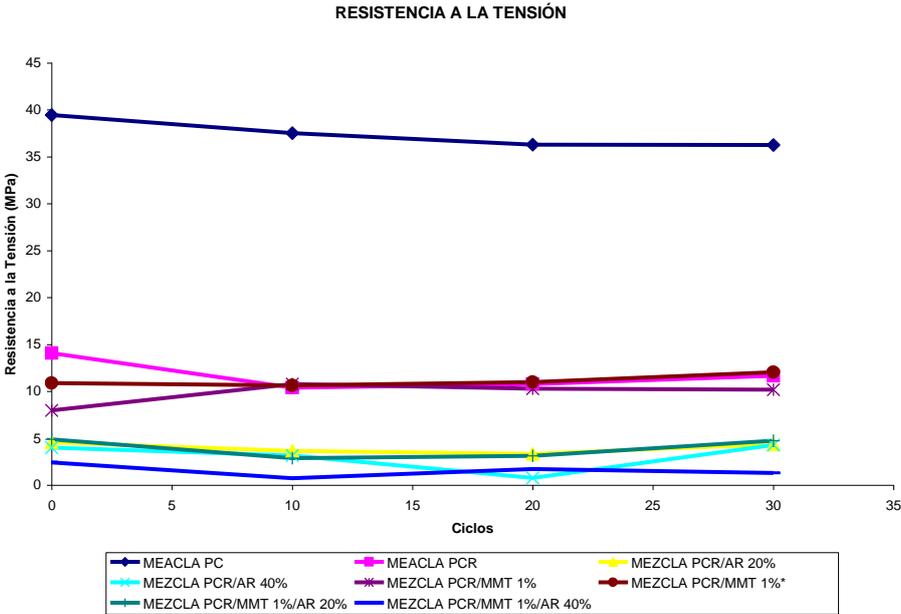
20 ciclos es la mezcla de PCR/AR40% con un 80% y a los 30 ciclos es de nueva cuenta la mezcla de PCR/MMT 1%/AR40% con el 46%. Probablemente esto se debe a la combinación de los efectos de la degradación por el agua con la baja adherencia entre la arena y el policarbonato.

**Tabla 22.** Caída de la resistencia a la tensión según el periodo de hidrólisis, tomando como base el valor de la resistencia a la tensión de cada mezcla sin hidrólisis

<b>CAÍDA DE LA RESISTENCIA A LA TENSIÓN (%)</b>			
Mezcla	10 CICLOS	20 CICLOS	30 CICLOS
PC	4.85	7.99	8.02
PCR	26.32	23.62	17.20
PCR/AR 20%	20.35	26.87	4.84
PCR/AR 40%	20.60	<b>80.60</b>	-6.99
PCR/MMT 1%	-34.88	-29.02	-27.37
PCR/MMT1%*	2.33	-0.96	-10.53
PCR/MMT 1%/AR 20%	40.61	35.66	2.68
PCR/MMT 1%/AR 40%	<b>68.94</b>	29.34	<b>46.65</b>

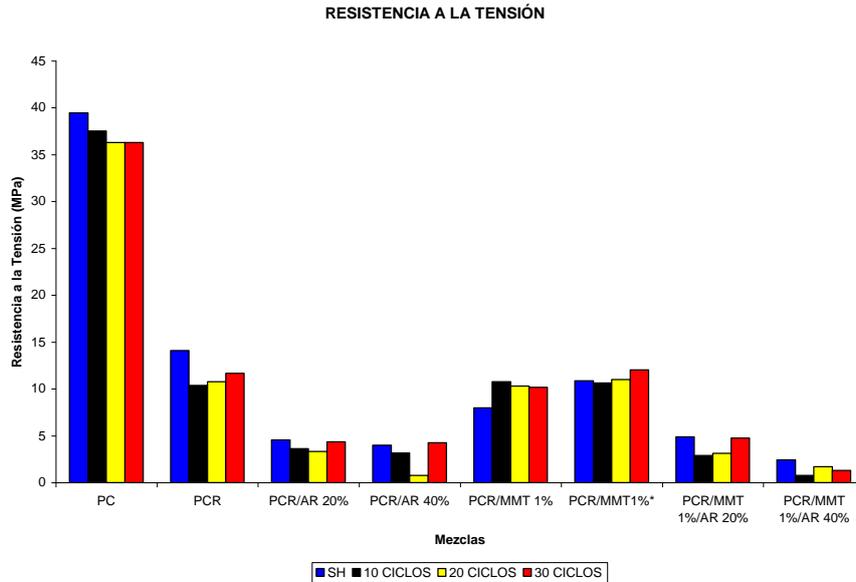
Lo anterior indica que la presencia de la arena en las mezclas repercute directamente en la resistencia a la tensión además de que la caída se incrementa con la hidrólisis. La figura 49 muestra el comportamiento de la resistencia a la tensión de las diversas mezclas en función al periodo de hidrólisis. Aquí es más claro apreciar que las mezclas con arena son susceptibles a disminuir aun más su resistencia a la tensión con la hidrólisis, además de que el policarbonato virgen tiende a disminuir ligeramente su resistencia conforme aumenta el tiempo de hidrólisis. El policarbonato reciclado y las muestras con arcilla, tienden a mantener sus valores de resistencia al menos hasta 30 ciclos de hidrólisis. En el caso del policarbonato virgen, su resistencia a la tensión comienza a disminuir debido a la formación de microcavidades [Robeson, 1983], ya que son puntos iniciadores de fracturas en la matriz polimérica. Para el caso de los compuestos con arcillas, la tendencia que siguen para mantener su resistencia se debe al cierto orden con el que la arcilla puede contribuir. Finalmente, para el caso de las mezclas con arena

hay que tomar en cuenta que tan solo una microcavidad es suficiente para desencadenar una fractura, por lo que es natural que las muestras con arena después de la hidrólisis presenten valores tan bajos de resistencia a la tensión, pues dicho efecto no sólo se debe a la presencia de la arena, sino también a la formación de posibles microcavidades, lo que no indica necesariamente que la arena no impida la hidrólisis.



**Figura 49.** Resistencia a la tensión de las mezclas trabajadas en función del periodo de hidrólisis

Finalmente la figura 50, muestra el comportamiento de las mezclas elaboradas en los diferentes periodos de hidrólisis. Con esta figura se confirma lo mencionado antes.



**Figura 50.** Resistencia a la tensión en función del tipo de mezcla

Para el caso de la mezcla con nanopartículas de óxido de zinc, durante el moldeo por compresión se demostró que no era una mezcla viable, pues el mínimo esfuerzo para desmoldarlas bastaba para que las probetas se fracturaran, quedando inservibles para las pruebas de tensión. Con ésto se concluye que a pesar de ser nanopartículas de óxido de zinc, no incrementan las propiedades mecánicas del policarbonato reciclado.

### 4.3 CALORIMETRÍA DE BARRIDO DIFERENCIAL

La presencia de arcilla puede incrementar la temperatura de transición vítrea [Mitsunaga, 2003], aunque la hidrólisis del policarbonato repercute en la disminución del peso molecular, la cual al ser muy grande en el caso del polímero reciclado usado en este trabajo, produce una caída considerable de la resistencia a la tensión y de la temperatura de transición vítrea [Gardner, 1979].

La tabla 23 muestra la temperatura de transición vítrea para algunas mezclas sin hidrólisis, y las que fueron sometidas a 30 ciclos de hidrólisis.

**Tabla 23.** Temperatura de transición vítrea (Tg) para algunas mezclas trabajadas

Mezcla	Tg (°C)	Tg a 30 ciclos de hidrólisis (°C)
PC	144	-
PCR	144.71	138.57
PCR moldeado	139.63	-
PCR/MMT 1%	138.85	136.78
PCR/ZnO 1%	145.84	-
PCR/MMT 1%*	136.52	140.44
PCR/AR 20%	-	140.28
PCR/AR 40%	-	136.11

Para el caso del PCR se aprecia que la degradación sufrida por el procesamiento no es tan grande para provocar una caída considerable de la Tg, ya que apenas se nota un cambio aproximado de 5°C (PCR moldeado) respecto a la mezcla PCR. La Tg de 138.57°C que se obtiene después de 30 ciclos de hidrólisis del PCR (PCR 30 ciclos) presenta un cambio aun menor pues apenas cae 1°C con respecto al PCR moldeado. Estos resultados indican que el policarbonato reciclado sufre una mayor degradación en el proceso de extrusión y no en el proceso de hidrólisis.

Respecto a las demás mezclas, la Tg no muestra cambios considerables comparados con la Tg del PCR sin procesar (PCR). Para el caso de las muestras con arcilla se observa que el efecto de la degradación producida por el procesamiento es más grande que el efecto de la hidrólisis a 30 ciclos, lo que resulta en un cambio aproximado de 2°C entre la mezcla PCR/MMT 1% y PCR/MMT 1%, 30 ciclos. Para las mezclas de PCR/MMT 1%\* y PCR/MMT 1%\*, 30 ciclos, el valor de Tg tiende a aumentar.

Respecto a las muestras con arena, no existe una diferencia considerable entre la Tg del PCR moldeado y la Tg del PCR con 20% o 40% de arena y 30 ciclos de hidrólisis. Estos resultados parecen indicar que la degradación provocada por la hidrólisis hasta un periodo de 30 ciclos no es tan grande como para disminuir de manera importante el la temperatura de transición vítrea del policarbonato reciclado.

La figura 51 muestra el termograma para el policarbonato reciclado sin procesar. Se puede apreciar que la Tg es prácticamente la misma que la del policarbonato virgen (tabla 23). Por otra parte, se sabe que para el policarbonato se necesitan cambios considerables del peso molecular para que repercutan en cambios significativos en Tg [Gardner, 1979]. Con ésto se puede afirmar que el reciclado ha tenido una degradación previa suficiente para cambiar las propiedades mecánicas, pero no tan grande como para disminuir la Tg.

De los resultados obtenidos se concluye que la arcilla no logra aumentar la Tg del policarbonato.

Sample: AMAC PC DISCO N2 DSC  
Size: 10.0000 mg  
Method: Ramp

DSC

File: F:\AMAC\_PC DISCO\_N2\_DSC(28-05-09).D01  
Operator: E FREGOSO  
Run Date: 28-May-2009 17:18  
Instrument: 2910 MDSC V4.4E

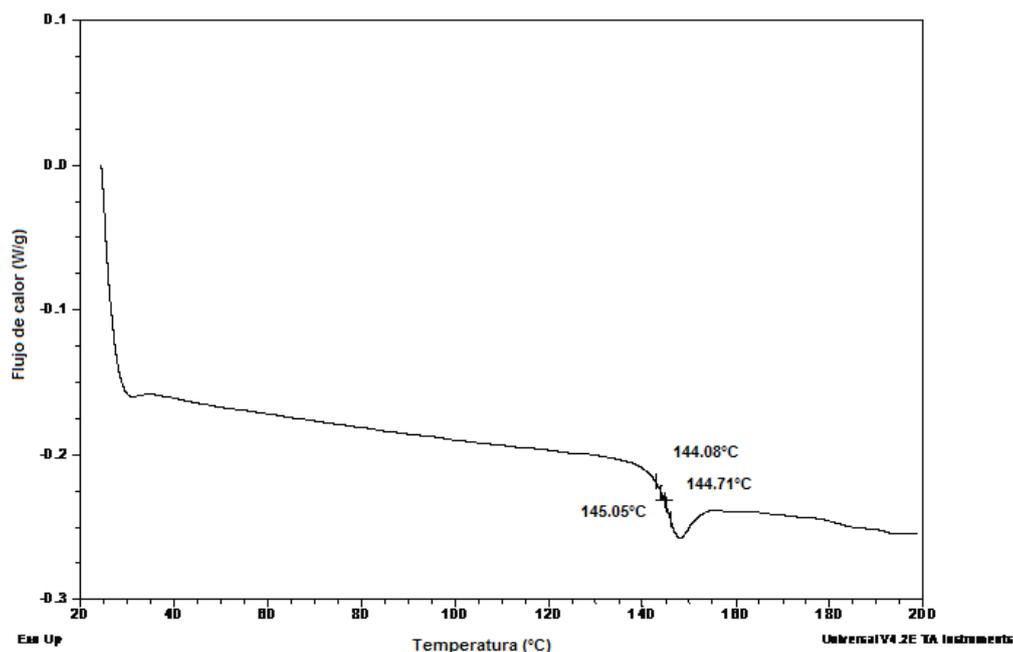


Figura 51. Termograma del policarbonato reciclado no procesado

## 4.4 MICROSCOPIA

### 4.4.1 Microscopio óptico

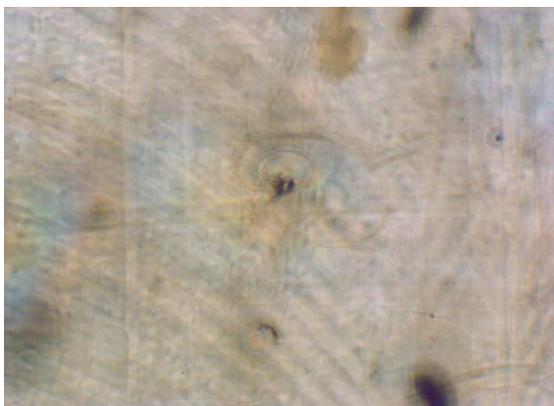
La presencia de microcavidades en el policarbonato es una característica de la degradación por hidrólisis en este material [Robeson, 1983], la cual se presenta en condiciones de supersaturación originadas por los cambios bruscos de temperatura. Hay que recordar que la hidrólisis consistió en ciclos de 12 h a 80°C y 12 h a 25°C. La concentración de equilibrio de absorción de agua para el policarbonato a 23°C es de 0.41% en peso y a 80°C es de 0.5% en peso [Golovoy, 1989]. Esta diferencia entre las concentraciones de equilibrio provoca la formación de microcavidades para el caso del policarbonato [Robeson, 1983].

Las figuras 52 a 63 son micrografías de la superficie, de la parte interna, así como de la sección transversal de las probetas de policarbonato virgen cuya preparación se describe en la sección 3.10.1. Sólo este material pudo ser observado a través de microscopía óptica, debido a que es transparente y permite el paso de la luz a través de él, contrario a lo que ocurre con las demás mezclas estudiadas, ya que el PCR no es un material transparente y la arena representa un obstáculo para el paso de la luz.

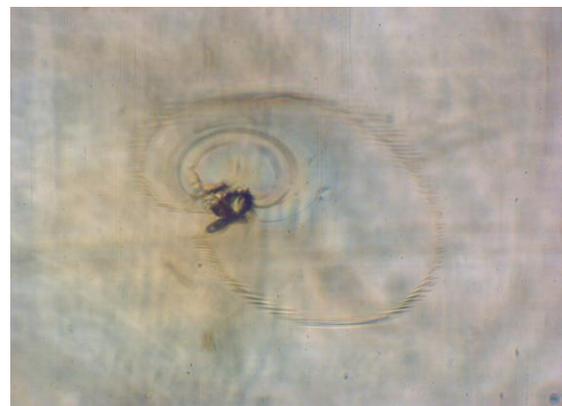
Debido al cambio de temperatura a la que se expone el policarbonato, se produce una diferencia de concentraciones de equilibrio del agua en el polímero, que provoca la formación de microcavidades [Robeson, 1983]. Al sumergir las probetas en agua a 80°C, el policarbonato absorbe agua de su medio y ésta comienza a atacar con mayor facilidad en los puntos que presenten cadenas con grupos fenol en los extremos. Posteriormente, al cambiar las probetas a un baño de agua a temperatura ambiente (25°C), el polímero reduce su capacidad de absorber agua, pero al ser tan abrupto y rápido el cambio de condiciones, no alcanza a desorberse por completo el agua que había penetrado en el anterior periodo de tiempo, lo que produce que en las zonas más internas de la probeta queden atrapadas pequeñas cantidades de agua, las cuales generan presiones internas en el material. También, hay que tomar en cuenta, que la concentración de equilibrio depende de la profundidad de las muestras, así como, de la rapidez con la que se juntan las moléculas de la superficie de las muestras que impiden la salida de agua. Entre mayor es la diferencia entre las concentraciones de equilibrio del agua, mayor será el tamaño de las microcavidades y más rápida será la formación de éstas. Las partes del polímero que están expuestas a estas presiones internas son más susceptibles al ataque químico del

agua. La combinación de la hidrólisis y las presiones internas, produce la formación de grietas; el crecimiento de éstas libera la presión interna, la cual a su vez detiene el propio crecimiento de la grietas.

Hay que recordar que los subproductos de la hidrólisis del policarbonato son  $\text{CO}_2$  y cadenas con grupos fenol en los extremos. En los puntos donde se encuentran éstas cadenas el agua tiene mayor solubilidad. Combinado lo anterior con la formación de las grietas, para el siguiente periodo de inmersión a  $80^\circ\text{C}$ , aumenta la difusión de agua, tendiendo a ocupar los sitios con grietas debido a la presencia de las cadenas con grupos finales fenol. Esto conlleva al aumento de las presiones internas y por consiguiente al crecimiento del tamaño de las grietas, lo que lleva a la formación de anillos concéntricos en la microcavidad y a que se repita el ciclo [Robeson, 1983]. En la figura 52 y 53 se aprecia una microcavidad característica debido a la hidrólisis en el policarbonato, lo que muestra que son suficientes 10 ciclos de hidrólisis para que se dé la presencia de pequeñas microcavidades en la parte interna del polímero. En estas imágenes se muestra la forma característica de las microcavidades, la cual es una especie de concha que se forma por la diferencia de concentraciones de equilibrio de absorción de agua en la matriz polimérica ocasionada por los ciclos térmicos entre  $25$  y  $80^\circ\text{C}$ .

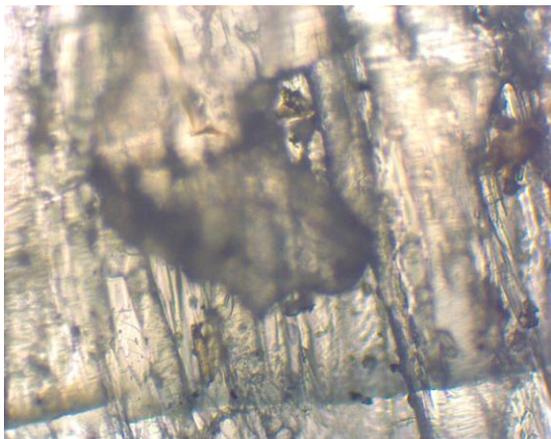


**Figura 52.** PC/10 ciclos/5X



**Figura 53.** PC/10 ciclos/10X

En la figura 53 se observa la morfología característica de las microcavidades. En este caso se aprecia la formación de los anillos concéntricos. En el interior se observa la grieta que da origen a éstos. La figura 54 es la micrografía de la parte transversal de la probeta de policarbonato virgen con 10 ciclos de hidrólisis, en ésta apreciamos pequeños puntos como desprendimientos, los cuales corresponden a la presencia de microcavidades. La presencia de estas cavidades es en la parte interna de la probeta y no en la superficie, como pudiera pensarse. La figura 55 es una micrografía del mismo material, solo que en este caso es de la superficie. Vemos de nueva cuenta pequeños puntos negros, los cuales corresponden a las grietas de las microcavidades. Por su ubicación en la superficie se deduce que estas cavidades se deben más a la hidrólisis que a la diferencia de concentraciones de equilibrio de absorción de agua [Robeson, 1983].



**Figura 54.** PC/10 ciclos/transversal/10X

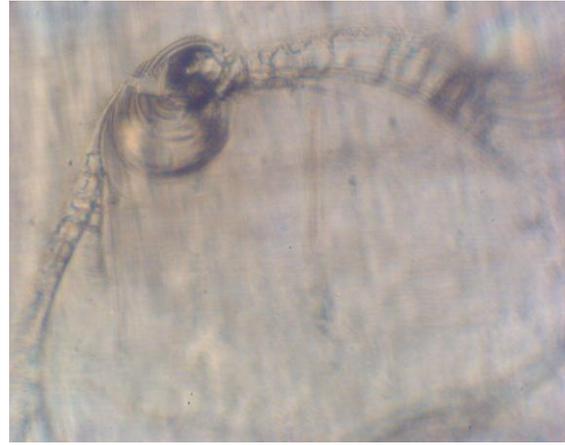


**Figura 55.** PC/10 ciclos/superficie/10X

Las figura 56 a 59 corresponden a micrografías de policarbonato virgen con 20 ciclos de hidrólisis. En las figuras 56 y 57 se aprecian microcavidades de la parte interna de la probeta, las cuales se observan más grandes que las que se muestran para el caso de 10 ciclos a las mismas ampliaciones (5X y 10X), figuras 52 y 53, respectivamente (Tabla 24).



**Figura 56.** PC/20 ciclos/5X

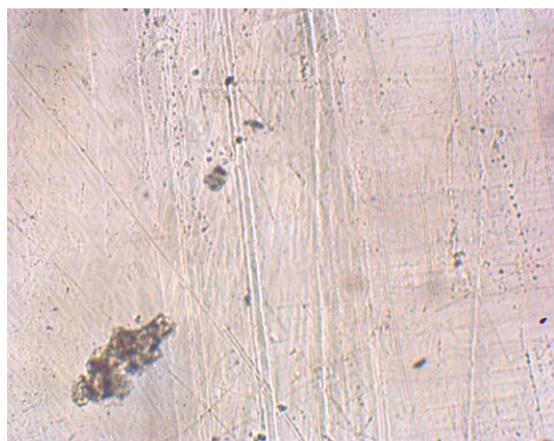


**Figura 57.** PC/20 ciclos/10X

Las figuras 58 y 59 muestran la sección transversal y la superficie, respectivamente, de la probeta. Podemos, de nueva cuenta, apreciar cualitativamente un aumento en la cantidad y tamaño de la grietas de las microcavidades en ambos casos, comparado con las respectivas micrografías a 10 ciclos (Tabla 24).



**Figura 58.** PC/20 ciclos/transversal/20X

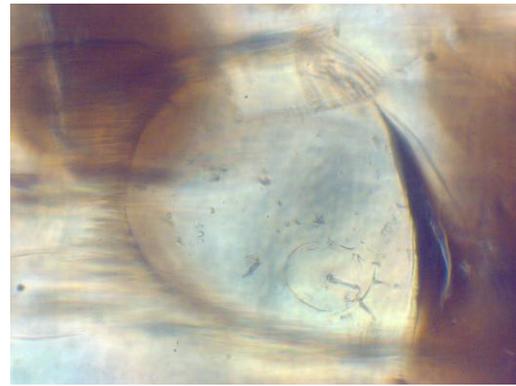


**Figura 59.** PC/20 ciclos/superficie/10X

Las figuras 60 a 63 son micrografías de probetas de policarbonato virgen con 30 ciclos de hidrólisis. Como podemos observar en las figuras 60 y 61, las microcavidades han crecido en tamaño, comparadas con las muestras anteriores (Tabla 24), además de que se pueden apreciar con mayor claridad los anillos y la propagación de las grietas en su interior.

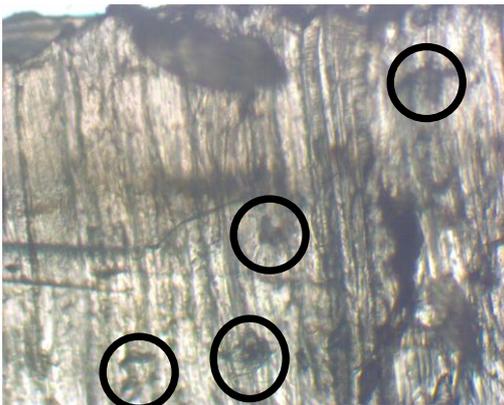


**Figura 60.** PC/30 ciclos/10X

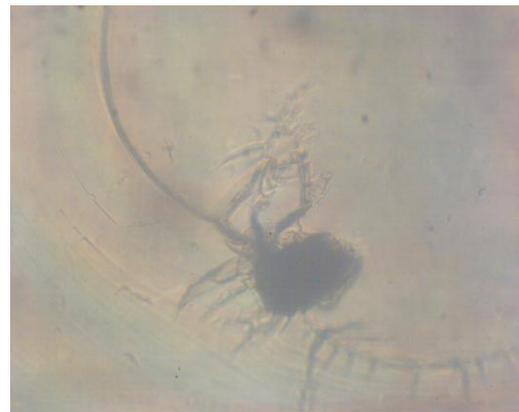


**Figura 61.** PC/30 ciclos/10X

Las figuras 62 y 63 muestran la sección transversal y un acercamiento a 20X de la microcavidad de la figura 60, respectivamente. Vemos con mayor acentuación la formación de las grietas (círculos negros) en la sección transversal. En la figura 63 se puede apreciar que hay pequeños huecos alrededor de la grieta principal, los cuales corresponden a grietas de menor tamaño y que a mayores ciclos de hidrólisis probablemente se unan para incrementar el tamaño de la grieta principal.



**Figura 62.** PC/30 ciclos/transversal/5X



**Figura 63.** PC/30 ciclos/20X

**Tabla 24.** Tamaño de la microcavidades y microfracturas según el microscopio óptico

Mezcla	Figura(área estudiada)	Microcavidad ( $\mu\text{m}$ ) <sup>1</sup>	Microfractura ( $\mu\text{m}$ ) <sup>1</sup>
PC/10 ciclos	53 (587747.6 $\mu\text{m}^2$ )	496 x 372	93
PC/10 ciclos/transv.	54 (587747.6 $\mu\text{m}^2$ )	-----	43.4
PC/10 ciclos/superf.	55 (587747.6 $\mu\text{m}^2$ )	-----	24.8
PC/20 ciclos	56 (2350990 $\mu\text{m}^2$ )	806 x 558	149
PC/20 ciclos/transv.	58 (181331.56 $\mu\text{m}^2$ )	-----	45
PC/20 ciclos/superf.	59 (587747.6 $\mu\text{m}^2$ )	-----	186
PC/30 ciclos	60 (587747.6 $\mu\text{m}^2$ )	837 x 620	124
PC/30 ciclos/transv	62 (2350990 $\mu\text{m}^2$ )	-----	223

<sup>1</sup>. Los valores corresponden a los medidas de las microcavidades y microfracturas más grandes de cada figura.

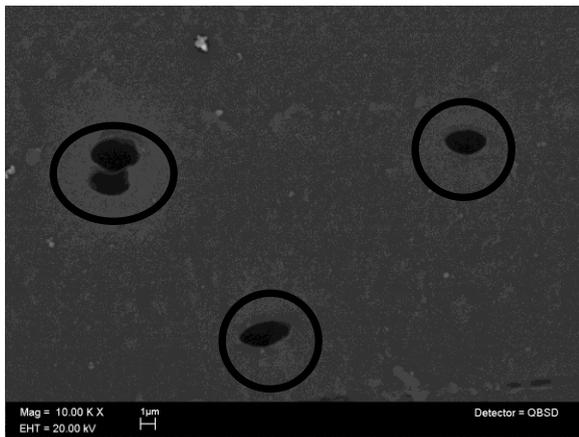
En la tabla 24 podemos ver como crece el tamaño de las microcavidades así como el tamaño de las microfracturas conforme aumenta el tiempo de hidrólisis. Respecto a las microcavidades, éstas aumentan en un 62.5% y un 68.75% (se toma como referencia el largo de la microcavidad de la muestra a 10 ciclos) respecto a los largo en las muestras de 20 y 30 ciclos respectivamente, también aumentan en una 50 y 66.66% respecto a lo ancho en las mismas muestras. En las microfracturas, la longitud de éstas aumentó un 100 y 139% en las muestras de 20 y 30 ciclos respectivamente, tomando como base la microfractura de la muestra a 10 ciclos (93 um).

#### **4.4.2 Microscopía Electrónica de Barrido**

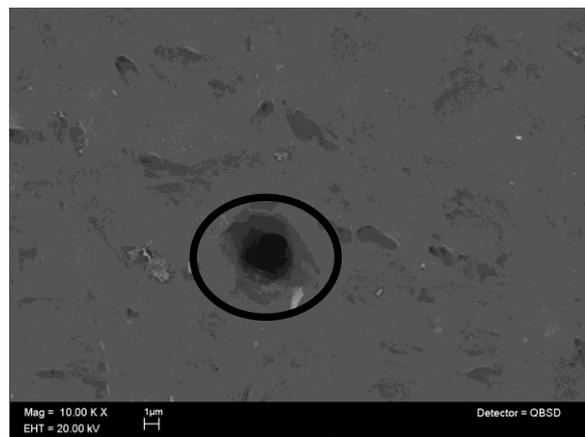
##### ***4.4.2.1 Estudios de las partes internas de las muestras de PC y PCR sin carga.***

El objetivo de emplear este tipo de microscopía es poder apreciar la presencia de microcavidades en las mezclas debido a los ciclos de hidrólisis, la distribución de la arcilla en la matriz polimérica, así como la interface entre los granos de arena y el policarbonato.

Las figuras 64 y 65 corresponden a las micrográficas del Policarbonato virgen con 30 ciclos de hidrólisis, tanto de la sección transversal como de la parte interna de la probeta. En éstas apreciamos regiones más oscuras, las cuales corresponden a las fracturas de las microcavidades (círculos negros). Lo anterior indica que la formación de las microcavidades no tienen una orientación específica en la probeta de policarbonato.

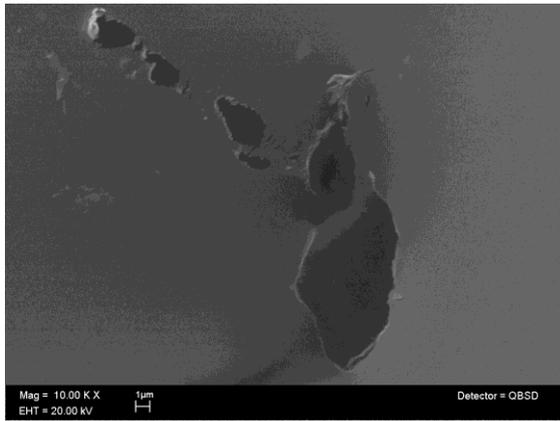


**Figura 64.** PC/30 ciclos, sección transversal 10K X

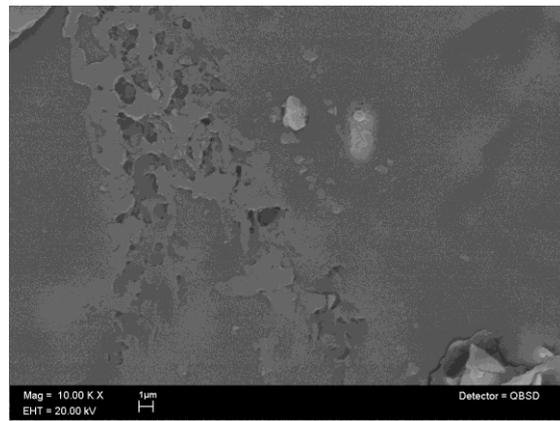


**Figura 65.** PC/30 ciclos, superficie interna/ 10KX

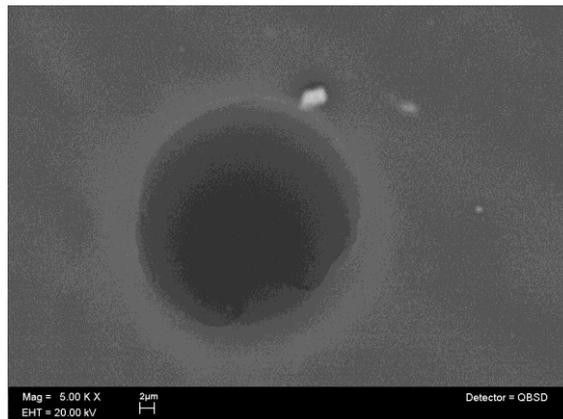
Hay que recordar que el tamaño de la fractura en la microcavidad depende directamente del tiempo de hidrólisis, la temperatura y la humedad relativa. A pesar de ésto vemos que las fracturas son bastante pequeñas a los 30 ciclos (aprox. 30µm). Las figuras 66 y 67 corresponden a las mezclas de policarbonato reciclado con 20 y 40% en peso de arena, respectivamente, y 30 ciclos de hidrólisis. Las micrografías muestran la irregularidad de las microfracturas en el polímero. La presencia de microfracturas indica que, a pesar de la arena, la hidrólisis se está llevando a cabo. Sin embargo, es necesaria mayor información para saber si la hidrólisis en las muestras con arena es mayor a la hidrólisis que sufre el policarbonato reciclado sin carga. La micrografía de la figura 68 es de policarbonato reciclado con 30 ciclos de hidrólisis, en donde se aprecia la microfractura característica ocasionada por la hidrólisis, la cual en este caso, es más grande (aprox. 30µm) que las observaron en los especímenes con arena que se muestran en las figuras 66 y 67 (aprox. desde 2µm a 25µm). También se puede apreciar que el espécimen sin arena de la figura 68 tiene una forma más regular.



**Figura 66. PCR/AR 20%/30 ciclos/10KX**



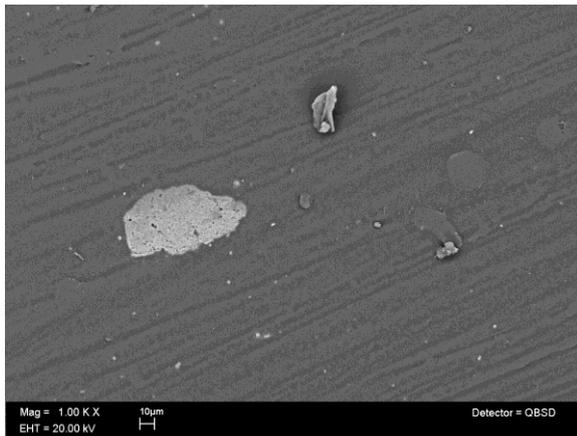
**Figura 67. PCR/AR 40%/30 ciclos/10KX**



**Figura 68. PCR/30 ciclos/ 5KX**

#### **4.4.2.2 Estudios de las partes internas de las muestras con ZnO.**

Las figuras 69 y 70 corresponden a imágenes de la mezcla de policarbonato reciclado con óxido de zinc. En ellas podemos apreciar, en algunos casos, pequeñas partículas blancas que corresponden al óxido de zinc; pero en otros, vemos grandes aglomerados del mismo color. Tomando en cuenta el tamaño de éstos (mayores de 10  $\mu\text{m}$ ) es posible afirmar que las partículas dentro de la matriz polimérica no se distribuyeron uniformemente y que al contrario de lo esperado, se unen en grandes cúmulos, los cuales probablemente repercutan en disminuir las propiedades mecánicas y, en especial, la resistencia a la tensión. Ésto se debe a que dichos cúmulos concentran los esfuerzos y provocan la falla prematura del material, debido a una probable falla adhesiva entre el ZnO y el policarbonato.



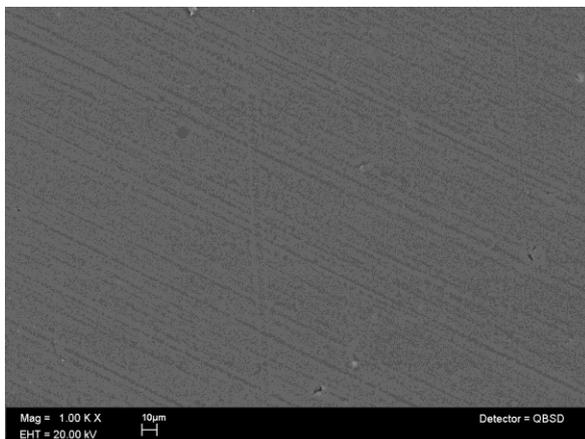
**Figura 69.** PCR/ZnO 1%/1KX



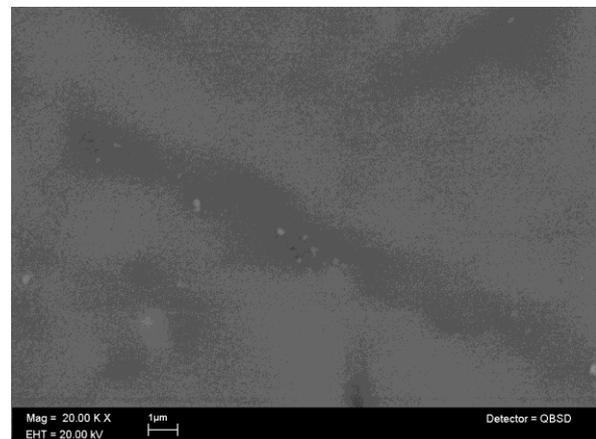
**Figura 70.** PCR/ZnO 1%/10KX

#### **4.4.2.3 Estudios de las partes internas de las muestras con MMT.**

A continuación analizaremos las micrografías correspondientes a las mezclas que contienen montmorillonita, comenzando con las figuras 71 y 72 que muestran a diferentes aumentos la parte interna de la mezcla de PCR/ MMT 1%, sin hidrólisis. El máximo aumento que fue posible obtener fue de 20KX. No se aprecia la presencia de la montmorillonita. Muy probablemente ésto se deba a la poca cantidad de arcilla que contiene esta muestra (1%).

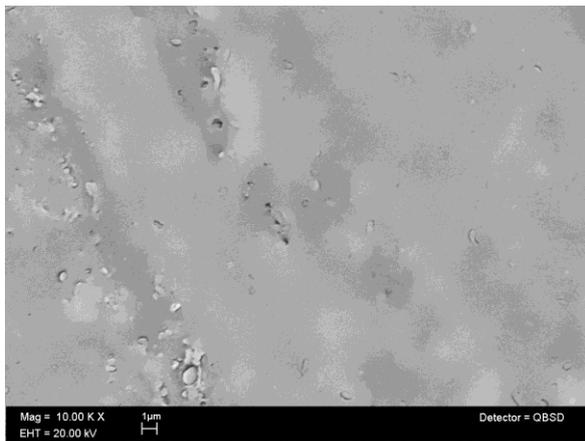


**Figura 71.** PCR/MMT 1%/sin hidrólisis/1KX

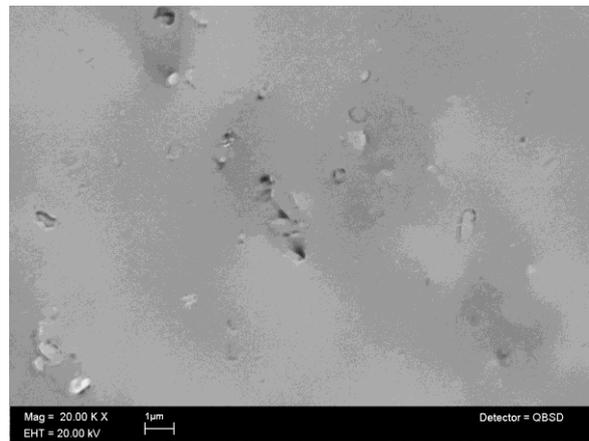


**Figura 72.** PCR/MMT 1%/sin hidrólisis/20KX

Las figuras 73 y 74 son de la parte interna de la mezcla PCR/MMT 1%, con 30 ciclos de hidrólisis. En este caso podemos apreciar pequeños huecos, los que probablemente corresponden a las microfisuras ocasionadas por la hidrólisis, ya observadas por microscopía óptica en este trabajo (figuras 58, 59, 60, 62, 63).

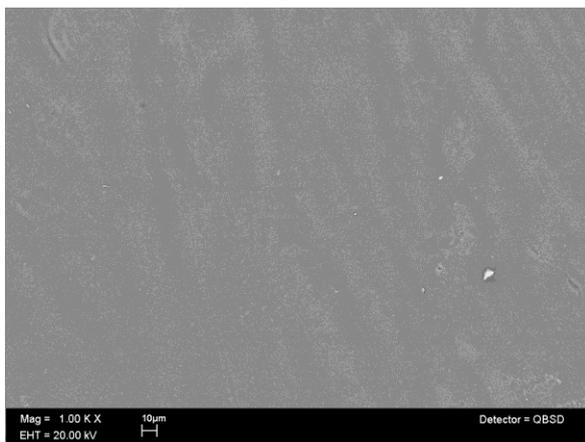


**Figura 73.** PCR/MMT 1%/30 ciclos/10KX

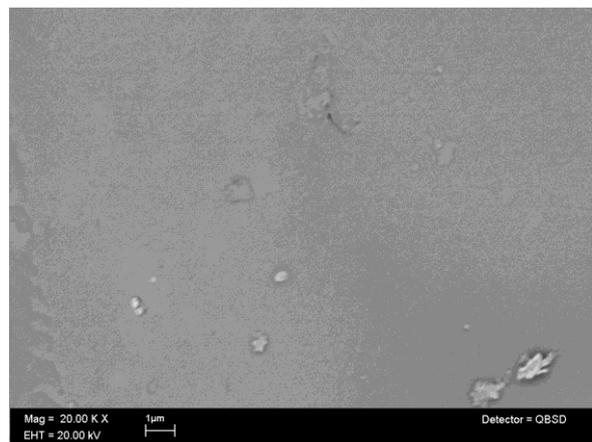


**Figura 74.** PCR/MMT 1%/30 ciclos/20KX

Las figuras 75 y 76 muestran la superficie interna de la mezcla de PCR/MMT 1%\*, sin hidrólisis. En este caso tampoco se logra identificar a la arcilla y no se observan aglomeraciones de ésta.

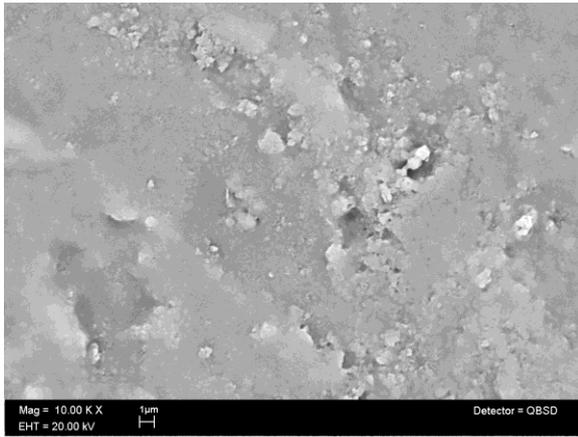


**Figura 75.** PCR/MMT 1%\*/sin hidrólisis/1KX

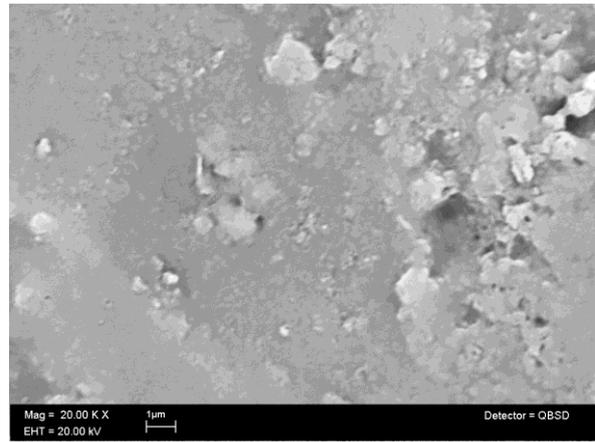


**Figura 76.** PCR/MMT 1%\*/sin hidrólisis/20KX

Las figuras 77 y 78 dan cuenta de la hidrólisis que sufre la mezcla de PCR/MMT 1%\*. En este caso podemos decir que la presencia de microfracturas es mayor que en la mezcla de 1% de arcilla, en las figuras 73 y 74; sin embargo, no podemos asegurar que la hidrólisis que sufre sea mayor o menor. Se puede concluir que a pesar de contener arcilla es evidente la existencia de un ataque por hidrólisis.



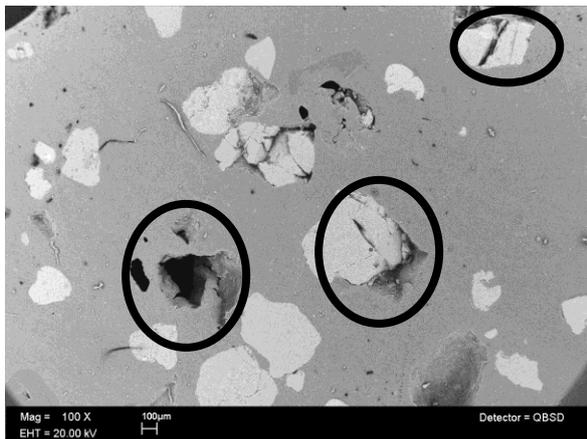
**Figura 77.** PCR/MMT 1%\*/30 ciclos/10KX



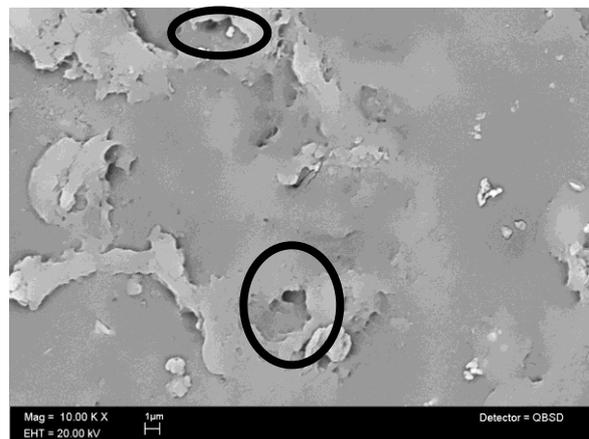
**Figura 78.** PCR/MMT 1%\*/30 ciclos/20KX

#### **4.4.2.4 Estudios de las partes internas de las muestras de arcilla y arena.**

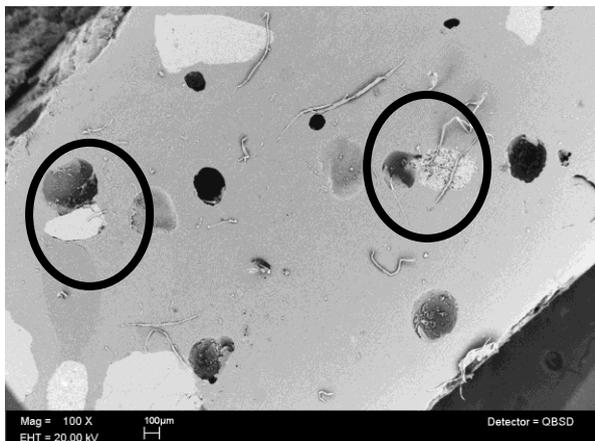
Finalmente tenemos las figuras 79 y 80 que corresponden a la mezcla de PCR/MMT 1%/AR 40% con 30 ciclos de hidrólisis, así como las figuras 81 y 82 que muestran la superficie interna de la mezcla PCR/ MMT 1%/AR20%. No se aprecia diferencia entre la mezcla con 20 y 40 % de arena, pero en ambas se lleva a cabo un cierto grado de hidrólisis, pues en los dos casos es posible apreciar las microfracturas que originan las microcavidades producidas por el ataque hidrolítico (círculos negros de las figuras 80 y 82). En las figuras 79 y 81 se viene a confirmar la hipótesis propuesta en la sección de propiedades mecánicas, pues es notoria la pobre adhesión entre los granos de la arena y de la matriz polimérica, ya que en la interface se observan grandes espacios vacíos, los cuales son puntos que originan fallas en el material al someterlo a esfuerzos. Este efecto se aprecia en la pruebas de tensión. Es probable que la formación de tales huecos o que la falta de una buena adhesión entre policarbonato y los granos se deba, en parte, al tamaño de los propios granos, pues entre más grande sean, más difícil será incorporarlos a la matriz. También se puede deber a la falta de afinidad entre los dos materiales.



**Figura 79.** PCR/MMT 1%/AR 40%/30 ciclos/100X



**Figura 80.** PCR/MMT 1%/AR 40%/30 ciclos/10KX



**Figura 81.** PCR/MMT 1%/AR 20%/30 ciclos/100X



**Figura 82.** PCR/MMT 1%/AR 20%/30 ciclos/10KX

Con este estudio también se observa la presencia de un cierto grado de hidrólisis en los materiales con arena y/o arcilla y que la interface entre la matriz polimérica y los granos de arena se forman cavidades (círculos negros en las figuras 79 y 81).

#### **4.4.2.5 Estudio de las superficies de fractura**

El tipo de falla a tensión que presenta el policarbonato indica el grado de degradación que tiene [Gardner, 1979]. El tipo de fractura depende, en parte, de la presencia de microcavidades, así como de la rapidez de deformación, la humedad relativa y la temperatura [Gardner, 1979].

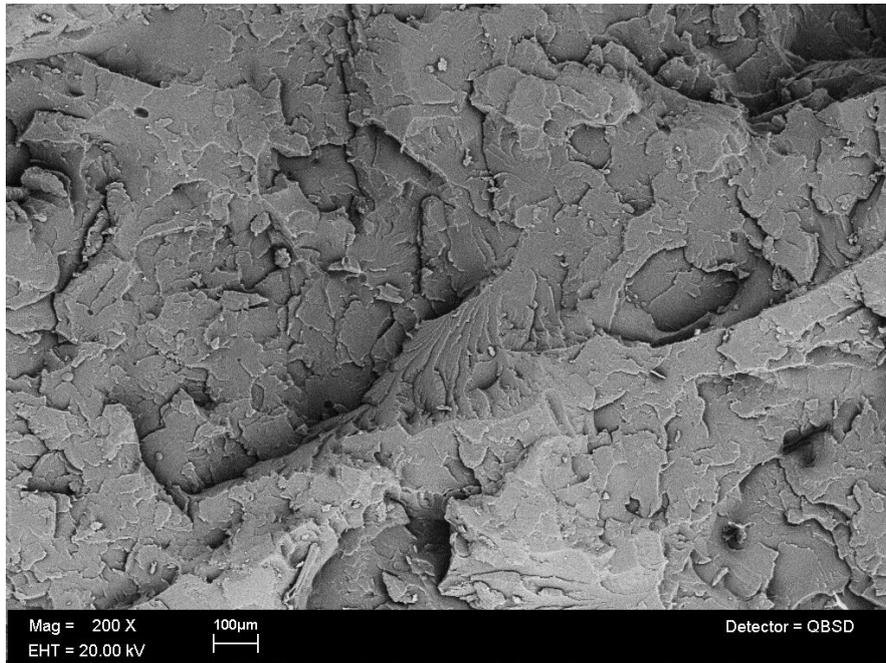
Por otra parte, la forma de la superficie es indicativo de la disminución de pesos moleculares así como de la susceptibilidad a la hidrólisis [Gardner, 1979]. Cuando la falla es de tipo frágil pueden presentarse 4 regiones, cuya aparición dependerá del grado de degradación. La región I corresponde a una degradación ligera, y se caracteriza por la presencia de zonas de bandas y zonas rugosas. La región II señala una pérdida aproximada del 25% del peso molecular y se caracteriza por la separación de las zonas rugosas y las zonas con bandas en dominios separados. En la región III se da la formación de un bordo a lo largo de la superficie de fractura. La región IV es bastante rugosa e irregular aunque no tiene características especiales; ambas regiones indican pérdidas mayores al 25% en el peso molecular [Gardner, 1979].

La superficie de una falla frágil es caracterizada por bandas o tiras, además de regiones "rugosas". Conforme aumenta la degradación (que implica una disminución del peso molecular) [Gardner, 1979] dichas bandas crecen en longitud y número y las zonas rugosas se perciben más finas. La transición de la Región I a la II se caracteriza específicamente por la separación de las regiones con bandas y las regiones granuladas [Gardner, 1979]. Con la información anterior es fácil apreciar que, al examinar las figuras de las diversas mezclas hidrolizadas, las regiones de banda así como las regiones rugosas están combinadas, lo que indica que no se logró alcanzar la región II y, por consiguiente, la degradación del policarbonato en todas las mezclas no es mayor al 25% del peso molecular.

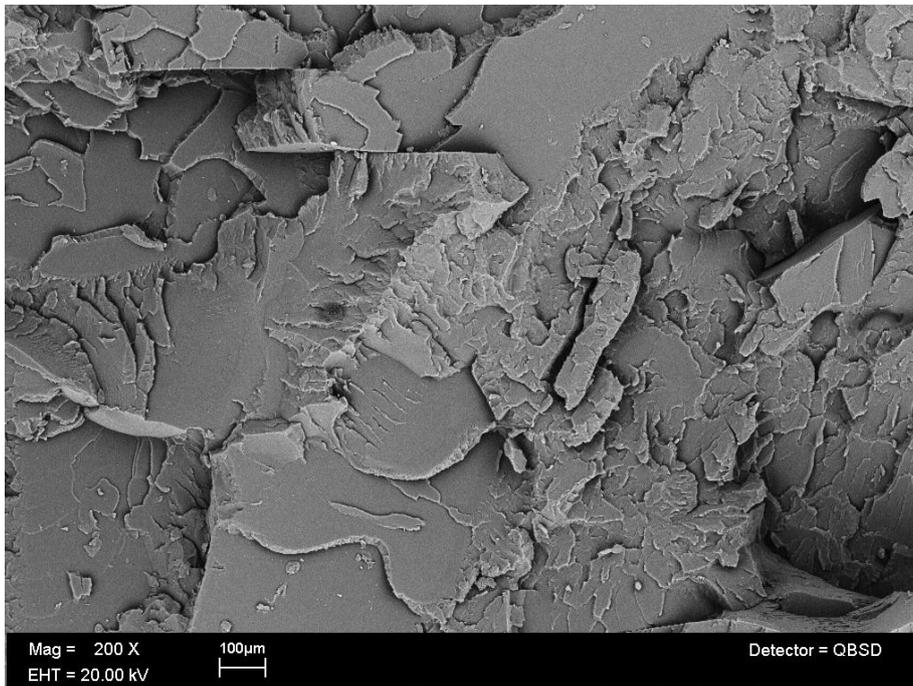
Según el estudio realizado por Gardner (1979), la transición de dúctil a frágil se alcanza en 12 días continuos de hidrólisis a 93°C, 100% RH y una rapidez de

deformación de 0.5cm/min. Para nuestro caso, como podemos apreciar en las figuras 83 a 98, el tipo de fractura que se aprecia en todas las mezclas incluyendo al PC virgen, es frágil; lo cual no significa, necesariamente, que se haya tenido una pérdida de peso molecular excesiva. Con el criterio de Gardner el policarbonato virgen sin hidrólisis en la figura 83 muestra falla frágil.

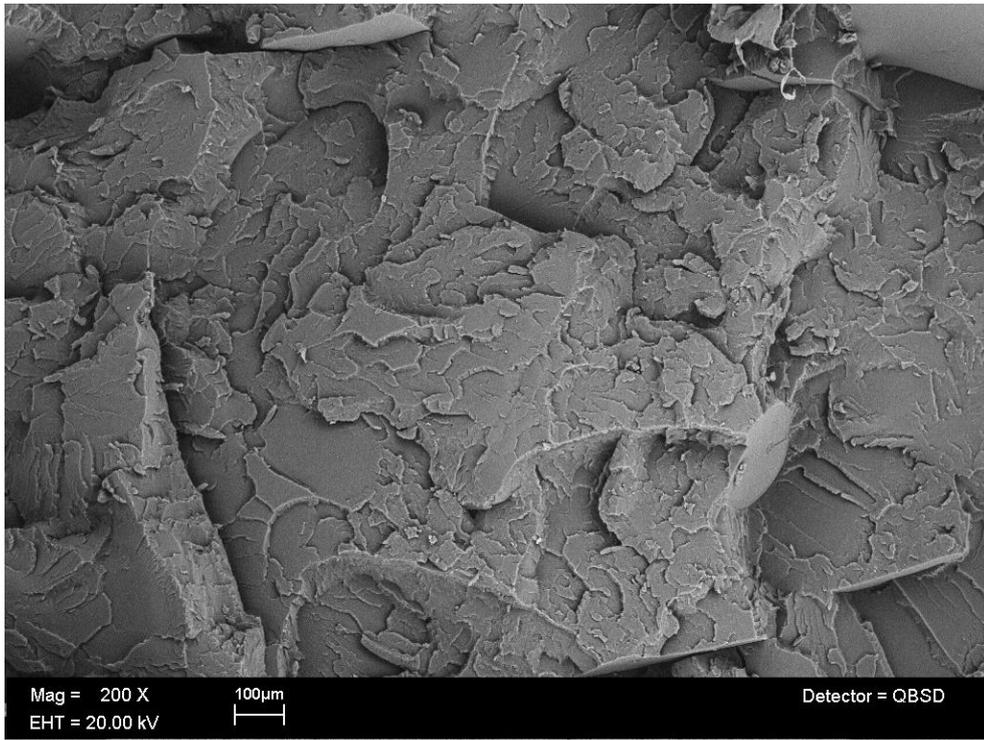
En las figuras 84 a 86 se muestra la superficie de fractura para los especímenes sometidos a hidrólisis de policarbonato virgen. Es fácil observar que aumenta su comportamiento frágil al aumentar los periodos de hidrólisis ya que se presentan más regiones planas, sin bandas ni rugosidades. En las muestras que contienen más bandas que zonas rugosas el policarbonato no ha sufrido gran degradación [Gardner, 1979]. En las imágenes correspondientes al policarbonato reciclado (figuras 87 a 90) la región rugosa aparece en todos los casos aunque es más fina y hay más zonas planas, lo que sugiere que este polímero ha sufrido una mayor degradación que el policarbonato virgen. También apreciamos que, conforme aumentan los periodos de hidrólisis, las longitudes de las bandas y la fineza de las zonas rugosas aumentan. Al hacer una comparación entre la imagen correspondiente al polímero sin hidrólisis (figura 87) y el hidrolizado a 30 ciclos (figura 90), observamos que la rugosidad es más fina para la muestra con 30 ciclos. También encontramos que en la muestra de PCR con 30 ciclos comienza a darse una ligera separación entre las zonas con bandas y las zonas rugosas. Sin embargo, es difícil apreciar los cambios ligeros en las superficies de fractura debido a que 30 ciclos de hidrólisis no son suficientes para que existan cambios significativos.



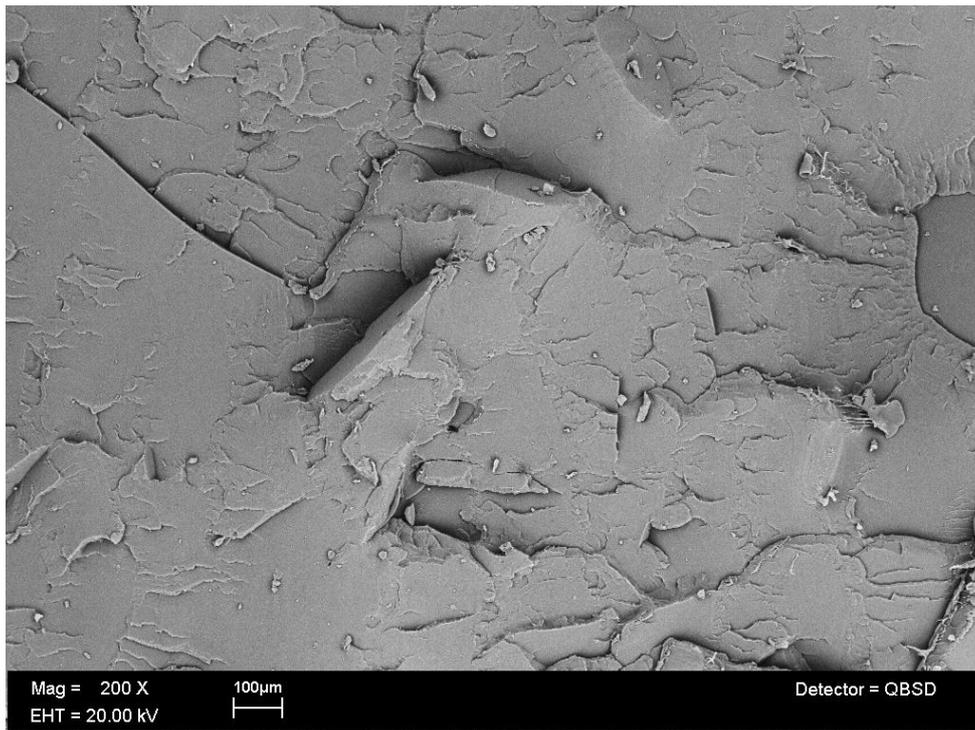
**Figura 83.** PC/Sin hidrólisis/200X



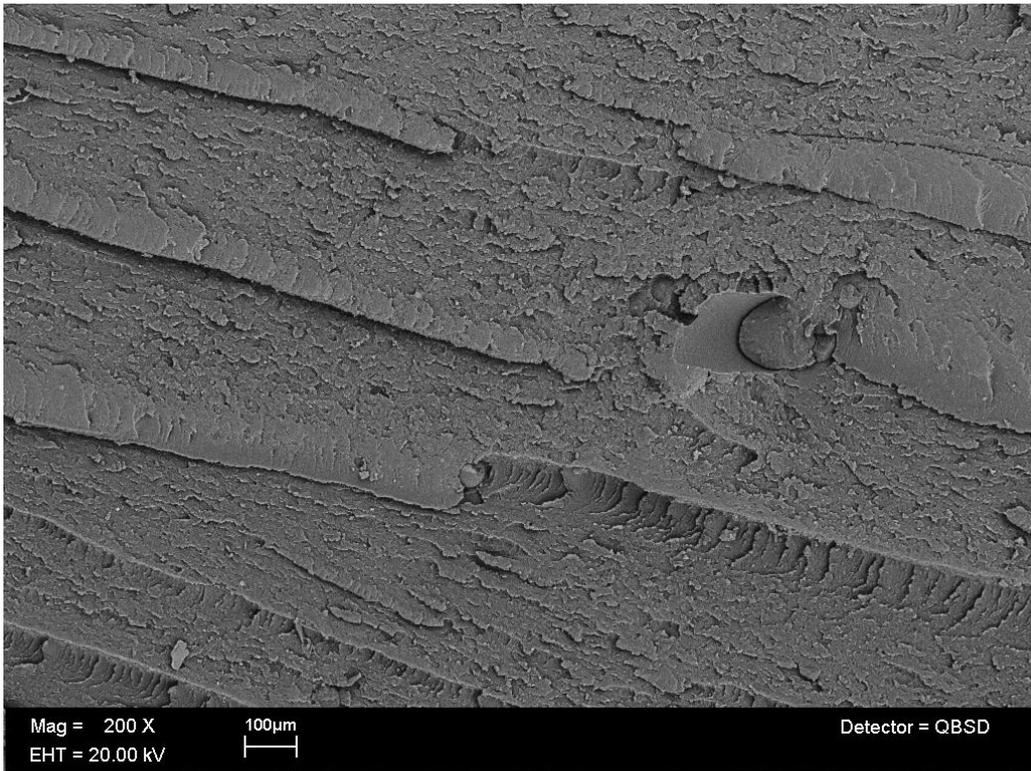
**Figura 84.** PC/10 ciclos/200X



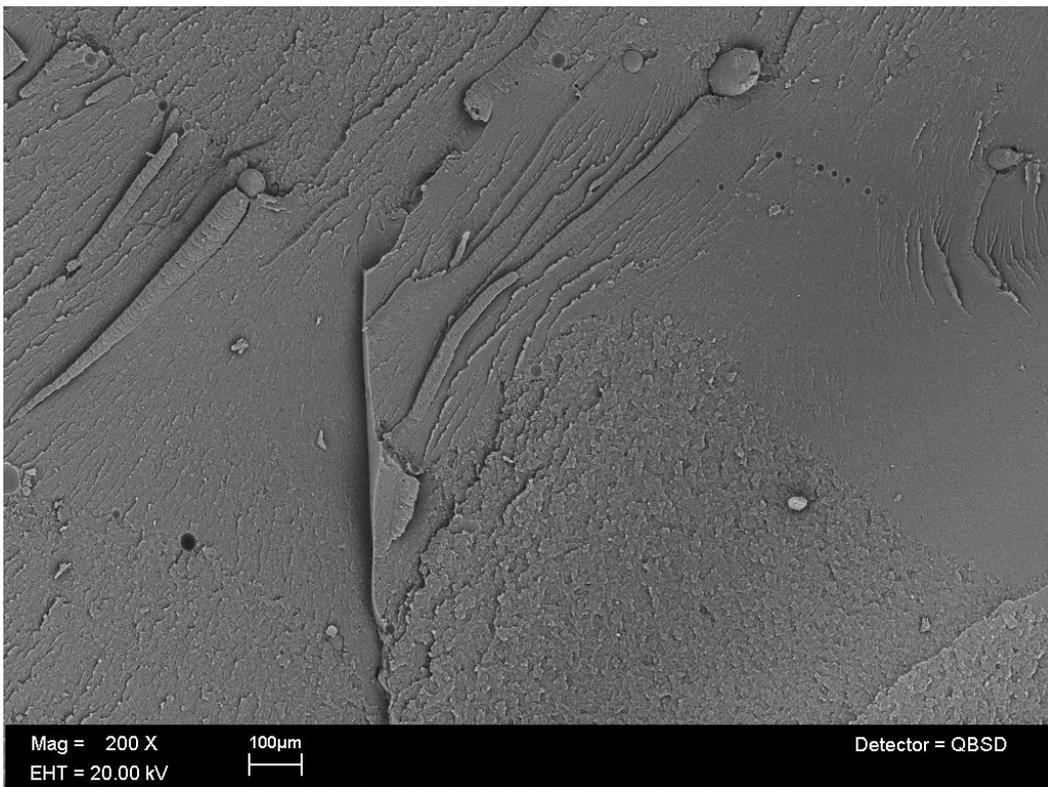
**Figura 85. PC/20 ciclos/200X**



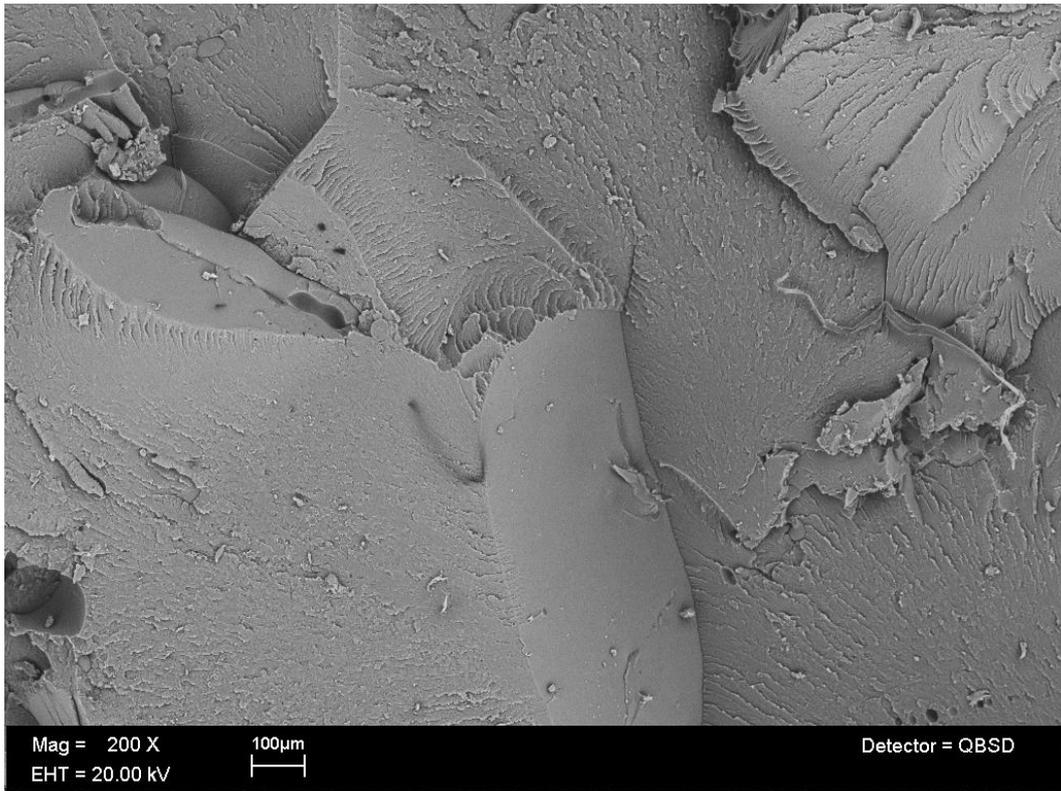
**Figura 86. PC/30 ciclos/200X**



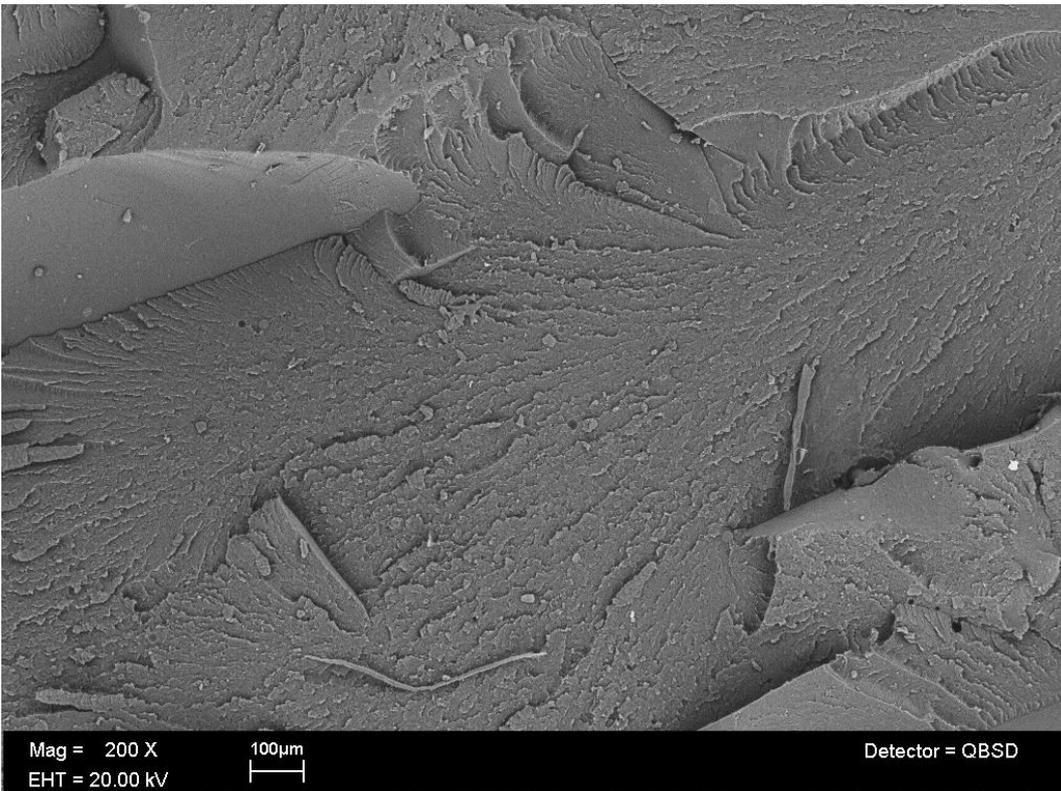
**Figura 87.** PCR/Sin Hidrólisis/200X



**Figura 88.** PCR/10 ciclos/200X



**Figura 89.** PCR/20 ciclos/200X

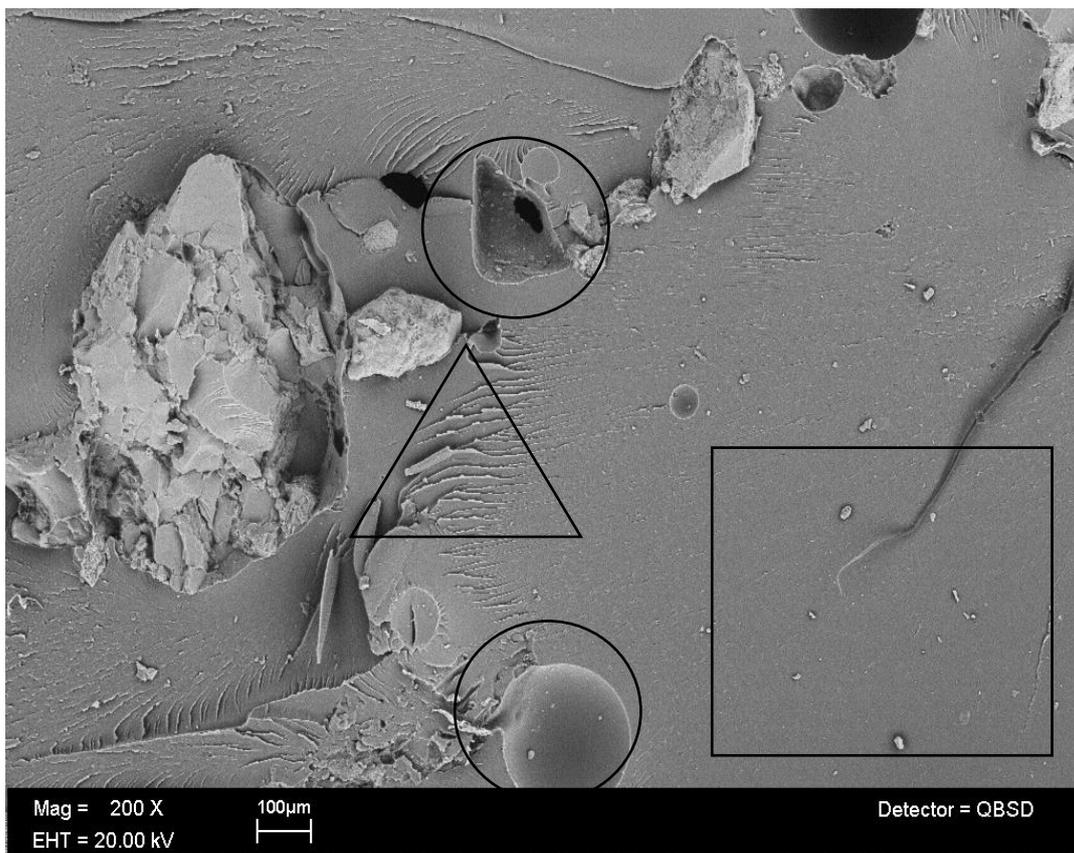


**Figura 90.** PCR/30 ciclos/200X

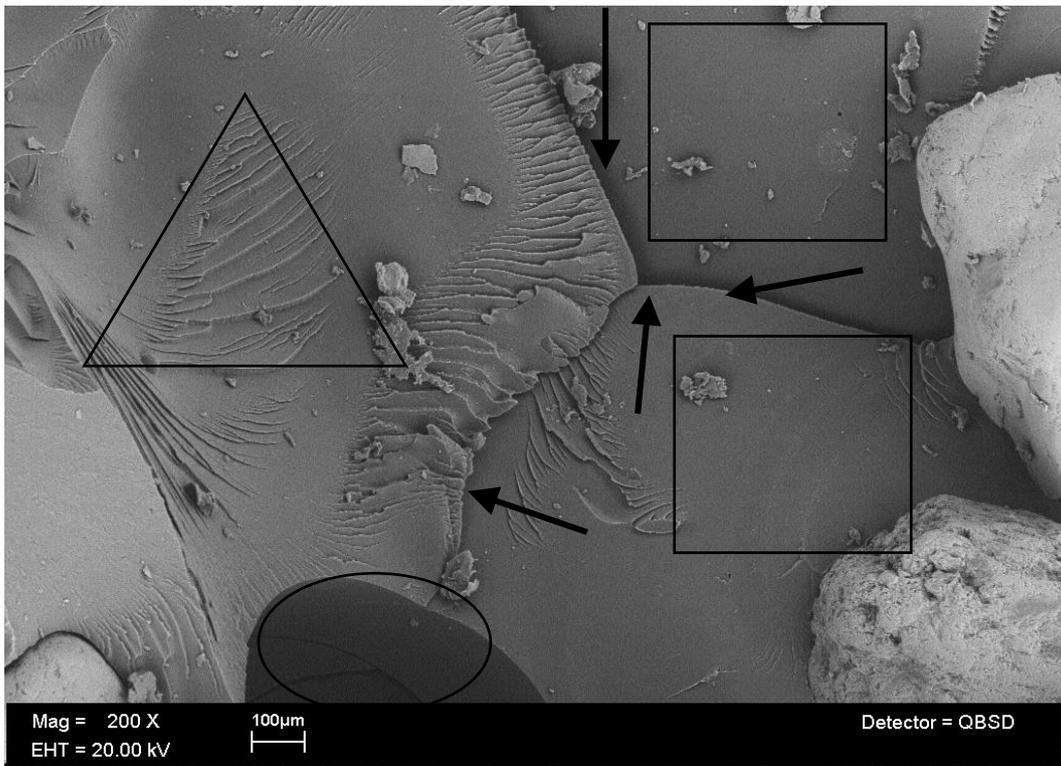
En las figuras 91 a 94 se ilustran las etapas de hidrólisis de la mezcla PCR/AR 20%. En éstas observamos que las zonas planas (cuadros negros) son más grandes y persisten en todos los casos de hidrólisis. Las zonas planas aparecen en las muestras sin arena al aumentar los ciclos de hidrólisis y con ello su fragilidad. También es posible apreciar la baja adhesión entre los granos de arena y policarbonato reciclado, ya que no hay desprendimientos del polímero en ciertas zonas que contenían granos de arena (círculos negros). Además, se da la aparición de grietas (Flechas negras) en las muestras sometidas a hidrólisis. Estas grietas comienzan a ser más grandes y profundas conforme aumentas los periodos de hidrólisis. En todos los casos apreciamos la ausencia de las regiones rugosas. Las regiones de bandas (triángulos negros) aparecen muy localizadas y sus longitudes son más chicas comparadas con las muestras de PC y PCR. Si nos apoyamos en los estudios de Gardner, al tener solo regiones de bandas con longitudes pequeñas, es posible decir que el policarbonato ha sufrido una menor degradación.

Para la mezcla PCR/AR 40% se observan los mismos resultados que se obtuvieron en las mezclas de PCR/AR 20% (ver figuras 95 a 98). De nueva cuenta, se vuelve a apreciar la ausencia de regiones rugosas. También se muestra que las pequeñas zonas de bandas si están presentes. Esto confirma que la arena está retardando de alguna manera la hidrólisis en la matriz polimérica. La explicación que se propone de cómo la arena puede evitar la hidrólisis del policarbonato se describe a continuación. Tomando en cuenta el tamaño de los granos de arena dispersos en la matriz polimérica, éstos son un obstáculo para la difusión del agua en la matriz, por lo que disminuyen tanto la concentración de equilibrio del agua como el coeficiente de difusión de ésta en el policarbonato. Ésto provoca que la diferencia entre

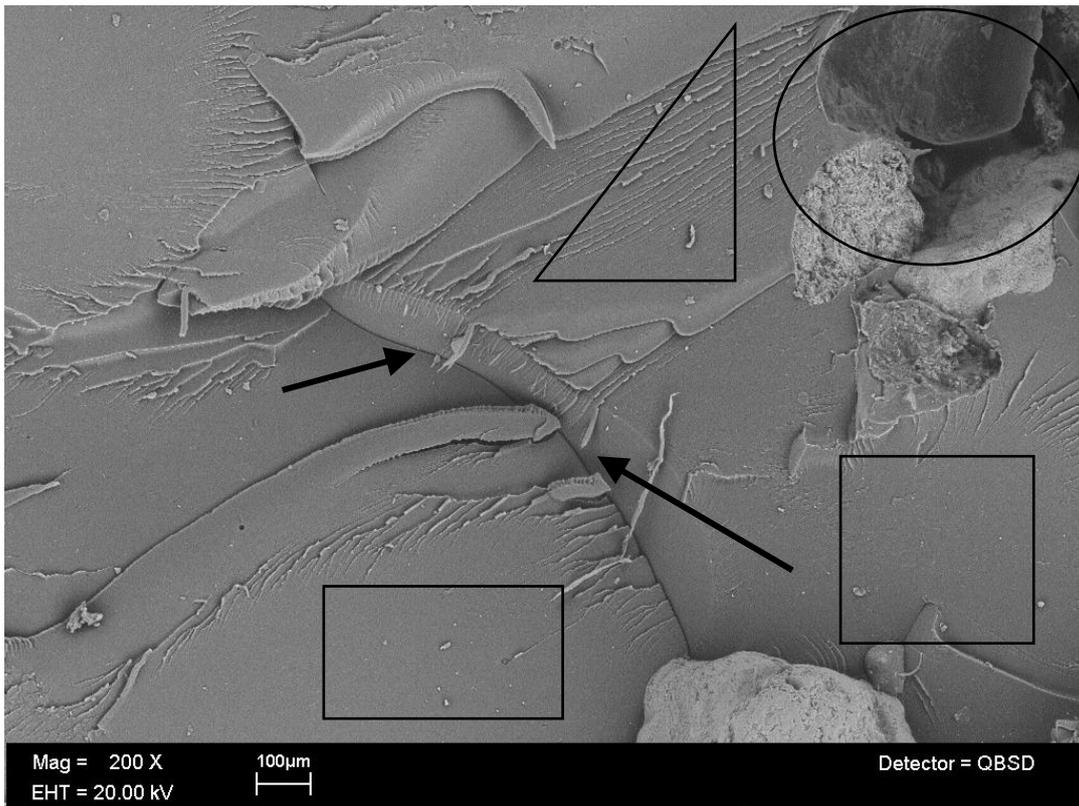
concentraciones de equilibrio no sea tan grande a las temperaturas ambiente y a 80°C, lo que conllevaría a retardar la formación de las microcavidades así como su crecimiento. Por lo que es de esperar una menor pérdida de peso molecular hasta 30 ciclos de hidrólisis. Sin embargo, al ver la amplia presencia de regiones planas en estas muestras (PCR/AR20% y PCR/AR40%), y la baja adherencia entre arena y policarbonato, se concluye que la arena adicionada fragiliza al polímero.



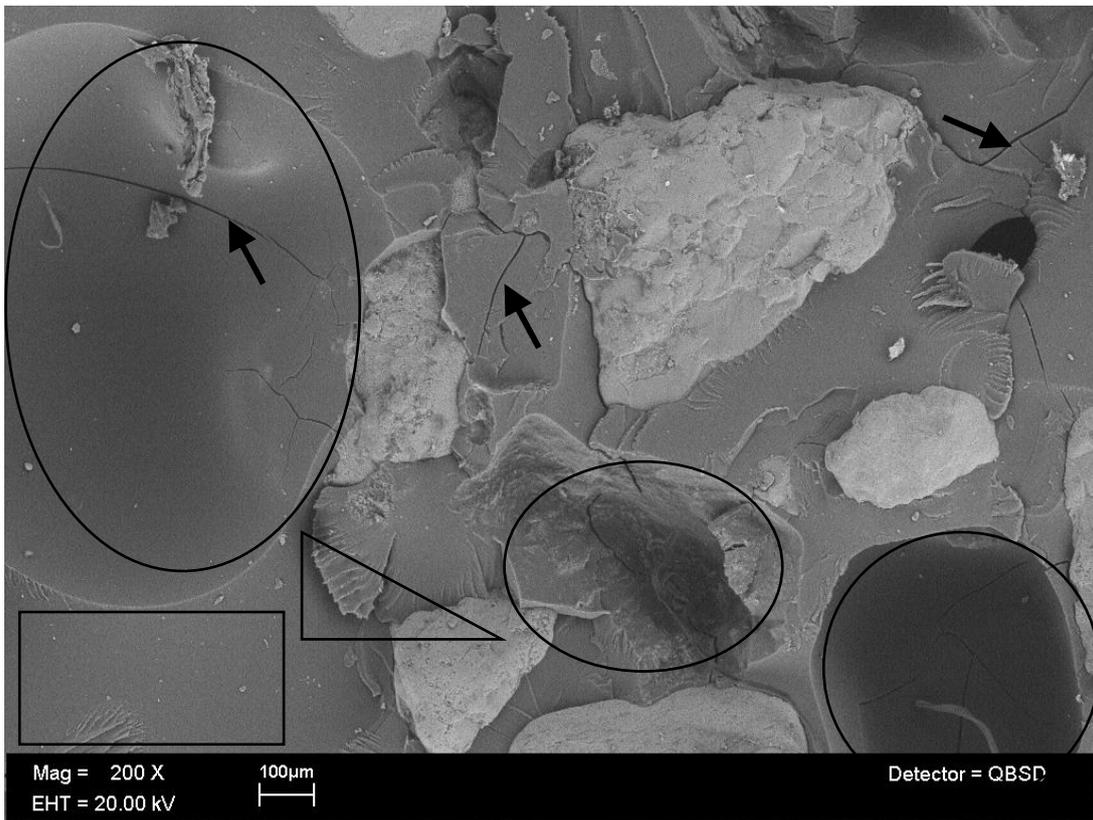
**Figura 91.** PCR/AR 20%/Sin Hidrólisis/200X



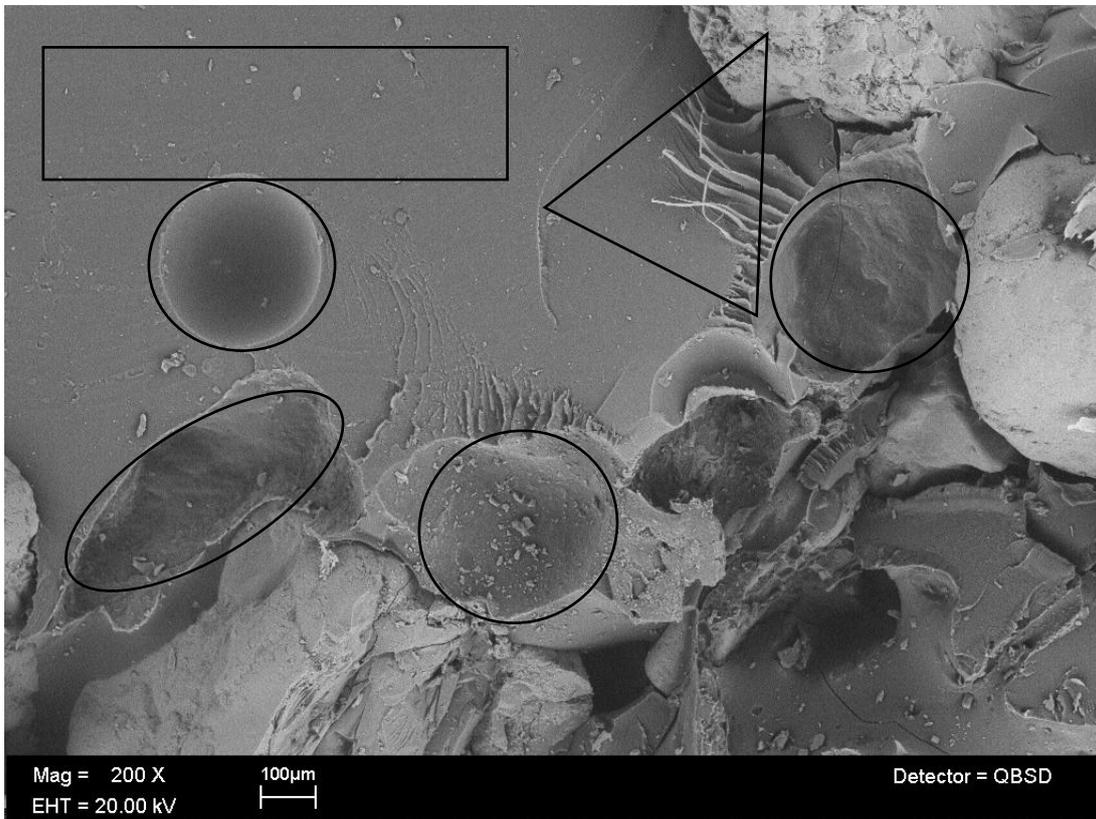
**Figura 92.** PCR/AR 20%/10 ciclos/200X



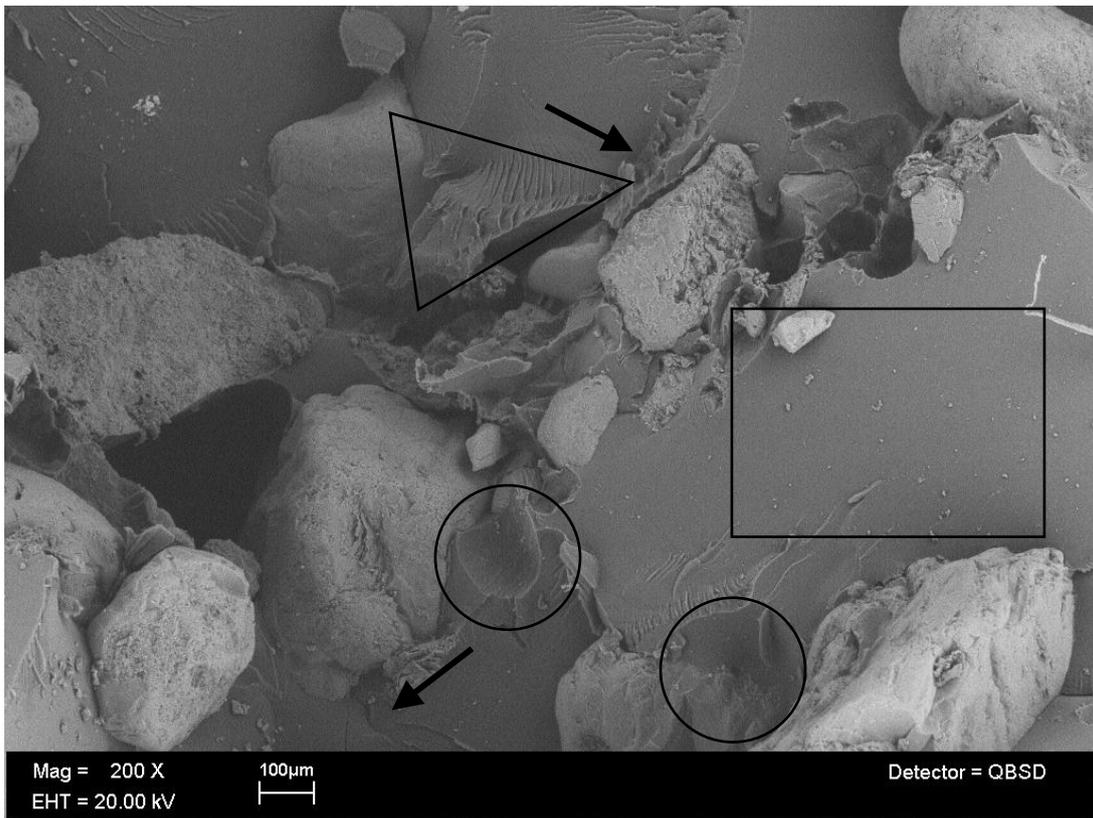
**Figura 93.** PCR/AR 20%/20 ciclos/1KX



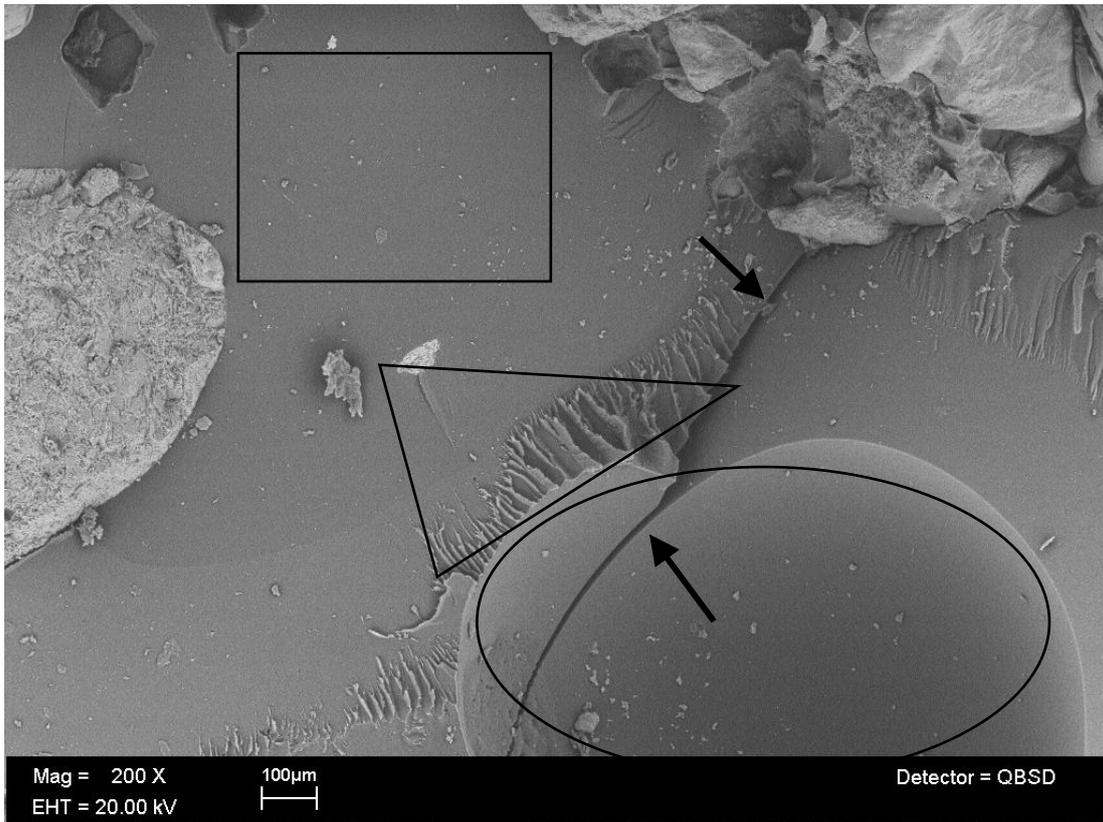
**Figura 94.** PCR/AR 20%/30 ciclos/200X



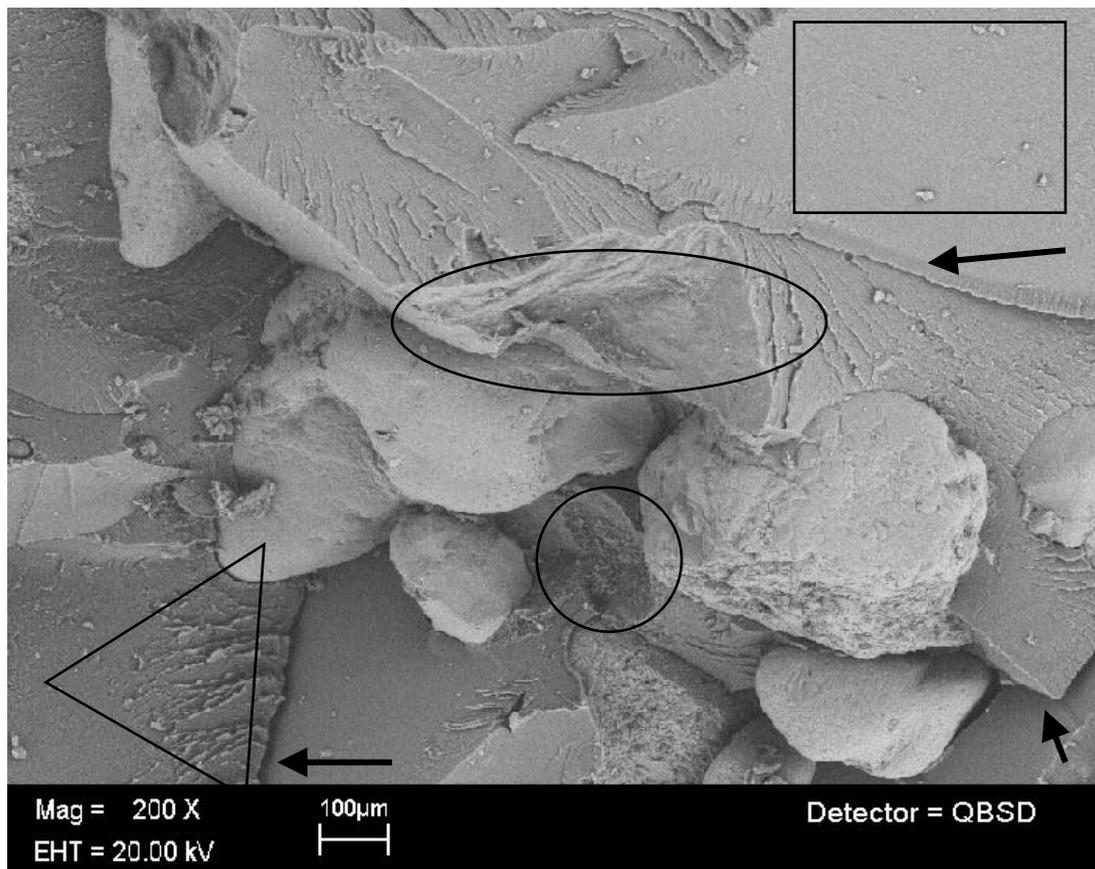
**Figura 95.** PCR/AR 40%/Sin Hidrólisis/200X



**Figura 96.** PCR/AR 40%/10 ciclos/200X



**Figura 97.** PCR/AR 40%/20 ciclos/200X



*Figura 98. PCR/AR 40%/30 ciclos/200X*

Si se requiere de una mayor amplitud de las imágenes, se sugiere revisar el anexo VI, en el cual se muestran las micrografías correspondientes a las mismas mezclas antes expuestas, solo que los aumentos corresponde a 500X y 100X. Aquí se observa que no existe una diferencia clara al usar 20 o 40 % en peso de arena, pues los resultados para ambas son muy similares.

## 5. CONCLUSIONES

El policarbonato reciclado de discos compactos empleado en este trabajo presenta mayor degradación a la hidrólisis, comparada con el policarbonato virgen. Ésto se aprecia al obtener propiedades mecánicas más pobres así como regiones rugosas más finas en la superficie de fractura.

Hasta los 30 ciclos de hidrólisis parece haber una disminución considerable en el módulo elástico para policarbonato virgen y reciclado. Mientras que la resistencia a la tensión decrece moderadamente.

La mejora en la resistencia a la tensión y módulo elástico en las muestras de policarbonato reciclado que puede obtenerse, con el empleo de la arcilla montmorillonita, es despreciable. Ésto se debe a la gran degradación que ocasiona al policarbonato reciclado el uso de compuestos orgánicos (tabla 10) para la expansión de los planos de la montmorillonita. También influye la baja cantidad de arcilla trabajada.

La hidrólisis produce en el policarbonato (virgen y reciclado) la formación de microcavidades, a partir de los 10 ciclos de hidrólisis. Dichas microcavidades son regiones que contienen grietas, las cuales pueden desencadenar fracturas con mayor rapidez, lo que se traduce en una disminución de la resistencia a la tensión.

La adición de arena logra atenuar la hidrólisis en el policarbonato, esto ocurre al menos a 30 ciclos de exposición a 25°C y 80°C con total inmersión en agua destilada.

La presencia de la arena en los porcentajes empleados (20 y 40%) es suficiente para disminuir tanto la resistencia a la tensión como el módulo elástico del policarbonato reciclado. Ésto se debe principalmente a que el tamaño de la arena es grande (diámetro aproximado del grano: 0.718 mm) y no se logra una buena adhesión entre el policarbonato reciclado y los granos de la arena.

De acuerdo al estudio por microscopía electrónica de barrido de la superficie de falla por tensión, la adición de arena fragiliza a las muestras de policarbonato reciclado, esto se aprecia con el aumento en la presencia de regiones planas y con la aparición de grietas profundas en la superficie de fractura. También exhiben una menor resistencia a la aplicación de cargas.

Las mezclas con montmorillonita y arena (juntas) son las que presentan peores propiedades mecánicas (resistencia a la tensión y módulo elástico).

El óxido de zinc nanométrico obtenido no se distribuye adecuadamente en la matriz polimérica, lo que genera grandes aglomeraciones. Estas aglomeraciones son concentradoras de esfuerzos y tienden a disminuir la resistencia a la tensión del policarbonato

## 6. RECOMENDACIONES

A continuación se muestran algunas recomendaciones y alternativas derivadas del análisis de los resultados y conclusiones que se expresaron antes.

La mejor manera de combinar el policarbonato con la arcilla no parece ser a través de la extrusión. Se propone que esta mezcla se haga por disolución. Así se podrá mejorar la distribución de la arcilla en el polímero y se podrá trabajar con mayores cantidades de ésta.

Como el policarbonato muestra alta degradación previa, es conveniente subsanar dicha degradación, con mezclas de policarbonato reciclado y policarbonato virgen y no únicamente con policarbonato reciclado. Otra alternativa es la adición de un aditivo como el RECYCLOBLEND 660.

Es conveniente usar arena de menor tamaño, tal vez de 0.2mm o aún menor. Esto mejoraría su distribución en el policarbonato, y muy probablemente existiría un mejor recubrimiento de los granos por el policarbonato, lo que conllevaría a disminuir el efecto de la arena sobre las propiedades mecánicas del polímero.

Disminuir la concentración de la arena a cantidades menores al 10% en peso, ya que 20 y 40 % en peso resultan en una gran disminución del módulo elástico y la resistencia a la tensión del policarbonato reciclado

Para comprobar de manera cuantitativa la hidrólisis en el policarbonato, se recomienda medir el peso molecular del policarbonato antes y después de cada ciclo de hidrólisis. También es conveniente determinar el peso de cada probeta en intervalos de tiempo fijos. De esta manera se sabrá cuanta agua ha ganado cada probeta, pudiendo determinar el coeficiente de difusión y la concentración de equilibrio correspondiente. Estos resultados permitirán calcular la rapidez con la que se pierde el peso molecular, es decir saber que tan rápido se degrada el polímero.

Para lograr observar la distribución de las arcillas en el policarbonato, se sugiere emplear la microscopía de transmisión electrónica, sin embargo no es una garantía el poder apreciarla si se trabaja con bajas cantidades de arcilla.

## 7. BIBLIOGRAFÍA

Almansa Carrascosa Cristina, "Microscopia Electrónica de Transmisión", *Universidad de Alicante*, actualización 08/07/2009, [11/04/2010], disponible en [http://www.ua.es/es/investigacion/sti/servicios/analisis\\_instrumental/microscopia/em.html](http://www.ua.es/es/investigacion/sti/servicios/analisis_instrumental/microscopia/em.html)

Andrade Campo E. J., Haristizabal H., Rodriguez-Paez J. E. *Síntesis de ZnO con morfología acicular por el método de precipitación controlada (MPC) y su uso como refuerzo de elastómeros*, Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. 2006, Vol. 45, No. 4, pp. 283-288

Anguita Delgado Ramón, *Extrusión de Plásticos Teoría y Equipos Parte 1*. Ed. H. Blume Ediciones, Madrid España. 1977, pp. 15 – 41.

Anguita Delgado Ramón, *Moldeo por Compresión y Transferencia*, Ed. Blume, España, 1975, pp. 1-129.

Askeland Donald R. Phulé Pradeep P., *The Science and Engineering of Materials*, Ed. Thomson, USA, 2003, pp. 120-121

ADTM-D4703, Standard Practice for Compression Molding Thermoplastic Materials into Test Specimens, Plaques, or Sheets.

ASTM-D638-99. Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics

Bair H. E., Falcone D. R., Hellman M. Y., Johnson G. E., Kelleher P. G., *Hydrolysis of Polycarbonate to yield BPA*, Journal of Applied Polymer Science, 1981, Vol. 26, pp. 1777-1786.

Besoain Eduardo, *Mineralogía de Arcillas de Suelos*, Ed. Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura. San José, Costa Rica, 1985. pp. 384-399.

Brent Strong A., *Plastics Materials and Processing (2ª Ed.)*, Ed. Prentice Hall, New Jersey, USA, 2000, pp. 244-245.

Casillas Hernández José Luis, Tesis de Licenciatura, *Preparación de mezclas policarbonato-elastómero termoplástico con alta resistencia a la degradación por hidrólisis*, Facultad de Química, UNAM, 2010.

Chennupati Jagadish, Stephen Pearton., *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures, Processing, Properties and Applications*. Ed. Elsevier, Oxford UK, 2006, pp.1-20.

Cullity B. D., Stock S. R., *Elements of X-Ray Diffraction (3a Ed.)*, Ed. Prentice Hall, New Jersey, USA, 2001, pp. 89-183.

Delmonte John, *Moldeo de Plásticos*. Ed. José Montescó, Barcelona, España, 1967, pp. 267-333.

Departamento de Ciencia de Polímeros, Universidad del sur de Mississippi (MSU), “La Transición vítrea”, *Polymer Science learning Center*, actualización 2006, [11/04/2010], disponible en <http://www.pslc.ws/spanish/tg.htm>

García García Cristobal, Tesis de Licenciatura, *Modificación de Distintos tipos de arcillas con alcoholes para la preparación de nanocompuestos con politereftalato de etileno*, Facultad de Química, UNAM, 2008.

Gardner Robert J., Martin Jhon R., *Humid Aging of Plastics: Effect of Molecular Weight on Mechanical Properties and Fracture morphology of Polycarbonate*, Journal of Applied Polymer Science, 1979, Vol. 24, pp.1269-1280.

Ghorbel I., Akele N. Thominette F., Spiteri P., Verdu J., *Hydrolytic Aging of Polycarbonate. II. Hydrolysis Kinetics, Effects on Static Stresses*, Journal of Applied Polymer Science, 1995, Vol. 55, pp. 173-179.

Ghorbel I., Thominette F., Spiteri P., Verdu J., *Hydrolytic Aging of Polycarbonate. I. Physical Aspects*, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 55, pp. 163-171.

Golovoy A., Zinbo M., *Water Sorption and Hydrolytic Stability of Polycarbonates*, Polymer Engineering and Science, 1989, Vol. 29, No. 24, pp. 1733-1737.

Gonzalez Roberto, Pareja Ramiro, Ballesteros Carmen, *Microscopía Electrónica*, Ed. Eudema, Madrid, España, 1991. pp 36 – 75.

Hibbeler R. C., *Mecánica de Materiales (1ª Ed.)*, Ed. Compañía Editorial Continental S. A de C. V., México ,1995, pp.22-95.

Instituto del Plástico Industrial, *Enciclopedia del Plástico Tomo 3 (2ª Ed.)*, Ed. Instituto Mexicano del Plástico Industrial, México, 2002, pp. 95-250

Larena Pellejero Alicia, Jiménez de Ochoa Sergio, Solicitud de Patente, *Método de Moldeo por Compresión de Termoplásticos Reforzados*, Oficina Española de Patentes y Marcas, Número de Publicación: 2260998, 2006.

Mallick P.K., *Composite Engineering Handbook*, Ed. Marcel Decker Inc., New York, USA, 1997, pp 1-15.

Mckeen Lauren W., William Andrew, *The Effect of Temperature and Other Factors on Plastics and Elastomers (2ª Ed.)*. New York, USA, 2008, pp. 7-14.

Mitsunaga Masaki, Ito Yasuhito, Sinha Ray Suprakas, Okamoto Masami, Hironaka Katsuhiko, *Intercalated Polycarbonate/Clay Nanocomposites: Nanostructure Control and Foam Processing*, Macromolecular Material Engineering, 2003, Vol. 288, No. 7 pp. 543-548.

Petrie S. P., Dibenedetto A. T., Miltz J., *Effects of the State of Stress on the Toughness of Polycarbonate*, Polymer Engineering and Science, 1978, Vol. 18 No. 16, pp. 1200-1208.

Pettijohn F. J., Potter Paul E., Siever Raymond, *Sand and Sandstone*, New York, USA, 1987, pp. 1-71.

Pryde C. A., Hellman M. Y., *Solid State Hydrolysis of Bisphenol-A Polycarbonate. I Effect of Phenolic End Groups*, Journal of Applied Polymer Science, 1980, Vol. 25, pp. 2573-2587.

Rauwendal Chris, *Polymer Extrusion* (3<sup>a</sup> Ed), Ed. Hanser Publishers, New York, USA, 1994, pp. 1.

Robeson L. M., Crisafulli S. T., *Microcavity Formation in Engineering Polymers Exposed to Hot Water*, Journal of Applied Polymer Science, 1983, Vol. 28, pp. 2925-2936.

Rosato Dominik V., Rosato Donald V., *Injection Molding Handbook*, Ed. Van Nostrand Reinhold. New York, USA, 1986, pp. 543-557.

Scheirs John, *Compositional and Failure Analysis of Polymers. A practical Approach*, John Wiley and Sons. USA. 2000. pp. 368-370.

Schilling F. C., Ringo W. M., Sloane N. J. A., Bovey F. A., *Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Study of the Hydrolysis of Bisphenol A Polycarbonate*, Macromolecules, 1981, Vol. 14, pp. 532-537.

Schwartz Mel M., *Composite Materials Handbook*, (2<sup>a</sup> Ed.), Ed. Mc Graw Hill, New York USA, 1992, pp.1.1-1.5

Schweitzer Philip A., *Mechanical and Corrosion-Resistant Properties of Plastics and Elastomers*, Ed. Marcel Dekker Inc., New York, USA, 2000. pp. 81-86.

Shackelford James, *Ciencia de Materiales para Ingenieros* (3<sup>a</sup> Ed.), Ed. Prentice Hall, México, 1992, pp. 95-96.

Smith William F. Hashemi Javad, *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de Materiales* (4<sup>a</sup> Ed.), Ed. McGraw Hill, México, 2006, pp. 115-118.

Suresh G. Advani, *Processing and Properties of Nanocomposites*, Ed. World Scientific, USA, 2007, pp 247-319.

Vincent Vela María Cinta, Alvarez Blanco Silvia, Zaragoza Carbonell José Luís, *Principales Polímeros Comerciales*, Ed. Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España, 2006. pp. 57-59.

West Anthony R., *Basic Solid State Chemistry* (2a Ed.), Ed. John Wiley and Sons, Chichester, USA, 1999, pp. 413-417.

West Anthony R., *Solid State Chemistry and its Applications*, Ed. John Wiley and Sons, USA, 1990, pp. 115-186.

Wright John D., Sommerdijk Nico A. J. M., *Sol-Gel Materials. Chemistry and applications*, Ed. CRC press, USA, 2001, pp. 1-67

Yañez María Julia, Sorrivas de Lozano Viviana, “Apuntes Microscopía Electrónica”, *CCT-BBca CONICET*, [11/04/2010], disponible en [http://www.criba.edu.ar/cribabb/servicios/secegrin/microscopia/apunte\\_col.htm](http://www.criba.edu.ar/cribabb/servicios/secegrin/microscopia/apunte_col.htm)

## 8. ANEXO I

### DESCRIPCIÓN DEL EXTRUSOR EMPLEADO

#### Extrusor simple marca Nieto

Flujo Volumétrico máximo:~6700cm<sup>3</sup>/min

Flujo promedio del dado para perfil tubular:~500cm<sup>3</sup>/min, ~30kg/hr

Rapideces reales del husillo :38, 48, 59 RPM

#### Motor

- Potencia: 10HP
- Frecuencia: 60Hz
- Rapidez máxima de 1735 RPM
- Aislamiento de Clase B
- Voltaje de Operación 220/440V

#### Transmisión

- Reductor de Rapidez CEA tipo 2520D de engranes helicoidales
- Entrada máxima 1750 RPM
- Relación 14-1
- Potencia máxima a la entrada de 24 HP
- Transmisión de poleas de reducción de rapidez para doble banda
- Relaciones de diámetros: 400 x 170 mm, 400 x 140 mm, 400 x 110 mm

## **Cañón**

- Diámetro interno de 51mm
- Diámetro externo de 90mm
- Longitud de 1071mm
- Relación (L/D): 21

## **Husillo**

- Husillo universal (para polietileno) con ángulo de 17°
- Longitud: 1067mm
- Diámetro de 49.7mm
- Profundidad de canal: 7.85mm
- Ancho del filete: ~7.5mm
- Paso variable: 34.15 – 43.95mm

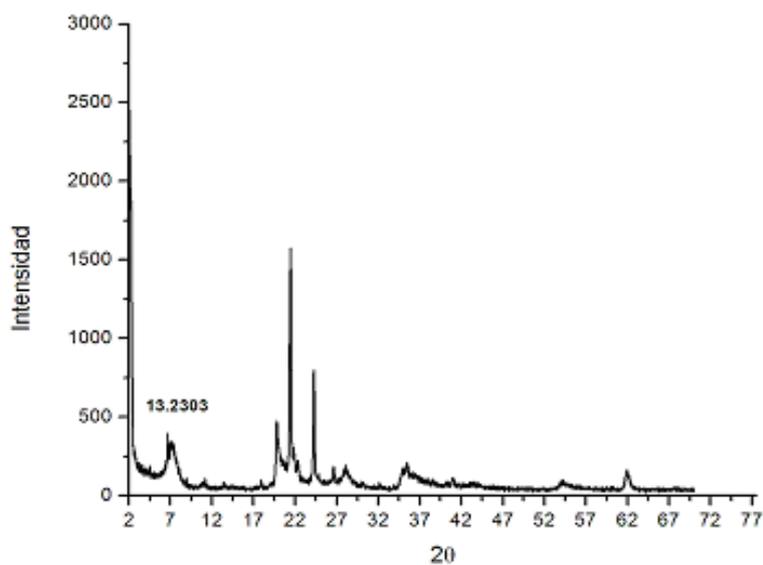
## **Control de Presión**

- Medidor de Presión Dynisco PG441R-5M-6"/0-u
- Intervalo de operación: 0-500 psi.

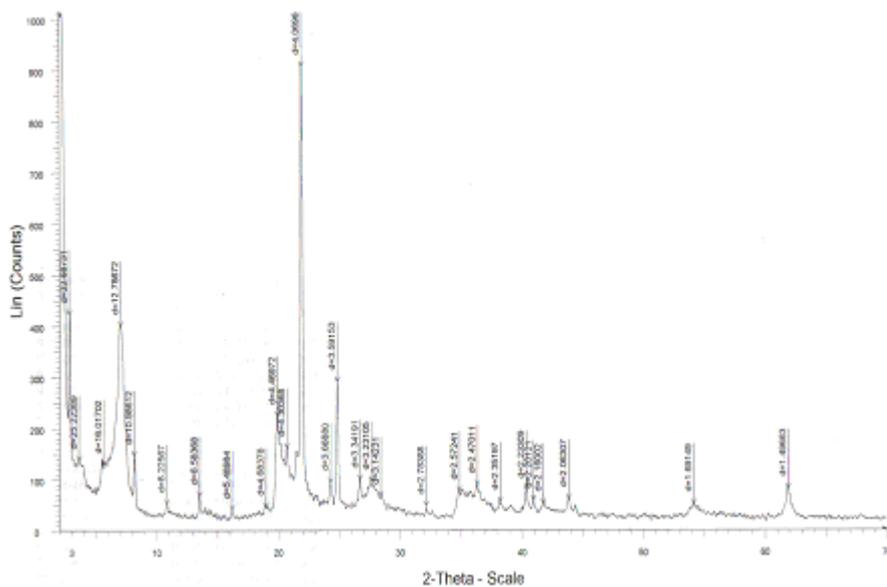
## 9. ANEXO II

### DIFRACTOGRAMAS DE LOS DISOLVENTES EMPLEADO CON MONTMORILLONITA

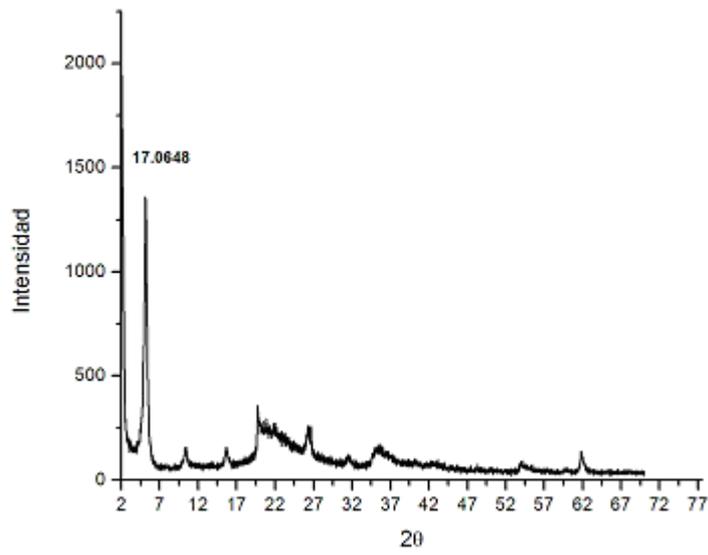
A continuación se presentan los difractogramas correspondientes a los disolventes empleados con montmorillonita.



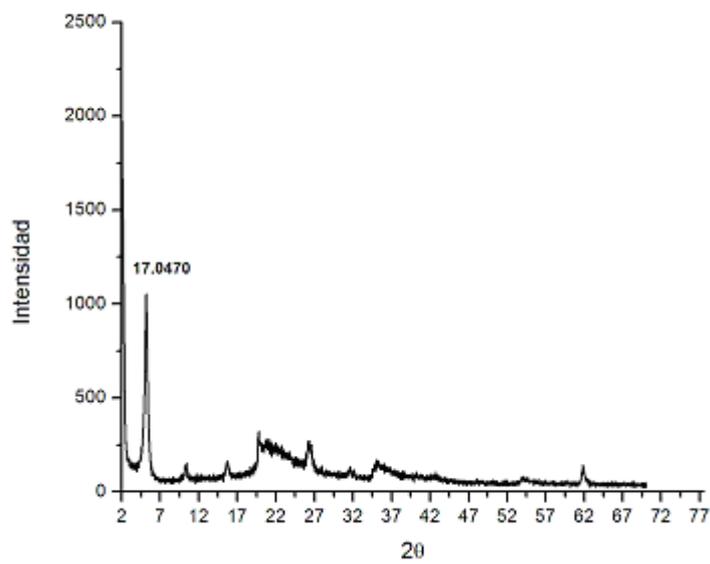
*Figura 99. MMT con 1-tetradecanol*



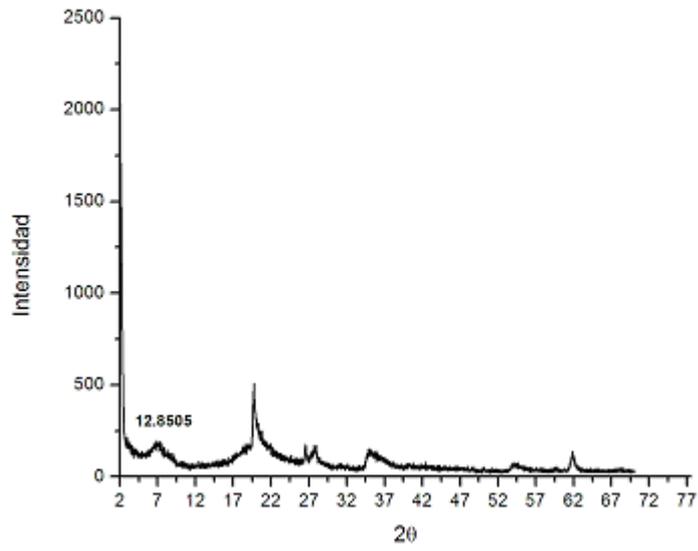
*Figura 100. MMT con 1-tetradecanol y etanol*



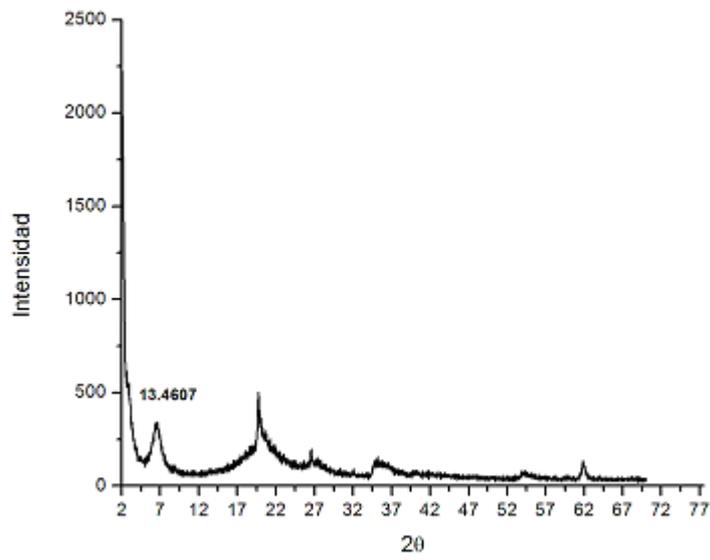
**Figura 101.** MMT con etilenglicol



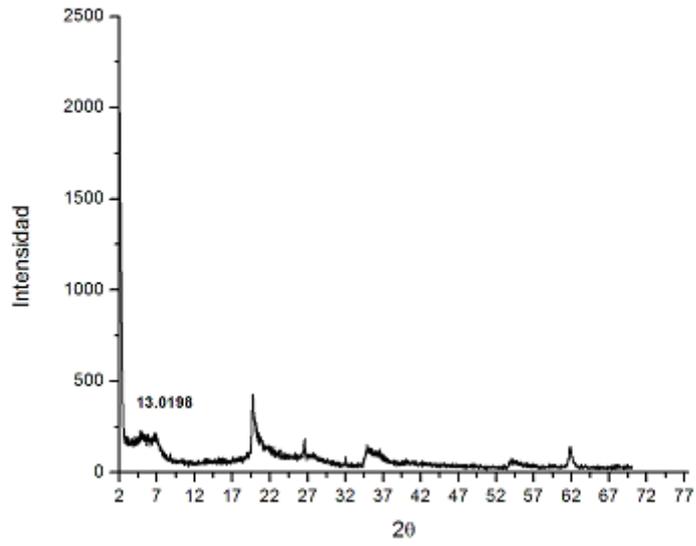
**Figura 102.** MMT con etilenglicol y etanol



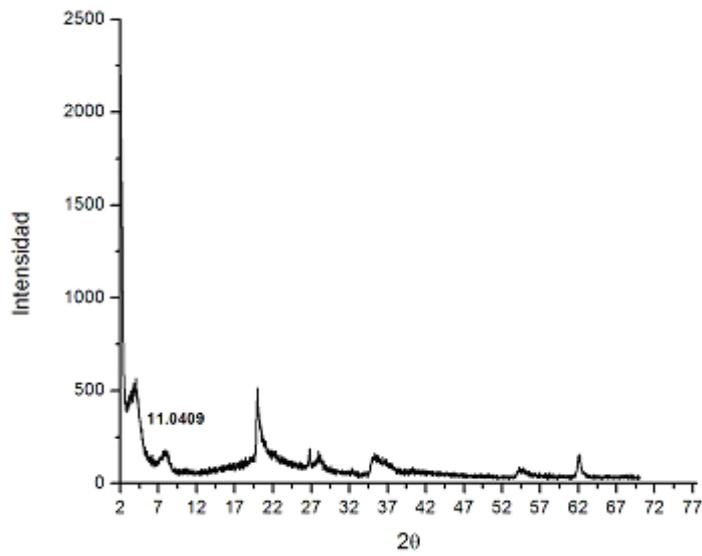
**Figura 103.** MMT con octanol



**Figura 104.** MMT con octanol y etanol



**Figura 105.** MMT con acetato de *n*-butilo

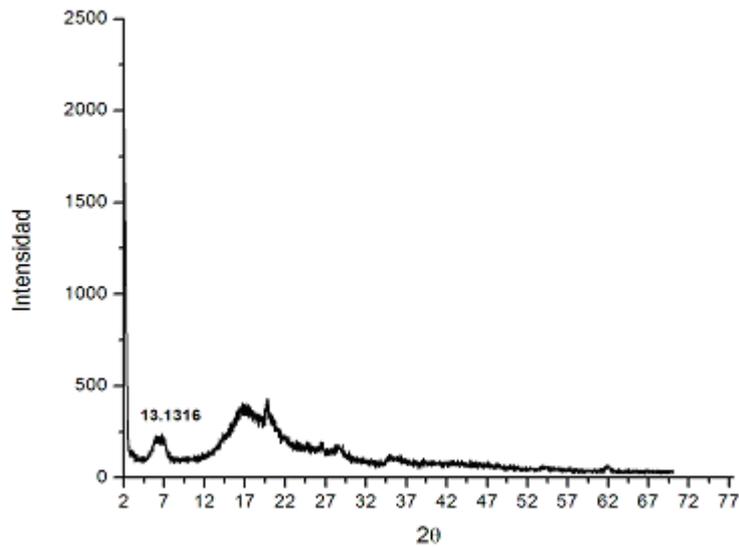


**Figura 106.** MMT con acetato de amilo

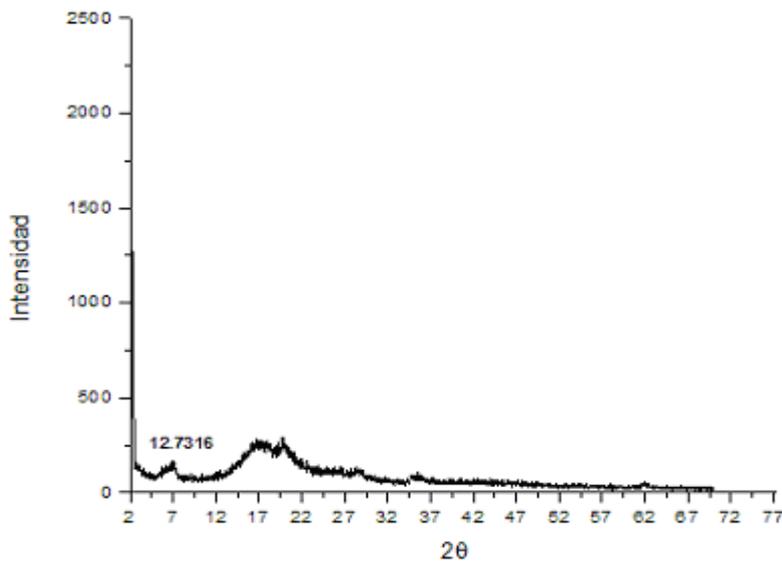
## 10. ANEXO III

### DIFRACTOGRAMAS DE LAS PRUEBAS DE EXTRUSIÓN

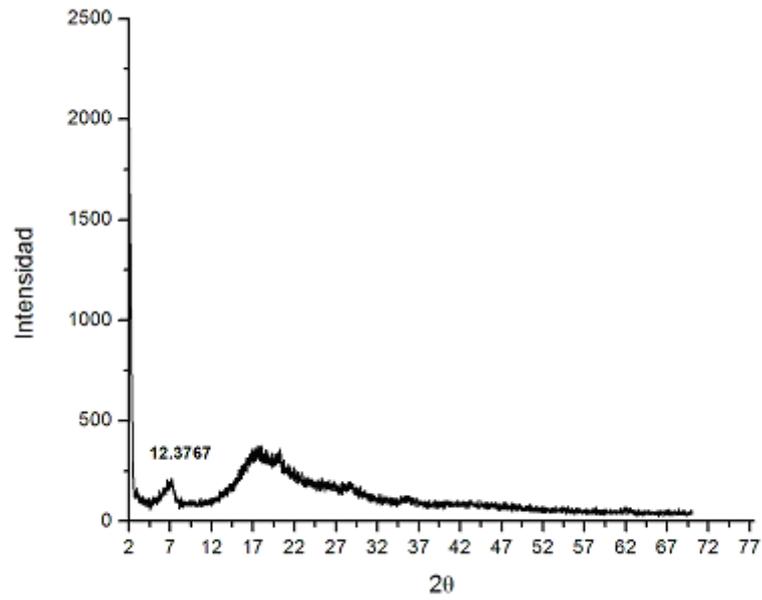
En seguida se presentan los diferentes difractogramas de las pruebas hechas en el extrusor para determinar la cantidad de arcilla y el tipo de disolvente compatibles con el policarbonato.



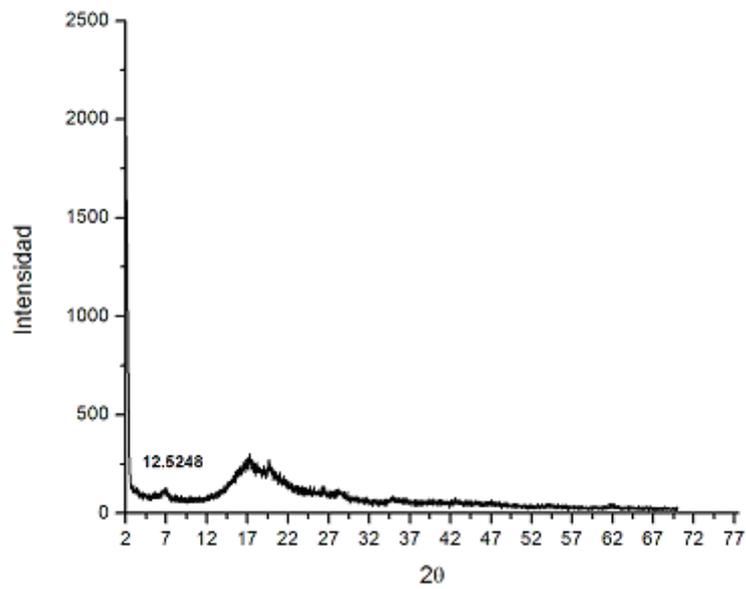
*Figura 107. Difractograma del lado superior del policarbonato reciclado con 7% en peso de MMT*



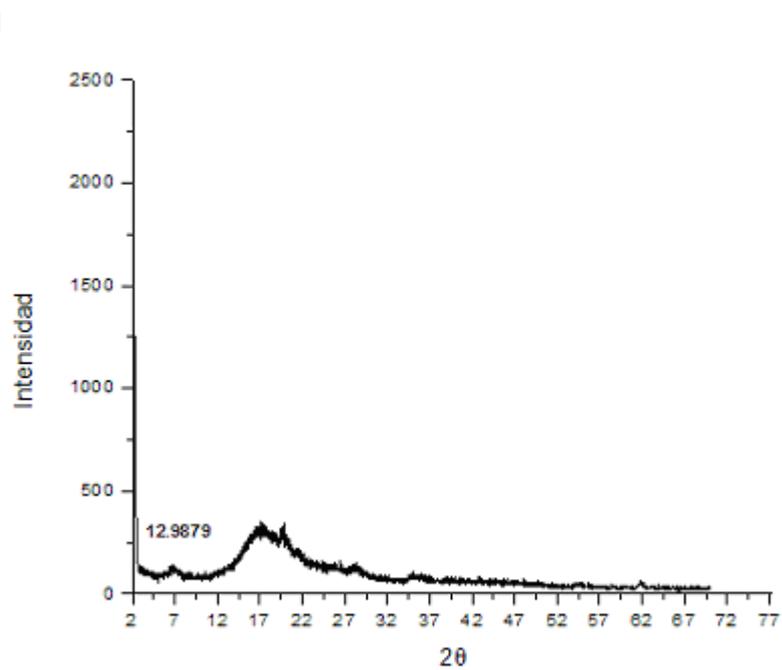
*Figura 108. Difractograma del lado inferior del policarbonato reciclado con 7% en peso de MMT*



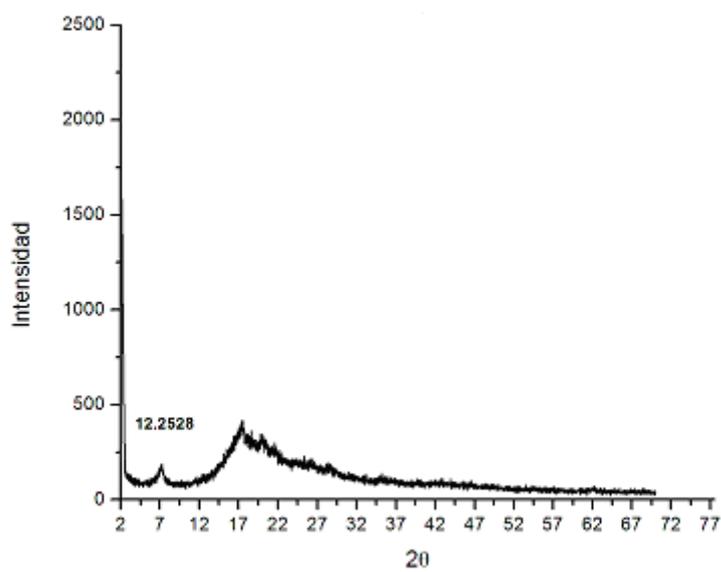
**Figura 109.** Difractograma del polvo del policarbonato reciclado con 7% en peso de MMT



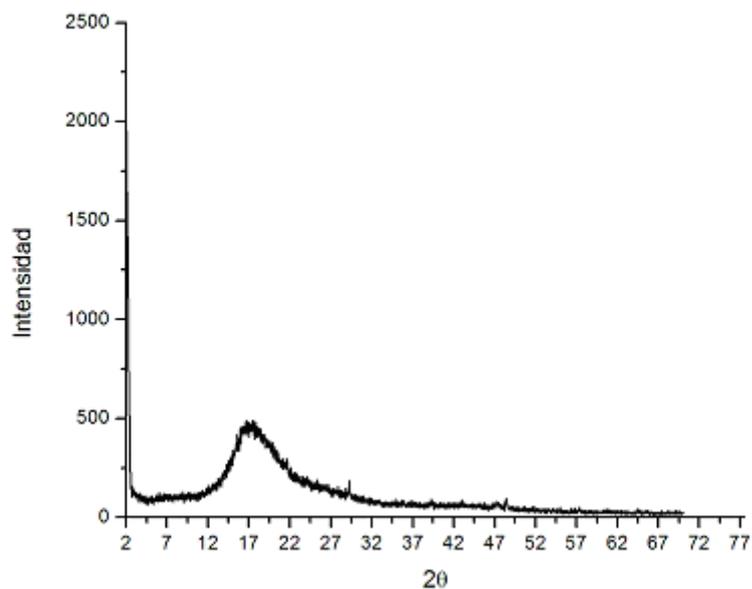
**Figura 110.** Difractograma del lado superior del policarbonato reciclado con 40% en peso de MMT



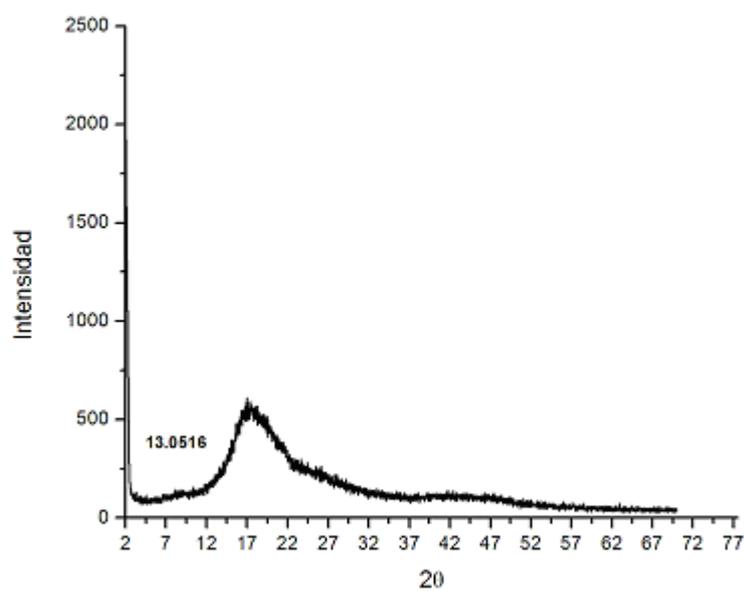
**Figura 111.** Difractograma del lado inferior del policarbonato reciclado con 40% en peso de MMT



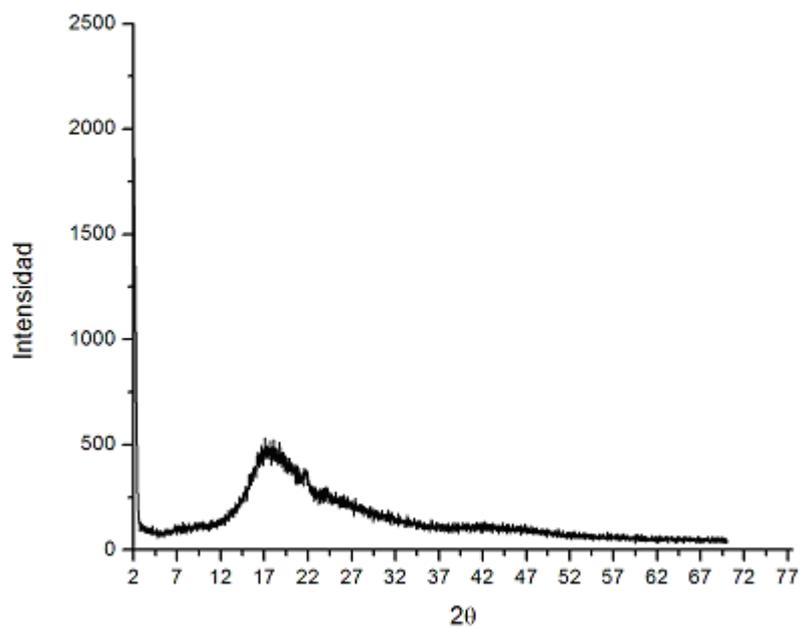
**Figura 112.** Difractograma del polvo del policarbonato reciclado con 40% en peso de MMT



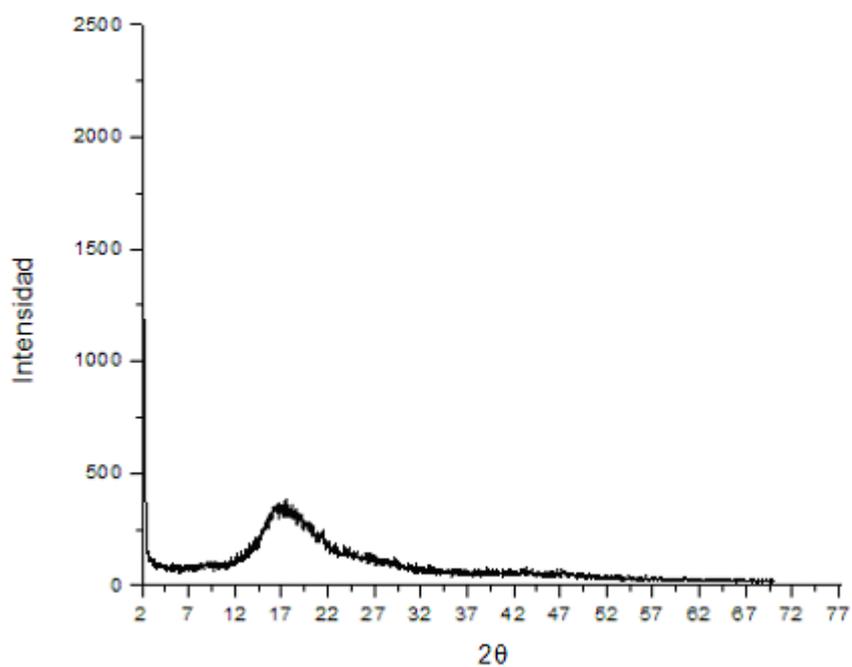
**Figura 113.** Difractograma del lado superior del policarbonato reciclado con 7% en peso de MMT previamente tratada con acetato de n-butilo



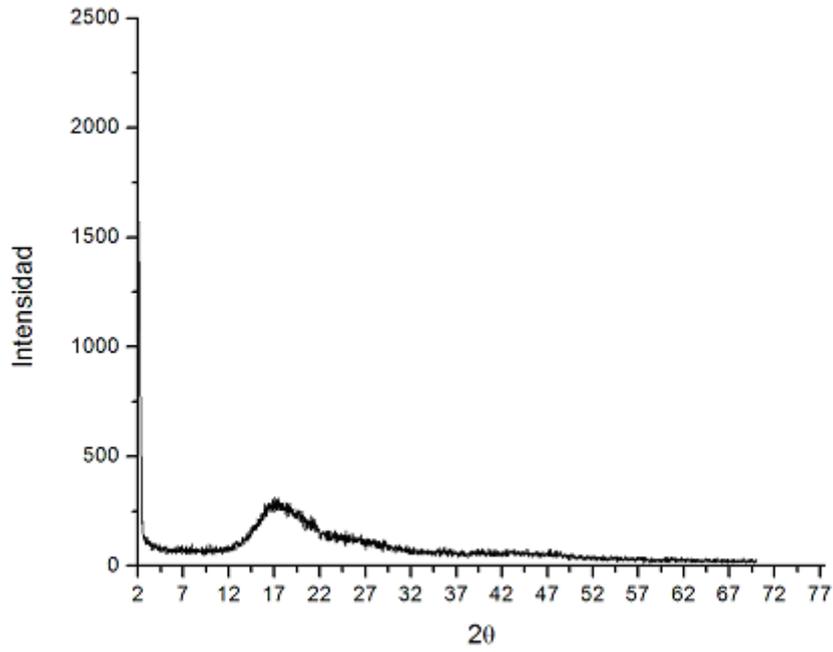
**Figura 114.** Difractograma del lado inferior del policarbonato reciclado con 7% en peso de MMT previamente tratada con acetato de n-butilo



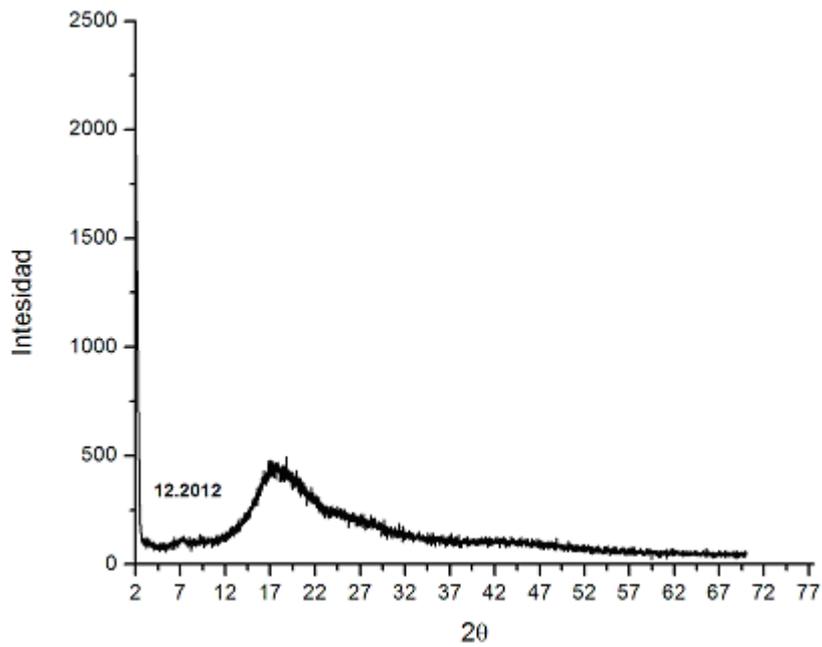
**Figura 115.** Difractograma del polvo del policarbonato reciclado con 7% en peso de MMT previamente tratada con acetato de n-butilo



**Figura 116.** Difractograma del lado superior del policarbonato reciclado con 7% en peso de MMT previamente tratada con acetato de amilo



**Figura 117.** Difractograma del lado superior del policarbonato reciclado con 7% en peso de MMT previamente tratada con acetato de amilo



**Figura 118.** Difractograma del polvo del policarbonato reciclado con 7% en peso de MMT previamente tratada con acetato de amilo

# 11. ANEXO IV

## GRÁFICOS DE PROPIEDADES MECÁNICAS DE LAS MUESTRAS TRABAJADAS

### Módulo Elástico (E)

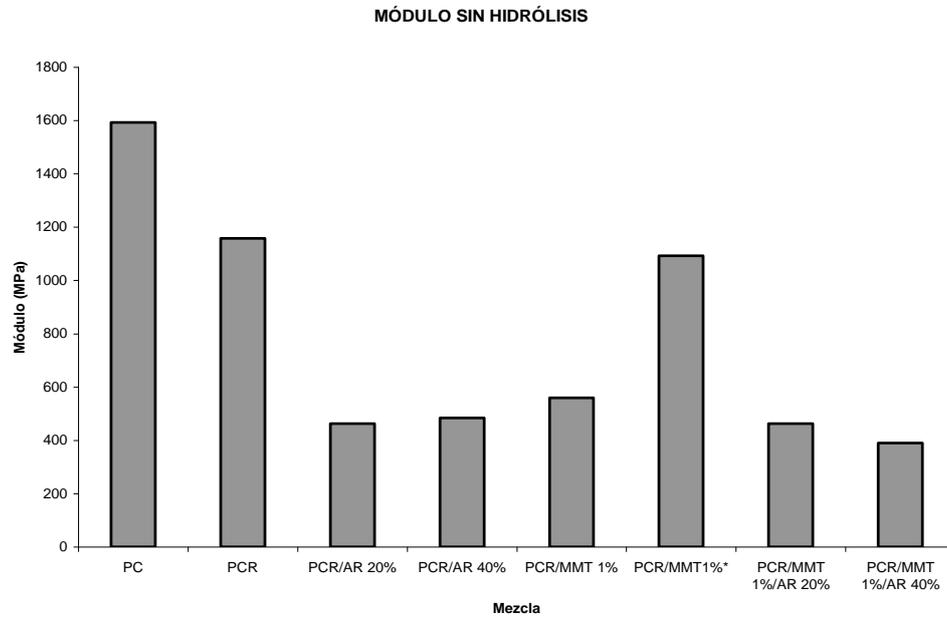


Figura 119. Variación del módulo en función de las mezclas sin hidrólisis

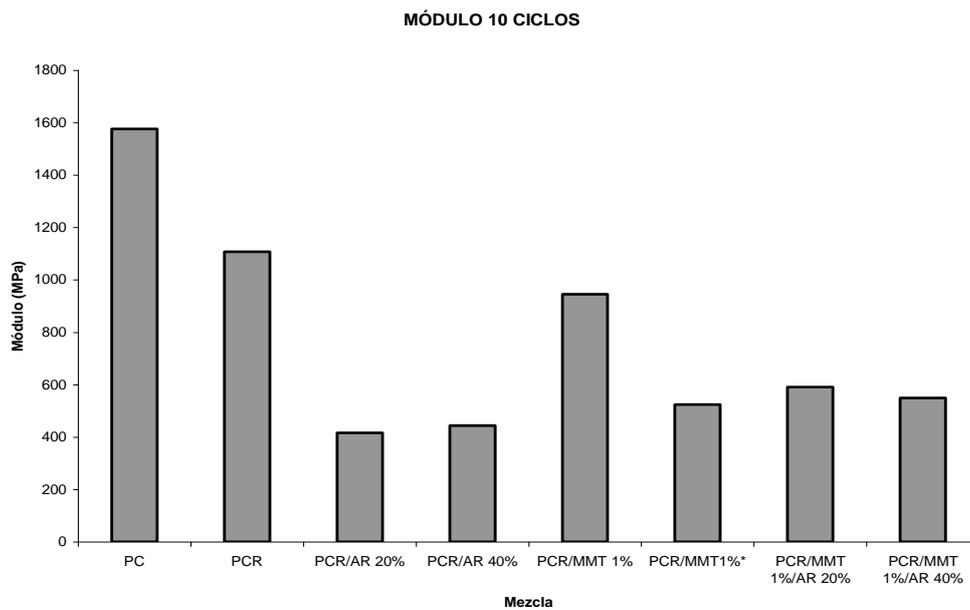
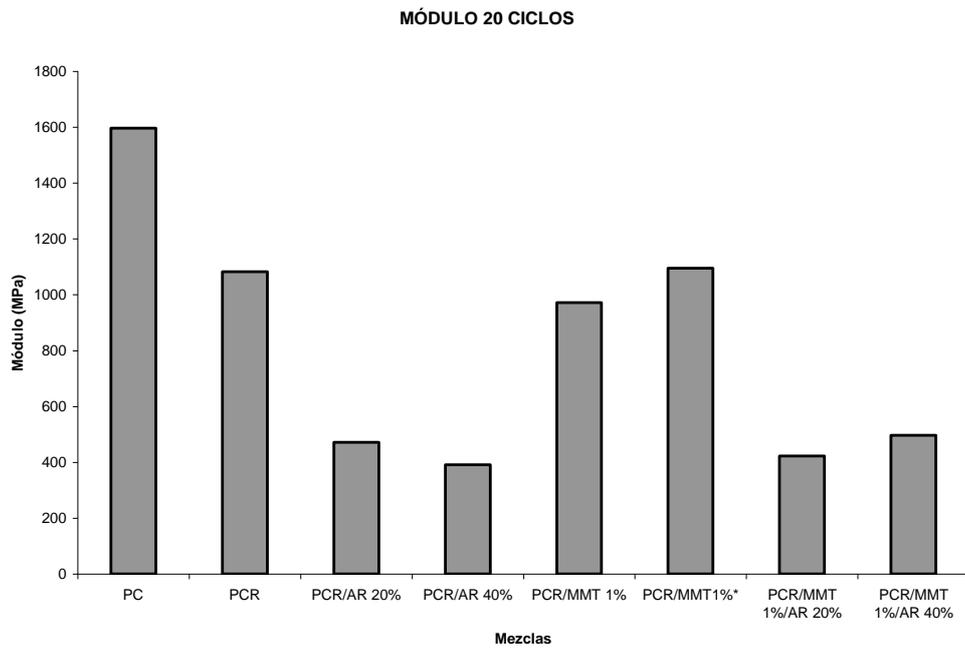
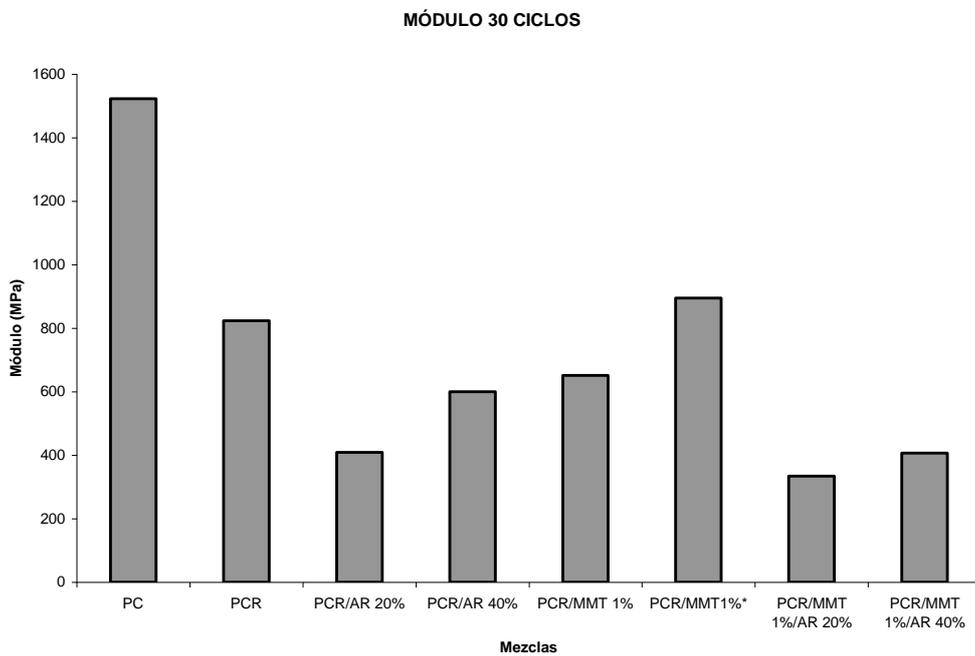


Figura 120. Variación del módulo en función de las mezclas con 10 ciclos de hidrólisis

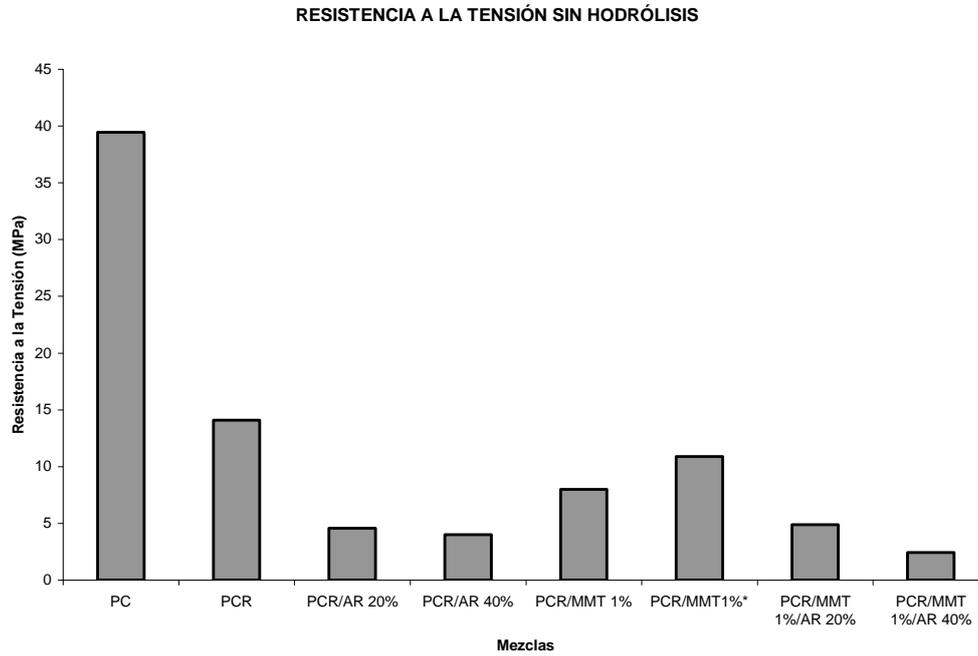


**Figura 121.** Variación del módulo en función de las mezclas con 20 ciclos de hidrólisis

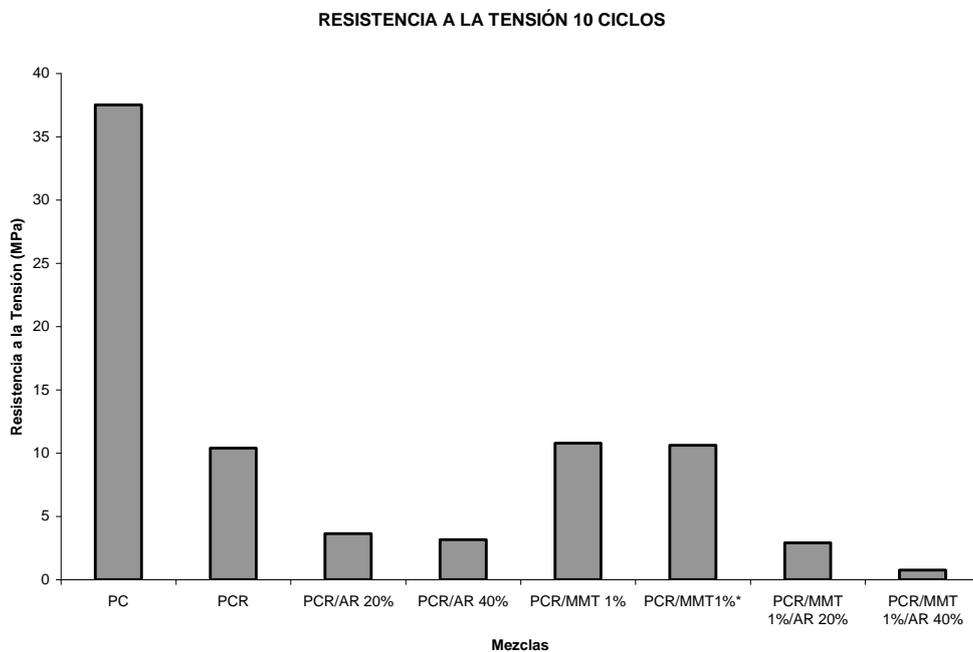


**Figura 122.** Variación del módulo en función de las mezclas con 30 ciclos de hidrólisis

## Resistencia a la Tensión



**Figura 123.** Variación de la resistencia a la tensión en función de las mezclas sin hidrólisis



**Figura 124.** Variación de la resistencia a la tensión en función de las mezclas con 10 ciclos de hidrólisis

RESISTENCIA A LA TENSIÓN 20 CICLOS

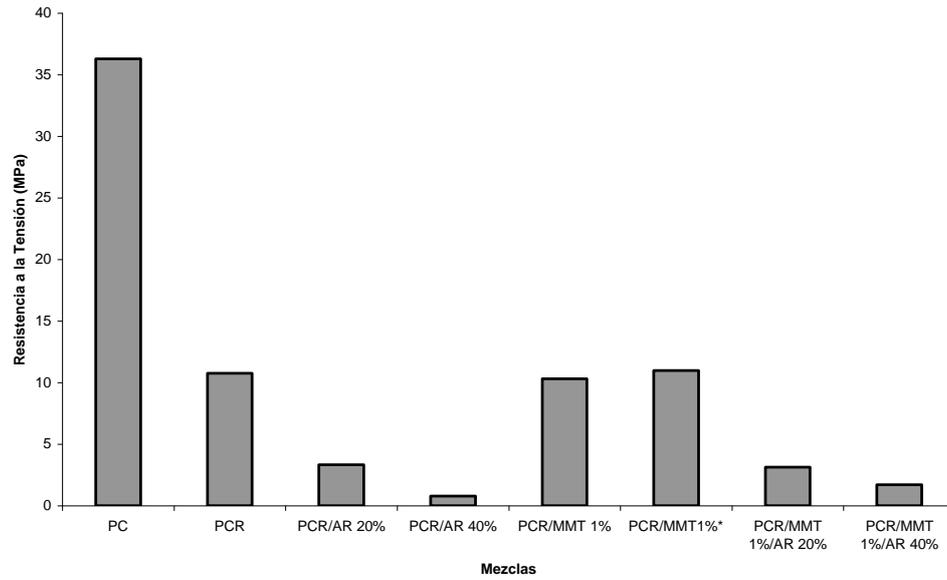


Figura 125. Variación de la resistencia a la tensión en función de las mezclas con 20 ciclos de hidrólisis

RESISTENCIA A LA TENSIÓN 30 CICLOS

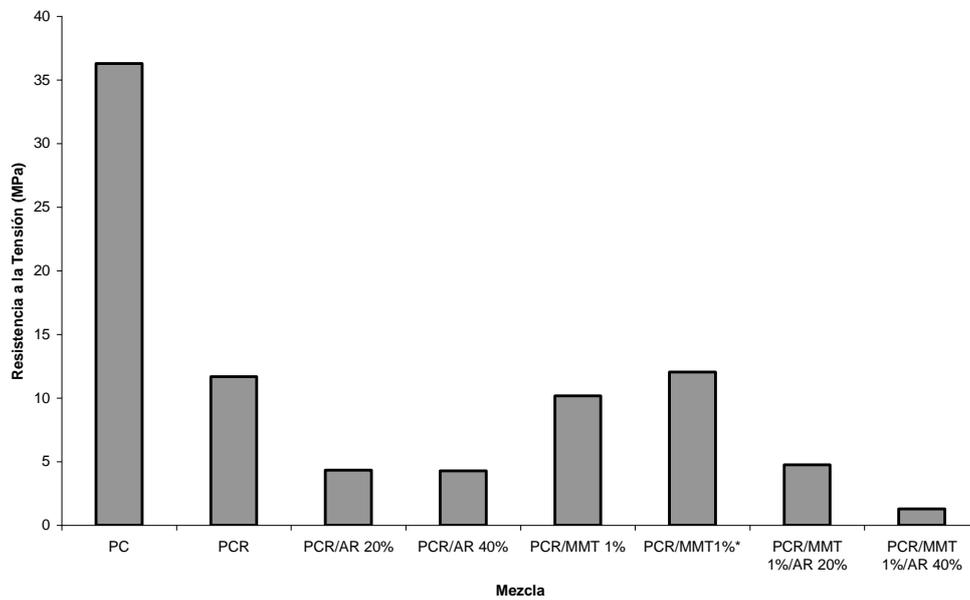


Figura 126. Variación de la resistencia a la tensión en función de las mezclas con 30 ciclos de hidrólisis

## 12. ANEXO V

### TERMOGRAMAS DE LAS MUESTRAS TRABAJADAS

A continuación se muestran los diferentes termogramas de algunas muestras trabajadas.

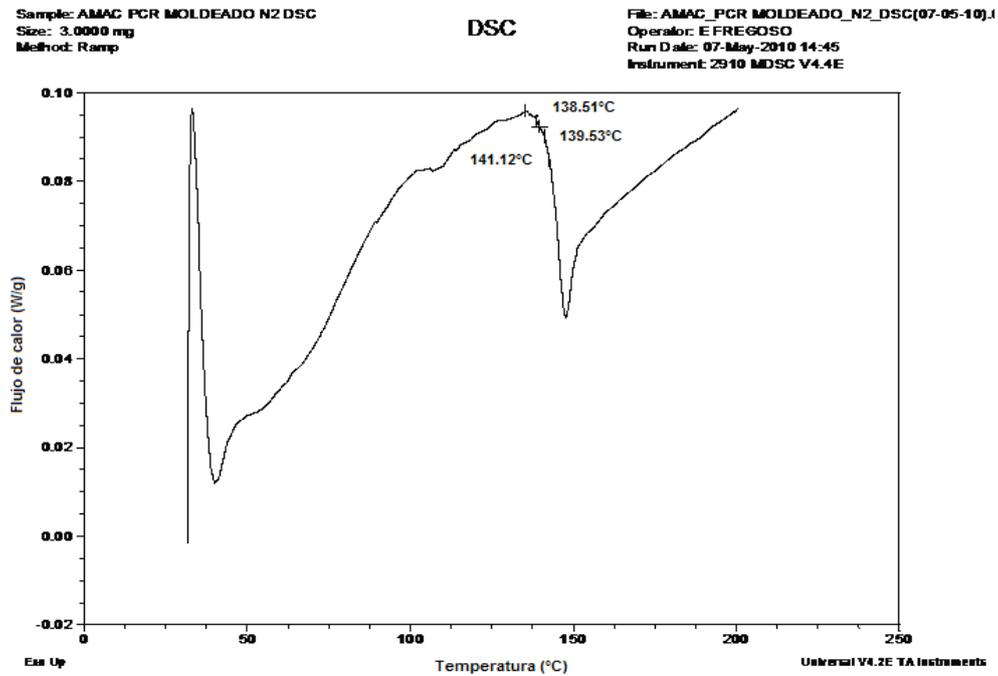


Figura 127. Termograma policarbonato reciclado moldeado

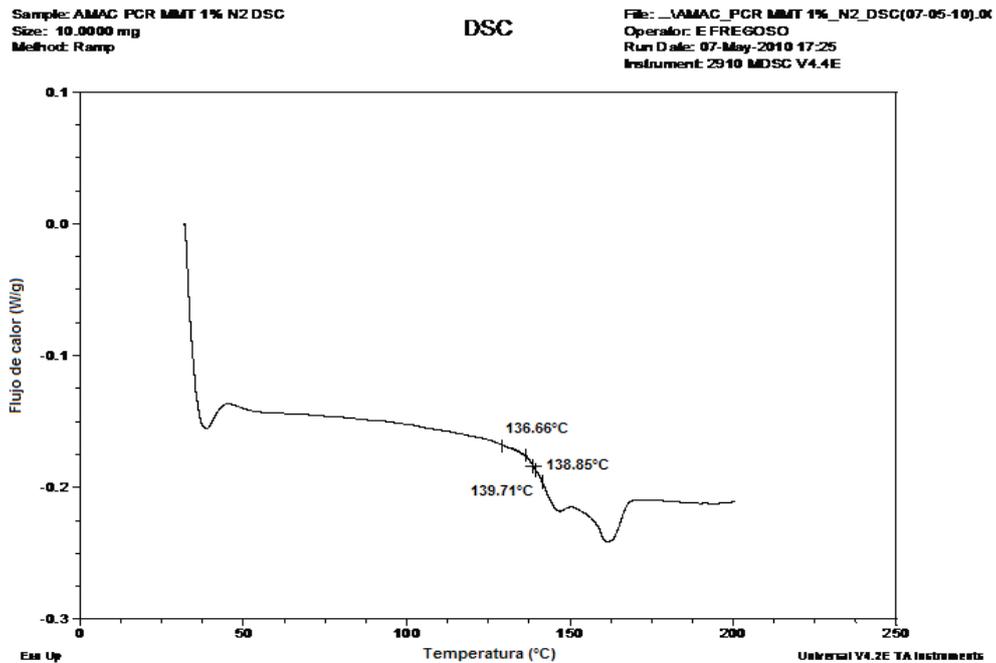


Figura 128. Termograma mezcla PCR/MMT 1%

Sample: AMAC PCR-30 CICLOS N2 DSC  
Size: 2.8000 mg  
Method: Ramp

DSC

File: AMAC\_PCR-30 CICLOS\_N2\_DSC(28-04-10).D  
Operator: EFREGOSO  
Run Date: 28-Apr-2010 19:45  
Instrument: 2910 MDSC V4.4E

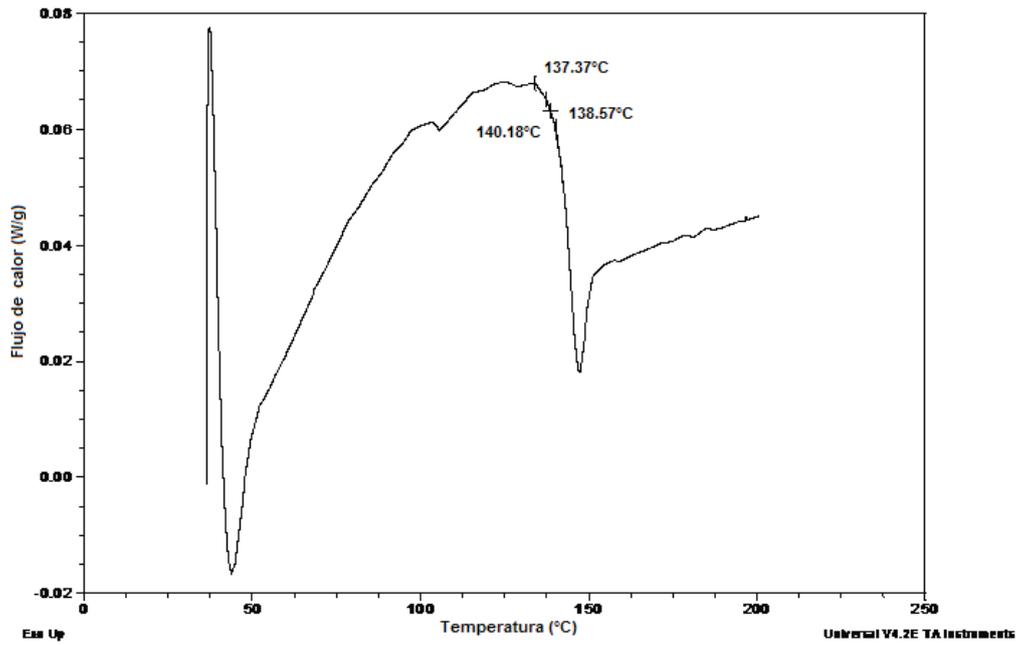


Figura 129. Termograma policarbonato reciclado con 30 ciclos de hidrólisis

Sample: AMAC PCR-MMT1% 30c\* N2 DSC  
Size: 4.4000 mg  
Method: Ramp

DSC

File: AMAC\_PCR-MMT1%-30 CICLOSa\_N2\_DSC(28-04-10).D  
Operator: EFREGOSO  
Run Date: 28-Apr-2010 18:17  
Instrument: 2910 MDSC V4.4E

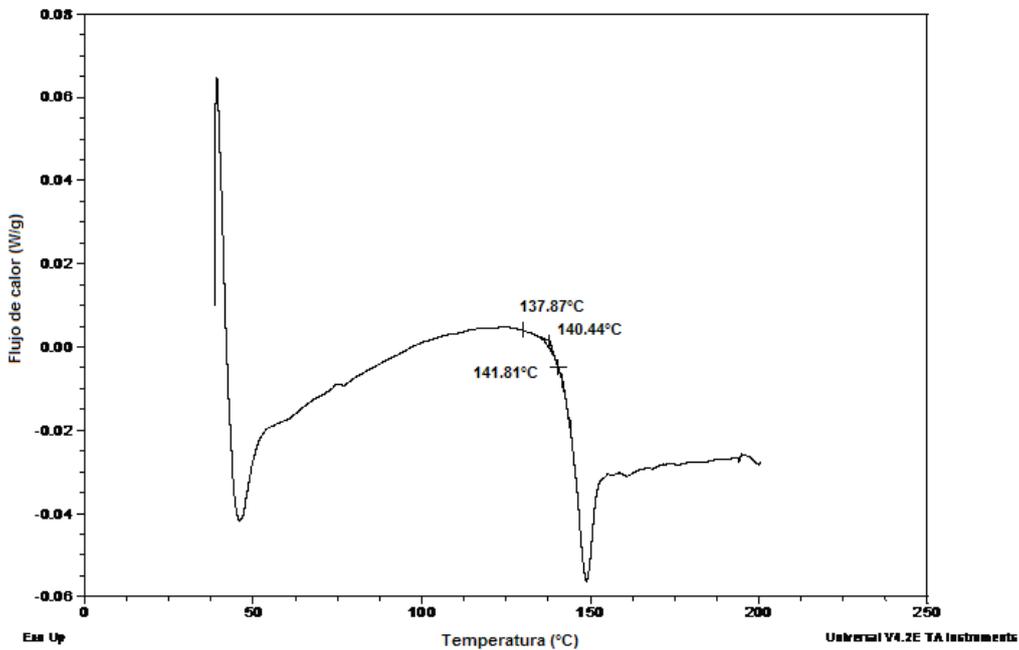


Figura 130. Termograma mezcla PCR/MMT 1%\* con 30 ciclos de hidrólisis

Sample: AMAC PCR-AR20-30 CICLOS N2 DSC  
Size: 4.3000 mg  
Method: Ramp

DSC

File: AMAC\_PCR-AR20-30 CICLOS\_N2\_DSC(29-04)  
Operator: EFREGOSO  
Run Date: 29-Apr-2010 12:24  
Instrument: 2910 MDSC V4.4E

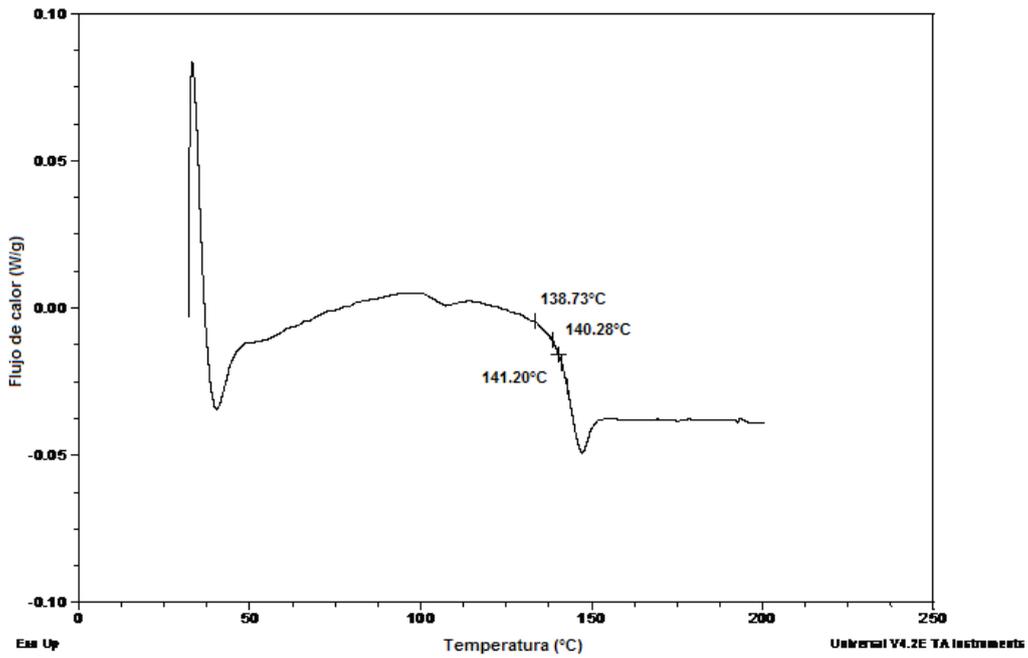


Figura 131. Termograma mezcla PCR/AR 20% con 30 ciclos de hidrólisis

Sample: AMAC PCR-AR40-30 CICLOS N2 DSC  
Size: 8.8000 mg  
Method: Ramp

DSC

File: AMAC\_PCR-AR40-30 CICLOS\_N2\_DSC(29-04)  
Operator: EFREGOSO  
Run Date: 29-Apr-2010 13:15  
Instrument: 2910 MDSC V4.4E

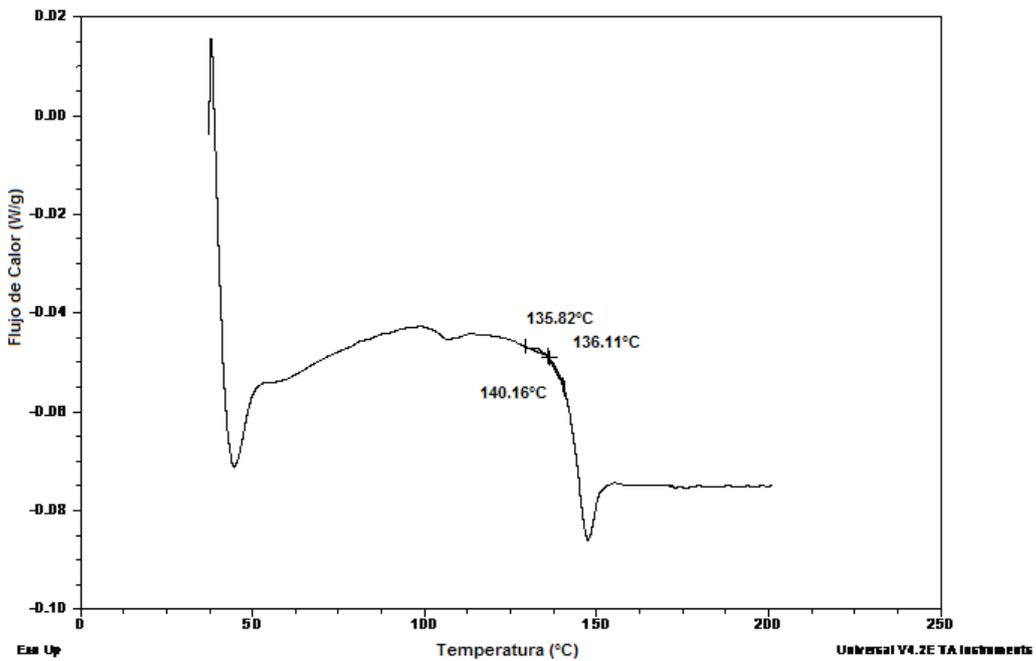


Figura 132. Termograma mezcla PCR/AR 40% con 30 ciclos de hidrólisis

Sample: AMAC PCR-MMT1% 30c N2 DSC  
Size: 2.6000 mg  
Method: Ramp

DSC

File: AMAC\_PCR-MMT1%-30 CICLOS\_N2\_DSC(28-  
Operator: E FREGOSO  
Run Date: 28-Apr-2010 16:26  
Instrument: 2910 MDSC V4.4E

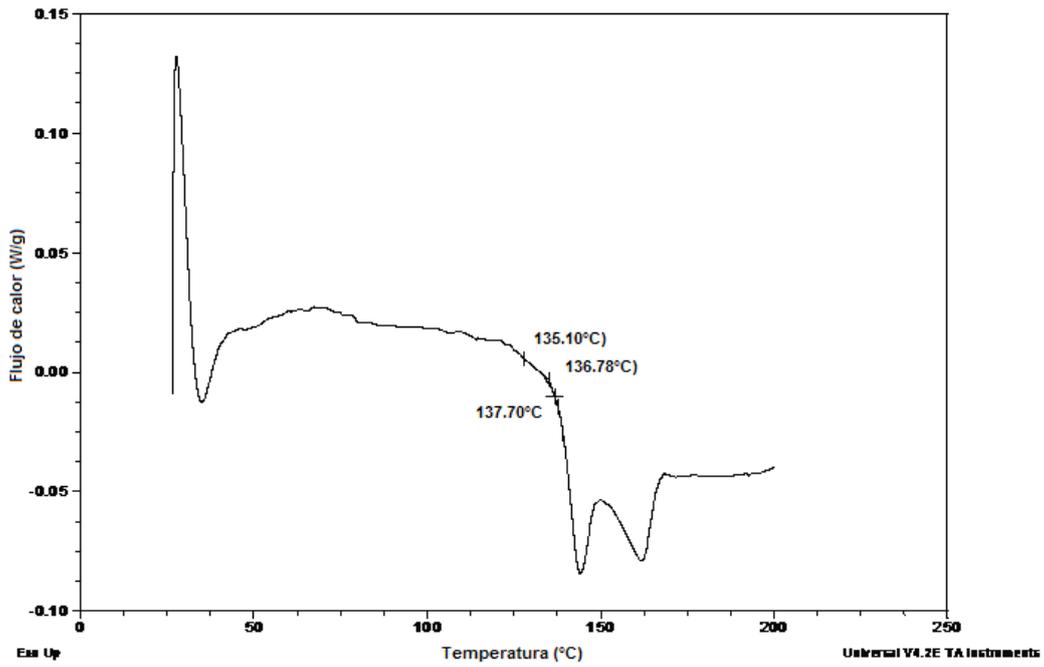


Figura 133. Termograma mezcla PCR/MMT 1% con 30 ciclos de hidrólisis

Sample: AMAC PCRZnO1%  
Size: 9.0000 mg  
Method: Ramp

DSC

File: \_AMAC\_PCR-ZnO1%\_N2\_DSC(24-03-10).DD1  
Operator: E FREGOSO  
Run Date: 24-Mar-2010 15:02  
Instrument: 2910 MDSC V4.4E

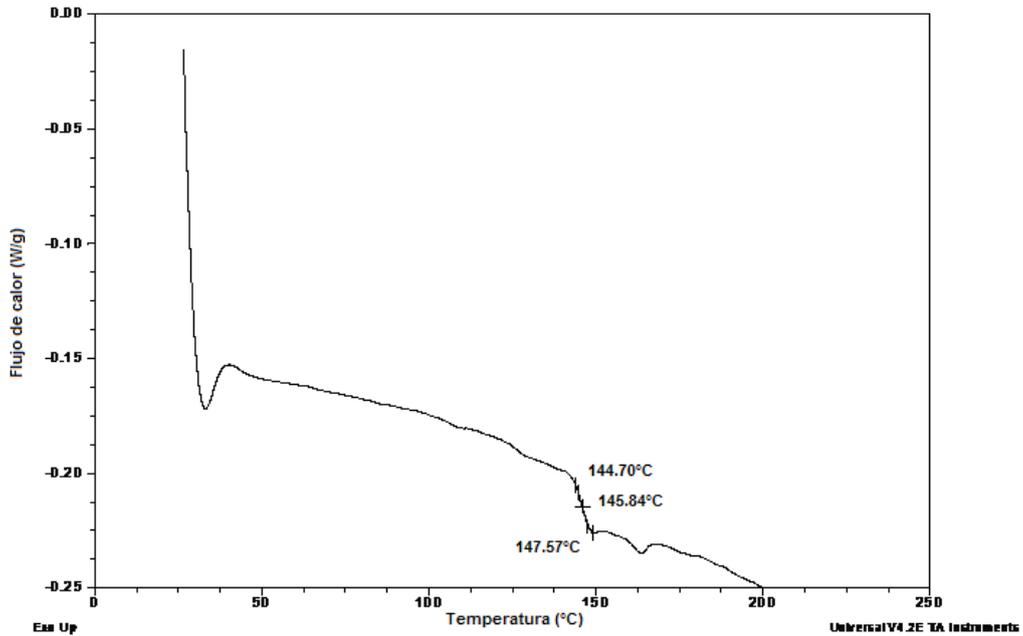


Figura 134. Termograma mezcla PCR/ZnO 1%

Sample: ASAC PCR MMT 3% N2 DSC  
Size: 10.0000 mg  
Method: Ramp

DSC

File: F:\AMAC\_PCR-MMT3\_N2\_DSC(19-02-10).DD  
Operator: E FREGOSO  
Run Date: 19-Feb-2010 11:38  
Instrument: 2910 MDSC V4.4E

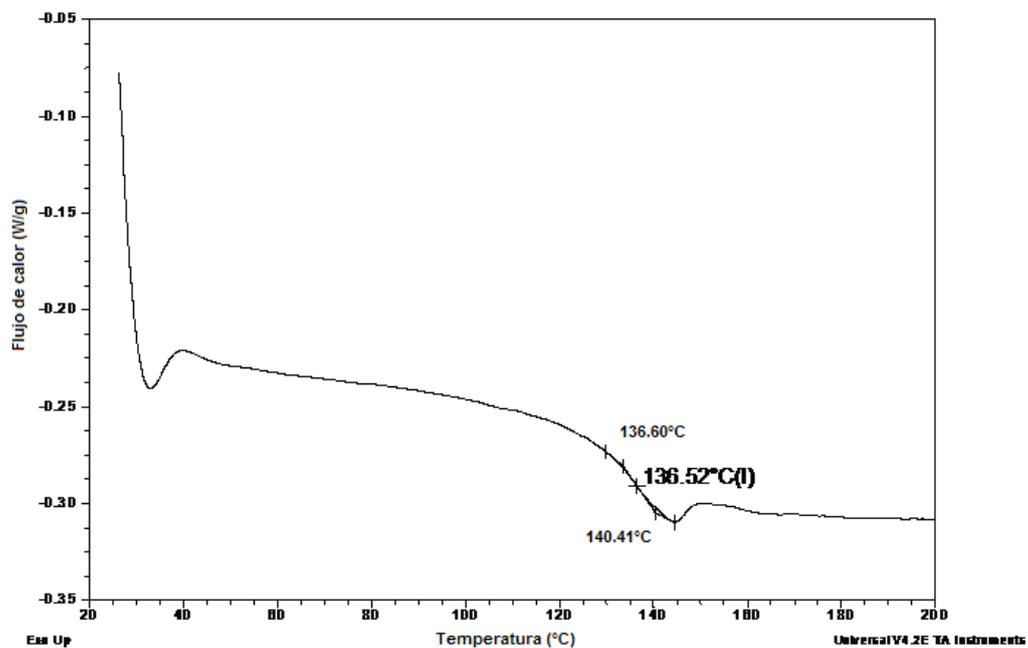
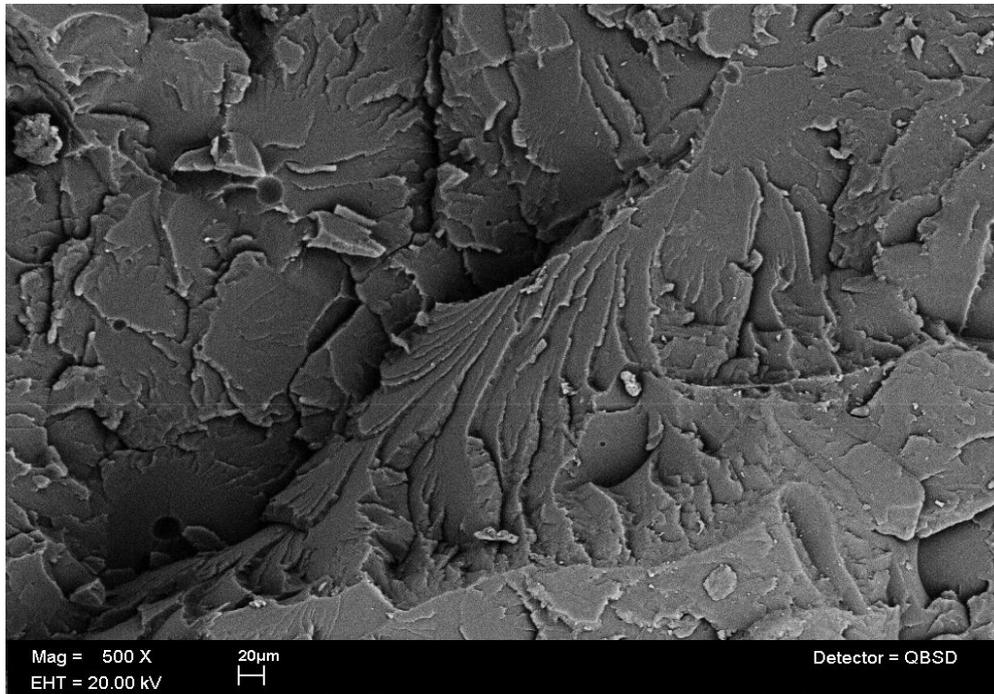


Figura 135. Termograma mezcla PCR/MMT 1%\*

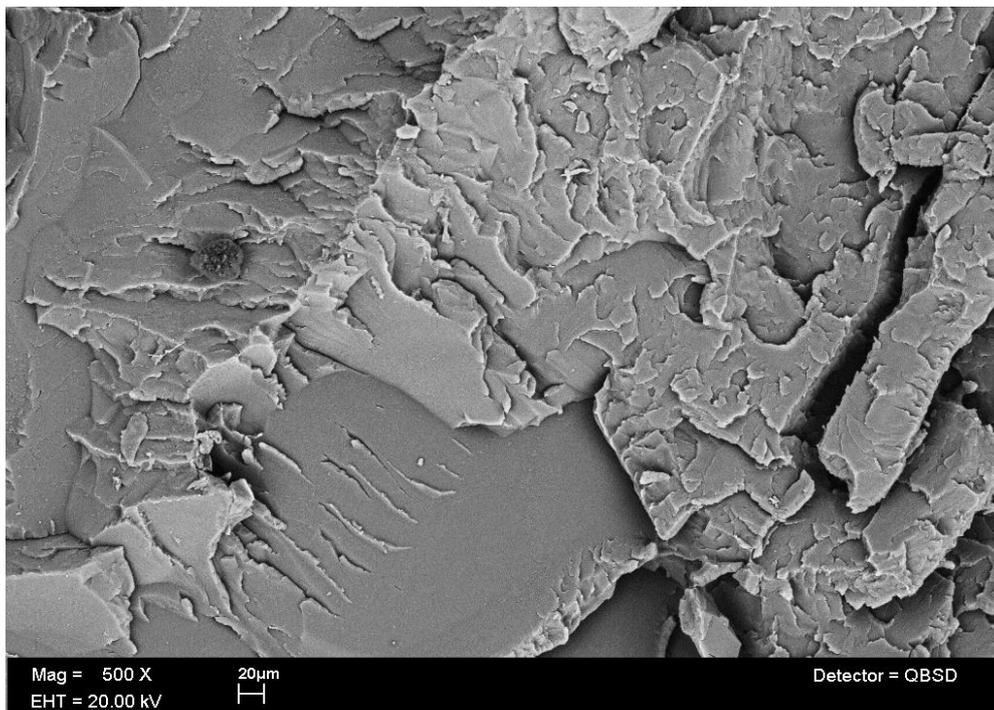
## 13. ANEXO VI

### MICROGRAFÍAS DE LAS SUPERFICIES DE LAS FALLAS DE LAS DIFERENTES MEZCLAS TRABAJADAS

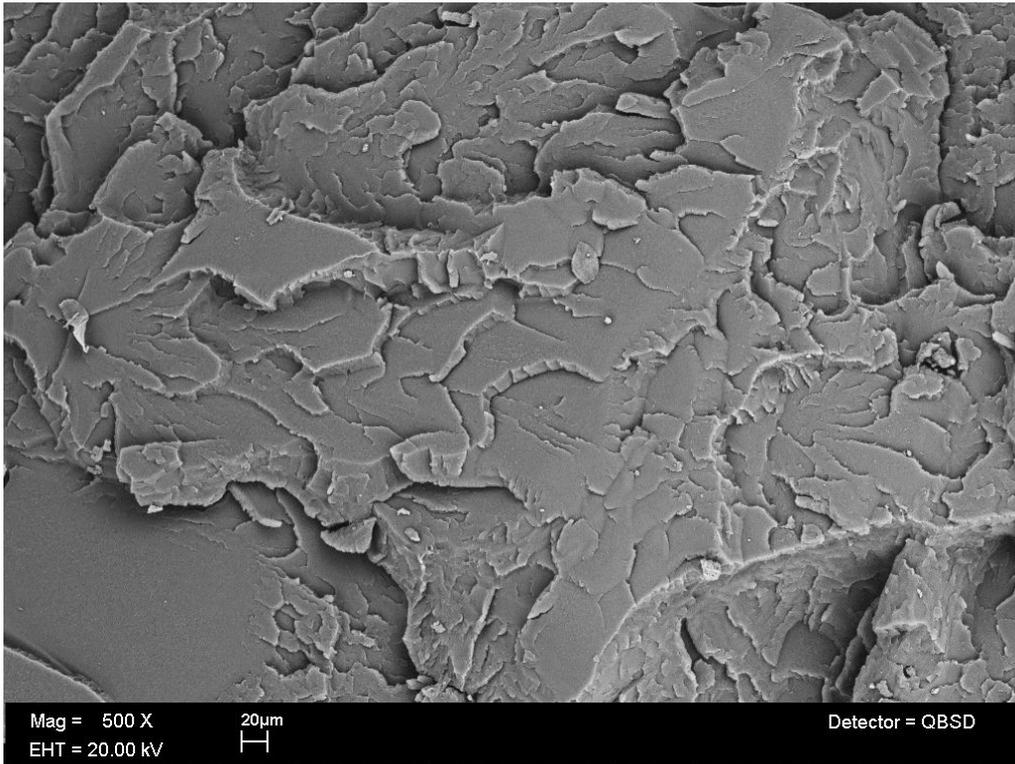
Policarbonato virgen con aumento de 500X



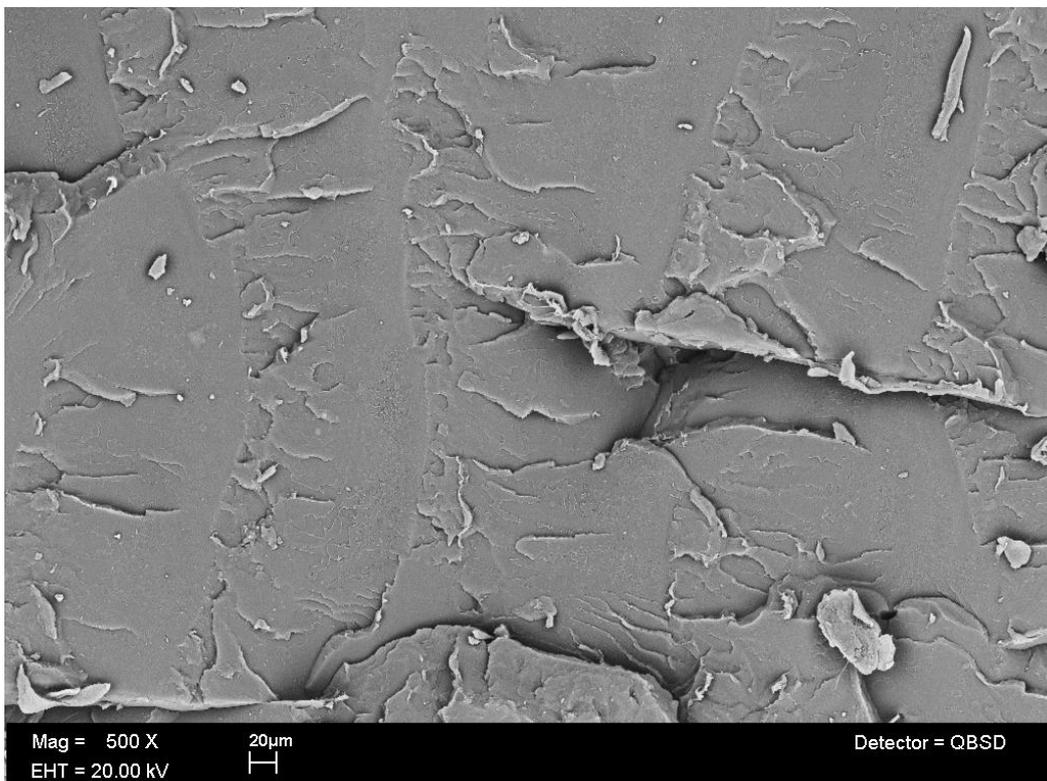
*Figura 136. Sin hidrólisis*



*Figura 137. 10 ciclos*

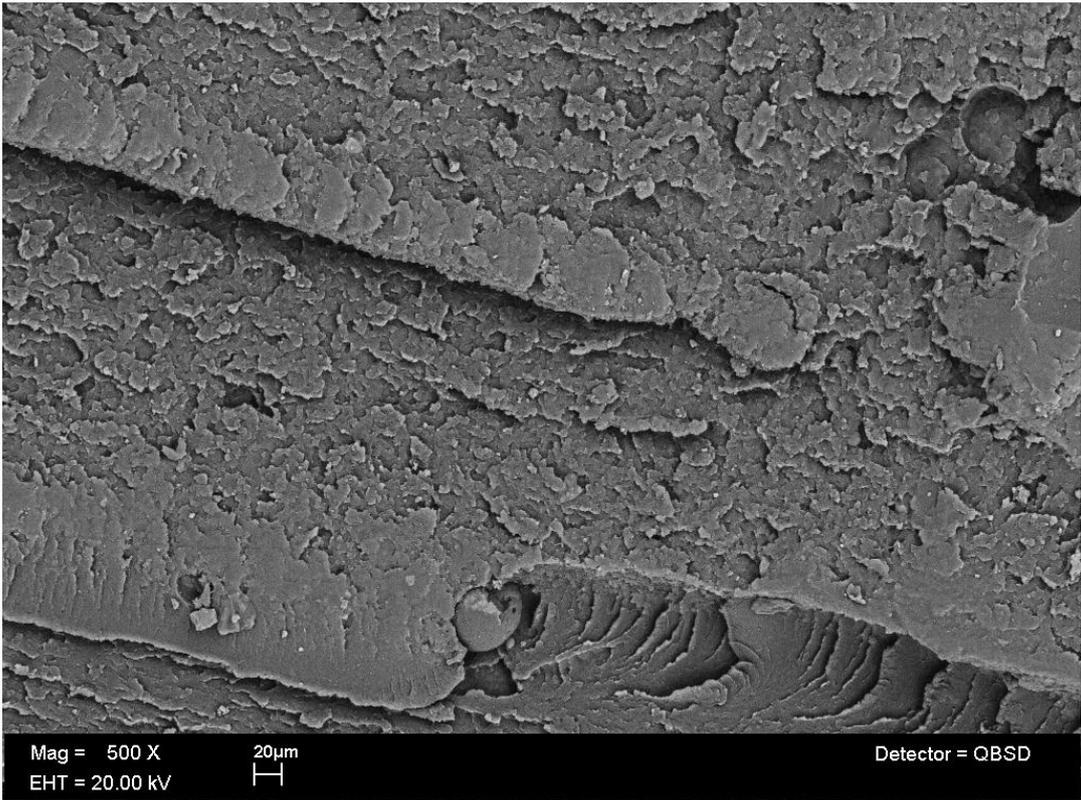


**Figura 138.** 20 ciclos

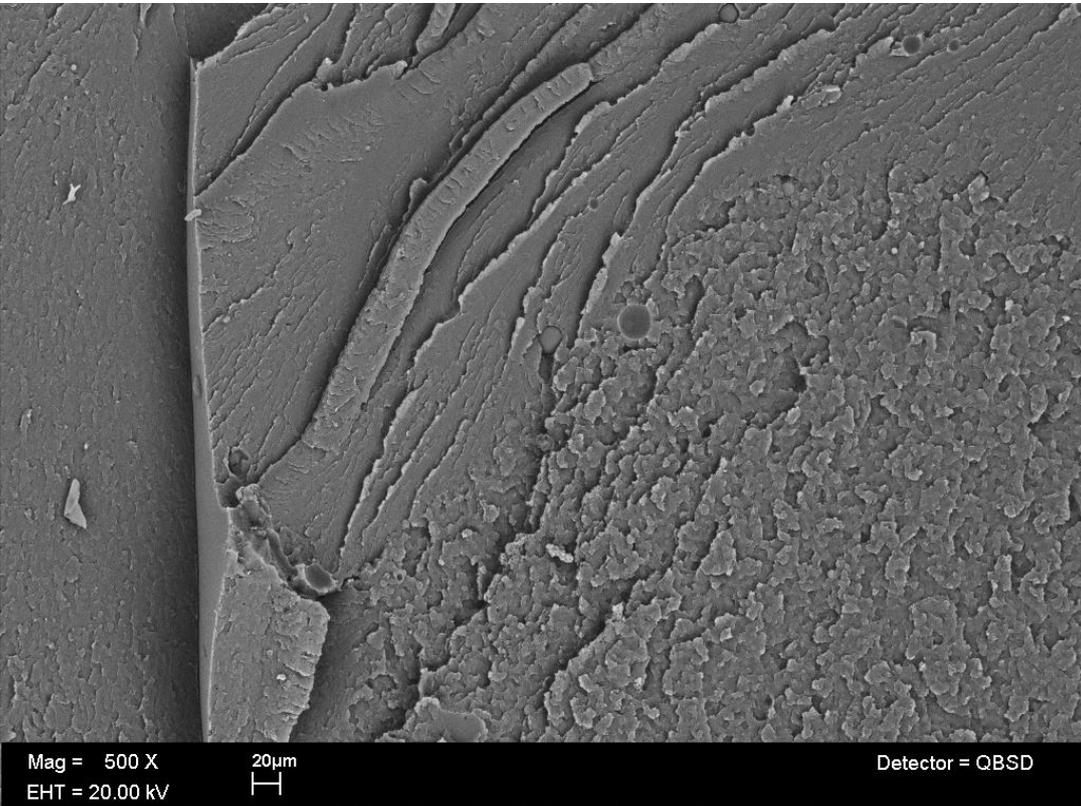


**Figura 139.** 30 ciclos

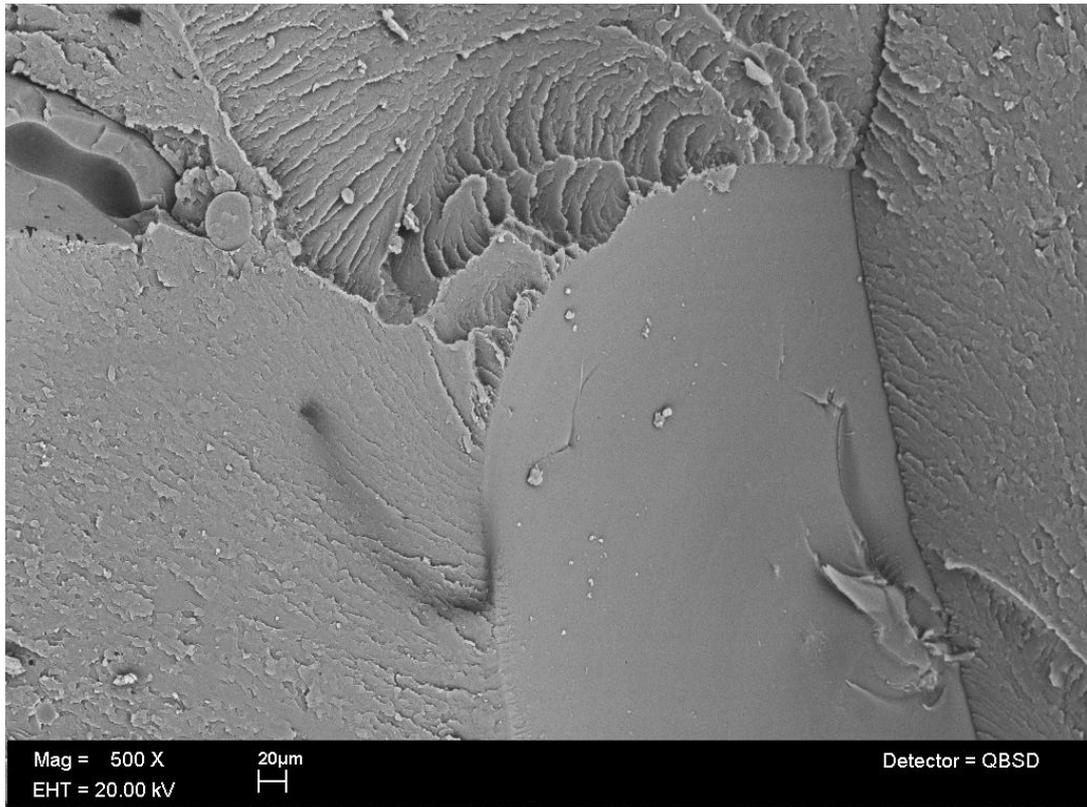
**Policarbonato reciclado con aumentos de 500X**



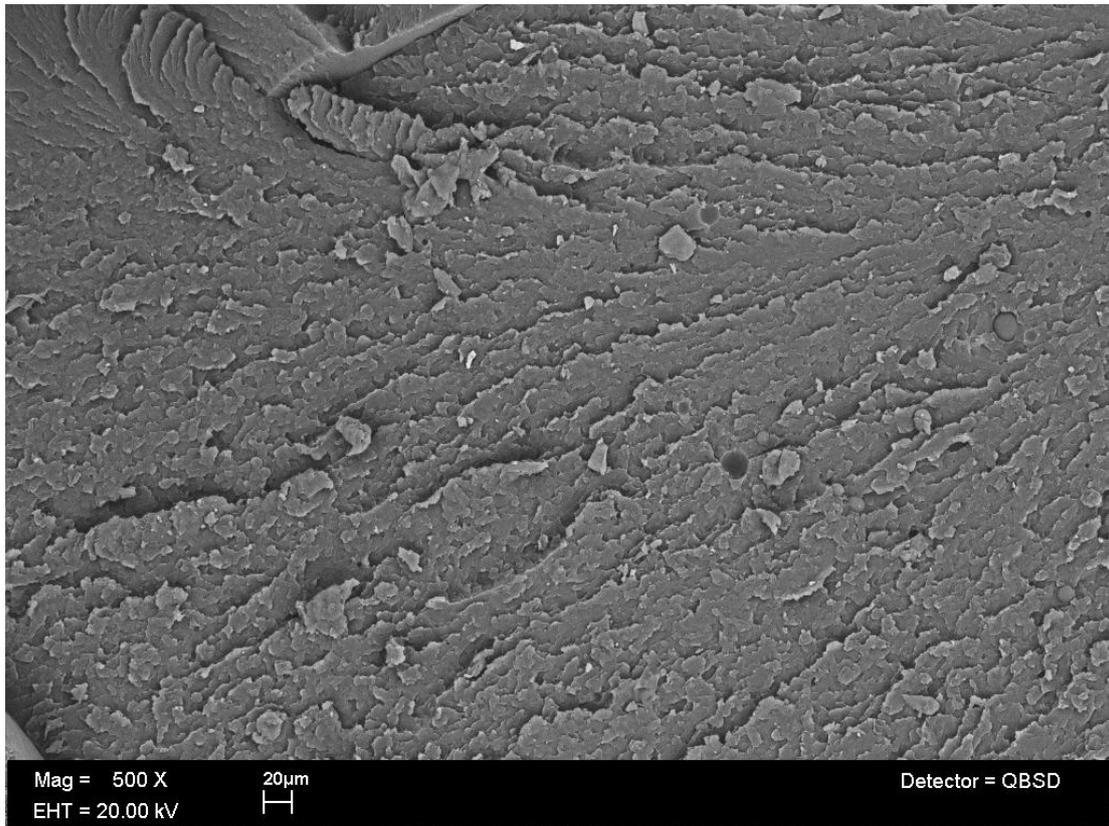
**Figura 140. Sin hidrólisis**



**Figura 141. 10 Ciclos**

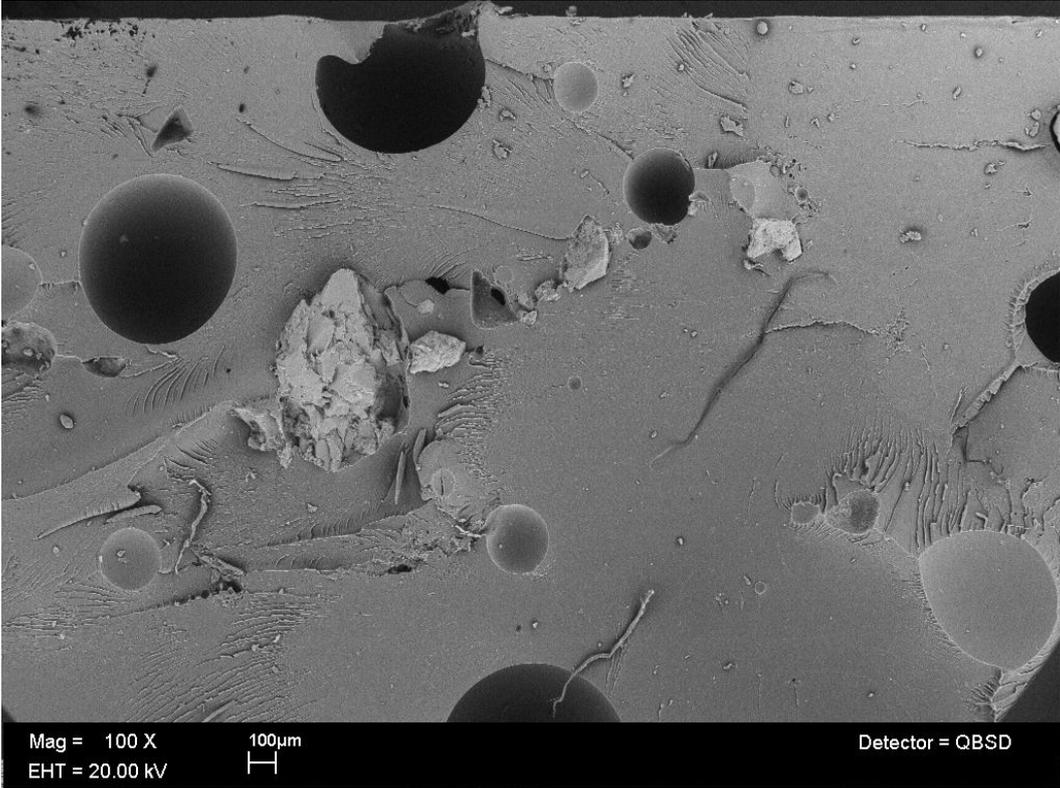


**Figura 142.** 20 ciclos

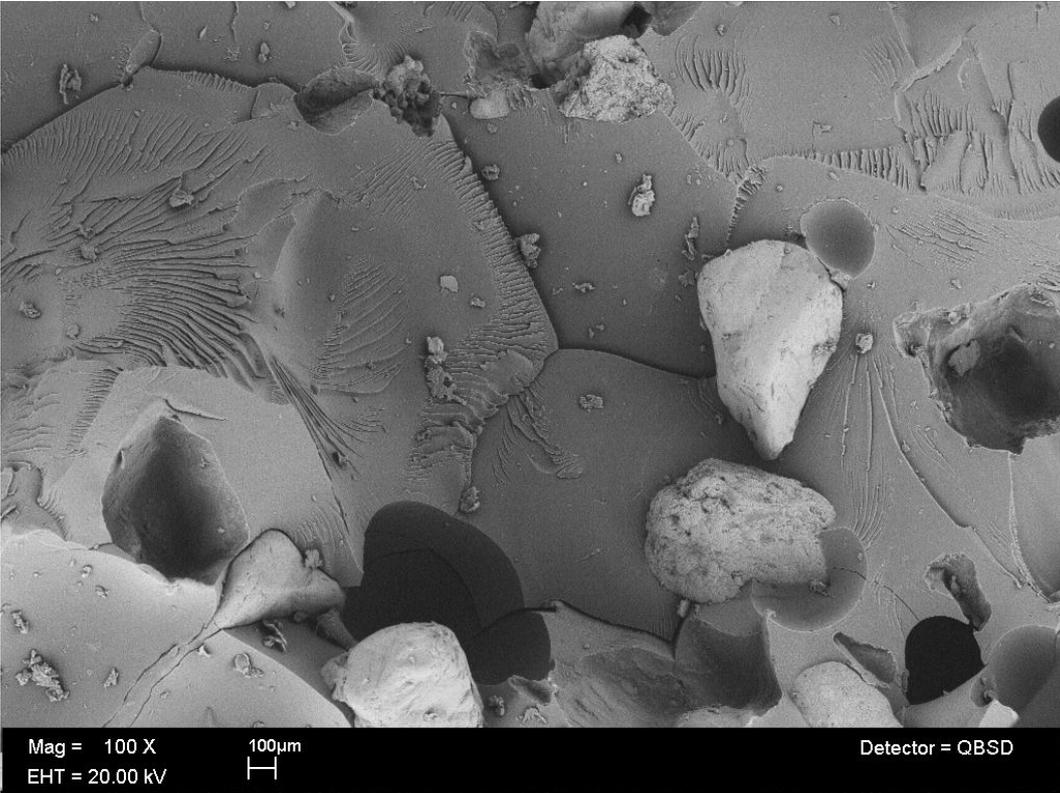


**Figura 143.** 30 ciclos

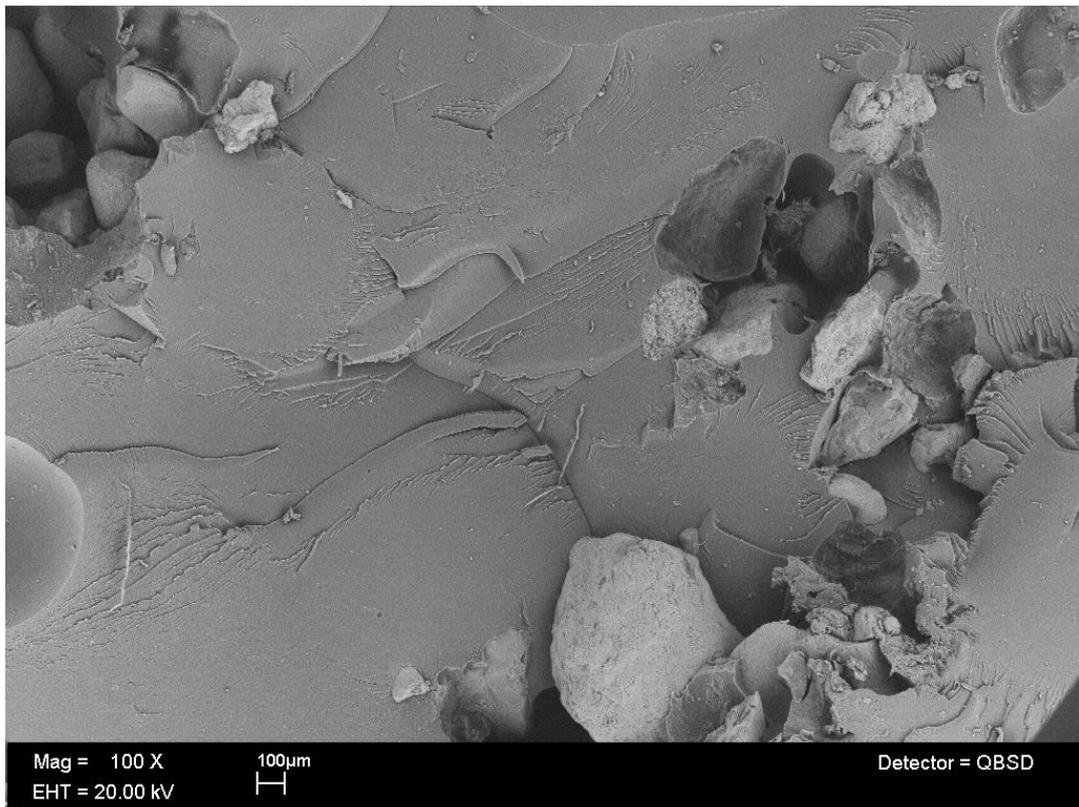
**Policarbonato reciclado/ arena 20% con aumento de 100X**



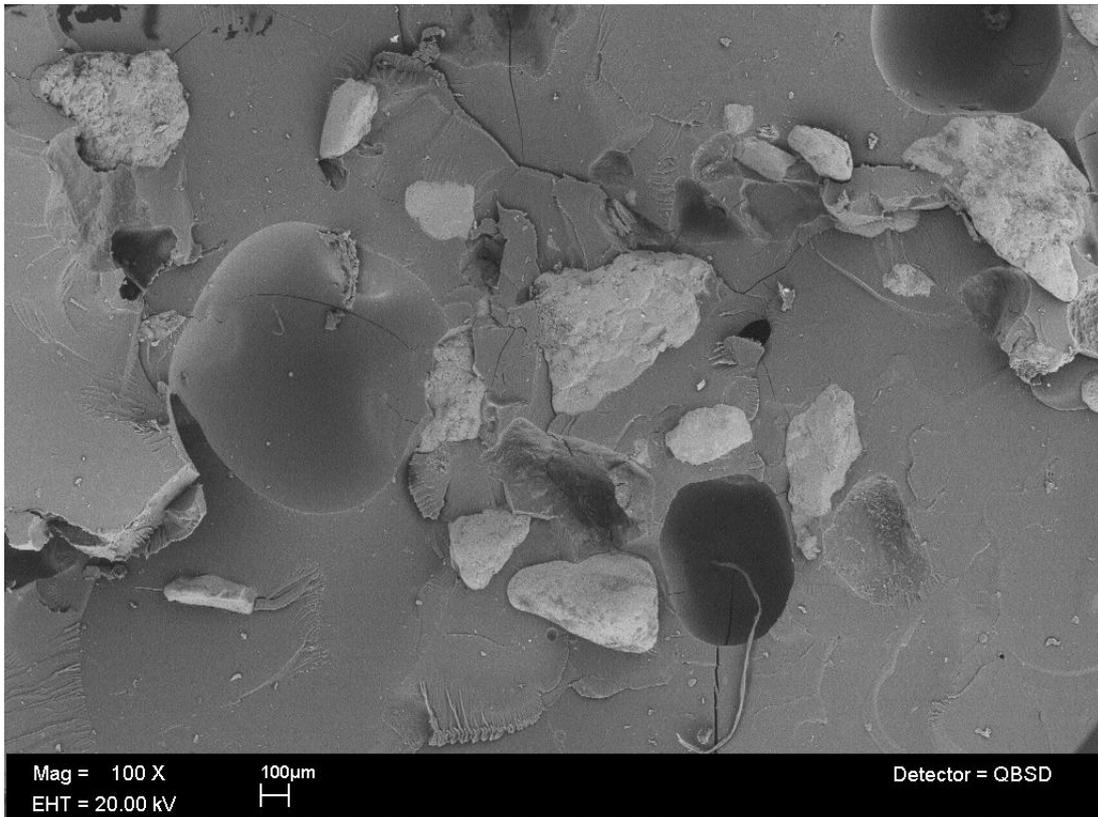
**Figura 144. Sin hidrólisis**



**Figura 145. 10 ciclos**

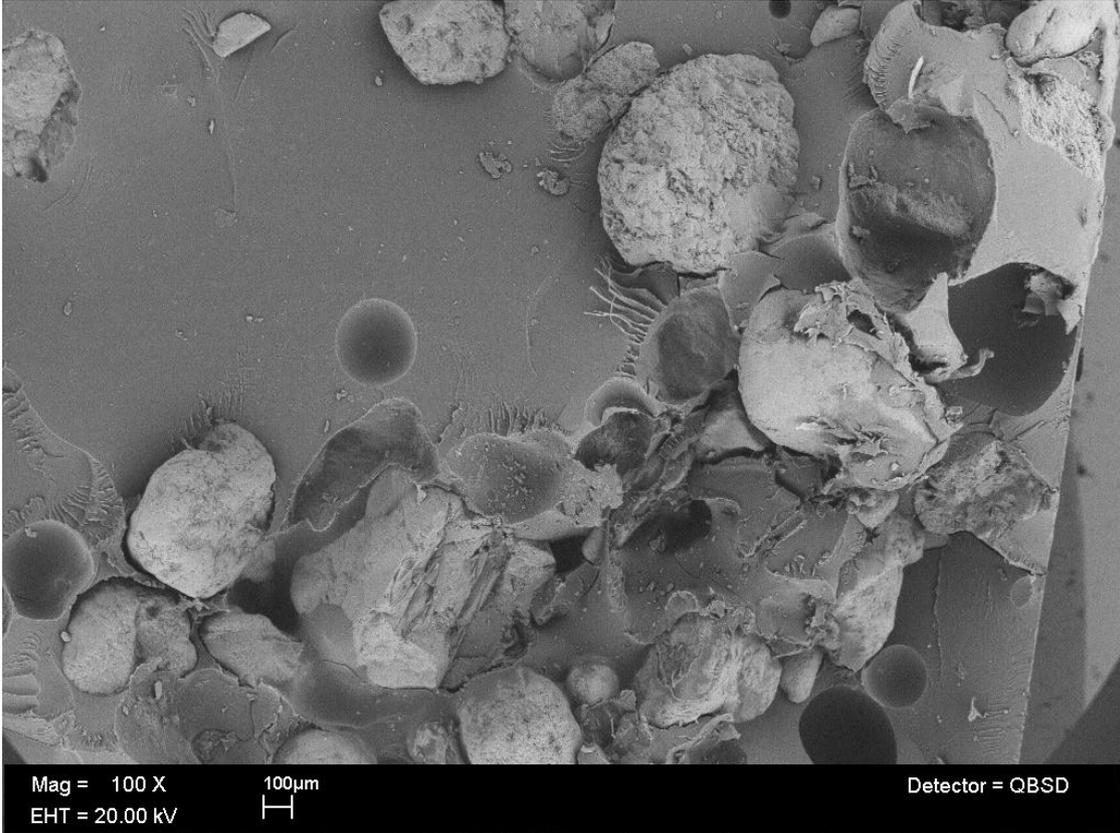


**Figura 146.** 20 ciclos

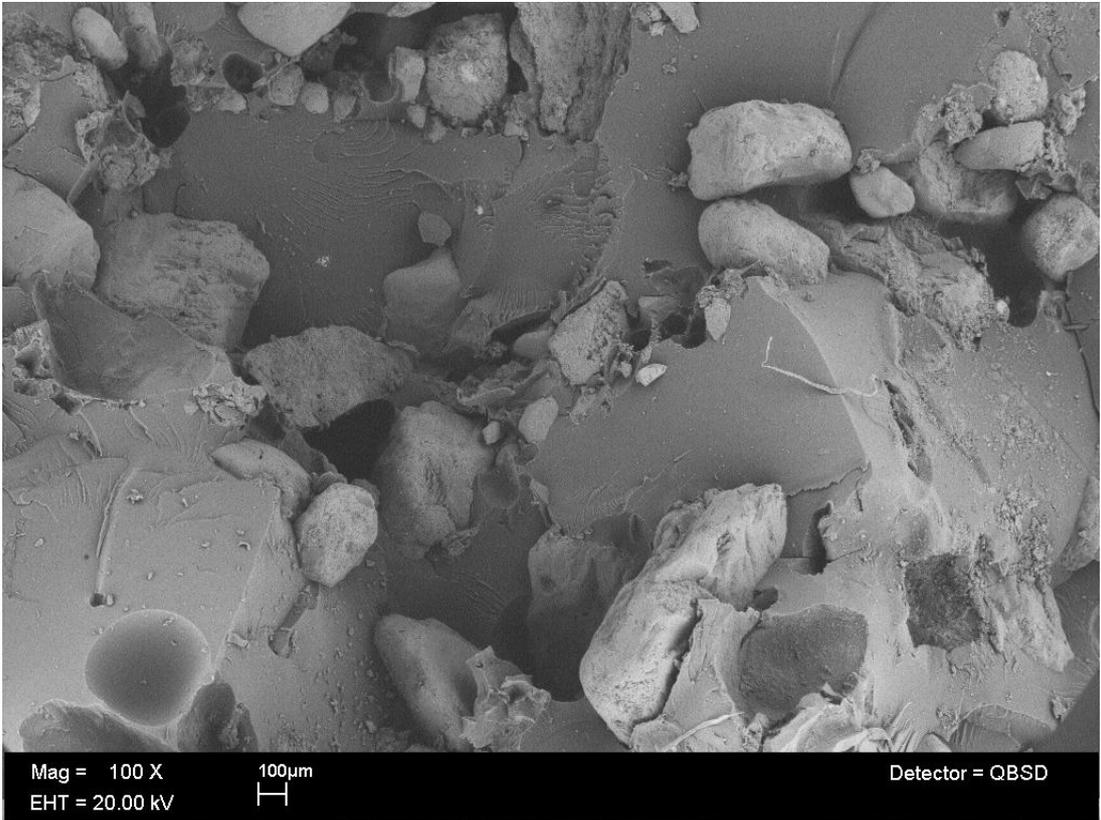


**Figura 147.** 30 ciclos

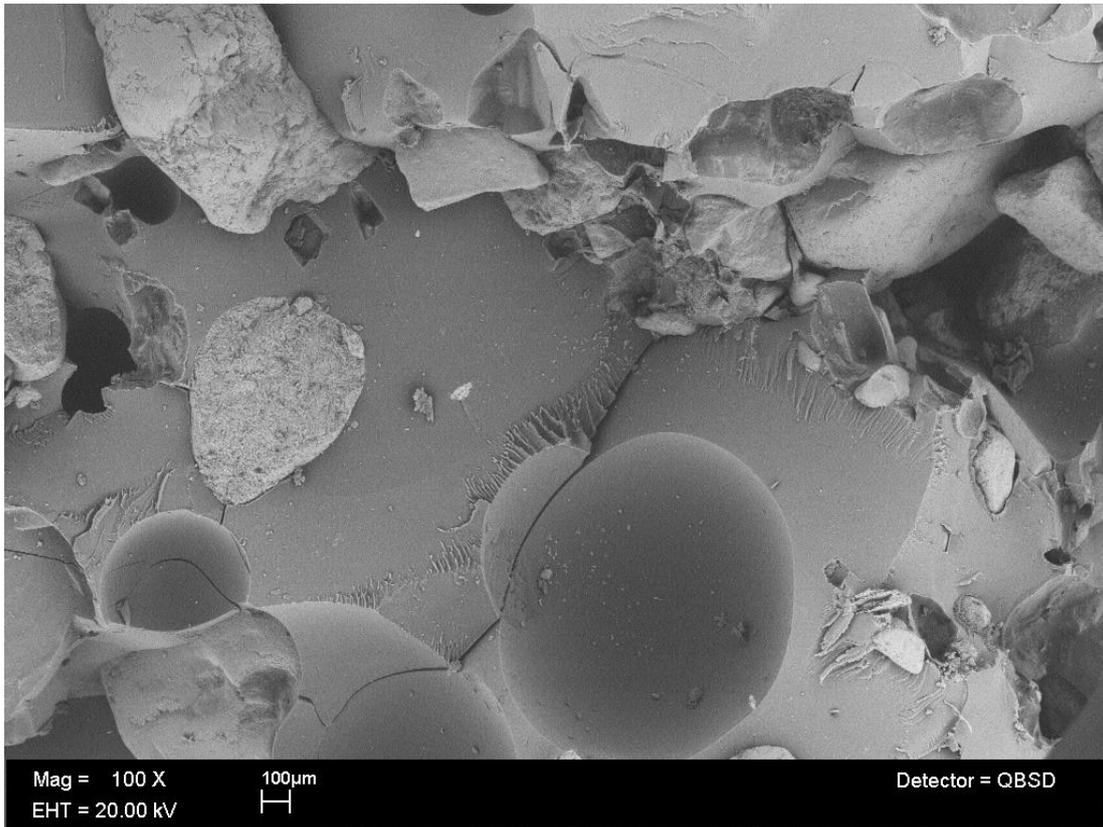
**Policarbonato reciclado /Arena 40% con aumento de 100X**



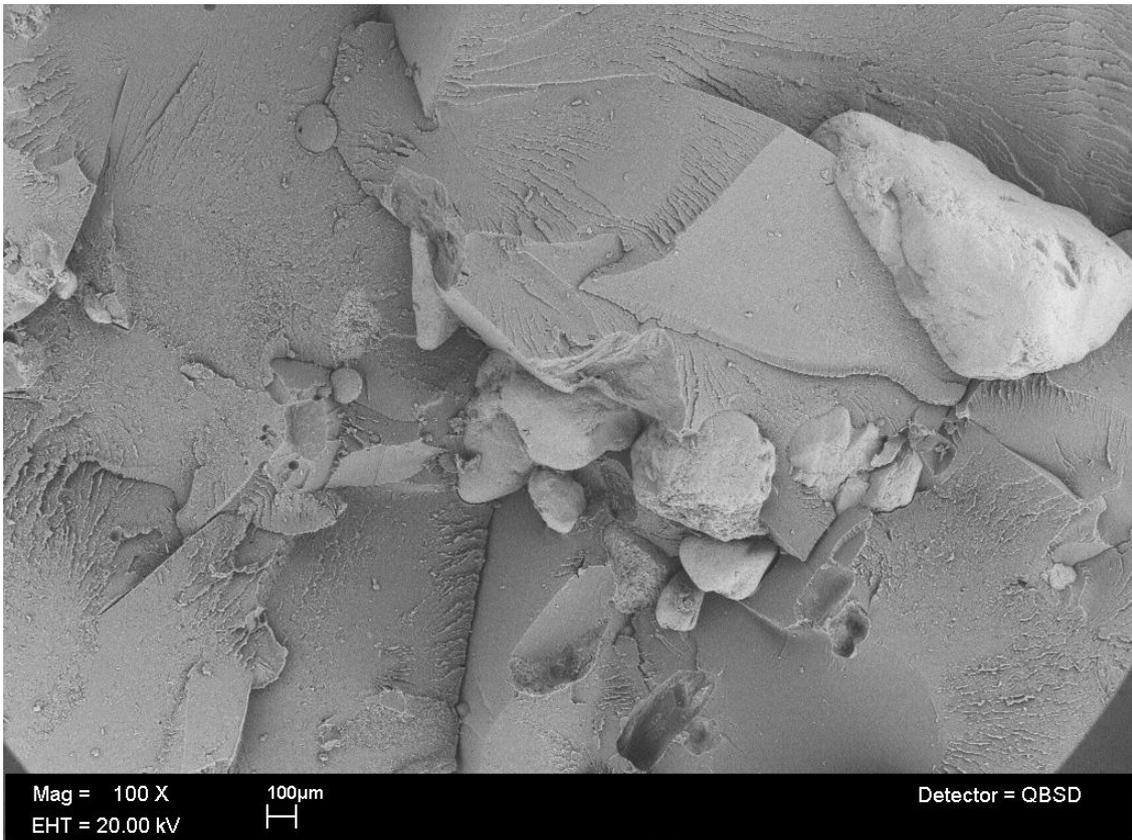
**Figura 148. Sin hidrólisis**



**Figura 149. 10 ciclos**



**Figura 150. 20 ciclos**



**Figura 151. 30 ciclos**