



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

“Análisis de la resistencia a la hidrólisis de nanocompuestos de ABS, montmorillonita y arena de río”.

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

OSWALDO NEFTALÍ RAMÍREZ HERNÁNDEZ



MÉXICO, D.F.

2011



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: MARCO ANTONIO URESTI

VOCAL: Profesor: CARLOS GUZMÁN DE LAS CASAS

SECRETARIO: Profesor: ALFREDO MACIEL CERDA

1er. SUPLENTE: Profesor: EDUARDO VIVALDO LIMA

2do. SUPLENTE: Profesor: FRANCISCO LÓPEZ SERRANO RAMOS

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

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

ASESOR DEL TEMA:

DR. ALFREDO MACIEL CERDA

SUSTENTANTE (S):

OSWALDO NEFTALÍ RAMÍREZ HERNÁNDEZ

AGRADECIMIENTOS

Gracias, al Dr, Alfredo Maciel por apoyarme en el desarrollo de este trabajo y por el tiempo prestado así como por los regaños.

Gracias al M. en C. Carlos Guzmán por sus consejos, compañía sabatina, instrucciones y facilidades para con su laboratorio. De igual manera agradezco al M. Uresti por asignarnos un tiempo para el uso de la prensa y un juego de llaves. Gracias a la Ing. Magdalena Trujillo, Pedro Arenas y el Ing. José de Jesús Martínez por el apoyo durante la extrusión del material.

Gracias al personal del instituto de investigaciones en materiales por ayudarme en reconocimiento de y realización de pruebas; Adriana Tejeda, difracción de rayos X, Esteban Fregoso, calorimetría de barrido diferencial, Omar Novelo, microscopia de barrido electrónico, Miguel Pineda y Jesús Rivera por prestarme la cizalla, gracias a Gabriel Lara por su apoyo en el microscopio óptico, gracias Carlos Flores por su asesoría en preparación de muestras para microscopio de barrido electrónico, gracias al Ing. J. Jesús Camacho por facilitarme la pulidora y sus accesorios, y en especial gracias a Ernesto Sánchez por sus consejos, amenas platicas y apoyo en pruebas mecánicas.

Gracias a Promotora Bar-Mex S.C. por apoyarme económicamente con una beca durante esté trabajo, gracias Nancy Trujillo, Alfredo Arzanegui y Andrés González por el interés mostrado y todas las facilidades.

Gracias a mis compañeros del IIM; Cristóbal García, Ivonne Gadsden, Tania Caldú, Eder Martínez, Patricia Carmona, Jessica Alcántara y en especial a Abel Cortes que siempre fue mi compinche en este trabajo. Gracias a todos aquellos que directa o indirectamente participaron en este trabajo. Gracias a “Ollin” (del náhuatl movimiento) por enseñarme a ser ingeniero, amigo, compañero y autodidacta, jaja.

Dedicada a mi familia por seguir unida, por esas tardes en la casa de la abuela, por las sonrisas, por los ánimos, por los tacos y los buenos ratos. A mis hermanos

Arturo y Valeria, a mí padre José, a mi mamá Leticia Hernández y mi chiqui némesis Natalia.

Contenido

Índice de figuras	7
Objetivos	11
Objetivos particulares	11
Hipótesis	11
Resumen	12
1. Introducción	15
2. Antecedentes	19
2.1. ABS	19
2.2. Polimerización en emulsión de ABS	21
2.3. Polimerización de ABS	22
2.4. Estabilidad térmica	24
2.5. Estabilidad fotooxidativa	24
2.6. Arcillas	24
2.6.1. Clasificación	25
2.7. Montmorillonita	25
2.8. Arena	27
2.8.1. Composición química de las arenas	28
2.9. Modificadores (cargas)	29
2.10. Materiales compuestos	30
2.10.1. Materiales de macro y micro estructura	30
2.10.2. Materiales compuestos reforzados con partículas	30
2.11. Nanocompuestos	31
2.11.1. Nanocompuestos poliméricos	31
2.11.2. Propiedades de los nanocompuestos poliméricos	33
2.12. Dispersión de la arcilla	34
2.12.1. Síntesis de nanocompuestos con arcilla	34
2.13. Degradación de polímeros	35

2.14.	Hidrólisis.....	36
2.14.1.	Proceso de degradación hidrolítica	36
2.14.2.	Reacción de hidratación de alquenos	38
2.15.	Caracterización de polímeros.....	39
2.16.	Técnicas de caracterización	39
2.16.1.	Análisis térmico.....	39
2.16.1.1.	Temperatura de transición vítrea.....	41
2.16.1.2.	Temperatura de fusión (T _m).....	41
2.16.1.3.	Calorimetría de barrido diferencial	41
2.16.2.	Análisis estructural.....	43
2.16.2.1.	Difracción de rayos X	43
2.16.2.2.1.	Ley de Bragg	44
2.16.3.	Análisis mecánico.....	45
2.16.3.1.	Deformación y fractura de polímeros	45
2.16.3.2.	Curva esfuerzo deformación	46
2.16.3.2.1.	Deformación elástica	47
2.16.3.2.2.	Deformación plástica	48
2.16.3.2.3.	Punto de fluencia	48
2.16.3.2.4.	Módulo de Young.....	48
2.16.4.	Análisis Morfológico	49
2.16.4.1	Microscopia electrónica	49
2.16.4.2.	Microscopía de transmisión electrónica (MET)	49
2.16.4.3	Microscopio electrónico de barrido (MEB).....	50
2.17.	Procesamiento de polímeros.....	51
2.17.1.	Extrusión.....	51
2.17.2.	Moldeo por compresión	52
3.	Desarrollo experimental.....	55
3.1.	Materias primas.....	55
3.1.	Equipo utilizado.....	56
3.4.	Modificación orgánica de la montmorillonita.....	59
3.5.	Mezclado en estado fundido	59
3.6.	Molienda.....	61
3.7.	Termoformado de muestras para tensión (moldeo por compresión)	61

3.9. Hidrólisis.....	64
3.10. Pruebas mecánicas.....	65
3.11. Calorimetría de barrido diferencial (DSC).....	66
3.12. Difracción de rayos X.....	66
3.13. Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	67
3.14. Microscopio óptico.....	69
4. Resultados	71
4.1. Selección de la temperatura de extrusión	71
4.2. Selección de intercalante	72
4.3. Análisis térmico. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	74
4.4. Pruebas Mecánicas	76
4.5. Hidrólisis.....	81
4.6. Microscopia electrónica de barrido	88
5. Conclusiones.....	95
Anexos	104
Anexo A. Mecanismos de degradación de ABS.....	104
Mecanismo de termooxidación de ABS propuesto por Shimada en 1961.	104
Mecanismo de degradación fotooxidativa del ABS propuesto por Shimada 1961....	105
Anexo B. Ficha técnica ABS virgen.....	107
Anexo C. Primer Paso Polimerización en Emulsión del ABS.....	110
Anexo D. Comparativa económica de un tanque de HDPE y uno de ABS (NABS).....	113

Índice de figuras

Figura 1. Molécula de ABS	19
Figura 2.- Estructura del ABS, donde los puntos negros representan los injertos de NBR en la matriz de SAN.	20
Figura 3. Procesos de obtención de nanocompuestos	35
Figura 4. Relación de las propiedades con el peso molecular.....	36
Figura 5. Esquema general de los componentes típicos de un instrumento de análisis térmico.....	40
Figura 6. Diagrama de equipo para DSC	42
Figura 7. Ejemplo del termograma obtenido en un DSC donde se observan las diferentes formas de las curvas correspondientes a temperaturas características.	43
Figura 8. Derivación de la Ley de Bragg para la Difracción de Rayos X.....	44
Figura 9. Tensiones generadas en una barra rectangular	46
Figura 10. Curva esfuerzo-deformación típica.....	46
Figura 11. Curvas típicas de fibras, elastómeros, plásticos rígidos y flexibles.....	47
Figura 12. Campo de visualización de los diferentes métodos.....	50
Figura 13. Principales partes del moldeo por compresión.....	52
Figura 14. Moldeo por compresión.....	53
Figura 15. Diagrama de flujo del proceso experimental.....	59
Figura 16. Diagrama de flujo del moldeo.....	61
Figura 17. Probetas tipo I para pruebas de tensión según la norma ASTM-D638	64
Figura 18. Esquema de pruebas mecánicas para tensión.....	66
Figura 19. Muestra de área transversal,	67
Figura 20. Vista lateral de la probeta.	69
Figura 21.- Difractograma Montmorillonita pura,	74
Figura 22.- Difractograma MMT/ Acetato de amilo,	74
Figura 23.- Termograma de la muestra 1S	76
Figura 24. Difractograma de los materiales de referencia	79
Figura 25.- Difractograma de las diversas muestras de nanocompuesto antes de hidrolisis sin intercalante.....	80
Figura 26.- Difractograma de las diversas muestras de nanocompuesto antes de hidrolisis con intercalante.	81
Figura 27.- Difractograma de las muestras sin intercalante después de 30 ciclos de hidrólisis.	82
Figura 28.- Difractograma de las muestras con intercalante después de 30 ciclos de hidrólisis.	82
Figura 29.- Resistencia a la tensión de las muestras sin intercalante	84
Figura 30.- Resistencia a la tensión de las muestras con intercalante.....	85

Figura 31.- Efecto del aumento en la composición de MMT.	86
Figura 32.- Efecto del aumento en la composición de MMTE.	86
Figura 33.- Resistencia a la tensión de las muestras con 40% en peso arena y MMT.	87
Figura 34.- Resistencia a la tensión de las muestra con 40% en arena y MMTE.	87
Figura 35.-Microscopias ABS recuperado.....	89
Figura 36.-Microscopias ABS virgen	90
Figura 37.-Microscopias Muestra 1	91
Figura 38.- Microscopias muestra 3S	91
Figura 39.- Microscopias de la interface arena-ABS a) 100 aumentos, b) 500 aumentos y c) 1000 aumentos.....	92
Figura 40. Microscopias del área transversal.	93

Índice de tablas

Tabla 1. Formulación típica del primer paso de formación del ABS (formación del sustrato polimérico de polibutadieno).....	110
Tabla 2. Formulación típica de ABS obtenido por emulsión.....	112
Tabla 3. Clasificación de arcillas	25
Tabla 4. Clasificación de las arenas por tamaño de grano.....	28
Tabla 5. Composición promedio de las diferentes clases de arena	29
Tabla 6. Análisis Químico de la Montmorillonita.....	55
Tabla 7. Propiedades Físicas de la Montmorillonita	55
Tabla 8. Muestras producidas por mezclado en estado fundido.	60
Tabla 9. Muestras producidas por termoformado.....	63
Tabla 10. Observaciones para determinar la de temperatura de extrusión.....	71
Tabla 11. Expansión del plano d_{001} (distancia interplanar) de la montmorillonita con diferentes intercalantes	73
Tabla 12.- Propiedades físicas de los disolventes utilizados.....	73
Tabla 13 .- Valores de Tg en °C obtenidos mediante DSC.	75
Tabla 14.- Propiedades mecánicas de los materiales base.	77
Tabla 15 .- Propiedades de los nanocompuestos producidos	78
Tabla 16.- Distancias interlaminares antes y después de la hidrólisis.....	83

“A la segunda más bella de mis flores aún lamento tu huida, descansa Abue. Gracias Madre por estar ahí, por cuidarme, por ser la primera, por enseñarme a levantarme en cada caída, a ti Leticia gracias, gracias por no rendirte”.....

Objetivos

Desarrollar un nanocompuesto polimérico con alta resistencia a la hidrólisis.

Aumentar la resistencia mecánica a alta temperatura en un polímero de ingeniería; ABS reciclado.

Objetivos particulares

Disminuir la degradación por hidrólisis del ABS recuperado.

Mejorar la resistencia a la tensión en ABS reciclado.

Establecer una alternativa de reuso para este material, para disminuir con esto la presencia de ABS en basureros.

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

Hipótesis

La inclusión de arcilla y arena como refuerzos mejorará la resistencia a la tensión del polímero, ya que ésta le dará al material una alta temperatura de deflexión y una mayor resistencia a la hidrólisis, además, de disminuir la absorción [1].

Se espera que la resistencia a la hidrólisis se incremente también, ya que las partículas de arena podrían impedir el paso de las moléculas de agua a través de ellas, aún a alta temperatura. En trabajos anteriores realizados en el Instituto de Investigación en Materiales de la UNAM se ha usado arena como refuerzo para evitar la degradación de PVC por luz ultravioleta y en polietileno [17,18]. La adición de esta carga incrementó la resistencia a la luz ultravioleta de los materiales

compuestos, ya que evitó la penetración de la luz en el material. Se espera que la arcilla dispersada en tamaño nanométrico, junto con la arena, sirva también de barrera al paso de vapor de agua.

Resumen

El ABS es uno de los plásticos de ingeniería de mayor uso debido a sus buenas propiedades mecánicas además de su excelente apariencia superficial y alta procesabilidad. Este polímero se usó para desarrollar un material compuesto con la fase dispersa en tamaño nanométrico.

Las pruebas mecánicas son una buena referencia de la degradación de un polímero, ya que las propiedades mecánicas están íntimamente relacionadas con el peso molecular, que es el principal afectado durante la degradación, aunque los defectos en el moldeo también afectan estas propiedades. Con el fin de lograr una buena dispersión de la fase discontinua, se usó un disolvente para aumentar la distancia entre las láminas de la arcilla, a fin de facilitar la intercalación con el polímero. Se mezcló el polímero con la arcilla en estado fundido mediante una extrusora de husillo simple. Los porcentajes utilizados de montmorillonita fueron de 1,3 y 5% en peso. Se usó acetato de amilo para aumentar la distancia interlaminar de la arcilla y así actuar como agente intercalante. Estos nanocompuestos producidos fueron comparados con el ABS recuperado de carretes de cable y el ABS virgen proporcionado por "BASF" (GP22 Terluran color natural). A los nuevos materiales se les caracterizó mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) y difracción de rayos X.

Los especímenes fueron sometidos a hidrólisis en agua desionizada con un pH de 6 durante 10, 20 y 30 ciclos en un recipiente cerrado, para posteriormente ser sometidas a pruebas de tensión.

Se observa que, tras la inclusión de la arcilla, la resistencia a la tensión del ABS recuperado aumenta y al incorporar el intercalante aumenta nuevamente. Específicamente, el aumento alcanzado en la resistencia a la tensión de los nanocompuestos producidos respecto al material recuperado es de 170 y 250% sin intercalante y con intercalante respectivamente. La temperatura de transición vítrea no refleja cambios importantes por la inclusión de la arcilla, mientras que al agregar el intercalante aumenta cerca de 10°C. Para las muestras de referencia la hidrólisis refleja, según las microscopias, la formación de pequeñas cavernas en especial en el material recuperado, por lo cual el material se vuelve más frágil, cosa que no ocurre en los especímenes con intercalante.

CAPITULO I

INTRODUCCIÓN

1. Introducción

La nanotecnología ha causado una gran inquietud en la comunidad científica que estudia o desarrolla nuevos materiales. Desde hace algunas décadas los gobiernos y compañías han destinado millones de dólares de sus presupuestos a la investigación en esta área. Esto debido a diversos aspectos que hacen a esta disciplina tan interesante, por ejemplo, el cambio de propiedades de la materia a esta escala (1×10^{-9} metros), la posibilidad de manipular átomos y consecuentemente, poder producir dispositivos para utilizarlos en un fin previamente establecido. Ha quedado claro que el comportamiento macroscópico de los materiales puede ser fuertemente afectado mediante variaciones a nivel nanométrico.

El mundo de los materiales poliméricos no ha escapado a estos intereses y avances, por lo que se han realizado gran cantidad de estudios para la fabricación de estos llamados nanocompuestos poliméricos, a los que se les incorporan silicatos laminares de la familia de las esmécticas, caracterizadas por su estructura edificada 2:1. En 1961 Blumstein [2]. Logró insertar montmorillonita (MMT) a la estructura del PVC, mediante la incorporación de ésta durante la polimerización de cloruro de vinilo. 2 años después, Greenland [3] mostró que se podían producir en solución acuosa al insertar directamente la arcilla a una solución de Poli(alcohol vinílico). En 1978 Veia logró producir estos nanocompuestos mediante el mezclado en estado fundido, todo esto a nivel laboratorio. Funcionalmente, el primer paso en una aplicación industrial lo dio Okada de grupo Toyota, Japón en 1991 quien incorporo MMT en el Nylon 6. Este material se utilizó en los cinturones de seguridad para aumentar la resistencia [4]. También se utilizó para cubrir las bandas del motor del Toyota Camry y películas de empaquetamiento de dicha marca.

Los nanocompuestos basados en capas inorgánicas ofrecen una alternativa a los polímeros y compuestos convencionales. Debido a las dimensiones de la fase

nanométrica, los nanocompuestos exhiben propiedades nuevas y mejoradas. Las láminas de los silicatos son las más utilizadas como rellenos inorgánicos para la preparación de estos nanocompuestos poliméricos. Desde el desarrollo de nanocompuestos de nylon 6/arcilla por los investigadores de Toyota, se han realizado muchos estudios sobre nanocompuestos de polímero-arcilla con el fin de obtener nuevos nanocompuestos orgánicos/inorgánicos con sus propiedades mejoradas.

La montmorillonita es una de las más prometedoras arcillas, y es usada como relleno inorgánico para la preparación de nanocompuestos, debido a su alta área superficial y abundancia natural. Debido a la naturaleza hidrofílica de la montmorillonita puede ser modificada por intercambio iónico con sales de amonio u otros iones amonio, que contienen al menos una cadena alquílica (denominándola montmorillonita orgánicamente modificada, OMT).

Por otro lado, el ABS es ampliamente usado como un importante termoplástico de ingeniería debido a sus excelentes propiedades mecánicas, estabilidad térmica y su alta diversidad en grados y por lo tanto en usos. Producto de estas características, se han realizado diversos estudios buscando mayores avances o bondades en dicho material, algunos ejemplos, son el estudio realizado por Wang [5] que incorporó arcilla encontrando una mayor conversión a carbón durante la combustión, es decir, favorece la producción de carbón al ser quemado y se obtiene una mayor estabilización térmica con un 5% de arcilla. Ma [6] y colaboradores estudiaron el efecto de injertar anhídrido maléico (MAH) en la flamabilidad de nanocompuestos ABS/OMT, La flamabilidad se analizó con un calorímetro cónico, ASTM E-1354 y se encontró que el MAH reduce la flamabilidad de éste ya que el MAH aumenta la polaridad del ABS puro que le permite una mejor intercalación con la arcilla. Uno de los efectos favorables que se logró, fue la disminución de la flamabilidad y el aumento de las propiedades de barrera.

Las propiedades mecánicas en los nanocompuestos pueden o no sufrir cambios [7-14]; y puede presentarse degradación térmica y fotooxidativa [15,16] en los nanocompuestos de ABS, sin embargo, pocos investigadores se han preocupado

por la degradación hidrolítica de éstos, por lo cual se tomó como objetivo principal de este trabajo con la intención de cubrir esta necesidad y desarrollar un material para su uso en contenedores de agua.

CAPITULO II

ANTECEDENTES

2. Antecedentes

2.1. ABS

El poli (acrilonitrilo-butadieno-estireno) o ABS es un popular termoplástico de ingeniería debido a sus propiedades únicas, las cuales incluyen una excelente respuesta mecánica, resistencia química, buena apariencia superficial y excelentes características de procesabilidad.

Su estructura molecular se divide en dos fases, una rígida termoplástica (copolímero de estireno y acrilonitrilo, SAN) y otra flexible elastomérica (conformada por hule estireno butadieno). Presenta resistencia mecánica incluso a temperaturas bajas, cercanas a 45°C bajo cero. Absorbe humedad, por lo que se requiere un proceso de secado previo, para obtener piezas con buenas propiedades mecánicas y sin problemas de apariencia. Normalmente absorbe 0.3% de humedad (0.35-0.45% en peso) [18]. Su estructura es amorfa a pesar de ser opaco. Esto debido a la existencia de dos fases con diferente índice de refracción. Sin embargo, existe un grado transparente de este material que se obtiene al mezclarlo con polimetacrilato de metilo (PMMA).

Se trata de una resina muy versátil proveniente de tres monómeros que le dan buenas propiedades tanto físicas como químicas, que son el 1,3- butadieno, el estireno y el acrilonitrilo, en la figura 1 se muestra una molécula muy generalizada de los componentes de ABS, ya que la forma real sería como una madeja de hilos.

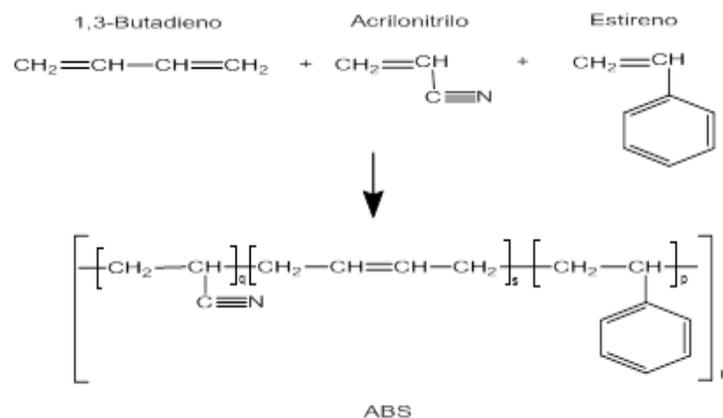


Figura 1. Molécula de ABS

El acrilonitrilo contribuye con la resistencia química, resistencia térmica y dureza superficial. El estireno ayuda en la procesabilidad, rigidez y tenacidad. El butadieno contribuye con tenacidad y resistencia al impacto.

Los plásticos de ABS pueden ser producidos de diversas maneras, tanto en procesos continuos como en lotes; la más común se lleva a cabo mediante injerto de hule butadieno en una matriz de SAN, es decir, la polimerización en emulsión de estireno-acrilonitrilo en presencia de butadieno ya sea como resina de estireno butadieno (SBR) o copolímero de butadieno-acrilonitrilo [5], donde se obtienen 2 fases. Una fase continua formada por el estireno y el acrilonitrilo (SAN) y una fase dispersa conformada por partículas de polibutadieno, las cuales tienen una capa de SAN injertada en su superficie que actúa como agente de acoplamiento entre ambas fases. Estas capas hacen a las dos fases compatibles, y también, debido a ellas, el ABS es opaco a pesar de ser un polímero amorfo, ya que cada una de ellas posee un índice de refracción diferente. Una fase continua formada por el estireno y el acrilonitrilo (SAN) y una fase dispersa conformada por partículas de polibutadieno, las cuales tienen una capa de SAN injertada en su superficie que actúa como agente de acoplamiento entre ambas fases. Estas capas hacen a las dos fases compatibles como se ilustra en la figura 2, y también, debido a ellas, el ABS es opaco a pesar de ser un polímero amorfo, ya que cada una de ellas posee un índice de refracción diferente. Otras formas menos utilizadas de producirlo son la terpolimerización y la mezcla mecánica de polímeros.

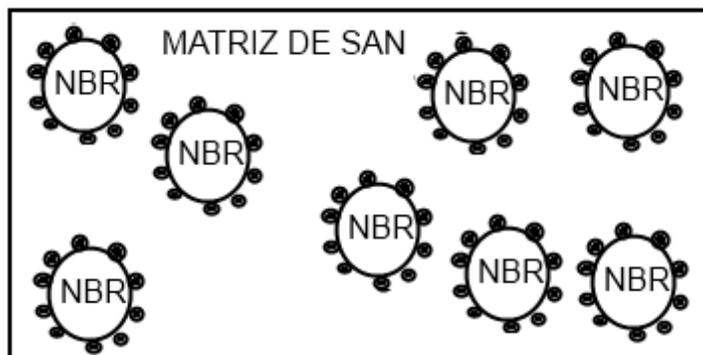


Figura 2.- Estructura del ABS, donde los puntos negros representan los injertos de NBR en la matriz de SAN.

Las propiedades de los plásticos de ABS dependen del método empleado para su obtención y de la proporción de estos monómeros, lo que da lugar a diferentes tipos. Generalmente se usan 15-35% de acrilonitrilo, 5-30% butadieno y 40-60% estireno.

El ABS tiene la menor densidad de los considerados plásticos de ingeniería, la cual varía entre 1.05 y 1.07 g/cm³. En términos generales, sus propiedades mecánicas como la resistencia a la tensión, la resistencia al impacto y la dureza son buenas. Posee una temperatura de reblandecimiento VICAT entre 95-103°C, dependiendo el grado que se maneje, la temperatura de deflexión bajo carga de 1.86 N/m² es de entre 93-104 °C y a 0.45 N/m² de entre 102-107 °C. La resistencia química varía según el contenido de los tres componentes mencionados, resiste agua a temperatura ambiente, soluciones salinas, ácidos y bases diluidas, hidrocarburos saturados, aceites minerales, grasas animales y vegetales. La resistencia al envejecimiento es buena en los tipos de ABS con negro de humo y buena resistencia a la abrasión, aunque presenta deformaciones con altas temperaturas. No resiste ácidos inorgánicos concentrados, halógenos, hidrocarburos aromáticos, halogenados y clorados, esteroides, éteres y cetonas, se puede cromar químicamente y no es tóxico.

Las aplicaciones son muy diversas, tanto en carcasas de aparatos electrodomésticos y telefónicos como en artículos de oficina, interiores de refrigeradores y autos. También existen aleaciones de este material ya sea con policarbonato (PC), policloruro de vinilo (PVC), polimetacrilato de metilo (PMMA), poliamida (PA), politereftalato de butileno (PBT), otros grados de ABS y algunos otros polímeros más. [19-22]

2.2. Polimerización en emulsión de ABS

El proceso de emulsión es el más común para producir ABS y comprende 2 pasos de polimerización; una en la cual el sustrato de elastómero es producido en forma de látex y otra en la que el estireno y el acrilonitrilo (SAN) son injertados en el elastómero. Una porción del SAN formada en la segunda reacción es injertada en

el elastómero. El elastómero remanente está libre de SAN; esta porción es controlada por la formulación y condiciones de la reacción.

Este proceso es mostrado en la figura 3 [22] y una descripción más completa de cada uno de los pasos es presentada en los anexos C y D, respectivamente.

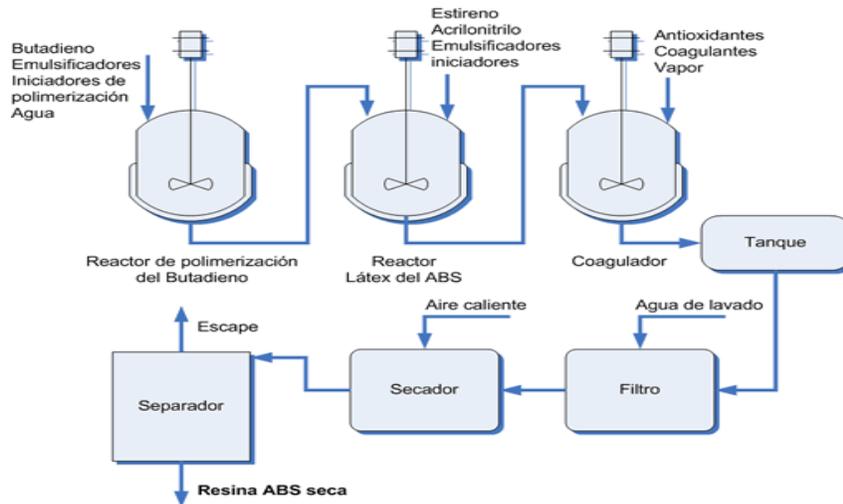
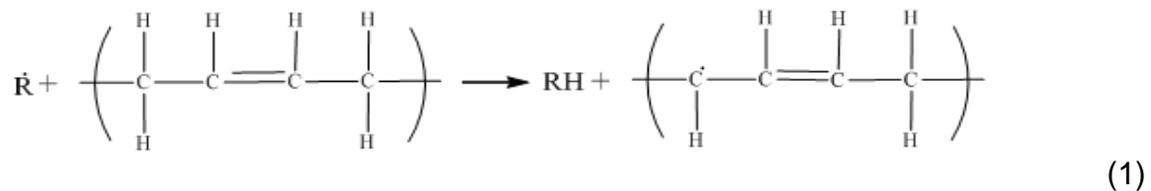


Figura 3. Producción de ABS por polimerización en emulsión [4]

2.3. Polimerización de ABS

El mecanismo de transferencia al polímero dentro de la polimerización en presencia del elastómero es el siguiente y puede tomar dos caminos; la abstracción de un radical desde el polibutadieno.



O la adición del radical al polibutadieno

(2)

Donde R^\cdot es un radical, o en fases avanzadas de la reacción, un radical de una cadena creciente de copolímero (cadena viva de copolímero). El ataque radicalario al sustrato de polibutadieno compite con la formación del copolímero de estireno-acrilonitrilo.

(3)

M es un monómero de estireno o acrilonitrilo y M_n^\cdot es una cadena radicalaria lineal de copolímero de estireno-acrilonitrilo (SAN). El radical polidieno P^\cdot formado en las ecuaciones 1 y 2, puede ahora iniciar alternativamente la polimerización que, combinándola con el crecimiento de la cadena lineal del copolímero induce a se produzca entrecruzamiento o a que se dé una transferencia de cadena.

(Injerto por adición) (4)

(Injerto por terminación) (5)

(Entrecruzamiento) (6)

(Transferencia de cadena)

(7)

Donde RSH es un agente de transferencia de cadena, R es una cadena de carbonos y S Y H son azufre e hidrógeno, respectivamente. Se ha reportado que la relación del copolímero injertado al polímero libre depende de la naturaleza del iniciador. Este efecto catalítico sugiere que el proceso de injertado incluye la interacción del elastómero con el iniciador [24].

2.4. Estabilidad térmica

La degradación térmica de los materiales poliméricos se inicia en presencia de oxígeno, por lo general producido por mecanismo autocatalítico de radicales libres. Algunas publicaciones refieren el siguiente orden de mayor a menor rapidez de oxidación PB > ABS > SAN. De lo cual se determina que la fase elastomérica en el ABS se oxida más rápidamente que la fase rígida conformada por el SAN [24,25]. La oxidación del PB resulta en fragilización del elastómero y pérdida de la resistencia al impacto, debido al entrecruzamiento o la partición de las cadenas poliméricas. El mecanismo propuesto por Shimada en 1961 se puede observar en el anexo A.

2.5. Estabilidad fotooxidativa

La resina de ABS es vulnerable a la radiación ultravioleta, debido a la instauración presente como una característica de la estructura del polibutadieno contenido en ella. Esta doble ligadura en el enlace metileno (metilo) aumenta la debilidad a la degradación fotooxidativa debido a su alta reactividad. Cabe destacar que toda forma de degradación oxidativa del elastómero, como consecuencia del procesamiento previo, puede aumentar la fotosensibilidad de la resina. Varias investigaciones indican que el cambio estructural ocurre en el componente elastomérico bajo radiación y la rapidez de oxidación depende de la intensidad de la luz a la cual sea sometida. [24,25,16]

La pérdida de resistencia del material debida a la radiación puede ser atribuido a la fragilidad del elastómero y, posiblemente, a la partición del injerto.

2.6. Arcillas

Se considera arcilla al grupo de minerales o roca sedimentaria cuya partícula o grano tenga un tamaño inferior a 2 μm . Este intervalo incluye a la mayoría de los filosilicatos e incluso a minerales que no pertenecen a los filosilicatos, pero que cumplen con ese tamaño. Las propiedades de las arcillas son consecuencia de sus características estructurales.

2.6.1. Clasificación

Los filosilicatos se clasifican dependiendo de si son bilaminares o trilaminares y dioctaédricos o trioctaédricos, la tabla 1 muestra dicha clasificación.

Tabla 1. Clasificación de arcillas

	DIOCTAÉDRICOS		TRIOCTAÉDRICOS		CARGA
BILAMINARES T : O 1 : 1		Caolitas		Antigorita	
	CANDITAS	Nacrita	SERPENTINA	Crisotilo	
		Dickita		Lizardita	
		Halloisita		Bertierina	x=0
TRILAMINARES T : O : T 2 : 1	Pirofilita		Talco		x=0
		Montmorillonita		Saponita	x=0.2-0.6
	ESMECTITAS	Beidellita	ESMECTITAS	Hectorita	
		Nontronita			
	Vermiculitas		Vermiculitas		x=0.6-0.9
	Illitas				x=0.9
		Moscovita		Biotita	x=1
	MICAS	Paragonita	MICAS	Flogopita	
			Lepidolita		
T : O . T : O 2 : 1 : 1	CLORITAS				
FIBROSOS	Paligorskita		Sepiolita		

2.7. Montmorillonita

La montmorillonita es un mineral de la familia de las esmectitas, del grupo de los silicatos, subgrupo filosilicatos y dentro de ellos pertenece a las llamadas arcillas. Es un hidroxisilicato de magnesio y aluminio, con otros posibles elementos es soluble en ácidos y se expande al contacto con agua. Estructuralmente se compone por una capa central que contiene aluminio y magnesio coordinados octaédricamente en forma de óxidos e hidróxidos. Dicha capa central está rodeada por otras dos capas. Las capas externas están formadas por óxidos de silicio coordinados tetraédricamente.

El contenido de agua es variable, de hecho, cuando el agua es absorbida por los cristales, tienden a hincharse varias veces incrementando de manera importante el volumen, como en el caso de la montmorillonita sódica que alcanza a multiplicar su tamaño 20 veces. Es el principal constituyente de una ceniza volcánica llamada bentonita, que se utiliza en lodos de perforación. El efecto de la montmorillonita es disminuir el avance del agua a través de la tierra o rocas.

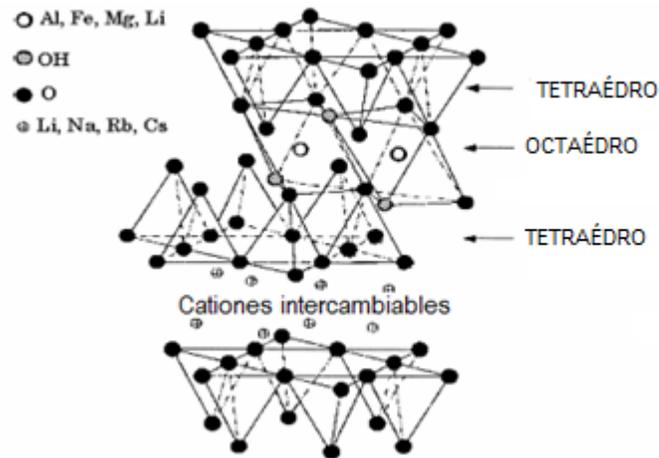


Figura 4. Estructura de la Montmorillonita

El nombre de montmorillonita proviene del material original, descrito por Damour y Salvétat en 1874 en la localidad de Montmorillon, Francia. Es una arcilla pegajosa y plástica, su densidad varía desde 1.6 a 2.7 g/cm³, de acuerdo al grado de hidratación.

La estabilidad de los aluminosilicatos está muy relacionada al tamaño del ion que llena el espacio dejado por el acoplamiento de los oxígenos en la red cristalina (figura 4). La sustitución del aluminio en la hoja octaédrica, y de silicio en la hoja tetraédrica, por un catión de menor carga eléctrica origina, una deficiencia de carga eléctrica responsable de algunas de las propiedades superficiales. Un ejemplo de esto es que en la fórmula ideal de la montmorillonita se refiere a una especie dioctaédrica, pero siempre existe alguna sustitución de Mg²⁺ o Fe²⁺ (o incluso de Ni, Li, Zn o Cu) por Al³⁺ en las hojas octaédricas y Al³⁺ por Si⁴⁺ en hojas tetraédricas. La sustitución de Si por Al en coordinación tetraédrica esta limitada alrededor de un 15% [9].

Las propiedades superficiales más importantes de las arcillas son:

1) La capacidad de intercambio iónico, es el equivalente a la medida total de cargas negativas del mineral. Estas cargas negativas se generan de tres formas:

- a) Sustituciones isomórficas dentro de la estructura.
- b) Enlaces insaturados en los bordes y superficies externas.
- c) Disolución de los grupos hidroxilo accesibles.

2) Capacidad de absorción. Absorción de moléculas polares que causan el hinchamiento de la estructura laminar y exfoliación. La estructura y el grado de sustitución catiónica determinan en gran medida las propiedades de las arcillas

3) Superficie específica. Está expresada en m^2/g y se definen como el área de la superficie externa más el área de la superficie interna (en caso de que ésta exista) de las partículas constituyentes por unidad de masa. Las arcillas poseen una elevada superficie específica. [28]

2.8. Arena

La arena y sedimentos poseen una estructura granular. Los granos en la arena generalmente están en contacto tangencial y de esta manera forman una red abierta de tres dimensiones. Debido a esto, la arena presenta una alta porosidad.

La arena es poco firme y se considera un material granular no cohesivo, los granos o elementos de su estructura deben ser los que definen el tamaño de la arena. Se han buscado formas para catalogar de manera más precisa a las arenas, una de ellas es su tamaño de grano, por lo cual oscila entre los 2.00 y 0.0625 mm (Tabla 2). También se pueden definir por los depósitos que contienen. Se puede ver que ninguna de estas clasificaciones define la composición, si es arena de cuarzo o de carbonato; en general tendemos a llamar a todos estos materiales de diversas composiciones y orígenes como arena.

Tabla 2. Clasificación de las arenas por tamaño de grano

TIPO	TAMAÑO (mm)	NOMBRE
ARENA	2.00-1.00	Arena muy gruesa
	1.00-0.50	Arena gruesa
	0.50-0.25	Arena media
	0.25-0.125	Arena fina
	0.125-0.0625	Arena muy fina
LIMO	0.0625-0.031	Limo grueso
	0.031-0.0156	Limo medio
	0.0156-0.0078	Limo fino
	0.0078-0.0039	Limo muy fino
BARRO	0.0039-0.00006	Arcillas

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. Los datos de Rayos X pueden entregar 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. Debido a la gran variedad de las arenas son consideradas un recurso económico importante debido a su gran variedad de usos.

2.8.1. Composición química de las arenas

Los componentes de las arenas pueden ser: minerales de silicio (el SiO_2 es uno de los más comunes minerales en las arenas), feldspatos (silicatos de aluminio y de calcio, sodio o potasio), micas, cloritas y arcillas, minerales pesados, fragmentos de roca, carbonatos, sulfatos y sulfuros, otros minerales. El intervalo de composición química de los tipos de arenas más comunes y arenas promedio es resumido en la tabla 3.

Tabla 3. Composición promedio de las diferentes clases de arena

Compuesto	Arena de Cuarzo (%)	Arena lítica (%)	Greywacke (%)	Arcosa (%)	Arenas Promedio		
					A	B	C
SiO ₂	95.4	66.1	66.7	77.1	78.66	84.86	77.6
Al ₂ O ₃	1.1	8.1	13.5	8.7	4.78	5.96	7.1
Fe ₂ O ₃	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 ₂ O	0.1	0.9	2.9	1.5	0.45	0.76	1.2
K ₂ O	0.2	1.3	2	2.8	1.32	1.16	1.3
H ₂ O ⁺	0.3	3.6	2.4	0.9	1.33	1.47	1.7
H ₂ O ⁻	-	0.7	0.6	-	0.31	0.27	0.4
TiO ₂	0.2	0.3	0.6	0.3	0.25	0.41	0.4
P ₂ O ₅	-	0.1	0.2	0.1	0.08	0.006	0.1
MnO	-	0.1	0.1	0.2	Trazas	Trazas	0.1
CO ₂	1.1	5	1.2	3	5.04	1.01	2.5
SO ₃	-	-	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

2.9. Modificadores (cargas)

El uso de cargas y refuerzos incrementan las propiedades químicas, mecánicas y térmicas [29]. Las cargas se adicionan al polímero para que éste aumente la resistencia, así como la rigidez. Esto se logra creando una nueva interfase, donde la carga o elastómero entre la resina actúa como absorbedor de choque o interruptor en el proceso de propagación y disipación de energía. También se emplean los modificadores de impacto en los compuestos flexibles con objeto de

que éstos puedan retener los grabados efectuados por operaciones de post-formado. Para poder lograr las mejores propiedades, se debe buscar una formulación del compuesto donde la dispersión del modificador en el plástico sea completa. [30]

2.10. Materiales compuestos

2.10.1. Materiales de macro y micro estructura

Un material compuesto es un sistema integrado por una mezcla o combinación de dos o más micro o macroconstituyentes que difieren en forma y composición química y que son esencialmente insolubles entre si. Es importante destacar la escala de longitudes donde se trata la microestructura (entre 10^{-7} y 10^{-4} m aproximadamente $0.1 \mu\text{m}$ y $100 \mu\text{m}$ respectivamente), macroestructura ($> 10^{-3}$ m aproximadamente >1 mm) y la nanoestructura (o estructura atómica) [$< 10^{-8}$ m aproximadamente < 10 nm ó $< 100 \text{ \AA}$]. La importancia ingenieril de los materiales compuestos es muy grande, ya que se combinan las propiedades de los materiales constituyentes cuando se diseña y se fabrica el material compuesto correctamente. La mayor parte de los materiales compuestos están formados por dos o más fases; una matriz continua que rodea a las demás fases, las cuales se denominan fases dispersas y que se clasifican en función de su microestructura o geometría. La microestructura de la fase dispersa incluye la forma, tamaño, distribución y orientación de las partículas. Cuando se dan las proporciones entre la matriz y el material disperso hay que especificar claramente entre relaciones si se trata de proporciones en peso o en volumen, ya que las densidades de estas fases pueden ser muy diferentes. Por esto, concentraciones de material fibroso dispersado en una matriz del 50% en volumen puede equivaler a una concentración muy diferente en % en peso.

2.10.2. Materiales compuestos reforzados con partículas

Están compuestos por partículas de un material duro y frágil, dispersas discretamente y uniformemente, rodeadas por una matriz más blanda y dúctil.

2.11. Nanocompuestos

En un nanocompuesto, al menos uno de los materiales se encuentra en escala nanométrica, es decir de 10^{-9} m.

Los materiales usados para la producción de nanomateriales son principalmente arcillas, hollín y cenizas. Estas nanopartículas se pueden clasificar en lamelares, fibrilares, esféricas, entre otras.

Dependiendo de la naturaleza de la matriz, los nanocompuestos se pueden clasificar como poliméricos, metálicos o cerámicos.

En muchos casos, las propiedades de los nanocompuestos varían bastante respecto a las de los materiales a escala micro y macro. Una de sus principales características es que los materiales tradicionales utilizan alrededor del 40 % en peso de refuerzos, mientras que un nanocompuesto iguala las propiedades con tan solo un 5 % en peso.

2.11.1. Nanocompuestos poliméricos

Se pueden distinguir tres estructuras de compuestos obtenidos a partir de una arcilla estratificada y de un polímero. Esto depende del tipo de componente (matriz y nanopartículas) y del método de preparación de los compuestos. Cuando el polímero no es capaz de intercalarse entre las láminas de silicato, tenemos un compuesto con fases separadas. Las propiedades de este tipo de compuesto son equivalente a las de un microcompuesto tradicional (Figura 5a). La figura 5b muestra una estructura intercalada en la cual una única (o a veces más de una) cadena extendida del polímero es intercalada entre las láminas del silicato. Así obtenemos una morfología bien ordenada, que contiene cadenas poliméricas y láminas inorgánicas que constituyen la parte nanométrica del material.

Finalmente, la figura 5c muestra la mejor estructura en un nanocompuesto polimérico. Se trata de una estructura totalmente exfoliada (o deslaminada). Es decir, que las láminas de silicato son total y uniformemente dispersadas dentro del polímero, perdiendo la estructura ordenada de las placas de silicato.

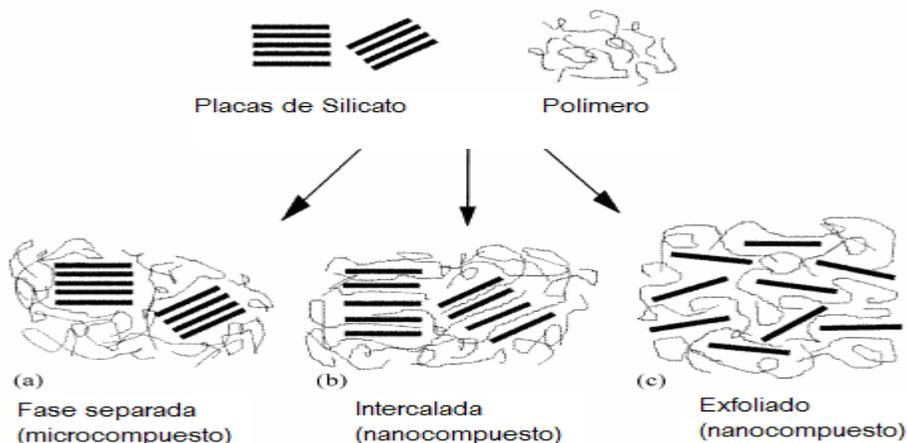


Figura 5. Tipos de materiales compuestos de arcilla y polímero

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 las figuras 6 y 7. La influencia de la intercalación entre las capas de silicato es indicada por cambios en la intensidad y los picos de los ángulos. Se muestra una disminución en el alto de las bandas, lo que sugiere una mayor separación de las capas de silicato en los nanocompuestos intercalados. En un nanocompuesto exfoliado, la separación de las capas de la arcilla está asociada con la deslaminación de las capas de silicato originales en la matriz polimérica, lo que resulta en la eventual desaparición de algunos picos, como lo muestra la figura 6c. Por otro lado, para los nanocompuestos intercalados, la expansión finita asociada con la intercalación del polímero resulta en la aparición de nuevas reflexiones (figura 6b) y, cuando el material es inmiscible, el pico de la arcilla se mantiene inalterado como lo muestra la figura 6a. Otros ejemplos de estos difractogramas son mostrados en la figura 7 donde se puede ver claramente como desaparecen los picos cuando el material está exfoliado, la aparición de nuevos picos o la deformación del pico típico de la arcilla cuando se encuentra intercalado y la nula modificación del pico cuando no se intercalo con el material.

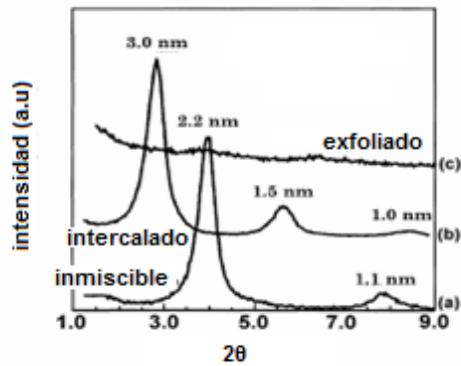


Figura 6. Patrones de DRX de las diferentes estructuras de los nanocompuestos

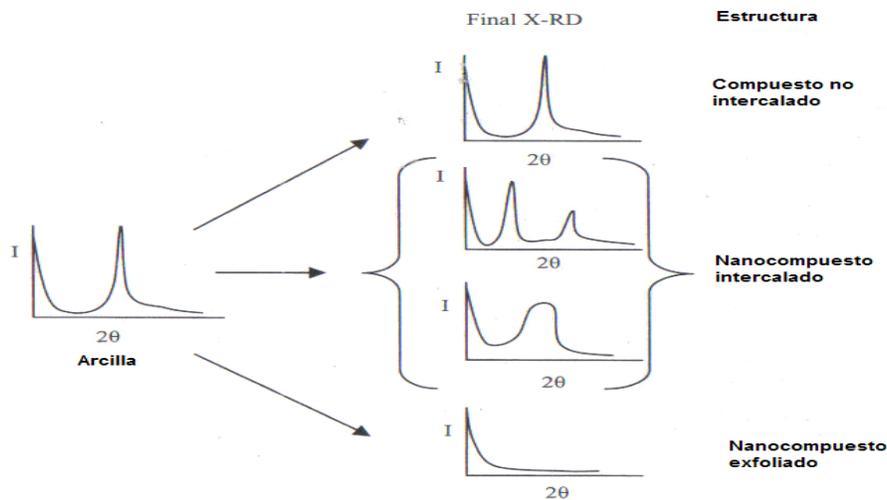


Figura 7. Ejemplos de difractogramas para nanocompuestos poliméricos con arcilla

2.11.2. Propiedades de los nanocompuestos poliméricos

En años recientes, el estudio de nanocompuestos poliméricos con arcillas ha tenido gran interés, debido a que ofrecen excelentes propiedades mecánicas, térmicas, de barrera, conductividad iónica y retardancia a la flama.

Además, se descubrió que la dispersión de arcillas orgánicas dentro de la matriz polimérica era de gran importancia en la preparación de los nanocompuestos, debido a la naturaleza no-polar del polímero.

La adición de arcilla para formar un nanocompuesto puede lograr que la resistencia a la tensión se incremente hasta el doble y cree una mayor estabilidad

térmica. El incremento en las propiedades se puede relacionar con una buena distribución de arcillas en el polímero, así como con una fuerte interacción entre la matriz y las nanopartículas.

2.12. Dispersión de la arcilla

Básicamente, la obtención de un nanocompuesto polímero-arcilla consiste en separar, dispersar y distribuir homogéneamente las láminas de silicato en el polímero. La cantidad de partículas que deben ser añadidas para obtener las propiedades mecánicas deseadas, depende al menos de algunos de los siguientes parámetros: el tipo de partícula y composición, el polímero y la técnica de procesamiento (dispersión y distribución de las partículas). Aunque cada componente tiene sus propias características físicas y químicas cuando se combinan, el resultado es un material que tiene propiedades que son diferentes a las de cada componente.

La compatibilidad entre las capas de arcilla y la matriz polimérica se obtiene a través de reacciones de intercambio iónico. Esto incrementa la organofilicidad de la superficie de la lámina de la arcilla y mejora el mojado con la matriz polimérica, lo cual favorece la dispersión y exfoliación, lo que origina mejores propiedades en los materiales y en su procesamiento. La eficiencia del nanocompuesto está basada en la uniformidad de la dispersión de las placas a través de la matriz.

2.12.1. Síntesis de nanocompuestos con arcilla

Se ha experimentado con varios tipos de procesamiento en la obtención de nanocompuestos, de los cuales los más utilizados son: [29].

- Polimerización de un monómero en la presencia de una arcilla modificada. (Proceso en solución)
- Formulación de un polímero en estado fundido con una arcilla modificada. (Proceso en fundido)
- Suspensiones exfoliadas, seguido de su polimerización o formulación en fundido. (Polimerización in situ).

- Disolvente-no disolvente se lleva a cabo a bajas temperaturas y consiste en mezclar una dispersión de disolvente/arcilla con una solución preparada de no-disolvente/polímero (látex) para así precipitar un nanocompuesto de polímero/arcilla orgánica. Se produce una estructura intercalada la cual produce un cambio de la temperatura de inicio de la degradación térmica. Esto podría apoyar la disminución de la permeabilidad de oxígeno o de la degradación de los productos volátiles. Mediante este método se obtiene una mayor resistencia térmica de los nanocompuestos obtenidos.

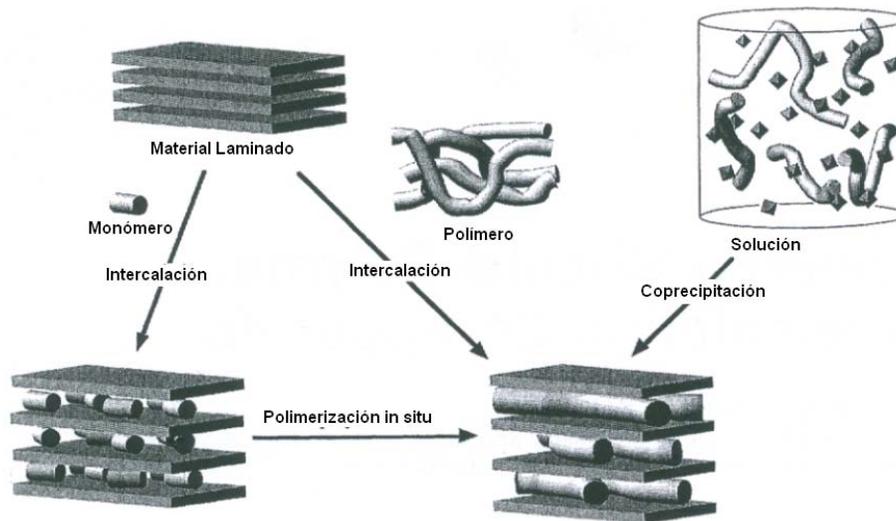


Figura 3. Procesos de obtención de nanocompuestos

- Método SOAM, se mezclan la matriz polimérica y la arcilla en solución, seguido de un mezclado en fundido dentro de un torque reómetro.

Cuando los nanocompuestos son preparados por mezclado en estado fundido, la exfoliación y la dispersión de la arcilla en la matriz polimérica dependen del modificador orgánico o intercalante adicionado a la arcilla, el espaciado interlaminar inicial, la compatibilidad de la matriz polimérica y la arcilla, la concentración del intercalante, la viscosidad de la resina y las condiciones de operación[32].

2.13. Degradación de polímeros

La degradación de polímeros consiste en la disminución del peso molecular. Esto se refleja en el decaimiento de las propiedades mecánicas, eléctricas, térmicas y

químicas del polímero, ya que están estrechamente relacionadas entre si como se puede ver en la figura 8 donde podemos ver que la resistencia a la tensión disminuye drásticamente con la caída del peso molecular

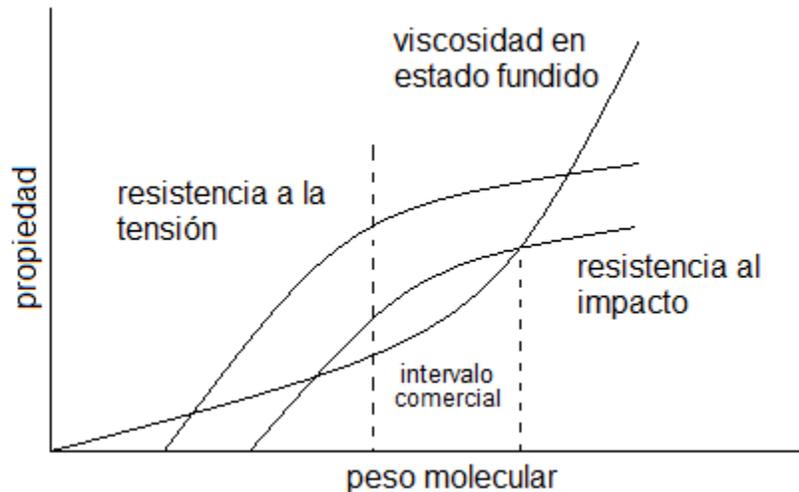


Figura 4. Relación de las propiedades con el peso molecular [10]

Esta degradación puede ser debida a varios factores como la radiación UV, el intemperismo, la humedad, la oxidación, los agentes químicos, etc. Para efectos de este trabajo se hablara solamente de la degradación debida al agua.

2.14. Hidrólisis

La palabra hidrólisis viene del griego “hidro” que significa agua y “lisis” que significa ruptura [33]. La hidrólisis se lleva a cabo cuando las sales o materiales se disuelven en agua. Estos materiales en solución están total o parcialmente ionizados y las propiedades acido-base de las soluciones producidas se deben al comportamiento de sus cationes o aniones (radicales libres), que son el producto de esta ruptura o ionización.

2.14.1. Proceso de degradación hidrolítica

Al entrar en contacto el material con un medio acuoso, el agua penetra en la matriz polimérica y provoca hinchamiento, ruptura de puentes de hidrógeno intermoleculares, hidratación de las moléculas y, finalmente, la hidrólisis de los enlaces inestables. La ruptura por hidrólisis de los grupos funcionales puede ocurrir tanto en los grupos de la cadena principal como en los sustituyentes

laterales. Sin embargo, el concepto de degradación de polímeros se asocia a una disminución del peso molecular, por lo que es necesario que la cadena principal se rompa por varios puntos.

2.14.2. Factores que influyen en la degradación hidrolítica de los polímeros.

A) Naturaleza de los grupos funcionales. Existe una relación directa entre la sensibilidad del grupo funcional a la hidrólisis y la degradabilidad del polímero. Sin embargo, otros factores tienen una influencia considerable y pueden alterar el comportamiento de un material polimérico.

B) Permeabilidad al agua y solubilidad (hidrofilicos-hidrofóbicos). Depende del carácter hidrofílico de los grupos funcionales, del número de éstos y de su accesibilidad (factor de vital importancia). Cuando la velocidad de absorción de agua es superior a la velocidad de hidrólisis, ocurre una degradación en masa y, al revés, tiene lugar una degradación superficial [34].

C) Factores físico-químicos: intercambio iónico, fuerza iónica, pH. La velocidad de degradación de un polímero es función del medio de incubación. Generalmente el proceso de degradación puede ser activado o retardado (inhibido) por un cambio en el pH del medio.

D) Cristalino-amorfo. La morfología del polímero es de gran importancia, ya que la fase amorfa es mucho más accesible al agua que la fase cristalina. Así, los polímeros biodegradables suelen ser semicristalinos y es frecuente que en las primeras fases de degradación aumente el porcentaje de cristalinidad del polímero.

E) Temperatura de transición vítrea (T_g). La rigidez o la flexibilidad del polímero es consecuencia de la movilidad de sus moléculas, que depende a su vez de la temperatura del experimento y de la T_g del polímero. Cuando se incuba un polímero, su T_g queda afectada por el efecto plastificante causado por la penetración del agua en la matriz del polímero. Reed [35] demostró que la

velocidad de hidrólisis aumenta de forma significativa cuando el polímero se encuentra por encima de su Tg.

F) Peso molecular y estructura química (naturaleza de los enlaces hidrolíticamente inestables).

G) Aditivos: ácidos, bases, monómeros, plastificantes, fármacos.

H) Esterilización, ubicación del implante.

El conocimiento de estos factores permite saber el tipo de modificaciones químicas que deben efectuarse en un polímero para facilitar su biodegradación.

2.14.2. Reacción de hidratación de alquenos

Los enlaces sencillos sigma son más estables que los enlaces pi. Las reacciones más comunes de los dobles enlaces son aquellos que transforman el doble enlace pi en enlace sigma, el cual tiene una menor energía. Esta reacción es exotérmica. Un ejemplo de esto es una reacción de adición, en la cual dos moléculas se combinan para formar un solo producto, cuando un alqueno sufre una reacción de adición, dos grupos se añaden a los átomos de carbono del doble enlace y los carbonos se convierten en saturados. La adición es lo contrario a la eliminación donde la molécula se separa en dos fragmentos o moléculas más pequeñas. [11]

La adición electrolítica a alquenos se lleva a cabo mediante 2 pasos;

Paso 1: ataque del enlace pi por un electrófilo para formar un carbocatión

Paso 2: el ataque por un nucleófilo da lugar al producto de adición.

2.15. Caracterización de polímeros

La caracterización de polímeros tiene dos enfoques; el científico y el técnico. El enfoque científico se orienta, principalmente, en los siguientes parámetros: estructura molecular, tamaño, distribución, forma, peso molecular y acomodo espacial de los polímeros. Estos parámetros son útiles para observar molecularmente como se comporta el material después de la polimerización; mientras que en el enfoque técnico, se ve en términos más prácticos tanto del procesamiento como de su uso final. Dentro de los parámetros que se evalúan están los; térmicos (temperatura de transición vítrea T_g , temperatura de fusión T_m), mecánico (resistencia al impacto, resistencia a la tensión, deformación a la tensión, tenacidad), flamabilidad, índice de flujo en fundido (MFI) viscosidad y permeabilidad.

2.16. Técnicas de caracterización

2.16.1. Análisis térmico

El análisis térmico es una herramienta de la ciencia de materiales que permite conocer las alteraciones que éstos presentan debido a cambios en su temperatura, es decir, es el conjunto de técnicas analíticas que estudian el

comportamiento térmico de una muestra, en un intervalo de tiempo o temperatura en condiciones específicas.

Este tipo de análisis se sustenta en que el material, al ser calentado o enfriado, sufre cambios en su estructura y composición química como son transiciones o cambios de estado. En los materiales poliméricos, algunas de las propiedades que pueden ser observadas son; composición química, reacciones de entrecruzamiento y densidad de entrecruzamiento, conductividad térmica, temperatura de transición vítrea, temperatura de fusión, reacciones de curado o degradación, influencia de aditivos e historial térmico, propiedades de flujo, etc.

Para esto existen diversas técnicas como son; calorimetría de barrido diferencial (DSC), análisis dinámico mecánico (DMA) análisis termogravimétrico (TGA), índice de flujo en estado fundido (MFI), análisis térmico diferencial, dilatometría, viscosidad en estado fundido, etc.

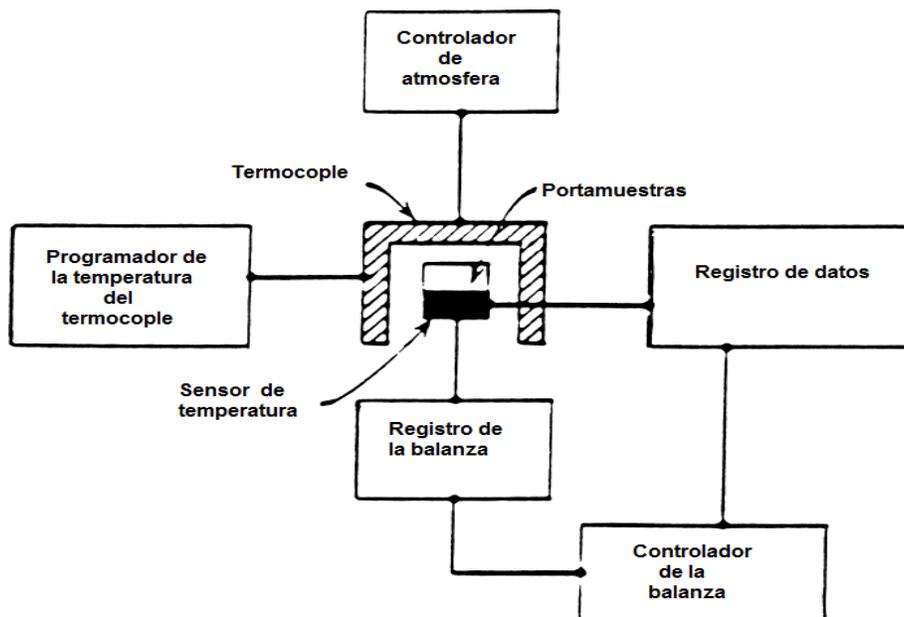


Figura 5. Esquema general de los componentes típicos de un instrumento de análisis térmico [36].

Más adelante en el presente trabajo se explicarán el DSC y TGA, pero antes se describen dos temperaturas de gran relevancia en este tipo de análisis, estas son, temperatura de transición vítrea y temperatura de fusión.

2.16.1.1. Temperatura de transición vítrea

La temperatura de transición vítrea (T_g), determina la aplicación final de muchos polímeros no cristalinos o semicristalinos. Cuando un polímero está fundido y se enfría suavemente, éste comienza a endurecerse. Dicho endurecimiento puede ser a causa de dos fenómenos; cristalización del polímero o transición vítrea. La transición vítrea consiste en el enfriamiento abrupto del fluido amorfo, al darse este enfriamiento las interacciones y movimientos de las moléculas en el estado fundido quedan “congelados”, a grandes rasgos podemos decir que; la temperatura de transición vítrea es aquella en la cual el material presenta un cambio de duro, quebradizo como el vidrio, a tenaz o huloso (material reblandecido) o viceversa[37]. La T_g es sumamente dependiente de la composición, la rapidez de enfriamiento, la estructura molecular, la distribución de pesos moleculares y otras variables. Debido a esto se expresa en intervalos de temperatura y es ampliamente utilizada para caracterizar a los polímeros, ya que muestra un valor único para cada polímero.

2.16.1.2. Temperatura de fusión (T_m)

La temperatura de fusión es aquella temperatura en la cual un sólido se convierte en líquido. Esto conlleva a un desordenamiento de la estructura cristalina, el cual se lleva a cabo exotérmicamente, es decir, se trata de un proceso que libera energía. Esta temperatura presenta una relación lineal con la temperatura de transición vítrea para muchos polímeros, es decir, la T_m es aproximadamente 1.5 o 2 veces la T_g en escala absoluta. [36]

Cabe destacar la existencia de una temperatura funcional denominada temperatura de deflexión bajo carga (HDT), normalmente indica la temperatura máxima a la cual un polímero termoplástico puede ser utilizado como un material rígido. Arriba de esta temperatura máxima, el material es incapaz de soportar una carga por un tiempo apreciable.

2.16.1.3. Calorimetría de barrido diferencial

La calorimetría de barrido diferencial (DSC), es una técnica en la que se mide el flujo de calor de una muestra polimérica y una muestra de referencia en función

del tiempo. Se lleva a cabo en dos platos de muestreo que se encuentran térmicamente aislados uno del otro. Un plato contiene la muestra polimérica y el otro una muestra de referencia. Ambos son calentados al mismo tiempo para que siempre tengan la misma temperatura. Lo que se mide es la cantidad de calor que requiere cada muestra para poder así tener ambas a la misma temperatura, un esquema del equipo se muestra en figura 10.

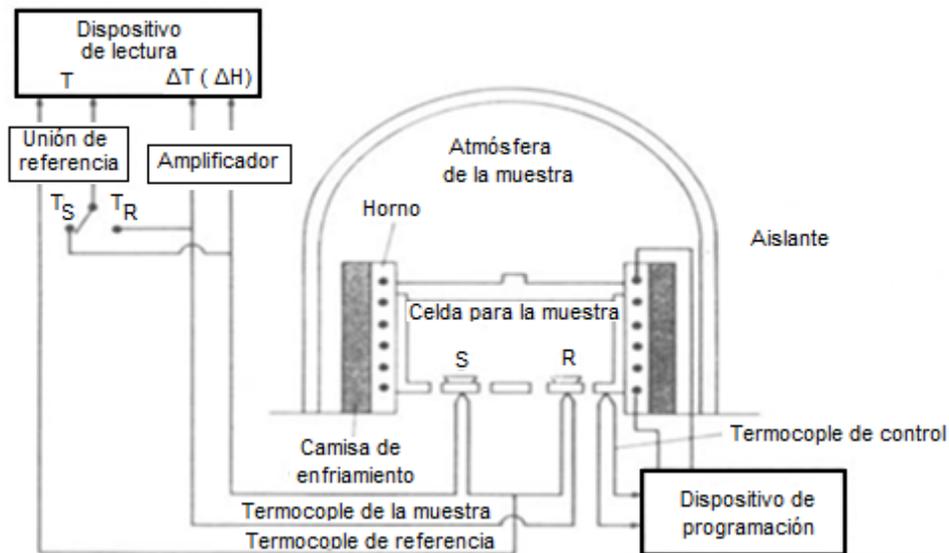


Figura 6. Diagrama de equipo para DSC

El DSC se utiliza para obtener la temperatura de transición vítrea, cristalinidad, calores de transición, calor específico, emisividad térmica, pureza, rapidez de reacción y rapidez de cristalización. [37]

Los termogramas obtenidos presentan picos positivos o negativos, correspondientes a procesos exotérmicos o endotérmicos. Los cambios térmicos están asociados a fenómenos físicos o químicos. En los procesos físicos endotérmicos están incluidos la fusión, vaporización, sublimación y desorción. La absorción y adsorción suelen ser procesos endotérmicos y las transiciones cristalinas pueden ser tanto exotérmicas como endotérmicas. Las reacciones químicas pueden ser igualmente endotérmicas y exotérmicas, como lo muestra la figura 13.

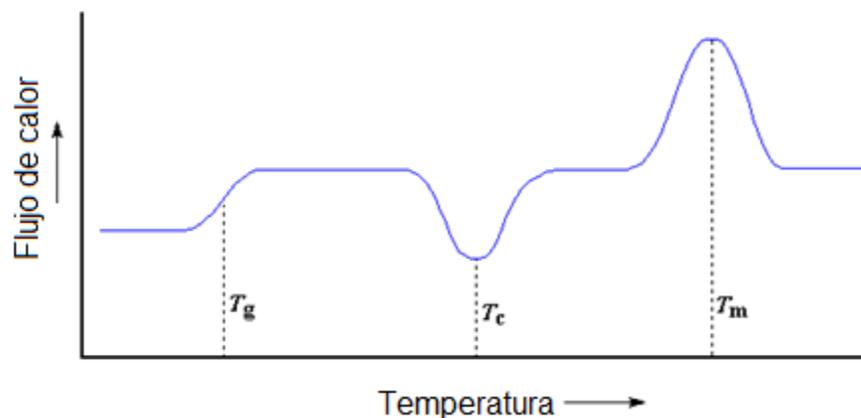


Figura 7. Ejemplo del termograma obtenido en un DSC donde se observan las diferentes formas de las curvas correspondientes a temperaturas características.

Los principales factores que influyen en las curvas son: atmósfera de trabajo, rapidez de calentamiento, cantidad de sustancia y conductividad térmica.

El análisis DSC es muy similar al DTA, donde se registra la diferencia de temperaturas en lugar del flujo de calor. En la actualidad existen equipos que pueden realizar ambas técnicas de manera simultánea.

2.16.2. Análisis estructural

2.16.2.1. 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.

Los rayos X son radiación electromagnética con una longitud de onda de aproximadamente 1 \AA (10^{-10} m). Éstos 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.

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

crystal diffracts X-rays, the atoms or ions act as secondary points and scatter the X-rays. Historically, two approaches have been used for the diffraction of X-rays by crystals: Laue's equations and Bragg's Law.

2.16.2.2.1. Ley de Bragg

The Bragg approach to diffraction considers that crystals are constructed in layers or planes, so that they act like a semi-transparent mirror. Some of the X-rays are reflected in a plane with the angle of reflection equal to the angle of incidence, but the rest are transmitted to be subsequently reflected by the following planes. The derivation of Bragg's Law is shown in Figure 14, in which two beams of X-rays, 1 and 2, are reflected by adjacent planes, A and B, within the crystal and where what is of interest is under what conditions the reflected beams 1' and 2' are in phase.

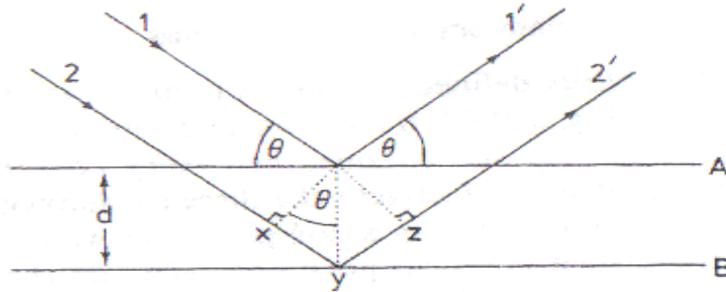


Figura 8. Derivación de la Ley de Bragg para la Difracción de Rayos X

The ray 22' has to travel the extra distance xyz compared to the ray 11', and for 1' and 2' to be in phase, the distance xyz must be equal to an integer number of wavelengths. The perpendicular distance between adjacent planes, the d-spacing or d [Å], and the angle of incidence or angle of Bragg, are related to the distance xy by:

$$xy = xz = d \sin \theta$$

Entonces:

$$xyz = 2d \operatorname{sen} \theta$$

Pero:

$$xyz = n\lambda$$

Entonces:

$$2d \operatorname{sen} \theta = n\lambda$$

La cual se conoce como la Ley de Bragg, donde λ 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.

En cristales reales, los cuales tienen millones de planos y no solamente dos como los mostrados en la figura 14, 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 usualmente se completa. [43]

2.16.3. Análisis mecánico

2.16.3.1. Deformación y fractura de polímeros

Las características de tensión-elongación de un material son derivadas del monitoreo de la cantidad requerida de fuerza para tensar (tironear) al material aislado y el desplazamiento que este experimenta debido a la fuerza aplicada a una rapidez de deformación constante. El esfuerzo es registrado como una función de la extensión. La energía suministrada es absorbida por la muestra mediante deformación viscoelástica de las cadenas poliméricas y finalmente para la creación de nuevas áreas superficiales. La energía absorbida puede producir fracturas o fisuras.

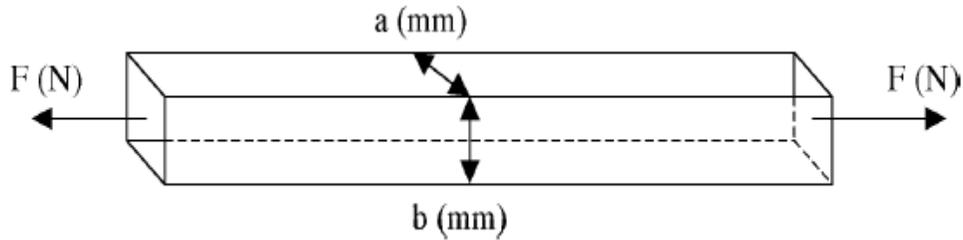


Figura 9. Tensiones generadas en una barra rectangular

2.16.3.2. Curva esfuerzo deformación

La curva esfuerzo-deformación presenta algunas de las propiedades mecánicas que ayudan a caracterizar el comportamiento de un polímero y así determinar el uso de un polímero en una aplicación específica, la figura 16 muestra una curva típica, donde la pendiente de la curva AB corresponde al módulo de Young (zona de deformación elástica), el punto B es el límite de proporcionalidad, el punto C corresponde al máximo de la curva; es el punto de fluencia. La curva CD representa a la zona de deformación plástica y el punto D corresponde al punto donde el material cede y se rompe, llamado punto de ruptura. Más adelante se explicarán la deformación elástica y plástica.

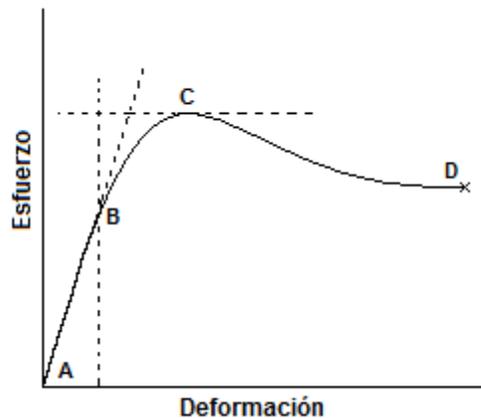


Figura 10. Curva esfuerzo-deformación típica.

La forma de esta curva depende de la rapidez y la temperatura a la que se realice la prueba, y del material. La figura 17 muestra algunas curvas típicas. La curva esfuerzo-deformación de un polímero puede presentar tres formas a las cuales se les confiere un tipo de comportamiento, como muestra la figura 17. La curva de un

plástico quebradizo es lineal, el esfuerzo aumenta rápidamente mientras que el material solo se deforma entre 1 y 2% donde encuentra su punto de fractura, lo cual implica un alto valor del módulo de Young. Un ejemplo de esto es el poliestireno ordinario. El comportamiento tenaz o correoso está formado por dos regiones; La zona elástica, donde el esfuerzo es proporcional a la deformación y la zona plástica en la cual la deformación aumenta no linealmente. Las formas de las curvas dependen de la rapidez de corte y temperatura a la cual se realice la prueba además del grado de cristalinidad, del grado de entrecruzamiento y de los valores de Tg y Tm. Las resistencias altas y baja deformación son obtenidas en polímeros con altos grados de cristalinidad o altamente entrecruzados o cadenas rígidas (caracterizadas por altos valores de Tg), si estos valores son bajos, el material será muy flexible [42].

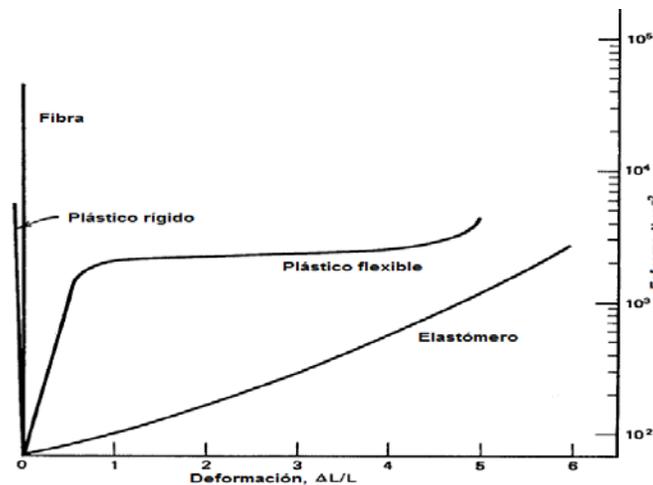


Figura 11. Curvas típicas de fibras, elastómeros, plásticos rígidos y flexibles.

2.16.3.2.1. Deformación elástica

El inicio de la deformación elástica corresponde a la recta AB de la figura 16. El material manifiesta un proceso reversible a bajas deformaciones, es decir, el material almacena energía que libera en cuanto la tensión desaparece; esta energía es suficiente para regresar al material al estado basal. Lo que puede ser descrito por la ley de Hooke.

$$F=kx \text{ donde } x=\Delta L$$

Utilizando las definiciones de la constante de elasticidad k y el desplazamiento x , podemos relacionar a esta zona con el modulo elástico o de Young E , que está definido como una constante.

$$E = \frac{kL_0}{A_0}$$

2.16.3.2.2. Deformación plástica

Corresponde a la curva CD de la figura 16y se puede definir como aquel proceso donde la energía que se le entrega al material se utiliza para ser deformado, por lo tanto no se recupera y este sufre una deformación permanente. Aunque siendo estrictos, cuando se llega a esta zona y se detiene la fuerza externa, el material presenta una pequeña recuperación asociada a la parte elástica de la deformación. Esta deformación ocasiona un direccionamiento de las cadenas.

2.16.3.2.3. Punto de fluencia

Se trata de un punto de transición entre la deformación elástica y plástica, en este punto se presenta un máximo para el esfuerzo. Si la curva de deformación es homogénea este punto no aparece, pues el material no presentará una deformación plástica.

2.16.3.2.4. Módulo de Young

La ley de Hooke asume una elasticidad perfecta y puede ser escrita de la siguiente manera;

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon}$$

Donde σ representa la tensión normal (esfuerzo) y ε el alargamiento (deformación). El módulo de Young es una medida fundamental de la rigidez del material, un valor alto habla de un material resistente a ser deformado.

La deformación (ε) está definida por;

$$\varepsilon = \frac{L - L_0}{L_0}$$

Donde L_0 , es la longitud inicial del material y L , la longitud final.

Para polímeros semicristalinos, el modulo depende del grado de cristalinidad, la porción amorfa presenta la T_g , pero la porción cristalina no presenta un cambio en propiedad debido a la T_g . Debido a esto encontramos un módulo compuesto (mezclado), además, el modulo ésta relacionado a la viscosidad por el tiempo de relajación molecular.

2.16.4. Análisis Morfológico

Consiste en la observación superficial del material a fin de caracterizar su topografía y encontrar posibles estructuras. Para esto se cuenta con diversos microscopios como son; microscopio óptico (MO), microscopio electrónico de transmisión, microscopio electrónico de barrido y en un microscopio de fuerza atómica.

2.16.4.1 Microscopia electrónica

Los fundamentos básicos de la microscopia 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 barrido (MEB) y el microscopio electrónico de transmisión (MET). El MEB provee información sobre morfología y características de la superficie, mientras que el MET permite observar la estructura interna y detectar diferencias entre regiones amorfas y cristalinas en escalas muy reducidas, entre 1 a 10 nm, aproximadamente.

2.16.4.2. Microscopía de transmisión electrónica (MET)

Esta técnica de caracterización morfológica permite observar la estructura interna de los nanocompuestos a una escala nanométrica y así ver si se logra la exfoliación de la arcilla. Es decir, MET permite entender cualitativamente la estructura interna de los materiales a través de una observación directa. Sin embargo, este método no permite cuantificar la exfoliación ni la distancia entre las partículas.

El análisis mediante microscopía electrónica de transmisión (MET) consiste en que un haz de electrones atraviesa a la muestra que se desea analizar. Una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por el objeto y otros son transmitidos y forman una imagen aumentada de la muestra. Así se puede observar la estructura interna de los materiales sobre una pantalla televisiva. Los microscopios electrónicos de transmisión pueden aumentar un objeto hasta un millón de veces.

2.16.4.3 Microscopio electrónico de barrido (MEB)

En un microscopio de barrido, se hace incidir un haz de electrones con una energía entre 1 y 5 kV, con vacío de 10^{-7} bar sobre una muestra gruesa, opaca a los electrones. Este haz electrónico se enfoca sobre la superficie de la muestra.

Mediante el uso del microscopio electrónico de barrido se pueden estudiar diferentes aspectos como son: morfología superficial (minerales, catalizadores, etc.), electrodeposiciones, adherencia fibra-matriz en polímeros, cambios morfológicos de materiales sometidos a tratamientos químicos, formas de cristalización de minerales, control de calidad de catalizadores industriales, así como morfología superficial e interna de partículas poliméricas. [44-46].

Cada uno de estos microscopios es capaz de observar las muestras en diferentes órdenes de magnitud como lo muestra la figura 18, donde no aparece el microscopio de fuerza atómica que permite la visualización de magnitudes de orden nanométrico (1×10^{-9} m).

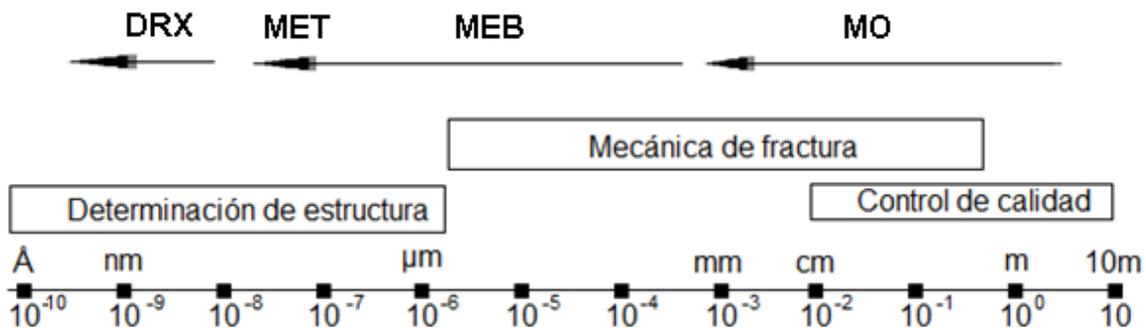


Figura 12. Campo de visualización de los diferentes métodos.

2.17. Procesamiento de polímeros

2.17.1. Extrusión

Extrudir significa empujar o forzar. Un material es extrudido cuando es empujado por una fuerza mecánica a través de una abertura, llamada dado del extrusor. Un extrusor es aquel aparato que fuerza a fluir a un material. Cuando un material pasa a través del dado, éste adquiere la forma de la abertura y se conoce como extrudido (esto depende del coeficiente de deformación térmica del polímero). Esta forma generalmente cambia en dimensiones al salir el material del dado dependiendo del coeficiente de expansión térmica del material, debido a esto debe ser enfriado rápidamente para mantener la forma. Muchos materiales son formados a través de un proceso de extrusión: metales, arcillas, cerámicas, productos alimenticios. Los materiales pueden ser extrudidos en estado fundido o en estado sólido, denominadas extrusión de alimentación fundida y plastificada respectivamente. En la extrusión plastificada, el extrusor realiza una función adicional, llamada fusión, además de su función regular de extrudir. La fusión se lleva a cabo debido a la suma de calor por calentamiento externo y por las fricciones que experimenta el material dentro del extrusor. Mientras que en la extrusión de alimentación fundida, el extrusor actúa puramente como una bomba y desarrolla la presión necesaria para empujar al polímero fundido a través del dado. El proceso de extrusión sirve para manufacturar todo tipo de perfiles, mezclar y formular compuestos de plástico y producir materia prima.

Un extrusor se conforma de un husillo o tornillo que gira dentro de un barril o cilindro. La sección de husillo y barril tiene la función de presurizar, calentar, mezclar y bombear. Se divide en tres secciones: alimentación, compresión y dosificación. La función de la zona de alimentación es coleccionar los gránulos de la tolva y transportarlos hacia adelante al canal del husillo. Al mismo tiempo, los gránulos empiezan a calentarse y a comprimirse a medida que avanza a través del canal. Para un transporte eficiente, los gránulos deben adherirse a la pared del barril y mostrar un alto grado de deslizamiento en la pared del canal del husillo. La zona de dosificación va seguida por el cabezal y el dado. [45]

Existen diversos tipos de extrusión como son extrusión reactiva, monohusillo, doble husillo, etc. [46]

2.17.2. Moldeo por compresión

El moldeo por compresión es un proceso de conformado de piezas en el que el material, generalmente un polímero en polvo, es introducido en un molde abierto al que luego se le aplica presión para que el material adopte la forma del molde y calor para que el material funda, retícule o sinterice y adopte definitivamente la forma deseada, en las figura 19 y 20 se muestra un esquema del equipo y el proceso de moldeo por compresión.

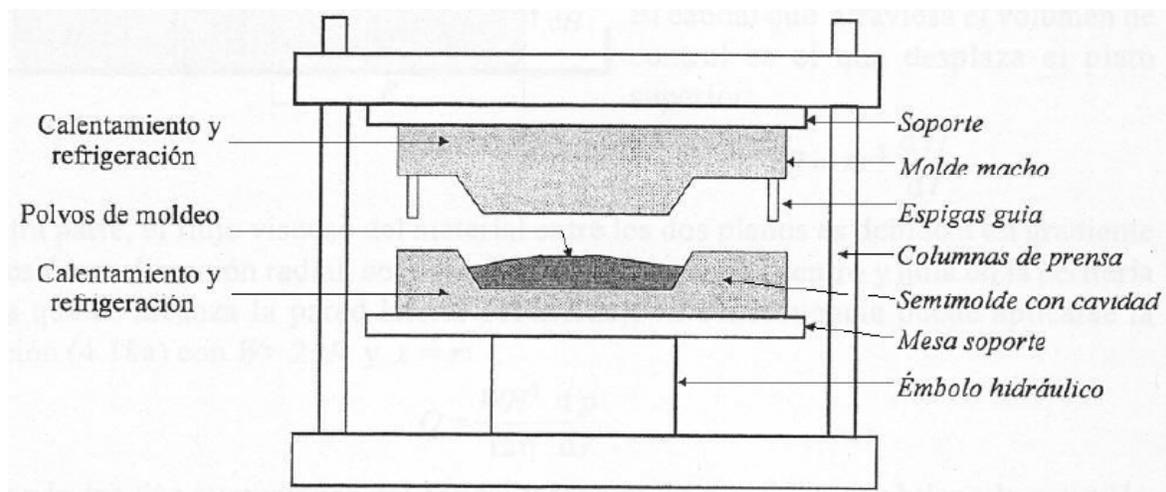


Figura 13. Principales partes del moldeo por compresión.

En algunos casos, la reticulación es acelerada con reactivos químicos, por ejemplo peróxidos. Se habla entonces de moldeo por compresión con reacción química.

También se utiliza este proceso con materiales compuestos, por ejemplo; plásticos reforzados con fibra de vidrio. En este caso la fibra de vidrio no retícula sino que adopta una forma fija gracias a la orientación imprimida a las fibras durante la compresión.

El moldeo por compresión se utiliza en forma común para procesar compuesto de madera y plástico. Así se obtiene un material económico y durable que

generalmente se usa en techos, pisos y perfiles en diseño de jardines. El moldeo por compresión es el método menos utilizado en obtención de piezas

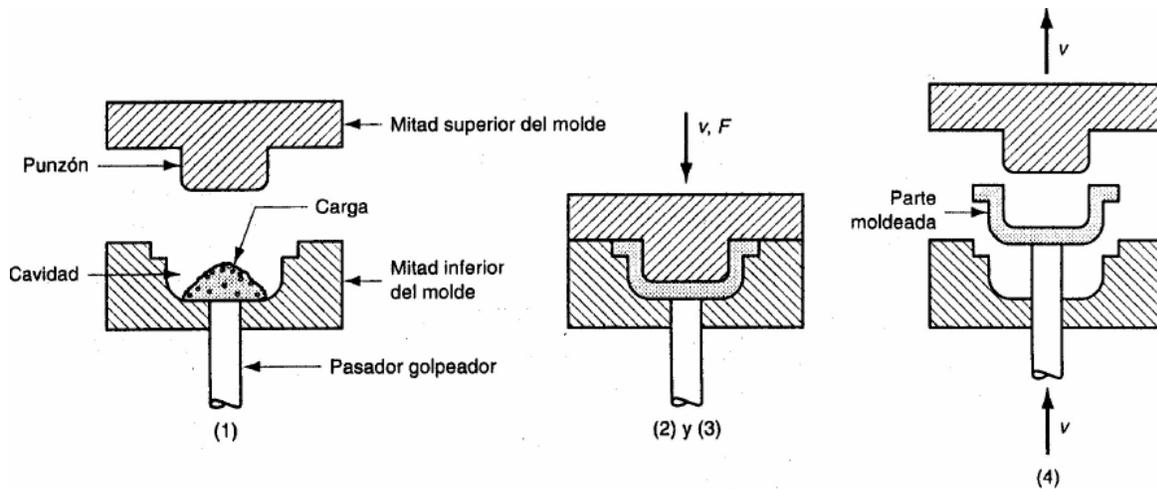


Figura 14. Moldeo por compresión, 1) se pone la carga, 2) y 3) se comprime y se cura o sinteriza 4) la forma es expulsada y se retira.

Los moldes de compresión pueden clasificarse en *moldes manuales* usados para corridas de ensayo; *semiautomáticos*, en los cuales a la etapa de prensado le sigue un ciclo programado, pero el operador carga y descarga manualmente la prensa; y *automático* el cual opera bajo ciclos de prensado completamente automático (incluyendo la carga y la descarga automática). [49]

CAPITULO III

DESARROLLO EXPERIMENTAL

3. Desarrollo experimental

A continuación se enlistan tanto el equipo como los materiales utilizados;

3.1. Materias primas

- ABS virgen proporcionado por BASF con nombre Terluran GP-22 color natural (la ficha técnica puede ser consultada en Anexo I).
- ABS de color natural recuperado proveniente de carretes de alambre proporcionado por “Plásticos Los Delfines, S.A. de C.V.”.
- Se utilizó arcilla montmorillonita sódica proporcionada por la compañía Nanocor, cuyas características se muestran en las tablas 6 y 7.

Tabla 1. Análisis Químico de la Montmorillonita

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

Tabla 2. Propiedades Físicas de la Montmorillonita

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

- Arena sílica color café mallas 20-30.
- Desmoldante lubrisil en spray producido por Polyformas, S.A de C.V (lubricante de silicon).

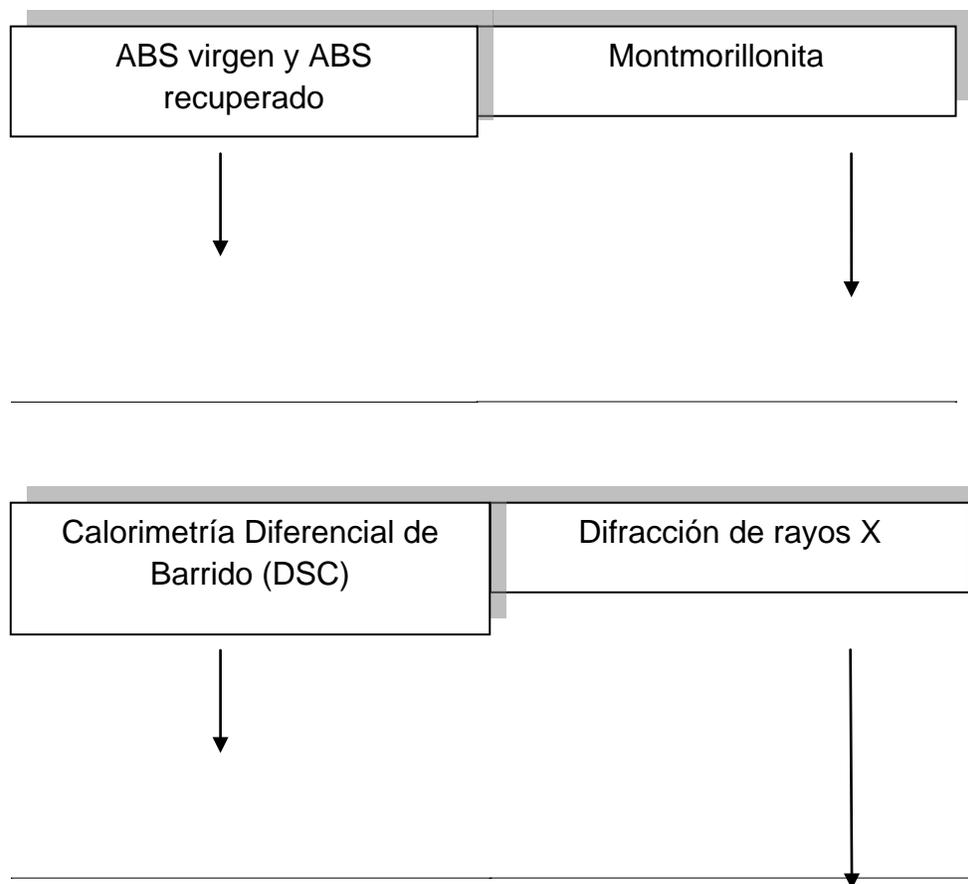
- Acetato de Amilo marca Sigma-Aldrich con número de catálogo W504009.

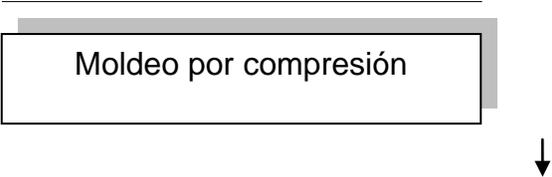
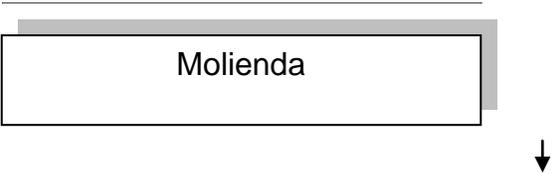
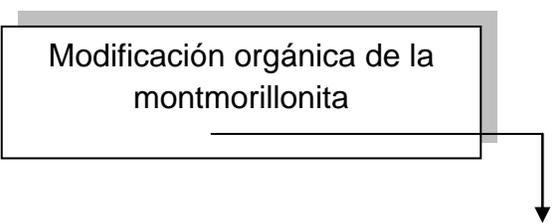
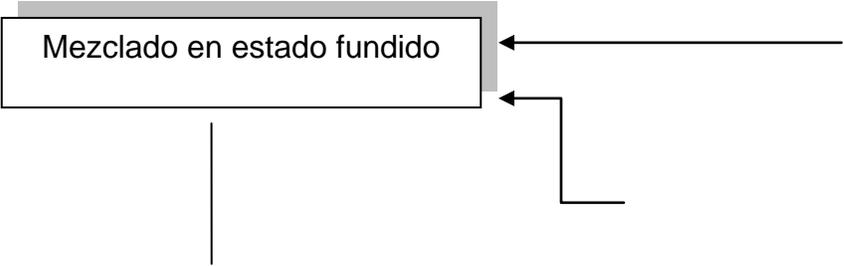
3.1. Equipo utilizado

- Extrusor de husillo simple marca Nieto, rapidez del husillo de 48 RPM y L/D de 21.
- Molino de cuchillas de baja velocidad de la marca Colortronic, modelo M82L.
- Máquina de pruebas mecánicas universal, marca Instron, modelo R5500.
- Equipo de difracción de rayos X marca Bruker AXS. Modelo D8 Advance, con monocromador de grafito. Software DIFF. Plus B_S 200.
- Analizador térmico marca TA instruments, modelo SDT Q600 con una resolución de 0.0061°C y precisión de $\pm 2\%$.
- Equipo de análisis termogravimétrico, Dupont Instruments, modelo 915. Thermogravimetric Analyser.
- Prensa de laboratorio marca Carver que proporciona hasta 7000 psi de presión.
- Equipo para recubrir muestras para microscopia electrónica de la marca Fine Coat Ion Sputter JFC-110. JEOL.
- Equipo de microscopía electrónica de barrido marca Cambridge/Leica modelo Estereo Scan 440, utilizando un voltaje de 20 kilovolts con un detector de electrones retrodispersados.

El procedimiento experimental es mostrado a continuación en la figura 21, dicho desarrollo fue llevado a cabo conjuntamente en el Laboratorio de Polímeros, del Departamento de Ingeniería Química ubicado en el edificio “D” de la Facultad de Química y en el Instituto de Investigaciones en Materiales ambos, ubicados en la Ciudad Universitaria de la UNAM en la Ciudad de México.

3.3. Diagrama experimental





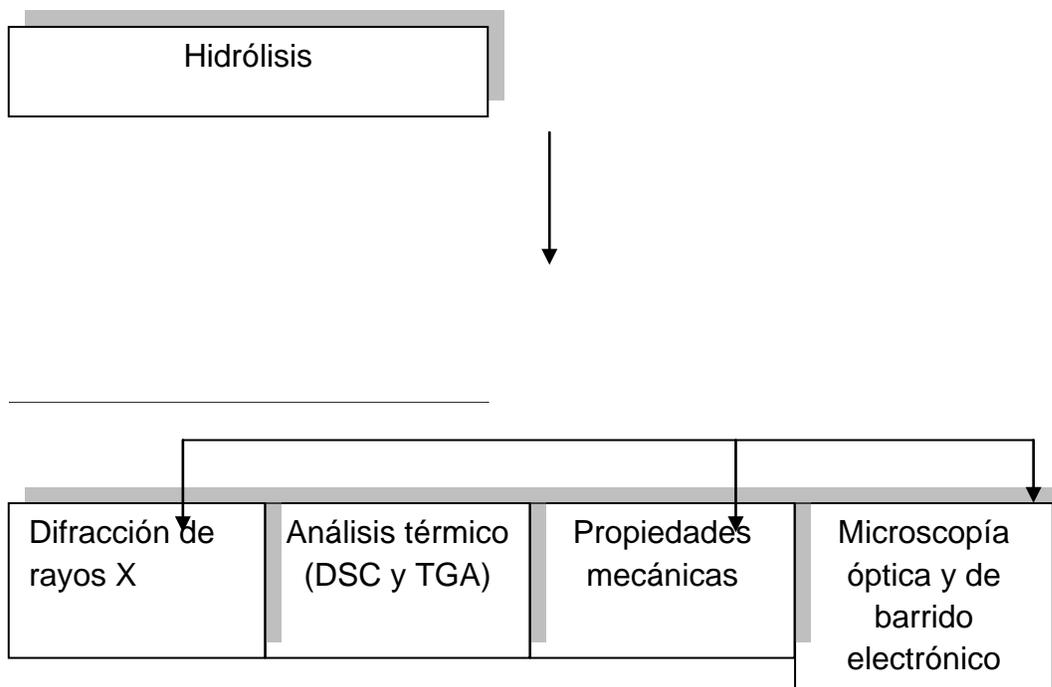


Figura 15. Diagrama de flujo del proceso experimental

La figura 21 muestra las etapas de procedimiento, a continuación cada etapa será descrita.

3.4. Modificación orgánica de la montmorillonita

La modificación se lleva acabo directamente incorporando acetato de amilo a la con una relación 1:1, la arcilla previamente secada a 180°C durante dos horas. Esto es, se vertió un mililitro de acetato de amilo por cada gramo de montmorillonita (MMT), se mezcla a baja velocidad en un recipiente cerrado, a temperatura ambiente. Esta cantidad es suficiente para obtener una correcta expansión de los planos de la arcilla. [50]. La arcilla resultante será llamada montmorillonita expandida (MMTE).

3.5. Mezclado en estado fundido

Los polímeros utilizados fueron ABS Terluran GP-22 y ABS recuperado, a partir de aquí, llamados GP-22 y 0 respectivamente, los polímeros fueron secados durante 2 horas a una temperatura de entre 85 y 92°C, para evitar la degradación por hidrólisis durante el procesamiento del material.

El mezclado fue realizado en un extrusor de tornillo simple con L/D de 21 a una velocidad de 48 rpm. Se probaron las temperaturas en el dado de 180, 200 y

220°C, durante la extrusión para determinar cual producía el material con mejores propiedades mecánicas.

Antes de la extrusión, la arcilla y el polímero fueron mezclados manualmente, a fin de homogeneizar la mezcla a extrudir. La mezcla producida es introducida en la tolva del extrusor lentamente para favorecer la homogeneidad de la muestra. Las mezclas producidas se muestran en la tabla 8.

Tabla 3. Muestras producidas por mezclado en estado fundido.

Clave de la muestra*	ABS Recuperado (% p/p)	Terluran Gp22 (% p/p***)	MMT (% p/p)	MMTE (% p/p)
gp22	-	100	-	-
0	100	-	-	-
1	99	-	1	-
3	97	-	3	-
5	95	-	5	-
1s**	99	-	-	1
3s**	97	-	-	3
5s**	95	-	-	5

* La masa de la muestra es de 1kg

** La letra “s” indica que la muestra contiene acetato de amilo.

*** La composición de las muestras es expuesta en por ciento en peso, %p/p.

El extrusor tiene un dado circular para producir tubos con un diámetro de 1cm, por el cual sale el extrudido que es recibido en una tina de enfriamiento con agua. Posteriormente se muele el extrudido como se explica a continuación.

3.6. Molienda

La molienda se realiza en dos pasos. La primera molienda se lleva a cabo en un molino de cuchillas, en el cual se reduce el tamaño de partícula hasta llegar a dimensiones entre 3 y 6 mm. La segunda molienda se hace en una licuadora convencional. Para esto el ABS se enfría previamente con nitrógeno líquido, en esta etapa se alcanza un tamaño de partícula menor a 1 mm. Este tamaño de partícula ayuda a obtener una mezcla homogénea con la arena y con esto una mejor inclusión de esta.

3.7. Moldeo por compresión de muestras para pruebas de tensión

En este proceso se empleó un molde de acero inoxidable. Dicho molde se fabricó para este proyecto de acuerdo a la norma ASTM D638 para probetas de tensión. Se utilizó la prensa de laboratorio marca Carver. Como un paso previo, la arena se secó en una mufla a una temperatura de 180°C durante 2 horas.

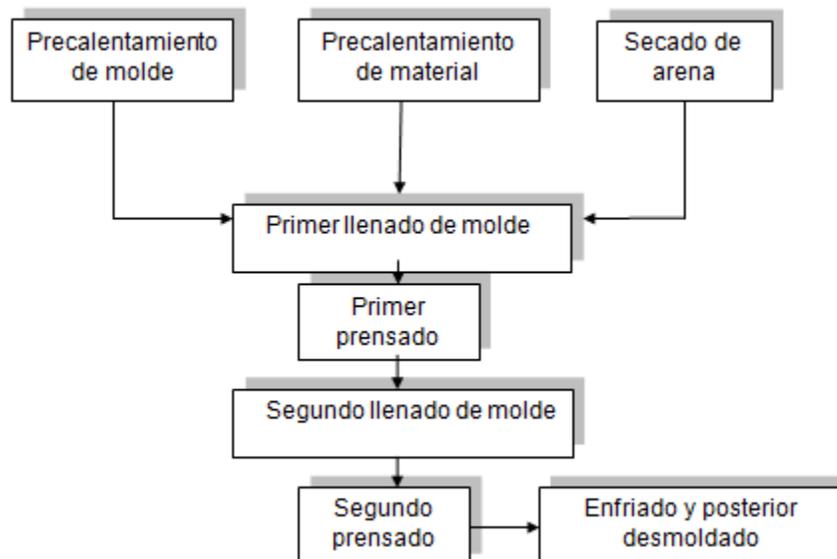


Figura 16. Diagrama de flujo del moldeo

3.8. Proceso de moldeo por compresión.

Se enciende la prensa y se ajusta a 220°C. Después de esto el moldeo se lleva a cabo mediante las siguientes etapas, mostradas en figura 23.

- 1) Precalentamiento del molde, El fondo del molde se recubrió con una película de aluminio. Esta película se roció con desmoldante, al concluir el rociado, el molde se tapa y se introduce en la prensa hasta alcanzar los 220°C.
- 2) Precalentado del material, Se encienden y se fijan las temperaturas de dos platinas de calentamiento, una platina llamada Platina A se fija a 90°C donde se coloca el ABS previamente secado en un vaso de precipitados. Este precalentamiento, retira la humedad que pudiera haber sido absorbida. La otra platina llamada platina B se ajusta a 200°C
- 3) Primer llenado de molde, Al alcanzar los 220°C el molde precalentado (paso 1) es retirado de la prensa y se coloca en una platina de calentamiento que está a 200°, donde es llenado con ABS. Ahí se incorpora la arena de río. Ésta se añade cuidadosamente, procurando distribuirla de manera uniforme para obtener probetas homogéneas. Mientras se lleva a cabo el llenado, la prensa se reajusta a 180°C y se mantiene la tapa dentro de ella. Al alcanzar dicha temperatura y tener perfectamente lleno el molde se cubre con una hoja de aluminio y se coloca la tapa (la lámina de aluminio debe ser rociada con desmoldante).
- 4) Primera compresión. El molde previamente llenado se introduce a la prensa y se le aplica una presión de 41.37 MPa (6000 psi) durante 2 minutos y después se retira de la prensa.
- 5) Segundo llenado de molde. Fuera de la prensa, se retira la tapa superior y se llena nuevamente, esto para asegurar un perfecto llenado del molde y evitar la aparición de huecos o inconsistencias en las probetas. Terminado este segundo llenado se coloca otra lámina de aluminio previamente rociada con desmoldante, y se tapa.

- 6) Segunda etapa de prensado de molde. El molde es llevado a la prensa que se encuentra a 180°C, donde se le va aplicando poco a poco presión hasta llegar a los 41.37-48.27 MPa (6000-7000 psi). Pasados 10 minutos a esta presión comienza el enfriamiento.
- 7) Enfriamiento y desmoldado, El molde se enfrió a una velocidad de 10 °C/min hasta llegar a 40°C, temperatura a la cual se desmolda y retira el material remanente. El enfriamiento lento es necesario para eliminar burbujas y huecos, también permite que los granos de arena se enfríen más rápido y permitan desmoldar en frío, si estuviera un poco caliente la arena, la probeta se fragilizaría e incorporaríamos esfuerzos internos a la probeta. El molde tiene cavidades con las cuales produce 6 especímenes o probetas por moldeo, cada probeta pesa 19 gr.

La tabla 9 presenta las muestras producidas mediante este proceso (procedimiento está basado en ASTM D4703-03).

Tabla 4. Muestras producidas por termoformado, el primer número indica la cantidad de arcilla que contiene (1,3 ó 5% en peso), los siguientes dos dígitos la cantidad de arena usada (40 o 20% en peso) y la letra s, como ya se dijo anteriormente, representa el presencia de intercalante. Ejemplo; 1s20, contiene 1% de montmorillonita, contiene acetato de amilo y 20% de arena.

Clave de la muestra**	MMT (%p/p)	MMTE (%p/p)	Arena de río (%p/p)
GP22*	-	-	-

0*	-	-	-
1	1	-	-
120	1	-	20
140	1	-	40
3	3	-	-
320	3	-	20
340	3	-	40
5	5	-	-
520	5	-	20
540	5	-	40
1s	-	1	-
1s20	-	1	20
1s40	-	1	40
3s	-	3	-
3s20	-	3	20
3s40	-	3	40
5s	-	5	-
5s20	-	5	20
5s40	-	5	40

* Muestras de material de referencia, ABS virgen (GP22) o ABS recuperado (0)

** Las muestras producidas se realizaron con ABS recuperado únicamente

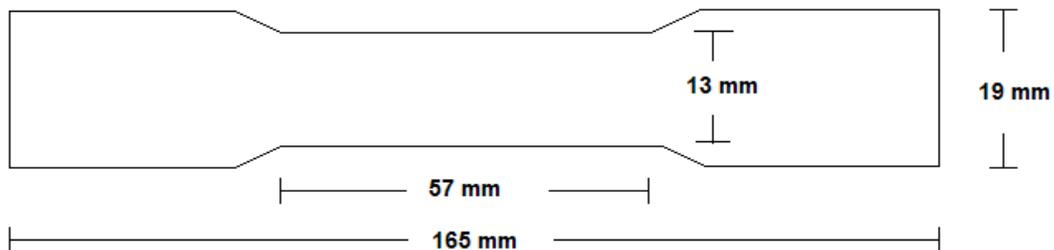


Figura 17. Probetas tipo I para pruebas de tensión según la norma ASTM-D638

3.9. Hidrólisis

Los especímenes fueron sumergidos durante 12 horas en agua desionizada, con un pH inicial de 6 a 85°C, seguidas de 12 horas a 25°C conformando un ciclo. Los especímenes fueron sometidos a 10, 20 y 30 ciclos. [52].

El equipo empleado fue un parrilla de calentamiento con agitación marca Super-Nuova, dicha parrilla tiene integrado un controlador de temperatura. Las muestras se introdujeron dentro de un recipiente con suficiente agua desionizada. Posteriormente se tapa el recipiente para evitar la evaporación del agua y así mantener en lo posible un nivel constante del líquido.

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 probetas de cada mezcla son expuestas a tres periodos de hidrólisis: 10, 20 y 30 ciclos.

3.10. Pruebas mecánicas

Las probetas son sometidas a pruebas mecánicas de tensión en una maquina universal de pruebas mecánicas marca Instron, modelo R5500. Antes de las pruebas se miden el ancho y el grosor de cada probeta. La probeta se coloca entre dos mordazas las cuales la sujetan, una mordaza es fija y la otra móvil. La mordaza móvil deforma las muestras a una velocidad de 5mm/min, de acuerdo a la norma ASTM D638 hasta que la probeta se rompe. Se obtiene una gráfica de la fuerza por unidad de área en función de la deformación, de la cual se calcula el módulo elástico o de Young. Se deben realizar 5 pruebas por cada muestra. La prueba se ejemplifica en la figura 24.

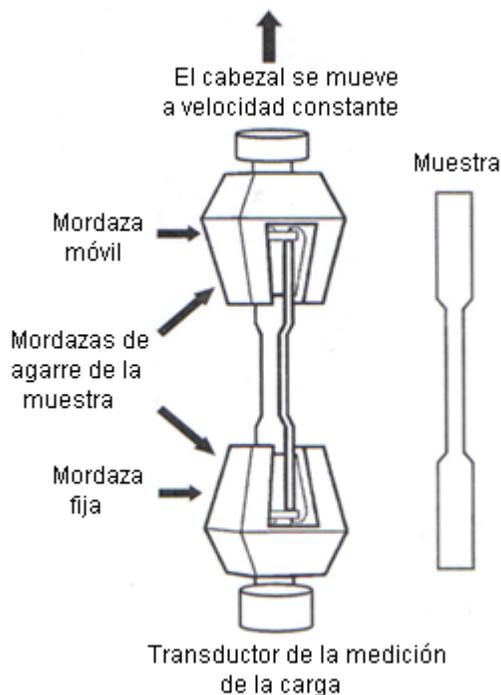


Figura 18. Esquema de pruebas mecánicas para tensión

3.11. 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 , a una rapidez de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ en una atmósfera de nitrógeno. Las muestras que se emplearon en el análisis calorimétrico fueron obtenidas de las mezclas resultantes de las extrusiones y de las probetas empleadas en las pruebas mecánicas, de las probetas con arena, se tomaron pedazos que no la contuvieran.

Las muestras resultantes de las extrusiones corresponden a las mezclas producidas durante la extrusión, de las cuales se recortan pequeños segmentos. Para obtener las muestras de las probetas de tensión, éstas son raspadas con un cuchillo o segueta y el material desprendido se examina.

3.12. Difracción de rayos X

Las muestras que se sometieron a difracción de rayos X fueron las mezclas que se obtuvieron de las extrusiones y las sometidas a 30 ciclos de hidrólisis (casos

más representativos). El intervalo de valores de θ que se usó fue de 2 a 80 grados, con un cambio de inclinación del haz respecto a la muestra de 2°/min. Se usó análisis de polvos.

La preparación de las muestras se describe a continuación: las muestras se colocan sobre un portamuestras de vidrio de un diámetro de 5cm y con una cavidad rectangular de 2x2.5 cm y 2mm de profundidad. Para el caso de las mezclas de solventes con MMT, éstas se colocan en la cavidad del portamuestras y se presionan contra otro vidrio hasta alcanzar una superficie plana [49]. En lo que respecta a las muestras de las mezclas de extrusión, se toman los polvos producidos durante la segunda molienda. Para las muestras sometidas a hidrólisis, se obtienen los polvos tras realizar un corte transversal de las probetas hidrolizadas.

3.13. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Para el análisis por microscopía electrónica de barrido se tomaron dos tipos de muestras; las de las nuevas superficies de ruptura y las muestras del área transversal de la probeta a fin de observar como ha afectado la absorción del agua hacia el centro de la probeta lejos del punto de ruptura, es decir, como avanza la hidrólisis, conforme se incrementan los ciclos, desde la superficie de la probeta hacia su interior sin mostrar la topología de una fractura, como lo muestra la figura 25.

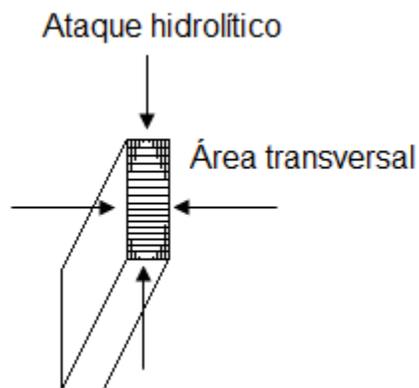


Figura 19. Muestra de área transversal, las flechas denotan que el ataque hidrolítico se da en las cuatro caras del espécimen de tensión.

La diferencia entre las superficies de las muestras cortadas y pulidas y las superficies obtenidas por fractura en tensión radica en que en las muestras de área transversal no presentarán las fisuras propias del área de fractura, producto de la tensión a la que son sometidas, sino solamente el daño debido a la absorción de agua.

La preparación de las muestras de superficie de ruptura se obtuvieron al hacer un corte transversal cercano a la ruptura como lo muestra figura 26a.

Las muestras de área transversal se obtienen realizando un delgado corte utilizando la segueta como se muestra en la figura 26b. Tras realizar el corte, se obtiene una lámina de material con un grosor aproximado de 2 a 3 mm que es pulida a fin de observar el deterioro que causa la degradación del material y evitar confundirlos con los causados por el corte. Para esto, primero se lija con diferentes tamaños de grano del mayor al menor, para lo cual se utilizaron lijas de 90, 200, 400, 600, 800, 1200, 1600, 2000 y 4000. Después se pule en un disco pulidor a 120 rpm durante 6 minutos con silica de aluminio de 1 y 0.05 micras.

Las muestras obtenidas son limpiadas con un paño y con un baño ultrasónico durante 3 horas, para eliminar posibles incrustaciones de paño o silica que afecten la morfología propia de la superficie.

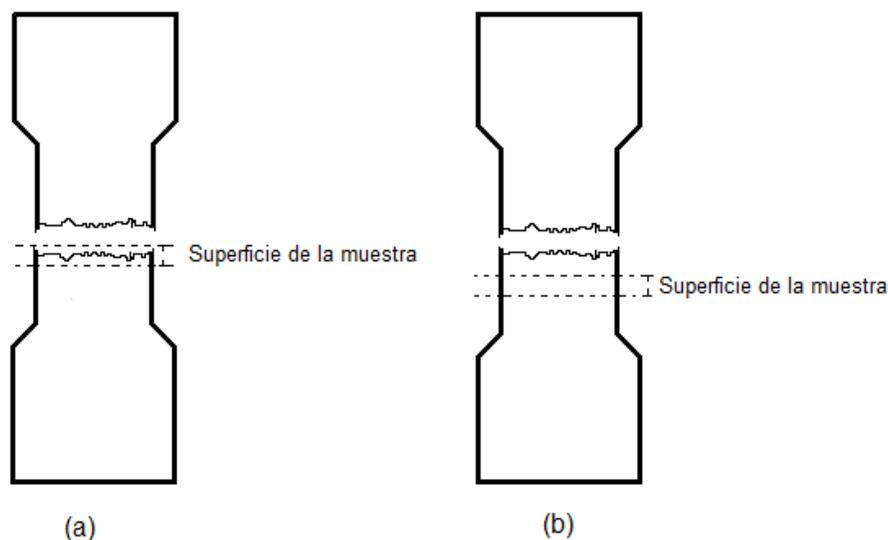


Figura 20. Vista lateral de la probeta, muestra la superficie recortada para observar por microscopía electrónica de barrido (a) área de ruptura, (b) área transversal.

Las muestras introducidas al microscopio electrónico de barrido deben ser previamente doradas, ya que el ABS no es un material conductor.

3.14. Microscopio óptico

Las muestras cortadas y pulidas, analizadas con el microscopio óptico fueron obtenidas de la misma forma que las descritas para obtener el área transversal en la sección 3.13 que se observó con el microscopio electrónico de barrido, excluyendo el dorado.

CAPITULO IV

RESULTADOS

4. Resultados

4.1. Selección de la temperatura de extrusión

Cabe mencionar que el polímero y la arcilla debieron ser secados previamente a una temperatura entre 85-90 °C y 180-190°C respectivamente, durante dos horas, a fin de disminuir la humedad durante la extrusión.

Tras determinar el valor de la temperatura de transición vítrea mediante un análisis térmico por DSC, la cual fue de 98°C, se consideró la relación $T_m=1.8T_g$ [38] para calcular la temperatura de extrusión. Se determinó utilizar la temperatura de 180°C como base para comenzar las pruebas de extrusión, para asegurar el estado fundido del material y favorecer su flujo dentro de los espacios interlaminares de la arcilla. Los resultados se muestran en la tabla 10.

Tabla 5. Observaciones para determinar la temperatura de extrusión

<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Observación</i>
160-180	Presenta buena apariencia y al ser flexionado no se quiebra, el polímero acepta a la arcilla.
180-200	No acepta del todo a la arcilla, ésta comienza a aglomerarse en la punta del husillo y en el dado, no se incorpora en el polímero, además de quebrarse al ser flexionado. Con la composición de 5% de arcilla, el ABS se torna inconsistente y es incapaz de tomar la forma del dado.
200-220	A composiciones de 1 y 3 % de arcilla el extrudido, presenta aglomeraciones de MMT es muy quebradizo a la flexión y el material es disparado por el husillo, además de presentar mala apariencia. Con el 5% de arcilla, el material comienza a tornarse muy amarillo quemado; señal de descomposición

	térmica, además de mantenerse heterogéneo.
--	--

Por lo cual se eligió la temperatura de 170°C para la extrusión, la selección de esta temperatura es un punto importante, debido a que ayudará en la selección del solvente que se utilizará para expandir la arcilla.

4.2. Selección de intercalante

La elección del intercalante se justifica teóricamente mediante dos aspectos; uno es el distanciamiento interlaminar de los planos de la arcilla, debido a que se parte de la idea de que el intercalante expande los planos que conforman las galerías de la arcilla, lo que favorece la introducción de las cadenas poliméricas, por lo tanto, este distanciamiento depende del tamaño de la molécula del intercalante o agente expansor. El otro aspecto es el punto de ebullición, ya que éste debe ser cercano a la temperatura de extrusión para que, al evaporarse, el polímero ocupe el lugar del disolvente dentro de las galerías de la arcilla expandidas. Como la temperatura de extrusión óptima fue de 170°C, el solvente escogido debía presentar una temperatura de ebullición ligeramente menor.

Aunque en estudios anteriores Cortés (2010), en el caso de disolventes con cadenas moleculares grandes, el espacio interlaminar tiende a ser menor que con disolventes de cadenas de carbono de menor longitud, de ahí que el espacio que se produce con el uso de etanol sea mayor que el que se obtiene con 1-tetradecanol, octanol y los acetatos, como se observa en la tabla 2. 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, produciéndose un aumento en la distancia interplanar, a diferencia de las moléculas más grandes cuyo momento dipolar es menor, dando como resultado un acomodo horizontal de las moléculas o una entrada parcial de ésta y una menor distancia interplanar [50,51].

Tabla 6. Expansión del plano d_{001} (distancia interplanar) de la montmorillonita con diferentes intercalantes [48]

Intercalante	Distancia Interplanar [Å]
Montmorillonita	9.8500
1-Tetradecanol	13.2303
Etanol	16.6900
1-Tetradecanol/Etanol	12.7867
Etilenglicol	17.0648
Etilenglicol/Etanol	17.0470
Octanol	12.8505
Octanol/Etanol	13.4607
Acetato de Amilo	11.0409
Acetato de n-Butilo	13.0198

Tabla 7.- Propiedades físicas de los disolventes utilizados

	Fórmula	Densidad (g/mL)	Punto de Fusión (°C)	Punto de Ebullición (°C)
1-tetradecanol	$\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_2\text{OH}$	0.823	38-40	288-290
Etilenglicol	$\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$	1.128	-13	196-198
1-Octanol	$\text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{OH}$	0.825	-15.5	193-195
Acetato de n-Butilo	$\text{CH}_2\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	0.882	-73.5	126-128
Acetato de Amilo	$\text{CH}_2\text{COO}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	0.87	-71	149-151
Etanol Anhidro	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	0.789	-117	79

Por lo tanto, se escogió el acetato de amilo que, aunque presenta una menor apertura de las galerías de la arcilla, su temperatura de ebullición es la más cercana a la temperatura de extrusión, en contraste con el acetato de n-butilo que aunque expande más los planos de la arcilla, es muy volátil y se evapora rápidamente antes que el polímero funda. De esta forma el polímero no alcanza a tomar el lugar del intercalante y con esto no se logra la intercalación polímero-arcilla. Dicho de otra forma, el polímero aun no alcanza una buena fluidez y el

solvente ya no esta en la arcilla. La relación utilizada fue 1:1 para un mejor mojado de la arcilla, esto es, 1 mililitro de acetato de amilo por cada gramo de arcilla.

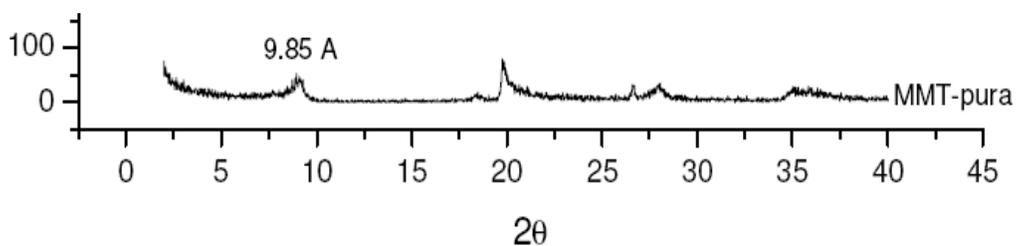


Figura 21.- Difractograma Montmorillonita pura, el pico se encuentra a $2\theta=8.72$ [51].

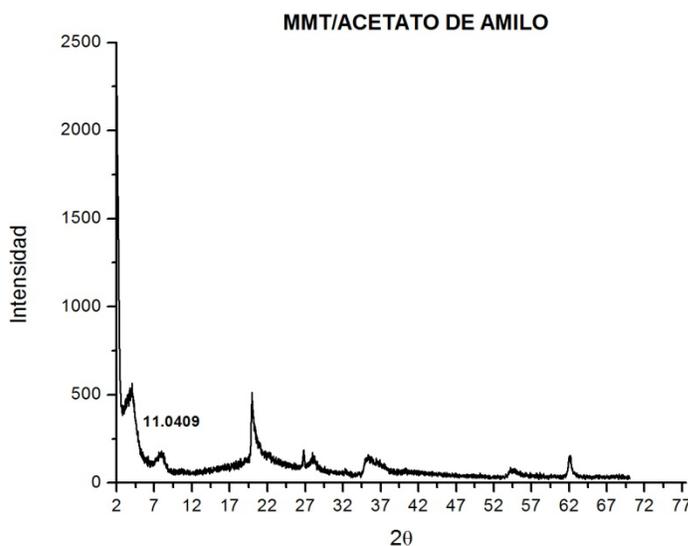


Figura 22.- Difractograma MMT/ Acetato de amilo, muestra la distancia del plano d_{001} de la montmorillonita al ser expandido por el acetato.

En la figura 25 se puede apreciar un difractograma de la montmorillonita pura que muestra el pico característico en $2\theta \approx 8.72$ y una distancia interlaminar d_{001} de 9.85 \AA . En la figura 26 se aprecia el aumento en dicha distancia interlaminar a 11.04 \AA . Se puede decir que las bóvedas se abrieron generando un espacio más amplio para que más polímero se incorpore a la arcilla.

4.3. Análisis térmico. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 10 donde se observa que la mayoría de los materiales mantienen su temperatura de transición vítrea. Se considera un cambio importante aquel que sea mayor a 5°C . Según esta

consideración, los materiales que sufren un cambio interesante son las muestras 3S y 5S, de las cuales se esperara mayores propiedades mecánicas, ya que este cambio podría ser resultado de un mejor intercalado. Esto ratifica lo que ya se mencionó arriba o un aumento en el peso molecular, que podría ser determinado por viscosimetría o mediante cromatografía de permeación en gel, estas técnicas no son parte de este trabajo, pero constituyen una alternativa para aclarar el cambio en el valor de la temperatura de transición vítrea Tg. La figura 29 muestra el termograma de la muestra 1S para lo cual se ubican dos puntos, uno en la cresta y el otro en el valle de la curva, se unen ambos puntos con una línea recta y el punto donde esta atraviese la curva corresponde al valor de Tg.

Tabla 8 .- Valores de Tg en °C obtenidos mediante DSC.

Muestra	Ciclos de hidrólisis	
	0	30
0	98	100
gp22	105.2	107.1
1	107.9	107.3
3	106.8	108.9
5	107.8	108.8
1S	104.5	107.4
3S	100.4	107.3
5S	100.3	108.8

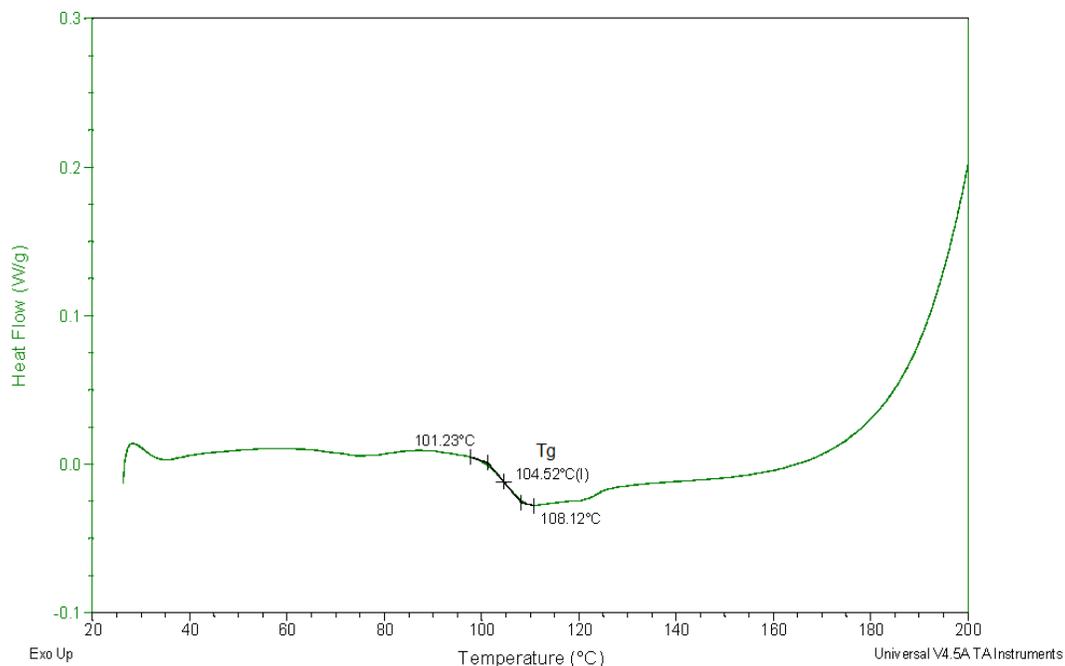


Figura 23.- Termograma de la muestra 1S en la cual se muestra la posición correspondiente a la temperatura de transición vítrea Tg.

De la tabla 10 podemos decir que los materiales sometidos a hidrólisis, térmicamente no sufren afección alguna que le provea o elimine propiedades, ya que, como se puede ver los valores a “0” ciclos y “30” ciclos, no sufren un cambio apreciable a excepción de las muestra 3S y 5S que muestran un aumento de 7 y 8 grados respectivamente.

4.4. Pruebas Mecánicas

Al ser sometidas a tensión, las muestras presentan un blanqueamiento en la zona donde posteriormente se romperán. Esta coloración blancuzca es debida a la formación de pequeñas fisuras que disminuyen la resistencia del material; estas zonas están conformadas por vacíos y polímero orientado en la misma dirección del esfuerzo aplicado. Los vacíos y la orientación del polímero pueden cambiar el índice de refracción lo que ocasiona la coloración blanca. Algunos estudios refieren que existe una relación directa entre el tamaño de estas fisuras y el diámetro de la partícula de elastómero y que ésta genera una resistencia que se propaga en dirección perpendicular al esfuerzo aplicado por otro lado el

crecimiento de dichas fisuras es detenido al encontrarse con otra partícula de elastómero.[55, 56]

A continuación se muestran en la tabla 14 las características de las muestras que sirvieron como base de comparación en el desarrollo de los nanocompuestos. Son denominadas “GP 22” y “0”, que corresponden al material virgen y al material recuperado, al que no se le ha adicionado nada.

Tabla 9.- Propiedades mecánicas de los materiales base.

Muestra	Tensión en la carga máxima [MPa]	% Deformación en la carga máxima	Módulo de Young[MPa]	Tenacidad [Mpa]	Tensión en el punto de rotura [Mpa]	% Deformación en el punto de rotura [MPa]
GP-22	16.4278	3.7748	878.005	0.3558	16.4278	3.7748
0	8.03	1.977	750.5614	0.0852	7.7636	2.024

De la tabla anterior se puede observar que el material virgen (GP-22) tiene una resistencia a la tensión un 200% mayor que la del recuperado (0) este material, muestra además, una disminución en el porcentaje de deformación (100%/L₀). Esto implica un aumento en la fragilidad del material tras su uso y reprocesado, que puede ser provocado por el entrecruzamiento o degradación del material. Cabe mencionar que el ABS solo muestra esta disminución de la deformación en los primeros dos ciclos de extrusión o reprocesamiento, pero aumenta linealmente a partir del tercer reciclado y hasta los 7 ciclos [53]. Su degradación térmica es limitada debido a la pobre difusión del oxígeno en el material [54].

La tabla 15 muestra que las propiedades de los nanocompuestos producidos donde los números en los nombres de las muestras corresponden a la cantidad de arcilla que contiene; esta cantidad es un porcentaje en peso. Como ya se mencionó, se trabajó con porcentajes de 1,3 y 5 por ciento en peso. Las muestras que tienen una “s” indican que contienen al intercalante con una relación 1:1 con la arcilla.

Tabla 10.- Propiedades de los nanocompuestos producidos

Muestra	Tensión en la carga máxima [MPa]	% Deformación en la carga máxima	Módulo de Young[MPa]	Tenacidad [Mpa]	Tensión en el punto de rotura [Mpa]	% Deformación en el punto de rotura [MPa]
1	14.3	3.8	724.3	0.4	14.3	3.8
3	16.4	3.5	837.0	0.3	16.4	3.5
5	22.5	4.9	900.1	0.6	22.5	4.9
1s	24.0	5.7	908.2	0.8	24.0	5.7
3s	23.9	4.8	934.6	0.6	23.9	4.8
5s	22.2	5.3	910.6	0.6	22.2	5.3

Como se puede observar en la tabla 15, el aumento en la cantidad de arcilla conlleva un aumento de la resistencia a la tensión del material en los especímenes en los que se incorporó únicamente arcilla, mientras que en los que además se incorporó intercalante (acetato de amilo) disminuye, aunque aún así muestran valores más altos de resistencia a la tensión que el material virgen, el recuperado y los compuestos con arcilla. Esto es aparentemente debido a que cuando la arcilla era expandida formaba pequeños grumos de alta adhesividad entre sí; que se mantenían durante el mezclado y el proceso de extrusión. Estos grumos actuaban como concentradores de esfuerzo, lo cual conlleva una disminución de la resistencia.

Respecto a los materiales bases, las muestras con intercalante los superan en resistencia a la tensión y, más notoriamente, respecto a la muestra "0", donde, podemos apreciar que la resistencia a la tensión del material aumenta de 180 a 280%. La intercalación es mostrada en la figura 27 puesto que el pico está recorrido hacia la izquierda, prevaleciendo un pico más notorio para las muestras con mayor cantidad de arcilla muestra 5.

La figura 27 muestra el difractograma para los materiales de referencia gp-22 (material virgen) y 0, que es el material recuperado, el cual muestra un pequeño

pico antes del característico del ABS, aunque este pico desaparece con la incorporación de la arcilla como se ve en los difractogramas de las muestras.

La intercalación de la arcilla es alcanzada como se puede ver en las figuras 27 y 28, ya que el pico característico de la montmorillonita ($2\theta = 8.72$) se desplaza hacia la izquierda de donde debería aparecer, esto repercute en el aumento de las propiedades del material. El incremento en el módulo de Young y en la tenacidad refleja un endurecimiento del material que repercute en el aumento de la resistencia, que a la larga conlleva fragilidad de este material.

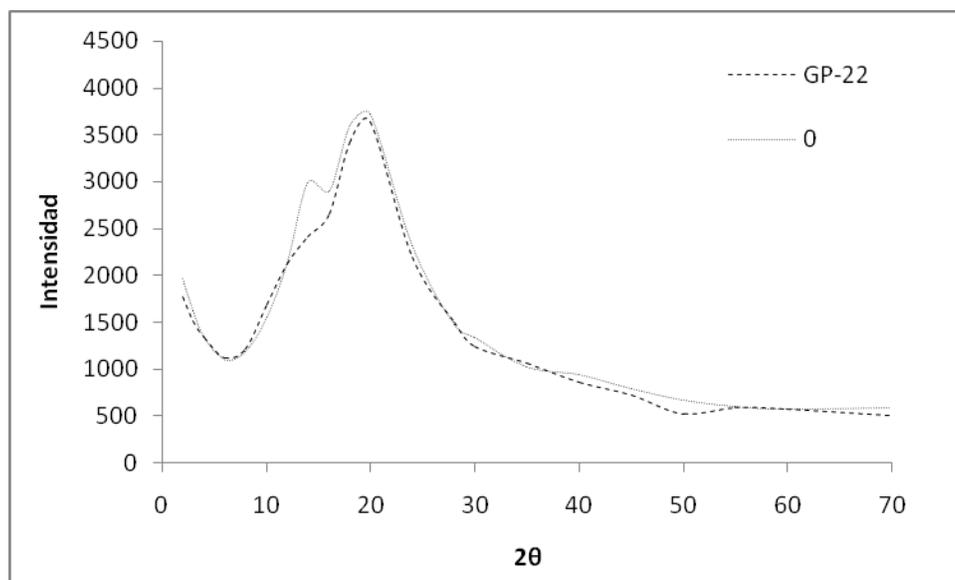


Figura 24. Difractograma de los materiales de referencia

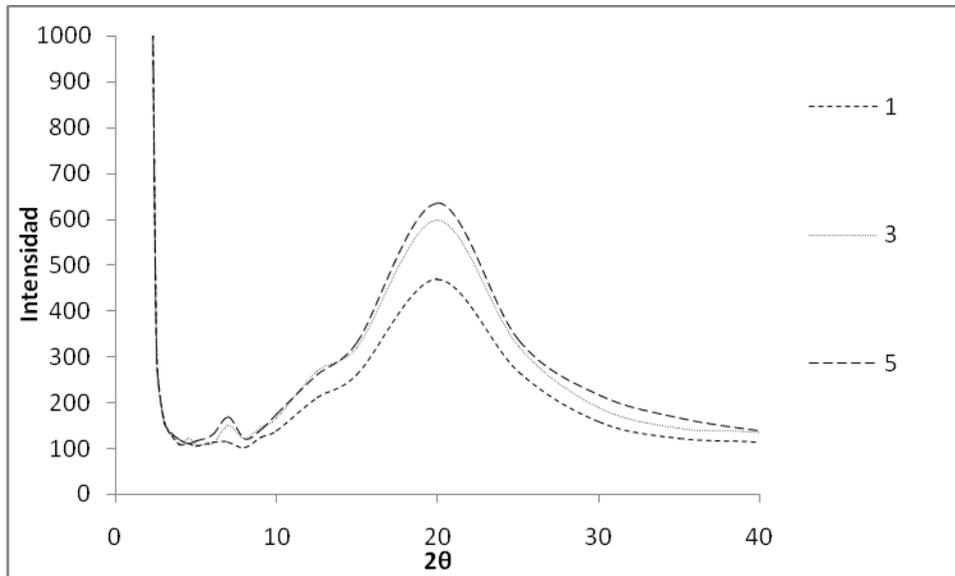


Figura 25.- Difractograma de las diversas muestras de nanocompuesto antes de hidrolisis sin intercalante.

Como se aprecia en la figura 31 a menor cantidad de arcilla se favorece la intercalación, ya que cuando se trata de un nanocompuesto exfoliado, el pico característico de la arcilla desaparece como se aprecia en la curva correspondiente a la muestra 1, el pico a $2\theta = 7.12$ que aparece en las muestras 3 y 5 ha desaparecido. En lo que respecta a los nanocompuestos producidos con el intercalante, se aprecia que la arcilla alcanza una intercalación similar a los que no lo contienen. La intercalación es mayor en las muestras con una menor proporción de arcilla.

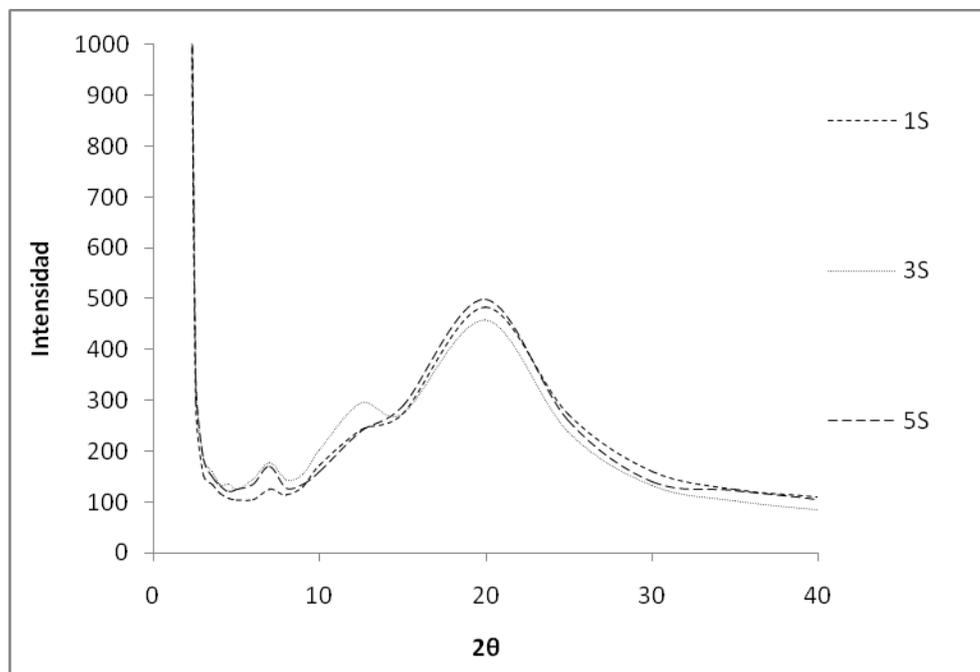


Figura 26.- Diffractograma de las diversas muestras de nanocompuesto antes de hidrólisis con intercalante.

4.5. Hidrólisis

A continuación se muestran los resultados de la difracción para las muestras sin intercalante y con intercalante en la figuras 31 y 32, respectivamente. En la figura 31 se aprecia la aparición de un sutil pico desplazado a la derecha de donde debía aparecer el de la montmorillonita correspondiendo a un valor de 2θ de 12, la tendencia ascendente de la curva es debida a la aparición del pico del ABS asociada a la compensación por amorfo. El pico a un valor de $2\theta=7.12$ en la figura 31, es un pico propio de los nanocompuestos intercalados, la expansión finita asociada con la intercalación del polímero resulta en la aparición de nuevos picos. Se evidencia que el pico es menos pronunciado a menor cantidad de arcilla, es decir, la menor composición de la arcilla permite que mayor cantidad de polímero ingrese a las galerías. En la figura 32 se observa la desaparición del pico de la montmorillonita, comportamiento característico de los nanocompuestos exfoliados. Con este resultado podemos decir que la incorporación del intercalante favorece la exfoliación de la arcilla.

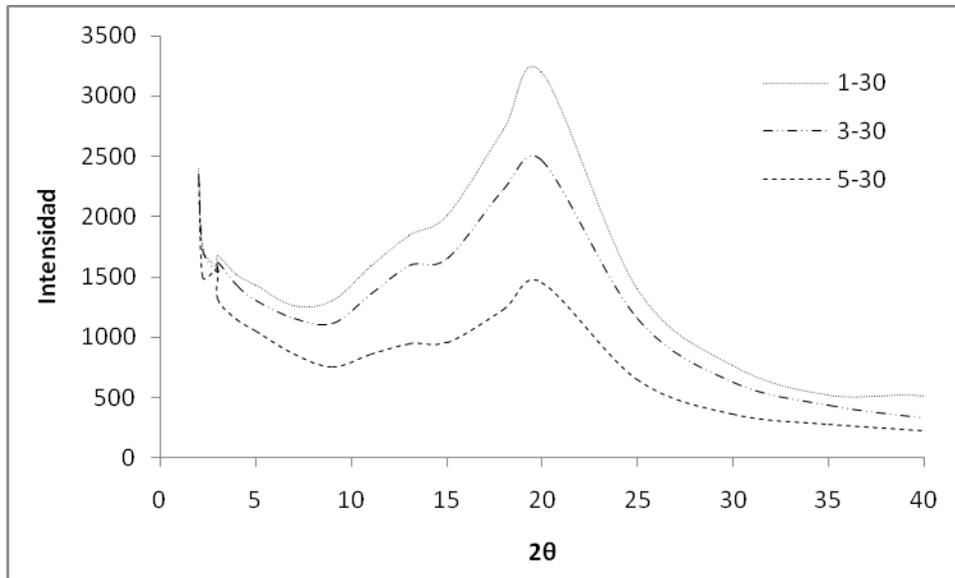


Figura 27.- Diffractograma de las muestras sin intercalante después de 30 ciclos de hidrólisis.

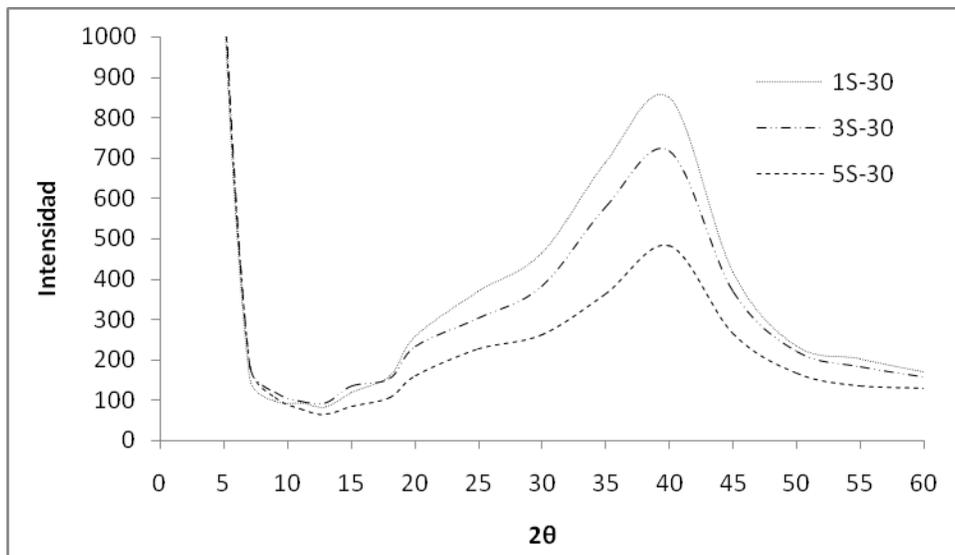


Figura 28.- Diffractograma de las muestras con intercalante después de 30 ciclos de hidrólisis.

Este arreglo exfoliado de la arcilla asegura la mejor interacción entre las fases y, en ocasiones, las mejores propiedades mecánicas Suresh 2007 [55]. Al medir la distancia interplanar (tabla 17) de las muestras, podemos ver que la arcilla se expandió después de ser sometida a hidrólisis, debido probablemente a que durante este proceso tanto el polímero como la arcilla absorben agua. Dicha absorción de agua por la arcilla puede provocar la expansión e introducción de mayor cantidad de polímero, con lo que aumenta el grado de intercalación y quizá

incluso alcanzar la exfoliación aunque cabe destacar que la forma en la que se lleva a cabo la prueba y la poca cantidad de arcilla en el caso de la muestras con 1%, la muestra podría no contener arcilla.

Tabla 11.- Distancias interlaminares antes y después de la hidrólisis.

Muestra	Descripción	Distancia Interplanar [Å]	
		"0" ciclos de hidrolisis	"30" ciclos de hidrólisis
0	ABS recuperado	no se aprecia	no se aprecia
GP22	ABS virgen	no se aprecia	no se aprecia
1	ABS recuperado/ 1% MMT	12.045	no se aprecia
3	ABS recuperado/ 3% MMT	12.446	no se aprecia
5	ABS recuperado/ 5% MMT	12.871	no se aprecia
1s	ABS recuperado/ 1% MMT /acetato de amilo	12.521	no se aprecia
3s	ABS recuperado/ 3% MMT /acetato de amilo	12.977	no se aprecia
5s	ABS recuperado/ 5% MMT /acetato de amilo	12.659	no se aprecia

Una vez obtenidos los datos de exfoliación de la arcilla, se pueden analizar los resultados obtenidos de las pruebas mecánicas en función de los ciclos de hidrolisis, mostradas en las figuras 35 y 36. En estas figuras se observa que cuando no se incorpora el intercalante, las muestras no presentan buenas propiedades mecánicas, como es el caso de la muestra 5 (contiene 5% p/p de MMT) que su resistencia decae más de 10 MPa en tan solo 30 días. Esto puede ser debido a que la montmorillonita absorbió parte del agua, esto aumenta el tamaño de partícula y disminuye la cohesión que se tenía, es decir, la partícula de montmorillonita se hincha por el agua absorbida (ver tabla 17), esto genera esfuerzos, aunque generan vacíos internos que propician la ruptura de la muestra ya que disminuyen la interacción polímero-arcilla y a su vez se produce una nueva relación arcilla-polímero-agua que tiene menor resistencia a la tensión. Este efecto es agravado por la ya mencionada formación de grumos o aglomerados causados al aumentar la cantidad de arcilla contenida. Como se puede apreciar en

las figuras 33 y 34 la inclusión de arcilla presenta un máximo en las propiedades mecánicas en 3%.

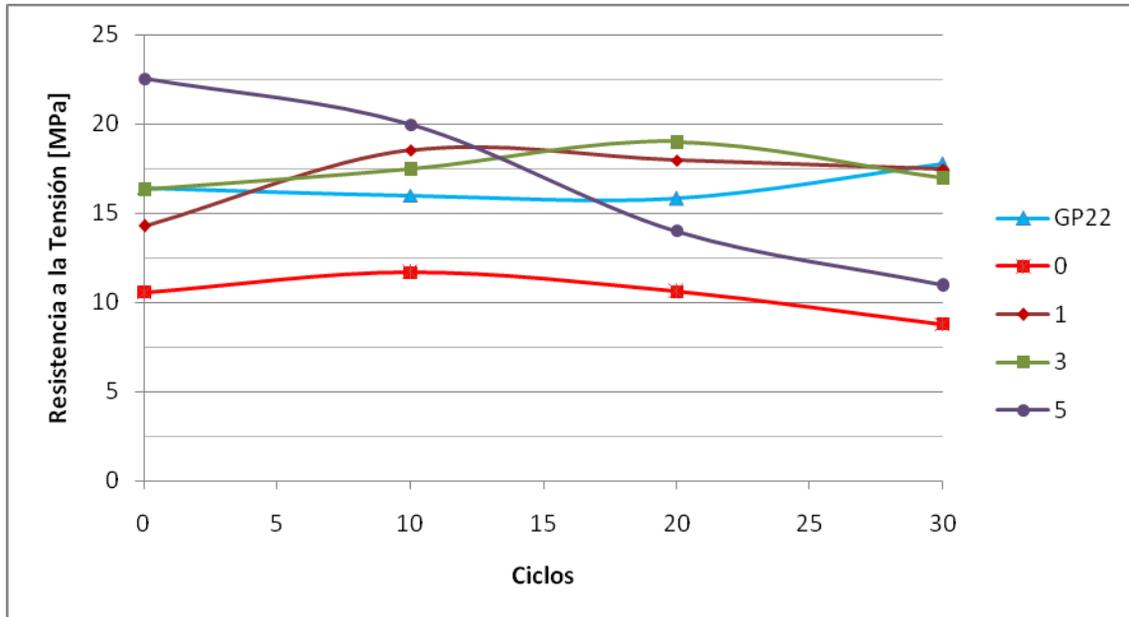


Figura 29.- Resistencia a la tensión de las muestras sin intercalante

En la figura 35 se observa que los materiales producidos al incorporar el 1, 3 y 5 por ciento de arcilla en peso, son bastante inestables y que aunque en un principio sus propiedades son mejores que las de los materiales de referencia, conforme transcurren los ciclos dicho comportamiento decae. Aunque cabe destacar que incluso a los 30 ciclos, los nanocompuestos presentan mejor resistencia que el material recuperado (0) no así del material virgen (GP-22).

En lo que respecta a los nanocompuestos producidos a partir de montmorillonita expandida (MMTE), en la figura 36, se aprecia que la muestra con 3% de arcilla (3S) sobrepasa al material recuperado hasta en un 250% manteniendo esta tendencia a lo largo de los ciclos. Dicho nanocompuesto incluso sobrepasa los valores obtenidos para el material virgen ya que como se puede ver el material virgen siempre está por debajo por un mínimo de 7 MPa, en el punto más bajo.

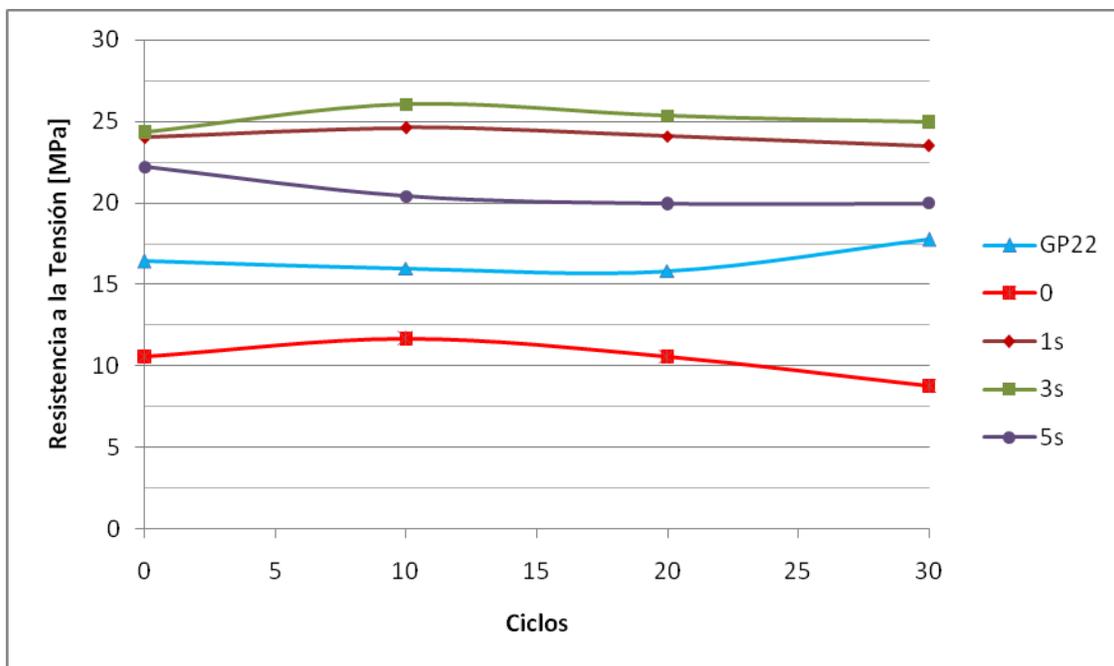


Figura 30.- Resistencia a la tensión de las muestras con intercalante

Otra característica que le incorpora el intercalante es cierta estabilidad ya que las variaciones en las muestras intercalantes (1S, 3S y 5S) son mucho menores mientras que para las muestras no intercalantes (1,3 y 5) las variaciones son muy pronunciadas. Los aumentos en las propiedades pueden ser debidos a reacciones de crecimiento de cadena, ya que como ya se explicó; la degradación del polímero produce cadenas vivas o compuestos poliméricos peroxi, $\text{ROO}\cdot$ (el mecanismo de degradación se muestra en el anexo A) que reaccionan con las cadenas restantes produciendo un polímero de mayor peso molecular y por ende mayores propiedades mecánicas. Esto hace de manifiesto la presencia de dos mecanismos uno aumento de peso molecular hasta alcanzar los 10 ciclos, seguido de una degradación. Aunque dichos mecanismos se dan en menor proporción con la presencia del intercalante que funge como estabilizador.

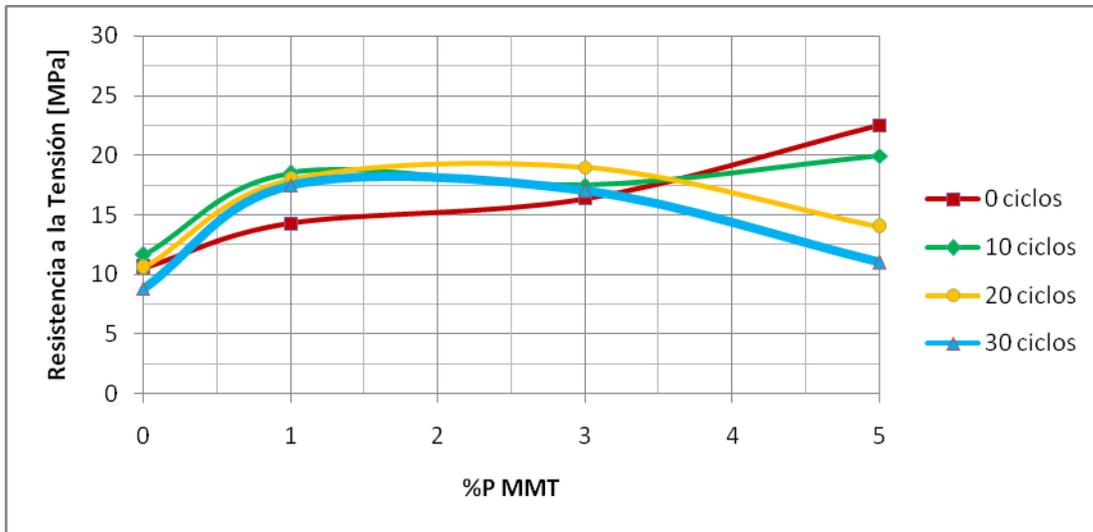


Figura 31.- Efecto del aumento en la composición de MMT a lo largo de los ciclos de hidrolisis.

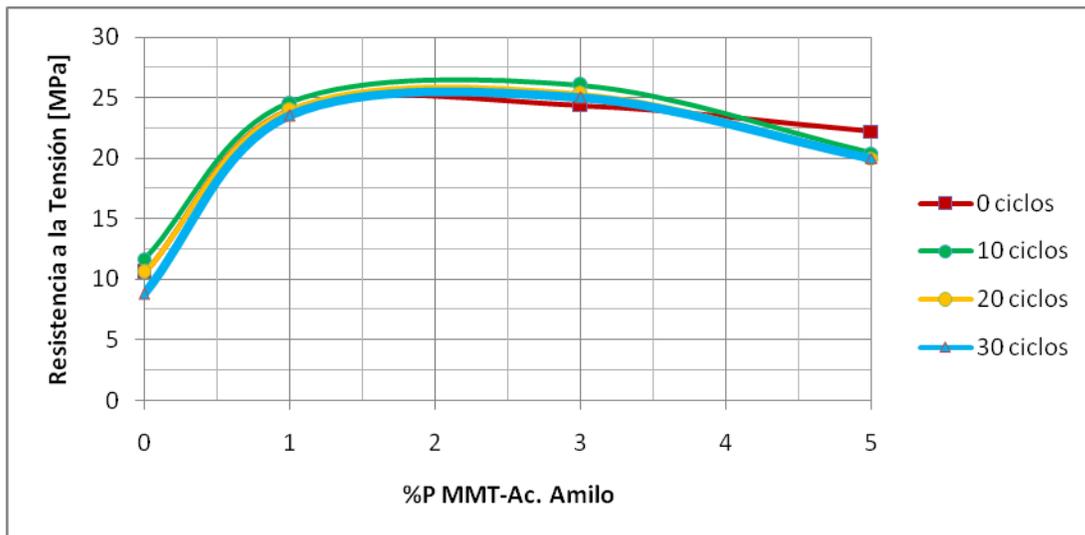


Figura 32.- Efecto del aumento en la composición de MMTE a lo largo de los ciclos de hidrolisis.

Como ya se dijo, el aumento en la cantidad de montmorillonita mejora la resistencia del material, aunque se presenta un máximo en 3% para ambas gráficas. Aunque, en la figura 35 se aprecia que la mayor resistencia es alcanzada a 5% dicha característica cae rápidamente al aumentar los ciclos.

Respecto a las muestras a las que se les incorporó la arena, se puede mencionar que la adición de esta incorpora esfuerzos internos, nula cohesión entre las fases, como se verá más adelante en la microscopía electrónica de barrido diferencial. Dichos efectos tienen un mayor impacto que los de la adición del intercalante,

puesto que dicha adición no confiere a las muestras gran apoyo. Aunque para los materiales con arcilla expandida sus propiedades son ligeramente mayores a las del material recuperado decaen muy rápidamente como se puede ver en las figuras 39 y 40. Donde se muestran las muestras con arcilla expandida y no expandida respectivamente. La figura 38 evidencia la existencia del máximo permisible de cantidad de arcilla en la muestra con 3% (340, 3% de arcilla y 40% de arena) y la baja cohesión de las fases arrojando valores de resistencia sumamente bajos como los dados para la muestra con 1% (140, 1% de arcilla y 40% de arena) que son incluso menores a 4 MPa.

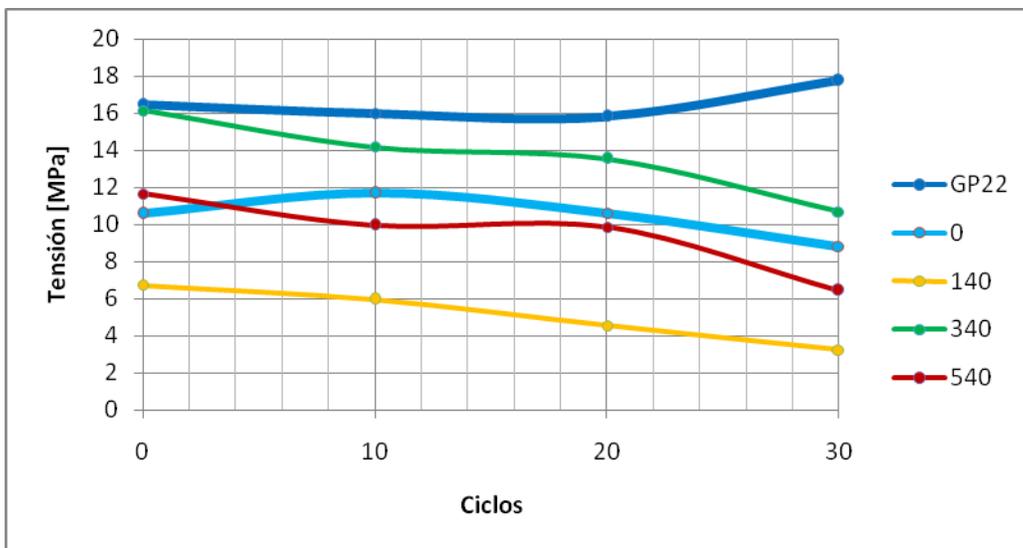


Figura 33.- Resistencia a la tensión de las muestras con 40% en peso arena y MMT.

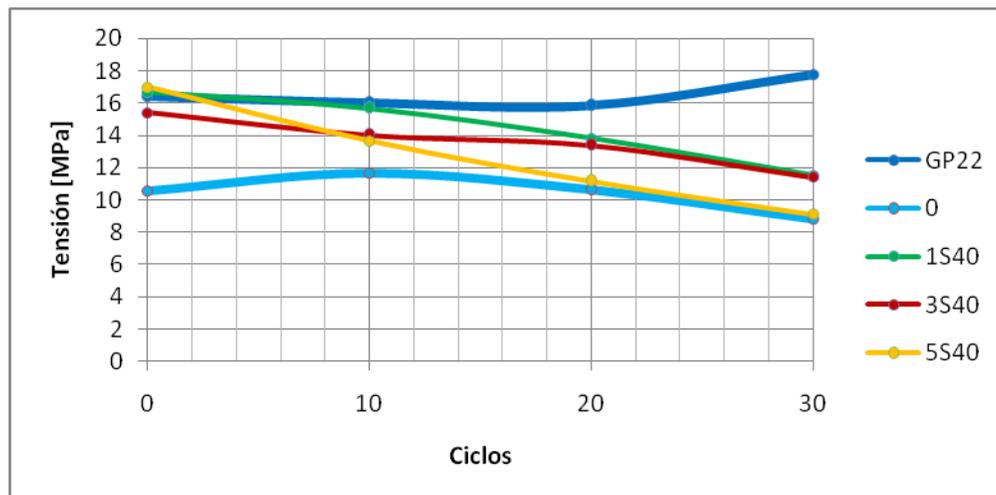
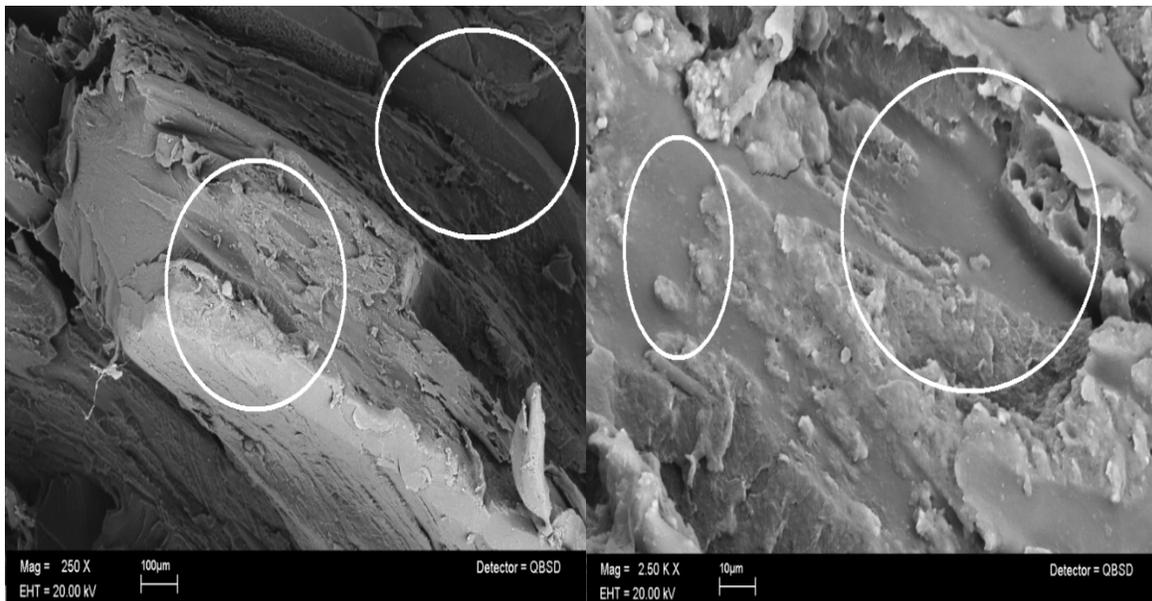


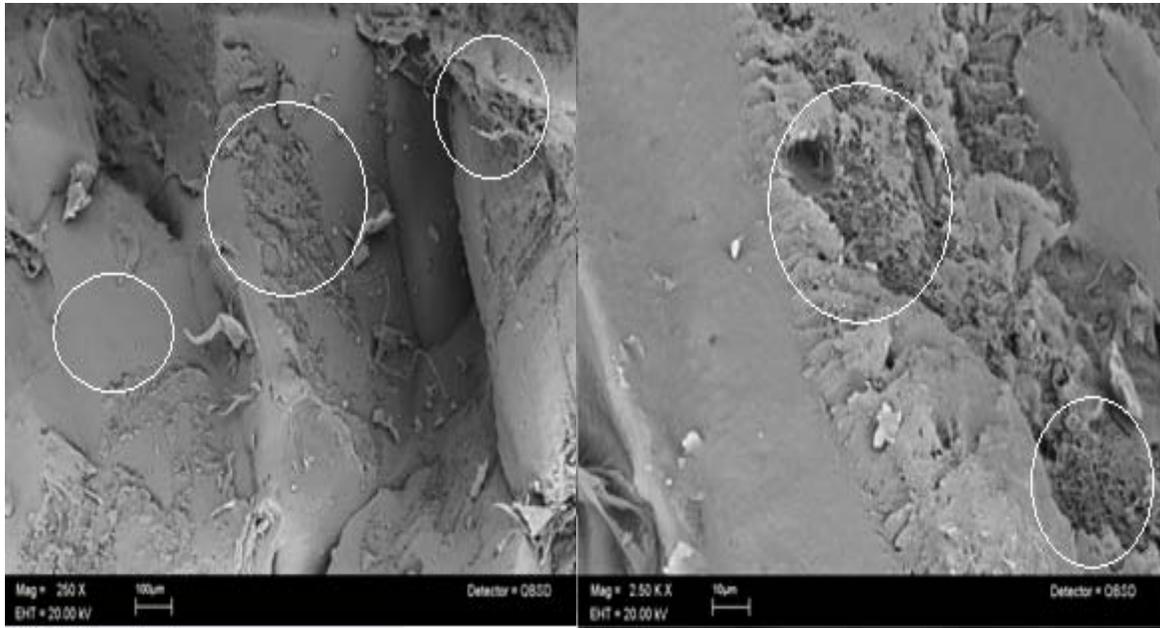
Figura 34.- Resistencia a la tensión de las muestra con 40% en arena y MMTE.

4.6. Microscopía electrónica de barrido

A continuación se muestran las microscopías superficiales en la zona de la fractura de las muestras de referencia. Las muestras de material recuperado "0" presentan extensas superficies planas que le proporcionan fragilidad al material ya que indican que el material se fracturó en un solo plano, no opuso cierta resistencia a la fractura, dando origen a éstas superficies planas típicas de materiales frágiles. Dichas zonas están encerradas en círculos blancos en las figuras 35a y b. En las figuras 35c y d, se pueden observar muestras pasadas 30 ciclos, se aprecian pequeñas formaciones.



(a) (b)



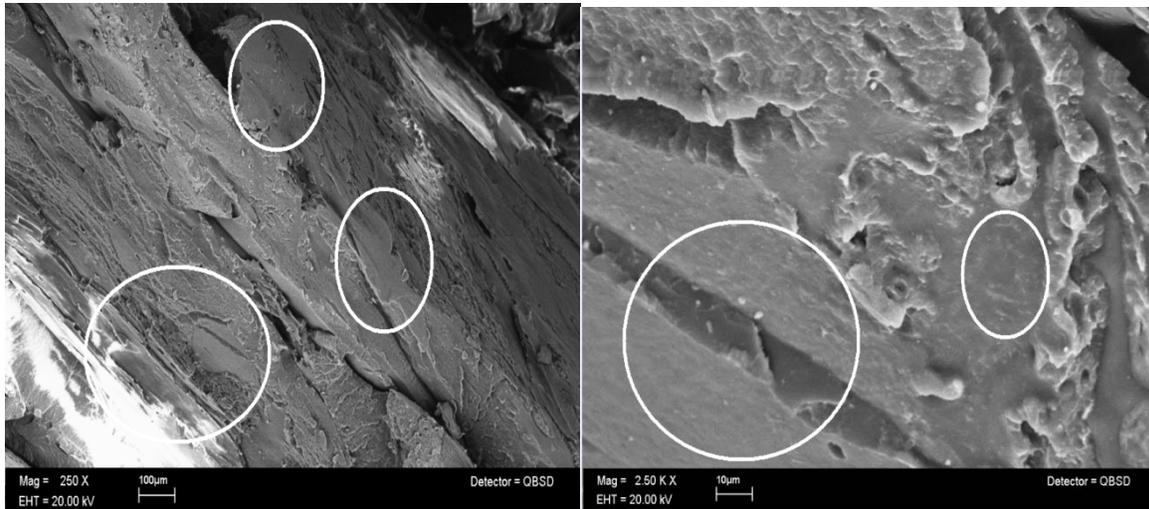
(c)

(d)

Figura 35.-Microscopias ABS recuperado (a) 250 aumentos (b) 2500 aumentos. Ambas muestras sin hidrolizar. (c) 250 aumentos (d) 2500 aumentos. Ambas con 30 días de hidrólisis.

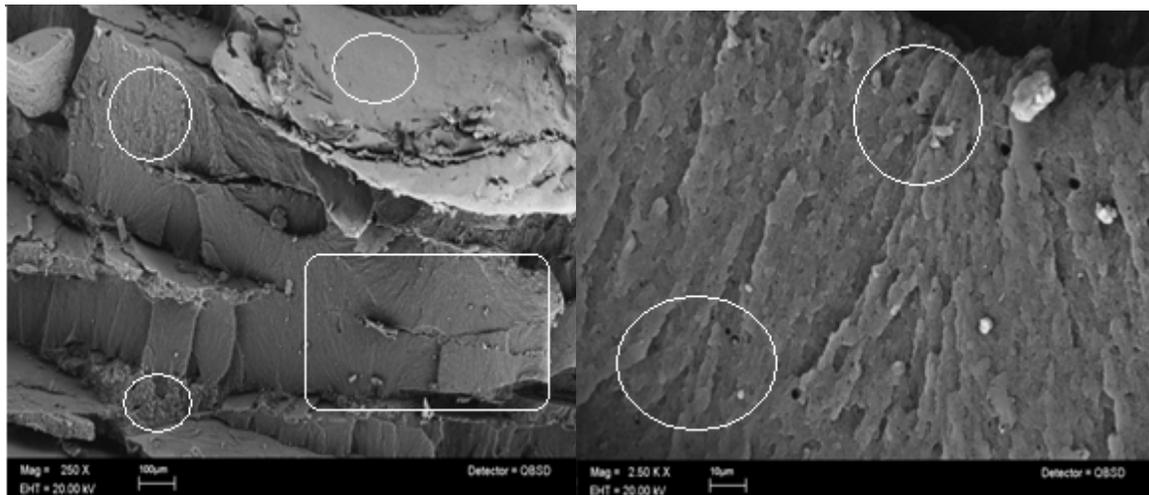
cavernosas creadas a partir de un proceso denominado cavitación, que es la formación de pequeños huecos en la superficie, debido a presiones internas o degradación que confieren fragilidad al material, aunado a las superficies planas que, como ya se dijo, debilitan aún más al material, de estas topologías se puede ver que el material recuperado tras 30 días de hidrólisis presenta una menor resistencia que cuando no había sufrido dicho ataque.

El material virgen también presenta zonas planas de gran longitud, además, de relieves que fragilizan (figura 36 a y b) el material previo a la hidrólisis. Tras ser sometido a dicho tratamiento el ABS virgen presenta al igual que en el material recuperado estas pequeñas cavernas como se puede ver en las figuras 36 c y d.



(a)

(b)

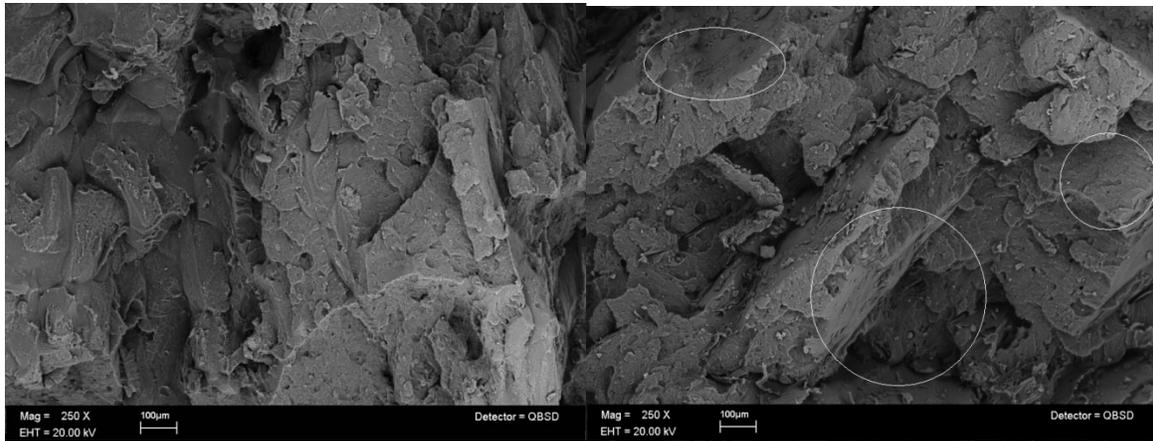


(c)

(d)

Figura 36.-Microscopias ABS virgen (a) 250 aumentos (b) 2500 aumentos. Ambas muestras sin hidrolizar. (c) 250 aumentos (d) 2500 aumentos. Ambas con 30 días de hidrólisis.

La muestra de ABS virgen sometida a 30 días de hidrólisis comienza a presentar la formación pequeños relieves y zonas planas de menor tamaño donde florecen de regiones estriadas que contienen pequeños huecos. El hecho de que las zonas planas sean en mayor cantidad y de menor tamaño sugiere que el material cedió a en diferentes instantes y no de un solo golpe lo que es acompañado de una mayor resistencia. Este resultado concuerda con lo mostrado en las pruebas de tensión donde el material incrementa su resistencia al final de los ciclos.

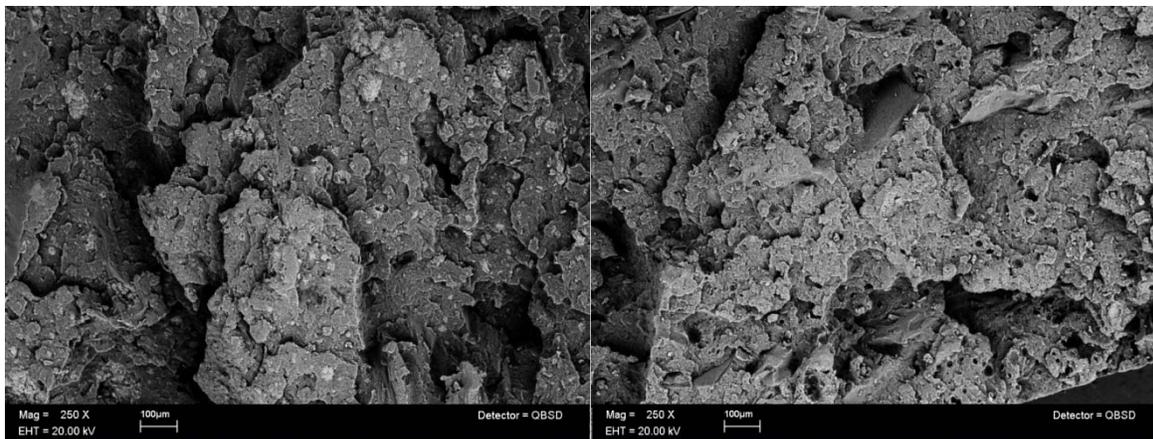


(a)

(b)

Figura 37.-Muestra 1 (a) antes de hidrólisis (b) después de hidrólisis

La figura 37 presenta las microscopias tomadas a 250 aumentos, de la muestra 1, donde se puede ver que para las muestras con hidrólisis (figura 37b) las superficies planas son de mayor longitud y profundidad como la del círculo grande al centro, en lo que respecta a las muestras sin hidrólisis a pesar de mostrar zonas planas estas son pequeñas y de poca profundidad.

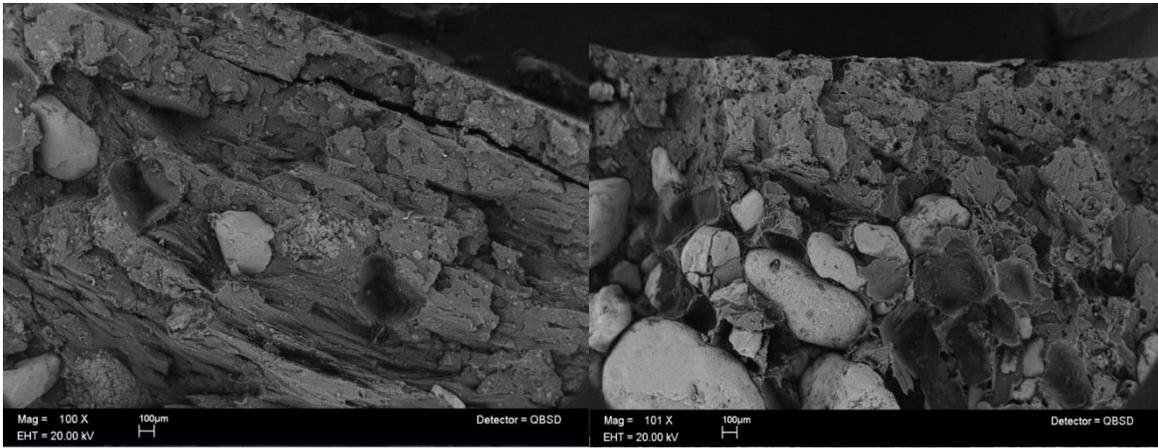


(a)

(b)

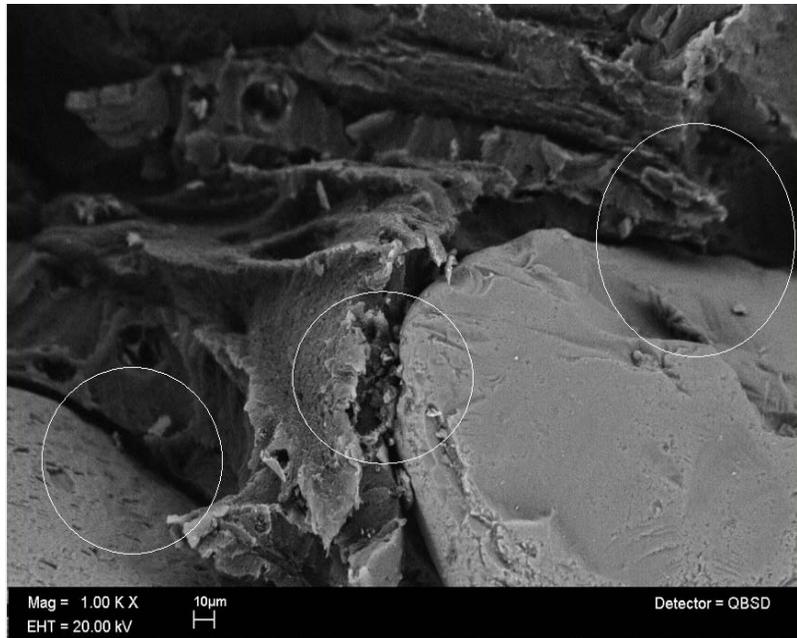
Figura 38.- Microscopias muestra 3S (a) sin hidrólisis (b) con hidrólisis.

Para la muestra 3S mostrado en la figura 38, el material no presenta una variación notoria en la topografía a lo largo de la hidrolisis, se fractura en diversos planos, con fracturas de reducidas dimensiones poco profundas reflejando alta resistencia mecánica como se vio en el apartado de pruebas mecánicas.



(a)

(b)

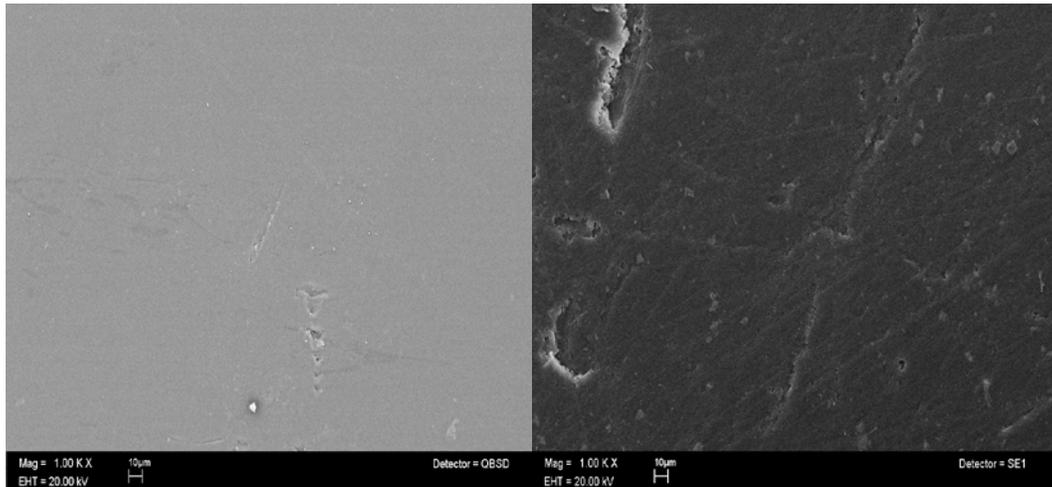


(c)

Figura 39.- Microscopias de la interface arena-ABS a) 100 aumentos, b) 500 aumentos y c)1000 aumentos

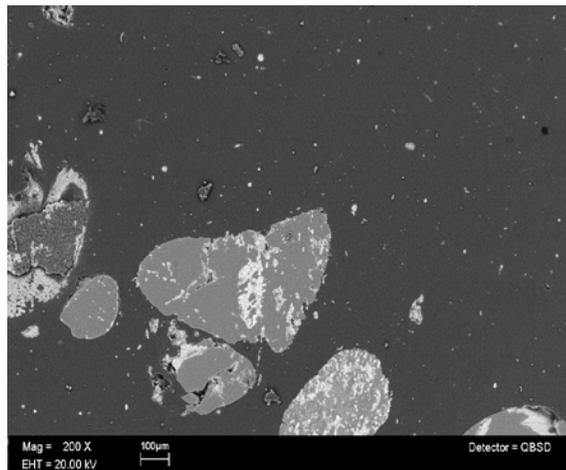
Las figuras 39a y b son microscopias tomadas a 100 aumentos donde se observa que no hay adhesión entre las fases ya que no se aprecia que el ABS opusiera resistencia al desprendimiento del grano de arena dejando tras de ella un espacio hueco perfectamente definido, motivo por el cual decaen las propiedades mecánicas de los especímenes que contienen dicha mezcla.

La figura 39c tomada a 1000 aumentos, muestra un pronunciado espaciamiento entre la arena de río y el ABS, lo cual conlleva fragilidad como ya se mencionó. En los círculos podemos ver dichos espaciamientos que existen entre ambas superficies.



a)

b)



c)

Figura 40. Microscopias del área transversal de la muestra 0 (a), la muestra gp22 (b) y las muestras con arena (c).

De las microscopias tomadas al área transversal de la probeta, al parecer el proceso de pulido elimino los defectos producidos debido al tamaño de la sílice utilizada. Los pequeños relieves como rasguños no son atribuibles a él avance de la hidrólisis si no al corte realizado por la segueta como se aprecian en la figura 40b.

CAPITULO V

CONCLUSIONES

5. Conclusiones

Con la adición de montmorillonita expandida en cantidades de 3% se logró obtener nanocompuestos exfoliados de ABS recuperado, con un incremento en la resistencia a la tensión hasta de un 270%.

La adición de grandes cantidades de arena disminuye las propiedades mecánicas del nanocompuesto debido a su poca adhesión consigo mismo y con los demás materiales.

Con base en la resistencia a la tensión, la temperatura de extrusión donde se obtienen mejores propiedades mecánicas fue 170°C. Debido a que presenta una mayor homogeneidad así como buena apariencia.

El material producido utilizando la mayor cantidad de arcilla expandida que acepta el ABS (3%) presenta mejora hasta en un 70% las propiedades del material virgen a un menor costo. Como referencia el costo por kilogramo del material virgen es de 57 pesos y el nanocompuesto producido de 28.5. Lo que significaría menor cantidad de material necesario a un menor costo. Respecto al material recuperado tiene un mayor costo, pero se utilizaría una menor cantidad de material debido a que es 270% más resistente.

No necesariamente el nanocompuesto más exfoliado presenta las mejores propiedades como se muestra en este trabajo, a pesar de que la muestra 1 es la más exfoliada, tiene mejores propiedades mecánicas la muestra 3S hasta en un 145%.

La presencia del intercalante favorece en la estabilidad en la resistencia a la tensión además de inhibir en el periodo de tiempo estudiado el efecto de la degradación hidrolítica.

La cantidad de arcilla utilizada para el mejoramiento de las propiedades mecánicas del nanocompuesto debe ser menor a 5%, con la finalidad de disminuir la cantidad de grumos.

5.1. Recomendaciones

La cantidad de arcilla utilizada para el mejoramiento de las propiedades mecánicas del nanocompuesto debe ser menor a 5%, con la finalidad de disminuir la cantidad de grumos

De lo dicho por Boldizar y Karahaaliou se podría suponer que el nanocompuesto desarrollado en este trabajo podría ser mejorado si se trabajará con un ABS procedente de un cuarto o quinto recuperado el material resultante presentaría mejores propiedades que el presentado ya que este procede de ABS reprocesado solo por primera vez.

No descartar la posibilidad de usar arena de río, ya que quizá mediante activación química se podría favorecer la cohesión, además de que podría servir si se usan en menores cantidades.

Utilizar una mezcla de ABS de polímeros. Por ejemplo, polietileno, policarbonato o polipropileno. O quizá de una mezcla de ABS recuperado y ABS virgen. Dependiendo de compatibilidad entre materiales.

Uso de una arcilla más económica como la Bentonita además de un cuadro más completo de muestras. Probar las muestras con 2 y 4% para encontrar más específicamente el máximo de arcilla aceptada por el polímero.

BIBLIOGRAFÍA

Bibliografía

- [1] "Nanocompuestos con polímeros". Romo Guadarrama Alina Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, UNAM, 2002.
- [2] "Etude des polymerisations en couche adsorbée I". Blumstein. Bulletin Chemical Society, 1961 pg 899-905.
- [3] "Adsorption of polyvinyl alcohols by montmorillonite", D.J. Greenland. Colloid Science, 1963, 18 pg 647-664
- [4] "Physical properties of Polymers handbook", James E. Mark segunda Ed, Sprynger, Cap. 33.
- [5] "Preparation and thermal properties of ABS/montmorillonite nanocomposite" Wang et al, Polymer degradation and stability, 77 (2002) pg 423.
- [6] "Studies of ABS graft- maleic anhydride/ clay nanocomposites: morphologies, thermal stability and flammability properties, Polymer degradation and stability, 91 (2006) pg 2951
- [7] "Nanocomposite based on poly (ϵ -caprolactone)(PCL)/clay hybrid: polystyrene, ABS, polypropylene and polyethylene". Zheng, X.Wiljie, Polymer degradation and stability, 82 (2003) pg 441.
- [8] "Polymer nanocomposites: synthesis, characterization and modeling". Krishnamoorti, R. American chemical society: Washinton DC 2002
- [9] "Preparation of ABS/montmorillonite nanocomposite using solvent removal method. Pourabas. Polymer 2005, 46, pg 5533-5540
- [10] "Synthesis of exfoliated acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer (ABS) clay nanocomposites: role of clay as a colloidal stabilizer". Choi, Y.S. Xu. M. Polymer 2005, 46, pg 531.
- [11] "Morphological and thermal properties of ABS/montmorillonite nanocomposites using ABS with different AN content". Patino-Soto, A.P. Macromolecular materials and engineering 2007, 3, pg 302.
- [12] "Amphiphilic poly(styrene-b-ethylene oxide)- block-copolymer-intercalated layer silicate and its nanocomposites with ABS resin". Journal of applied polymers science 2004, vol. 94, pg 238.
- [13] "Flammability and thermal stability studies of ABS/montmorillonite nanocomposite". Wang, S. Hu, Y. Polymer international 2003,79, pg 1045.

- [14] “Studies on the thermal stabilization enhancement of ABS: synergistic effect of triphenyl phosphate nanocomposite, epoxy resin and silane coupling agent”. Kim, J. *Polymer degradation and stability* 2002, 77, pg 423.
- [15] “The mechanism of oxidative degradation of ABS resin. Part I. The mechanism of thermooxidative degradation”. J. Shimada and K. Kabuki. *Journal of Applied Polymer Science*, 1968 12, pg 671.
- [16] “The mechanism of oxidative degradation of ABS resin. Part II. The mechanism of photooxidative degradation”. J. Shimada and K. Kabuki. *Journal of Applied Polymer Science*, 1968 12, pg 671
- [17] “Materiales nanocompuestos a base de polietileno de alta densidad y arcillas bentonitas químicamente modificadas”. Roldan Fernández Blanca Isabel. Tesis de licenciatura, Facultad de Química, UNAM. 2007.
- [18] *Ullmann Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley, 5 ed 1985 Vol A21 pg 633-659.
- [19] “Enciclopedia del plástico”, Instituto Mexicano del Plástico Industrial, S.C. (IMPI), México 1997 Tomo 2, Capítulo 12
- [20] “Principles of polymerization”. George Odian, Wiley-Interscience, 4 Ed. pg. 530.
- [21] <http://www.textoscientificos.com/polimeros/abs/obtencion>
- [22] “Enciclopedia del plástico”, Instituto Mexicano del Plástico Industrial, S.C. (IMPI), México 1997 Capítulo 9.
- [23] “Encyclopedia of polymer science and engineering”. Mark Bikales Vol. 1 2da Ed. pg 400.
- [24] “Environmental surface effects on ABS resins “.B. D. Gesner. *Journal of Applied Polymer Science*, 9, pg 3701, 1965.”Thermal oxidation of thermoplastics”. P. G. Kelleher, *Journal of Applied Polymer Science* 1966, 10, pg 843.
- [25] “Comparison of the photo-oxidative behaviour of some polybutadiene-based polyblends”. G.Scott.and M.Tahan, *European Polymer Journal*, 1997, 13 pg 981.
- [26] “Rapid assessment of weathering stability from exposure of polymer films. I. Real and simulated weathering of commercial ABS terpolymers” A. Davis and D. Gordon. *Journal of Applied Polymer Science* 1974, 18, pg 1159.

- [27] “Mineralogía de arcilla y de suelos” Eduardo Besoain, Ed. Serie de Libros y Materiales Educativos. San José, Costa Rica (1985).
- [28] “Enciclopedia del plástico”, Instituto Mexicano del Plástico Industrial, S.C. (IMPI), México (1997) Capítulo IV.
- [29] Biblioteca Asociación Nacional de la Industria Química, Disponible en: “<http://www.aniq.org.mx/provinilo/pvc.asp>”.
- [30] “Polymer-Clay nanocomposites”. Pinnavaia T.J., Beall G.W. Ed. Wiley. England (2000) pag. 4
- [31] “Study on preparation and properties of Acrylonitrile-butadiene-styrene/montmorillonite nanocomposites”. Jamal Aalaie and Rahamatpour, Journal of macromolecular science 2007, 46, 1255.
- [32] “Química la ciencia central” Theodore Brown, 9ª Ed Pearson Prentice hall, Ed 9. 2004.
- [33] “Mechanism of polymer degradation and elimination”, Achim Göpferich, Handbook of biodegradable polymers, 1998, Rapra technology cap 22,
- [34] “Biodegradable polymers for use in surgery — poly(ethylene oxide)/poly(ethylene terephthalate) (PEO/PET) copolymers: 2. In vitro degradation, Polymer” Reed, 1981 Vol 22, 4
- [35] “Polymer Characterization, Laboratory techniques and analysis”, Nicholas P. Cheremisinoff, 1996
- [36] “Química Orgánica”, Leroy G. Wade, Jr. 5ª Ed. Pearson - Prentice Hall, 2004
- [37] “Concise Polymeric Materials Encyclopedia”, CRC Press pp 271,1178-1179,1183-1184
- [38] “Reissue of Characterization of Polymers”, Charles E. Roberts and Robert Simha pp 16-18, 2009, “Introduction to physical polymer science” 2006 pp 349-370
- [39] “Kampf Gunther. “Characterization of plastics by physical methods”. Ed, Hanser Publishers. Germany (1986) pag.33-39.
- [40] “Thermal Characterization Techniques” Marcel Dekkers, Slade, Jenkins., INC, USA (1970) Vol.2.
- [41] “Introduction to thermal analysis, techniques and applications”, Michael Brown 1988

- [42] "Principles of polimerization". George Odian, Wiley-Interscience, 4 Ed. pp. 32-35.
- [43] "Introducción a la ciencia de materiales", Albella & Serratosa..1993
- [44] "Microscopia electronica", González, Roberto.1991
- [45] "Scanning and transmission electron microscopy: an introduction". Fegler, Stanley L. 1993,
- [46] "Trasnsmision electron microscopy: a textbook of material science", Williams ,David B., 1996
- [47] "Extrusión, principios básicos de plásticos" Ramos.. Ed. Limusa. México (1993) Cap. I y VII.
- [48] "Extrusión de plásticos" Anguita Delgado.. Ed. Blume. España (1977).
- [49] "Ingenieria mecánica, tecnología mecánica II", UMMS, Facultad de Ciencias y tecnología, Cochabamba, Bolivia, capítulo 2
- [50] "Estudio de la degradación por hidrólisis de nanocompuestos de policarbonato reciclado", Abel Cortes, , Facultad de Química, UNAM, 2010.
- [51] "Modificación de Distintos tipos de arcillas con alcoholes para la preparación de nanocompuestos con politereftalato de etileno" García García Cristobal, , Facultad de Química, UNAM, 2008.
- [52] "Microcavity Formation in Engineering Polymers Exposed to Hot Water", Robeson L. M., Crisafulli S. T, , Journal of Applied Polymer Science, 1983, Vol. 28, pp. 2925-2936.
- [53] "Degradation of ABS during repeated processing and accelerated ageing", A. Boldizar and K. Möller, Polymer degradation and stability, issue 81(2003) pp 359-366.
- [54] "Thermal degradation of acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) blends", B.E Tigans and L.S Burn, Polymer degradation and stability, issue 76 (2002) pp 425-434.
- [55] "The physics of glassy polymers", Jonh Wiley and Sons, Inc, New York 1973 cap. 8
- [56] "Encyclopediaof polymer science and engineering" Vol. 1 Mark, Bikales 2da Edición

[57] "Processing and properties of nanocomposites". Suresh G. Advani 2007 Ed
World Scientific, pp 247.

ANEXOS

Anexos

Anexo A. Mecanismos de degradación de ABS

Mecanismo de termooxidación de ABS propuesto por Shimada en 1961.

Donde R representa la cadenapolimérica, RH es el *trans-1,4-polibutadieno*, *hv luz*, ROO· un radical polimérico epoxi, ROOH hidroperóxido polimérico, *Inh* una impureza, OH y CO grupos hidroxil o carboxil respectivamente. El paso inicial se da vía la fotólisis del enlace metileno de la estructura de *trans-1,4-polibutadieno* el cual tiene una energía de disociación relativamente baja de 38 kcal/mol que corresponde a una intensidad de 817 mμ.

.. (1)

..... (2)

.....(3)

..... (4)

.....(5)

..... (6)

.....(7)

..... (8)

..... (9)

..... (10)

.... (11)

.....(12)

Al presentar una menor energía de disociación la degradación o depolimerización comienza en el polibutadieno (RH) siendo oxidado por el oxígeno presente durante el calentamiento, produciendo elementos muy reactivos denominados radicales libres, que reaccionan consigo mismos o con la cadena principal del polímero.

Mecanismo de degradación fotooxidativa del ABS propuesto por Shimada 1961.

La degradación comienza con la formación de radicales por acción de la luz, hidronios y cadena “viva” de ABS con un menor peso molecular.

..... (1)

La cadena reactiva o “cadena viva” de polímero reacciona con oxígeno presente, para formar grupos reactivos que a su vez reaccionan con la cadena principal del polímero (RH) generando nuevos radicales libres o cadenas vivas (radical polimérico epoxi, ROO·).

..... (2)

..... (3)

.....(4)

..... (5)

Anexo B. Ficha técnica ABS virgen

Product Information	Terluran® GP-22	 BASF The Chemical Company
Jan 2007		

Product Description

Terluran GP-22 is an easy flowing grade of ABS for injection molding with high resistance to impact and heat deflection.

RHEOLOGICAL	ASTM Test Method	Property Value
Melt Volume Rate 230 °C/3.8 Kg, cm ³ /10min.	D-1238	4.8
Melt Volume Rate 220 °C/10 Kg	D-1238	19
Melt Volume Rate 200 °C/5 Kg	D-1238	1.5
PHYSICAL	ASTM Test Method	Property Value
Specific Gravity	D-792	1.04
Mold Shrink, Linear-Flow (in/in)	D-955	0.0055
Water absorption saturated at 23°C, %	D-570	1
MECHANICAL	ASTM Test Method	Property Value
Rockwell Hardness, R Scale	D-785	103
Tensile Modulus, MPa (psi)	D-638	
23°C (73°F)		2,300 (333,000)
Tensile Strength, Yield (2in/min), MPa (psi)	D-638	
23°C (73°F)		45 (6,520)
Tensile Strength, Break (2in/min), MPa (psi)	D-638	34 (4,930)
Elongation, Yield (2in/min), %	D-638	
23°C (73°F)		2.6
Flexural Modulus, MPa (psi)	D-790	
23°C (73°F)		2,300 (333,000)
Flexural Strength, MPa (psi)	D-790	
23°C (73°F)		65 (9,430)
IMPACT	ASTM Test Method	Property Value
Notched Izod Impact, J/M (ft-lbs/in)	D-256	
23°C (73°F)		300 (5.6)
-18°C (0°F)		100 (1.9)
-30°C (-22°F)		60 (1.1)
THERMAL	ASTM Test Method	Property Value
DTUL @ 264 psi - Unannealed °C(°F)	D-648	78 (172)
DTUL @ 66 psi - Unannealed °C(°F)	D-648	91 (195)
DTUL @ 264 psi - Annealed °C(°F)	D-648	99 (210)
DTUL @ 66 psi - Annealed °C(°F)	D-648	104 (219)
Vicat, A/2 (50 deg. C/h, 50N), °C(°F)	D-1525	96 (204)
UL RATINGS	ASTM Test Method	Property Value
Flammability Rating, 1.5mm	UL94	HB
Relative Temperature Index, 1.5mm	UL746B	
Mechanical w/o Impact, °C		95
Mechanical w/ Impact, °C		80
Electrical, °C		90

BASF Corporation
Styrenics
100 Campus Drive
Florham Park, New Jersey 07932

General Information: InfoPoint: 1-800-238-4075
eMail: basf_infopoint@basf.com
Web address: <http://www.plasticsportal.com/usa>

Page 1 of 2

Ficha Técnica ABS
virgen

ELECTRICAL	ASTM Test Method	Property Value
Volume Resistivity	D-257	>1E13
Dielectric Constant (1000000 Hz, 0,0394 in)	D-150	2.8

Note

Although all statements and information in this publication are believed to be accurate and reliable, they are presented gratis and for guidance only, and risks and liability for results obtained by use of the products or application of the suggestions described are assumed by the user. NO WARRANTIES OF ANY KIND, EITHER EXPRESS OR IMPLIED, INCLUDING WARRANTIES OF MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE, ARE MADE REGARDING PRODUCTS DESCRIBED OR DESIGNS, DATA OR INFORMATION SET FORTH. Statements or suggestions concerning possible use of the products are made without representation or warranty that any such use is free of patent infringement and are not recommendations to infringe any patent. The user should not assume that toxicity data and safety measures are indicated or that other measures may not be required.

Anexo C. Primer Paso Polimerización en Emulsión del ABS.

En el primer paso de la preparación de la resina de ABS se realiza la producción de sustrato poli elastómero. Este sustrato puede ser polibutadieno, copolímero aleatorio de butadieno-estireno (SBR) o butadieno acrilonitrilo (NBR). La proporción de estireno o acrilonitrilo usualmente es menor a 35%.

La reacción generalmente ocurre en un reactor en lotes con agitación, el reactor está diseñado para presiones mayores a 1000 KPa, trabaja volúmenes de entre 10 y 30 M³ y está recubierto para enfriamiento que absorbe los 1350 J/g que produce la reacción, el reactor generalmente es de acero o acero inoxidable.

Tabla 12. Formulación típica del primer paso de formación del ABS por emulsión (formación del sustrato polimérico de polibutadieno).

Componente	Partes (en peso)
Agua	200.0
1,3-butadieno	175.0
Oleato de sodio	4.0
Hidroxiperóxido de cumeno CHP ^a	0.3
Pirofosfato de sodio	2.5
Dextrosa	1.0
Sulfato ferroso	0.05

^ase utiliza como iniciador o catalizador de ABS, caucho sintético, acrilatos y PE, <http://spanish.alibaba.com/product-free/dcp-eva-105148538.html> o <http://es.patents.com/us-3855188.html>.

El aire es inicialmente retirado mediante vacío o por purga con nitrógeno: el agua, los emulsificantes (oleato de sodio o potasio, sales de potasio, etc.), controladores de electrolitos y pH (hidróxido de potasio o pirofosfato de sodio) y agentes de transferencia de cadena (usualmente mercaptanos, sirven para suministrar iones y controlar la distribución de peso molecular terminando la cadenas de crecimiento existentes mientras inicia otra cadena) son agregados al reactor a una temperatura controlada de entre 10-85°C. El butadieno y el sistema iniciador (peróxidos orgánicos, persulfatos, hierro, azúcar, peróxidos, sistemas redox) son

agregados. El látex es retirado mediante destilación relámpago (flash) a vacío de cualquier monómero residual que puede ser colectado para su reuso, éste se extrae por la desgasificación lograda por el vacío. El control del tamaño de partícula e índice de hinchamiento (swell index, una medida del grado de entrecruzamiento) es muy importante, ya que determinan la eficiencia del entrecruzamiento y con esto las propiedades últimas del material. Mediante este proceso se obtienen partículas de entre 0.05-0.5 μm .

Anexo C. Segundo Paso Polimerización en Emulsión del ABS.

El segundo paso es la reacción del estireno y el acrilonitrilo en presencia del polibutadieno previamente formado. Se lleva a cabo en un reactor de acero inoxidable a presión atmosférica y temperatura entre 40 y 85°C.

Tabla 13. Formulación típica de ABS obtenido por emulsión.

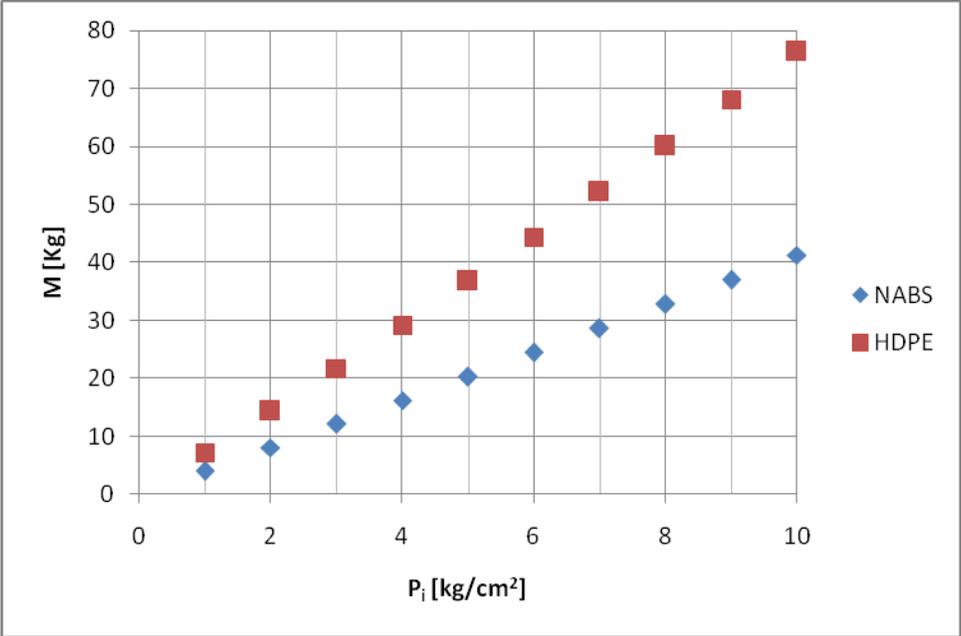
Componente	Partes (en peso)
Agua, incluyendo la del elastómero látex	300
Polibutadieno, contenido en la base	30
Estireno	50
Acrilonitrilo	20
t-hexadecil mercaptano	0.1
Oleato de sodio	0.5
Persulfato de potasio	0.5

La relación del acrilonitrilo-estireno utilizado usualmente es de entre 1:5 y 3:5. La polimerización es iniciada con peróxidos orgánicos, componentes azo, persulfatos o sistemas redox., Para alcanzar una conversión del 90% se requieren de 1 a 4 horas, el monómero residual puede ser retirado con vapor y reutilizado. Los antioxidantes pueden ser agregados al látex para proveer estabilidad térmica. El látex obtenido de este segundo paso es coagulado en uno o varios contenedores agregando compuestos coagulantes (sulfato de aluminio, sulfato de magnesio, cloruro de calcio) y ácidos (sulfúrico o clorhídrico) para después separar la resina que será lavada y secada [23].

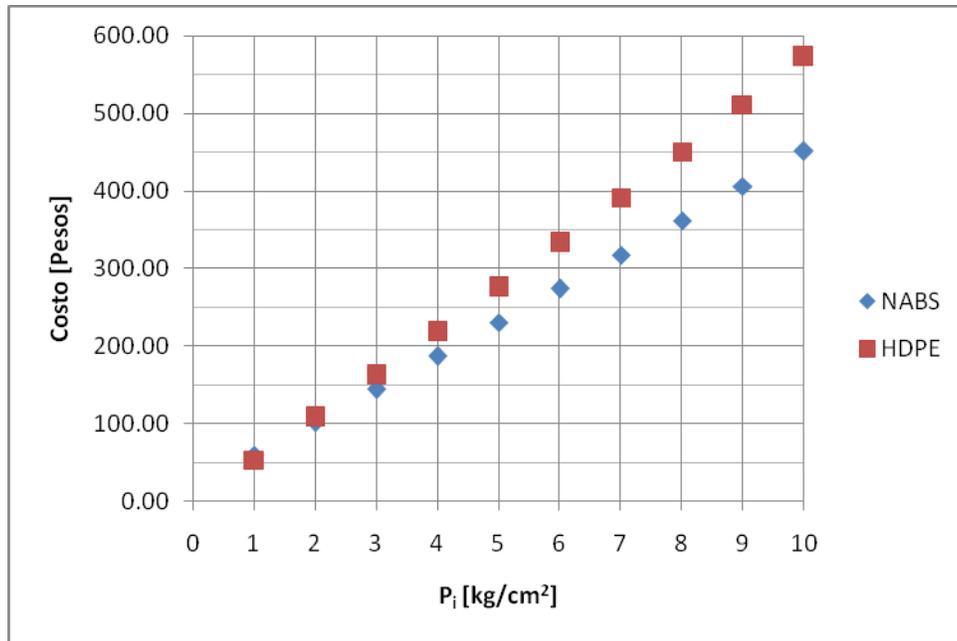
El tamaño de las partículas de esta resina dependerá de la temperatura, concentración de sólidos en el látex, coagulante, agitación y tiempo de residencia.

Anexo D. Comparativa económica de un tanque hecho de HDPE virgen y uno hecho con el nanocompuesto de ABS (NABS).

Cantidad de ABS/MMTE al 3% (NABS) que se requiere para producir un tanque con capacidad nominal de 150 L con un diámetro de 80cm a diferentes presiones comparado con la cantidad que se requiere de polietileno de alta densidad (HDPE) reciclado a diferentes presiones internas o a 50 años según ISO 12162 con $C=1.25$.



Tomando los precios ofrecidos por plásticos “Los Delfines” a marzo del 2011 los cuales son de 7.5 y 10.5 pesos por kilogramo de HPDE y ABS respectivamente, podemos ver que el material producido NABS es más factible económicamente.



Tanto la cantidad de material como el precio del nanocompuesto producido, muestra menores requerimientos. Debemos resaltar que se ahorran \$100 y 22 kg de material a la presión especificada de 8kg.

Notas.-

Los cálculos realizados se llevan a cabo considerando un sobrediseño de 30% y un diámetro externo de 81cm con forma de tanque cilíndrico.

Los datos fueron obtenidos mediante las siguientes expresiones **ISO 12162**.

$$e = PND / (2\sigma_s + PN)$$

Donde:

e = espesor en mm

PN = presión nominal, MPa

D = diámetro externo de la tubería, mm

σ_s = tensión de diseño, MPa

(1 MPa = 10 bar \approx 10 Kgf/cm²)

Relación de Barlow.

$$t = (DP/2S) + c$$

t= espesor en in

P=presión nominal en psi

S=esfuerzo permisible en lb/in²

C= factor de corrosión en in

