



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

---

FACULTAD DE QUÍMICA

MATERIALES COMPUESTOS:  
POLIETILENO/POLIETILENO MODIFICADO-  
ARCILLA

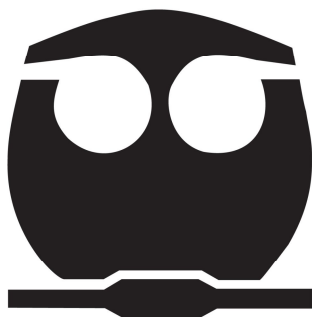
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

P R E S E N T A

JOSÉ ROBERTO JIMÉNEZ AGUILAR



MÉXICO, D.F.

2012



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: Jesús Gracia Fadrique**

**SECRETARIO:**       **Profesor: Carlos Guzmán de las Casas**

**1er. SUPLENTE:**       **Profesor: Ángel Enrique Chávez Castellanos**

**2° SUPLENTE:**         **Profesor: Eduardo Vivaldo Lima**

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

**LABORATORIO EN CIENCIAS DE POLÍMEROS D.E.P.Q.**

**FACULTAD DE QUÍMICA, EDIF. D, LAB. 324.**

**ASESOR DEL TEMA:**

**M.C. Marco Antonio Uresti Maldonado.**\_\_\_\_\_

**SUSTENTANTE:**

**José Roberto Jiménez Aguilar.** \_\_\_\_\_

## AGRADECIMIENTOS

- Gracias a dios y en el confió.
- A mis padres por su gran apoyo, consejos y cuidados, durante la carrera y a lo largo de mi vida, gracias.
- A mis hermanas por los consejos que me ayudan a mejorar cada día.
- A mis amigos por compartir los buenos y malos momentos.
- Al M.C. Marco Antonio Uresti Maldonado por asesorarme en este trabajo y dejarme trabajar en el laboratorio de polímeros y sobre todo por brindarme su amistad.
- Al jurado asignado por revisar este trabajo para mejorarlo.
- A la unidad de servicios de apoyo a la investigación USAI por los estudios de rayos X en polvo.
- Al Dr. Tecante por dejarme realizar las pruebas mecánicas en su laboratorio.
- A la Q. Marisela Patricia Gutiérrez Franco por los estudios de espectrometría infrarroja y asesoramiento.
- A la Universidad Nacional Autónoma de México

*S abemos lo que somos, pero ignoramos lo que podríamos ser*

**WILLIAM SHAKESPEARE**

**Índice**

<b>I. Glosario de Términos</b> .....	1
<b>II. RESUMEN</b> .....	2
<b>III. INTRODUCCIÓN</b> .....	3
Objetivos .....	5
Hipótesis .....	5
<b>IV. ANTECEDENTES</b> .....	6
1. Polímeros .....	6
1.1. Clasificación de polímeros .....	6
2. Polietileno (PE) .....	9
2.1. Tipos de polietileno .....	10
3. Arcilla .....	11
4. Anhídrido maléico .....	13
5. Materiales compuestos .....	14
6. Compuestos Polímero /Arcilla .....	15
6.1. Tipos de morfología .....	16
6.2. Métodos de obtención de compuestos .....	18
7. Particularidades en la elaboración de compuestos .....	19
7.1. Modificación de arcilla .....	19
7.2. Funcionalización .....	21
8. Extrusión .....	22
9. Inyección .....	25
10. Caracterización de polímeros .....	25
10.1. Pruebas mecánicas. Resistencia a la tensión .....	25
10.2. Difracción de Rayos X .....	27

10.3.Espectrometría Infrarroja .....	28
10.4.Microscopía electrónica de transmisión.....	29
10.5.Método de Taguchi para el diseño experimental .....	30
<b>V. PARTE EXPERIMENTAL .....</b>	<b>32</b>
1.Funcionalización del polietileno de alta densidad con anhídrido maléico .....	32
1.1.Sustancias y Equipo .....	32
1.2.Metodología.....	32
1.3.Caracterización de Injertos .....	33
1.3.1. Espectrometría Infrarroja.....	33
2.Elaboración de una arcilla modificada orgánicamente.....	33
2.1.Sustancia y Equipo .....	33
2.2.Metodología.....	34
2.2.1. Método 1.....	34
2.2.2. Método 2.....	35
2.3.Caracterización de las Arcillas.....	36
2.3.1. Difracción de Rayos X.....	36
3.Obtención de material compuesto por mezclado en fundido.....	36
3.1.Sustancia y Equipo .....	36
3.2.Metodología.....	36
3.2.1. Concentrado A .....	37
3.2.2. Concentrado B .....	37
4.Caracterización de Materiales.....	38
4.1.Pruebas Mecánicas. Resistencia a la Tensión .....	38
4.2.Microscopía Electrónica de Transmisión .....	39
<b>VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>40</b>
1.Funcionalización del polietileno de alta densidad con anhídrido maléico .....	40
1.1.Curva de concentración de anhídrido maléico en PEAD.....	40
1.2.Diseño de experimentos para la funcionalización de PEAD con anhídrido maléico..	42
1.3.Funcionalización del polímero (PEAD-MAH).....	43

1.3.1.Caracterización del polímero funcionalizado (PEAD-MAH) .....	43
2.Elaboración de una arcilla modificada orgánicamente .....	45
3.Obtención de material compuesto por mezclado en fundido. ....	48
3.1. Pruebas Mecánicas. Resistencia a la tensión. ....	48
3.2.Microscopía electrónica de transmisión .....	51
<b>VII. CONCLUSIONES</b> .....	<b>54</b>
<b>Recomendaciones</b> .....	<b>55</b>
<b>VIII. BIBLIOGRAFÍA</b> .....	<b>56</b>
<b>IX. APENDICE</b> .....	<b>59</b>

## I. Glosario de Términos

<b>A</b>	Absorbancia
<b>ATR</b>	Reflexión total atenuada
<b>CEC</b>	Capacidad de intercambio catiónico
<b>DDA</b>	Dodecilamina
<b>FTIR</b>	Infrarrojo por transformada de Fourier
<b>HDPE</b>	Polietileno de alta densidad
<b>LDPE</b>	Polietileno de baja densidad
<b>LLDPE</b>	Polietileno lineal de baja densidad
<b>MAH</b>	Anhídrido maléico
<b>NaMMT</b>	Montmorillonita sódica
<b>PEAD</b>	Polietileno de alta densidad
<b>PEAD-g-MAH</b>	Polietileno de alta densidad funcionalizado con maléico
<b>TEM</b>	Microscopía electrónica de transmisión
<b>USAI</b>	Unidad de Servicio de Apoyo a la Investigación



## II. RESUMEN

Los nanocompuestos de polímero-arcilla han recibido una atención especial debido a que mejora sus propiedades con un nivel de carga muy bajo en comparación con los compuestos de relleno convencional. La mejora en las propiedades está relacionada con una dispersión homogénea y exfoliación de la arcilla orgánica en la matriz polimérica. En este trabajo se desarrolló una serie de experimentos para obtener materiales compuestos Polietileno de alta densidad /Polietileno de alta densidad modificado-arcilla.

Por tal motivo la investigación se dividió en diferentes partes 1) Funcionalización del polietileno de alta densidad con anhídrido maléico 2) Elaboración de una arcilla modificada orgánicamente (Montmorillonita sódica) 3) Obtención del material compuesto por mezclado en fundido 4) Caracterización de materiales.

En la primera fase del trabajo, se funcionalizó el polietileno con anhídrido maléico por el proceso de extrusión reactiva con el objetivo de tener la máxima cantidad de maléico injertado, para esto se elaboró un diseño de experimentos y posteriormente se enviaron muestras para su análisis de infrarrojo por transformada de Fourier.

En la segunda parte se modificó arcilla con dodecilamina y por dos métodos diferentes reportados en la literatura para determinar que influencia había sobre la elaboración de las arcillas modificadas con ayuda de análisis de rayos X para cada muestra.

Para la tercera parte de la investigación se obtuvo el material compuesto por mezclado en fundido con los materiales que tenían los mejores niveles de inserción sobre el polímero y con la arcilla modificada con dodecilamina puesto que presentaba el mejor espaciamiento interlaminar.

Por último se caracterizó el material obtenido por medio de microscopía electrónica de transmisión y pruebas mecánicas (Resistencia a la tensión), dando como resultado un material híbrido (parcialmente exfoliado) y una mejora del 67 % en el módulo de elasticidad con 6% de arcilla modifica con respecto a la muestra testigo.

## III. INTRODUCCIÓN

Tradicionalmente, los materiales poliméricos se han cargado con compuestos inorgánicos sintéticos o naturales con el fin de mejorar sus propiedades, o simplemente para reducir costos. Las cargas convencionales son materiales en forma de partículas (por ejemplo, carbonato de calcio), fibras (por ejemplo, fibras de vidrio) o de partículas en forma de placa (por ejemplo, la mica). Sin embargo, aunque convencionalmente cargados o reforzados los materiales poliméricos que son ampliamente utilizados en diversos ámbitos, a menudo se informó de que la adición de estos rellenos imparte inconvenientes en los materiales resultantes, tales como aumento de peso, fragilidad y opacidad.

Los nanocompuestos, por el contrario, son una nueva clase de compuestos, de los cuales al menos una de las dimensiones de las partículas dispersas está en el intervalo nanométrico. Dependiendo de cuántas dimensiones están en el rango nanométrico, se pueden distinguir las nanopartículas isodimensionales, cuando las tres dimensiones son del orden de nanómetros, los nanotubos o whiskers, cuando dos dimensiones en la escala nanométrica y la tercera es mayor, formando una estructura alargada, y, por último, los cristales en capas o arcillas, en la forma de hojas de uno a unos pocos nanómetros de espesor y cientos de nanómetros de extensión. Entre todos los posibles precursores de nanocompuestos, los basados en la arcilla han sido ampliamente investigados, probablemente debido a que las arcillas se encuentran fácilmente disponibles y debido a que su composición química e intercalación se ha estudiado durante mucho tiempo.

Los nanocompuestos de polímero con capas de silicato, se preparan mediante la incorporación de materiales finamente dispersos en capas de silicato en una matriz de polímero. Sin embargo, las nanocapas no se dispersan fácilmente en la

mayoría de los polímeros, debido al apilamiento de tactoides aglomerado en una de sus caras. La dispersión de los tactoides en monocapas es aún más difícil por la incompatibilidad intrínseca, hidrófila de los silicatos laminares e hidrofóbica de los materiales plásticos. Por lo tanto, las capas de silicatos primero tienen que estar orgánicamente modificadas para compatibilizar la arcilla con el polímero (arcilla orgánica). De hecho, ha sido bien demostrado<sup>1</sup> que la sustitución de los cationes inorgánicos de cambio en las cavidades o "galerías" de la estructura de arcilla nativa de silicato de tensoactivos alquilamonio puede compatibilizar la química de la superficie de la arcilla y un polímero hidrofóbico de la matriz.

Entre las diversas arcillas evaluadas, la montmorillonita es reconocida como una opción apropiada para la preparación de polímeros de alto rendimiento/nanocompuestos de arcilla. Para desarrollar nanocompuestos poliméricos con éxito, en capas-montmorillonita tiene que ser dispersados finamente y uniformemente (es decir, intercalado, y/o exfoliada) en la matriz polimérica. Sin embargo, debido a su característica hidrófila, la montmorillonita no suele dispersar finamente en matrices de polímeros hidrofóbicos. Así, es necesario modificar las arcillas con la inclusión de ciertos tensoactivos orgánicos para mejorar su afinidad a los polímeros hidrofóbicos.

También se funcionaliza el polímero para aumentar la polaridad, para ello se modifica el polímero con anhídrido maléico mejorando la interacción con las partículas de arcillas y así formar nanocompuestos. En este trabajo se llevó a cabo la modificación de arcilla con dodecilamina y la preparación de polietileno de alta densidad con anhídrido maléico, por extrusión reactiva.

---

<sup>1</sup> S. Pavlidoua. (2008) **A Review On Polymer-Layered Silicate Nanocomposites**. Progress in Polymer Science. Elsevier. 1119-1198

## 1. Objetivos

- Funcionalización del polietileno de alta densidad con anhídrido maléico mediante extrusión reactiva para mejorar la afinidad entre el polietileno de alta densidad y la arcilla modificada.
- Estudiar la modificación de la arcilla montmorillonita sódica con dodecilamina para que al ser cargada en el polímero funcionalizado pueda alcanzar una dispersión de la arcilla a nivel nanométrico.
- Obtener materiales híbridos Arcilla/Polímero para después evaluar y caracterizar las propiedades en los sistemas antes mencionados por medio de infrarrojo por transformada de Fourier, rayos X, microscopía electrónica de transmisión y pruebas mecánicas (resistencia a la tensión).

## 2. Hipótesis

La intercalación o exfoliación de arcilla montmorillonita, funcionalizando la matriz polimérica “Polietileno de alta densidad” permitirá la obtención de compuestos que presenten propiedades físicas superiores al polímero puro.

## IV. ANTECEDENTES

### 1. Polímeros

Los polímeros son macromoléculas (generalmente orgánicas) formadas por la reacción de moléculas más pequeñas llamadas monómeros.

#### 1.1. Clasificación de polímeros

**Según la cantidad de meros diferentes en el polímero:** Un polímero puede ser constituido apenas de la repetición de una única unidad química (cadena homogénea) o entonces de dos o más meros (cadena heterogénea). Cuando la cadena es homogénea, se llama homopolímero, y cuando es heterogénea copolímero.

De esta manera se tiene:

Homopolímero – es el polímero constituido por apenas un tipo de unidad estructural repetida. Ejemplo: polietileno, poliestireno, poliacrilonitrilo, poli(acetato de vinilo).

Copolímero – es el polímero constituido por dos o más meros distintos. Ejemplo: SAN, NBR, SBR.

**Según su origen:** Polímeros naturales. Existen en la naturaleza muchos polímeros y las biomoléculas que forman los seres vivos son macromoléculas poliméricas. Por ejemplo, las proteínas, los ácidos nucleicos, los polisacáridos (como la celulosa y la quitina), el hule o caucho natural, la lignina, etc. Polímeros semisintéticos. Se obtienen por transformación de polímeros naturales. Por ejemplo, la nitrocelulosa, el caucho vulcanizado, etc. Polímeros sintéticos. Muchos polímeros se obtienen industrialmente a partir de los monómeros. Por ejemplo, el nylon, el poliestireno, el policloruro de vinilo (PVC), el polietileno, etc.

**Según su mecanismo de polimerización:** En 1929 Carothers propuso la siguiente clasificación.

Polímeros de condensación. La reacción de polimerización implica a cada paso la formación de una molécula de baja masa molecular, por ejemplo agua.

Polímeros de adición. La polimerización no implica la liberación de ningún compuesto de baja masa molecular. Esta polimerización se genera cuando un "catalizador", inicia la reacción. Este catalizador separa la unión doble carbono en los monómeros, luego aquellos monómeros se unen con otros debido a los electrones libres, y así se van uniendo uno tras uno hasta que la reacción termina.

Clasificación de Flory (modificación a la de Carothers para considerar la cinética de la reacción):

Polímeros formados por reacción en cadena. Se requiere un iniciador para comenzar la polimerización; un ejemplo es la polimerización de alquenos (de tipo radicalario). En este caso el iniciador reacciona con una molécula de monómero, dando lugar a un radical libre, que reacciona con otro monómero y así sucesivamente. La concentración de monómero disminuye lentamente. Además de la polimerización de alquenos, incluye también polimerización donde las cadenas reactivas son iones (polimerización catiónica y aniónica).

Polímeros formados por reacción por etapas. El peso molecular del polímero crece a lo largo del tiempo de manera lenta, por etapas. Ello es debido a que el monómero desaparece rápidamente, pero no da inmediatamente un polímero de peso molecular elevado, sino una distribución entre dímeros, trímeros, y en general, oligómeros; transcurrido un cierto tiempo, estos oligómeros empiezan a reaccionar entre sí, dando lugar a especies de tipo polimérico. Esta categoría incluye todos los polímeros de condensación de Carothers y además algunos otros que no liberan moléculas pequeñas pero sí se forman gradualmente, como por ejemplo los poliuretanos.

**Según su composición química:** Polímeros orgánicos. Posee en la cadena principal átomos de carbono. Polímeros orgánicos vinílicos. La cadena principal de sus moléculas está formada exclusivamente por átomos de carbono. Dentro de ellos se pueden distinguir: Poliiolefinas, formados mediante la polimerización de olefinas. Ejemplos: polietileno y polipropileno. Polímeros estirénicos, que incluyen al estireno entre sus monómeros. Ejemplos: poliestireno y caucho estireno-butadieno. Polímeros vinílicos halogenados, que incluyen átomos de halógenos (cloro, flúor...) en su composición. Ejemplos: PVC y PTFE. Polímeros acrílicos. Ejemplos: PMMA.

Polímeros orgánicos no vinílicos. Además de carbono, tienen átomos de oxígeno o nitrógeno en su cadena principal.

Algunas sub-categorías de importancia:

Poliésteres

Poliamidas

Poliuretanos

Polímeros inorgánicos. Entre otros: Basados en azufre. Ejemplo: polisulfuros.

Basados en silicio. Ejemplo: silicona.

**Según sus aplicaciones** Atendiendo a sus propiedades y usos finales, los polímeros pueden clasificarse en:

Elastómeros. Son materiales con muy bajo módulo de elasticidad y alta extensibilidad; es decir, se deforman mucho al someterlos a un esfuerzo pero recuperan su forma inicial al eliminar el esfuerzo. En cada ciclo de extensión y contracción los elastómeros absorben energía, una propiedad denominada resiliencia.

Plásticos. Son aquellos polímeros que, ante un esfuerzo suficientemente intenso, se deforman irreversiblemente, no pudiendo volver a su forma original. Hay que resaltar que el término *plástico* se aplica a veces incorrectamente para referirse a la totalidad de los polímeros.

Fibras. Presentan alto módulo de elasticidad y baja extensibilidad, lo que permite confeccionar tejidos cuyas dimensiones permanecen estables.

Recubrimientos. Son formulaciones, comúnmente líquidas, que se adhieren a la superficie de otros materiales para otorgarles alguna propiedad, por ejemplo resistencia a la abrasión.

Adhesivos. Son sustancias que combinan una alta adhesión y una alta cohesión, lo que les permite unir dos o más cuerpos por contacto superficial.

**Según su comportamiento al elevar su temperatura** Para clasificar polímeros, una de las formas empíricas más sencillas consiste en calentarlos por encima de cierta temperatura. Según si el material funde y fluye o por el contrario no lo hace se diferencian dos tipos de polímeros:

Termoplásticos, que fluyen (cambia al estado líquido) al calentarlos y se vuelven a endurecer (cambia al estado sólido) al enfriarlos. Su estructura molecular presenta pocos (o ningún) entrecruzamientos. Ejemplos: polietileno (PE), polipropileno (PP), cloruro de polivinilo PVC.

Termoestables, que no fluyen, y lo único que conseguimos al calentarlos es que se descompongan químicamente. Este comportamiento se debe a una estructura con muchos entrecruzamientos, que impiden los desplazamientos relativos de las moléculas.

Elastómero, plásticos con un comportamiento elástico que pueden ser deformados fácilmente sin que se rompan sus enlaces no modifique su estructura.

## 2. Polietileno (PE)<sup>3,7,8,10</sup>

El polietileno es un polímero termoplástico semicristalino caracterizado por tener una buena resistencia química y un buen aislamiento eléctrico además de que se puede transformar con facilidad por casi todos los procedimientos convencionales y su precio es económico; por estas razones ha tenido una amplia



aceptación y se ha convertido en uno de los plásticos más importantes, cuya producción mundial es aproximadamente de 80 millones de toneladas métricas. Se obtiene de la polimerización del monómero etileno, con fórmula química  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ . Dependiendo de las condiciones de polimerización se obtienen polietilenos con diferentes ramificaciones, es decir, con diferente densidad y cristalinidad. Un aumento en la densidad del polietileno conlleva variaciones en las propiedades como por ejemplo mayor resistencia al estiramiento y a la reflexión, aumento del brillo y reducción de transparencia, aumento de la resistencia térmica y reducción a la termosoldabilidad. La condición ramificada de la cadena del polímero influye profundamente en las propiedades físicas tanto del polietileno sólido como del fundido.<sup>3, 7, 18</sup>

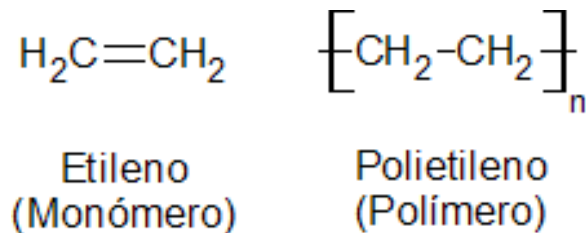


Figura 1. Estructura del Etileno y del Polietileno

### 2.1. Tipos de polietileno<sup>3,7,21,24</sup>

En general hay dos tipos de polietileno pero se mencionan en ocasiones uno más:

**De baja densidad (LDPE):** Fue producido comercialmente por primera vez en el Reino Unido en 1939 mediante reactores autoclave (o tubular) necesitando presiones de 14.500 psi (100 MPa) y una temperatura de unos 300 °C. Este es un polímero ramificado con cadenas largas y cortas, lo que hace que su densidad así como su cristalinidad sea menor a la de los polietilenos poco ramificados, una

consecuencia de esto es su baja resistencia mecánica y su alta elongación a rotura.

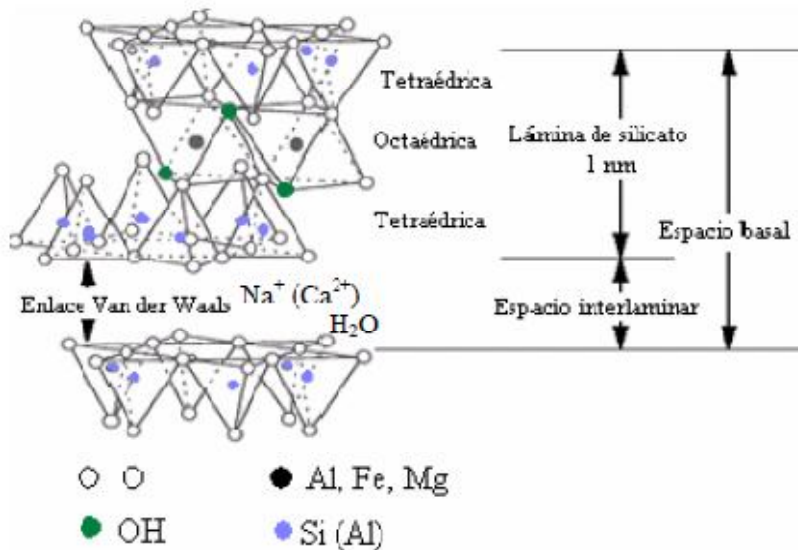
**De alta densidad (HDPE):** Fue producido comercialmente por primera vez en 1956-1959 mediante los procesos de Philips y Ziegler utilizando un catalizador especial. En estos procesos la presión y temperatura para la reacción de conversión del etileno en polietileno fueron considerablemente más bajas. Por ejemplo, el proceso Philips opera de 100 a 150 °C y 290 a 580 psi (2 a 4 MPa) de presión. Posee algunas ramificaciones de cadenas muy cortas, lo que hace que sus cadenas puedan aproximarse mejor y formar cristales, dándole una alta resistencia mecánica y una baja elongación a rotura.

**Lineal de baja densidad (LLDPE):** Sobre 1976 se desarrolló un nuevo proceso simplificado a baja presión para la producción de polietileno, el cual utiliza una presión de 100 a 300 psi (0,7 a 2 Mpa) y una temperatura de unos 100 °C. Este es un polietileno intermedio entre los dos anteriores, con ramificaciones mucho más cortas que el LDPE. A diferencia del LDPE y HDPE que son homopolímeros formados a partir de la polimerización del monómero etileno, el LLDPE es un copolímero de etileno y de  $\alpha$ -olefina (buteno I, hexeno I, octeno I).

### 3. Arcilla<sup>3,8,10,20</sup>

La arcilla es una roca sedimentaria consistente en mezcla de distintos minerales, esencialmente silicatos hidratados de aluminio, hierro o magnesio con diversas impurezas en forma de partículas cristalinas pequeñas y en proporciones variables. Físicamente se considera un coloide, de partículas extremadamente pequeñas y superficie lisa. El diámetro de las partículas de la arcilla es inferior a 0,002 mm. En la fracción textural *arcilla* puede haber partículas no minerales, los

fitolitos. Químicamente es un silicato hidratado de alúmina, cuya fórmula es:  $(Al_{1.51}Fe_{0.07}Mg_{0.60})(Al_{0.28}Si_{3.72})O_{10}(OH)_2Na_{0.33}$ . La estructura cristalina de la arcilla esta formada de grupos sílice tetraédricos y de grupos alúmina octaédricos. Los grupos del mismo tipo están unidos entre si hexagonalmente formando capas de tetraedros y octaedros. La estructura final de la arcilla se forma a partir de la compartición de los oxígenos apicales de la capa tetraédrica con los oxígenos libres de la capa octaédrica. Si un mineral de arcilla presenta un empaquetamiento de una capa tetraédrica y una octaédrica es de tipo 1:1 (bilaminar), mientras que si es de una octaédrica entre dos tetraédricas pasa a denominarse de tipo 2:1 (trilaminar). Parte de los iones aluminio son sustituidos por iones magnesio, generándose así una carga residual negativa que es compensada por cationes  $Na^+$  o  $Ca^{2+}$  situados en el espacio interlaminar. Esta carga residual genera una “carga superficial” conocida como Capacidad de intercambio catiónico (CEC), y que generalmente se expresa en mequiv/100 mg. Como esta carga no es localmente constante, pudiendo variar entre lámina y lámina, se suele considerar como un valor medio del cristal entero.



**Figura 2. Representación esquemática de la capa tetraédrica y octaédrica típica de los minerales de la arcilla**

### 4. Anhídrido maléico<sup>26,27</sup>

En su forma pura, el anhídrido maléico es un sólido cristalino incoloro o blanco de olor acre, irritante y muy corrosivo. En solución con agua es un ácido fuerte que reacciona de forma violenta con bases y oxidantes fuertes. Este material se considera estable. Sin embargo, debe mantenerse alejado de la humedad, el calor o la llama. Reacciona con agua para formar el ácido maléico. A bajas temperaturas, con la adición de alcoholes, permite la formación de semiésteres; mientras que a elevada temperatura con presencia de catalizadores de esterificación, se elimina agua produciendo di ésteres. La adición de amoniac o aminas al anhídrido maléico genera las semiaminas correspondientes; las cuales pueden ser convertidas en imidas cíclicas por medio de la eliminación del agua de la reacción. La alta reactividad del anhídrido maléico se debe a la presencia del doble enlace en la estructura.



Figura 3. Estructura del anhídrido maléico

La hidrogenación produce anhídrido succínico, 1,4-butanodiol, tetrahidrofurano o butirolactona, dependiendo de las condiciones de reacción. Por la adición de olefinas se forman anhídridos alquenosuccínicos. El anhídrido maléico es utilizado para reacciones de homo polimerización y copolimerización

- Reacciones con el grupo carbonilo (2)

- Formación de cloruro ácido:
- Reacción de esterificación
- Reacción de amidación
- Reacciones de acilación
- Reacciones de Grignard y relacionadas

### 5. Materiales compuestos<sup>3,7,8,10</sup>

Los materiales compuestos son aquellos que cumplen las siguientes propiedades: Están formados de 2 o más componentes distinguibles físicamente y separables mecánicamente; presentan varias fases químicamente distintas completamente insolubles entre sí; sus propiedades mecánicas son superiores a la simple suma de las propiedades de sus componentes (sinergia). Estos materiales nacen de la necesidad de obtener materiales que combinen las propiedades de los cerámicos, los plásticos y los metales. Por ejemplo en la industria del transporte son necesarios materiales ligeros, rígidos, resistentes al impacto y que resistan bien la corrosión y el desgaste, propiedades que rara vez se dan juntas. A pesar de haberse obtenido materiales con unas propiedades excepcionales, las aplicaciones prácticas se ven reducidas por algunos factores que aumentan mucho su costo, como la dificultad de fabricación o la incompatibilidad entre materiales. La gran mayoría de los materiales compuestos son creados artificialmente pero algunos, como la madera y los músculos, aparecen en la naturaleza. De forma general dentro de los polímeros, se tienen compuestos laminares que engloban a sólidos que poseen átomos firmemente ligados entre sí en dos direcciones del espacio formando láminas (planos) y débilmente ligados en la dirección perpendicular a dichas láminas. El espacio entre láminas se conoce normalmente como región interlaminar o galería. Si las láminas poseen carga eléctrica como consecuencia de sustituciones isomórficas de iones de distinta carga en la red, entre láminas adyacentes se sitúan iones de

carga contraria, normalmente solvatados por agua u otras moléculas polares, para alcanzar la neutralidad electrónica de la estructura. En este caso se forman compuestos laminares apilados entre los que se incluyen diferentes tipos de arcillas e hidróxidos dobles laminares. A pesar de que los compuestos laminares tienen tamaños de partícula del orden de pocas micras, su naturaleza laminar potencialmente exfoliable, dando lugar a una dispersión a nivel de láminas individuales de gran relación de aspecto, hace que sean considerados como precursores de nanocompuestos.

### **6. Compuestos Polímero /Arcilla<sup>26,27</sup>**

Se pueden distinguir tres tipos de nanocompuestos dependiendo del número de dimensiones que sus cargas tengan en el rango de los nanómetros. En un primer caso, cuando tres dimensiones se encuentra en este intervalo, se denominan nanopartículas isodimensionales (tales como nanopartículas esféricas de sílice, nanoclusters semiconductores). Cuando dos dimensiones están en la escala del nanómetro se habla de nanotubos o whiskers. El tercer tipo de nanocompuestos se caracteriza por tener solamente una dimensión en el rango nanométrico. En este caso la nanopartícula esta presente en forma de láminas de algunos nanómetros por cientos o miles de nanómetros de longitud. Esta familia de nanocompuestos se pueden agrupar bajo el nombre de nanocompuestos poliméricos laminares. Estos materiales se obtienen por intercalación del polímero (o de un monómero polimerizado posteriormente) dentro de la galería interlaminar de las cargas. Entre todos los posibles precursores de nanocompuestos, los basados en la arcilla han sido ampliamente investigados, probablemente debido a que las arcillas se encuentran fácilmente disponibles y debido a que su composición química e intercalación se ha estudiado durante mucho tiempo.

### 6.1. Tipos de morfología <sup>12,1</sup>

Los silicatos laminares tienen un espesor de aproximadamente 1 nm por cada lamina y una alta relación de aspecto (entre 10 y 1000). Dependiendo de las interacciones entre el polímero y el silicato laminar (modificado o no), y también del método empleado para la preparación de los nanocompuestos, se pueden diferenciar tres tipos de estructuras o morfologías en los compuestos de polímeros-silicatos laminares.

**Morfología agregada:** Las cadenas poliméricas no son capaces de romper la estructura laminar de las nanocargas, se obtiene un compuesto con separación de fases. Este tipo de estructuras se caracteriza por la presencia de pequeños agregados de laminillas cuyo tamaño puede ser superior a la micra, es lo que se conoce como estructura agregada. La mejora de propiedades en este tipo de estructuras está en el rango de las que se obtiene con los materiales compuestos convencionales. Este tipo de morfología se da cuando la arcilla y el polímero son incompatibles. En estos casos se produce una dispersión incompleta y no uniforme de la arcilla, y por lo tanto, habrá regiones puras de polímero sin carga, lo cual repercutiría en un empobrecimiento de las propiedades. En ocasiones el tamaño final de los agregados está en el intervalo de nanómetros (tactoides) a pesar de no tener una plena interacción entre el polímero y la arcilla. En estos casos, dado el carácter nanométrico de la carga dispersa, el grado de mejoras suele ser mayor que en los microcompuestos convencionales.

**Morfología intercalada** Las cadenas poliméricas están insertadas entre las capas de la nanocarga manteniéndose la ordenación paralela de la estructura laminar. La intercalación de cadenas poliméricas incrementa el espacio basal de las láminas de arcilla

**Morfología exfoliada** La estructura exfoliada se da cuando el polímero consigue dispersar completamente las láminas de arcilla de tal forma que no existe interacción entre las capas de silicato individuales. El estado exfoliado ideal es aquel en que las laminillas de silicatos están homogéneamente dispersas en el seno de la matriz polimérica. Este tipo de morfología es posible cuando las cadenas poliméricas pueden insertarse en la galería interlaminar de la arcilla gracias a las interacciones favorables que se producen entre los grupos polares de la arcilla y del polímero, consiguiendo separar las laminillas de arcilla.

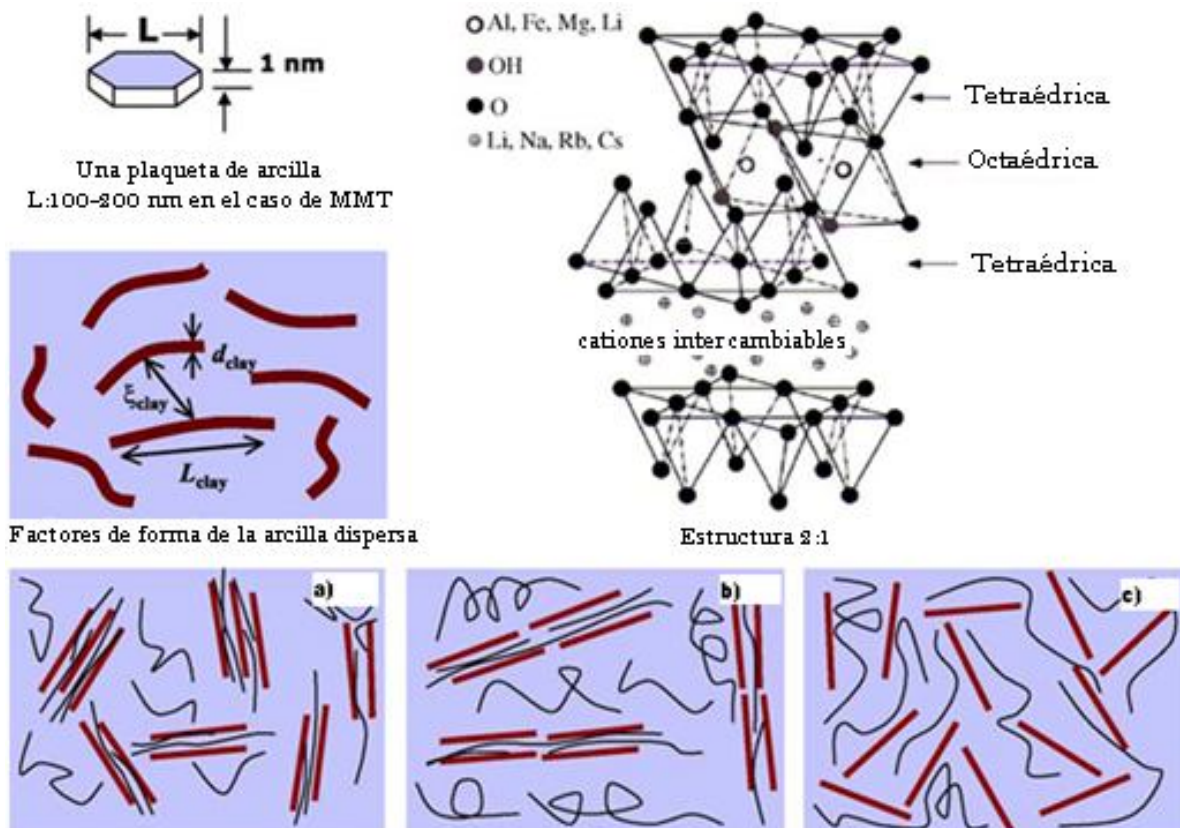


Figura 4. a) Morfología agregada, b) Morfología intercalada, c) Morfología exfoliada



### 6.2. Métodos de obtención de compuestos

**Intercalación de polímero o prepolímero en solución** Siguiendo esta técnica, las capas de silicato se exfolian en una sola capa con un disolvente en el que el polímero (o prepolímero en el caso de los polímeros insolubles, tales como la poliamida) es soluble. Es bien sabido que tales capas de silicatos, debido a las fuerzas débiles que se apilan las capas juntas pueden ser fácilmente dispersadas en un disolvente adecuado. Después de que la arcilla orgánica se ha hinchado en el solvente, el polímero se añade a la solución y se intercala entre las capas de arcilla. El último paso consiste en eliminar el disolvente, ya sea por evaporación, por lo general al vacío, o por precipitación. Tras la eliminación del disolvente las hojas de volver a montar, intercalando el polímero para formar una estructura de nanocompuestos. En virtud de este proceso también se reunieron los nanocompuestos obtenidos a través de la polimerización en emulsión en las capas de silicato se dispersa en la fase acuosa. La ventaja de este método es que nanocompuestos intercalados pueden ser sintetizados que son a base de polímeros con bajo o incluso sin polaridad. Sin embargo, el enfoque del solvente es difícil de aplicar en la industria debido a los problemas asociados con el uso de grandes cantidades de disolventes.

**Método de polimerización in situ.** En este método, el silicato de capas se hincha en el monómero líquido o una solución de monómero para la formación de polímeros puede ocurrir entre las hojas intercaladas. La polimerización puede ser iniciado por el calor o la radiación, por la difusión de un iniciador adecuado, o por un iniciador o catalizador orgánico fijado a través de intercambio de cationes dentro de la capa intermedia antes del paso de la hinchazón.

**Método de mezclado en fundido.** Este método implica el fundido, de forma estática o en corte, una mezcla del polímero y órgano arcilla por encima del punto

de ablandamiento del polímero. Este método tiene grandes ventajas sobre cualquiera de polimerización in situ o en solución de polímero. En primer lugar, este método es ambientalmente benigno debido a la ausencia de disolventes orgánicos. En segundo lugar, es compatible con los procesos industriales actuales, tales como la extrusión y moldeo por inyección. El método de intercalación en fundido permite el uso de polímeros, que antes no eran adecuados para la polimerización in situ o intercalación en solución.

## 7. Particularidades en la elaboración de compuestos

### 7.1. Modificación de arcilla<sup>9,25,40,41</sup>

La modificación de la matriz con grupos polares es necesaria previa a la introducción de la arcilla modificada con el fin de alcanzar una dispersión de la arcilla a nivel nanométrico. Así la preparación de compuestos mediante intercalación en fundido que involucra la exfoliación y dispersión de las nanoarcillas en las poliolefinas depende en gran medida del modificante de la arcilla. En una arcilla como la montmorillonita, en estado seco las interacciones que se producen entre lámina y lámina hacen que la distancia de la galería interlaminar sea muy pequeña, ya que tan solo esta ocupada por una monocapa formada por moléculas de agua. La manera de reducir las interacciones sólido-sólido es dispersar la arcilla en agua o en una disolución acuosa de disolventes orgánicos solubles en agua como alcoholes o glicol. En una disolución acuosa las moléculas de agua pueden difundir a través del espacio interlaminar y separar una lámina de arcilla de la otra. La exfoliación de la arcilla en agua es total para una concentración baja de arcilla en la disolución acuosa. Habitualmente se dispersa un porcentaje en agua entre 1 % y un 15%. Cuando la arcilla esta disuelta en agua, se procede al intercambio de los cationes de la galería interlaminar ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^+$ ) por un catión orgánico. Los cationes utilizados suelen ser moléculas orgánicas con un carácter ambipolar (tensoactivos). Así, la parte

catiónica se anclaría a la superficie de la arcilla mediante fuerzas coulombianas, mientras que la parte apolar quedaría en la parte exterior. Los cationes de este tipo mas ampliamente utilizados son sales de amonio, formadas por un grupo amonio sustituido por uno o varios (hasta cuatro) radicales orgánicos. Dependiendo de la aplicación de los nanocompuestos y de la estructura química del polímero base con el que las arcillas van a ser mezcladas, la sal puede llevar diferentes grupos funcionales. Por ejemplo, para el caso de las poliolefinas, los radicales suelen ser colas alquílicas con una longitud de 10 a 18 carbonos. Generalmente se utilizan sales de amonio cuaternarias, aunque se prefieren sales primarias o secundarias cuando la organoarcilla se utiliza como componente reactivo. La dispersión arcilla +agua+sal se filtra, se lava, se seca y se tritura a polvo muy fino después de la reacción del intercambio catiónico.

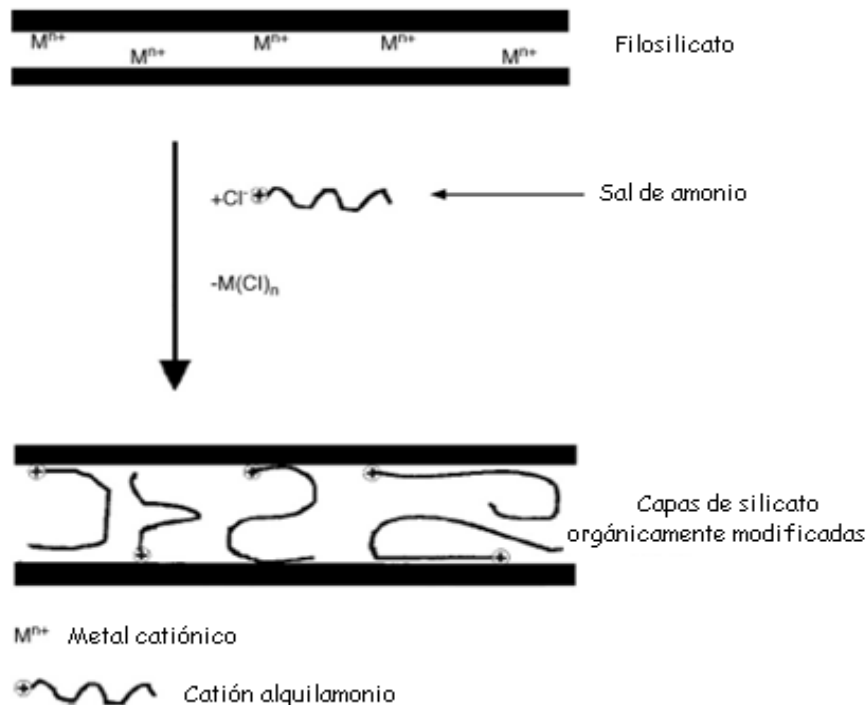


Figura 5. Representación esquemática de una arcilla modificada

### 7.2. Funcionalización<sup>1,3, 4,28</sup>

Para conseguir un alto grado de exfoliación en matrices poliolefínicas es necesario la incorporación de grupos funcionales. En el caso de los nanocompuestos de polietileno u otras poliolefinas se incorporan grupos funcionales para mejorar la afinidad entre la matriz y la arcilla. Las cadenas de polietileno funcionalizadas con anhídrido maléico, favorecen la formación de interacciones entre la superficie de la arcilla y los grupos polares del injerto. El grupo funcional utilizado o el contenido final de este también son dos factores que afectan las propiedades físicas del polímero.<sup>1</sup> La selección del monómero a ser injertado en la poliolefina, que genera la funcionalización, debe hacerse considerando que el mismo sea insaturado, polar y estable a la temperatura de la reacciones de funcionalización, además de que sea soluble en el medio de reacción. Entre los diferentes compuestos que sean utilizado se reportan reactivos de bajo peso molecular derivados de ácidos orgánicos polares como los maleatos, fumaratos y anhídridos, así como moléculas mas reactivas que puedan introducir grupos hidroxilo dentro de la cadena como el ácido acrílico.<sup>3</sup>

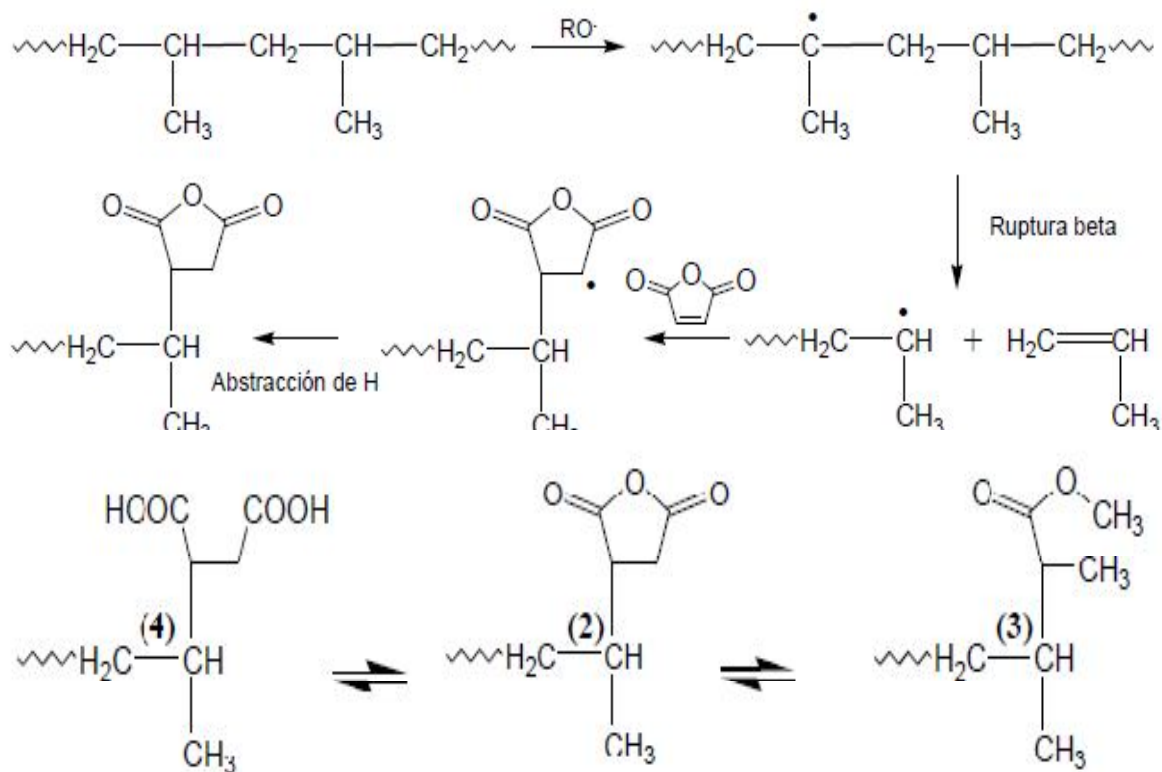


Figura 6. Propuesta de mecanismo de injerto del PP-g-MAH mediante el método de extrusión. (2) anhídrido succínico, coexiste en equilibrio con el éster (3) y el ácido (4)

## 8. Extrusión<sup>12,19</sup>

El proceso de extrusión hace referencia a cualquier operación de transformación en la que un material fundido es forzado a atravesar una boquilla para producir un artículo de sección transversal constante y, en principio, longitud indefinida. Además de los plásticos, muchos otros materiales se procesan mediante extrusión, como los metales, cerámicos o alimentos. El proceso de extrusión, de plásticos se lleva a cabo en máquinas denominadas extrusoras o extrusores. Aunque existen extrusoras de diversos tipos, las más utilizadas son las de tornillo de Arquímedes o de husillo simple.



**Figura 7. Esquema de una máquina de extrusión.**

La extrusora realiza seis funciones para poder transformar el material;

1. Transporte de sólidos (zona de alimentación).- El material se alimenta en una tolva que se transporta por gravedad hacia el inferior de ella, una vez que el material cae en el interior del canal de la extrusora, el polímero viaja por medio del transporte inducido por arrastre realizado por el usillo.
2. Fusión (zona de transición).- Se inicia como consecuencia del calor conducido desde la superficie del cilindro y del generado por la fricción a lo largo de la superficie del cilindro y del tornillo
3. Transporte de fundido.- Inicia cuando todas las partículas de polímero han fundido. La zona de dosificado del fundido actúa como una bomba en la que el movimiento del material fundido hacia la salida de la extrusora se produce como resultado del giro del tornillo y de la configuración helicoidal del mismo.
4. Mezclado.- Esta parte se emplea en extrusoras grandes para fabricar laminas finas.
5. Desgasificado.- Es necesario solo en plásticos que retienen gran cantidad de componentes volátiles o en materiales higroscópicos, como el caso de poliamidas.
6. Conformado.- El material toma forma del dado conforme sale por este. Es primordial que el material salga a la velocidad uniforme, para evitar que se produzcan cambios de tamaño y forma conforme el material salga del dado.

### 9. Inyección<sup>11,19,29</sup>

El moldeo por inyección es un proceso semicontinuo que consiste en inyectar un polímero en estado fundido (o ahulado) en un molde cerrado a presión y frío, a través de un orificio pequeño llamado compuerta. En ese molde el material se solidifica. La pieza o parte final se obtiene al abrir el molde y sacar de la cavidad la pieza moldeada. La velocidad y la consistencia son factores fundamentales para llevar a cabo el proceso de inyección. Parámetros a controlar:

1. Tasa o rapidez.- Es minimizar el ciclo de duración de fabricación de una pieza, que es el tiempo que se necesita para derretir el plástico, inyectarlo en el molde, enfriarlo y obtener una pieza terminada. Para esto se utilizan moldes más grandes para producir una mayor cantidad de piezas por inyección.
2. Consistencia.-Esta relacionada con la viscosidad del polímero, por lo que la temperatura, la presión y la velocidad en que el plástico llena el molde deben ser las adecuadas así como las condiciones de enfriamiento, ya que estas cuatro variables primarias de moldeo nos permitirán solucionar problemas y cambios en el proceso.
3. Índice de llenado.- El moldeo por inyección en aplicaciones de paredes delgadas, requiere que el material sea inyectado lo más rápido posible para que el plástico solidifique antes de que la pieza haya sido completamente rellena.

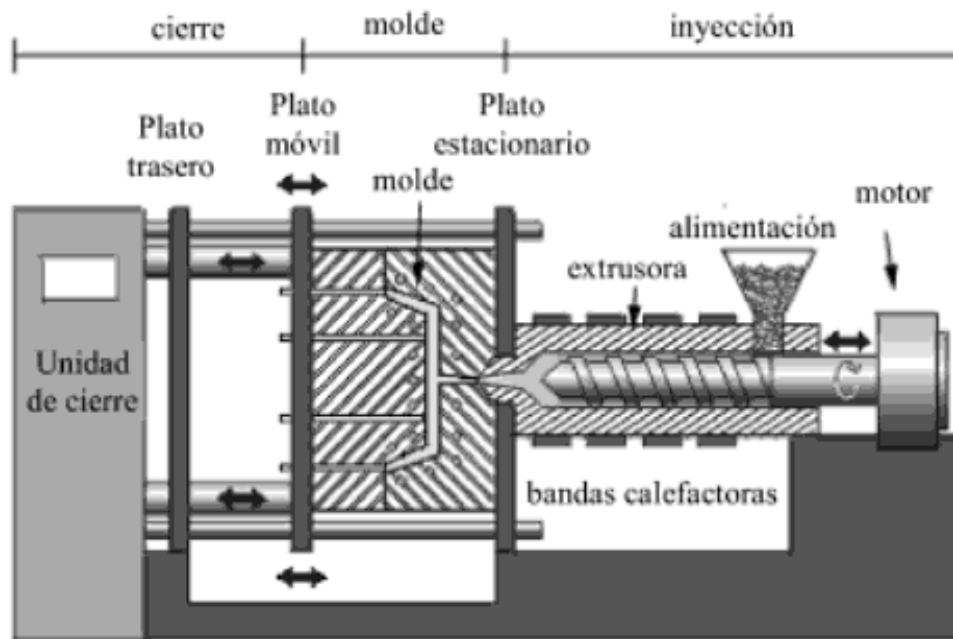


Figura 8. Esquema general de una máquina de inyección

El método de manufactura de moldeo por inyección es exitoso porque:

- Produce piezas finales en un solo paso
- Comparativamente tiene bajos costos y altas tasas de producción
- Produce una amplia variedad de productos

## 10. Caracterización de polímeros

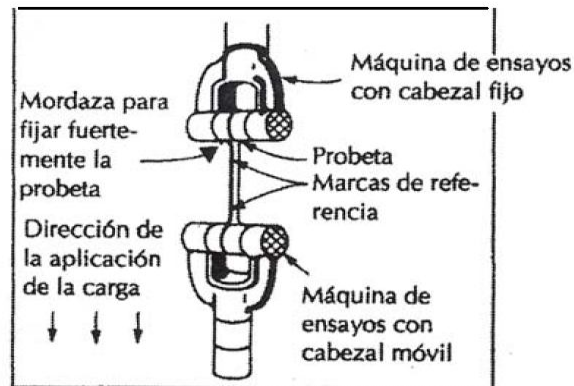
### 10.1. Pruebas mecánicas. Resistencia a la tensión<sup>23,30</sup>

La resistencia a la tracción o tensión se define como el cociente entre la fuerza máxima que soporta el material, y el área que soporta la fuerza:

$$\text{Resistencia a la tracción (Pa)} = \frac{\text{Fuerza máxima que soporta la muestra (N)}}{\text{Área de la sección transversal (m}^2\text{)}}$$



El esfuerzo a la tensión es la capacidad de una material para resistir las fuerzas de estiramiento. Normalmente se mide aplicando una fuerza a una probeta de acuerdo con la norma ASTM-D638-72 o ASTM-D1708-96. Estas probetas de ensayo, deben cumplir condiciones normalizadas de humedad (50%) y temperatura (23 °C) antes del ensayo y durante el mismo. Para medidas típicas de resistencia a la tensión, los dos extremos de la probeta se sujetan en las mordazas del aparato de ensayo. Una de las mordazas esta fija, mientras que la otra se desplaza en incrementos determinados. El esfuerzo se representa en función de la deformación.



**Figura 9. Mordazas del Aparato de Ensayo**

El módulo elástico, es la relación entre el esfuerzo aplicado y la deformación que se produce en el intervalo en donde la relación entre el esfuerzo y la deformación es lineal. El área total bajo la curva esfuerzo deformación real da una idea de la tenacidad, mientras que el área de la curva hasta el punto de cedencia indica la resiliencia del material. La deformación por estiramiento es la deformación de una probeta de ensayo causada por la aplicación de cargas; es decir, la deformación es la variación de la longitud de la muestra con la longitud inicial. Cuando se aplica una fuerza y el material no recupera sus dimensiones original se dice que el material se ha deformado plásticamente, es decir, han

existidos movimientos moleculares dentro del material que no permiten el retorno de las moléculas a sus sitios originales. La siguiente figura muestra un diagrama esfuerzo-deformación ingenieril indicando las propiedades que se pueden obtener del mismo. Es importante mencionar que el diagrama es característico del material.

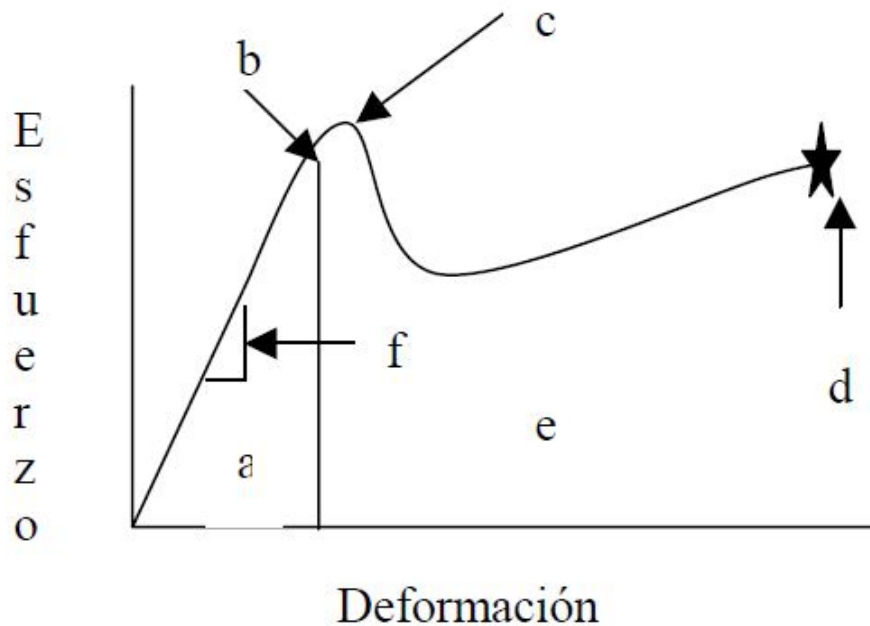


Figura 10. Curva esfuerzo-deformación unitaria: Zona elástica, b. Punto de fluencia o cedencia, c. Esfuerzo máximo, d. Punto de ruptura, e. Zona plástica, f. Módulo de Young

### 10.2. Difracción de Rayos X <sup>21,31</sup>

Los rayos X, son radiaciones cuya longitud de onda oscila entre  $0.002\text{Å}$  a  $100\text{Å}$  y al igual que la luz ordinaria, se manifiesta en forma de energía radiante, siendo emitidos por los átomos debido a profundas perturbaciones en sus estructuras electrónicas. El fenómeno es de carácter electromagnético y de la misma naturaleza de la luz visible. Cuando un haz de rayos X alcanza la superficie del

compuesto a cualquier ángulo, una porción es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada penetra a la segunda capa de átomos, donde otra vez una fracción es dispersada y la que queda pasa a la tercera capa. El efecto acumulativo de esta dispersión desde los centros regularmente espaciados del cristal es la dispersión del haz. Los requisitos para la difracción de rayos X son: que el espacio entre las capas de átomos sea aproximadamente el mismo que la longitud de onda de radiación, y que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera muy regular. W.L. Bragg determinó la ecuación que permite establecer la relación existente entre la longitud de onda de los rayos X ( $\lambda$ ) y los espacios interplanares de los cristales ( $d$ )<sup>7</sup>:

$$d = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta}$$

Donde:

$n$ , es el número entero al que se le llama orden de reflexión  
 $\theta$ , El ángulo de difracción del haz de rayos.

### 10.3. Espectrometría Infrarroja

Es una técnica analítica instrumental que permite conocer los principales grupos funcionales de la estructura molecular de un compuesto. Las características más relevantes de esta espectroscopía son las siguientes:

1. Si dos moléculas están constituidas por átomos distintos, o tienen distinta distribución isotópica, o configuración, o se encuentran en ambientes distintos, los espectros infrarrojos serán distintos.
2. Una sustancia definida puede identificarse por su espectro infrarrojo. Estos espectros pueden ser considerados como las huellas digitales de dicha sustancia.

3. Los espectros muestran bandas que son típicas de grupos funcionales particulares y que tienen localizaciones e intensidades específicas dentro de los espectros infrarrojos
4. A partir de los espectros se pueden inferir las estructuras moleculares. Para ello se requiere un modelo en el cual basar los cálculos.
5. Las intensidades en las bandas del espectro de una mezcla, son generalmente proporcionales a las concentraciones de las componentes individuales. Por lo tanto, es posible determinar la concentración de una sustancia y realizar análisis de muestras con varias componentes.
6. Es posible, mediante el uso de dispositivos experimentales adecuados, obtener espectros infrarrojos sin alteración de la muestra, lo que constituye a esta espectroscopía como una herramienta de análisis no destructiva.
7. El tiempo necesario para obtener y almacenar un espectro infrarrojo es del orden de minutos.<sup>13</sup>

### **10.4. Microscopía electrónica de transmisión**

El microscopio electrónico de transmisión (TEM) utiliza como fuente de iluminación un cañón de electrones. Este cañón tiene una única lente electrostática; las demás lentes (condensadores, objetiva, intermedias y proyectora) son electromagnéticas. La analogía que existe entre el proceso de formación de imágenes de los microscopios ópticos y los electrónicos es muy fuerte. Al llevar a cabo la amplificación, la lente objetiva produce una imagen que sirve como objeto para la lente intermedia, la cual produce a su vez una segunda imagen que también será amplificada por la lente proyectora para producir la imagen final en la pantalla o en una placa fotográfica. La caracterización estructural y química de la muestra es dada al interpretar las interacciones del haz de electrones con la muestra. Estas interacciones producen varios tipos de señal

que se indentifican como electrones retrodispersados, secundarios, absorbidos, Auger, transmitidos y rayos X. Los electrones retrodispersados y secundarios nos dan información sobre la superficie de la muestra, permitiéndonos obtener una imagen topográfica de la misma. Estos electrones son la fuente de información para la microscopía electrónica de Barrido. Los electrones absorbidos nos informan acerca de la resistividad de la muestra. Los electrones Auger y los rayos X característicos dependen de la composición química de la muestra. Los electrones que atraviesan la muestra se puede clasificar como transmitidos (aquellos que pasan la muestra sin sufrir desviación alguna) y difractados (aquellos que son desviados de su dirección de incidencia). Los haces transmitidos y difractados son los que usa la lente objetiva para formar la imagen de la muestra en un microscopio electrónico de transmisión por ello se requiere que las muestras sean muy delgadas. Al atravesar la muestra estos electrones llevan información sobre las características estructurales de la misma. Si en lugar de enfocar el plano-imagen de la muestra se enfoca el plano focal se observara un arreglo de los haces difractados y transmitidos (patrón de difracción). El análisis de este patrón permite hacer el estudio de la estructura atómica de la muestra.

### **10.5. Método de Taguchi para el diseño experimental**

Los métodos de Taguchi son técnicas estadísticas para realizar experimentos que pretenden determinar las mejores combinaciones de variables de producto y proceso para fabricar un producto. Es frecuente que a la hora de diseñar un producto tengamos múltiples variables (factores) que deban ser tenidas en cuenta. Cada uno de estos factores puede tomar distintos valores (niveles) y es necesario elegir el más conveniente. Sin embargo, cuando el número de factores y de niveles es elevado, las combinaciones posibles son muchas y el número de experimentos a realizar sería muy grande.<sup>36</sup> El método que propone Taguchi se

basa en la utilización de 'matrices ortogonales', el cual es un diseño factorial fraccional. Estas matrices indican qué y cuántos experimentos deben realizarse para un número de factores y de niveles determinado por lo que permite examinar simultáneamente muchos factores a bajo costo. No obstante, hay otras muchas matrices que se utilizan para problemas con distinto número de factores y niveles. En general se denotan como:

$$L_{\hat{a}} = (\hat{a}^{\hat{a}})$$

Siendo  $\hat{a}$  el número de experimentos que se requieren,  $\hat{a}$  el número de niveles de cada factor, y  $\hat{a}$  el número de factores.<sup>37</sup>

### V. PARTE EXPERIMENTAL

El presente trabajo se realizó en 4 etapas para la formación de compuestos: 1) Funcionalización del polietileno de alta densidad con anhídrido maléico 2) Elaboración de una arcilla modificada orgánicamente 3) Obtención del material compuesto por mezclado en fundido 4) Caracterización de materiales.

#### 1. Funcionalización del polietileno de alta densidad con anhídrido maléico

##### 1.1. Sustancias y Equipo

###### Sustancias

- Anhídrido maléico
- Peróxido de benzoilo
- Acetona
- Polietileno de alta densidad en polvo (ver apéndice).

###### Equipo

- Vasos de Precipitados de 150 ml
- Inyectora Custom Scientific Instruments Inc. modelo

##### 1.2. Metodología

En esta parte del trabajo se realizaron injertos de maléico sobre el polietileno de alta densidad.

1. Se prepara una disolución de peróxido en 50 ml de acetona.
2. Se prepara otra disolución de anhídrido maléico en 50 ml de acetona.

3. En un vaso de precipitados se colocó PEAD posteriormente se agregó la solución de anhídrido maléico dependiendo la concentración deseada.
4. Enseguida la solución de peróxido de benzoilo dependiendo de la concentración deseada.
5. Se deja secar el material por 48 horas a temperatura ambiente.
6. Se coloca el material completamente seco en la inyectora y se procesa.
7. Se lava el material con acetona para quitar los remanentes que contienen monómero y oligómeros de MAH

### 1.3. Caracterización de injertos

#### 1.3.1. Espectrometría infrarroja

Se tomaron pequeñas muestras del material procesado y se pulverizó en un mortero. El polvo obtenido se envió a la Unidad de Servicio de Apoyo a la Investigación (USAI) para la obtención de espectros. En el equipo Perkin Elmer Spectrum 400 FT-IR/FT-FIR Spectrometer por reflectancia total atenuada (ATR).

## 2. Elaboración de una arcilla modificada orgánicamente

### 2.1. Sustancia y Equipo

#### Sustancias

La arcilla utilizada para este estudio fue montmorillonita natural de sodio (NaMMT) de VoleClay, con una capacidad de intercambio iónico de 180 meq/100g caracterizada por Olvera Spindola Berenice<sup>2</sup>, dodecilamina (DDA), agua desionizada.



### Equipo

- Vasos de precipitados de 500 ml
- Balanza Sartorius modelo BP 310P
- Parrilla de calentamiento
- Agitador magnético
- Termómetro de mercurio

### 2.2. Metodología

La modificación de arcilla se realizó por dos métodos diferentes, con el propósito de obtener la mejor arcilla exfoliada

#### 2.2.1. Método 1

1. Se dispersaron 10g de NaMMT en 350 mililitros de agua desionizada en un vaso de precipitados.
2. La temperatura se elevó a 80°C con agitación ligera.
3. Luego se añadió la cantidad necesaria de amina para tener una concentración del 15 y 30 % por gramo de arcilla con 2.5 y 5 ml de HCl para cada concentración de amina
4. Se pone en agitación por 60 min.
5. Se retira la espuma generada por la reacción en un vaso de precipitados y se seca por 1 semana a temperatura ambiente.
6. Las arcillas resultantes se molieron y se tamizaron en una malla, para que el tamaño de partícula fuera menor a 0.125 mm.

### 2.2.2. Método 2

1. Se dispersaron 10g de NaMMT en 200 mililitros de agua desionizada en un vaso de precipitados.
2. La temperatura se elevó a 80°C con agitación ligera.
3. En otro vaso de precipitados con 150 ml de agua desionizada se dispersó la cantidad necesaria de amina para tener una concentración del 15 y 30 % con 2.5 y 5 ml de HCl para cada concentración de amina. Con una temperatura de 60° C con agitación.
4. Se mezcla los dos vasos y se ponen en agitación por 60 min.
5. Se retira la espuma generada por la reacción en un vaso de precipitados y seca por 1 semana a temperatura ambiente.
6. Las arcillas resultantes se molieron y se tamizaron en una malla, para que el tamaño de partícula fuera menor a 0.125 mm.

### Cálculo de los gramos DDA

Peso Molecular equivalente de DDA=185/1 equivalente

No de Equivalentes en 1 g de DDA=1 g/ P.M. equivalente de DDA=0.0054

=5.4meq en 1 g de DDA

Para 100 g de arcilla se tiene 180 meq

Por lo tanto en 10g de arcilla se tiene 18 meq

En 1 gramo de DDA tenemos 5.4 meq

$$x \rightarrow 18 \text{ meq}$$

$$x = 3.3g \text{ de dodecilamina}$$

### 2.3. Caracterización de las arcillas

#### 2.3.1. Difracción de rayos X en polvo

Se tomaron pequeñas muestras de las arcillas obtenidas y se enviaron a la USAI para la realización de las pruebas que determinarían la intensidad de las señales correspondientes a los planos de difracción de las partículas laminares.

### 3. Obtención de material compuesto por mezclado en fundido.

#### 3.1. Sustancia y Equipo

##### Sustancias

- Polietileno de alta densidad injertado con anhídrido maléico (PEAD-MAH)
- Arcilla tratada con HCl
- Arcilla modificada con 30% de dodecilamina

##### Equipo

- Extrusor Custom Scientific Instruments Inc. modelo CS-194AV-262
- Jalador Custom Scientific Instruments Inc. modelo CS-194T-208
- Prensa Fred's Carver Inc. modelo 2697

#### 3.2. Metodología

##### 3.2.1. Concentrado A ( 80% (PEAD-g-MAH)-20% Arcilla-HCl )

1. Se pesaron 8 gramos de PEAD-g-MAH con 2 gramos de Arcilla- HCl.

2. Se enciende el extrusor hasta llegar a las condiciones de operación: Velocidad del rotor, 40 RPM; Temperatura de barril 170; Temperatura de dado, 160.
3. Se agrega el material por la tolva.
4. Extrudir el material y jalar a un diámetro de 1mm.

### **3.2.1.1. Diluciones del concentrado A**

1. Se prepararon las disoluciones 0,3,4.5,6.0 % en contenido del concentrado A con PEAD
2. Se enciende el extrusor hasta llegar a las condiciones de operación: Velocidad del rotor, 40 RPM; Temperatura de barril 170; Temperatura de dado, 160.
3. Se agrega el material por la tolva.
4. Extrudir el material y jalar a un diámetro de 1mm.

### **3.2.2. Concentrado B 80% (PEAD-g-MAH)-20% (Arcilla-30%Dodecilamina)**

1. Se pesaron 8 gramos de PEAD-g-MAH con 2 gramos de Arcilla-30%Dodecilamina
2. Se enciende el extrusor hasta llegar a las condiciones de operación: Velocidad del rotor, 40 RPM; Temperatura de barril 170; Temperatura de dado, 160.
3. Se agrega el material por la tolva.
4. Extrudir el material y jalar a un diámetro de 1mm.

### 3.2.2.1. Diluciones del concentrado B

1. Se prepararon las disoluciones 0,3,4.5,6.0 % en contenido del concentrado B con PEAD
2. Se enciende el extrusor hasta llegar a las condiciones de operación: Velocidad del rotor, 40 RPM; Temperatura de barril 170; Temperatura de dado, 160.
3. Se agrega el material por la tolva.
4. Extrudir el material y jalar a un diámetro de 1mm.

## 4. Caracterización de Materiales

### 4.1. Pruebas Mecánicas. Resistencia a la Tensión

Equipo y condiciones de operación

- Maquina Universal de Tracción Sintech. Modelo MTS 1S
- Celda de 100 N
- Velocidad de Cruceta: 50 mm/min
- Temperatura Ambiente
- No Corridas por muestra: 5

Las películas y probetas de los materiales compuestos fueron sometidas a ensayos de tensión. Esto se desarrolló en el laboratorio 313 del conjunto E de la Facultad de Química de la UNAM, con el asesoramiento del Dr. Alberto Tecante.

### 4.2. Microscopía electrónica de transmisión

Se realizaron observaciones por microscopía TEM a los materiales estructurados de 3 y 6 % de arcilla modificada en el PEAD-MAH. Los materiales se prepararon con un recubrimiento de vapores de tetróxido de osmio en el laboratorio de microbiología que se encuentra en el Instituto de Fisiología Celular. Posteriormente las muestras se colocaron en una rejilla de cobre. Por último se colocan en el microscopio para su análisis.

## VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 1. Funcionalización del polietileno de alta densidad con anhídrido maléico.

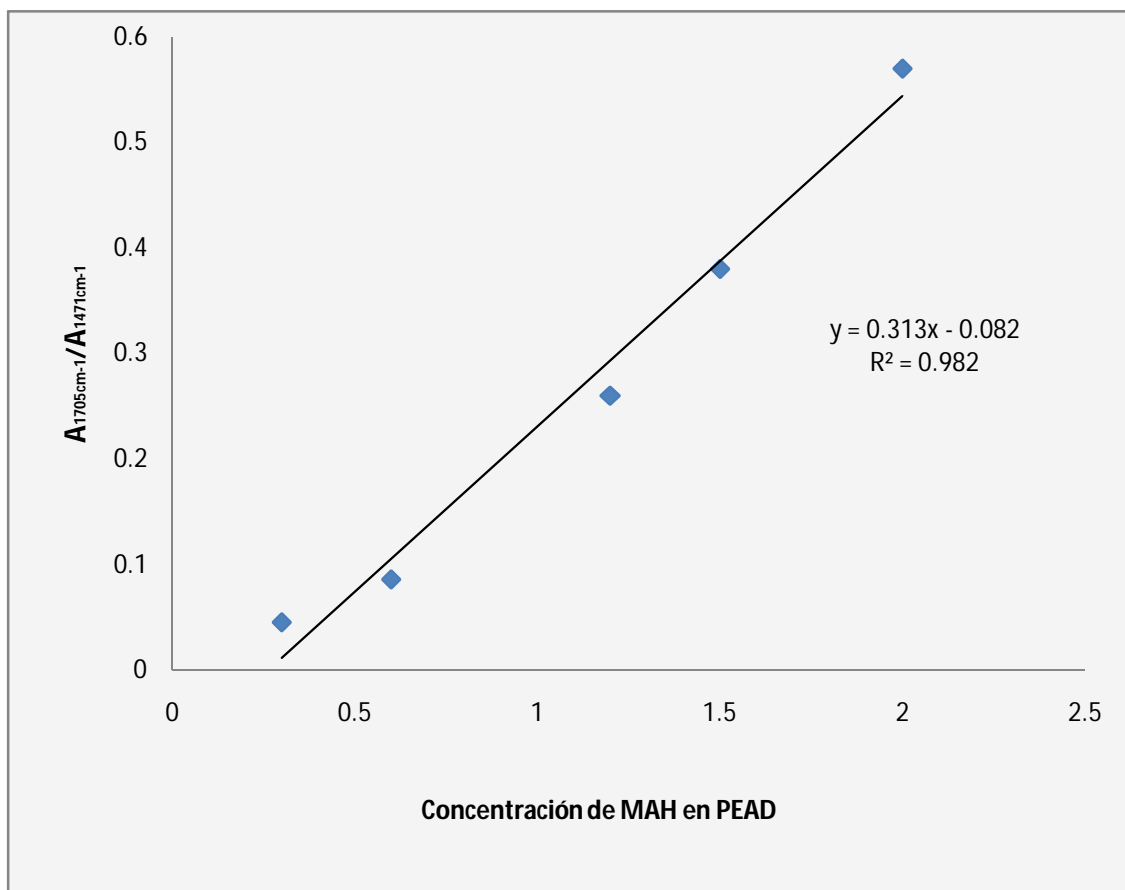
#### 1.1. Curva de concentración de anhídrido maléico en PEAD

En esta parte del trabajo se realizó la elaboración de una curva de concentración de anhídrido maléico contenido en polietileno de alta densidad en polvo con ayuda de los resultados de FTIR. La siguiente tabla muestra los resultados de la relación entre las áreas de las bandas de absorción  $1705\text{ cm}^{-1}$  y  $1471\text{ cm}^{-1}$ .

Tabla 1. Relación entre las áreas de las bandas absorción  $1705\text{ cm}^{-1}$  y  $1471\text{ cm}^{-1}$  en el PEAD.

No	% MAH	$A_{1705}/A_{1471}$
1	0.3	0.045
2	0.6	0.087
3	1.2	0.26
4	1.5	0.38
5	2	0.57

En la tabla se observa el aumento en la relación de absorbancia con forme aumenta el porcentaje en peso de anhídrido maléico contenido en el PEAD, para describir mejor este comportamiento se elaboró el siguiente gráfico de  $A$  vs Concentración de MAH.



**Figura 1. Curva (A1705/A1471) vs % MAH**

De este gráfico se intentó encontrar la función que mejor se aproxima a los datos siguiendo el criterio de mínimo error cuadrático. La cual es la siguiente:

$$\frac{A_{1705\text{cm}^{-1}}}{A_{1471\text{cm}^{-1}}} = 0.313\text{Concentración}_{\text{MAH}} - 0.082$$

Como se puede apreciar la ordenada al origen es de 0.082 lo cual nos indica un valor cercano a cero y esto concuerda con lo observado en los resultados de FTIR ya que cuando se tiene una concentración de cero MAH el espectro de  $1705\text{ cm}^{-1}$  no es detectado y esto nos da un valor cero en la Relación de A.



Para esta región la pendiente es de 0.313.

Para estimar la bondad del ajuste se utilizó el coeficiente de determinación,  $R^2$ , que es el coeficiente de correlación elevado al cuadrado. El cual fue de:

$$R^2 = 0.982$$

### 1.2. Diseño de experimentos para la funcionalización de PEAD con Anhídrido Maléico.

La técnica para preparar los injertos de MAH se realizó con ayuda de la Inyectora puesto que el material que se obtuvo permitía operarlos mejor ya que el material tiende a entrecruzarse. Para esto se hizo un diseño de experimentos que permitiera conocer cuales eran las variables a utilizar. En la siguiente tabla se reportan los resultados para cada experimento basados en la relación de A entre frecuencias  $1705\text{ cm}^{-1}$  y  $1471\text{ cm}^{-1}$

Tabla 2. Diseño de Experimentos para la funcionalización de PEAD con Anhídrido Maléico

No.	%MAH	Condiciones de Operación		Rel. A
		T °C	Vel.	
1	2.5	150	80	0.08
2	2.5	170	40	0.09
3	5.0	150	40	0.13
4	5.0	170	80	0.078

Con ayuda de la relación de absorbancia se seleccionó las variables de operación que debíamos utilizar para tener la mayor concentración de MAH injertado en PEAD.

- Del experimento 3 y 4 se tiene que a la concentración de 5% MAH se consigue una mayor Inserción.
- Del experimento 1 y 3 se tiene que a la temperatura de 150 °C se consigue una mayor inserción que con una temperatura de 170 °C
- Del experimento 3 y 4 se tiene que a una velocidad de 40 RPM se consigue una mayor inserción que a 80 RPM.

### 1.3. Funcionalización de polímero (PEAD-MAH)

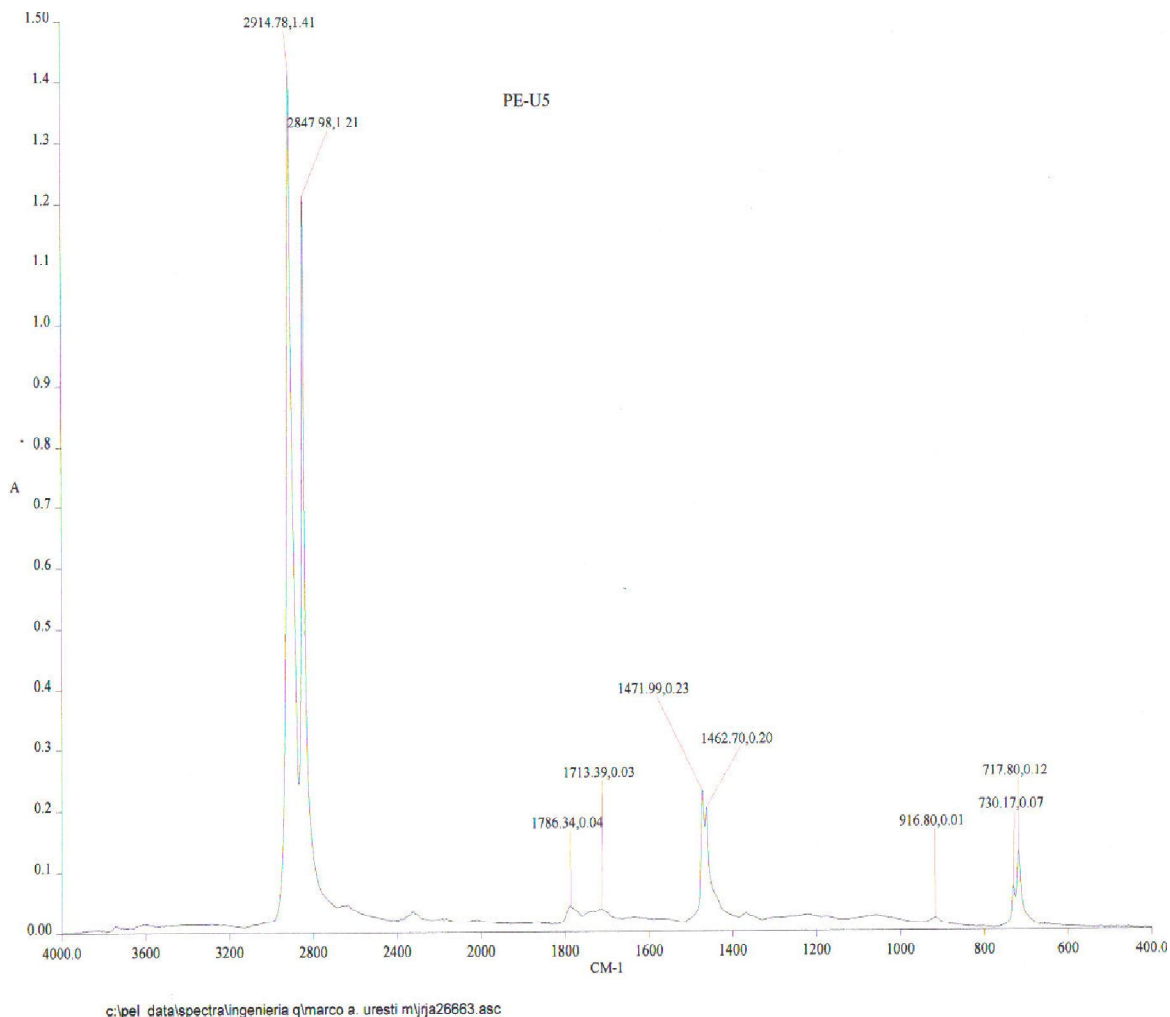
Las condiciones que dan una mayor cantidad de MAH injertado en el PEAD, después de haber hecho los experimentos exploratorios fue la siguiente:

Tabla 3. Condiciones de operación para la funcionalización del polímero

No.	PEAD (g)	%MAH	Condiciones de Operación	
			T °C	Vel.
1	9.5	5.0	150	40

#### 1.3.1. Caracterización del polímero funcionalizado (PEAD-MAH)

El resultado FTIR de la inserción se muestra a continuación.



**Figura 2. FTIR del polímero funcionalizado (PEAD-MAH)**

De la misma manera en que se realizó la curva de MAH contenido en PEAD, se calculó la relación de A entre el entre las frecuencias  $1713\text{ cm}^{-1}$  y  $1471\text{ cm}^{-1}$  para después obtener el valor de la concentración de MAH injertado en el PEAD con ayuda de la función:

$$\frac{A_{1705\text{cm}^{-1}}}{A_{1471\text{cm}^{-1}}} = 0.313\text{Concentración}_{\text{MAH}} - 0.082$$

$$R^2 = 0.982$$

El resultado fue el siguiente:

<b>Rel. de A</b>	<b>0.13</b>
<b>% MAH en PEAD</b>	<b>0.68</b>

La máxima cantidad que se logro injertar en el PEAD fue de 0.68 % de MAH lo cual concuerda con trabajos previos, ya que se ha logrado injertar hasta un 1% de MAH.

## 2. Elaboración de una arcilla modificada orgánicamente

Para esto se hizo un diseño de experimentos que permitiera conocer cuales eran las variables a utilizar y con la técnica de difracción de rayos X caracterizar los materiales, ya que esta técnica permite la determinación de los espacios entre las capas estructurales del silicato utilizando la ley de Bragg. En la siguiente tabla se reportan los resultados de rayos X hechas a las muestras:

Tabla 4. Resultados de rayos X para la elaboración de una arcilla modificada orgánicamente

No.	Concentración de Amina	Concentración de HCl	Espaciamiento Interlaminar en Å
<b>Blanco</b>	X	<b>+</b>	24.71
<b>1</b>	-	<b>+</b>	17.56
<b>2</b>	-	-	18.1
<b>3</b>	<b>+</b>	-	24.96
<b>4</b>	<b>+</b>	<b>+</b>	23.04

Donde el nivel bajo (-) para la concentración de amina es de 0.15% y la concentración de HCl es de 2.5 ml y el nivel alto (+) para la concentración de amina fue de 0.3% y para la del HCl de 5 ml. En todos los experimentos se logra un sistema más ordenado y una mayor intensidad, esto es un pico más delgado y una intensidad mayor que el blanco. La arcilla que presentó el mejor espaciamiento interlaminar y con una mayor intensidad de Cps fue el experimento número tres. A continuación se presenta el espectro de rayos X tanto para el blanco como para el experimento 3

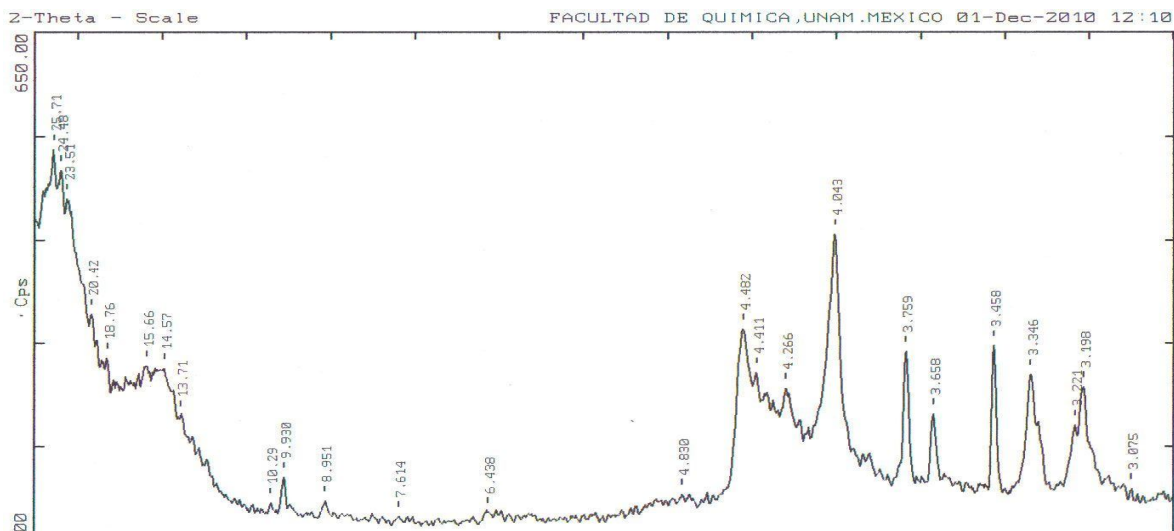


Figura 3. Patrón de Difracción de Rayos X para la Arcilla Blanco

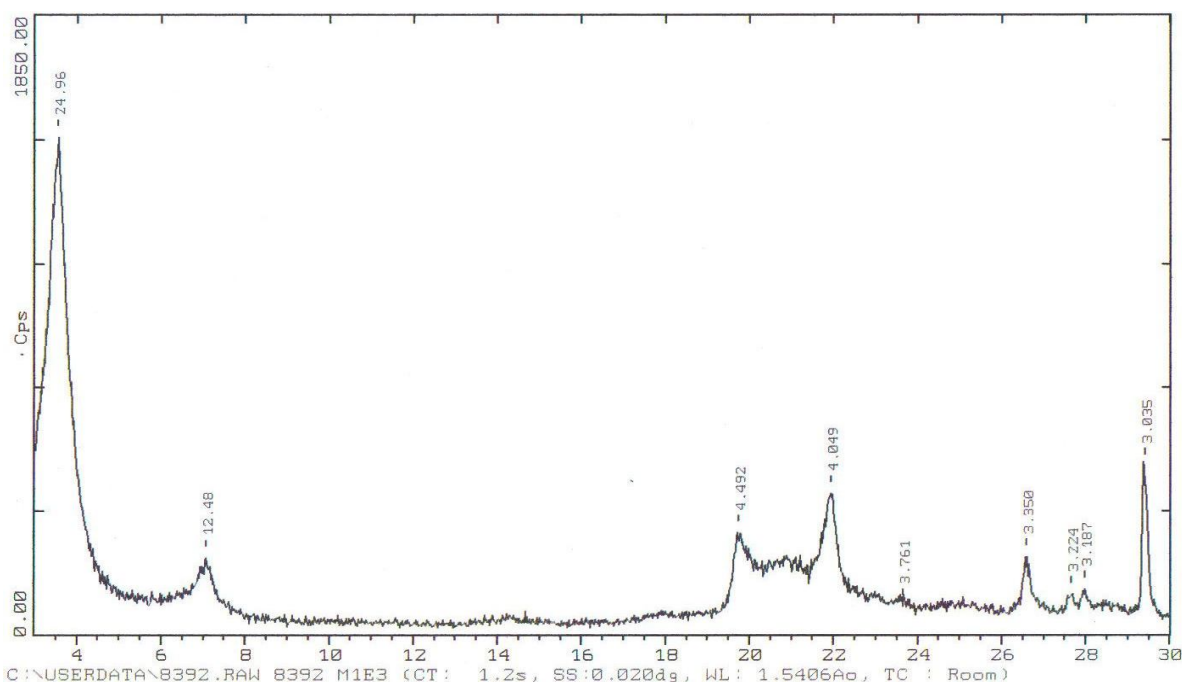


Figura 4. Patrón de Difracción de Rayos X para la Arcilla del Experimento 3

## 3. Obtención de material compuesto por mezclado en fundido.

### 3.1. Pruebas mecánicas. Resistencia a la tensión.

Antes de obtener el material compuesto primero se preparó la muestra testigo (PEAD) la cual sirvió de referencia. Posteriormente se elaboró un diseño de experimentos el cual nos permitiera conocer el material que presentara las mejores propiedades mecánicas para esto se realizaron pruebas a tracción a 5 probetas para cada muestra de los compuestos: PEAD-MAH-Arcilla y PEAD-MAH-Arcilla tratada. Las dimensiones de las probetas fueron de 50mmx10mmx0.25mm. Los compuestos obtenidos a partir del mezclado en fundido por extrusión fueron homogéneos a simple vista. A continuación se presentan los resultados, los cuales corresponden solo para una de las 5 probetas de cada muestra, esto es solo para aquella que presentara el valor medio de las 5 probetas.

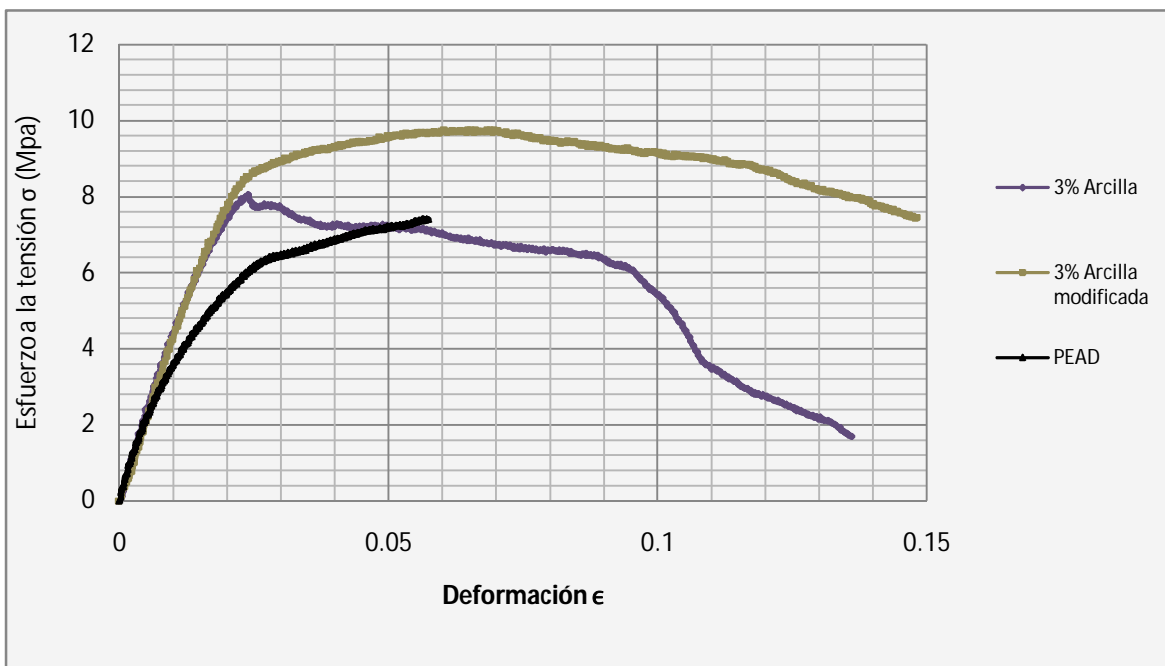


Figura 5. Gráfico de esfuerzo vs deformación unitaria. 3% de arcilla

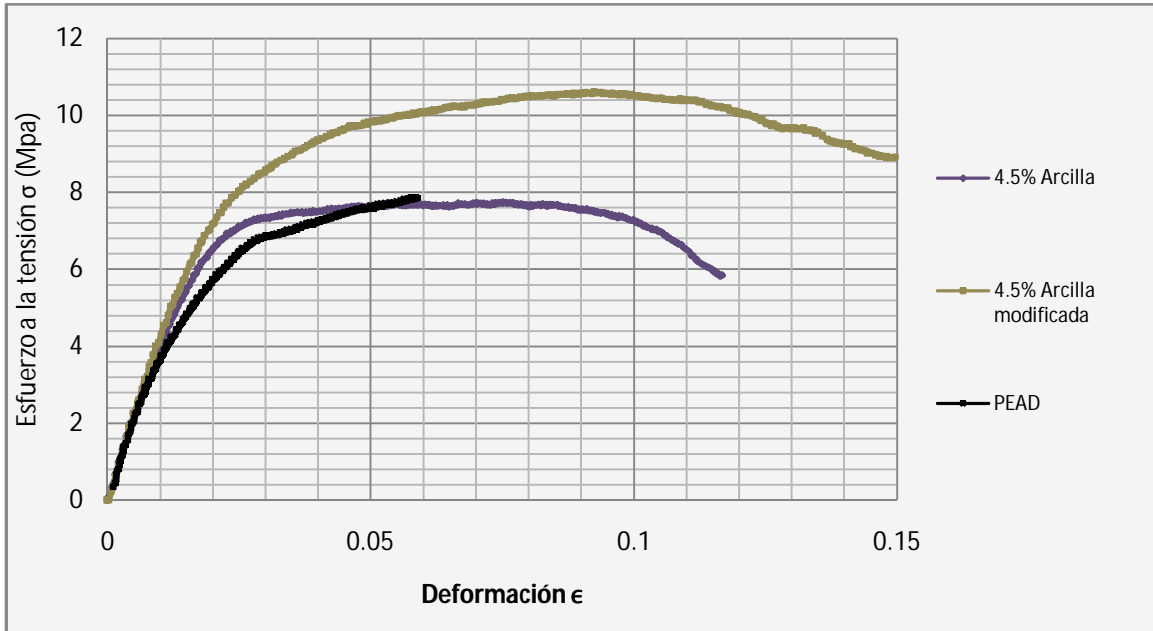


Figura 6. Gráfico de esfuerzo vs deformación unitaria. 4.5% de arcilla

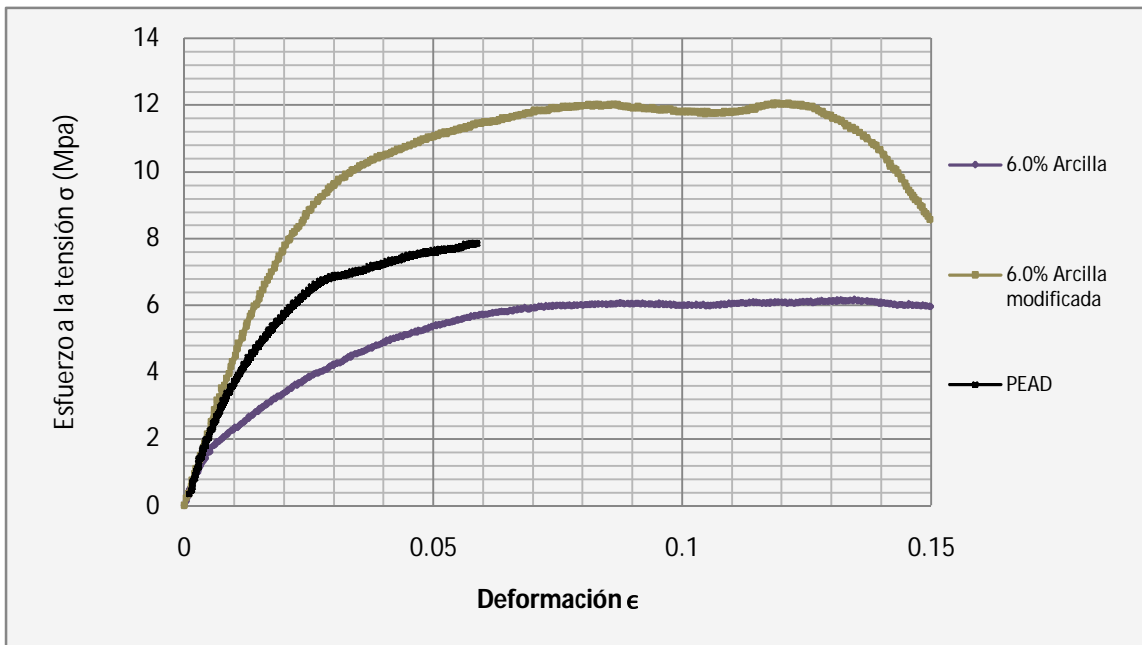


Figura 7. Gráfico de esfuerzo vs deformación unitaria. 6% de arcilla



## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La curva de color negro representa la muestra testigo (PEAD). Las curvas moradas para los tres gráficos corresponden al material PEAD-MAH con arcilla (3%,4.5%,6.0%) y para las curvas de color café al material PEAD-MAH con arcilla modificada (3%,4.5%,6.0%). Para todas las probetas se tiene un aumento en el esfuerzo a la tensión con respecto a la muestra testigo. Se calculó el modulo tangente al 1% de deformación para cada una de las probetas. Se calculó el promedio de E para cada concentración. En la siguiente grafica se representan los valores obtenidos.

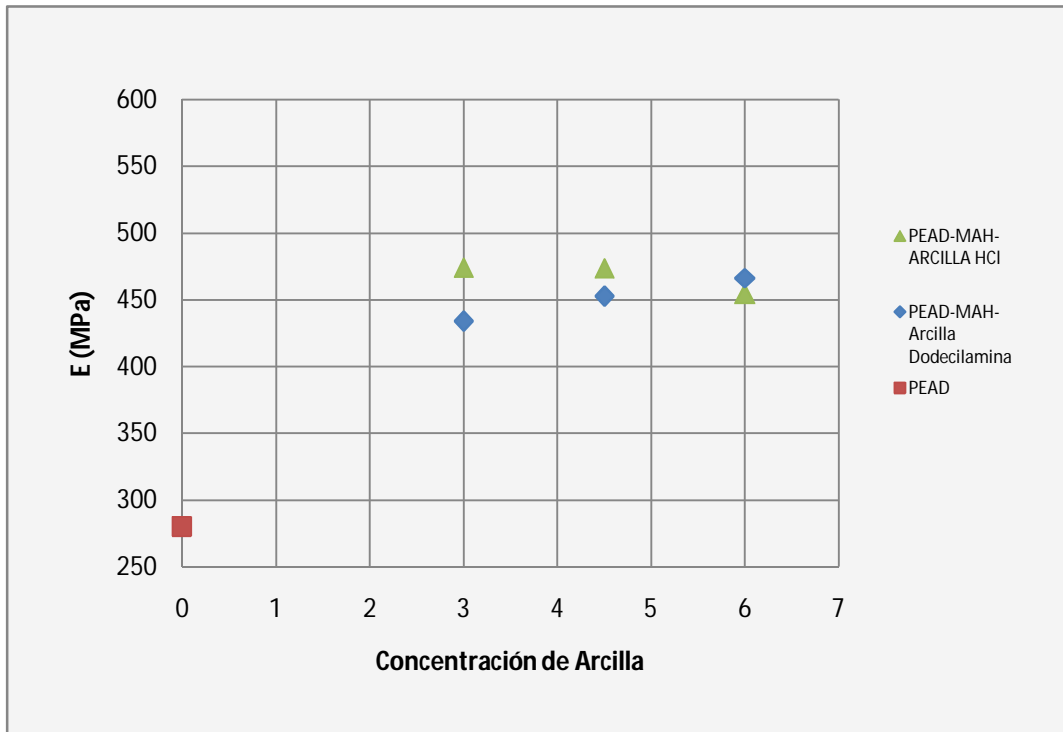


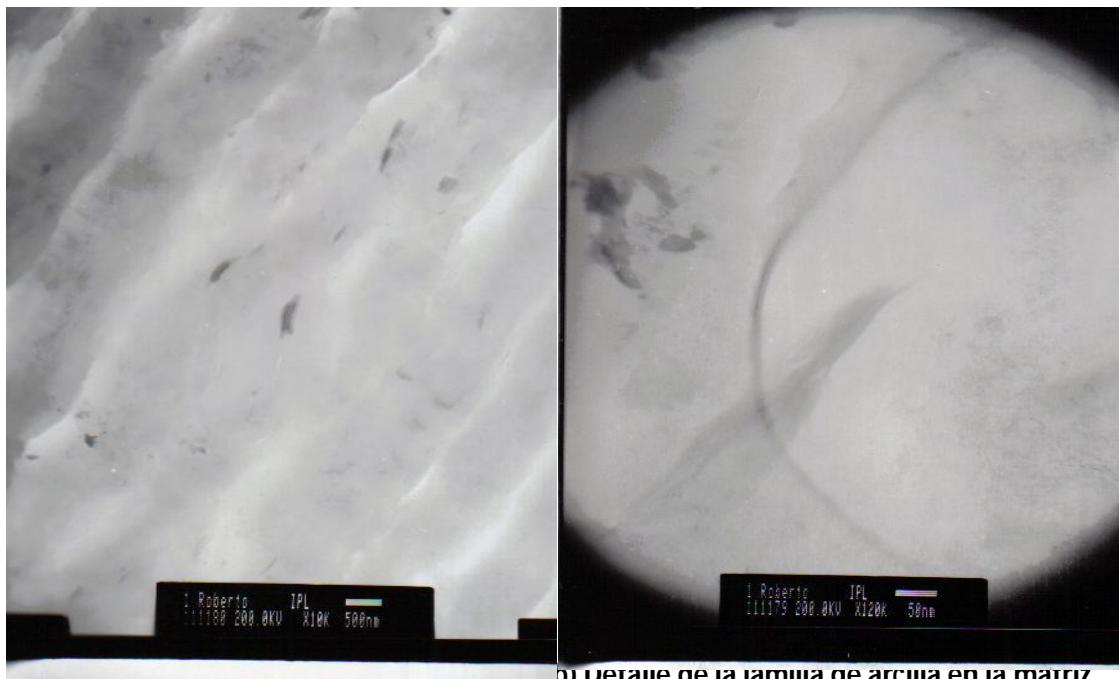
Figura 8. Gráfico de módulo vs Concentración de arcilla en PEAD-MAH

En los compuestos PEAD-MAH-Arcilla se tiene un aumento en el módulo de elasticidad con respecto a la muestra testigo del 67% tanto para la concentración de arcilla de 3 y 4.5 % mientras que para el material que contenía 6% disminuyó

al 62%, por otra parte para el material PEAD-MAH-Arcilla con dodecilamina con un contenido del 3,4.5 y 6 % de arcilla hubo un aumento del 55, 62 y 67 % respectivamente. Se tendría que elaborar más material con más niveles de arcilla para definir cual es la concentración de arcilla adecuada. Pero lo importante de todo esto es que el material presenta un incremento en la rigidez con respecto al blanco debido a la interacción entre las partículas de arcilla modificada y con el PEAD-MAH.

### **3.2. Microscopía electrónica de transmisión**

En este apartado se muestran los resultados referentes a la serie de materiales compuestos preparados con polietileno, se analiza la dispersión de las partículas sobre la matriz polimérica en los compuestos formados. Las imágenes mostradas en esta sección se obtienen por medio de microscopía electrónica de transmisión. Haciendo un análisis comparativo entre los materiales estructurados de 3 y 6 % de arcilla modificada en el PEAD-MAH.



b) Detalle de la lamina de arcilla en la matriz polimérica (50nm)

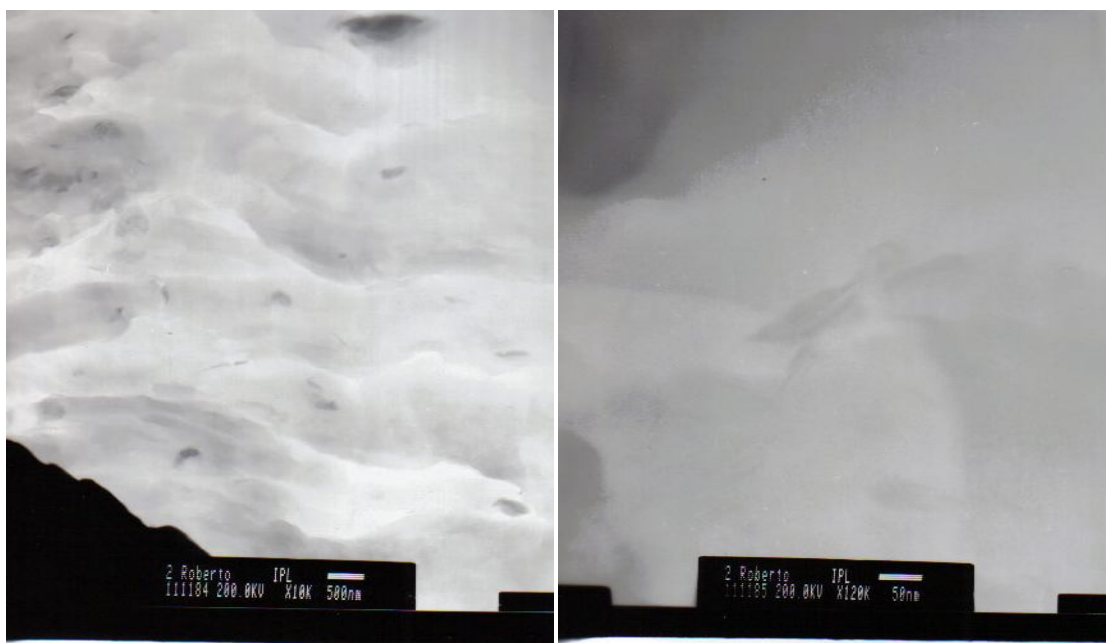


Fig.10 Imágenes TEM de los compuestos PEAD-MAH con 6% de Arcilla Modificada a) Morfología General del material (500nm), b) Detalle de la lamina de Arcilla en la Matriz Polimérica (50nm)

Tanto para la fig. 9 y 10 se observa que la arcilla esta parcialmente exfoliada lo que se podría decir que es un híbrido ya que hay partes donde se presenta características semejantes a materiales intercalados y regiones donde el material esta exfoliado, a pesar de que son concentraciones diferentes. Al incrementarse el contenido de arcilla la morfología se hace más homogénea revelando una estructura más dispersa y exfoliada lo que sugiere un efecto sinérgico del injerto y la arcilla en la matriz polimérica.

### VII. CONCLUSIONES

- Se obtuvo la funcionalización PE-MAH sintetizada por vía extrusión reactiva ya que el % de MAH injertado en el PEAD fue muy alto con respecto a lo reportado en trabajos previos, que en este caso fue del 0.68%, obtenida de la curva de la relación de absorbancia vs concentración de anhídrido maléico en PEAD (Elaborada en este trabajo).
- La modificación de arcilla con dodecilamina mejoró el espacio interlaminar ya que se tiene una mayor intensidad en el espectro de rayos X que la que presentó la arcilla sin tratamiento, además de observarse otras señales las cuales sugieren laminas de otros minerales.
- Se obtuvo el material compuesto por mezclado en fundido a partir del injerto PEAD-MAH y la arcilla modificada con dodecilamina.
- Se caracterizó el material compuesto por medio de TEM y pruebas mecánicas-resistencia a la tensión. De acuerdo a lo observado por TEM se tiene un material híbrido ya que hay regiones exfoliadas y delaminadas, debido a que el injerto tiene fuertes vínculos con la superficie de arcilla favoreciendo las interacciones fuertes entre la arcilla y las matrices de PEAD. Mientras que en las pruebas mecánicas, se tiene un mejoramiento en el módulo del 67% con 6% de arcilla con respecto a la muestra testigo.

### Recomendaciones

- Respecto a los materiales compuestos, se debería analizar con mayor profundidad el comportamiento reológico, ya que, como se ha visto, se observan importantes cambios en el polietileno.
- Otro aspecto sería mejorar la concentración y tipo de injerto a usar, así como las condiciones del mezclado en fundido que permitan una mejor dispersión de las laminillas en la matriz así como una mejora de las interacciones partícula-matriz.
- .
- Por último, sería interesante analizar el comportamiento al fuego de nanocompuestos preparados con estas partículas en un amplio rango de concentraciones

## VIII. BIBLIOGRAFÍA

1. Rojas, Blanca. **Síntesis y Caracterización de agentes compatibilizantes obtenidos a partir de polietilenos y diferentes Monómeros Polares.** Interciencia (ed.). Venezuela. No 0378-1844
2. Olvera Spindola, Berenice (2007). **Modificación de la Arcilla Montmarillonita para la Preparación de Nanocompuestos con Poliamida 6.** Tesis que para obtener el título de Ingeniería Química. UNAM.
3. Ardanuy Raso, Mónica. (2007). **Síntesis y Caracterización de Nanocompuestos de Poliolefinas e Hidróxidos Dobles Laminares.** Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Catalunya
4. Dean Shi. **Functionalization Of Isotactic Polypropylene With Maleic Anhydride by reactive Extrusion: Mechanism Of Melt Grafting.** Progress in Polymer Science. Elsevier. 5549-5557
5. Chiu, Fang-Chyou. (2010). **Characterization Of PP/HDPE Blend-Based Nanocomposites Using Different Maleated Polyolefins As Compatibilizers.** Elsevier. 397–406
6. S. Sánchez Valdés. (2009) **Effect of PEGMA/amine silane compatibilizer on clay dispersion of polyethylene-clay nanocomposites.** Springer-Verlag 2009
7. Pilar, Villanueva Redon. (2009). **Materiales Nanocompuestos Basados en Polietileno y Filosilicatos Laminares Obtenidos por Mezclado en Fundido. Estructura y Propiedades.** Tesis Doctoral. Universidad Jaume.
8. P. Kiliaris. **Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview offlame retardancy.** Progress in Polymer Science. Elsevier. 902–958.
9. S. Pavlidoua. (2008) **A Review On Polymer–Layered Silicate Nanocomposites.** Progress in Polymer Science. Elsevier. 1119–1198
10. Suprakas Sinha Ray (2003). **Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: A Review From preparation To Processing.** Progress in Polymer Science. Elsevier. 1539–1641
11. Martins, Marcelo. **E. Lubricación De Inyectoras De Plástico.** Revista Exxon Mobil, Lubricants and Especialties.
12. María, Beltrán. **Tecnología de Polímeros, Extrusión.** Obtenido de: <http://iq.ua.es/TPO/Tema4.pdf>

13. Manual de Experimentos de Química Orgánica II. **Identificación Espectroscópica de Compuestos Orgánicos**. Obtenido de: [http://organica1.org/1407/1407\\_1.pdf](http://organica1.org/1407/1407_1.pdf)
14. Morales J. (2008) **Autoensamble de capas de polímeros iónicos sobre polietileno funcionalizado por plasma de pirrol**. ©Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales
15. Zhang, Yuncan.(2007) **Functionalization Of High Density Polyethylene In Melt State Through Ultrasonic Initiation And Its Effect On Mechanical Properties Of Glass Fiber Reinforced Composites**. Sichuan University, Chengdu 610065, China.
16. Arrollo Crivelli, Israel. **Obtención y Caracterización de Mezclas de Polipropileno-Montmorillonita**. Tesis que para obtener el Título de Ingeniero Químico. Facultad de química UNAM
17. Membrillo Flores, Martin. (2006) **Producción de Nanocompuestos de Polietileno de Alta Densidad y Arcillas Modificadas por Extrusión Utilizando un Cabezal Mezclador Estático**. Tesis Que para obtener el Título de Ingeniero Químico.Facultad de Química. UNAM.
18. **Polietileno Producción Mundial 2011**  
<http://en.wikipedia.org/wiki/Polyethylene>
19. Groover, Mikell P. **Fundamentos de Manufactura Moderna. Materiales, Procesos y Sistemas**. Editorial Pearson.
20. Zeidler, James A.(1994). **Regional Archaeology in Northern Manabí**, Ediciones Libri Mundi
21. Billmeyer, Fred.(1975). **Ciencia de los Polímeros**. Editorial Reverte.
22. López Oliva, Alejandra (2010). **Compuestos de Celulosa-Poliestireno y Celulosa-Polipropileno: Elaboración y Caracterización**. Tesis que para obtener el título de Ingeniería Química. Facultad de química. UNAM.
23. Hibbeler, R. C. **Mecánica de Materiales**. Editorial Pearson.
24. Vicent Vela.Maria Cinta. **Principales Polímeros Comerciales**. Editorial Universidad Politecnica de Valencia.
25. Gallardo Keiddy.**Diseño de un método para la Modificación de Arcillas con Sales de Aminas Cuaternarias y Estudio de su Posible Aplicación como Soporte de Catalizadores en la Reacción de Polimerización de Estireno**. Revista Iberoamericana de Polímeros.
26. K Weisermel. **Química Orgánica Industrial**.Editorial Reverte.1ra Edicion.
27. **Anhídrido Maléico**. Obtenido de:  
<http://www.dadma.gov.co/paginas/guias%20ambientales/documentos/Guia6.pdf>



28. Hakan Akat. **Synthesis and characterization of polymer/clay nanocomposites by intercalated chain transfer agent.** Istanbul Technical University, Department of Chemistry
29. **Maquinas Inyectoras.** Obtenido de: [http://www.fcyt.umss.edu.bo/docentes/181/publicaciones/mag\\_iny.pdf](http://www.fcyt.umss.edu.bo/docentes/181/publicaciones/mag_iny.pdf)
30. **Propiedades mecánicas de los materiales.** Obtenido de: <http://www.unalmed.edu.co/~cpgarcia/mecanicas.PDF>
31. Agnar Pytte. **Estructura de la Materia.** Editorial Reverte,s.a.1ra edición.
32. Pickering. **Química Analítica Moderna. Espectrometría Infrarroja** Editorial Reverte.
33. Michigan State University. **Infrared Spectroscopy.19/11/08.** <http://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/VirtTxtJml/Spectrpy/InfraRed/infrared.htm>
34. **IR-Infrared Spectroscopy.** Instut for Kemiteknik. [http://lww.kt.dtu.dk/~vigild/2005\\_04\\_melitek/IR.htm](http://lww.kt.dtu.dk/~vigild/2005_04_melitek/IR.htm)
35. Morton Jones(2007). **Procesamiento de Plásticos: Inyección, moldeo,hule y PVC.**Editorial Limusa. Mexico.
36. Medina, Pedro et al.(2006) **.Aplicaciones de Métodos Clásicos y Robustos del Diseño Experimental en la Industria Azucarera del Valle del Cauca.** Departamento de Ingeniería Industrial. Universidad de los Andes.
37. **Métodos De Taguchi Para El Diseño Experimental** .Obtenido de: <http://aulacidta3.usal.es/Calidad/modulos/documentos/bloque1/4Metodos%20de%20Taguchi.pdf>
38. Alexandre, M.; Dubois, P.; Sun, T.; Garces, J.M.; Jérôme, R. (2002)***Polyethylene-layered silicate nanocomposites prepared by the polymerization-filling technique: synthesis and mechanical properties.***
39. Alonso, M., Velasco, J.I., de Saja, J.A. **Constrained crystallization and activity of filler in surface modified talc polypropylene composites.** European Polymer Journal, 33, 255-262 (1997)
40. Bharadwaj RK. **Modeling the barrier properties of polymer layered silicate nanocomposites.** Macromolecules, 34, 1989–1992 (2001).
41. Gilman JW. **Flammability and thermal stability studies of polymer-layered silicate (clay) nanocomposites.** Applied Clay Science, 15, 31–49 (1999).

## Apéndice A

Hoja de datos del polietileno de alta densidad utilizado

**TOTAL PETROCHEMICALS**  
TOTAL PETROCHEMICALS USA, INC.

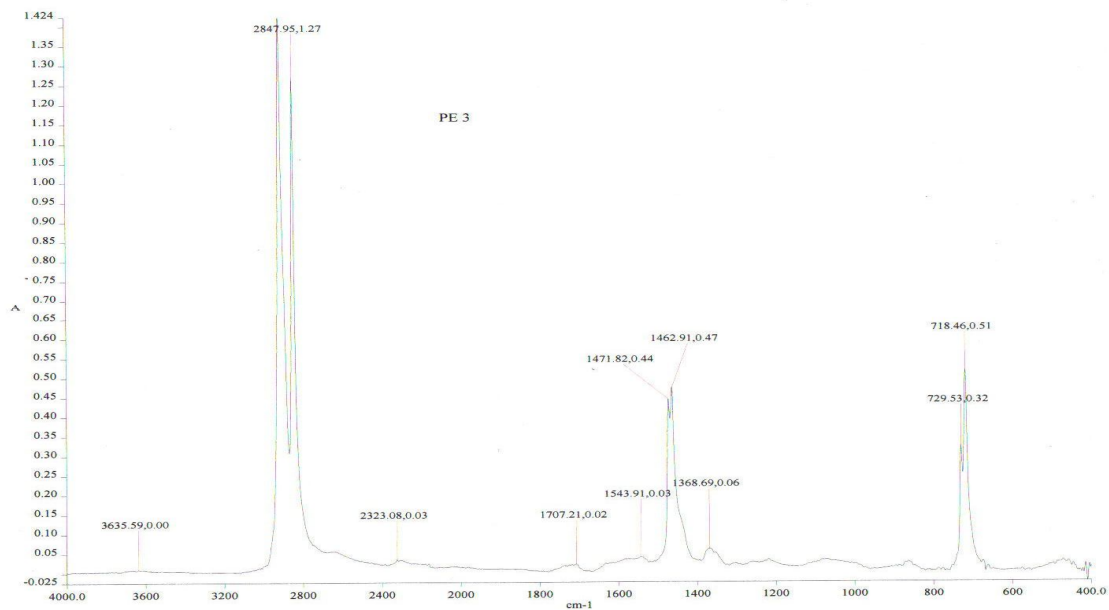


**HDPE 5502**

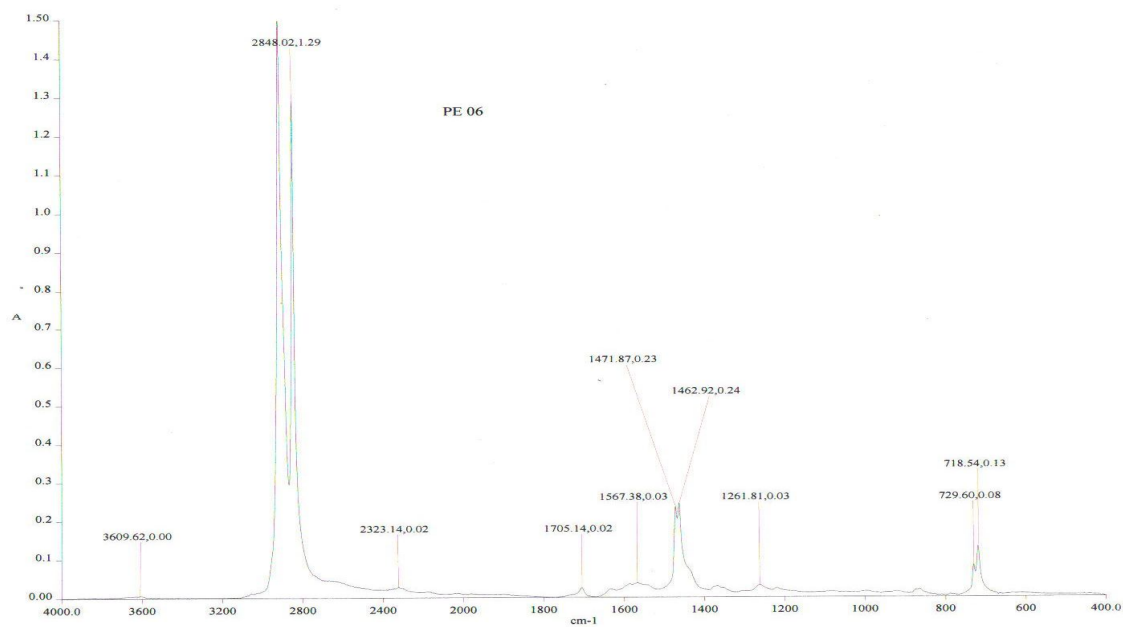
<u>Resin Properties</u> <sup>(1)</sup>	<u>Typical Value</u>	<u>ASTM Method</u>	<u>Polyethylene:</u> High Density Blow Molding Resin <sup>(5)</sup>
Melt Flow Index, g/10 min 190°C/2.16 kg	0.35	D 1238	<u>Characteristics</u>
190°C/21.6 kg (HLMI)	30.0		
Density, g/cm <sup>3</sup>	0.955	D 792	
Melting Point, °F	264	D 3417	
<u>Mechanical Properties</u> <sup>(1)(2)</sup>			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Good stress cracking resistance</li> <li>• Excellent stiffness</li> <li>• Drug Master File listed</li> <li>• USP Class VI approved</li> <li>• FDA compliant<sup>(4)</sup></li> <li>• UL 94HB/746 certified</li> </ul>
Tensile Strength at Yield, psi	4,000	D 638, Type IV specimen, 2 in/min	
Elongation at Break, %	600	D-638, Type IV specimen, 2 in/min	
ESCR <sup>(3)</sup> , hrs		D 1693, Cond B	
100% Igepal	50		
10% Igepal	35		
<u>Processing Recommendation</u>			<u>Applications</u>
Blow Molding Stock Temperature	360 – 400 °F		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Bleach and Detergents</li> <li>• Industrial chemicals</li> <li>• Industrial parts</li> <li>• Suitable for food packaging</li> </ul>
Extrusion Melt Temperature	380–420 °F		

## Apéndice B.

Espectros IR por reflectancia ATR para la curva A vs % MAH.

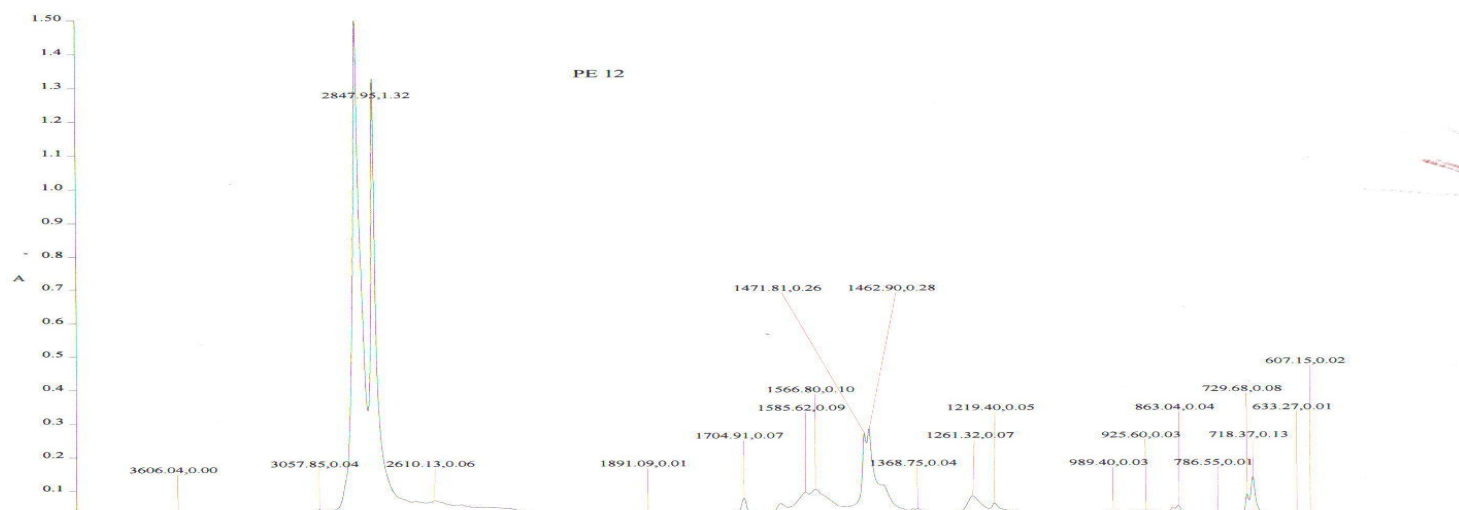


FTIR. 0.3% MAH en PEAD

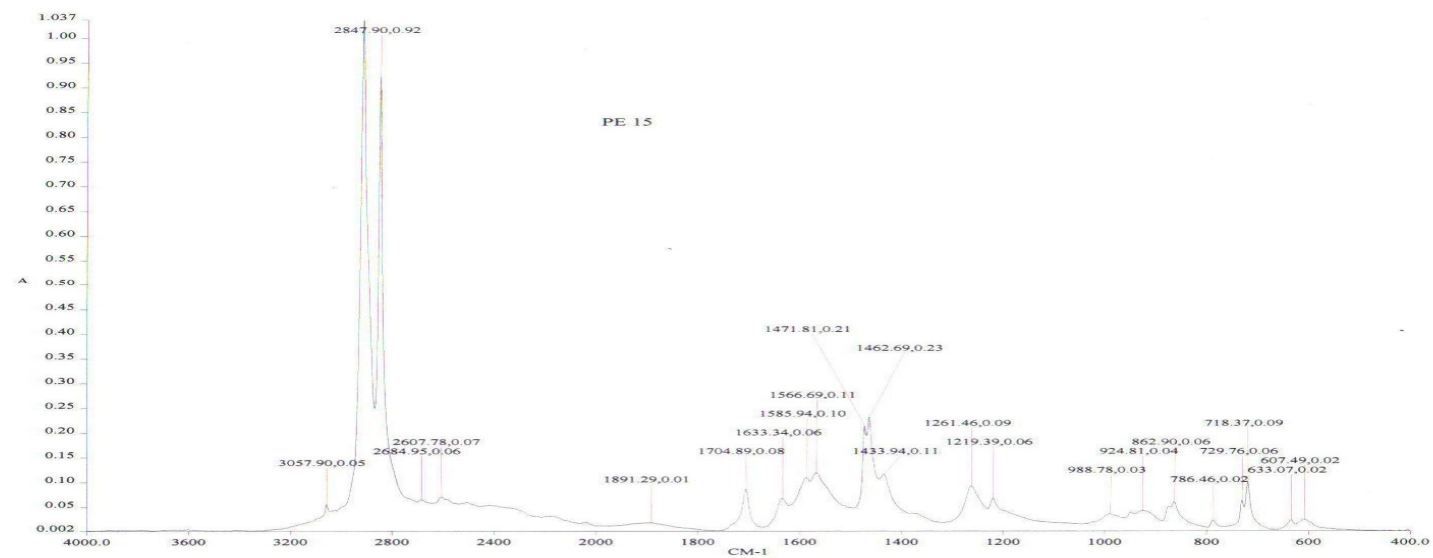


FTIR. 0.6% MAH en PEAD

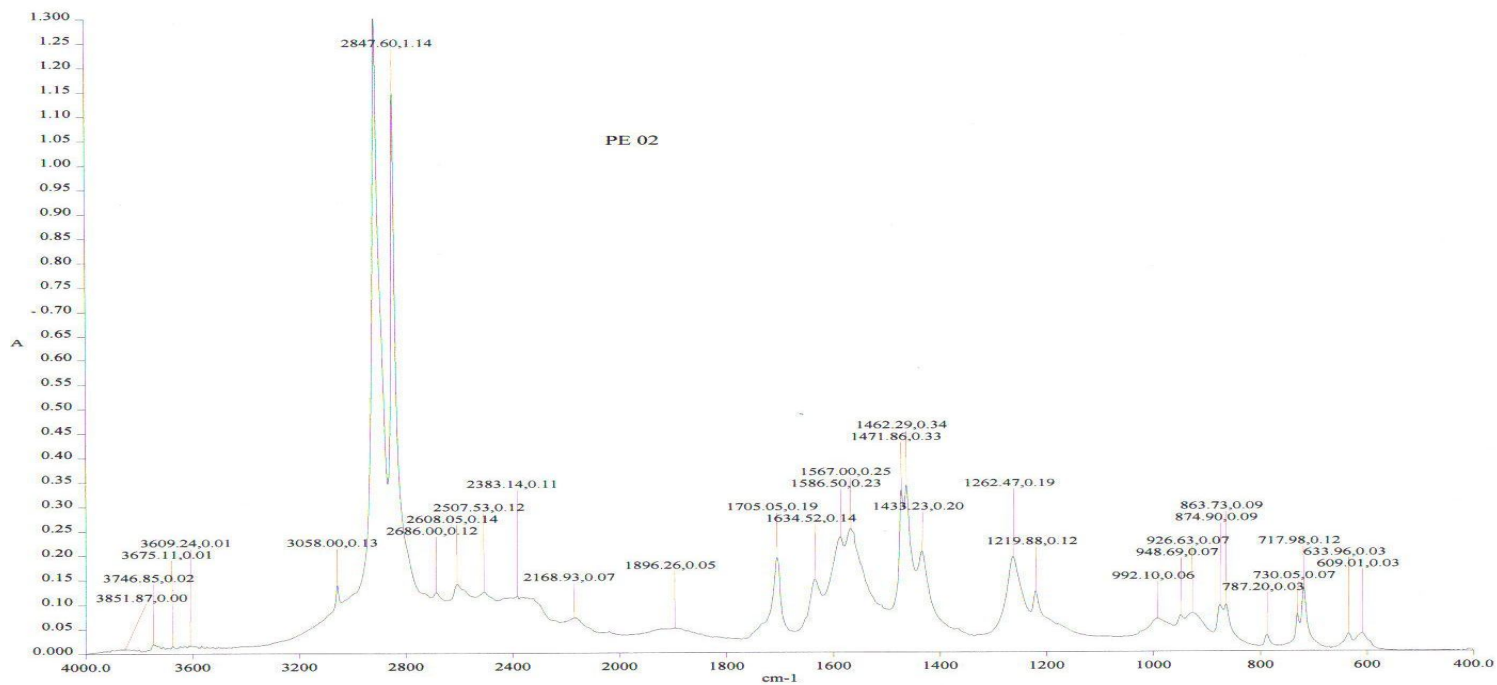
# APÉNDICE



FTIR. 1.2% MAH en PEAD



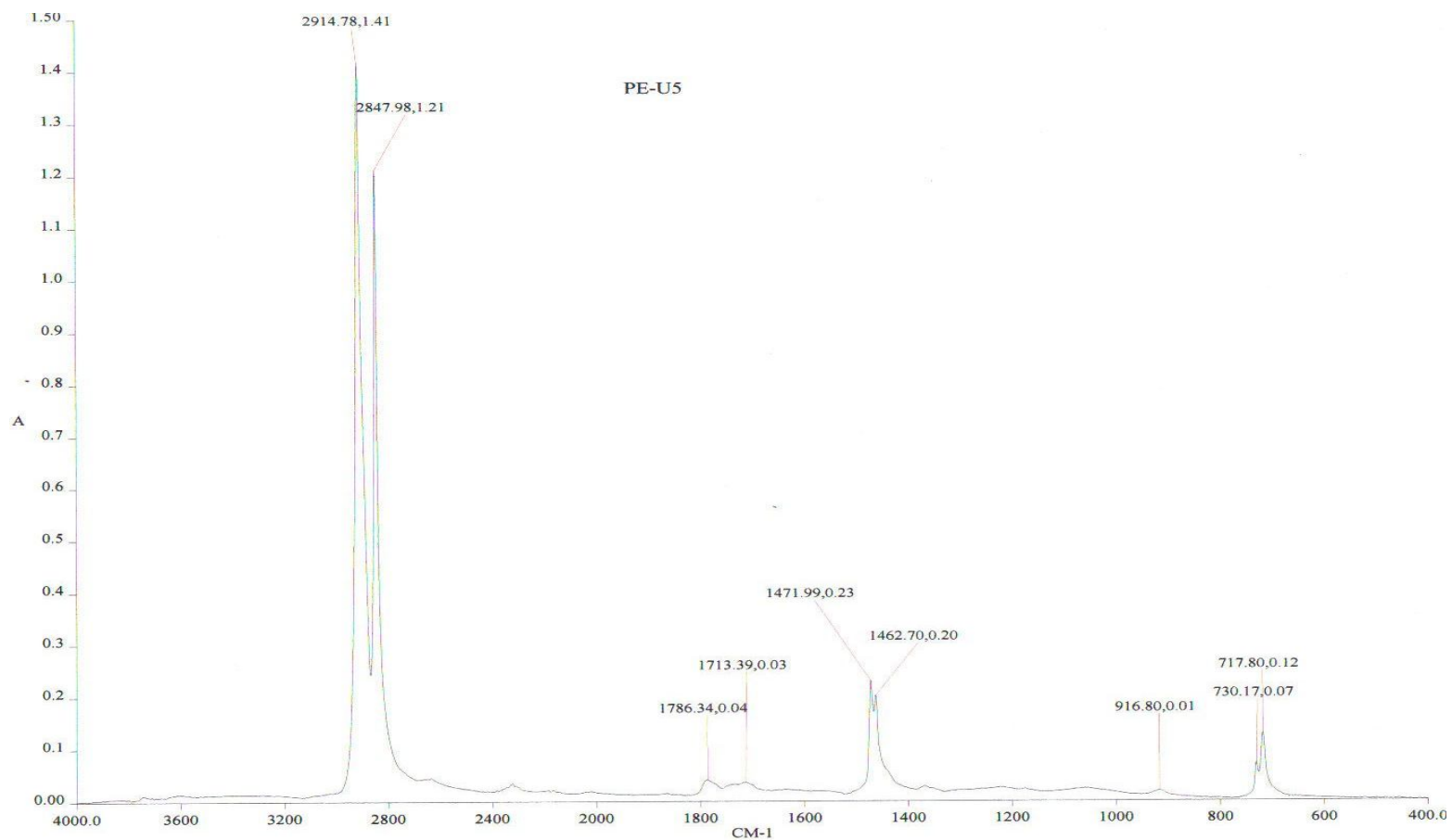
FTIR. 1.5% MAH en PEAD



FTIR. 2.0% MAH en PEAD

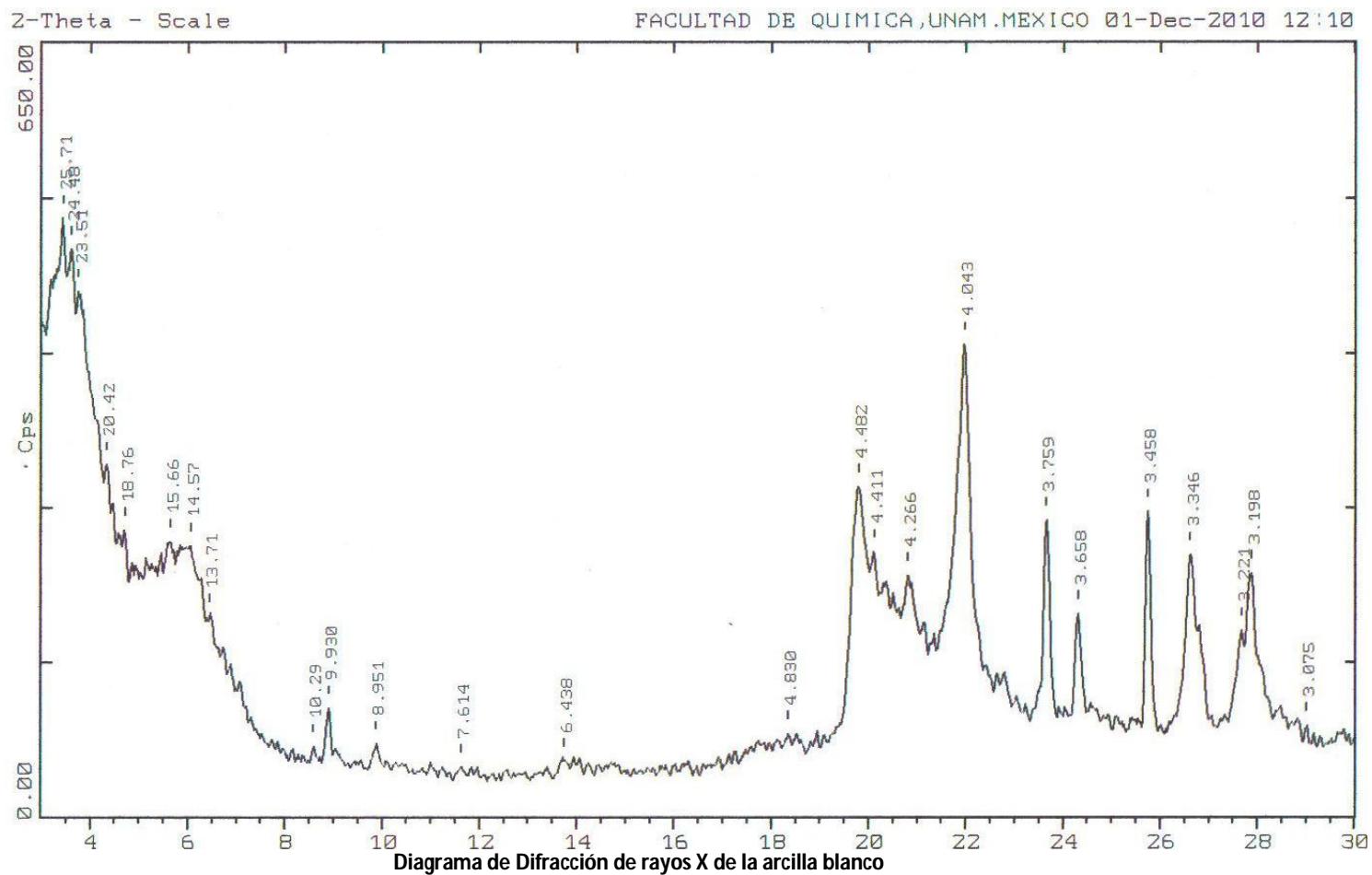
## Apéndice C.

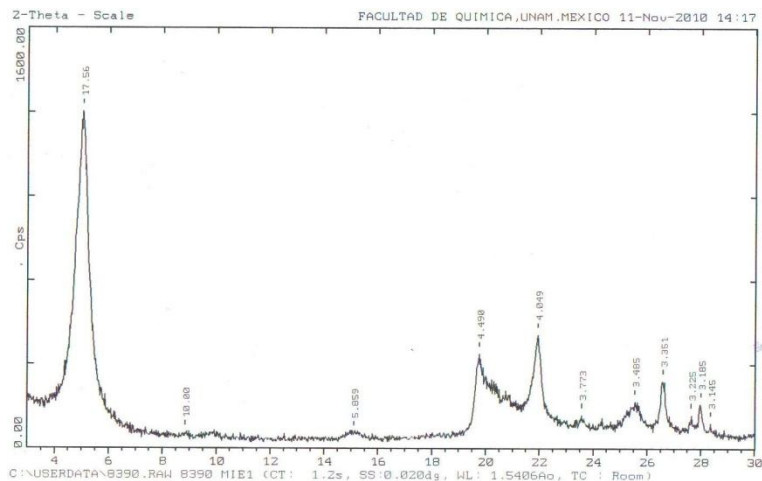
Espectro IR por reflectancia ATR para el material funcionalizado.



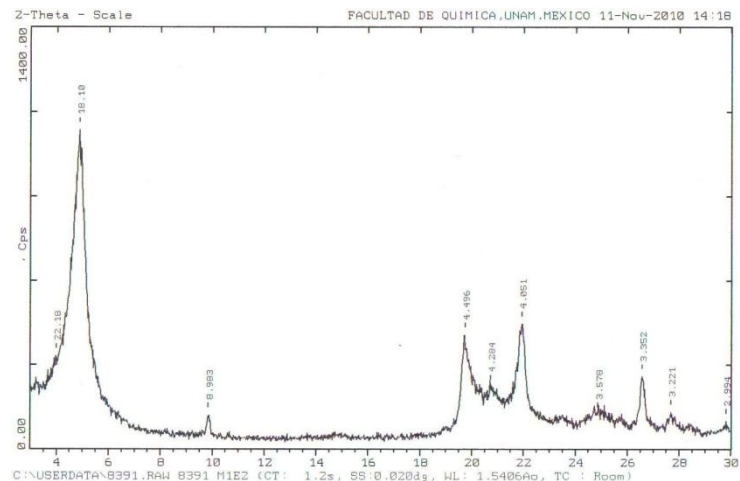
c:\pel\_data\spectra\ingenieria q\marco a. uresti m\jra26663.asc

**FTIR del injerto (PEAD-g-0.68%MAH)**

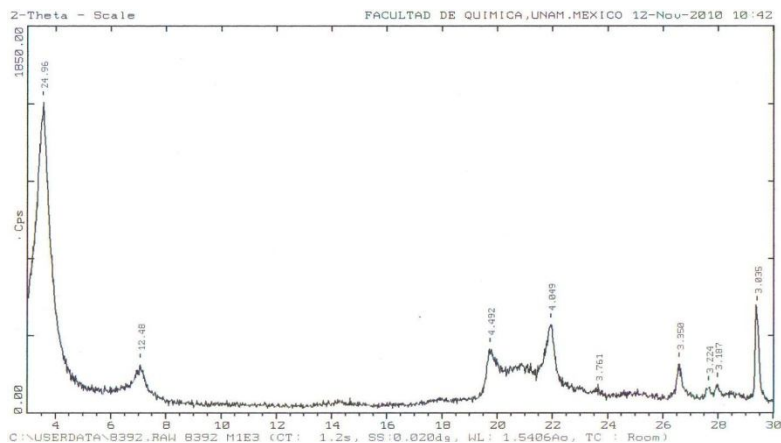




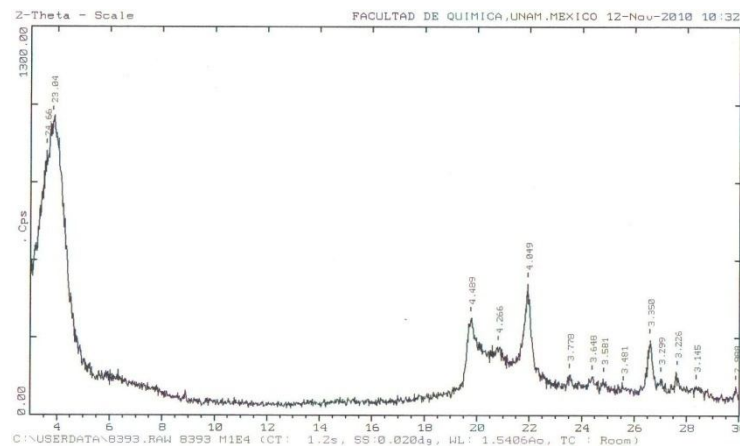
**Diagrama de Difracción de Rayos X de la Arcilla Tratada No. 1**



**Diagrama Difracción de Rayos X de la Arcilla Tratada No. 2**

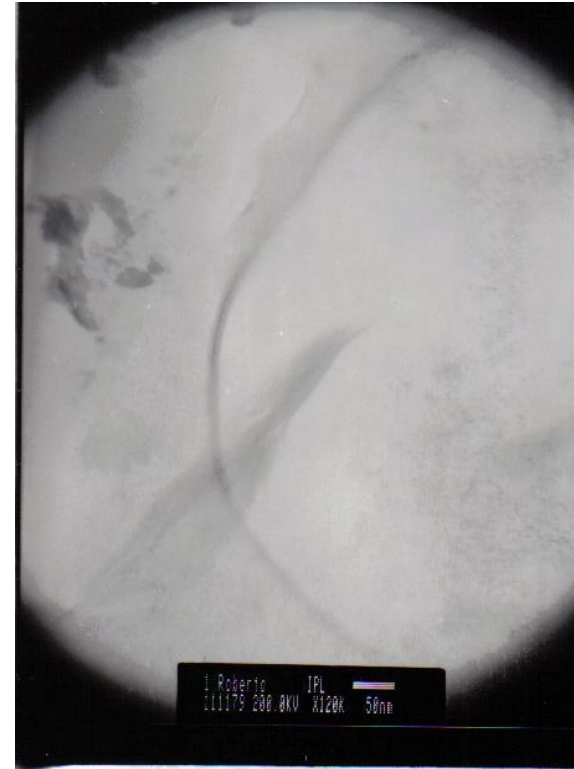
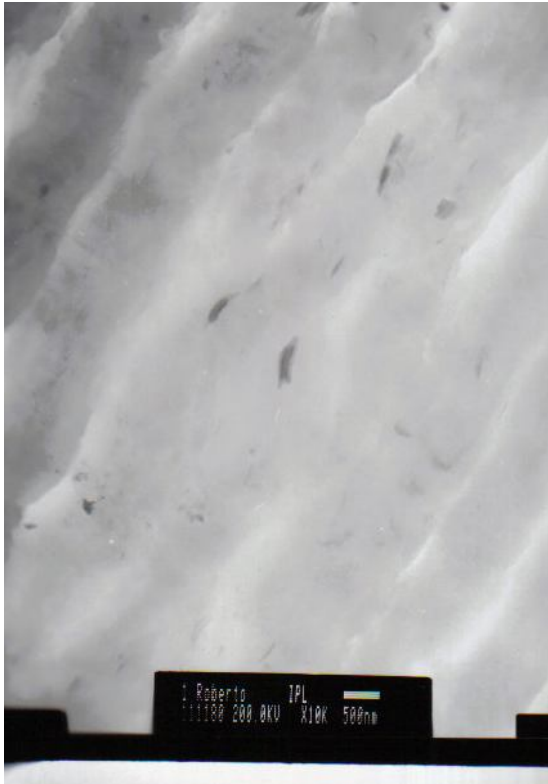


**Diagrama de Difracción de Rayos X de la Arcilla Tratada No. 3**



**Diagrama de Difracción de Rayos X de la Arcilla Tratada No. 4**





**Imágenes TEM de los compuestos PEAD-MAH con 3% de Arcilla Modificada a) Morfología General del material  
b) Detalle de la lamilla de Arcilla en la Matriz Polimérica**



**Imágenes TEM de los compuestos PEAD-MAH con 6% de Arcilla Modificada a) Morfología General del material  
b) Detalle de la lamilla de Arcilla en la Matriz Polimérica**