



# **UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

## **Materiales Compuestos de PP con Arcilla Modificada**

**TESIS  
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERO QUÍMICO**

**PRESENTA:**

**Daniel Alberto Hernández Flores**



**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 Maldonado**  
**VOCAL:**                           **Profesor: Carlos Guzmán de las Casas**  
**SECRETARIO:**               **Profesor: Minerva Estela Téllez Ortiz**  
**1er. SUPLENTE:**           **Profesor: Eduardo Vivaldo Lima**  
**2° SUPLENTE:**               **Profesor: Gerardo Omar Hernández Segura**

## **SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

**DEPARTAMENTO DE POLÍMEROS DE LA FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM**

### **ASESOR DEL TEMA:**

---

**M. EN C. MARCO ANTONIO URESTI MALDONADO**

### **SUSTENTANTE:**

---

**DANIEL ALBERTO HERNÁNDEZ FLORES**

*A mis padres, Miguel Ángel Hernández Díaz y María Guadalupe Flores Pérez, por su amor y por enseñarme a nunca rendirme a pesar de las adversidades.*

“Imagine all the people,  
Living life in peace.  
You may say that I'm a dreamer,  
But I'm not the only one...”  
John Lennon, *Imagine*, Apple/EMI, 1971

---

## **Agradecimientos**

Primero quiero agradecer a la máxima casa de estudios por darme la gran oportunidad de formarme como profesionista. Gracias a mi segunda casa, gracias UNAM.

Asimismo, quiero agradecer a las siguientes personas e instituciones:

- A la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación por los estudios de Espectrometría Infrarroja y de Cristalografía de Rayos X.
  - Al Instituto de Fisiología Celular por los microcortes realizados a las muestras.
  - Al IQ. Iván Puente Lee por la realización de las microscopías electrónicas de transmisión.
  - Al Dr. Alberto Tecante por permitirme realizar las pruebas mecánicas en su laboratorio.
  - A los profesores Carlos Guzmán de las Casas y Minerva Estela Téllez Ortiz por sus asesorías.
  - Al M. en C. Marco A. Uresti no sólo por ser mi asesor de tesis, también por brindarme su amistad.
  - A todos los profesores (desde el preescolar y hasta la universidad), que no sólo me han compartido sus conocimientos de sus respectivas materias, sino también de sus experiencias en la vida.
  - A mis amigos con los que he vivido muchas aventuras y desventuras.
  - A mi familia que me ha apoyado de forma incondicional en mis estudios.
-

## I. Índice

Dedicatoria	
Agradecimientos	
I. Índice	
II. Glosario de términos	
III. Resumen	
1. Introducción	1
Objetivos	3
Objetivo General	3
Objetivos Particulares	3
Hipótesis	3
2. Antecedentes	4
2.1. Polímeros	4
2.2. Generalidades del Polipropileno	5
2.2.1. Clasificación	6
2.2.2. Polimerización catalizada por metalocenos	8
2.2.3. Producción Industrial	10
2.2.4. Polipropileno Comercial	15
2.2.5. Injerto de MAH en el polipropileno (PP-g-MAH)	16
2.3. Materiales Compuestos	18
2.3.1. Definición de material compuesto	28
2.3.2. Clasificación de los materiales compuestos	20
2.3.3. Aplicaciones y limitaciones de los materiales compuestos	22
2.4. Materiales compuestos de matriz orgánica: Constituyentes	23
2.4.1. Matrices. Generalidades	23
2.4.2. Matrices termoplásticas	24
2.4.3. Refuerzos	25
2.5. Arcillas	29
2.5.1. Clasificación	29
2.5.2. Propiedades Físico-Químicas	30
2.5.3. Montmorillonita	33
2.6. Dispersión de la nanoarcilla	35
2.6.1. Intercalación Química	36
2.6.2. Compuestos orgánicos como especie químicamente intercalante	37
2.7. Procesos de Transformación	39
2.7.1. Moldeo por inyección	39
2.7.2. Moldeo por extrusión	40
2.7.3. Moldeo por compresión	40

---

2.8. Técnicas de Caracterización	42
2.8.1. Difracción de rayos X	42
2.8.2. Espectroscopía Infrarroja	43
2.8.3. Microscopía electrónica	43
2.9. Propiedades Mecánicas	44
2.9.1. Resistencia a la tensión y deformación	45
2.9.2. Ensayos de tracción	46
2.10. Método de Taguchi	49
3. Desarrollo Experimental	51
3.1. Materiales	51
3.2. Equipos	52
3.3. Esquema General de Trabajo	53
3.4. Obtención de Arcilla Bentonita Modificada	54
3.4.1. Metodología	54
3.4.2. Cálculos de los gramos de DDA y HCl	55
3.4.3. Preparación de la Arcilla Modificada	56
3.4.4. Intercalación del catión $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_3]^+$ en la galería de la arcilla	57
3.4.5. Muestra testigo	58
3.4.6. Caracterización de la arcilla modificada por difracción de rayos X	58
3.4.7. Manejo de residuos	58
3.5. Obtención de los materiales compuestos	59
3.5.1. Metodología	59
3.5.2. Cálculos para realizar las inserciones de MMT en PP	59
3.5.3. Estudios exploratorios para el moldeo por inyección y extrusión	60
3.5.4. Preparación de la mezcla principal por inyección	62
3.5.5. Preparación de los materiales PP-MMT modificada por extrusión	62
3.6. Ensayos de tracción	63
3.6.1. Metodología	63
3.6.2. Estudios exploratorios para el moldeo por compresión	63
3.6.3. Elaboración de Probetas	64
3.7. Caracterización de los materiales compuestos	65
3.7.1. Microscopía electrónica de transmisión (MET)	65
4. Resultados y discusión	66
4.1. Resultados de la obtención de arcilla bentonita modificada	66
4.1.1. Observaciones de propiedades físicas (visual)	66
4.1.2. Expansión de la arcilla	67
4.1.3. Factores que influyen en la intercalación de la arcilla	69
4.2. Resultados de la obtención de los materiales compuestos	73
4.2.1. Intercalación-exfoliación por fusión	73

---

4.3. Resultados de la caracterización de los materiales compuestos	74
4.3.1. Ensayo de tracción	74
4.3.2. Microscopía de transmisión electrónica	77
5. Conclusiones	81
6. Trabajo a futuro	83
7. Bibliografía	84
IV. Apéndice A	88
V. Apéndice B	91

## II. Glosario de términos

MMT	Montmorillonita
DDA	Dodecilamina
PP	Polipropileno
MAH	Anhídrido maleico
PP-g-MAH	Polipropileno injertado con MAH (ej. Polibond)
MMT-DDA	Arcilla modificada químicamente con DDA
PP/MMT-DDA	Compuesto obtenido de la mezcla de PP y MMT-DDA
PP/Testigo	Compuesto obtenido de la mezcla de PP y muestra testigo
CIC	Capacidad de intercambio catiónico
HCl	Ácido clorhídrico
MET	Microscopia electrónica de transmisión
IR	Espectrometría infrarroja
USAI	Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación
MB	Master batch (lote o mezcla principal)
RPM	Revoluciones por minuto
UV	Radiación ultravioleta

### III. Resumen

Un Material Compuesto es aquel que está formado por dos o más componentes, físicamente distintos y mecánicamente separables, que aportan una acción combinada que permite obtener un material final con propiedades distintas que las que presenta cada componente por separado.

En este trabajo se buscó elaborar materiales compuestos de polipropileno y montmorillonita (MMT). Ésta se utilizó como refuerzo ya que es una arcilla de filosilicatos trilaminares (partículas).

La montmorillonita se modificó a partir de una amina, mezclándose en un recipiente con ácido clorhídrico y agua destilada a 80 °C con agitación constante por una hora. Se extrajo la espuma generada en la reacción, se secó a temperatura ambiente por una semana y se tamizó para obtener un tamaño de partícula menor de 0,125 mm. La MMT modificada se introdujo en la matriz polimérica (PP) a partir del mezclado en fundido por extrusión. Finalmente, se realizaron ensayos de tracción (módulo elástico); preparando probetas de acuerdo a la norma ASTM-D638-08, usando la técnica de moldeo por compresión.

Las mejores condiciones de elaboración y procesamiento de los materiales se seleccionaron a partir de un diseño de experimentos. El material obtenido a partir de MMT – DDA manifestó propiedades superiores con respecto a las propiedades del Testigo. Las condiciones con las que se obtuvo mayor aumento del módulo elástico en los materiales corresponden a las siguientes: Concentración de montmorillonita injertada en la matriz poliméricas: 5%, temperatura del rotor, 160 °C; temperatura del dado, 170 °C; rapidez del rotor: 186 RPM. El material obtenido bajo estas condiciones tuvo un aumento en su módulo elástico del 70% con respecto al PP puro.

---

## 1. Introducción

Cuando se elige un celular se evalúan sus cualidades y el precio, pero en ningún caso se cuestiona el tipo de materiales que lo constituyen. Aunque parezca que los materiales se encuentran inertes en nuestras vidas, éstos se pueden equiparar a la energía como recurso básico para la humanidad. Históricamente, el desarrollo y la evolución de las sociedades han estado íntimamente vinculados a la capacidad de sus miembros para producir y conformar los materiales necesarios para satisfacer sus necesidades. Es por eso que el estudio sobre los materiales tiene una gran relevancia para los científicos. <sup>[10]</sup>

En la actualidad se usan mucho los materiales de matriz polimérica. Se utilizan en la industria automovilística, naval, aeronáutica, aeroespacial, electrónica, de material deportivo y de la construcción, reemplazando a los metales en muchas aplicaciones. <sup>[10]</sup>

Con el fin de obtener un cambio en las propiedades de los materiales poliméricos es habitual la aditivación del polímero con diferentes compuestos, sean de origen natural o de origen sintético. Esta adición de compuestos tiene como finalidad incrementar la resistencia mecánica o la resistencia al impactó o incluso en algunos casos modificar otras propiedades como la conductividad eléctrica o la permeabilidad a los gases. <sup>[34] [35]</sup>

Es posible observar que en la aditivación de los compuestos de tipo convencional existe una marcada separación a nivel microscópico entre la fase orgánica y la inorgánica sin que haya interacciones significativas entre ellos <sup>[36]</sup>. Sin embargo, por medio de un tratamiento superficial del agente inorgánico se puede generar en el compuesto una dispersión a nivel microscópico <sup>[37]</sup>.

Existe una amplia variedad de refuerzos tanto naturales como sintéticos que se encuentran en disposición, con condiciones específicas, de intercalar un polímero. Los compuestos basados en silicato laminar o arcilla están siendo estudiados ampliamente, probablemente porque el material arcilloso del que parten es

fácilmente rechazado y porque su química de intercalación ha sido estudiada durante mucho tiempo <sup>[38]</sup>.

El compuesto polímero/silicato laminar es un híbrido entre la fase orgánica (el polímero) y la fase inorgánica (el silicato). Pasando a ser obtenidas dos tipos de estructuras: compuestos intercalados, donde las cadenas del polímero se encuentran inmersas entre los estratos de silicato y los compuestos exfoliados, donde los estratos de silicato separados e individuales están más o menos uniformemente dispersos en la matriz polimérica <sup>[39]</sup>.

Las propiedades de un material compuesto deben de ser superiores y posiblemente únicas con respecto a las propiedades originales de los materiales por separado, siendo parte crucial la dispersión de la arcilla en el polímero.

Derivado de lo anterior, en el presente proyecto de investigación se busca encontrar las condiciones adecuadas de elaboración de compuestos polímero/arcilla con el propósito de mejorar sus propiedades mecánicas, teniendo en cuenta su posible aplicación en la industria.

A continuación se presentan los objetivos del proyecto:

## Objetivos

### Objetivo General

Obtener y caracterizar un material compuesto de PP/MMT.

### Objetivos Particulares

- Obtener MMT químicamente modificada a partir de dodecilamina.
- Variar las concentraciones del ácido clorhídrico y de la dodecilamina en el proceso de obtención de la MMT modificada para estudiar su efecto.
- Encontrar las condiciones idóneas para procesar los materiales PP/MMT modificada a partir de mezclado en fundido por extrusión.
- Caracterizar los materiales compuestos obtenidos por medio de estudios de difracción de rayos X y microscopía electrónica.
- Preparar probetas de los materiales compuestos a partir de moldeo por compresión y realizar ensayos de tracción (evaluación del módulo de elasticidad).
- Determinar las mejores condiciones de proceso a partir de los resultados obtenidos de la caracterización del material.

## Hipótesis

Al modificar químicamente la arcilla con dodecilamina, se espera obtener una mejor compatibilidad con el polipropileno, de tal manera que se obtenga un cambio en las propiedades mecánicas del material PP/Arcilla modificada procesado a partir de mezclado en fundido por extrusión.



## 2.2. Generalidades del Polipropileno <sup>[3]</sup> <sup>[4]</sup> <sup>[5]</sup>

El polipropileno (PP) es uno de los polímeros de mayor crecimiento en el mundo. Una investigación de mercado reciente prevé que el consumo de polipropileno llegara a 51 millones de toneladas a finales del 2010 <sup>[2]</sup>.

El polipropileno es un termoplástico que pertenece a la familia de las poliolefinas, se obtiene a través del monómero propileno. Cumple una doble tarea, como plástico y como película. Como plástico se utiliza para hacer cosas como envases para alimentos capaces de ser lavados en un lavaplatos. Esto es factible porque no funde por debajo de 160 °C. Como película, el polipropileno se utiliza para hacer alfombras de interior y exterior, la clase que se encuentra siempre alrededor de las piscinas y las canchas de mini-golf <sup>[4]</sup> y bolsas de BOPP (Polipropileno bioorientado).

Estructuralmente es un polímero vinílico (Ver la Figura 2.2), similar al polietileno, sólo que uno de los carbonos de la unidad monomérica tiene unido un grupo metilo. El polipropileno se puede producir a partir del monómero propileno, por polimerización con catalizadores Ziegler-Natta o por polimerización catalizada por metallocenos.

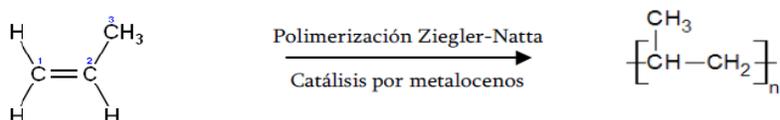


Figura 2.2. Reacción del polipropileno.

Actualmente se modifican sus propiedades para hacerlo más tenaz, más rígido o más flexible y más translúcido según la aplicación. Esto se logra de varias formas:

- Por copolimerización
- Mezclándolo con otros polímeros
- Controlando peso molecular y distribución de pesos moleculares
- Usando aditivos y refuerzos

Los recursos anteriormente mencionados corrigen dos defectos del polipropileno:

- Su fragilidad que empieza a manifestarse cerca de 0°C.
- Su inherente vulnerabilidad a la degradación oxidativa.

El polipropileno es un material rígido, debido a su alto grado de cristalinidad y su temperatura de transición vítrea está entre -10 y -18°C.

Actualmente, el polipropileno es el termoplástico más utilizado como matriz, sobre todo el isotáctico.

### 2.2.1. Clasificación <sup>[3]</sup> <sup>[5]</sup>

- Estructura química:

Con los catalizadores desarrollados por G. Natta y K. Ziegler se obtuvieron los tres productos isómeros del PP, ésta estereoregularidad se le denomina “tacticidad”, y se clasifica en:

- a) Isotáctico
- b) Sindiotáctico
- c) Atáctico

#### a) Isotáctico

Se caracteriza por una misma posición estereoquímica de los radicales metilo a lo largo de la cadena (Ver la Figura 2.3), que permite cristalizar. Esto se refleja principalmente en valores altos de propiedades mecánicas y térmicas.

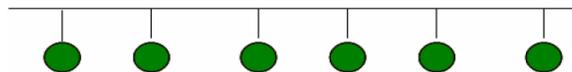


Figura 2.3. Ordenamiento isotáctico del radical metilo.

La cadena molecular del PP isotáctico no tiene forma lineal como el PE, ya que sus cadenas toman una forma helicoidal con tres moléculas en cada vuelta.

### b) Sindiotáctico

En esta estructura los radicales metilo, están alternados a lo largo de la cadena de manera ordenada estereoquímicamente (Ver la Figura 2.4). La dificultad de síntesis de esta estructura no ha permitido su comercialización hasta ahora, si bien las últimas noticias apuntan a su aparición en el mercado con mejores propiedades en cuanto a resistencia al impacto, flexibilidad y claridad que las de PP isotáctico.

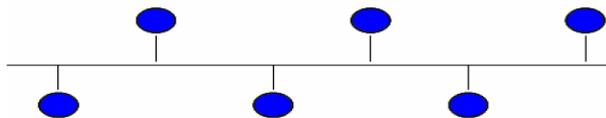


Figura 2.4. Ordenamiento sindiotáctico del radical metilo.

### c) Atáctico

En el PP atáctico, los radicales metilo, se encuentran al azar en la cadena (Ver la Figura 2.5). El PP atáctico es una cera que apenas tiende a cristalizar, ya que carece de ordenamiento espacial.

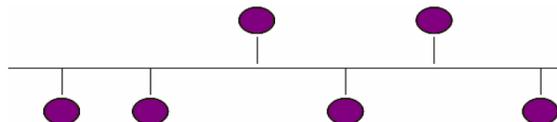


Figura 2.5. Ordenamiento atáctico.

Por consiguiente, su densidad y resistencia mecánica son menores al isotáctico, así como las temperaturas de reblandecimiento y fusión; es una cera que tiene algunas aplicaciones como termoplástico. El PP atáctico se usa para revestir techos de edificios y tiene la función de impermeabilizante, entre otras aplicaciones.

- Por materias primas <sup>[7]</sup>:

- Homopolímero: Están formados por una sola unidad estructural (propileno). Es sintetizado a partir del monómero bajo condiciones controladas de presión y temperatura, en presencia de un catalizador de quinta generación.
- Copolímero: Contienen dos o más unidades estructurales. Estas combinaciones de monómeros se realizan para modificar las propiedades de los polímeros y lograr nuevas aplicaciones.
  - De impacto: Se elabora a partir de la dispersión del propileno con hule etilenopropileno (EPR).
  - Aleatorio: Es un polímero que se obtiene al azar al agregar ciertos porcentajes de otro monómero, como el etileno, al proceso de obtención del PP homopolímero.

### **2.2.2. Polimerización catalizada por metallocenos** <sup>[4]</sup>

La 5<sup>o</sup> generación de catalizadores llegó a principios de la década de los '90 con el empleo de metallocenos como catalizadores y MAO (metilaluminoxano) como cocatalizador.

Los catalizadores homogéneos basados en metallocenos fueron desarrollados como herramienta para investigar el mecanismo de polimerización de los catalizadores Ziegler-Natta heterogéneos, pero debido a su enorme potencial en procesos de polimerización de olefinas, muy pronto se produjo un importante desarrollo en este campo de investigación. El sistema catalítico está formado por un metalloceno (un compuesto formado por dos aniones ciclopentadienilo unidos a un átomo metálico central con estado de oxidación II), de un metal de transición del grupo IV (Ti, Zr, Hf, etc.) y un compuesto de aluminio, generalmente metilaluminoxano (MAO), que actúa como cocatalizador. Los aluminoxanos consisten en unidades oligoméricas de  $[-Al(Me)O-]$  que pueden estar en forma lineal y/o cíclica, como se muestra en la siguiente figura.

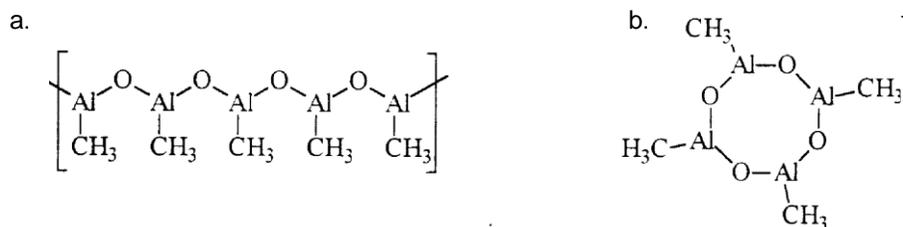


Figura 2.6. (a) Estructura lineal y (b) Estructura cíclica del MAO.

A diferencia de los catalizadores Ziegler-Natta, los cuales presentan centros activos con diferente estereoselectividad, los catalizadores metallocénicos tienen una estructura molecular definida. Esto permite no solo la producción de polímeros extremadamente uniformes con distribuciones estrechas de pesos moleculares, sino también correlacionar la actividad y la estereoregularidad con la estructura molecular del catalizador. El uso de catalizadores metallocénicos para síntesis de poliolefinas se conoce desde finales de la década de los '50. Sin embargo, su empleo en reactores comerciales no era posible debido a su extremadamente baja actividad y al pobre control estereoquímico. Posteriormente se realizaron varias modificaciones a estos catalizadores con el objetivo de obtener sistemas homogéneos con alta actividad y una buena estereoselectividad. Las modificaciones incluyeron distintos tipos de ligandos, el tamaño de éstos y la presencia de puentes ligandos a los dos anillos que dan al catalizador mayor rigidez y varían la apertura del anillo.

Los desarrollos importantes en la catálisis metallocénica se logró al utilizar metilaluminoxano (MAO) como cocatalizador y de dicloro zirconoceno como catalizador. En cuanto a la polimerización de propileno, el descubrimiento del sistema catalítico formado por dicloruro de rac-etilen-bis(1-indenil)zirconio(IV) y metilaluminoxano cíclico permitió la síntesis de polipropileno isotáctico mientras que el de dicloruro de isopropileno(1-fluorenil-ciclopentadienil)zirconio(IV) hizo lo propio con el polipropileno sindiotáctico. En las Figuras 2.7 y 2.8 se muestran la simetría y estructura de estos catalizadores.

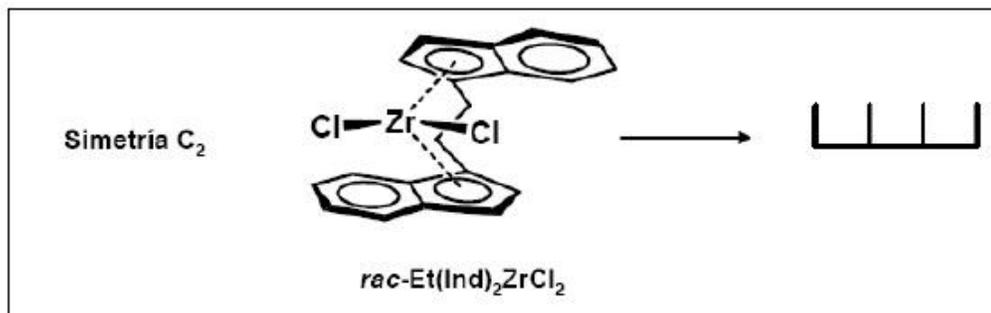


Figura 2.7. Simetría y estructura del dicloruro derac-etilen-bis(1-indenil)zirconio(IV).

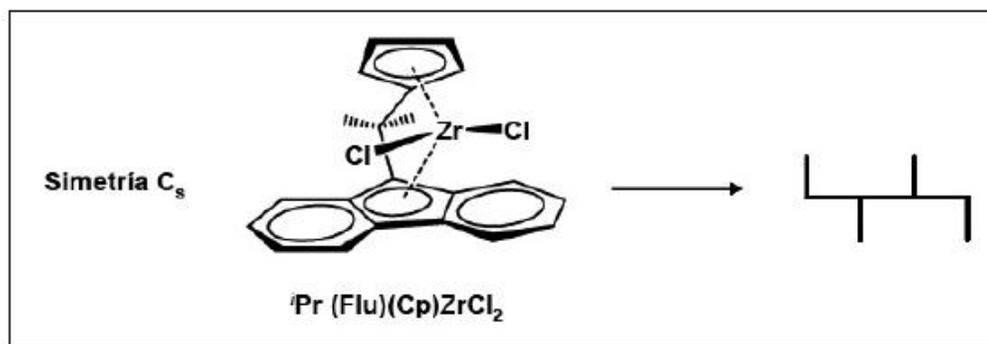


Figura 2.8. Simetría y estructura del dicloruro de isopropilen(1-fluorenil-ciclopentadienil)zirconio(IV).

A partir de éstos se han desarrollado cientos de catalizadores para cada fin. Los metallocenos que se utilizan en la polimerización de propileno están basados en zirconocenos soportados sobre sólidos inertes para preservar el tamaño y la forma de la partícula. Esto los hace más compatibles con los procesos tecnológicos más avanzados de la mayoría de las empresas productoras. Las patentes de los catalizadores metallocénicos de uso industrial le pertenecen a las siguientes empresas: Hoeschst, Exxon, Fina, Mitsui y BASF. En 1995, ExxonMobil fue la primera empresa en comercializar PP metalocénico.

### 2.2.3. Producción Industrial

Los procesos comerciales para la obtención del polipropileno son varios, pero pueden clasificarse en tres:

### a. Polimerización en suspensión

El proceso Montecatini (Montedison) fue el primer proceso industrial, y sigue siendo el más representativo. Se distinguen las siguientes etapas: preparación del catalizador; polimerización; recuperación de monómero y solvente; remoción de residuos de catalizador; remoción de PP atáctico y de bajo peso molecular; secado del producto; adición de modificadores y extrusión del polímero.

El sistema catalítico consiste en  $TiCl_3$  con monoclorodietilaluminio,  $Al(C_2H_5)_2Cl$ , en solución en heptano. El  $TiCl_3$  se prepara primero por reducción de tetracloruro de titanio con trietilaluminio, en un reactor con agitación de acero inoxidable, y luego se introduce al reactor de polimerización. El propileno se polimeriza en estado líquido a temperatura entre 60 y 80 °C, y presión entre  $0,5 \times 10^6$  y  $1,2 \times 10^6$  Pa absolutos (entre 5 y 12 atm). El proceso de polimerización es continuo, se realiza en heptano y se utiliza hidrógeno para reducir el peso molecular. El lodo que contiene el polímero se pasa a un reactor donde se separa parte del propileno no reaccionado, se purifica y recicla; el catalizador se descompone por reacción en metanol, en presencia de HCl anhidro, y se neutraliza con solución de KOH al 50%. Los solventes se eliminan por centrifugación. La mezcla de agua, metanol y heptano conteniendo el polímero atáctico se envía a una columna en la cual los solventes son arrastrados por vapor. El polímero atáctico se recupera por el fondo de la columna. El polímero suspendido en agua se centrifuga y se transfiere a un secador. Una vez seco, se mezcla con aditivos (antioxidantes en particular), se extruye en forma de gránulos y se almacenan. En la Figura 2.9 se observan las etapas del proceso de polimerización en suspensión.

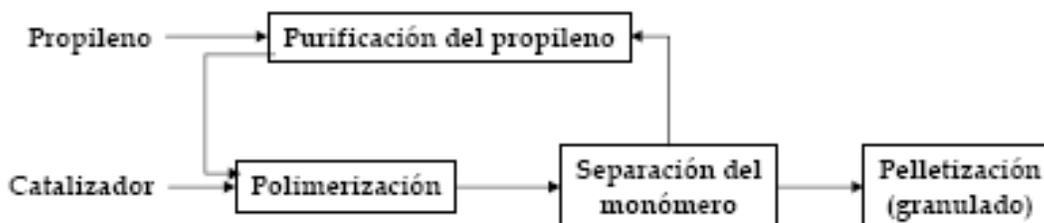


Figura 2.9. Etapas del proceso de polimerización en suspensión.

## **b. Polimerización en masa**

Los procesos industriales se distinguen por la elección del reactor y el catalizador: los procesos Phillips, Montedison y Solvay utilizan uno o varios reactores loop (bucle) conectados en serie, mientras que Dart Industries y Sumitomo utilizan reactores continuamente agitados; los catalizadores son muy activos (desarrollados por Montedison/Mitsui Petrochemical) o súper activos (desarrollados por Himont). El proceso Himont, desarrollado por las compañías Montedison, Mitsui y Hercules, es uno de los más representativos, y permite obtener PP y sus copolímeros.

El proceso Himont, denominado Spheripol o Hypol (Mitsui Petrochemical) dependiendo de sus diferentes versiones, es continuo y se basa en un catalizador de 4ª generación (Ti/MgCl<sub>2</sub>, un alquilaluminio, un donador de electrones). En un reactor de tipo bucle, la mezcla reaccionante fluye impulsada por una bomba axial (no requiere agitación externa); alcanzando una rapidez alta (flujo turbulento, Re alto) lo que previene la deposición de polímero en las paredes del reactor; el área de transferencia de calor por unidad de volumen es más alta que en un reactor agitado, lo que permite un mejor control de temperatura y mayor productividad. El tiempo de residencia en el reactor se puede alterar, variando la rapidez de recirculación. El propileno, que se puede diluir en propano (hasta el 40%), se alimenta al reactor en presencia de catalizador e hidrógeno. La temperatura de reacción es de entre 65 y 80°C, y la presión de unos  $3,4 \times 10^6$  Pa absolutos (33 atm). La mezcla de reacción circula rápidamente, y contiene hasta 50% de sólidos. El Polímero y monómero que no reaccionó se separan en un tanque flash a  $1,6 \times 10^6$  Pa absolutos (unas 16 atm). El monómero se recircula al reactor, y se remueve el propano sobrante. A un reactor de lecho fluidizado ingresan las partículas de polímero y vapor de agua, con el fin de desactivar el catalizador. El secado se realiza con nitrógeno. El polímero se obtiene en forma de partículas esféricas con diámetro entre 1,5 y 2 mm y distribución de tamaño estrecha. La productividad es del orden de 20 kg/g catalizador soportado (1.000 kg/g Ti). El índice de isotacticidad es de 97%. El peso molecular se controla por adición de

hidrógeno durante la reacción, y también utilizando compuestos organometálicos derivados de zinc o cadmio. En la Figura 2.10 se observa el proceso Sheripol.

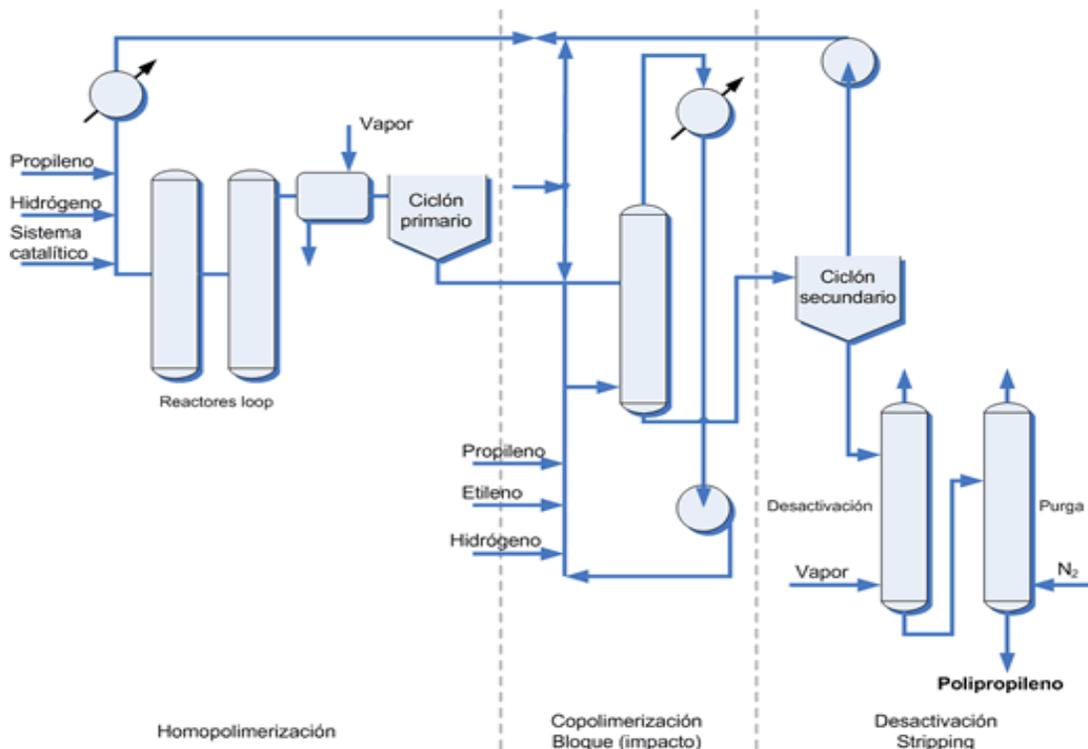


Figura 2.10. Proceso Sheripol.

### c. Polimerización en fase gas

Los procesos en fase gas aparecieron casi simultáneamente con el proceso en masa. Esta tecnología fue revolucionaria porque evitaba completamente la necesidad de un solvente o un medio líquido para dispersar los reactivos y productos del reactor. También eliminaba la separación y recuperación de grandes cantidades de solventes o de propileno líquido que era necesaria en los procesos con reactores en suspensión o masa.

El proceso Unipol es uno de los más representativos para la obtención de polipropileno a partir de polimerización en fase gas. Las plantas Unipol-Shell, puestas en marcha en 1986, combinan las tecnologías de Union Carbide y Shell. Lo más visible en este proceso, es el alto reactor de lecho fluidizado con su sección superior expandida para reducir la velocidad del gas y el arrastre de polvo. La

alimentación continua de catalizador, comonomero, hidrógeno y propileno se mezcla continuamente en lecho fluidizado de fase densa del polvo. El calor de reacción se remueve con un gran enfriador mediante un bucle de recirculación de gases.

En este sistema se dice que el lecho fluidizado se comporta como un reactor de mezcla perfecta, sin la necesidad de separación de partículas gruesas. No se requiere agitación mecánica. Las condiciones de reacción son  $<88^{\circ}\text{C}$  y  $<40$  bar, generalmente  $70^{\circ}\text{C}$  y 35 atm. El reactor de impacto trabaja a la misma temperatura pero a presión más baja, aproximadamente 17 atm. El polvo de producto y el gas asociado se descargan justo debajo del plato distribuidor por válvulas temporizadas hacia un separador ciclónico y luego directamente a un recipiente de purga para remover el monómero residual. No se necesita la remoción del catalizador ni la extracción del polímero atáctico debido al uso de modernos catalizadores Shell en el proceso Unipol. En la Figura 2.11 se observa el proceso Unipol.

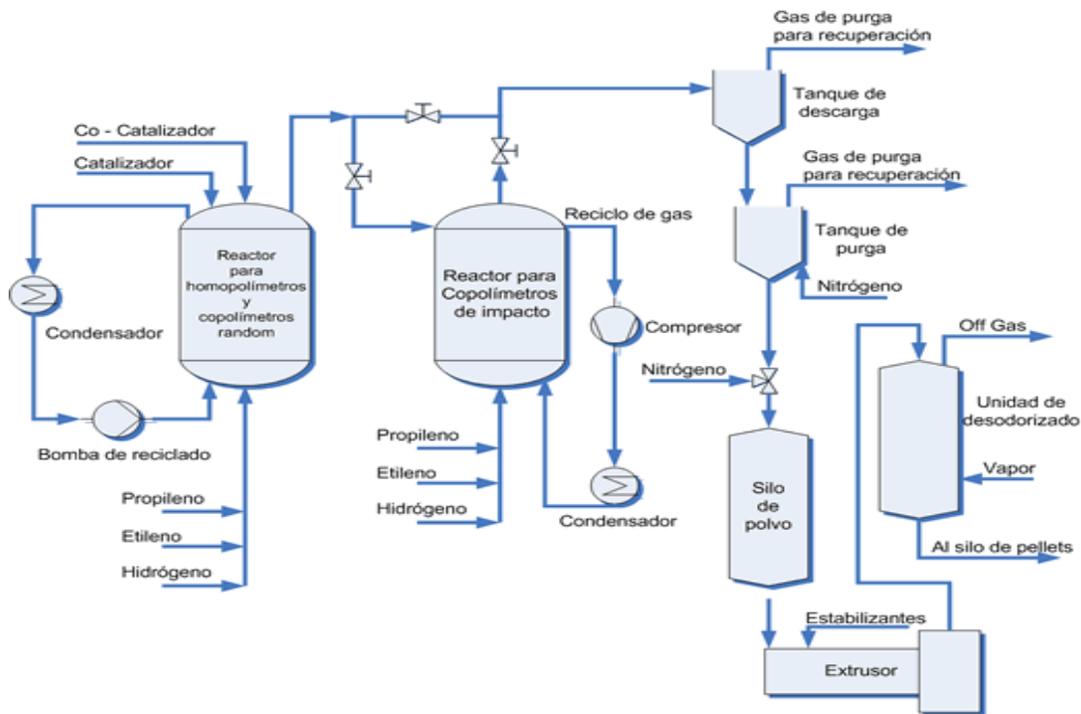


Figura 2.11. Proceso Unipol

### **2.2.4. Polipropileno Comercial**

El PP comercial es un polímero estereoespecífico en el que las unidades del Polipropileno están unidas cabeza con cola y los grupos metilo están colocados en el mismo lado de las cadenas poliméricas. Esta estructura isotáctica le imparte al polímero sus notables propiedades:

- Gran rigidez.
- Excelente rango de elongación a la ruptura.
- Buena resistencia a los ácidos, a las bases y a los disolventes.
- Alta resistencia térmica, superior a los polietilenos.

Sus desventajas son:

- Susceptible a la degradación oxidativa por los hidrógenos terciarios que contiene.
- Fragilidad cerca de cero grados centígrados, pero esto se corrige agregando modificadores de impacto.

El PP puede ser modificado por medio de cargas como el carbonato de calcio, talco y la mica, o reforzantes como las fibras de vidrio.

Cuando se requiere alta resistencia al impacto, se le mezcla con elastómeros de etilenopolipropileno, principalmente para aplicaciones específicas como defensas y otras piezas automotrices.

En el proceso de formulado, se usan agentes de nucleación para que el PP cristalice más rápido y los clarificantes que además de acelerar el proceso de cristalización disminuyendo el tamaño de los cristales en una especie de red lo cual conduce a la obtención de piezas más transparentes y reduce los ciclos de moldeo.

El PP no puede utilizarse a intemperie sin estabilizadores apropiados debido a la presencia de átomos de hidrogeno de desprendimiento fácil en los átomos de carbono terciario. Dado que el negro de humo dispone de muchos electrones

libres, puede añadirse a polímeros como al PP para retrasar la degradación de radicales libres. Es costumbre añadir cantidades pequeñas de otros antioxidantes, como los tioles alifáticos o los disulfuros, para aumentar la estabilización por efecto sinérgico. Este último término se usa para referirse a la estabilización más eficaz que se obtiene con una mezcla de antioxidantes. También se evita la fotoxidación del PP debido a la radiación UV que interacciona con los enlaces covalentes y puede romper algunos de ellos a lo largo de la cadena molecular.

[I.Q.P. Seymour checar bibliografía]

El PP ha tenido amplia aceptación en muchos sectores del mercado, en México, la distribución de la demanda también se orienta en su mayoría a la producción de:

- Piezas inyectadas que incluyen artículos para el hogar.
- Piezas inyectadas como tapas.
- El sector de la Raffia.
- Películas de gran transparencia y resistencia mecánica donde se incluye el polipropileno biorientado y película fundida para empaçado de alimentos.
- Fibras para tapicería de muebles.
- Piezas moldeadas para aplicaciones en electrodomésticos.
- Partes automotrices, es uno de los sectores que más crecen y ofrecen valor agregado.

### **2.2.5. Injerto de MAH en el polipropileno (PP-g-MAH)**

La incompatibilidad entre polímeros inhibe en muchos casos la mezcla entre termoplásticos. Esta incompatibilidad es un gran obstáculo para el reciclado de los plásticos ya que impide la adecuada adherencia en las superficies internas entre la matriz polimérica de un compuesto y el otro. Los filosilicatos fuertemente polares como la montmorillonita tienen grandes problemas de compatibilidad con el comportamiento no polar de los polímeros <sup>[6]</sup>.

Los polímeros sintéticos usualmente tienen una energía superficial baja, por lo que existen métodos para alterar química y físicamente las propiedades de la

superficie de la cadena del polímero. Uno de ellos es por medio de la compatibilización a través del injerto de anhídrido maléico a la matriz polimérica [6].

Por ejemplo, el grupo anhídrido forma una enlace covalente entre el grupo hidroxilo de la fibra celulósica creando así compatibilización y adhesión con la matriz polimérica [6].

El injerto de anhídrido maléico en el PP se lleva a cabo en la presencia de un peróxido orgánico. Esta reacción se lleva a cabo a través de un mecanismo de radicales libres donde el peróxido, el cual tiene función de iniciador, sustrae hidrógenos de un carbono terciario de la cadena para formar macrorradicales [7].

Después de este paso, se han supuesto varios mecanismos de reacción, obteniéndose varias estructuras moleculares, donde el anhídrido toma distintos lugares a lo largo de la cadena. En la Figura 2.12 se muestran varias estructuras propuestas de MAH injertado en el polipropileno.

El injerto del MAH sobre el polímero se logra principalmente por medio de solución, fundido y en estado sólido. También existen procesos en suspensión, injertos a altas temperaturas (320 °C), procesos en fase vapor, de radiación, etc. A continuación sólo se mencionaran los más utilizados.

En el proceso de solución, el polímero es disuelto en un disolvente a altas temperaturas y el MAH se adiciona junto a un iniciador. El PP-g-MAH se obtiene por precipitación con una gran cantidad de material no compatible con el disolvente. Los disolventes y la gran cantidad de subproducto hacen que este método sea costoso y complejo [8].

En el proceso de fundido el PP, el MAH y el iniciador se mezclan simultáneamente a altas temperaturas. La reacción se lleva a cabo en un extrusor o en un mezclador, con o sin disolvente, en un corto periodo de tiempo. El resultado es una mezcla de PP-g-MAH, reactivos no reaccionados y polímeros de bajo peso molecular. Si el proceso se realiza por encima de los 200 °C el PP sufre una severa degradación [7].

Por último, en el proceso de estado sólido, el PP en polvo se mezcla con el MAH, altas concentraciones de iniciador y un agente interfacial. La reacción se lleva a cabo en un reactor de acero inoxidable o en un mezclador de bajo corte a temperaturas entre 100 y 150 °C. La homogeneidad del producto injertado depende del tamaño de las partículas de polvo de PP y de los agentes utilizados [7].

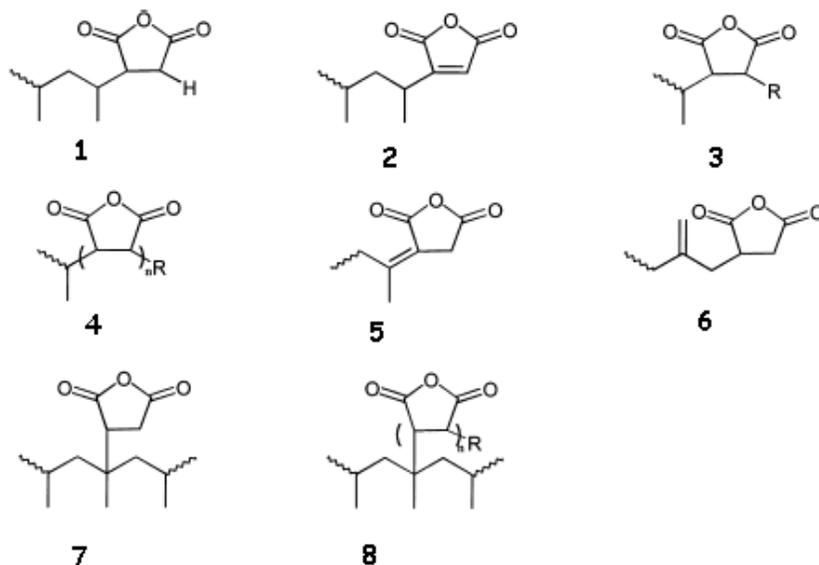


Figura 2.12. Estructuras propuestas de PP-g-MAH. [9]

Comercialmente uno de los productos obtenidos a partir del injerto del MAH en el polipropileno es el Polibond.

## 2.3. Materiales Compuestos [10]

### 2.3.1. Definición de material compuesto

Un material compuesto está formado por dos o más componentes y se caracteriza porque las propiedades del material final son diferentes a las que tienen los materiales constituyentes por separado.

Los materiales compuestos están formados por dos fases; una continua denominada matriz y otra dispersa denominada refuerzo (Ver la Figura 2.13). El refuerzo proporciona las propiedades mecánicas al material compuesto y la matriz

la resistencia térmica y ambiental. Matriz y refuerzo se encuentran separadas por la **interfase**.

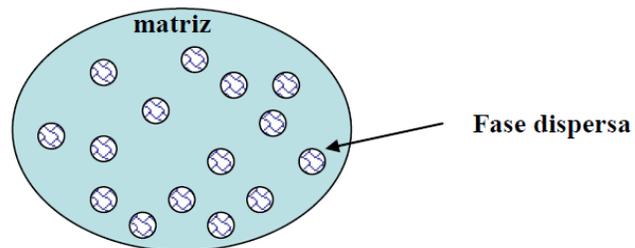


Figura 2.13. Fase continua y dispersa en un material compuesto.

La Figura 2.14 presenta las propiedades mecánicas de la matriz, del refuerzo, y del material compuesto obtenido a partir de la combinación de ambos.

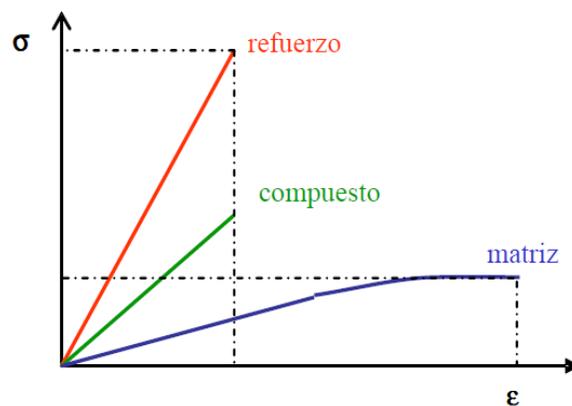


Figura 2.14. Esfuerzo-Deformación de la matriz, del refuerzo y del material compuesto.

Las propiedades de los materiales compuestos dependen de una serie de factores:

- Propiedades de la matriz y del refuerzo
- Contenido de refuerzo
- Orientación del refuerzo
- Método de producción del material compuesto
- Interacción en la interfase

### 2.3.2. Clasificación de los materiales compuestos

Los materiales compuestos se pueden clasificar según la forma o la naturaleza de los constituyentes y según el tamaño de la fase dispersa.

- Clasificación según la morfología de los constituyentes:

- a) Compuestos fibrosos: el refuerzo es una fibra (Ver la Figura 2.15), es decir, un material con una relación longitud-diámetro muy alta. Las fibras pueden ser continuas o discontinuas (estas últimas pueden ser aleatorias o unidireccionales). Ejemplo: epoxi con fibra de vidrio.

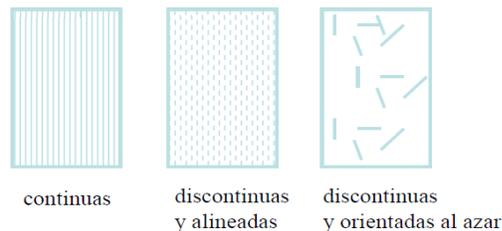


Figura 2.15. Distribución de las fibras en una matriz.

- b) Compuestos particulados: el refuerzo son partículas equiaxiales (es decir, las dimensiones de las partículas son aproximadamente iguales en todas las direcciones). Ejemplo: caucho reforzado con negro de humo.
- c) Compuestos estructurales: son materiales constituidos por la combinación de materiales compuestos y materiales homogéneos. Se clasifican a su vez en materiales laminados (constituidos por apilamiento de láminas paralelas) o paneles sandwich (compuestos de núcleo y tapas) (Ver la Figura 2.16).

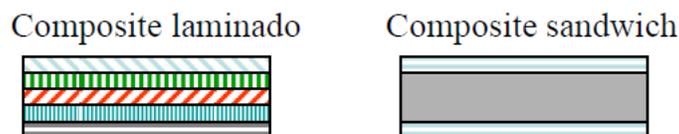


Figura 2.16. Estructura de los materiales laminados y del tipo sandwich.

- Clasificación según la naturaleza de los constituyentes:

a) Compuestos de matriz orgánica (polímeros).

- Presentan baja densidad
- Posibilidad de obtención de piezas complicadas
- Son los más utilizados en la actualidad

Entre sus desventajas se incluye la poca resistencia frente al fuego.

b) Compuestos de matriz metálica (aleaciones de aluminio, titanio y magnesio)

- Mayor duración
- Elevada conductividad térmica y eléctrica
- No absorben humedad
- Mayor resistencia al desgaste

Su principal desventaja es su alto precio.

c) Compuestos de matriz mineral (cerámica): alúmina, CSi,...

Destacan porque resisten temperaturas elevadas y su principal desventaja su fragilidad y baja resistencia a choques térmicos.

- Clasificación según el tamaño de la fase dispersa:

a) Microcompuestos o compuestos convencionales: el tamaño del refuerzo es del orden de la micra ( $10^{-6}$  m). A pesar de las mejores propiedades mecánicas de estos compuestos, también presentan problemas:

- Dificultad de procesado
- No se pueden procesar para obtener láminas o fibras

Estos problemas son consecuencia de la diferencia de tamaño entre el refuerzo y los componentes de la matriz (cadenas de polímero en el caso de los compuestos de matriz orgánica). Esta diferencia da lugar a interacciones débiles entre la matriz

y la interfase. Para evitar este problema y mejorar las interacciones se ha desarrollado un nuevo tipo de compuesto:

- b) Nanocompuestos: el tamaño del refuerzo es del orden del nanómetro ( $10^{-9}$  m= $10^{-3}$  micras). En este caso, las interacciones matriz-refuerzo se dan a nivel molecular.

En la siguiente figura se muestran la distribución de la fase dispersa en la matriz de un microcompuesto y un nanocompuesto:

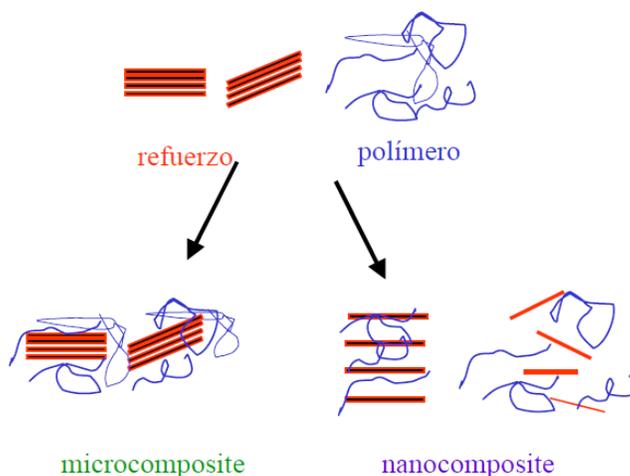


Figura 2.17. Distribución de la fase dispersa en una matriz polimérica.

### 2.3.3. Aplicaciones y limitaciones de los materiales compuestos

Las aplicaciones actuales exigen materiales de baja densidad y buenas propiedades mecánicas (elevada rigidez y resistencia). Esta combinación de propiedades no se puede conseguir con los materiales convencionales: metales, polímeros y cerámicos. El desarrollo de los compuestos ha permitido la mejora de las propiedades de los materiales.

Ventajas que presentan los materiales compuestos

- Alta resistencia específica (resistencia/densidad) y rigidez específica (rigidez/densidad)

- Posibilidad de adaptar el material el esfuerzo requerido gracias a la anisotropía
- Versatilidad en el diseño de formas complicadas

Limitaciones:

- Necesidad de un control riguroso de la fabricación ya que las propiedades del material dependen del método empleado
- Elevados precios de las matrices y fibras
- Reducción de la ductilidad de los materiales

A pesar de sus desventajas, en la actualidad las matrices termoplásticas están sustituyendo a las termofijas debido a que son materiales que se pueden reciclar con mayor facilidad.

## **2.4. Materiales compuestos de matriz orgánica <sup>[10]</sup>**

Los materiales compuestos de matriz polimérica se utilizan en la industria automovilística, naval, aeronáutica, aeroespacial, electrónica, de material deportivo y de la construcción, reemplazando a los metales en muchas aplicaciones.

### **2.4.1. Matrices. Generalidades**

La matriz cumple varias funciones en el material compuesto:

- a) Su función principal es soportar la carga aplicada y transmitirla al refuerzo a través de la interfase. Para ello la matriz debe ser deformable
- b) Proteger las fibras del medio externo y mantenerlas unidas. Esta función requiere una buena compatibilidad entre matriz y refuerzo.

Las matrices poliméricas pueden ser termofijos o termoplásticas en función de si presentan o no reticulaciones:

- a) Las resinas termofijas son aquellas que sufren una serie de reacciones químicas, llamadas de curado o reticulación, dando lugar a un producto

rígido, insoluble e infusible. La obtención de matrices termofijas se da en dos etapas:

1. En la planta química se polimeriza parcialmente el monómero formando cadenas lineales.
2. En la planta de producción donde se completa la reticulación bajo calor y presión.

Estas matrices presentan las siguientes características.

- Son fáciles de procesar antes del curado debido al bajo peso molecular de las resinas precursoras o prepolímeros.
  - Debido a la formación de reticulación son más tenaces.
- b) Las matrices termoplásticas no tienen uniones permanentes entre cadenas porque no reticulan. Estas matrices presentan las siguientes características.
- Son más difíciles de procesar ya que deben tener un alto peso molecular para presentar buenas propiedades mecánicas.
  - Se pueden reciclar ya que se reblandecen al calentar y vuelven a la forma sólida al enfriarlos.

#### **2.4.2. Matrices termoplásticas**

Están constituidas por moléculas lineales unidas por enlaces sencillos. Tienen una temperatura por encima de la cual empiezan a fluir y al enfriarlos por debajo de esa temperatura vuelven a su estado sólido.

El procesado de los termoplásticos consta de una fase de calentamiento para ablandar el material y realizar el moldeo, y una fase de enfriamiento posterior para endurecerlo.

Las matrices termoplásticas se caracterizan por presentar las siguientes propiedades mecánicas:

Ventajas:

- Buena resistencia química
- Baja absorción de humedad
- Buenas propiedades mecánicas
- Rapidez de producción elevada debido a la menor duración del ciclo de moldeo
- Las piezas se pueden reparar fácilmente al reblandecerlas por efecto del calor y unir las partes
- Se pueden reciclar
- Admiten el almacenamiento ilimitado frente a las termofijas que deben almacenarse en condiciones controladas de temperatura y humedad

Entre los inconvenientes de las matrices termoplásticas destacan:

- Tendencia a fluir a temperaturas elevadas
- Para tener buenas propiedades mecánicas el peso molecular debe ser elevado y por lo tanto, la viscosidad también. Esto da lugar a que la impregnación de las fibras sea difícil.
- Requieren temperaturas y presiones elevadas para su moldeo

A pesar de sus desventajas, en la actualidad las matrices termoplásticas están sustituyendo a las termofijas debido a que son materiales que se pueden reciclar con mayor facilidad.

### **2.4.3. Refuerzos <sup>[10]</sup>**

Los tipos de refuerzo se pueden clasificar en dos categorías: partículas y fibras. Desde el punto de vista de propiedades mecánicas, se puede obtener una gran mejora mediante el uso de fibras continuas, reforzando en la dirección del esfuerzo aplicado; mientras que con whiskers y partículas se experimenta una disminución de resistencia pero se obtiene una gran isotropía en el material.

- Fibras

Tecnológicamente, los materiales compuestos con fases dispersas en forma de fibras son los más importantes. A menudo se diseñan materiales compuestos reforzados con la finalidad de conseguir elevada resistencia y rigidez a baja densidad. Estas características se expresan mediante los parámetros resistencia y módulo específico, que corresponden, respectivamente, a las relaciones entre la resistencia a la tracción y el peso específico y entre el módulo de elasticidad y el peso específico. Utilizando materiales de baja densidad, tanto para la matriz como para las fibras, se fabrican compuestos reforzados con fibras que tienen resistencias y módulos específicos excepcionalmente elevados. Los materiales compuestos reforzados con fibras se subclasifican por la longitud de la fibra.

Existe una longitud de fibra crítica para aumentar la resistencia y la rigidez del material compuesto. Esta longitud crítica  $l_c$  depende del diámetro  $d$  de la fibra, de la resistencia a la tracción  $\sigma_f$  y de la resistencia de la unión matriz-fibra (o resistencia a la cizalladura de la matriz)  $\tau_c$ , de acuerdo con

$$l_c = \frac{\sigma_f d}{\tau_c}$$

De acuerdo a la relación de la longitud de la fibra  $l$  con la longitud crítica se subclasifican las fibras de la siguiente manera: Las fibras con  $l \gg l_c$  (normalmente  $l > 15 l_c$ ) se denominan **continuas**; y las fibras de menor longitud se denominan **discontinuas** o **fibras cortas**. En las fibras discontinuas de longitud significativamente menor que  $l_c$ , la matriz se deforma alrededor de la fibra de modo que apenas existe transferencia del esfuerzo y el efecto del reforzamiento de la fibra es insignificante.

La disposición u orientación relativa de las fibras, su concentración y distribución influyen radicalmente en la resistencia y en otras propiedades de los materiales compuestos reforzados con fibras. Con respecto a la orientación existen dos situaciones extremas: (1) alineación paralela de los ejes longitudinales de las fibras y (2) alineación al azar. Las fibras continuas normalmente se alinean,

mientras que las fibras discontinuas se pueden alinear parcialmente o bien se pueden orientar al azar. Las mejores propiedades de los materiales compuestos se consiguen con la distribución uniforme de la fibra.

Una importante característica de muchos materiales, especialmente los frágiles, es que las fibras con diámetros pequeños son mucho más resistentes que el material macizo. La probabilidad de la presencia de una imperfección superficial crítica que conduzca a la rotura disminuye cuando aumenta el volumen específico. Este fenómeno se utiliza con ventaja en los compuestos reforzados con fibras. El material utilizado como fibra de refuerzo debe tener alta resistencia a la tracción.

En función de sus diámetros y características, las fibras se agrupan en tres categorías diferentes: *whiskers*, *fibras* y *alambres*. Los **whiskers** son monocristales muy delgados que tienen una relación longitud-diámetro muy grande. Los principales tipos de whiskers disponibles en el mercado son los de SiC y Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Como consecuencia de su pequeño diámetro, tienen alto grado de perfección cristalina y están prácticamente libres de defectos, y por ello tienen resistencias excepcionales elevadas; son los materiales de mayor resistencia. Los materiales clasificados como **fibras** son policristalinos o amorfos y tienen diámetros pequeños; los materiales fibrosos son generalmente polímeros o cerámicas (p.ej., aramida, vidrio, carbono, boro, óxido de aluminio y carburo de silicio). Los **alambres** tienen diámetros relativamente grandes; los materiales típicos son el acero, el molibdeno y el tungsteno. Los alambres se utilizan como refuerzos radicales de acero en los neumáticos de automóvil, filamentos internos de los recubrimientos de cohetes espaciales y paredes de manguera de alta presión.

- Partículas

Los materiales compuestos reforzados con partículas se subdividen en reforzados con **partículas grandes** y consolidados por **dispersión**. Esta distinción se fundamenta en el mecanismo de consolidación o de reforzamiento. En la mayoría de los materiales compuestos la fase dispersa es más dura y resistente que la matriz y las partículas de refuerzo tienden a restringir el movimiento de la matriz

en las proximidades de cada partícula. En esencia, la matriz transfiere parte del refuerzo aplicado a las partículas, las cuales soportan una parte de la carga. El grado de reforzamiento o de mejora del comportamiento mecánico depende de la fuerza de cohesión en la intercara matriz-partícula.

Las partículas de los materiales compuestos consolidados por **dispersión** normalmente son mucho más pequeñas: los diámetros tienen de 10 a 100 nm. Las interacciones matriz-partícula que conducen a la consolidación ocurren a nivel atómico o molecular. El mecanismo de la consolidación es similar al del endurecimiento por precipitación. Mientras la matriz soporta la mayor parte de la carga aplicada, las pequeñas partículas dispersas dificultan o impiden el desplazamiento de dislocaciones. De este modo se restringe la deformación plástica de tal manera que aumenta el límite elástico, la resistencia a la tracción y la dureza.

Algunos materiales poliméricos a los que se ha añadido un relleno son realmente materiales compuestos con **partículas grandes**. En este caso, el material de relleno modifica o mejora las propiedades del material base y/o sustituye una parte del volumen del material polimérico por un material más barato, el relleno. Un material compuesto con partículas grandes es el hormigón, formado por cemento (matriz) y arena o grava (partículas). Las partículas pueden tener una gran variedad de geometrías pero suelen presentar aproximadamente la misma dimensión en todas las direcciones (equiaxiales). El reforzamiento es tanto más efectivo cuanto más pequeña sean las partículas y cuanto mejor distribuidas estén en la matriz. Además, la fracción de volumen de las dos fases influye en el comportamiento; las propiedades mecánicas aumentan al incrementar el contenido de partículas. Todos los materiales (metales, polímeros y cerámicas) se utilizan para fabricar materiales compuestos con partículas grandes.

Los elastómeros y los plásticos se refuerzan frecuentemente con materiales en forma de partícula. Los usos de los cauchos modernos se verían seriamente restringidos si no estuvieran reforzados con partículas de materiales tales como el negro de humo. El negro de humo consiste en partículas muy pequeñas y

esencialmente esféricas de carbono producidas por la combustión incompleta (defecto de aire) de gas natural u otros derivados del petróleo. La adición de este material extremadamente barato al caucho vulcanizado aumenta la tenacidad y las resistencias a la tracción, a la torsión y al desgaste. Los neumáticos para coches contienen del 15 al 30% en volumen de negro de humo. El efecto reforzante del negro de humo se alcanza utilizando partículas de tamaño relativamente pequeño, con diámetros comprendidos entre 20 y 50 nm, y deben estar uniformemente distribuidas en el caucho y forma una unión fuerte con la matriz. Como partícula de refuerzo se utilizan otros materiales (p.ej., sílice) que son menos efectivos porque no se genera la especial interacción partícula-matriz comentada antes.

La montmorillonita es una arcilla con un grano muy pequeño y con forma de escamas (hojuelas o flakes). Las arcillas se consideran refuerzos del tipo partícula y es el tema de la siguiente discusión.

## **2.5. Arcillas** <sup>[11] [12] [13]</sup>

El término arcilla se usa habitualmente con diferentes significados: Desde el punto de vista mineralógico, engloba a un grupo de minerales (minerales de la arcilla), filosilicatos en su mayor parte, cuyas propiedades físico-químicas dependen de su estructura y de su tamaño de grano, en este sentido se consideran arcillas todas las fracciones con un tamaño de grano inferior a 2  $\mu\text{m}$ .

### **2.5.1. Clasificación** <sup>[11] [12] [13]</sup>

Los filosilicatos se clasifican atendiendo a que sean bilaminares o trilaminares y dioctaédricos o trioctaédricos (Tabla 2.1). Como puede verse pertenecen a los filosilicatos, grupos de minerales tan importantes como las micas y las arcillas.

Tabla 2.1. Clasificación de las arcillas.

	DIOCTAÉDRICOS		TRIOCTAÉDRICOS	
BILAMINARES T:O 1:1		Caolinita		Antigorita
	CANDITAS	Nacrita	SERPENTINA	Crisotilo
		Dickita		Lizardita
		Halloisita		Bertierina
TRILAMINARES T:O:T 2:1	Pirofilita		Talco	
		Montmorillonita		Saponita
	ESMECTITAS	Beidellita	ESMECTITAS	Hectorita
		Nontronita		
	Vermiculitas		Vermiculitas	
		Moscovita		Biotita
	MICAS	Paragonita	MICAS	Flogopita

### 2.5.2. Propiedades Físico-Químicas <sup>[12]</sup>

Las importantes aplicaciones industriales de este grupo de minerales radican en sus propiedades físico-químicas. Dichas propiedades derivan, principalmente, de:

- Su tamaño de partícula extremadamente pequeño (inferior a 2  $\mu\text{m}$ )
- Su morfología laminar (filosilicatos)
- Las sustituciones isomórficas, que dan lugar a la aparición de carga en las láminas y a la presencia de cationes débilmente ligados en el espacio interlaminar.

A continuación se describen las propiedades presentes en las arcillas:

**a. Superficie específica:** Como consecuencia del tamaño de partícula, morfología y sustituciones isomórficas las arcillas presentan un valor elevado del área superficial y a la vez, la presencia de una gran cantidad de superficie activa, con enlaces no saturados. La superficie específica o área superficial de una arcilla se define como el área de la superficie externa más el área de la superficie interna

(en el caso de que esta exista) de las partículas constituyentes, por unidad de masa, expresada en  $m^2/g$ .

**b. Capacidad de Intercambio Iónico:** Es una propiedad fundamental de las esmectitas. Son capaces de cambiar, fácilmente, los iones fijados en la superficie exterior de sus cristales, en los espacios interlaminares, o en otros espacios interiores de las estructuras, por otros existentes en las soluciones acuosas envolventes. La capacidad de intercambio iónico (C.I.C.) se puede definir como la suma de todos los cationes de cambio que un mineral puede adsorber a un determinado pH. Es equivalente a la medida del total de cargas negativas del mineral. Estas cargas negativas pueden ser generadas de tres formas diferentes:

- Sustituciones isomórficas dentro de la estructura.
- Enlaces insaturados en los bordes y superficies externas.
- Disociación de los grupos hidroxilos accesibles.

El primer tipo es conocido como carga permanente y supone un 80 % de la carga neta de la partícula; además es independiente de las condiciones de pH y actividad iónica del medio. Los dos últimos tipos de origen varían en función del pH y de la actividad iónica. Corresponden a bordes cristalinos, químicamente activos y representan el 20 % de la carga total de la lámina.

**c. Capacidad de absorción:** Algunas arcillas encuentran su principal campo de aplicación en el sector de los absorbentes ya que pueden absorber agua u otras moléculas en el espacio interlaminar (esmectitas) o en los canales estructurales (sepiolita y paligorskita).

La capacidad de absorción está directamente relacionada con las características texturales (superficie específica y porosidad) y se puede hablar de dos tipos de procesos que difícilmente se dan de forma aislada: absorción (cuando se trata fundamentalmente de procesos físicos como la retención por capilaridad) y adsorción (es un proceso por el cual los átomos, iones o moléculas son atrapadas o retenidas en la superficie de un material, el resultado es la formación de una película líquida o gaseosa en la superficie de un cuerpo sólido o líquido); el

material adsorbido es generalmente clasificado como fisisorbido o quimisorbido líquido o gas, denominado adsorbato, y el adsorbente es en este caso la arcilla.

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

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

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

**e. Plasticidad:** Las arcillas son eminentemente plásticas. Esta propiedad se debe a que el agua forma una envoltura sobre las partículas laminares produciendo un efecto lubricante que facilita el deslizamiento de unas partículas sobre otras cuando se ejerce un esfuerzo sobre ellas.

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

**f. Tixotropía:** Es la propiedad de algunos fluidos no newtonianos y pseudoplásticos que muestran un cambio dependiente del tiempo en su viscosidad; cuando se someta el fluido a esfuerzos de cizalla constantes, disminuye su viscosidad. Un fluido tixotrópico es un fluido que tarda un tiempo finito en alcanzar una viscosidad de equilibrio cuando hay un cambio instantáneo en el ritmo de cizalla. Las arcillas tixotrópicas cuando son amasadas se convierten en un verdadero líquido. Si, a continuación, se las deja en reposo recuperan la cohesión, así como el comportamiento sólido. Para que una arcilla tixotrópica muestre este comportamiento especial deberá poseer un contenido en agua próximo a su límite líquido. Por el contrario, en torno a su límite plástico no existe posibilidad de comportamiento tixotrópico.

En seguida se describe la montmorillonita, su estructura y propiedades.

### **2.5.3. Montmorillonita**

La montmorillonita es una arcilla de filosilicatos trilaminares, cada lámina está formada por dos capas tetraédricas de sílice que encierran una capa de octaedros de alúmina o de magnesia (Figura 2.18). Pertenece a la familia de las Esmectitas o minerales expansibles, su composición química varía por la capacidad de sustitución elemental y de absorción de agua, una composición general es  $\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

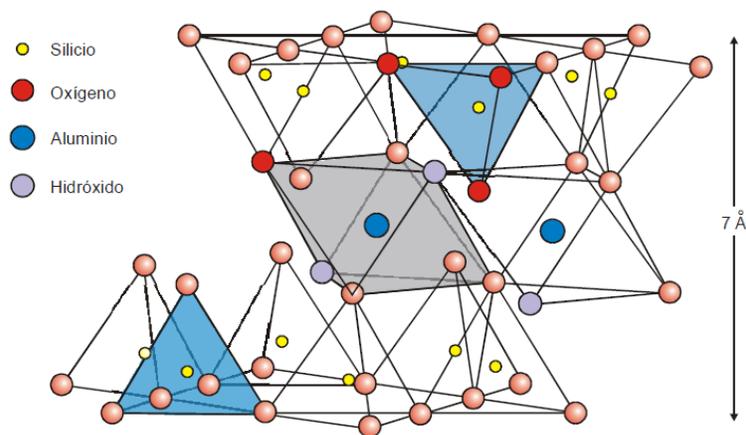


Figura 2.18. Estructura Elemental de la Montmorillonita.

En general, las arcillas expansibles <sup>[14]</sup>, presentan estructuras que permiten que el agua penetre entre las láminas tetraédricas y octaédricas a través de enlaces de hidrógeno, lo cual determina una expansión de la celda cristalográfica y cuando el catión interlamilar es Sodio ( $\text{Na}^+$ ), las esmectitas tienen una gran capacidad de hinchamiento, pudiendo llegar a producirse la completa disociación de cristales individuales de esmectita, teniendo como resultado un alto grado de dispersión y un máximo desarrollo de propiedades coloidales.

Además presenta compatibilidad con la mayoría de los compuestos, y sinergismo con las gomas orgánicas. Se puede usar en un amplio rango de pH. Se usa como agente espesante y formador de suspensiones. La concentración de uso en emulsiones o suspensiones es del 1-5%. Las nanoarcillas son las más usadas en la preparación de nanocompuestos, desde hace algunos años han sido modificadas en su superficie para cambiar su estado hidrofílico a organofílico mediante una reacción de sustitución de iones con los cationes hidratados de la intercapa en la arcilla generando mayor espacio en la intercapa. Esto se hace con la finalidad de incrementar la compatibilidad entre el polímero y la carga obteniendo mejores propiedades en el producto terminado.

## 2.6. Dispersión de la nanoarcilla

Para tener mejores resultados en las propiedades finales de un material compuesto, también influye que las laminillas se encuentren totalmente exfoliadas, intercaladas y/o dispersadas homogéneamente en la matriz polimérica. Por lo que, la capacidad de dispersión y exfoliación de las capas de la nanoarcilla en una matriz polimérica depende de la separación entre las capas por efecto de la eficiencia del mezclado con el polímero, así como el contenido de grupos polares en el espacio de la intercapa y del tipo de nanoarcilla utilizada.

Las principales ventajas de los polímeros con rellenos de tamaño nanométrico son su fácil procesamiento, y su baja concentración de carga debido a que las nanopartículas tienen una mayor relación de superficie a volumen permitiendo que con la incorporación de pequeñas cantidades (del orden de 2-6%) de éstas proporcionen un efecto similar o mayor en propiedades a los materiales típicos reforzados (30-60%), lo cual trae consigo un bajo peso en el producto final.

- La intercalación es el estado en el cual las cadenas poliméricas extendidas están presentes entre las capas de arcilla, resultando en una estructura multicapa con alternancia polímero/capa inorgánica a una distancia de unos pocos nanómetros.
- La exfoliación es un estado en el cual las capas de silicato están completamente separadas y dispersadas en una matriz polimérica continua. La estructura y propiedades de los nanocompuestos resultantes pueden ser alteradas a través del control de las sutiles interacciones polímero-arcilla.

En la siguiente figura se muestra la distribución del esfuerzo en distintos materiales.

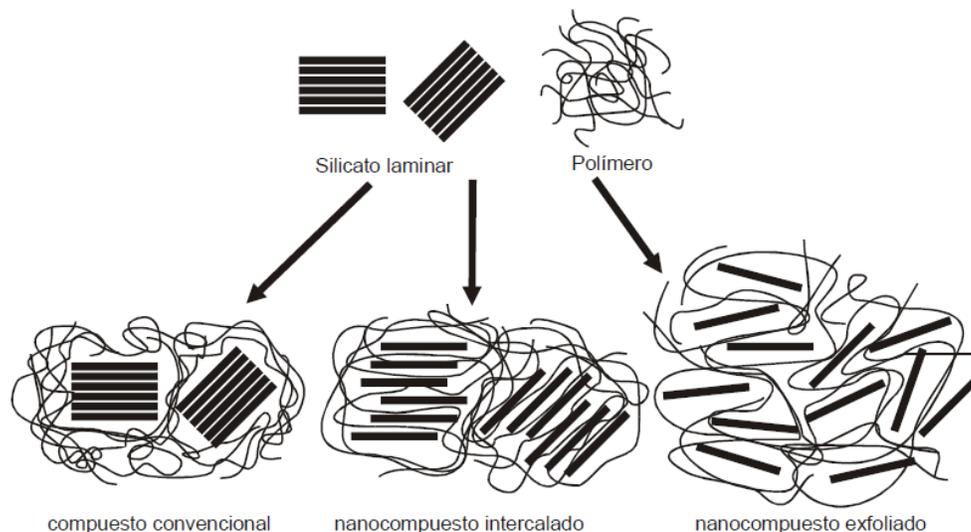


Figura 2.19. Tipos de compuestos obtenidos según el método de preparación.

### 2.6.1. Intercalación Química

Numerosas son las bondades y aplicaciones de la arcilla como producto de las modificaciones sobre su estructura laminar al ponerse en contacto con otras especies químicas, por ejemplo el agua, las moléculas orgánicas y polímeros inorgánicos de tamaño variable.

El agua se asocia fácilmente a la superficie de las láminas de arcilla, extendiéndose en varias capas (hinchamiento); haciendo que la arcilla presente el fenómeno de tixotropía.

En la Figura 2.20 se muestran las etapas de secuencia de intercalación:

1. En el estado deshidratado algunos cationes son adsorbidos electrostáticamente en el espacio interlaminar.
2. Las cargas negativas en la arcilla se acumulan en las superficies planas de las láminas.
3. Las moléculas de agua son atraídas hacia la superficie plana de la lámina.
4. Se conglomeran las moléculas de agua en la superficie plana de la lámina.
5. Las láminas se repelen entre sí separándose y expandiendo el espacio interlaminar, originando el hinchamiento (repulsión electrostática).

6. Las moléculas de agua continúan llenando el espacio interlaminar, luego el agua se elimina mediante algún proceso de secado, lo cual origina una contracción del volumen de la hojuela.
7. Alcanzando el equilibrio de hidratación, la estructura interna hace coincidir los bordes cargados positivamente con las caras planas cargadas negativamente <sup>[11]</sup>.

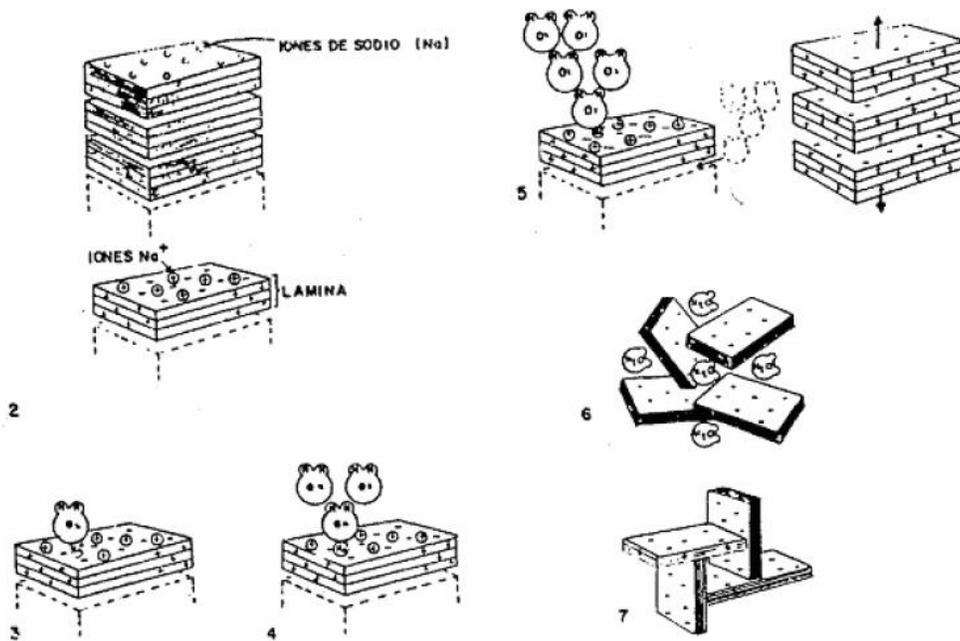


Figura 2.20. Secuencia de intercalación.

### 2.6.2. Compuestos orgánicos como especie químicamente intercalante

Las arcillas se utilizan como aditivos porque son materiales que están compuestos por placas de silicato que pueden ser intercaladas por moléculas orgánicas. Las especies orgánicas que penetran en el espacio interlaminar son abundantes.

Se ha visto que las moléculas orgánicas se acomodan entre las láminas de la arcilla produciendo un efecto de expansión que varía según:

1. El tamaño de la cadena orgánica (el número de átomos de carbono).

Por ejemplo, a partir de una estructura como la esmectita sódica, cuyo espacio interlaminar tiene una separación inicial entre los centros de las dos láminas contiguas de 9.4 Å aprox, es decir, se encuentra colapsado en el estado anhidro, entonces habrá una modificación de la distancia interlaminar al intercalarse moléculas orgánicas. La separación interlaminar varía según la molécula intercalante. Los cationes de amonio cuaternarios son los principales intercalantes. [15]

## 2. La carga eléctrica de las láminas.

La expansión del edificio laminar de una arcilla al intercalarse una molécula orgánica depende de la carga eléctrica de la lámina. Ver la Figura 2.21.

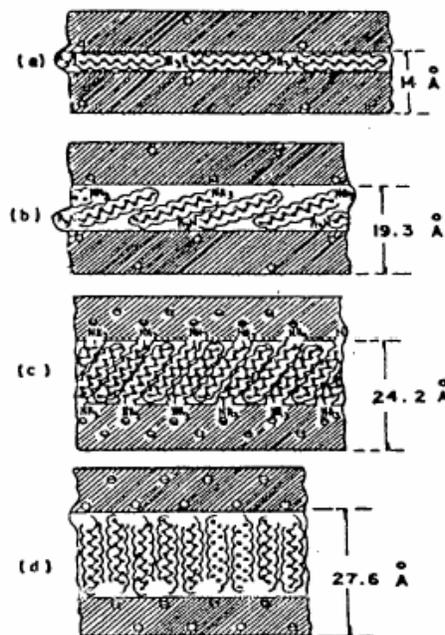


Figura 2.21. Expansión de las láminas por efecto de la carga eléctrica de las moléculas orgánicas.

La posición de la molécula varía según la carga laminar de la arcilla. Así cuando la carga es baja la molécula orgánica se acomoda con sus partes planas dispuestas paralelamente a las láminas de la estructura, mientras que si se incrementa la densidad de carga entonces la cadena puede llegar a colocarse

perpendicularmente a las láminas, la cual favorece la estabilidad, ya que forma enlaces por los átomos de hidrógeno del grupo  $\text{NH}_2$  y los átomos de oxígeno que se encuentran en los dos extremos mediante los anillos de seis miembros de la capa tetraédrica de la arcilla. Esto permite explicar porque no siempre las moléculas de gran tamaño inducen una variación considerable en la distancia interlaminar, mientras que otras variaciones importantes que no siempre corresponden a su tamaño y configuración. <sup>[16][17]</sup>

## 2.7. Procesos de Transformación

El hombre ha ideado formas para moldear los polímeros con el objeto de satisfacer sus necesidades, la posibilidad de implementar producciones masivas de artículos de alto consumo a bajo costo. En este apartado se describe el proceso de extrusión, inyección y el moldeo por compresión, los cuales fueron utilizados en este estudio.

### 2.7.1. Moldeo por inyección <sup>[10][18]</sup>

El moldeo por inyección de los polímeros, análogo al moldeo en coquilla de los materiales, es una técnica muy utilizada para conformar material termoplástico. La Figura 2.22 muestra una sección esquemática del aparato.

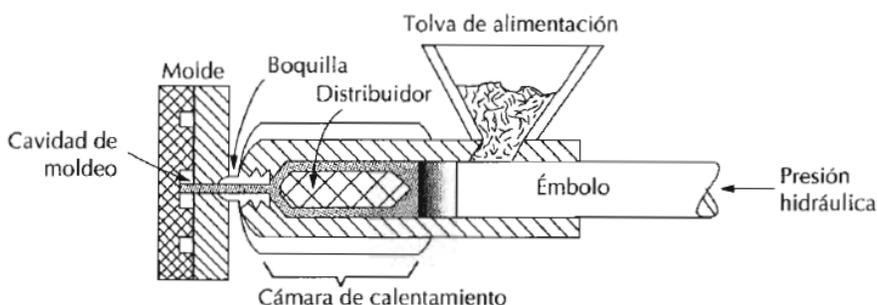


Figura 2.22. Esquema de un aparato de moldeo por inyección.

Una cantidad adecuada de material granulado pasa desde la tolva de alimentación al cilindro por el movimiento del émbolo. Esta carga se arrastra hacia el interior de una cámara de calentamiento en la cual el material termoplástico funde dando un líquido viscoso. A continuación el plástico fundido se impulsa mediante el

movimiento del émbolo a través de la boquilla para que entre en la cavidad del molde; se mantiene la presión hasta que la masa ha solidificado. Finalmente se abre el molde, se retira la pieza, se cierra el molde y se vuelve a repetir el ciclo completo. Probablemente la característica más sobresaliente de esta técnica es la velocidad de producción. Para los termoplásticos, la solidificación de la masa inyectada es casi inmediata y por consiguiente los periodos de este proceso son cortos (ordinariamente del orden de 10 a 30 s). Los polímeros termoestables también se pueden moldear por inyección; el curado se realiza mientras se mantiene el material bajo presión en el molde caliente y por este motivo la duración de los ciclos es mayor que en el caso de los termoplásticos.

### **2.7.2. Molde por extrusión** <sup>[10]</sup> <sup>[18]</sup>

El proceso de extrusión es simplemente el moldeo por inyección de un termoplástico viscoso mediante una matriz abierta, similar a la extrusión de los metales. El tornillo mecánico impulsa a través de la cámara el material granulado que es sucesivamente compactado, fundido y transformado en una carga continua de fluido viscoso. La extrusión tiene lugar al forzar la masa fundida a través del orificio de la matriz. La solidificación del material extruido ocurre por enfriamiento mediante chorro de aire o agua justo antes de colocarlo encima del transportador. Esta técnica es especialmente indicada para conformar perfiles con sección transversal constante, como por ejemplo varillas, tubos, barras, láminas y filamentos. A continuación se muestra el esquema de un extrusor.

### **2.7.3. Molde por compresión**

El moldeo por Compresión es el método más antiguo para la fabricación de piezas de plástico, es utilizado principalmente para polímeros termofijos y elastómeros <sup>[19]</sup>. Consiste en moldear piezas de diversas formas y tamaños, utilizando una prensa hidráulica o eléctrica con platinas calientes, las cuales son las encargadas de proporcionar el calor necesario al molde para fundir el material plástico el cual se alimenta en exceso al molde para la obtención de piezas completas.

En el proceso manual, el operador se encarga de preparar la carga, pesarla e introducirla después de remover el producto. El “flash” o rebaba resultante generalmente se retira después de la etapa de curado.

Los moldes están conformados por dos partes, que al unirlos establecen la cavidad que representa la forma del artículo a moldear. El cierre y apertura utilizan presión hidráulica, mecánica o neumática, además de proporcionar la fuerza de cierre que evita la apertura del molde durante el curado de la pieza. Los moldes para las producciones elevadas se fabrican en acero, y reciben un pulido final que proporcionara el acabado deseado en el producto.

La prensa de compresión está conformada por:

- Soporte fijo: Es el encargado de establecer el límite para resistir la fuerza de compresión.
- Barras guía: Conducen el desplazamiento de apertura y cierre de la placa móvil.
- Placa Superior e Inferior: Son fabricadas en acero de alta resistencia y espesor de acuerdo a la presión que soportarán, con sistema de calefacción integrado, están encargadas de portar el molde.
- Émbolo Hidráulico: Su función es transmitir la presión requerida para unir las dos placas del molde por medio del sistema hidráulico para la operación de la prensa.
- Cavidad del moldes: Las cavidades del molde pueden variar desde una hasta cientos de ellas, dependiendo del tamaño de la pieza, además pueden variar de forma tamaño y complejidad; sin embargo, una desventaja que presenta este proceso es que el material deberá insertarse de forma manual dentro de cada cavidad. La secuencia del proceso por compresión puede dividirse en las siguientes etapas <sup>[19]</sup>:

En la Figura 2.23 se muestra el esquema de un aparato de moldeo por compresión.

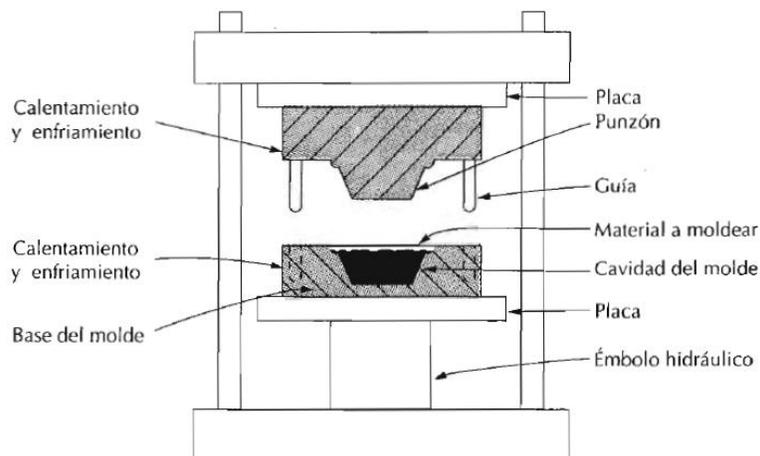


Figura 2.23. Esquema de un aparato de moldeo por compresión

## 2.8. Técnicas de caracterización más usadas en materiales compuestos.

### 2.8.1. Difracción de rayos X

Esta técnica permite obtener un detalle de las estructuras de los materiales cristalinos como lo es la cristalinidad, el tamaño de los cúmulos de cristales, y su orientación. Consiste en hacer pasar un haz de rayos X (luz con una longitud de onda entre 0.01 y 100 Å) a través del material cristalino que se desea estudiar. El haz se escinde y se difracta en varias direcciones, dependiendo de la simetría del Material <sup>[25]</sup>.

La ley de Bragg establece que, conociendo la longitud de onda del haz de rayos X ( $\lambda$ ) y el ángulo de difracción del mismo ( $\Theta$ ):

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta$$

Donde  $d_{hkl}$  es la distancia interplanar,  $n$  es el orden de difracción, que puede ser cualquier número entero siempre que  $\text{sen } \theta$  no exceda la unidad. Con esta relación se puede determinar la distancia entre los átomos ( $d$ ) y así su conformación en el espacio.

La magnitud de la distancia entre dos planos de átomos continuos y paralelos (p.ej., la distancia interplanar  $d_{hkl}$ ) es función de los índices de Miller ( $h$ ,  $k$  y  $l$ ) así como de los parámetros de red. La ley de Bragg es una condición necesaria pero no suficiente para la difracción en cristales reales. Esta ley especifica condiciones para que ocurra la difracción en celdillas unidas con átomos sólo en los vértices.

### 2.8.2. Espectroscopia Infrarroja

Este tipo de prueba se basa en que existe un patrón característico para cada absorción de energía correspondiente a la transición de estado entre energía vibracional o rotacional. Por medio de este patrón característico, se pueden identificar los grupos funcionales dentro de una estructura polimérica. Cada región del espectro infrarrojo se le atribuye a un grupo funcional o a un tipo de enlace. A continuación se muestra una tabla que relaciona la longitud de onda relacionada con cada grupo funcional <sup>[25]</sup>. En la Tabla 2.2 se muestra la relación entre longitud de onda y grupo funcional en un espectro infrarrojo.

Tabla 2.2. Relación entre longitud de onda y grupo funcional en un espectro infrarrojo.

Grupo Funcional	Rango (cm <sup>-1</sup> )
Área de Huella Digital	1500-200
CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> , CH	2850-3000
=C-H, =CH <sub>2</sub>	3020-3100
C=C	3080, 2975, 1645
C=C (en anillo)	1400-1600
O-H	3000-3650
C-O	1000-1300
C=O	1720-1740

### 2.8.3. Microscopia electrónica

La microscopía es una técnica en donde se produce y estudia la imagen magnificada de objetos que son demasiado pequeños como para analizarse con el

ojo desnudo. Entre los muchos tipos de microscopios se encuentran los de transmisión electrónica (TEM).

Su principio de funcionamiento se basa en una fuente de electrones que lanza el haz (controlado por medio de lentes electromagnéticas) hacia la muestra. El haz atraviesa la muestra, dispersando algunos de los electrones. Debajo de la muestra se encuentra una pantalla fluorescente que muestra una imagen de la sombra de electrones. Esta técnica tiene una resolución de hasta 0.2 nm <sup>[25]</sup>.

## **2.9. Propiedades Mecánicas <sup>[20]</sup>**

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

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

Uno de los ensayos mecánicos que suministra más información es la determinación de la curva esfuerzo deformación. El cociente del esfuerzo aplicado y la deformación, en la parte proporcional de la curva, se denomina Módulo de Young; también se llama Módulo de elasticidad o Módulo de tensión. Valores elevados del Módulo de Young indican que el material es rígido y resistente al alargamiento. El comportamiento esfuerzo-deformación de un material depende de

las condiciones del ensayo y del estado físico del material, también si la prueba se realiza por encima o por debajo de la  $T_g$  del material.

### 2.9.1. Resistencia a la tensión y deformación

Para comprender el rendimiento de un material es fundamental conocer la forma en que responderá a cualquier tensión. Si se conoce el grado de deformación generado por una determinada carga (tensión), el diseñador puede comenzar a predecir la respuesta de la aplicación en condiciones de trabajo (Figura 2.24). [10]

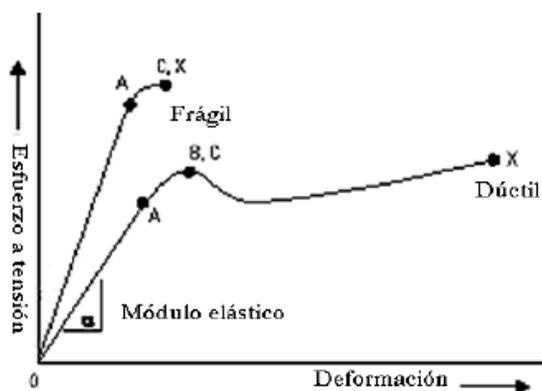


Figura 2.24. Curva de esfuerzo deformación para material frágil y dúctil. [10]

Dónde:

- |                                |                                       |
|--------------------------------|---------------------------------------|
| A: límite proporcional         | B: límite de deformación              |
| C: resistencia definitiva      | X: fractura                           |
| O a A: comportamiento elástico | Después de A: comportamiento plástico |

En la Figura 2.25 se muestran las curvas esfuerzo versus deformación para distintos tipos de polímeros relacionado a sus temperaturas de fusión y de transición vítrea [21]

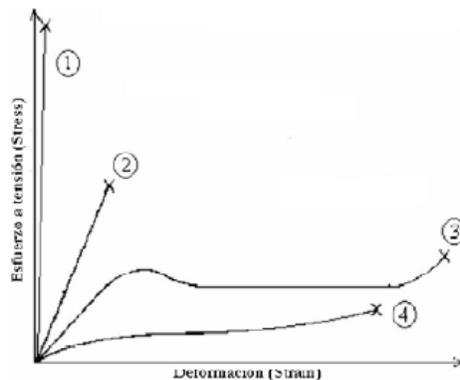


Figura 2.25. Esfuerzo – deformación para distintos tipos de polímeros relacionados a sus temperaturas de fusión y de transición vítrea. <sup>[10]</sup>

1. Polímero muy cristalino con fractura muy frágil por debajo de su  $T_g$ , no sufre deformación plástica,  $T < T_g < T_m$
2. Polímero vítreo: fractura frágil sin deformación permanente, toda la deformación sufrida antes de la fractura se recupera de forma elástica.  $T < T_g$ , no existe  $T_m$
3. Polímero semicristalino: sufre fractura dúctil porque existe una deformación plástica debido a la coexistencia de las fases cristalina y amorfa.  $T_g < T < T_m$
4. Elastómero: No tiene buena resistencia mecánica.

### 2.9.2. Ensayos de tracción

La resistencia a la tracción puede determinarse aplicando una fuerza al material de ensayo hasta que se rompa. Se define mediante la siguiente relación:

$$\text{Resistencia a la tracción} = \frac{\text{fuerza necesaria para romper la muestra}}{\text{área de la sección transversal}}$$

La resistencia a la tracción, es la medida de la capacidad de un polímero a resistir los esfuerzos de estiramiento, normalmente se mide aplicando un esfuerzo a una probeta (Figura 2.26). De acuerdo con la norma ASTM-D638-72. Estas probetas de ensayo, deben cumplir unas condiciones normalizadas de humedad (50%) y temperatura (23 °C) antes del ensayo y durante el mismo.

Para obtener las medidas típicas de la resistencia a la tracción, se sujetan los dos lados de la probeta se sujetan en las mordazas del aparato de ensayo (Figura 2.27). Una de las mordazas está fija, mientras que la otra se desplaza en incrementos determinados. El esfuerzo y la fuerza aplicada se representan en función de la deformación y el alargamiento.

Los datos de la fuerza son registrados y pueden convertirse en datos de esfuerzo ( $\sigma=F/A$ ) y así construirse una gráfica esfuerzo–deformación (Figura 2.24).

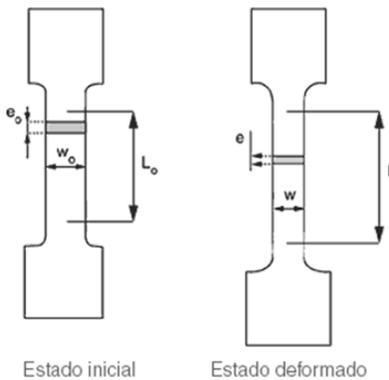


Figura 2.26. Probeta estándar para ensayos de tracción

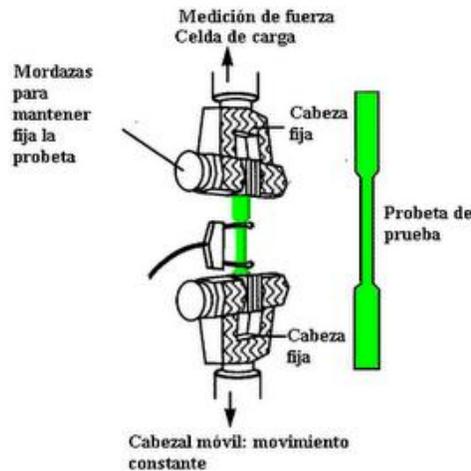


Figura 2.27. Diagrama de un aparato para un ensayo de tracción.

Un ensayo de tracción normalmente dura pocos minutos y es un ensayo destructivo, ya que la muestra es deformada permanentemente y usualmente fracturada.

El **módulo de Young** (también llamado módulo de tracción o módulo elástico) es la relación entre esfuerzo y deformación que se produce en el intervalo en que la relación entre esfuerzo y deformación es lineal, que se representa en la siguiente ecuación:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} [=]MPa$$

Donde:

$E = \text{Módulo de Young}$

$$\sigma = \text{esfuerzo} = \frac{\text{fuerza}}{\text{Área}}$$

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

$L_0 = \text{Longitud original}$

$L = \text{Longitud despues del esfuerzo}$

La resistencia a la tracción máxima es igual al esfuerzo necesario para causar ruptura, dividida por el área de la sección transversal mínima de la probeta sujeta a ensayo. Como puede deducirse de la ecuación anterior, la deformación es una magnitud adimensional. En la práctica, es común convertir la deformación en un porcentaje de deformación o porcentaje de elongación.

Cuando se desee un comportamiento elástico similar al del caucho, se buscará un material que tenga alargamiento máximo elevado. Cuando se desee rigidez, será conveniente que el material experimente un cierto alargamiento, puesto que esto permitirá la absorción de choques e impactos rápidos. El área total bajo la curva esfuerzo deformación da una idea de la tenacidad del material.

Un alargamiento o deformación recuperable se llama deformación elástica. En este caso, las moléculas tensionadas vuelven a ocupar sus posiciones relativas originales después de la desaparición de la fuerza aplicada. El movimiento global de las cadenas de polímeros se denomina fluencia o deformación plástica. En este caso la deformación no es reversible, dando como resultado final una deformación, alargamiento permanente de la muestra ensayada. <sup>[15]</sup>

Ya se habló sobre métodos para procesar un material y técnicas de caracterización, sin embargo, se necesita una metodología para crear el material compuesto. En seguida se describe el método de Taguchi que se utiliza para el diseño de experimentos.

## 2.10. Método de Taguchi <sup>[22] [23] [24]</sup>

Cualquier proceso de manufactura contará con entradas y salidas. A continuación se muestra el esquema de un proceso cualquiera:

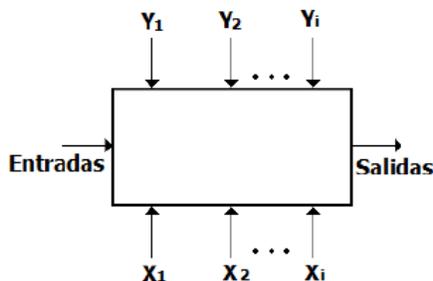


Figura 2.28. Esquema de un proceso

Nótese que entre las entradas del sistema no sólo se encuentra la materia prima sino que también las variables controladas del proceso ( $Y_i$ ) y ruido ( $X_i$ ). Es necesario considerar todos estos factores para la especificación del proceso y la reducción al mínimo de la pérdida económica.

Una vez que se determinan todas las variables de entrada que pueden perturbar el sistema, se realiza un diseño experimental. Éste es una prueba o un conjunto de pruebas mediante el cual “se realizan cambios sistemáticos y controlados a las variables de entrada para medir el efecto sobre la variable de salida.” <sup>[25]</sup>

Los diseños experimentales buscan:

1. Determinar cuáles factores ( $Y_i$ ) tienen mayor influencia en la salida del proceso.
2. Determinar el mejor valor de los factores ( $Y_i$ ) que permitan que la salida tenga características lo más cercanamente posibles a las deseadas.
3. Determinar el mejor valor de los factores ( $Y_i$ ) que permitan que los productos de salida tengan la menor variabilidad posible.
4. Determinar el mejor valor de los factores ( $Y_i$ ) de modo que minimicen los efectos de los factores incontrolables ( $X_i$ ).

La filosofía de Taguchi se puede interpretar como un modelo aditivo de todos los efectos dentro del sistema en donde las interacciones entre las variables es algo indeseable. En caso de que las interacciones ocurran, éstas se consideran como un error experimental. Esto no es así para los modelos de diseño experimental clásico donde, en la suma, se consideran cada una de las interacciones posibles.

Un método clásico para obtener las relaciones entre los factores y la variable de salida es realizando un experimento factorial. Aquí se estudian todas las combinaciones posibles de los niveles de los factores. El número de experimentos será dado por  $A^k$  donde "A" se refiere al número de niveles y la  $k$  al número de factores. Es usual mantener los niveles de los factores en solo dos (por ejemplo, temperatura alta y baja) debido a que así se reduce la cantidad de experimentos a realizar. Una desventaja de este diseño es que el número de corridas aumenta considerablemente entre más factores se estudien. Debido a esto, en ocasiones es necesario tomar sólo una fracción del factorial. A esto se llama diseño factorial fraccional.

En el caso del método de Taguchi, las relaciones entre los factores y la salida se obtienen por medio de un arreglo ortogonal, que es un arreglo factorial fraccional y permite examinar simultáneamente muchos factores a bajo costo.

### 3. Desarrollo Experimental

En este apartado se describen los materiales, equipos y metodología que se utilizó en el desarrollo experimental. El proyecto se desarrolló en el Edificio “D” 2° piso, Laboratorio de Polímeros L-324 de la Facultad de Química, de la UNAM.

#### 3.1. Materiales

- Se utilizaron dos homopolímeros:

1. Pro-fax 6331 (PP Isotáctico). INDELPRO, S.A. de C.V.

Tabla 3.1. Propiedades físicas del Pro-fax 6331.

Apariencia	Pellets
Indice de fluidez (MFR), dg/min	12
Resistencia a la tensión en el punto de cedencia, N/mm <sup>2</sup> (psi)	34 (5,000)
Resistencia al impacto Izod a 23°C, J/m (ft-lb/in)	25 (0.5)
Densidad, g/cm <sup>3</sup>	0.9
Dureza Rockwell, escala R	100
Elongación (utilizando cargas de 300 a 400 kg/cm <sup>2</sup> ), %	430
Resistencia a la flexión, Kg <sub>f</sub> /cm <sup>2</sup>	600
Resistencia a la compresión, Kg <sub>f</sub> /cm <sup>2</sup>	500

2. Polibond 3150. Chemtura de México, S.A. de C.V.

Tabla 3.2. Propiedades físicas del Polibond 3150.

Apariencia	Pellets
Indice de fluidez (MFR), g/min	11.5
Densidad, g/cm <sup>3</sup>	0.91
Nivel de Anhídrido Maleico, % peso	1.0

- Arcilla bentonita sódica. VoleClay de México, S.A. de C.V. Con 30% de MMT.

Tabla 3.3. Propiedades físicas de la Bentonita sódica.

Color	Blanca
Tamaño de partícula	> 50 $\mu$
Peso específico	2.00 N/m <sup>3</sup>
Punto de fusión	1900 ° C
Apariencia	Polvo fino
% Humedad	2-9
pH	7.0 a 9.0

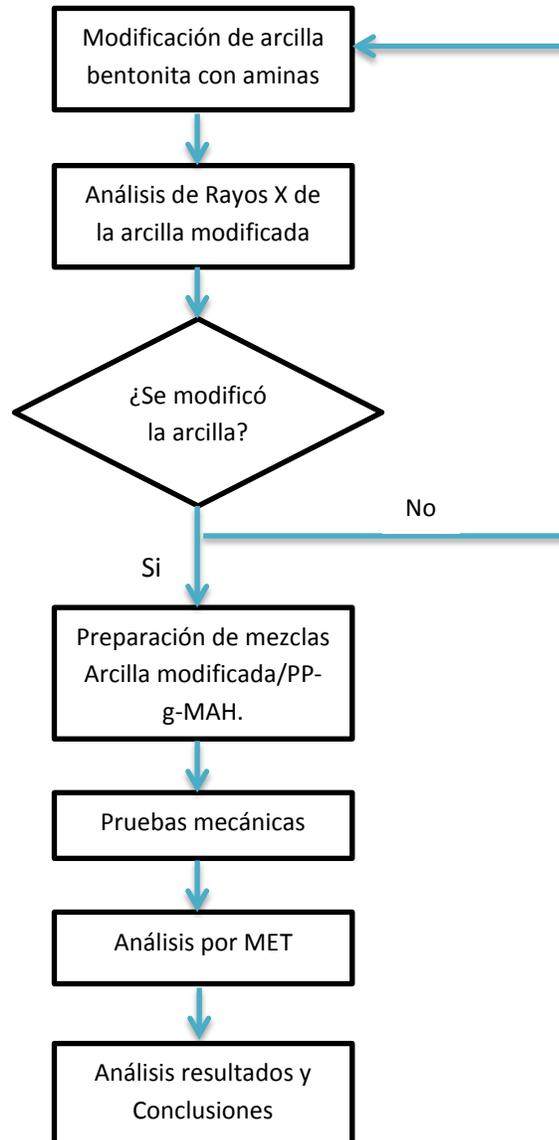
- Dodecilamina 98% de pureza de la compañía Sigma-Aldrich Co. Con una masa molecular de 185.35 g/mol.
- Ácido Clorhídrico 38% en peso de la compañía Sigma-Aldrich Co. Con una masa molecular de 36.46 g/mol.

### 3.2. Equipos

- Balanza Sartorius. Modelo BP 310P.
- Parrilla eléctrica Thermolyne. Modelo SP-A1025B.
- Estufa GCA/Precision Scientific. Modelo 19.
- Jalador Custom Scientific Instruments Inc. Modelo CS-194T-208.
- Extrusor monohusillo Custom Scientific Instruments Inc. Modelo CS-194AV-262.
- Inyector Custom Scientific Instruments Inc. Modelo CS-183MMX.
- Prensa Fred's Carver Inc. Modelo 2697.

- Máquina universal de tracción Sintech. Modelo MTS 1S.

### 3.3. Diagrama de flujo del trabajo experimental



El proyecto se llevó a cabo en tres etapas: a) Obtención de arcilla bentonita modificada, b) Obtención de los materiales compuestos, c) Caracterización de los materiales compuestos.

### 3.4. Obtención de Arcilla Bentonita Modificada

#### 3.4.1. Metodología

La arcilla que se estudia es una bentonita sódica, la cual fue caracterizada en el trabajo de tesis “*Modificación de la arcilla montmorillonita para la preparación de nanocompuestos con poliamida 6*” [26]. De acuerdo a los análisis de difracción de rayos X que se realizaron, la arcilla está compuesta por una mezcla de diferentes fases cristalinas: MMT sódica, MMT cálcica y cristobalita. Sin embargo, la arcilla en su mayoría está compuesta de montmorillonita sódica. La bentonita presenta una capacidad de intercambio iónico (C.I.C.) de 180 meq/100 g, determinado por el método de azul de metileno. [26]

Para la obtención de la arcilla modificada se empleó el método reportado en el trabajo de tesis “*Efecto de las arcillas modificadas en la retardancia de flama en resinas poliéster*” [27]. Las variables del proceso son: Temperatura, agitación mecánica, concentración de la amina y del ácido clorhídrico. Sin embargo, en varios trabajos experimentales donde se modifican arcillas, la temperatura y la agitación tienen valores constantes durante todo el experimento. En consecuencia, para la obtención de la arcilla modificada se cuentan con dos variables a estudiar, la concentración de la amina y del ácido clorhídrico.

Para el diseño de experimentos se decidió usar el método “Taguchi” (Ver *Antecedentes*). De acuerdo a este método, se pueden determinar el número de experimentos con la siguiente expresión:

Donde “A” se refiere al número de niveles y la “k” al número de variables. Es usual mantener los niveles de las variables en solo dos (por ejemplo, uno alto y otro bajo), debido a que reduce la cantidad de experimentos a realizar. Recordando el número de variables involucradas en el proceso, tanto el valor de “A” y “k” en la expresión es dos. Una vez que se tienen los valores de cada uno de los términos de la expresión, se sustituyen:

$$2^2 = 4$$

El resultado anterior nos dice que se deben de realizar cuatro experimentos. En cada uno de los experimentos se estudiarán dos variables de proceso y por cada variable se tendrán dos niveles, el nivel alto denotado con el símbolo “+” y el nivel bajo con el símbolo “-“. En la siguiente tabla se muestra el diseño de experimentos, con la combinación de niveles que le corresponden a cada experimento.

Tabla 3.4. Diseño de experimentos para la obtención de arcilla MMT modificada.

Experimento	Concentración de Amina	Concentración de HCl
1	-	+
2	-	-
3	+	-
4	+	+

Para definir los valores de las variables en cada nivel, se calcula la cantidad de amina y ácido clorhídrico que reaccionaran con la arcilla MMT.

### 3.4.2. Cálculos de los gramos de DDA y HCl

Se realizó el cálculo de la amina y ácido clorhídrico necesarios para la modificación de 10 g de MMT como se describe a continuación:

MMT

$$180 \frac{meq}{100g \text{ MMT}} = 0.18 \frac{eq}{100g \text{ MMT}}$$

$$10 \text{ g MMT} \left[ \frac{0.18 \text{ eq}}{100 \text{ g MMT}} \right] = 0.018 \text{ eq}$$

DDA

$$\left[ \frac{185.35 \text{ g DDA}}{\text{mol DDA}} \right] \left[ \frac{1 \text{ mol DDA}}{1 \text{ eq}} \right] = 185.35 \frac{\text{g DDA}}{\text{eq}}$$

$$0.018 \text{ eq} \left[ \frac{185.35 \text{ g DDA}}{\text{eq}} \right] = 3.3363 \text{ g DDA}$$

## Solución de HCl

$$\left[ \frac{36.5 \text{ g HCl}}{1 \text{ mol HCl}} \right] \left[ \frac{1 \text{ mol HCl}}{1 \text{ eq}} \right] = 36.5 \frac{\text{g HCl}}{\text{eq}}$$

$$0.018 \text{ eq} \left[ \frac{185.35 \text{ g HCl}}{\text{eq}} \right] \left[ \frac{100 \text{ g sol}}{38 \text{ g HCl}} \right] \left[ \frac{1.2 \text{ ml HCl}}{\text{g sol}} \right] = 2.1 \text{ ml HCl}$$

De acuerdo a los cálculos anteriores, para modificar 10 g de arcilla MMT se necesitan 3.336 g de dodecilamina y 2.1 ml de ácido clorhídrico. Sin embargo, para estudiar el efecto de la concentración del ácido clorhídrico en la obtención de arcillas modificadas, se decidió aumentar al doble la concentración. Se tomó esta decisión debido a que el HCl y la DDA influyen en la intercalación de la arcilla. Por consiguiente, se determinó que las concentraciones en el nivel alto fueran de 3.336 g de DDA y 4.2 ml HCl. Finalmente, para el nivel bajo se optó reducir a la mitad las concentraciones de DDA y HCl, pero conservando la relación 2:1 que tiene el ácido con la amina. En la siguiente tabla se muestran los valores de las variables de acuerdo al nivel.

Tabla 3.5. Niveles de las variables.

Variable	Niveles	
	Bajo	Alto
Dodecilamina [g]	1.668	3.336
HCl [ml]	2.1	4.2

### 3.4.3. Preparación de la Arcilla Modificada

Con el fin de cambiar la naturaleza hidrofílica de la MMT a hidrofóbica y hacerla compatible con la matriz polimérica. El ion sodio ( $\text{Na}^+$ ), que se encuentra entre las láminas de silicatos de la arcilla, fue reemplazado por los cationes orgánicos de los clorhidrato formados por la DDA y el HCl  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_3]^+$ .

#### **3.4.4. Intercalación del catión $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_3]^+$ en la galería de la arcilla**

El método se basó en un trabajo previo sobre la obtención de arcillas modificadas [27]. Tomando como ejemplo el primer experimento del diseño de experimentos, el método consiste en lo siguiente:

1. Se calentó en un vaso de precipitado 150 ml de agua destilada a una temperatura entre 60 y 70 °C.
2. Cuando el agua alcanzó la temperatura, se agregó 1.668 g de DDA y 4.2 ml de HCl.
3. Se mezcló durante 20 minutos a una temperatura entre 60 y 70 °C.
4. Se pesó 10 g de arcilla MMT y se mezclaron con 250 ml de agua destilada en un vaso de precipitado.
5. La mezcla se calentó a 80°C y se agitó mecánicamente por 20 minutos.
6. Se mezclaron las dos soluciones en un recipiente durante 30 minutos a una temperatura de 80 °C y con agitación constante.
7. Transcurrido este tiempo, la arcilla intercalada con DDA quedó flotando en la parte superior en forma de espuma, ésta se extrajo.
8. La espuma se filtró y lavó a vacío varias veces para asegurar la eliminación del cloro. Esto se comprobó al no observar un precipitado blanco cuando se añadió  $\text{AgNO}_3$  al agua de lavado.
9. La muestra se secó al vacío por 3 días en una estufa a 25 °C.
10. Después de este tiempo, se obtuvo un sólido que se molió y tamizó usando una malla con un tamaño de poro de 0,125 mm.
11. Finalmente, se envió una muestra al laboratorio de rayos X. Del espectro obtenido se midió la distancia interplanar en el intervalo de 2° a 30° en escala  $2\theta$ .

De esta manera, se prosiguió con el resto de los experimentos para la obtención de las arcillas modificadas.

**Nota:** Es recomendable usar un recipiente de 1 L para evitar el derrame de la espuma. Además, se debe prestar mucha atención en el orden de los reactivos, aquí el orden de los factores si afecta el resultado.

### **3.4.5. Muestra testigo**

Para asegurar la validez de los resultados en un experimento, se necesita de una muestra testigo. A esta muestra no se le administra ningún tratamiento y es por eso que también se le conoce como muestra blanco, o blanco solamente. Su función implica en compararla con otras muestras que fueron sometidas a un tratamiento especial y así realizar un análisis cualitativo o cuantitativo.

Para la preparación de la muestra testigo o blanco, se repitió los mismos pasos para la intercalación de la DDA en la arcilla MMT. Sin embargo, la diferencia fue que no se añadió la amina a la solución, teniendo una arcilla tratada solamente con HCl. En este caso, la reacción no generó espuma por lo que se trataron los fondos de la solución. Finalizando el procedimiento de preparación, se mandó la muestra testigo a caracterizar por difracción de rayos X.

### **3.4.6. Caracterización de la arcilla modificada por difracción de rayos X**

Se tomó una muestra de 1 g de cada una de las arcillas obtenidas de los experimentos. Posteriormente, se enviaron las muestras al laboratorio de rayos X en la USAI. Los ángulos característicos de la montmorillonita sódica se encuentran en un valor de  $2\theta$  de  $2^\circ$  a  $16^\circ$ . Los espectros se muestran en el Apéndice A.

### **3.4.7. Manejo de residuos**

Durante la experimentación hubo materiales pesados que no reaccionaron, los cuales se quedaron en el fondo de la solución. Se lavaron con agua destilada y se secaron para ser almacenados. Además, toda el agua destilada que se utilizó para lavar se embotelló y etiquetó.

### 3.5. Obtención de los materiales compuestos

#### 3.5.1. Metodología

De acuerdo a los resultados de difracción de rayos X, se decidió usar la arcilla con la mejor expansión de sus laminillas para la obtención de los materiales compuestos. Con esta arcilla se prepararon mezclas con PP, obteniendo diversos materiales con la siguiente composición de arcilla: 1.5, 3.0, 4.0 y 5.0%. Para realizar las mezclas, primero se hizo un master batch (mezcla o lote principal) de arcilla y Polibond. Posteriormente, se efectuaron mezclas del lote principal (MB) y polipropileno para obtener los materiales PP/MMT-DDA. Se decidió que el mezclado en fundido por inyección y extrusión eran las técnicas de mezclado más apropiadas para la elaboración del MB y los materiales PP-MMT-DDA. A continuación se describen los cálculos para realizar las inserciones de arcilla en la matriz polimérica.

#### 3.5.2. Cálculos para realizar las inserciones de MMT en PP

Se decidió que la mezcla principal tuviera una composición de MMT-DDA del 20% en 8 g de polibond. A continuación, se presenta el cálculo para determinar cuántos gramos de arcilla modificada componen el MB:

$$20\% \text{ de } 8 \text{ g} = \frac{20}{100} * 8 = 1.6 \text{ g de MMT} - \text{DDA}$$

El resultado nos indica que se tienen que añadir 1.6 g de MMT-DDA en 8 g de polibond para realizar el MB. Este dato nos ayudara a deducir la cantidad de arcilla modificada que se tiene que añadir en 8 g de PP. Tomando como ejemplo la inserción de 1.5% de arcilla, se realiza el siguiente cálculo:

$$1.5\% \text{ de } 8 \text{ g} = \frac{1.5}{100} * 8 = 0.12 \text{ g de MMT} - \text{DDA}$$

Ahora se sabe la cantidad de arcilla que se debe de insertar en 8 g de PP. Pero esta inserción no se puede hacer de forma directa, por lo que se tiene que hacer

una mezcla de PP y MB. Para saber la cantidad de MB que contengan los 0.12 g de MMT-DDA, se realiza el siguiente cálculo:

$$x \text{ g MB} - 0.12 \text{ g de MMT} - \text{DDA}$$

$$8 \text{ g MB} - 1.6 \text{ g de MMT} - \text{DDA}$$

$$x = \frac{0.12 \text{ g de MMT modificada}}{1.6 \text{ g de MMT modificada}} * 8 \text{ g MB} = 0.6 \text{ g MB}$$

En conclusión, la mezcla tiene una composición de 0.6 g de MB y 7.4 g de PP para el primer material compuesto. Para los demás materiales, se sigue el mismo procedimiento de cálculo. En la Tabla 3.6 se muestran las composiciones de PP y MB para cada material PP/MMT-DDA.

Tabla 3.6. Composición de los materiales PP/MMT-DDA.

Material	Arcilla injertada en [%]	Arcilla injertada en [g]	MB en [g]	PP en [g]
1	1.5	0.12	0.6	7.4
2	3.0	0.24	1.2	6.8
3	4.0	0.32	1.6	6.4
4	5.0	0.40	2.4	5.6

En seguida, se describe el proceso de obtención de los materiales PP/MMT-DDA.

### 3.5.3. Estudios exploratorios para el moldeo por inyección y extrusión

En la obtención de los materiales compuestos, se realizaron estudios exploratorios para encontrar las condiciones adecuadas para procesar el MB y el PP/MMT-DDA. A continuación, en la Tabla 3.7 y 3.8 se muestran dichos estudios.

Tabla 3.7. Estudios exploratorios para el MB.

<b>Mezcla</b>	<b>Temperatura de operación del inyector [°C]</b>	<b>Velocidad de operación del inyector [RPM]</b>
1	120	55
2	130	55
3	145	55

Tabla 3.8. Estudios exploratorios para los materiales PP/MMT-DDA

<b>Mezcla</b>	<b>Temperatura del dado del extrusor [°C]</b>	<b>Temperatura del rotor del extrusor [°C]</b>	<b>Velocidad de operación del extrusor [RPM]</b>
1	150	140	186
2	170	160	186
3	190	180	186

Las velocidades de operación del extrusor e inyector se basan en condiciones estudiadas en un trabajo sobre nanocompuestos <sup>[28]</sup>. Estas velocidades funcionaron bastante bien en la obtención del MB y de los materiales PP/MMT-DDA. Sin embargo, para las temperaturas de operación del extrusor e inyector tuvieron que ser estudiadas como se muestran en las tablas 3.7 y 3.8. En seguida se muestra las observaciones de las mezclas obtenidas.

- Para el MB se observó lo siguiente:

1. Mezcla 1: La mezcla fue difícil de procesar, es decir, el material tenía poca fluidez. Además, el tiempo de residencia aumentó considerablemente a 7 minutos.
2. Mezcla 2: La mezcla mostró una mejora en su fluidez, pero no la suficiente para obtener un buen material. El tiempo de residencia disminuyó a 5 minutos.
3. Mezcla 3: La mezcla se procesó bastante bien, con un tiempo de residencia de 3 minutos.

- Para los materiales PP/MMT-DDA se observó lo siguiente:

1. Mezcla 1: Los filamentos se obtenían lentamente, por lo tanto, el material tenía poca fluidez.
2. Mezcla 2: Con estas condiciones se obtuvo un buen material.
3. Mezcla 3: Los filamentos se obtenían rápidamente. El material mostró un alto nivel de fluidez, lo cual dificultaba su procesamiento.

De acuerdo a las observaciones, la mezcla 3 del MB y la mezcla 2 de los materiales PP/MMT-DDA mostraron las mejores condiciones de procesamiento.

#### **3.5.4. Preparación de la mezcla principal (MB) por inyección**

1. Se pesaron 1.6 g de MMT-DDA y 8 g de Polibond. Estas cantidades se colocaron en la zona de alimentación del inyector.
2. Posteriormente, la MMT-DDA y el Polibond se procesaron en el inyector con las siguientes condiciones de operación: Temperatura de barril: 145 °C; Velocidad del rotor, 50 RPM; Tiempo de residencia: 4 min.
3. Al final se obtuvieron unos los filamentos que se volvieron a procesar para asegurar un mejor mezclado.

#### **3.5.5. Preparación de los materiales PP-MMT modificada por extrusión**

1. De acuerdo a la composición de arcilla que se quiere en el material, se añadió la cantidad necesaria de polipropileno y MB en la tolva del extrusor.
2. En seguida, el polipropileno y el MB se procesaron en el extrusor con las siguientes condiciones de operación: Temperatura del rotor: 160 °C; Temperatura del dado, 170 °C; Velocidad del rotor, 180 RPM.
3. Cuando los filamentos empezaron a salir, éstos se conectaron a un rodillo jalador para tener un espesor consistente.
4. Finalmente, se obtuvieron unos filamentos que se volvieron a procesar para asegurar un mejor mezclado.

### 3.6. Ensayos de tracción

Uno de los ensayos mecánicos tensión-deformación más común es el realizado a tracción. El ensayo de tracción puede ser utilizado para determinar varias propiedades de los materiales, incluido el módulo de elasticidad.

#### 3.6.1. Metodología

Se realizaron ensayos de tracción a cada uno de los materiales PP/MMT-DDA que se obtuvieron. Estos ensayos a velocidad constante de 20 mm/min a temperatura ambiente se llevaron a cabo en el laboratorio 313 del conjunto E de la Facultad de Química de la UNAM con asistencia del Dr. Alberto Tecante. En los ensayos se deformó una probeta hasta fractura, con una carga de tracción que aumenta gradualmente y que es aplicada uniaxialmente a lo largo del eje de la probeta.

Se decidió usar la técnica del moldeo por compresión para obtener las probetas. Para realizar las probetas se necesitó de un molde, el cual fue elaborado en la Facultad de Ingeniería, UNAM. Las medidas de las probetas y los ensayos de tracción vienen descritos en la norma ASTM-D638-72. A continuación, se describe la técnica del moldeo por compresión para obtener las probetas.

#### 3.6.2. Estudios exploratorios para el moldeo por compresión

Para la obtención de las probetas se realizaron estudios de temperatura para encontrar las condiciones adecuadas para la prensa. A continuación, en la Tabla 3.9 se muestran dichos estudios.

Tabla 3.9. Estudios exploratorios para la prensa.

Probeta	Temperatura de operación de la prensa [°C]
1	170
2	200
3	260

1. Probeta 1: El tiempo de residencia fue de casi 12 minutos. La probeta no se formó adecuadamente.
2. Probeta 2: La probeta se mezcló homogéneamente. El tiempo de residencia disminuyó entre 3 y 5 minutos.
3. Mezcla 3: La probeta se degradaba con un tiempo de 3 minutos.

La temperatura que se utilizó para operar la prensa fue de la probeta 2. La presión que se usó fue la necesaria para cerrar el molde completamente.

### 3.6.3. Elaboración de probetas

Las probetas de los materiales PP/MMT-DDA tuvieron las siguientes medidas. Se trató de evitar las burbujas en las probetas ya que la pieza se volvía más quebradiza impidiendo un análisis adecuado. En la Figura siguiente se muestra el diseño y medidas de las probetas elaboradas.

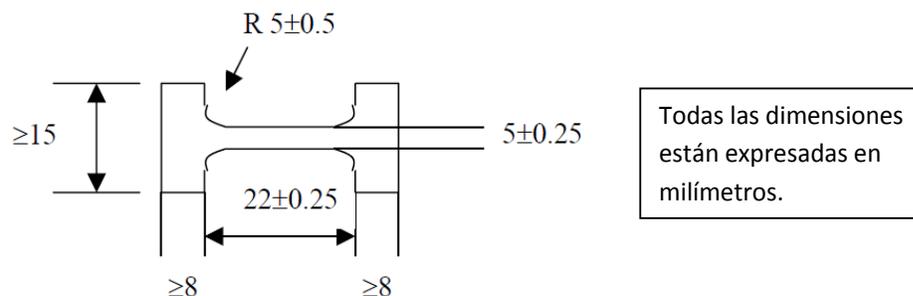


Figura 3.1. Probeta para pruebas mecánicas.

El espesor de cada probeta fue de  $\geq 5\pm 0.5$  milímetros y se prepararon 4 probetas por material obtenido para asegurar la confiabilidad de los resultados. La propiedad en la cual se realizó la discusión de resultados fue el Módulo de Young o modulo elástico.

Para obtener las probetas se empleó la técnica de moldeo por compresión. A continuación se describe el procedimiento:

1. Se añadió 0.8 g de material PP/MMT-DDA modificada a las cavidades del molde. El molde tiene una capacidad de dos probetas.
2. En seguida, se colocó el molde en la prensa a una temperatura de 200 °C.

3. Se esperó entre 3 y 5 minutos para que el molde alcanzara la misma temperatura.
4. Pasado este tiempo, se cerró el molde casi por completo y se abrió después de unos segundos antes de aplicar la presión definitiva. De esta forma se dejó “respirar” al material, para permitir la evacuación del gas que queda atrapado en el molde.
5. Una vez que se dejó “respirar” al material, se aplicó una presión de 5, 500 psi al molde para provocar el llenado final y completo de la cavidad.
6. Unos segundos después, se retiró el molde de la prensa y se dejó enfriar.
7. Al estar el molde a temperatura ambiente, se extrajeron las piezas moldeadas de forma manual.
8. Finalmente, se recortaron las rebabas de las probetas y se llevaron a realizar ensayos de tracción.

### **3.7. Caracterización de los materiales compuestos**

#### **3.7.1. Microscopia electrónica de transmisión (MET)**

Para realizar un análisis de MET, las muestras se cortaron a un grosor de 0.5  $\mu\text{m}$  con un micrótomo Ultracut Reichert-Jung. Después de realizar los cortes, las muestras se montaron sobre rejillas de 300 hoyos recubiertas con colodión y se contrastaron con vapores de tetróxido de osmio. Estos cortes sólo se realizaron a los materiales con una composición de arcilla del 3 y 5% en el laboratorio 301 del Instituto de Fisiología Celular, UNAM.

Posteriormente, las muestras se llevaron al laboratorio de Microscopia que forma parte de la Unidad de Servicio de Apoyo a la Investigación (USAI) de la Facultad de Química, UNAM. Este laboratorio se localiza en la planta baja del edificio de Ingeniería Química, en el conjunto E de la Facultad de Química. Las muestras se observaron en un microscopio electrónico de transmisión JEOL 2010 con microanálisis EDS. El microscopio se operó a 200 kV y cada muestra se observó a una escala de 50 y 500 nm.

## 4. Resultados y discusión

### 4.1. Resultados de la obtención de arcilla bentonita modificada

#### 4.1.1. Observaciones de propiedades físicas (visual)

Durante la obtención de la arcilla modificada se pudo observar lo siguiente:

Tabla 4.1. Observaciones del experimento.

Experimentos	Observación Visual
1	<ul style="list-style-type: none"><li>- La arcilla intercalada apareció inmediatamente al mezclar las dos soluciones.</li><li>- Se observó una leve coloración de amarillo tanto en la arcilla intercalada como en los fondos (solución con arcilla en el fondo).</li></ul>
2	<ul style="list-style-type: none"><li>- La arcilla intercalada apareció inmediatamente al mezclar las dos soluciones.</li><li>- Se observó una leve coloración de amarillo tanto en la arcilla intercalada como en los fondos.</li></ul>
3	<ul style="list-style-type: none"><li>- La arcilla intercalada apareció de manera gradual al mezclar las dos soluciones.</li><li>- Se observó una coloración excesiva de amarillo tanto en la arcilla intercalada como en los fondos.</li></ul>
4	<ul style="list-style-type: none"><li>- La arcilla intercalada apareció inmediatamente al mezclar las dos soluciones.</li><li>- Se observó una coloración excesiva de amarillo tanto en la arcilla intercalada como en los fondos.</li></ul>

Es lógico que en los experimentos 3 y 4 mostraran una coloración excesiva de amarillo, ya que son los experimentos con mayor concentración de amina. Pero el experimento 3 mostró un comportamiento diferente que los demás. La arcilla intercalada en forma de espuma apareció en la superficie de la solución de forma

gradual y se obtuvo más cantidad de arcilla intercalada que en el resto de los experimentos (Ver Tabla 4.2).

Tabla 4.2. Cantidad de arcilla modificada.

<b>Muestra</b>	<b>Cantidad [g]</b>	<b>Arcilla pérdida [%]</b>
1	2.2	78
2	2.5	75
3	5.3	47
4	2.8	72

Como se observa en la Tabla 4.2, la arcilla intercalada obtenida en el experimento 3 es casi el doble que en el resto de los experimentos. Además, la pérdida de arcilla en el proceso es mucho menor con respecto a las demás muestras.

#### **4.1.2. Expansión de la arcilla**

Según las pruebas de rayos X, para los experimentos propuestos en la Tabla 3.4, se muestran los valores de la distancia interplanar de las muestras en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3. Distancias interplanares y ángulos de medición de cada pico característico de la difracción de rayos X.

<b>Muestra</b>	<b>2<math>\theta</math></b>	<b>Distancia Interplanar [Å]</b>
Testigo	5.5	15.32
1	5.05	17.5
2	4.95	17.49
3	3.8	24.96
4	3.93	23.04

Como se muestra en la Tabla 4.3, la expansión de la muestra 3 fue mejor en comparación de las demás. En las siguientes Figuras, 4.1 y 4.2, obtenidas por difracción de rayos X, el primer máximo a valor  $2\theta$  está relacionado con la distancia interplanar.

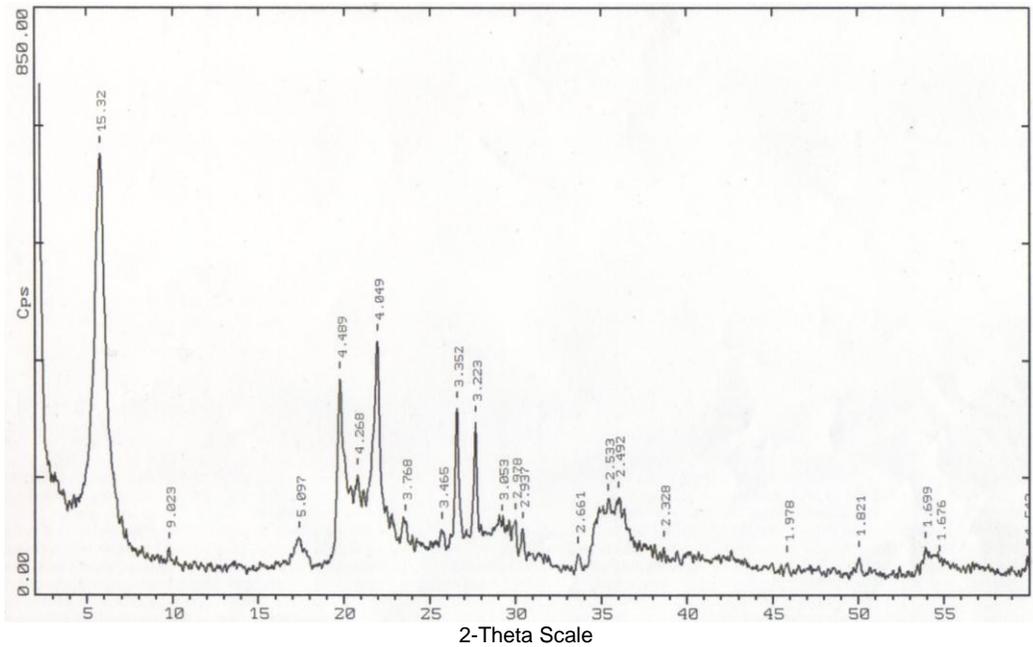


Figura 4.1. Principales picos de la arcilla blanco.

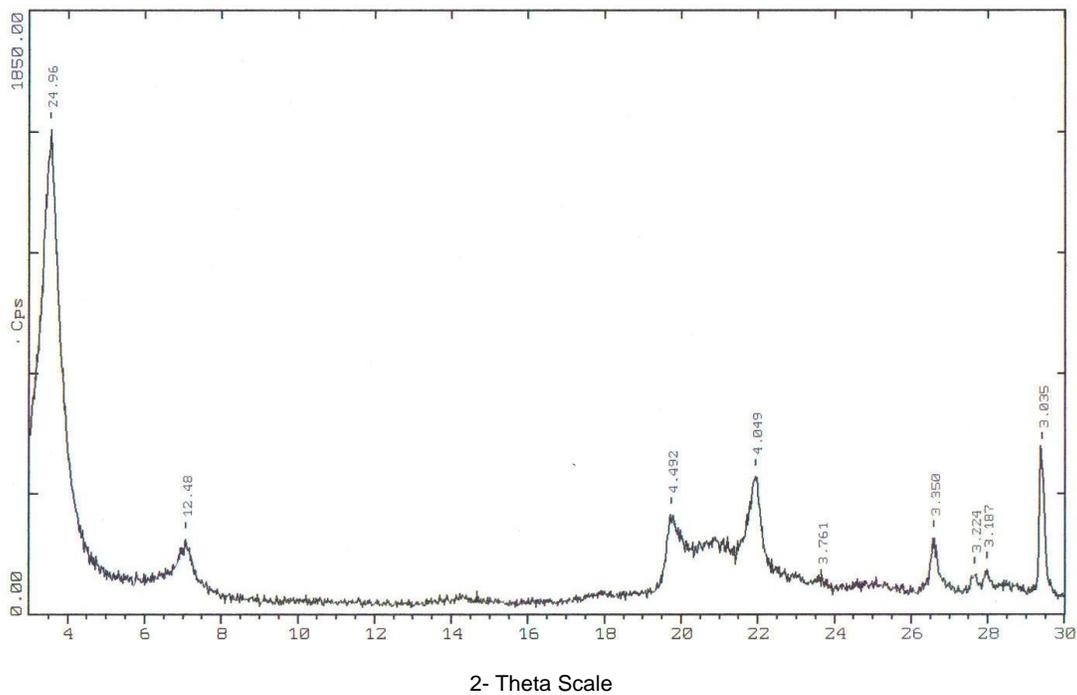


Figura 4.2. Principales picos de la muestra número 3.

El máximo característico nos indica que la montmorillonita testigo tiene una distancia interplanar de 15.32 Å. Mientras que la muestra 3 tiene una distancia interplanar de 24.96 Å, siendo mucho mayor el incremento con respecto a la

muestra blanco. Cuando hay una expansión de las laminillas de arcilla también se observa una modificación en el ángulo con el que se miden las distancias interplanares, es por esto que en las Figuras 4.1 y 4.2, la señal característica de la distancia interplanar correspondiente a la arcilla modificada está ubicada a la izquierda de la montmorillonita sin modificar ( $2\theta=8.75$ ) [26]. En la Tabla 4.5 se muestra la distancia interplanar de la MMT sin modificar y de la muestra 3.

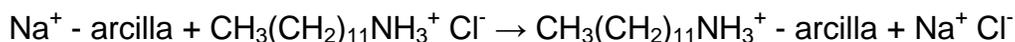
Tabla 4.5. Distancia interplanar de la MMT sin modificar y muestra 3.

Arcilla	$2\theta$	Distancia interplanar [Å]
MMT (sin modificar)	8.75	12.73
MMT-DDA (muestra 3)	3.8	24.96

La muestra 3 obtuvo una expansión del 96.1% con respecto a la MMT seca (12.23 Å más los 12.73 Å de la arcilla original [26]). Este resultado es favorable, ya que se esperaba una expansión mínima de 10 Å para que el PP sea capaz de intercalarse entre las láminas de la arcilla. Esto nos asegura que tendremos una inserción entre las laminillas de la arcilla y el PP con el fin de favorecer las propiedades mecánicas.

#### 4.1.3. Factores que influyen en la intercalación de la arcilla

Las arcillas se caracterizan por su capacidad de intercambio iónico. Esta propiedad permite remplazar el ion  $\text{Na}^+$  por los cationes orgánicos de los clorohidrato formados por la DDA y HCl con el fin de cambiar la naturaleza hidrofílica de la MMT a hidrofóbica y hacerla compatible con la matriz polimérica.



Esta reacción se lleva a cabo en medio acuoso y gracias a la muestra blanco se demostró que si se llevó a cabo la reacción en las demás muestras de arcilla. De acuerdo al diseño de experimento, en cada experimento se llevaron a cabo reacciones con las siguientes relaciones del HCl y la DDA:

1. Muestra 1: Relación 2:1 entre el nivel alto del HCl con respecto al nivel bajo de la DDA.
2. Muestra 2: Relación 1:1 entre los niveles bajo del HCl y la DDA.
3. Muestra 3: Relación 2:1 entre el nivel alto de la DDA con respecto al nivel bajo del HCl.
4. Muestra 4: Relación 1:1 entre los niveles altos del HCl y la DDA.

Estas condiciones tenían como objetivo estudiar el efecto que tendrían con la obtención de las nanoarcillas. A continuación se muestra un análisis de los factores que influyeron en la intercalación de la arcilla.

Es importante estudiar los factores que intervienen en la intercalación de la DDA en la galería de la arcilla. Estos factores incluyen la capacidad de intercambio iónico de la arcilla, la polaridad del medio de reacción, la naturaleza química de la especie intercalante, el tamaño de la cadena orgánica y la carga eléctrica de las laminillas de la arcilla.

- Capacidad de intercambio iónico: En el trabajo de Tesis “Modificación de la arcilla montmorillonita para la preparación de nanocompuestos con poliamida 6”, se menciona lo siguiente:

*“Para lograr una intercalación exitosa, la arcilla seleccionada deberá de poseer una capacidad de intercambio iónico (C.I.I.) dentro del intervalo de los 50-200 meq/100g. Cuando el CII es menor a 50 meq/100g, el intercambio iónico, es decir, la capacidad de absorción de un agente hinchante es insuficiente. Por lo contrario, cuando el CII es mayor a 200 meq/100g el enlace entre capas es tan fuerte que no se logra una intercalación adecuada”* [26]

La MMT que se utilizó cumple con lo anterior al tener un CIC de 180 meq/100g, logrando una intercalación exitosa con la DDA.

- Polaridad del medio de reacción: La molécula de agua es muy polar, puesto que hay una gran diferencia de electronegatividad entre el hidrógeno y el oxígeno. Los átomos de oxígeno son mucho más electronegativos (atraen más a los electrones) que los de hidrógeno, lo que dota a los dos enlaces de una fuerte polaridad eléctrica, con un exceso de carga negativa del lado del oxígeno, y de carga positiva del lado de los hidrógenos. El agua se asocia fácilmente a la superficie de las láminas de arcilla, extendiéndose en varias capas (hinchamiento); haciendo que la arcilla presente el fenómeno de tixotropía.
- Naturaleza química de la especie intercalante: Las aminas son compuestos químicos orgánicos derivados del amoníaco y resultan de la sustitución de los hidrógenos de la molécula por los radicales alquilo. Según se sustituyan uno, dos o tres hidrógenos, las aminas serán primarias, secundarias o terciarias, respectivamente. Las aminas son compuestos muy polares y pueden formar puentes de hidrógeno. La DDA es una amina primaria, la cual forma puentes de hidrógenos con el HCl creando cationes orgánicos clorohidratados. Los cationes de amonio cuaternarios son los principales intercalantes.
- Tamaño de la cadena orgánica: a partir de una estructura como la esmectita sódica, cuyo espacio interlaminar tiene una separación inicial entre los centros de las dos láminas contiguas de 13 Å aproximadamente, es decir, se encuentra colapsado en el estado anhidro, entonces habrá una modificación de la distancia interlaminar al intercalar moléculas orgánicas. La separación interlaminar varía según la molécula intercalante. La DDA tiene una cadena orgánica de 12 átomos de carbono, una cadena orgánica considerablemente larga. Mientras más larga sea la cadena, mayor será la intercalación de la arcilla.

- Carga eléctrica de las laminillas de la arcilla: La expansión del edificio laminar de una arcilla al intercalarse una molécula orgánica depende de la carga eléctrica de la lámina. La posición de la molécula varía según la carga laminar de la arcilla. La DRX nos permite comprobar que la DDA fue intercalada en la arcilla. Puede presentar los arreglos en el cual la DDA entra en las láminas en forma inclinada presentando una distancia de 24.2 Å ó bien en forma perpendicular presentando una distancia de 27.6 Å <sup>[11]</sup>. Comparando con los valores obtenidos experimentalmente se considera que se obtuvo la primera condición (Como se observa en la Figura 4.3).

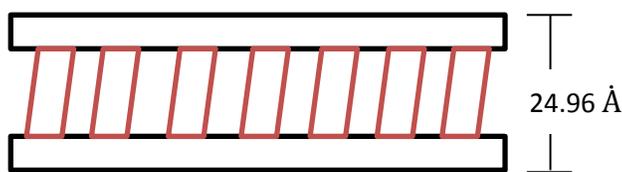


Figura 4.3. Posible arreglo entre la DDA y las laminillas de la arcilla

Al mezclar la arcilla modificada con el polímero PP se espera que este sea intercalado de acuerdo a la siguiente figura:

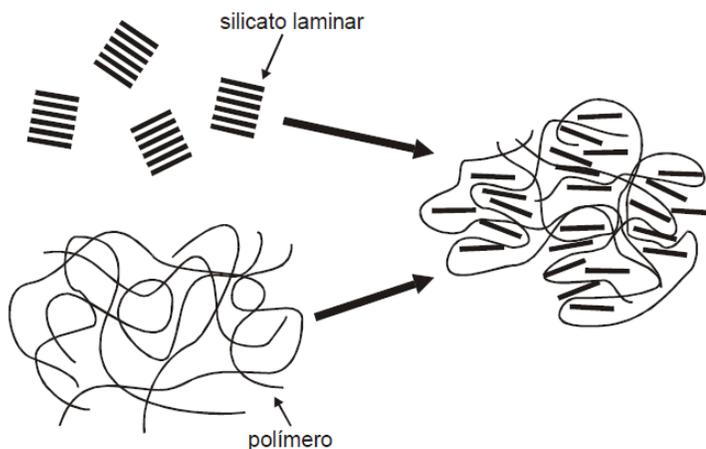


Figura 4.4. Esquema de preparación de nanocompuestos por fusión

Por último, se esperaba que al aumentar la concentración de HCl influyera considerablemente en la intercalación de la molécula DDA en la arcilla. Sin embargo, de acuerdo a la Tabla 4.3, la concentración de HCl no afecta en la

expansión de las laminillas de la MMT de manera significativa. De acuerdo a los resultados, la concentración de la especie intercalante, es decir la DDA, es la que influye en la expansión de las laminillas de la arcilla.

## **4.2. Resultados de la obtención de los materiales compuestos**

### **4.2.1. Intercalación-exfoliación por fusión**

Desde el punto de vista industrial esta es la técnica más interesante. Esta es una metodología de intercalación que no necesita el disolvente y consiste en la intercalación directa del polímero en estado fundido <sup>[29]</sup>. Se utiliza un polímero termoplástico, en este caso el PP, que se lleva a temperaturas superiores a la temperatura de transición vítrea en la cual se dispersan las partículas de arcilla. El silicato laminar se mezcla con la matriz polimérica en estado fundido. Con esta condición, la superficie del estrato es suficientemente compatible con el polímero elegido, el polímero puede difundirse entre los estratos y formar un nanocompuesto exfoliado o un nanocompuesto intercalado. <sup>[30] [31]</sup>

Mediante el calentamiento y la aplicación de fuerza de corte durante la mezcla, se puede producir intercalación y en algunos casos deslaminación de la arcilla, dependiendo del grado de penetración del polímero en el silicato. El factor crítico que endereza la formación del híbrido entre una forma o la otra no es conocido, pero probablemente es debido a factores termodinámicos.

El proceso de intercalación es isoentrópico. Para mantener la condición de espontaneidad, es necesario buscar en la entropía de la fuerza atrayente una variación entálpica negativa debido al aumento de la energía de intercalación de la especie visitante (el polímero) y la especie local (el silicato). Esta condición se produce cuando las uniones son débiles como los enlaces de hidrógeno, interacciones dipolo-dipolo y de Van der Waals.

La principal ventaja de esta técnica es que para la obtención de nanocompuesto termoplástico se pueden utilizar las técnicas de procesamiento tradicionales para

los polímeros termoplásticos (extrusión e inyección), mientras que la desventaja es encontrar un sistema cristal-compatibilizante-polímero realmente eficaz.

Los filosilicatos fuertemente polares como la montmorillonita tienen grandes problemas de compatibilidad con el comportamiento no polar de los polímeros. Los polímeros sintéticos usualmente tienen una energía superficial baja, por lo que existen métodos para alterar química y físicamente las propiedades de la superficie de la cadena del polímero. Uno de ellos es por medio de la compatibilización a través del injerto de anhídrido maléico a la matriz polimérica. El Polibond es polipropileno modificado con MAH, el cual se utilizó para hacer compatible la mezcla de PP/MMT-DDA. Para verificar la presencia de MAH en el Polibond, se mandó una muestra a IR en la USAI. Los resultados demostraron la presencia de MAH en el Polibond a una longitud de onda de  $1714.23 \text{ cm}^{-1}$ . De acuerdo a la Tabla 2.2, es posible que esta señal indique un doble enlace de un átomo de carbono con un oxígeno (Ver Figura 2.12). Esta señal también nos puede indicar la cantidad de MAH en el Polibond, la cual es del 1.0% en peso como lo indica la Tabla 3.2 <sup>[32]</sup>. En el Apéndice B se muestran los diagramas de IR del PP y Polibond.

### **4.3. Resultados de la caracterización de los materiales compuestos**

#### **4.3.1. Ensayo de tracción**

Con el fin de tener una referencia comparativa, se midieron las propiedades mecánicas del PP puro. Posteriormente se prepararon probetas de ambos sistemas (PP/Blanco y PP/MMT-DDA) para cada concentración (1.5, 3, 4 y 5%) con el fin de comparar las propiedades al tener un nanocompuesto intercalado con un material normal. Las Tablas 4.6 y 4.7 muestran los resultados obtenidos del ensayo de tracción.

Tabla 4.6. Valores del módulo de elasticidad para las muestras PP/Blanco.

<b>Muestra</b>	<b>Concentración de Blanco [%]</b>	<b>Módulo de Young [MPa]</b>	<b>Deformación Máxima [%]</b>	<b>Mejora [%]</b>
Puro	-	8.32	19.74	-
1	1.5	8.56	19.76	2.89
2	3	9.26	19.82	11.31
3	4	10.51	19.91	26.38
4	5	11.10	19.87	33.40

Tabla 4.7. Valores del módulo de elasticidad para las muestras PP/MMT-DDA.

<b>Muestra</b>	<b>Concentración de MMT-DDA [%]</b>	<b>Módulo de Young [MPa]</b>	<b>Deformación Máxima [%]</b>	<b>Mejora [%]</b>
Puro	-	8.32	19.74	-
1	1.5	10.68	19.96	28.39
2	3	11.82	19.73	42.08
3	4	12.68	19.66	52.41
4	5	14.06	19.94	68.99

Para obtener el módulo de Young (módulo de elasticidad) se realizó una regresión lineal a la gráfica Esfuerzo – Deformación, obtenida de los resultados de los ensayos de tracción. Cada gráfica se construyó con los datos a una deformación máxima casi del 20% y obteniendo una correlación lineal en cada gráfico de  $0.98 \pm 0.01$ . La pendiente obtenida de la regresión lineal es el módulo de Young con unidades de presión [MPa]. Se realizaron 4 ensayos de tracción por muestra y se obtuvo el promedio de cada módulo de Young para reportar un solo valor en las Tablas 4.6 y 4.7.

Observando las dos tablas, existe una mejoría en las propiedades mecánicas de los dos materiales elaborados (PP/Blanco y PP/MMT-DDA). Sin embargo, el material PP/MMT-DDA muestra una mejoría superior que el Blanco. Esto quiere decir que el material preparado con la MMT intercalada con la DDA mejora las propiedades mecánicas del PP considerablemente.

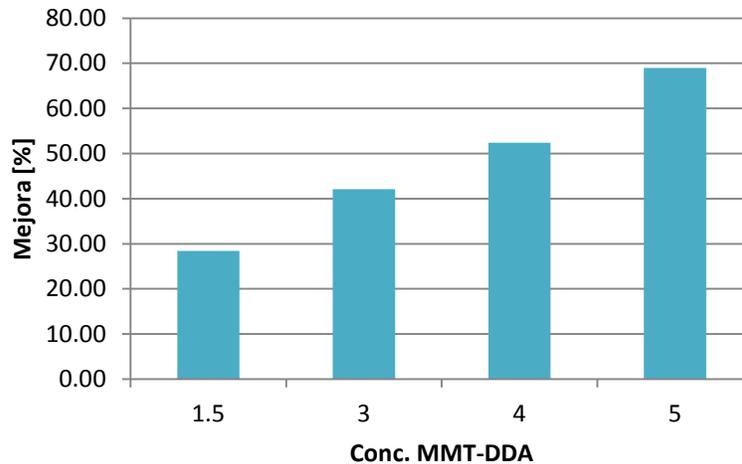


Figura 4.5. Mejora en las propiedades mecánicas para PP/MMT-DDA

Como se ve en la Figura 4.5, al aumentar la concentración de la arcilla modificada en el material se puede observar un aumento en las propiedades mecánicas.

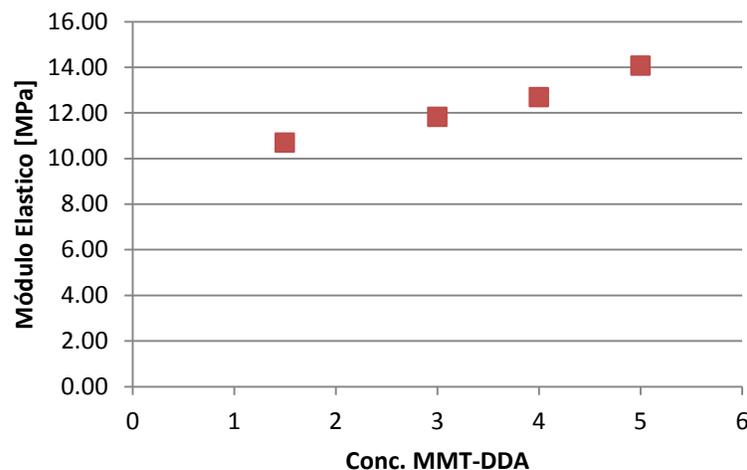


Figura 4.6. Modulo elástico de los materiales PP/MMT-DDA

En la Figura anterior se puede observar el comportamiento del módulo elástico al aumentar la concentración de MMT-DDA. Sin embargo, se necesitan más datos para comprobar el tipo de comportamiento. De acuerdo al artículo *Polymer nanotechnology: Nanocomposites*, la gráfica Módulo elástico – Concentración tiene un comportamiento lineal a bajas concentraciones del refuerzo.<sup>[33]</sup>

Aunque el modelo lineal puede ajustar los datos de la Figura 4.6, se necesitan más datos para poder confirmar dicho comportamiento. Pero si se emplea el modelo lineal, sólo funcionaria en el intervalo de concentraciones de MMT-DDA de 1.5 a 5%.

De acuerdo a los resultados de los ensayos de tracción, el material PP/MMT-DDA tiene un comportamiento rígido. El área total bajo la curva Esfuerzo - Deformación da una idea de la tenacidad del material.

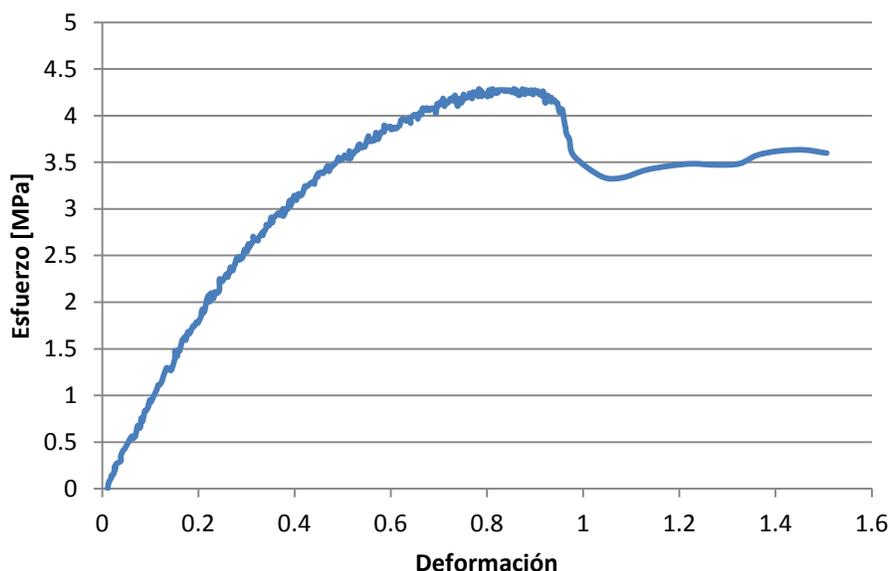


Figura 4.7. Gráfica Esfuerzo – Deformación del material PP/MMT-DDA al 5%.

De acuerdo a la figura anterior, el material PP/MMT-DDA sufre fractura dúctil porque existe una deformación plástica debido a la coexistencia de las fases cristalina y amorfa.

#### 4.3.2. Microscopía de transmisión electrónica

A través de los espectros en RX, se encontró las condiciones más indicadas para una posible exfoliación o intercalación de la arcilla MMT-DDA en la matriz PP. Pero para saber si se cumplía cualquiera de las dos condiciones, se mandaron a análisis de MET.

Después de ser cortadas y recubiertas con vapores de tetroxido de osmio, se analizó la muestra en el microscopio y se encontró que la arcilla se encontraba distribuida heterogéneamente a lo largo de toda la muestra. Se observaron superficies donde la arcilla se encontraba en grumos, pero en la mayor parte existía arcilla intercalada en la matriz PP como se muestra en las siguientes figuras:



Figura 4.8. Imagen a una escala de 50 nm de PP/MMT-Arcilla al 3%.



Figura 4.9. Imagen a una escala de 500 nm de PP/MMT-Arcilla al 3%



Figura 4.10. Imagen a una escala de 50 nm de PP/MMT-DDA al 5%



Figura 4.11. Imagen a una escala de 500 nm de PP/MMT-DDA al 5%

Se eligieron los materiales con una concentración de DDA del 3 y 5% para análisis de microscopia. La Figura 4.12 permitió comparar las imágenes y así saber qué tipo de dispersión se tenía entre la arcilla y la matriz PP. <sup>[33]</sup>

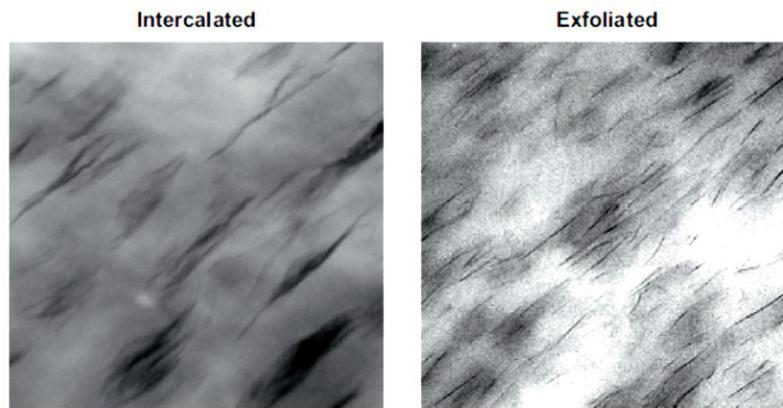


Figura 4.12. Imágenes de diferentes dispersiones de nanoarcillas en una matriz polimerica

## 5. Conclusiones

Para la obtención de un material compuesto se realizaron varios experimentos basados en un diseño de experimentos. Los experimentos consistieron en modificar químicamente la montmorillonita, es decir, se intercaló la molécula DDA en las láminas de la arcilla. Las mejores condiciones se encontraron al realizar análisis de difracción de rayos X a cada una de las arcillas obtenidas en los experimentos: Concentración de DDA: 3.336 g; Concentración de HCl: 2.1 ml; Temperatura: 80 – 90°C.

Las arcillas se caracterizan por su capacidad de intercambio iónico. Esta propiedad permite reemplazar el ion  $\text{Na}^+$  por los cationes orgánicos de los clorohidratos formados por la DDA y HCl con el fin de cambiar la naturaleza hidrofílica de la MMT a hidrofóbica y hacerla compatible con la matriz polimérica. Por lo tanto, se estudió el efecto del HCl y de la DDA en la modificación de la MMT, encontrando que la molécula DDA influye más en la expansión de las laminillas de la arcilla.

El mezclado en fundido por extrusión fue la técnica de mezclado que se empleó para obtener el material PP/MMT-DDA. Se realizaron estudios exploratorios para encontrar las mejores condiciones de procesamiento: Temperatura del rotor: 160 °C; Temperatura del dado, 170 °C; Velocidad del rotor, 180 RPM.

Al obtener las probetas por la técnica de moldeo por compresión, se realizaron ensayos de tracción de los materiales PP/MMT-DDA. Los ensayos mostraron que hubo una mejora en el módulo elástico con respecto al PP puro. El Módulo de Young ayudó a determinar el comportamiento del material PP/MMT-DDA. El material con una concentración de MMT-DDA del 5% mostró un aumento del 70% en su módulo elástico, mostrando una deformación dúctil.

Es posible que el material PP/MMT-DDA haya aumentado su resistencia al impacto y su temperatura de transición vítrea. Aunque puede que haya disminuido la permeabilidad de gases. Este cambio en las propiedades se debe a la excelente compatibilidad de la mezcla PP/MMT-DDA.

De acuerdo a las imágenes obtenidas a partir de MET, la MMT-DDA se intercalo en la matriz polimérica a una escala manométrica. Por lo tanto, se considera que el material PP/MMT-DDA es un **nanocompuesto**.

Debido a los resultados obtenidos en este proyecto, se llegó a la conclusión que al injertar la MMT a una matriz polimérica (PP), generalmente, se observa un cambio en las propiedades del polímero (p.ej., permeabilidad de gases, la resistencia al impacto, coeficiente de expansión térmica, módulo elástico, etc). Hay que remarcar que la concentración del refuerzo para obtener un cambio significativo en las propiedades del polímero oscila entre el 2 y 5%.

## 6. Trabajo a futuro

Los nanocompuestos ya no son materiales de laboratorio o de aplicación especializada, sino que están posicionándose como opciones competitivas de mercado. Es por esta razón que se debe de realizar recomendaciones para un trabajo a futuro.

- Se deben de estudiar las variables que involucran la obtención de la nanoarcilla y la química que lo involucra. Esto tiene como propósito mejorar la expansión de las laminillas y la cantidad de arcilla modificada.
- Realizar estudios comparativos con otros nanocompuestos obtenidos de diferentes materiales y procesos. Esto nos asegura un mejor análisis y, en consecuencia, saber que nanocompuestos son mejores.
- Realizar estudios sobre la factibilidad económica de nanocompuestos PP/MMT-DDA. También, se deben prestar atención en los efectos ambientales durante la obtención de estos materiales.
- Como se mencionó en las conclusiones, es posible que hayan cambiado las propiedades del PP al inyectarle MMT-DDA. Propiedades como la resistencia al impacto, su temperatura de transición vítrea y permeabilidad de gases. Sin embargo, sólo se puede verificar realizando las pruebas adecuadas al material PP/MMT-DDA.

## 7. Bibliografía

1. Angulo Sánchez, José L. (1994), **Caracterización Físicoquímica de polímeros**, Edit. Limusa, pp. 15-17.
2. Plastemart, **Healthy global Polypropylene consumption expected to cross 50 million tons by 2010**, Consulta el 15 marzo del 2010, Disponible: <http://www.plastemart.com/upload/Literature/Healthy-global-polypropylene-consumption-by-2010.asp>
3. Instituto Mexicano del Plástico Industrial (2000), **Enciclopedia del Plástico**, S.C. (IMPI), México , Vol. 2, Capítulo VI, pags 243-312
4. Malcolm P. Stevens (1999), **Polymer Chemistry**, Oxford University Press, Ed. Third, USA, pp. 169-170.
5. Harutun G. Karian (2003), **Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites**, Marcel Dekker, Inc; USA.
6. T. Czvikovzky, H. Hargitai, et al. (1999), **Reactive compatibilization in polar alloys, recyclates and composites**. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, Vol. 151, pp. 190-195.
7. M. Sclavons, M. Laurent et al. (2005). **Maleic anhydride-grafted polypropylene: FTIR study of a model polymergrafted by ene-reaction**. Polymer, Vol. 46, pp. 8062–8067.
8. Wulin Qiu, Takashi Endo, Takahiro Hirotsu (2005). **A novel technique for preparing of maleic anhydride grafted polyolefins**. European Polymer Journal, Vol. 41, pp. 1979–1984.
9. G. Moad, (1999). **The synthesis of polyolefin graft copolymers by reactive extrusion**. Progress in Polymer Science, Vol. 24, pp. 81–142.
10. Callister, W.D., Rethwisch, D.G (2009). **Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales**. Limusa-Wiley, Vol. 1 y 2. México.
11. José Manuel Domínguez e Isaac Schifter (1992). **Las arcillas: El barro noble**. Fondo de cultura económica, S.A. de C.V. México, D.F.
12. Emilia García y Mercedes Suárez (2006), **Las Arcillas: Propiedades y Usos**, Universidad Complutense, Madrid.

13. T. J. Pinnavaia and G. W. Beall (2000). **Polymer-Clay Nanocomposites**. John Wiley & Son Ltd, New York, USA.
14. Carlos Julio Espitia et al. (2006). **Catálogo de Propiedades Físicas, Químicas y mineralógicas de las arcillas para cerámica roja en los centros urbanos de Medellín, Ibagué y Sabana de Bogotá**. Instituto colombiano de geología y minería.
15. Saucedo Ramírez, Ma. P. (2002). **Síntesis de montmorillonita intercalada con hidróxido de aluminio**. Tesis para obtener el grado de Licenciada en Química. Facultad de Química, UNAM.
16. Romo Guadarrama, A. (2002). **Nanocompuestos Poliméricos**. Tesis monográfica para obtener el grado de Licenciada en Química. Facultad de Química, UNAM.
17. Romo Ibarra, I. C. (2003). **Nanocompuestos a base de PET y arcillas químicamente modificadas**. Tesis para obtener el grado de Licenciada en Químico. Facultad de Química, UNAM.
18. D.H. Morton-Jones (2007). **Procesamiento de Plásticos**, Limusa, capítulo 4, 5, 6 y 7, México, D.F.
19. Ma. Luisa López Quintanilla, Rodrigo Cedillo, Concepción González Cantú, (2000). **Manual de Elastómeros**, CIQA, México, D.F.
20. Piña Mondragon, S. (2003). **Síntesis y caracterización de compuestos de poliestireno-arcilla vía polimerización en emulsión 1.-Intercalación con cloruro de 2-(acrilóiloxi)etiltrimetilamonio (2-AETMAC)**. Tesis para obtener el grado de Ingeniera Química. Facultad de Química, UNAM.
21. M. Alexandre, P. Dubois (2000). **Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials**. Materials Science and Engineering, Vol. 28, pp. 1-63
22. Bautista Herrera, José Luis. (2001). **Optimización y Reducción de Variación en Calidad en la Empresa, Aplicando los Métodos Taguchi**. Tesis para obtener el grado de Maestro en Ingeniería. Facultad de Ingeniería, UNAM.
23. Mora Guerra, Karla. (2001). **Optimización de un Producto tipo Mermelada de Fresa Resistente a Temperatura de Horneado, Maximizando su**

- Aceptación Sensorial Mediante el Método Taguchi.** Tesis para obtener el grado de Licenciada en Química de alimentos. Facultad de Química, UNAM.
24. Skoog, Douglas (2001). **Análisis Instrumental.** McGraw Hill (ed). Quinta edición. Madrid.
25. Medina, Pedro et al. (2005). **Aplicación de Métodos Clásicos y Robustos del Diseño Experimental en la Industria Azucarera del Valle del Cauca. Departamento de Ingeniería Industrial.** Departamento de ingeniería industrial. Universidad de los Andes.
26. Spíndola Olvera, Berenice. (2007). **Modificación de la arcilla Montmorillonita para la preparación de nanocompuestos con Poliamida 6.** Tesis para obtener el grado de Ingeniera Químico. Facultad de Química, UNAM.
27. Gadsden Shepard, Claudia Ivonne. (2010). **Efecto de las arcillas modificadas en la retardancia de flama en resinas poliéster.** Tesis para obtener el grado de Ingeniera Químico. Facultad de Química, UNAM.
28. Arroyo Crivelli, Israel (2006). **Nanocompuestos: obtencion y caracterizacion de mezclas de polipropileno montmorillonita.** Tesis para obtener el grado de Ingeniero Químico. Facultad de Química, UNAM.
29. Pinnavaia, T. J. (1983). **Intercalated Clay Catalysts.** Science, Vol. 220 (no. 4595), pp. 365-371.
30. Vaia, R. A., Ishii, H. and Giannelis, E. P. (1993). **Synthesis and Properties of 2-Dimensional Nanostructures by Direct Intercalation of Polymer Melts in Layered Silicates.** Chemistry of Materials, Vol. 5 (no. 12), pp. 1694-1696.
31. Vaia, R. A., Jandt, K. D., Kramer, E. J. and Giannelis, E. P. (1995). **Kinetics of Polymer Melt Intercalation.** Macromolecules, Vol. 28 (no. 24), pp. 8080- 8085.
32. Robles Olivares, Jorge Luis et al. (2008). **Modificación de polipropileno injertado con anhídrido maleico utilizando una amina alifática en estado fundido.** Ingenierías, Vol. XI, No. 40, pp. 47-53.
33. D.R. Paul, L.M. Robeson. (2008). **Polymer nanotechnology: Nanocomposites.** Polymer, Vol. 49, pp. 3187-3204.
34. Ha, C. S., Park, H. D. and Cho, W. J. (2000). **Compatibilizers for recycling of the plastic mixture wastes II. The effect of a compatibilizer for binary**

- blends on the properties of ternary blends.** Journal of Applied Polymer Science, Vol. 78, pp. 1048-1058.
35. Wang, S., Hu, Y., Song, L., Wang, Z., Chen, Z. and Fan, W. (2002). **Preparation and thermal properties of ABS/montmorillonite nanocomposite.** Polymer Degradation and Stability, Vol. 77, pp. 423-426.
36. Zong, R., Hu, Y., Wang, S. and Song, L. (2004). **Thermogravimetric evaluation of PC/ABS/montmorillonite nanocomposite.** Polymer Degradation and Stability, Vol. 83, pp. 423-428.
37. Chen, N., Wan, C., Zhang, Y. and Zhang, Y. (2004). **Effect of nano-CaCO<sub>3</sub> on mechanical properties of PVC and PVC/Blendex blend.** Polymer Testing, Vol. 23, pp. 169-174.
38. Liang, Z. M., Wan, C. Y., Zhang, Y., Wei, P. and Yin, J. (2004). **PVC/montmorillonite nanocomposites based on a thermally stable, rigid-rod aromatic amine modifier.** Journal of Applied Polymer Science, Vol. 92 (no. 1), pp. 567.
39. Wan, C. Y., Zhang, Y. and Zhang, Y. X. (2004). **Effect of alkyl quaternary ammonium on processing discoloration of melt-intercalated PVC-montmorillonite composites.** Polymer Testing, Vol. 23 (no. 3), pp. 299-306.

## IV. Apéndice A

Resultados de la difracción de rayos X de las arcillas modificadas.

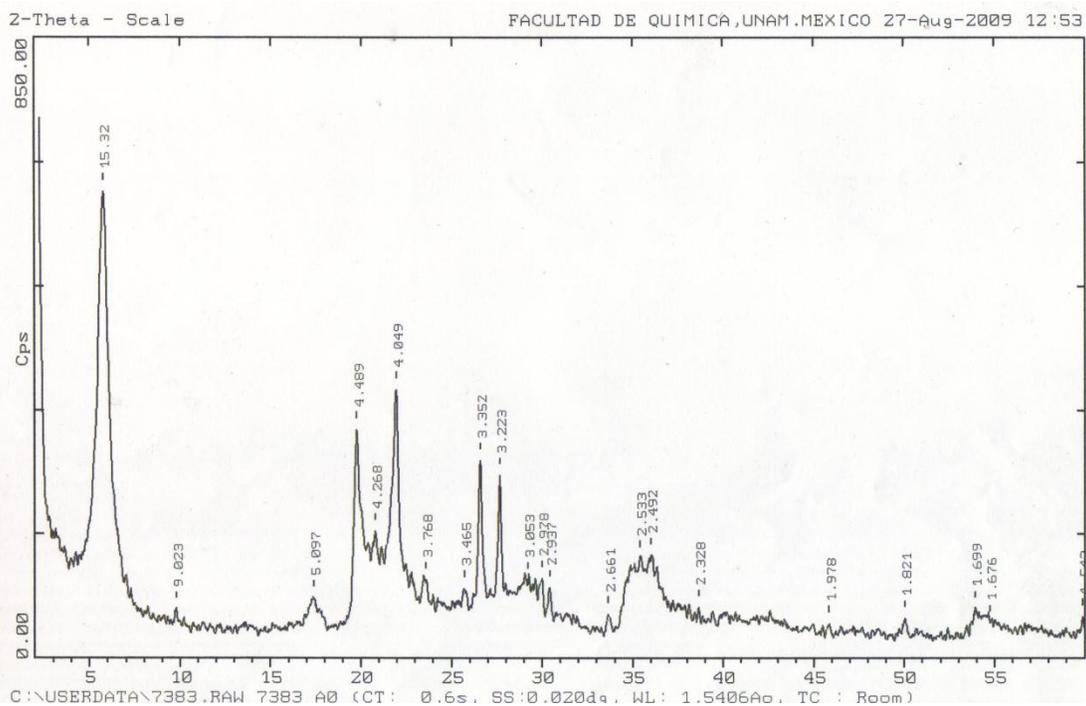


Figura 1. Diagrama de difracción de rayos x de una muestra de MMT tratada con HCl.

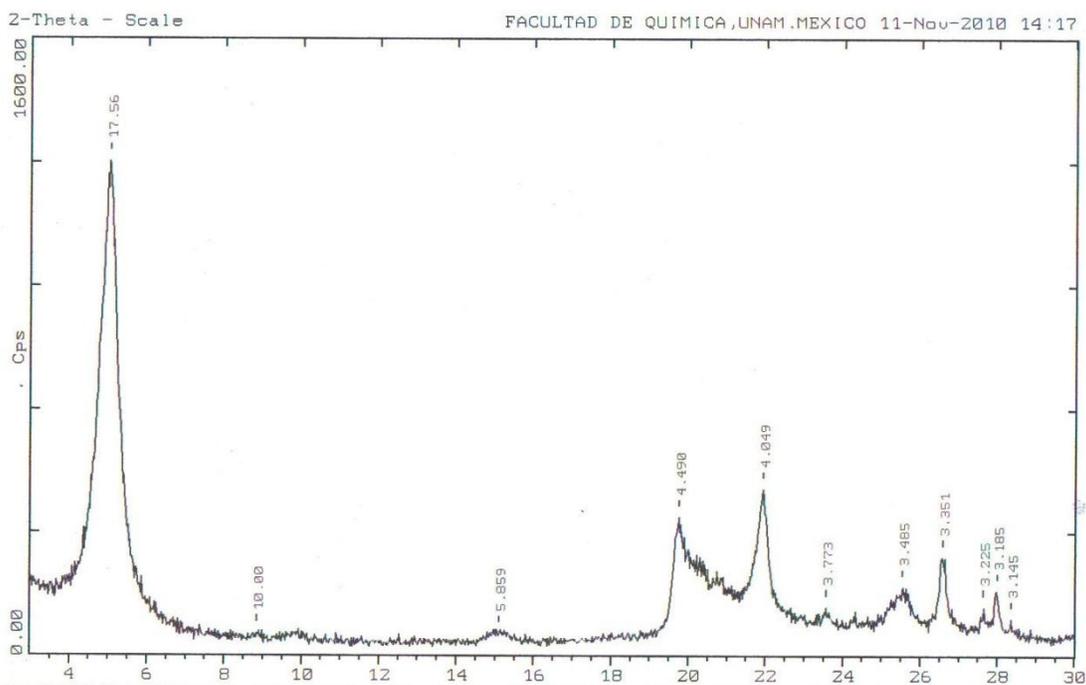


Figura 2. Diagrama de difracción de rayos x de la muestra 1 de MMT tratada con DDA.

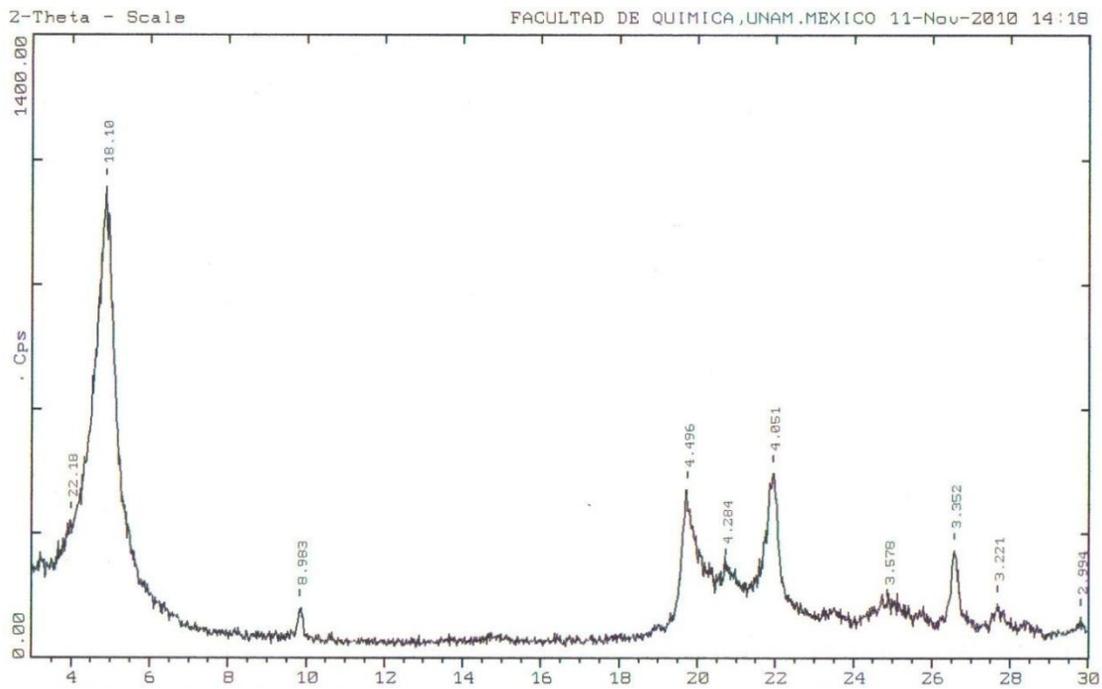


Figura 3. Diagrama de difracción de rayos x de la muestra 2 de MMT tratada con DDA.

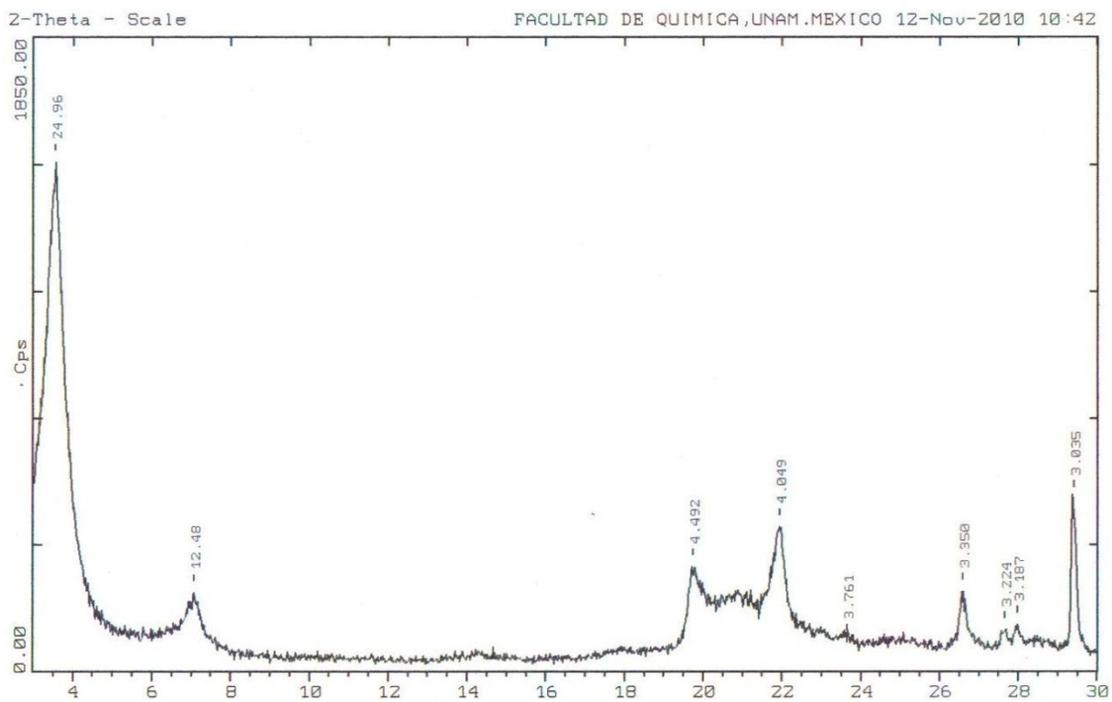


Figura 4. Diagrama de difracción de rayos x de la muestra 3 de MMT tratada con DDA.

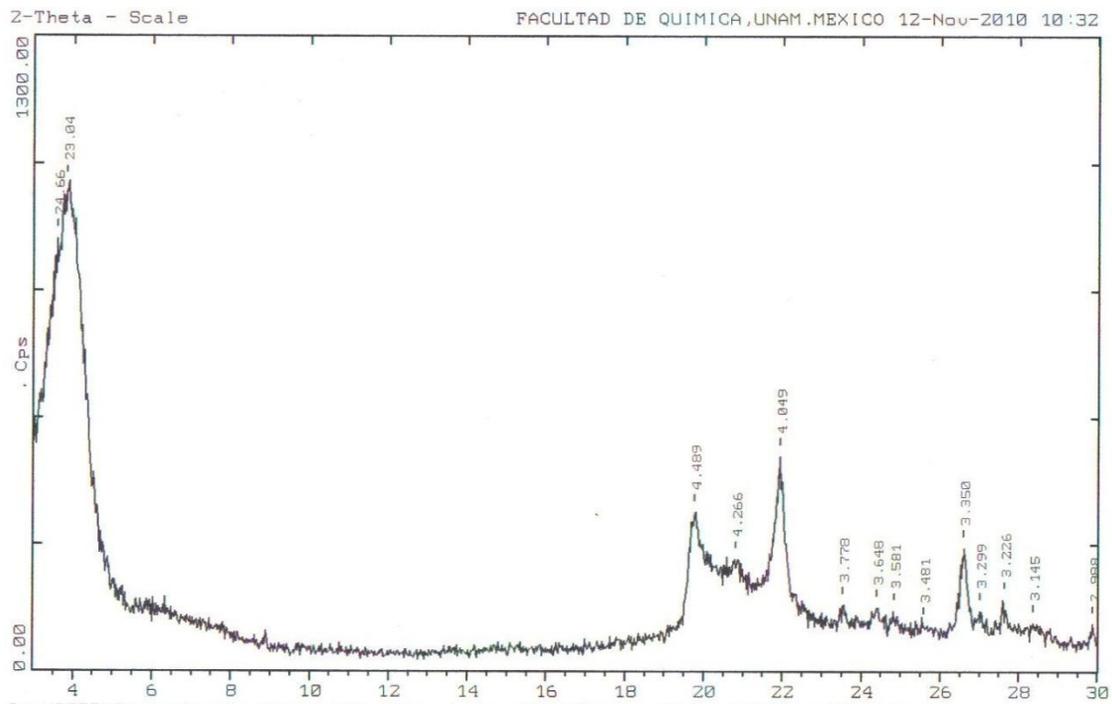


Figura 5. Diagrama de difracción de rayos x de la muestra 4 de MMT tratada con DDA.

## V. Apéndice B

Resultados de la espectrometría infrarroja para el PP y Polibond.

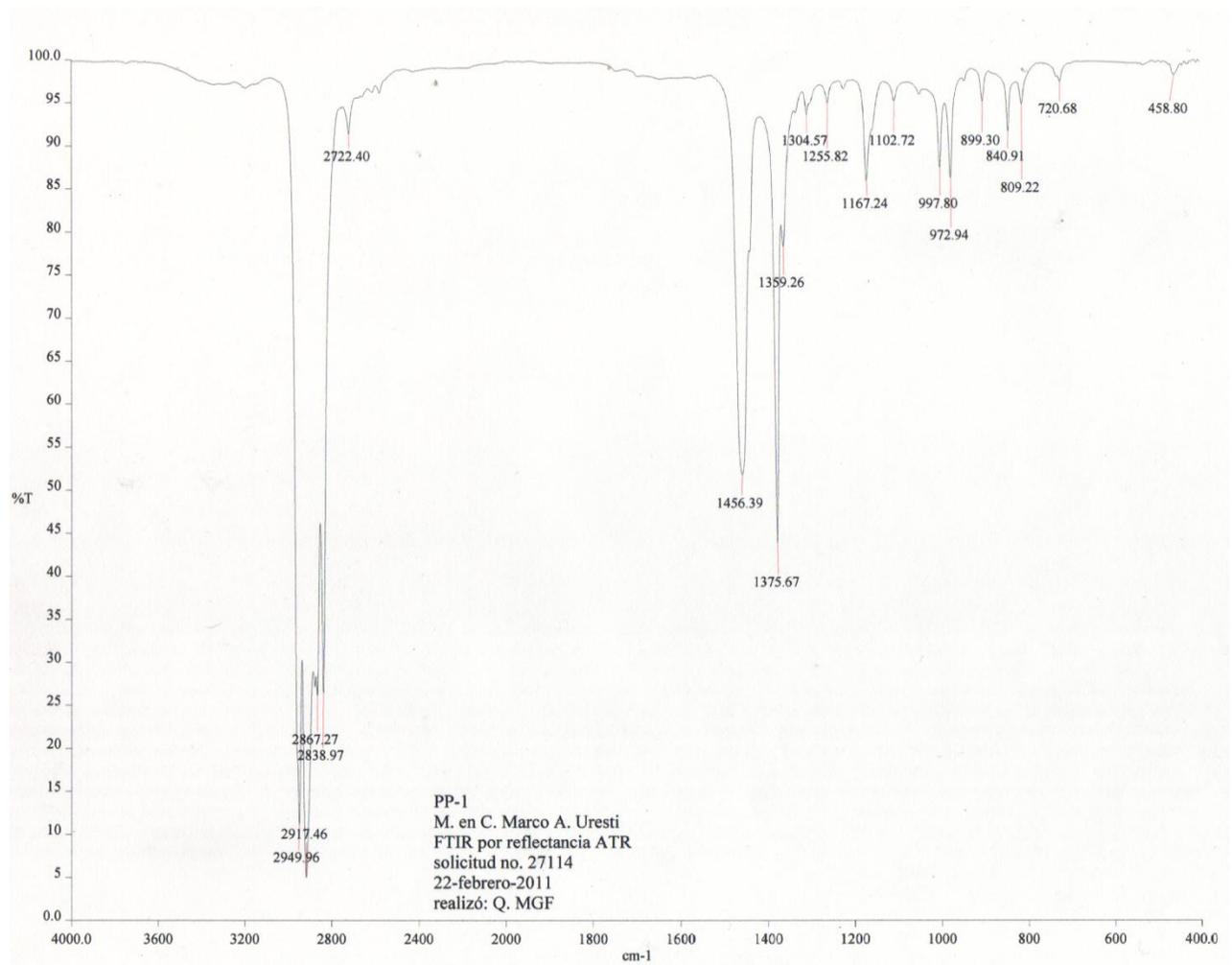


Figura 1. Espectro IR para el PP.

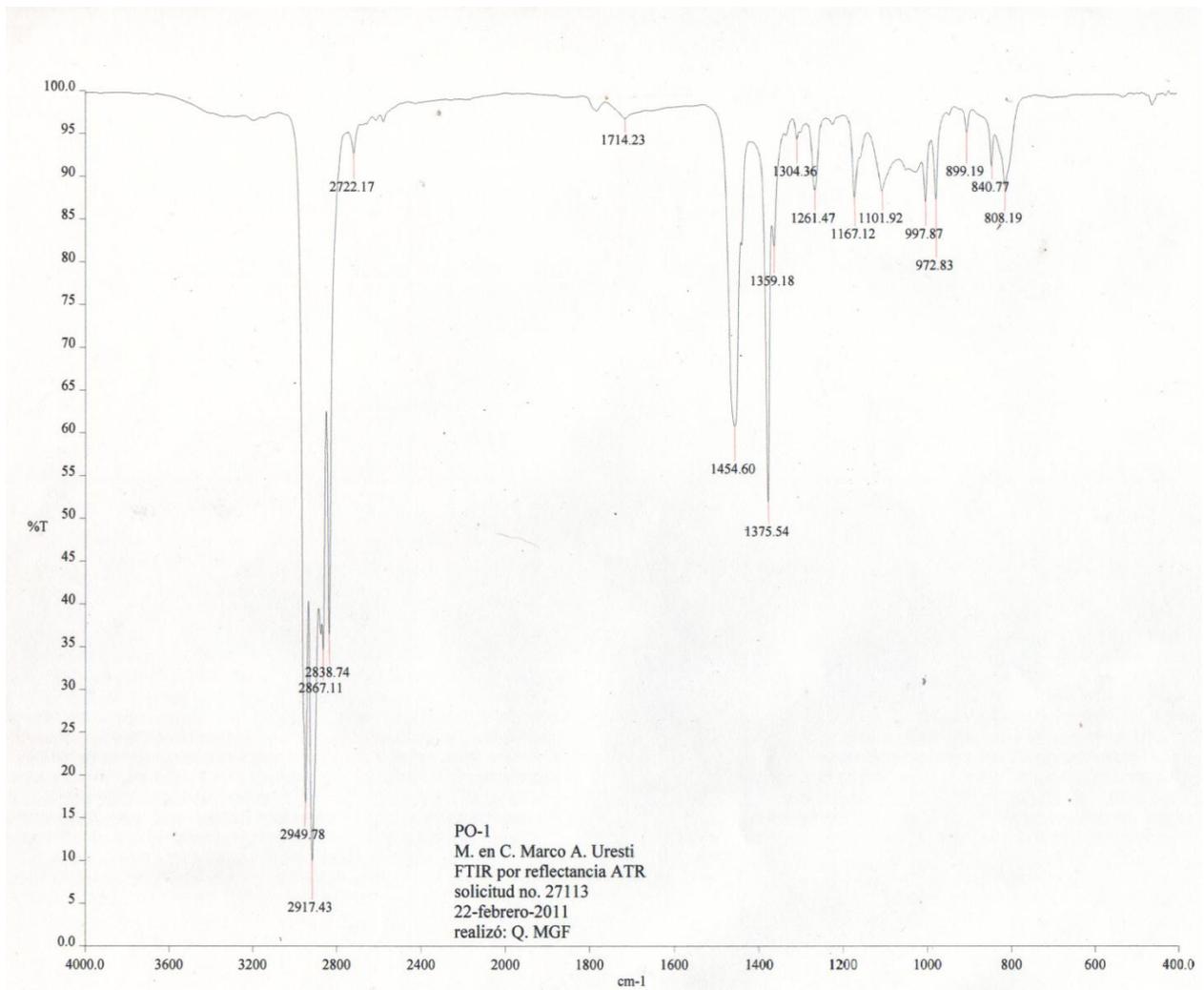


Figura 2. Espectro IR para el Polibond.