



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERIA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**MODIFICACION POR EXTRUSION REACTIVA DE POLIETILENO, POLIPRO-
PILENO Y POLIESTIRENO CON ANHIDRIDO MALEICO Y OBTENCION DE
UN NANOCOMPUESTO CON ARCILLA.**

T E S I S
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRIA EN CIENCIA E INGENIERIA DE MATERIALES

PRESENTA:
I.Q. BERNARDO GALICIA PADILLA

TUTOR
M. EN C. MARCO ANTONIO URESTI MALDONADO
FACULTAD DE QUIMICA

COMITÉ TUTOR
DR. ANTONIO SANCHEZ SOLIS
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

DR. JOAQUIN PALACIOS ALQUISIRA
FACULTAD DE QUIMICA

MEXICO, D.F.

ABRIL 2015.



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: Dr. Rafael Herrera Nájera

Primer vocal: M. C. Marco Antonio Uresti Maldonado

Segundo vocal: Dr. Emilio Bucio Carrillo

Tercer Vocal: Dr. Roberto Olayo González

Secretario: Dr. Alfredo Maciel Cerda

Lugar donde se realizó el tema:

LABORATORIO 324-A EDIFICIO “D” FACULTAD DE QUIMICA, UNAM.

DIRECTOR DE TESIS:

M.C. MARCO ANTONIO URESTI MALDONADO

SUSTENTANTE:

I.Q. BERNARDO GALICIA PADILLA



AGRADECIMIENTOS

A mi asesor principal **M. en C. Marco Antonio Uresti Maldonado**, Profesor del área de Polímeros en la Facultad de Química de la UNAM, por su valiosa asesoría en la elaboración de esta tesis, así como su apoyo y constante motivación.

Al Dr. Antonio Sánchez Solís, investigador del Instituto de Investigaciones en Materiales por su gran ayuda y comprensión en la realización de la tesis.

Al Dr. Joaquín Palacios Alquisira, investigador de la Facultad de Química por sus valiosos consejos y su amistad brindada.

Al **Dr. Rafael Herrera Nájera**, Investigador de la Facultad de Química conjunto “E” de la UNAM, por su asesoría, amistad y valiosa ayuda para concluir con éxito la tesis.

Al **Dr. Alfredo Maciel Cerda**, Investigador del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, por su asesoría y valiosa contribución en la realización de este trabajo.

Al **Dr. Emilio Bucio Carrillo**, Investigador del Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM, por su gran ayuda y consejos brindados.

Al **Dr. Roberto Olayo González**, Investigador de la Universidad Autónoma Metropolitana en Iztapalapa, por sus valiosos comentarios.

Al **Químico Miguel Ángel Canseco**, por su valiosa ayuda en la realización del análisis térmico de IFTR, DSC y TGA.

Al **Dr. Alberto Tecante Coronel**, por su valiosa ayuda en la determinación de las propiedades mecánicas.

Al **I.Q. Iván Puente Lee** por su gran apoyo en la determinación de Microscopía Electrónica de Barrido y Transmisión.



A todo el personal administrativo, Diana, Lili, Esther, Isabel y por supuesto al Dr. Luis Felipe del Castillo Dávila, por su valioso apoyo en la gestión administrativa.

Al conacyt por la financiación del proyecto de tesis.

A todos muchas gracias.



RESUMEN

Se logró funcionalizar por extrusión reactiva polietileno de alta densidad, polipropileno y poliestireno utilizando anhídrido maléico como agente funcionalizante y peróxido de dicumilo como iniciador de la reacción. En la funcionalización se realizaron ocho experimentos por cada material polimérico, utilizando diferentes concentraciones de anhídrido maléico y peróxido de dicumilo, además, variando la velocidad y temperatura del extrusor.

Con el objeto de estudiar el efecto de la modificación química de los diferentes polímeros con anhídrido maléico se realizó la caracterización de los productos por la técnica de FTIR. Por esta técnica se pudo confirmar el injerto de anhídrido maléico en la matriz polimérica. De esta manera para el polietileno de alta densidad se obtuvo un pico con longitud de onda de 1713.6 cm^{-1} ; mientras que para el poliestireno un pico con longitud de onda de 1782.0 cm^{-1} y finalmente, para el polipropileno un pico con longitud de onda de 1778.6 cm^{-1} . Estos picos o bandas que aparecieron en los espectros de infrarrojo, presentaron longitudes de onda característicos del grupo carbonilo ($\text{C} = \text{O}$) del anhídrido maléico, confirmando así la funcionalización de los diferentes materiales.

Adicionalmente, estos materiales funcionalizados se mezclaron con arcilla montmorillonita a concentraciones de 1, 2, 3, 5 y 6% utilizando las mismas condiciones de extrusión para obtener los nanocompuestos con arcilla.

Con los compósitos obtenidos se prepararon las probetas para determinar las propiedades mecánicas de tensión para los tres materiales y se estudió la variación del módulo elástico con respecto a la concentración de arcilla y la funcionalización del material polimérico.

Las propiedades mecánicas de tensión de los nanocompuestos, se determinaron en una máquina universal modelo *Sintech I/S* utilizando una celda de carga de 100 N y una velocidad de desplazamiento constante de 50 mm/min.

De acuerdo con los resultados obtenidos el módulo elástico presenta cierta mejora cuando se mezcla con arcilla al 5% en peso que en el resto de las concentraciones, tanto para el material sin funcionalizar como el funcionalizado.

En cuanto a la estabilidad térmica, para los tres materiales mezclados con 5% de arcilla se observó que la temperatura de transición vítrea T_g , disminuyó tanto para los materiales puros



mezclados con arcilla como para los funcionalizados. La principal causa de este efecto se debe a que la arcilla forma agregados de tamaño considerable en el interior de la matriz polimérica creando espacios intersticiales que provocan que las moléculas tengan mayor facilidad para moverse.

En el análisis termogravimétrico se observa que la arcilla y la injercción de anhídrido maléico en la matriz polimérica le ayudan a mejorar la temperatura de descomposición, esto es debido a la buena interacción superficial con la arcilla, sobre todo para los materiales funcionalizados que muestran una temperatura de descomposición un poco mayor.

La microscopia electrónica de barrido (SEM), se realizó tanto para los sistemas funcionalizados como para los no funcionalizados con arcilla. Mientras que la microscopia electrónica de transmisión (TEM) se realizó únicamente al sistema funcionalizado-arcilla.

Así, por microscopia electrónica de barrido, se logra observar grumos de hasta 10 micrómetros de longitud, lo cual indica que hay cierto grado de dispersión de la arcilla en las diferentes matrices poliméricas. En estas micrografías se pudo observar una mejor dispersión para los materiales funcionalizados que en los no funcionalizados. Lo anterior se atribuye a que la injercción de anhídrido maléico favorece la dispersión de la arcilla en la matriz polimérica. Lo anterior se puede ver con mayor detalle en las micrografías por microscopía electrónica de transmisión. Las cuales se realizaron a los materiales funcionalizados con arcilla únicamente. Estas micrografías se obtuvieron a 200 nm y 50 nm en las cuales se puede apreciar una estructura de agregación e intercalación y en algunas zonas se presenta exfoliación parcial de la arcilla.

Palabras clave: Polietileno, Polipropileno, Poliestireno, Funcionalización, Extrusión reactiva, Arcilla montmorillonita, Peróxido de dicumilo, Anhídrido maléico, Módulo elástico, Nanocompuestos.



Capítulo 1

Introducción y objetivos

1.1	Introducción	1
1.2	Objetivo general	3
1.2.1	Objetivos específicos	3
1.3	Hipótesis	3

Capítulo 2

Antecedentes

2.1	Polímeros	4
2.2	Poliiolefinas	5
2.2.1	Polietilenos	5
2.2.2	Polipropileno	7
2.2.2.1	Propiedades del polipropileno	9
2.3	Poliestireno	9
2.4	Anhidrido maleico	11
2.5	Funcionalización de polímeros	12
2.5.1	Funcionalización por radicales libres	13
2.5.2	Funcionalización de poliolefinas	17
2.6	Extrusión reactiva	19
2.7	Materiales compuestos	21
2.7.1	Mezclado en solución	23
2.7.2	Mezclado en fundido	24
2.8	Nanocompuestos poliméricos	24



2.8.1	Arcilla montmorillonita modificada	26
2.8.2	Representación esquemática de diferentes estados de dispersión de la arcilla en la matriz polimérica	27
2.8.2.1	Nanocompuesto con morfología exfoliada	27
2.8.2.2	Nanocompuesto con morfología intercalada	28
2.8.2.3	Nanocompuesto con morfología tactoide	29
2.9	Diseño de experimentos	31
2.9.1	Técnica de Taguchi	31
2.9.2	El enfoque de Taguchi	31
2.9.3	Métodos recomendados por Taguchi	32
2.9.4	Diseño de experimentos ortogonales	33
2.10	Algunas técnicas de caracterización de polímeros	34
2.10.1	Análisis térmico	34
2.10.2	Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	34
2.10.3	Análisis termogravimétrico	36
2.10.4	Espectroscopía de Infrarrojo (IR)	37
2.11	Análisis estructural	39
2.11.1	Microscopía electrónica de barrido SEM	39
2.11.2	Microscopía electrónica de transmisión TEM	39
2.12	Temperatura de transición vítrea Tg	41
2.13	Propiedades mecánicas de los polímeros	42
2.13.1	Resistencia	42
2.13.2	Elongación	43
2.13.3	Módulo elástico	44
2.13.4	Tenacidad	44



Capítulo 3

Desarrollo experimental

3.1	Equipos utilizados	47
3.2	Materiales y reactivos utilizados	48
3.3	Descripción del extrusor empleado	49
3.4	Funcionalización de poliestireno, polipropileno y polietileno de alta densidad por extrusión reactiva	50
3.5	Técnica de limpieza del extrusor	50
3.6	Técnica de extrusión para funcionalizar los materiales	50
3.7	Purificación de las muestras para la obtención del análisis por infrarrojo	54
3.7.1	Espectros de infrarrojo para el poliestireno funcionalizado	55
3.7.2	Espectros de infrarrojo para el PEAD funcionalizado	57
3.7.3	Espectros de infrarrojo para el polipropileno funcionalizado	58
3.8	Obtención y caracterización de los materiales compuestos con arcilla	60
3.8.1	Posible mecanismo de interacción del material funcionalizado con la arcilla	61
3.8.2	Preparación de los materiales compuestos a partir de los materiales funcionalizados con arcilla modificada	61
3.9	Determinación de propiedades mecánicas de los materiales compuestos	62
3.9.1	Ensayo de tracción	62
3.9.2	Elaboración de probetas por compresión y descripción del procedimiento	63
3.9.3	Elaboración de las probetas para determinación de propiedades mecánicas	64



Capítulo 4

Análisis de resultados

4.1	Análisis de resultados	65
4.2	Evaluación de Pruebas de Tensión	66
4.2.1	Resultados de las propiedades mecánicas	67
4.2.2	Propiedades mecánicas del poliestireno	67
4.2.3	Propiedades mecánicas del polipropileno	69
4.2.4	Propiedades mecánicas del polietileno de alta densidad	70
4.3	Resultados de calorimetría diferencial de barrido (DSC)	72
4.3.1	Resultados de DSC y TGA para poliestireno	72
4.3.2	Resultados de DSC y TGA para polipropileno	73
4.3.3	Resultados de DSC y TGA para PEAD	74
4.4	Análisis por microscopía electrónica de barrido	75
4.4.1	Resultados de microscopía electrónica de barrido para poliestireno	75
4.4.2	Resultados de microscopía electrónica de barrido para muestras de PEAD	76
4.4.3	Resultados de microscopía electrónica de barrido para PP	77
4.5	Análisis por microscopía electrónica de transmisión	78
4.5.1	Preparación de muestras para análisis por TEM	79
4.5.2	Microscopía electrónica de transmisión para PEAD funcionalizado con arcilla	79
4.5.3	Microscopía electrónica de transmisión para PP funcionalizado con arcilla	80
4.5.4	Microscopía electrónica de transmisión para PS funcionalizado con arcilla	81
	Conclusiones	82
	Referencias bibliográficas	84



Anexo I

A) Diagramas de infrarrojo en donde no hubo funcionalización del PS	91
B) Diagramas de infrarrojo en donde no hubo funcionalización del PEAD	94
C) Diagramas de infrarrojo en donde no hubo funcionalización del PP	96

Anexo II

A) Diagramas de DSC y TGA para PS funcionalizado con arcilla al 5%	99
B) Diagramas de DSC y TGA para PP funcionalizado con arcilla al 5%	102
C) Diagramas de DSC y TGA para PEAD funcionalizado con arcilla al 5%	105



Introducción y objetivos

1.1 Introducción

Debido al continuo desarrollo de la industria de los polímeros, y a una gran disposición de monómeros se comenzó la aplicación del concepto de funcionalización de polímeros. Es decir, el proceso químico durante el cual se incorporan grupos funcionales reactivos a una cadena polimérica. Estos grupos funcionales otorgan a los polímeros diferente reactividad frente a distintos agentes e introducen nuevas propiedades o al menos mejoran las ya existentes.

En este sentido, el injerto de anhídrido maléico vía radicales libres en poliolefinas ha ganado en los últimos años una gran aceptación. Las poliolefinas con injertos de anhídrido maléico son actualmente parte esencial e importante en muchas formulaciones poliméricas, siendo usadas como agentes de acoplamiento, modificadores de impacto y como compatibilizantes de sistemas poliméricos cargados ^(1,2).

Está generalmente aceptado que el mecanismo que tiene lugar en la modificación, se inicia por la escisión de cadenas moleculares vía peróxido, aunque el mecanismo completo de reacción sigue siendo aun motivo de controversia.

Por otra parte, es común agregar fases orgánicas o inorgánicas a matrices poliméricas con el objetivo de reforzarlas y mejorar algunas de sus propiedades mecánicas. En este sentido, los materiales compuestos representan una de las áreas que han tenido mayor crecimiento en los últimos años.

Los materiales compuestos polímero-arcilla permiten mejorar las propiedades mecánicas gracias a la dispersión de partículas de tamaño nanométrico y a las interacciones moleculares que se producen entre los componentes del sistema.

En lo que respecta al polietileno, la mayoría de los esfuerzos realizados han estado centrados en mejorar sus propiedades físicas mediante el uso de arcillas del tipo montmorillonita



y en ocasiones con la incorporación de agentes compatibilizantes que mejoren la afinidad entre la poliolefina empleada y la arcilla ^(3,4).

La arcilla es la nanocarga más empleada en la formación de nanocompuestos, debido a su gran disponibilidad y bajo costo. Este tipo de filosilicato laminar es por naturaleza hidrófilo, en contraste con el carácter de las poliolefinas que se usarán en este trabajo. Por lo tanto, las arcillas deben ser modificadas químicamente, confiriéndoles un carácter organofílico que facilite la dispersión de las mismas en el seno de la matriz polimérica.

La introducción de nanocargas laminares como las arcillas, se plantea como una opción potencial e interesante para mejorar las propiedades mecánicas del polietileno de alta densidad, polipropileno y poliestireno con bajo contenido de arcilla.

En esta tesis se propone desarrollar nanocompuestos a partir de las poliolefinas como el polipropileno y el polietileno de alta densidad, y el polímero vinílico poliestireno, basados en arcilla del tipo montmorillonita, mediante el proceso de extrusión reactiva.



1.2 OBJETIVO GENERAL.

- Estudiar, usando el método de Taguchi, la funcionalización de poliestireno, polipropileno y polietileno de alta densidad por extrusión reactiva en función de la temperatura y velocidad de extrusión; así como también la concentración de anhídrido maléico y peróxido de dicumilo.
- Utilizar los materiales funcionalizados para obtener materiales compuestos con arcilla modificada y estudiar sus propiedades mecánicas de tensión.

1.2.1 Objetivos específicos.

1. Obtener las condiciones idóneas de procesamiento para lograr la funcionalización de PEAD, PP, y PS con anhídrido maléico y peróxido de dicumilo, mediante la técnica de extrusión reactiva.
2. Obtención de materiales compuestos con arcilla montmorillonita a partir de los materiales funcionalizados.
3. Estudiar el efecto de la arcilla en las propiedades térmicas, mecánicas y morfológicas de los materiales compuestos obtenidos.

1.3 HIPOTESIS

Obtención de nanocompuestos con arcilla montmorillonita a partir de poliestireno, polipropileno y polietileno de alta densidad funcionalizados con anhídrido maléico para mejorar sus propiedades térmicas y mecánicas.



Antecedentes

2.1 Polímeros

De inicio estudiaremos el significado de los términos plásticos y polímeros. Plástico proviene de la palabra griega *plastikos*, que significa susceptible de ser modelado o moldeado y polímeros del griego *poly*: muchos, *meros*: parte o segmento. Los polímeros son materiales que están constituidos por muchas unidades llamadas monómeros. Estas unidades son las que proveen a estas macromoléculas pesos moleculares enormes.

Es importante insistir en que los términos polímeros y plásticos no son la misma cosa, los polímeros son la materia prima con que se preparan los plásticos. Cuando los polímeros están formados por monómeros de un mismo tipo se les llama homopolímeros y son preparados a través de un proceso llamado adición, pero cuando son formados por monómeros diferentes, se les llama heteropolímeros y son preparados por un proceso conocido como condensación.

Las diferentes propiedades de un polímero están relacionadas con su estructura interna y con el tipo y disposición de átomos en la macromolécula. Por tanto, para poder explicar las propiedades físicas de un polímero se debe tener en cuenta no sólo los enlaces covalentes de su estructura sino también las interacciones o fuerzas intermoleculares (atracciones dipolo-dipolo, uniones por puente de hidrógeno, fuerzas de van der Waals) que mantienen juntas las cadenas poliméricas.

Los polímeros lineales, es decir, los que contengan ramificaciones cortas y aquéllos que contengan alto grado de tacticidad podrán disponerse en una red cristalina tridimensional, ya que el buen empaquetamiento de las cadenas poliméricas favorecerá su acercamiento y la acción de fuerzas intermoleculares intensas entre las moléculas. De manera contraria, las cadenas laterales voluminosas y espaciadas irregularmente impiden la cristalinidad.



Las zonas cristalinas y amorfas aparecen en todo polímero y el predominio de una zona sobre la otra determina el grado de cristalinidad del polímero, el cual es un factor importante en la determinación de sus propiedades.

En los polímeros estereoregulares, por ejemplo el polipropileno isotáctico, la disposición regular de los grupos metilo permite que las cadenas poliméricas se empaquen de manera tal que las fuerzas de van der Waals sean suficientes para mantener las cadenas unidas y alineadas.

2.2 Poliolefinas

Se denomina poliolefina a todo polímero obtenido mediante la polimerización de olefinas. El término IUPAC para olefina es "alquenos", por lo cual a las poliolefinas también se les puede denominar polialquenos.

Entre las poliolefinas se encuentran el polietileno de baja densidad, formado a partir de etileno a muy alta presión, polietileno de alta densidad, producto de la polimerización del etileno sobre un catalizador a presión moderada, polietileno lineal de baja densidad, similar al HDPE pero introduciendo como comonomeros olefinas más largas (especialmente 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno).

También se encuentra el polipropileno, producto de la polimerización catalítica del propileno.

Las poliolefinas, igual que el resto de los polímeros, no son productos definidos por unas especificaciones concretas sino que cada fabricante ofrece una amplia gama de grados con propiedades diferentes adaptadas a las aplicaciones concretas en que van a ser usados. Por tal motivo es importante, no pensar en las poliolefinas como sustancias químicas sino como materiales, tan variados en sus propiedades.

2.2.1 Polietilenos ^(5,6)

En la actualidad se conocen cuatro tipos de polietilenos, que varían en su peso molecular y en su densidad.

El polietileno de alta densidad (HDPE), es un material termoplástico semicristalino. El grado de cristalinidad depende del peso molecular, de la cantidad de comonomeros presente y del tratamiento térmico aplicado, su densidad oscila entre 0.960 y 0.965 g/ml. El polietileno de baja densidad (LDPE), es un termoplástico de cadena larga altamente rami-



ficada, con una densidad entre 0.915 a 0.925 g/ml y su peso molecular está alrededor de 4×10^6 g/mol. Estos polímeros funden entre 106 y 116 °C. Los otros dos tipos de polietileno que se conocen son el polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), el cual es una especie de copolímero de etileno/ α -olefina, que tiene una estructura molecular lineal. Este material es un termoplástico duro y resistente que consiste en un esqueleto lineal con ramificaciones laterales cortas. Por último tenemos el polietileno de ultra alto peso molecular (UHMW-PE). Este es un material termoplástico con propiedades químicas similares a las del HDPE, sin embargo, su peso molecular extremadamente alto le proporciona una resistencia al impacto y a la abrasión excepcional, así como características de procesamiento especiales.

Cuando polimeriza, las moléculas de etileno se unen por medio de sus dobles enlaces y forman una larga cadena de varios miles de átomos de carbono que contienen solo enlaces simples entre sí, como se muestra en la Figura 2.1.

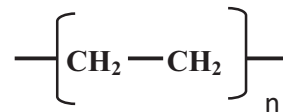


Figura 2.1. Modelo de la unidad repetitiva lineal de polietileno.

Los polietilenos se clasifican principalmente con base en su densidad, como se puede ver en la siguiente tabla:

Tabla 2.1. Diferentes tipos de polietilenos.

1.	Polietileno de baja densidad (PEBD o LDPE)
2.	Polietileno lineal de baja densidad (PELBD o LLDPE)
3.	Polietileno de alta densidad (PEAD o HDPE)
4.	Polietileno de alta densidad Alto Peso Molecular (HMW-HDPE)
5.	Polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE)



Los polietilenos presentan incompatibilidad con muchos polímeros de alto interés tecnológico, debido a la naturaleza apolar de su estructura alifática, de modo que la funcionalización puede considerarse como una vía para modificarlo químicamente y obtener compatibilizantes que puedan ser usadas en mezclas de polietileno con polímeros polares.

Los polietilenos presentan, en general, una excelente resistencia a diversas sustancias químicas y disolventes. A temperatura ambiente, son resistentes a medios ácidos y alcalinos, excepto en el caso de ácidos oxidantes como el nítrico, el clorosulfónico y el sulfúrico.

Los polietilenos son generalmente insolubles en disolventes orgánicos a temperaturas por debajo de 80°C aproximadamente.

Son afectados apreciablemente por disolventes clorados, hidrocarburos aromáticos y alifáticos, algunos ésteres y aceites. El polietileno se puede disolver en tricloroetileno, xileno y tolueno a temperatura por encima de los 120°C.

2.2.2 Polipropileno ^(7,8)

El polipropileno es un polímero termoplástico semicristalino, que se obtiene polimerizando propileno en presencia de un catalizador estéreo específico.

Por su mecanismo de polimerización, el polipropileno es un polímero de reacción en cadena y por su composición química es un polímero vinílico cuya cadena principal está formada exclusivamente por átomos de carbono enlazados entre sí.

La unidad repetitiva, ver Figura 2.2, se refiere al segmento que se repite de manera sistemática en la cadena polimérica:

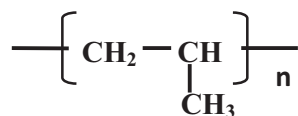


Figura 2.2. Unidad repetitiva del polipropileno.

El polipropileno tiene múltiples aplicaciones, por lo que es considerado como uno de los productos termoplásticos de mayor desarrollo en el futuro. Es un material inerte, totalmente reciclable, su incineración no tiene ningún efecto contaminante, y su tecnología de producción es la de menor impacto ambiental. Esta es una característica atractiva frente a otros materiales alternativos. El polipropileno es un polímero lineal similar al polietileno, solo que uno de los carbonos de la unidad monomérica está unido a un grupo metilo, tal



como se puede ver en la Figura 2.2. Lo anterior nos permite distinguir tres formas isómeras del polipropileno:

1. **Isotáctico.** Se caracteriza por tener una misma posición estereoquímica del radical metilo a lo largo de la cadena (Figura 2.3), esto le permite cristalizar.

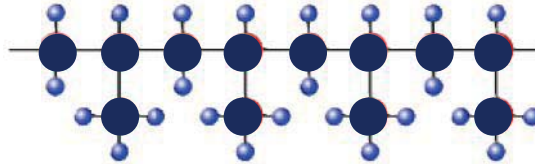


Figura 2.3. Ordenamiento isotáctico del polipropileno.

2. **Sindiotáctico.** En esta estructura, el radical metilo está alternado a lo largo de la cadena (Figura 2.4).

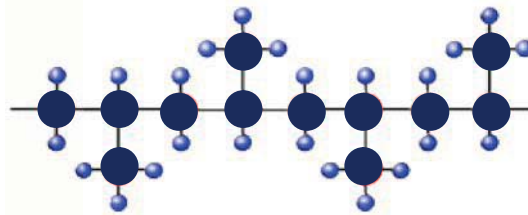


Figura 2.4. Ordenamiento sindiotáctico del polipropileno.

3. **Atáctico.** En esta estructura el radical metilo se encuentra distribuido al azar en la cadena (Figura 2.5). Este tipo de PP es una cera que apenas tiende a cristalizar, debido a que no tiene un ordenamiento espacial.

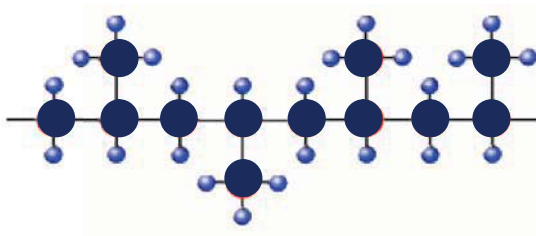


Figura 2.5. Ordenamiento atáctico del polipropileno.

2.2.2.1 Propiedades del polipropileno ⁽⁹⁾

El polipropileno es un material termoplástico incoloro y muy ligero. Además, es un material duro y está dotado de una buena resistencia al choque y a la tracción. Tiene excelentes propiedades eléctricas y una gran resistencia a los agentes químicos y disolventes a temperatura ambiente.

El polipropileno se puede clasificar como homopolímero, o como copolímero. El homopolímero de polipropileno tiene una dureza y una resistencia térmica superiores a las del polietileno de alta densidad, pero su resistencia al impacto es inferior a la del polietileno; y por debajo de 0°C se vuelve frágil y quebradizo.

Tabla 2.2. Algunas propiedades importantes del polipropileno.

Propiedad	PP homopolímero	PP copolímero
Tg (°C)	-10	-20
Temp. Fusión (°C)	160 a 170	130 a 168
Densidad gr/cm ³	0.90 a 0.93	
Módulo elástico en tracción (GPa)	1.1 a 1.6	0.7 a 1.4
Alargamiento de rotura en tracción (%)	100 a 600	450 a 900
Resistencia al impacto Charpy (kJ/m ²)	4 a 20	9 a 40

2.3 Poliestireno

La polimerización del estireno produce un termoplástico transparente, incoloro, duro y rígido llamado poliestireno (PS). Se conocen fundamentalmente tres tipos de poliestireno, poliestireno para uso general (General-purpose polystyrene, GPPS), para ciertas aplicaciones, se le añaden cauchos (diénicos y de otras clases), con el objeto de impartir extensibilidad, tenacidad y resistencia al impacto. Estos materiales se denominan poliestirenos resis-



tentes al impacto (high-impact polystyrene, HIPS), el tercer tipo de poliestireno llamado expandible, (Expandable polystyrene, EPS).

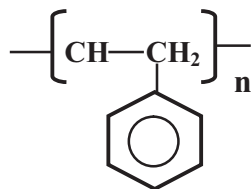


Figura 2.6. Unidad repetitiva del poliestireno.

Existen tres clases de estructuras del poliestireno:

1. **Poliestireno atáctico.** Los grupos fenilo están dispuestos al azar, ya sea hacia uno u otro lado de la cadena. Sin ordenamiento, las cadenas no se pueden empaquetar correctamente. Por lo tanto, el poliestireno atáctico es altamente amorfo, es decir, no cristaliza en lo absoluto. Su estructura molecular la podemos ver en la Figura 2.7.

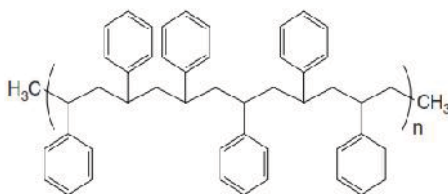


Figura 2.7. Poliestireno atáctico.

2. **Poliestireno sindiotáctico.** Es aquel en el cual los grupos fenilo aparecen alternadamente a ambos lados de la cadena; éste sí es capaz de cristalizar. El poliestireno sindiotáctico es muy ordenado, esto significa que puede empaquetarse fácilmente y formar cristales. Su estructura molecular la podemos ver en la Figura 2.8.

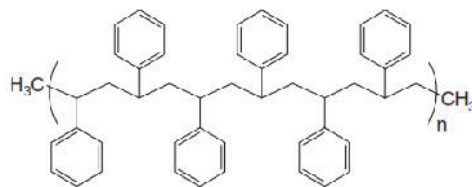


Figura 2.8. Poliestireno sindiotáctico

3. **Poliestireno isotáctico.** Es aquel en el cual los grupos fenilo se encuentran del mismo lado de la cadena. Su estructura molecular la podemos ver en la Figura 2.9.

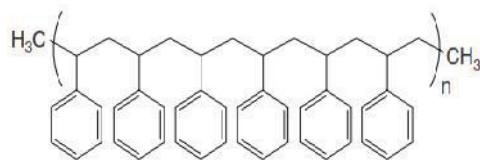


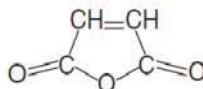
Figura 2.9. Poliestireno isotáctico

La resistencia química del poliestireno es algo menor que la del polietileno. Se disuelve en algunos hidrocarburos, como el benceno, tolueno y etilbenceno, y en hidrocarburos clorados como el tetracloruro de carbono, el clorobenceno, el cloroformo y el cloruro de metileno. Es atacado por cetonas (a excepción de la acetona) y ésteres. El poliestireno tiene una buena resistencia a muchos compuestos químicos ordinarios, como los ácidos débiles, todas las concentraciones de álcalis y soluciones acuosas de muchas sales. Sin embargo, es fácilmente atacado por agentes oxidantes.

2.4 Anhídrido maléico

Fórmula molecular: $C_4H_2O_3$

Estructura molecular:



Sinónimos: cis-anhídrido butanodióico; 2,5-furandiona; anhídrido toxílico; anhídrido butanodióico, ácido maléico anhidro.

Descripción: 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. Se comercializa en forma de sólidos cristalinos con una pureza de 99.5 %. Algunas de sus propiedades físicas del anhídrido maléico se pueden ver en la Tabla 2.3.



Tabla 2.3. Propiedades físicas del anhídrido maléico.

Propiedad	Valor
Peso molecular (g/mol)	98.1
Punto de ebullición ($^{\circ}$ C) (760 mmHg)	202
Punto de fusión ($^{\circ}$ C)	52.8
Estado físico	Sólido
Temperatura de autoignición ($^{\circ}$ C)	380

2.5 Funcionalización de polímeros ^(10,11,12,13)

La funcionalización se puede definir como la adición de grupos polares a las poliolefinas, con el fin de obtener un agente compatibilizante que pueda ayudar en la compatibilización de mezclas de estos polímeros con resinas de ingeniería, que generalmente son polares, con el propósito de producir nuevos materiales con propiedades tecnológicas mejoradas, a partir del mezclado de polímeros.

También la funcionalización puede usarse para la obtención de materiales compuestos de polímeros no polares con arcillas.

La selección del monómero a ser injertado en la poliolefina, que generará el agente compatibilizante, debe hacerse considerando que el mismo sea insaturado, polar y estable a la temperatura de las reacciones de funcionalización, además de que sea soluble en el medio de reacción.

Entre los diferentes compuestos que se han utilizado se reportan reactivos de bajo peso molecular derivados de ácidos orgánicos polares como los maleatos, fumaratos y anhídridos, así como moléculas más reactivas que puedan introducir grupos oxidrilo o hidroxilo en la cadena como el ácido acrílico.

Actualmente, la funcionalización de las poliolefinas realizada directamente por extrusión reactiva, ha cobrado interés científico y comercial. Algunos investigadores han reportado el mezclado que se hace simultáneamente de la poliolefina, el monómero, el iniciador de radicales y el polímero polar.



Otro aspecto importante que se ha reportado con respecto al agente funcionalizante es el efecto que tiene su concentración de alimentación del mismo en la ocurrencia de reacciones colaterales de entrecruzamiento y degradación.

La mayoría de los autores utilizan proporciones del 10% en peso respecto a la poliolefina y, aún así, en la mayoría de los casos reportan la presencia de reacciones colaterales.

Parece lógico postular que al aumentar la cantidad de agente funcionalizante disminuyan las reacciones colaterales, ya que éstas se producen a partir de los radicales del iniciador y de los centros activos que se crean en la poliolefina.

Al aumentar la probabilidad de encuentro de estos radicales con el agente funcionalizante, se reducen las reacciones de entrecruzamiento que provienen del acoplamiento de los macroradicales o de un mayor número de abstracciones de hidrógenos de la poliolefina. Se propone, entonces, que en el medio de reacción compiten dos tipos de reacciones: la funcionalización y la formación de entrecruzamientos.

Adicionalmente, los productos obtenidos se han caracterizado en cuanto a su grado de funcionalización y sus propiedades térmicas. Más recientemente se ha establecido que cuando se modifica el PE, ya sea lineal o ramificado, la inserción ocurre en los carbonos secundarios. También se ha comprobado que el agente compatibilizante obtenido a partir del dietil maleato (DEM) es homogéneo, y que no propicia reacciones de degradación o de entrecruzamiento en el PE que se modifica. No obstante, su efectividad como agente compatibilizante en mezclas, donde uno de los componentes es el PE ha resultado ser menor a la que se reporta en la literatura para otros agentes compatibilizantes, obtenidos a partir de monómeros como el anhídrido maléico o las amidas.

2.5.1 Funcionalización por radicales libres ^(14,15,16,17,18)

La funcionalización de polímeros vía radicales libres involucra tres tipos de reactantes: el polímero, el monómero o molécula insaturada a insertarse y el iniciador de radicales libres. La figura 2.10 muestra un esquema típico de las reacciones de inserción vía radicales libres.



Los iniciadores de radicales libres preferidos para la modificación química de polímeros son los peróxidos orgánicos. Los peróxidos, al descomponerse por efecto del calor, generan radicales libres. Éstos pueden entonces seguir dos rutas, una que lleva a la homopolimerización del monómero funcional (no deseada), y la otra a la funcionalización.

Estas reacciones pueden ser llevadas a cabo en solución y/o en fundido. Sin embargo, en fundido se elimina el uso de solventes, aunque en solución se obtienen mayores grados de funcionalización. Los polímeros funcionalizados se usan como agentes compatibilizantes y en la preparación de nanocompuestos de polímeros no polares, tales como el polipropileno.

Los radicales libres, una vez formados, sufren transferencia con el polímero, abstrayendo un átomo de hidrógeno de su cadena y dando lugar a un macroradical. Este macroradical, dependiendo de su estructura, puede entonces enfrentar un proceso de rompimiento de cadena, de entrecruzamiento, o de inserción. Si reacciona con el doble enlace de una molécula del monómero, ésta se insertará en la cadena del polímero dando lugar a un macroradical ramificado, que puede seguir reaccionando con más moléculas del monómero para formar injertos más largos, o que puede sufrir transferencia con un átomo de hidrógeno de la misma o de otra cadena para formar un nuevo macroradical. La transferencia del macroradical ramificado es un paso importante en la inserción, porque el nuevo macroradical formado puede repetir el ciclo de inserción explicado y dar mayor grado de inserción.

El macroradical puede intervenir también en otros tipos de reacciones, consideradas como secundarias, que no son esperadas en el mecanismo de la funcionalización. Éstas son la escisión de cadenas, la formación de ramificaciones largas y de entrecruzamientos. Su importancia relativa depende principalmente de la naturaleza del macroradical y paralelamente de la estructura del polímero.

La escisión de cadenas se produce por el rompimiento de enlaces carbono-carbono en las cercanías del macroradical. Este hecho ocasiona una reducción del peso molecular y de su distribución, y consecuentemente una disminución de la viscosidad de fundido.

A continuación se muestra un esquema general de reacción de funcionalización en el cual se muestra la reacción secundaria de escisión de cadenas, la reacción de inserción del monómero funcional y la de entrecruzamiento.



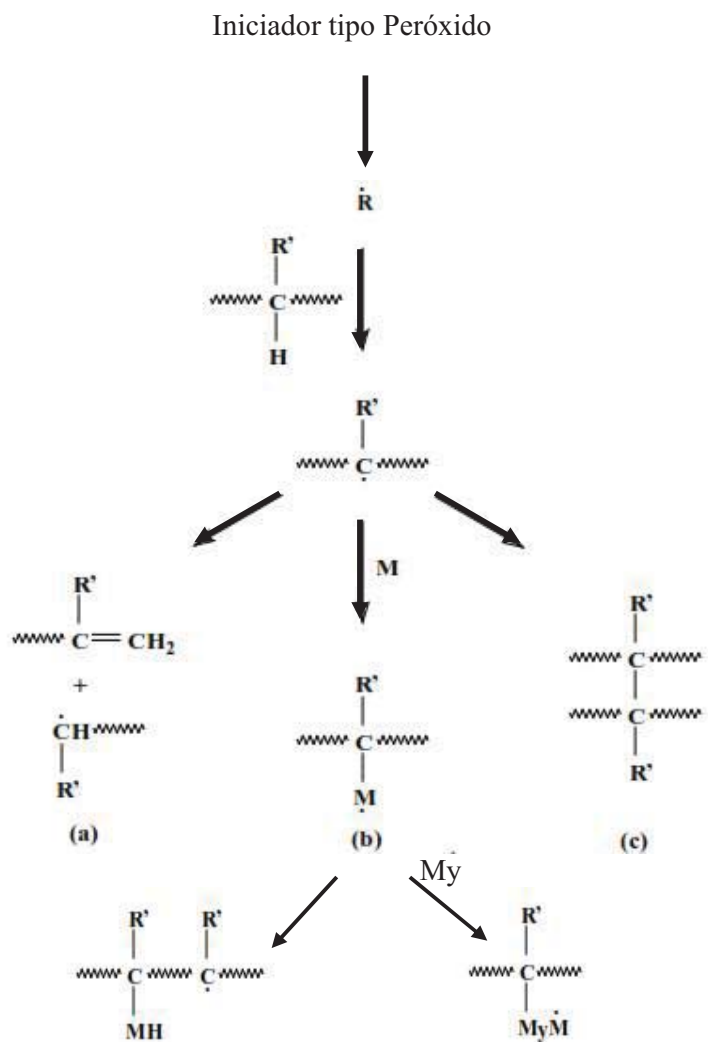


Figura 2.10. Esquema general de funcionalización. a) Reacción secundaria de escisión de cadenas. b) Reacción de inserción del monómero funcional. c) Reacción secundaria de entrecruzamiento.

Algunas reacciones orgánicas tienen lugar a través de intermediarios, que poseen un número impar de electrones y, consecuentemente, un electrón desapareado. Tales intermediarios se conocen como radicales libres que se pueden obtener por distintos mecanismos, que incluyen la descomposición térmica de peróxidos orgánicos o hidroperóxidos.

La reacción corrientemente usada para producir radicales libres en la polimerización es la descomposición térmica de peróxido de benzoilo y peróxido de dicumilo, como se muestra en los mecanismos de la Figura 2.11. Estas especies químicas son altamente reactivas por lo que pueden presentar tiempos de vida cortos.

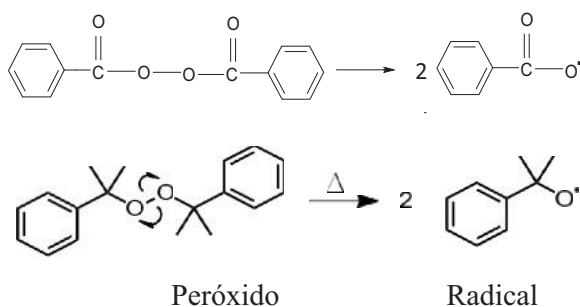


Figura 2.11. Mecanismo de descomposición térmica del peróxido de benzoilo y del peróxido de dicumilo para la formación de radicales.

En las polimerizaciones por radicales libres las cadenas de cada molécula de polímero crece por medio de la adición de un monómero a un radical libre, conocido como centro activo. Por consiguiente, con cada adición de monómero, el centro activo se transfiere al último eslabón de la cadena, el cual posee ahora el radical libre y pasa a ser el nuevo centro activo.

La disponibilidad de poliolefinas funcionalizadas es muy limitada debido a las dificultades químicas que se producen durante la funcionalización. Muchos estudios basados en nanocompuestos de poliolefinas han utilizado una poliolefina funcionalizada con anhídrido maléico (AM) debido a que es el más disponible hasta el momento. Pero estas poliolefinas funcionalizadas con anhídrido maléico tienen una estructura molecular complicada como consecuencia de las impurezas que pueden quedar y de las reacciones laterales, incluyendo la degradación de las cadenas que ocurren durante el proceso de injerto de los radicales libres. Por eso, otros autores han buscado maneras alternativas de compatibilizar la matriz poliolefinica con arcilla.

Estos nuevos materiales nanocompuestos se caracterizan porque mejoran significativamente en propiedades tales como la rigidez y resistencia mecánica, resistencia a ruptura o en la estabilidad térmica del polímero base, así como mejoras en propiedades barrera a gases y a



vapores. Todas estas mejoras son debidas a la morfología obtenida que está formada por una combinación de estructuras (intercalación, exfoliación y agregación) donde las partículas dispersas se encuentran en el orden de los pocos nanómetros.

2.5.2 Funcionalización de poliolefinas ^(19,20,21)

La funcionalización de poliolefinas con monómeros como el anhídrido maléico (AM), di(metil-aminoetil) metacrilato (DMAEMA), butil acrilato y dietil maleato (DEM), entre otros, ha sido estudiada tradicionalmente en solución. Raval y colaboradores insertaron butil acrilato en PEAD usando peróxido de benzoilo como iniciador, en un sistema en solución. También funcionalizaron polietilenos lineales de alta y baja densidad con DEM en solución y propusieron un mecanismo de reacción. Adicionalmente reportan que su proceso no produce entrecruzamiento ni degradación del polímero.

Rosales y colaboradores extruyeron reactivamente polietilenos lineales de alta y baja densidad con dos tipos diferentes de peróxido, el peróxido de dicumilo (DCP) y el 2,5 dimetil-2,5 di(*tert*-butil) peroxihexano (DBPH). Estos investigadores encontraron que la funcionalización en extrusión va acompañada de reacciones secundarias que dependen de los tiempos de residencia del material en la extrusora, y que el DBPH es más eficiente que el DCP en las reacciones de inserción. Su mecanismo de acción consiste básicamente en efectuar reacciones químicas en la intercara situada entre los grupos funcionales de los diferentes polímeros, creando un copolímero injertado ^(22,23).

En otro estudio, obtuvieron hasta 0.76 % de injerto en una poliolefina usando hasta 10 % de AM y 1 % de iniciador. Ellos observaron en los espectros IR, absorciones entre 1770-1792 cm^{-1} , las cuales son características del anhídrido maléico. Las mismas absorciones se observaron en un PEBD-g-AM. Además observaron por análisis térmico diferencial de barrido DSC que las temperaturas de fusión de las mezclas que contenían PEBD funcionalizado (usando entre 0.05-0.2 % de 1,3 *ter*-butil peroxiisopropil benceno como iniciador) son muy cercanas y no presentan cambios significativos. Además la temperatura y entalpía de cristalización con las mismas cantidades de iniciador, se incrementan respecto al PEBD original en 2 °C y 20 J/g respectivamente ⁽²⁴⁾.



La necesidad de mejorar la compatibilidad de poliolefinas con otros polímeros polares, se ha convertido en tema de interés especialmente en áreas como recubrimientos, mezclas y compósitos. En las últimas décadas se han generado investigaciones para funcionalizar poliolefinas usando anhídrido maléico.

Algunos métodos empleados para la funcionalización de poliolefinas con AM son: la funcionalización en fundido y en solución.

La funcionalización en fundido, a diferencia del proceso en solución, no requiere grandes cantidades de disolventes y lo hace un proceso práctico para la producción a gran escala. El anhídrido maléico es el monómero más usado, debido a que es un poderoso receptor de electrones ⁽²⁵⁾.

La reacción de funcionalización se lleva a cabo por radicales libres usando un peróxido como iniciador, por su baja volatilidad y buena solubilidad, y compatibilidad con las poliolefinas.

Las altas temperaturas generan radicales libres por la descomposición térmica del iniciador generándose así la abstracción de átomos de hidrógeno de la cadena del polímero y la adición del monómero insaturado.

Reacciones indeseadas como la homopolimerización del anhídrido maléico, entrecruzamiento y degradación son problemas a enfrentar en los procesos de funcionalización, ya que pueden afectar el peso molecular promedio, la polidispersidad y la linealidad de las cadenas del polímero. Para el PEBD la reacción colateral dominante que se presenta durante la funcionalización es el entrecruzamiento de las cadenas y para el polipropileno es la escisión de las cadenas ⁽²⁶⁾.

Finalmente, los poliestirenos funcionalizados se pueden preparar por modificación química o por un proceso de copolimerización, en donde se introduce el grupo funcional durante la formación del copolímero.

Los poliestirenos carboxilados se derivan del poliestireno al reaccionar con grupos carboxilo mediante una reacción de acilación de Friedel-Crafts con cloruro de acetilo (CH_3COCl) y cloruro de aluminio (AlCl_3) como catalizador, seguida de una oxidación con hipobromito de potasio (KOBBr) que se agrega al poliestireno formando un ion carboxilato y un haloformo, o bien, por una reacción de PS con cloruro de difenilcarbonilo ($(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NCOCl}$) y posteriormente por una reacción de hidrólisis ⁽²⁷⁾.



También se pueden preparar poliestirenos succinilados utilizando cloruro de aluminio anhidro como catalizador y disulfuro de carbono como disolvente.

Los poliestirenos aminados se obtienen a partir de PS clorometilado, el cual es preparado con trioxano y cloruro de trimetilsilicio en presencia de tetracloruro de estaño.

Los poliestirenos sulfonados se pueden obtener por dos caminos: copolimerizando estireno con estireno sulfonado de sodio o funcionalizando el PS presintetizado. Con el primer método se pueden obtener polímeros con mayor contenido de azufre, pero tiene la desventaja de que el estireno sulfonado de sodio polimeriza en bloque debido a la diferencia de polaridad y solubilidad respecto al estireno.

2.6 Extrusión reactiva ^(28,29,30)

La extrusión reactiva consiste entonces en llevar a cabo, deliberadamente, reacciones químicas durante el proceso de extrusión de polímeros en fundido y/o de monómeros polimerizables. Las características que hacen atractiva a una extrusora para ser usada como reactor químico incluyen la factibilidad de añadir los reactantes en cualquier segmento del barril, para mezclarlos intensivamente en condiciones de calentamiento o enfriamiento apropiado, y la posibilidad de extraer los productos volátiles generados.

Además, se pueden realizar procesos químicos en segmentos del barril específicos, pues éstos se pueden aislar de los segmentos adyacentes por sellos de fundido, formados por la inclusión de elementos del tornillo que restringen el flujo del material.

La principal limitación que tiene una extrusora que sea utilizada como reactor químico es el tiempo de residencia del material dentro de ella, factor muy importante para que se lleve a cabo la totalidad de la reacción.

Las primeras experiencias en procesamiento reactivo fueron reportadas en extrusoras mono husillo, pero posteriormente, todos los estudios favorecen el uso de extrusoras de doble husillo, pues estas últimas tienen curvas de distribución de tiempos de residencia más estrechas y uniformes.

En efecto, para utilizar exitosamente las extrusoras doble tornillo en procesamiento reactivo, se deben conocer y controlar ciertas características importantes, tales como la distribución de tiempos de residencia del material dentro de ellas y su capacidad autolimpiante.



Las variables principales que controlan la distribución de tiempos de residencia del material dentro de la extrusora son el caudal, la velocidad de rotación y la configuración de los tornillos.

El proceso de extrusión es un proceso continuo de transformación de materiales plásticos, en donde la materia prima se funde, se plastifica y se homogeniza a régimen continuo a través del calentamiento del material, por medio de resistencias eléctricas y por fricción que se da cuando el material pasa a través del husillo.

El extenso uso de extrusores como reactores continuos para procesos como la polimerización, la modificación química y la compatibilización de mezclas de polímeros ha incrementado la popularidad de estos equipos, que actualmente compiten en cuanto a eficiencia y economía con otras operaciones de transformación convencionales.

En resumen el proceso de extrusión se lleva a cabo en los siguientes pasos:

- La fusión o plastificación del material, principalmente por medios mecánicos y térmicos.
- Formación del producto mediante una ranura llamado dado.
- Enfriamiento del producto para estabilizarlo y manipularlo.
- Almacenamiento del producto terminado.

La fusión o plastificación del polímero se logra al friccionar el material sólido contra las paredes del husillo o tornillo con álabes helicoidales y las del cilindro metálico que lo contiene.

La reducción brusca o gradual del área disponible para el material en las cavidades del husillo hacen que se comprima el material y esto ayuda a incrementar la fricción y por consiguiente a generar más calor que es lo que finalmente funde al material.

Para poder pasar el material fundido a través del dado, se debe generar una alta presión (1000 a 5000 PSI) la cual produce la fuerza suficiente para generar un flujo de material uniforme a través del dado.

Por otro lado, **la extrusión reactiva** implica llevar a cabo reacciones químicas dentro del equipo que ayuden a mejorar sus propiedades mecánicas entre otras. Se utiliza sobre todo para producir polímeros modificados químicamente, a partir de polímeros ya existentes.



Algunas de las reacciones más importantes que se han podido llevar a cabo por extrusión reactiva son las siguientes: Polimerización en masa, **reacción de injerto**, formación de copolímero intercadena y reacciones de acoplamiento.

La reacción de injerto que en este caso se considera la más importante, involucra la reacción de un polímero en estado fundido con un monómero o monómeros con la capacidad de formar injertos en la cadena base del polímero. Para iniciar la reacción se requiere adicionar iniciadores de radicales libres tales como el peróxido de dicumilo y peróxido de benzoilo.

Las poliolefinas es el grupo de polímeros más comunes modificados por reacciones de injerto. Cuando la poliolefina es atacada químicamente por un iniciador del peróxido, se crea un radical libre activo que puede reaccionar con el monómero y unirlo a la cadena del polímero.

La eficiencia de la reacción en el extrusor se logra controlando la temperatura, la velocidad y las concentraciones de iniciador y de monómero empleados. La combinación de mezclado y el tiempo de residencia también son determinantes en la reacción de compatibilización.

2.7 Materiales compuestos ^(31,32,33)

El término materiales compuestos se utiliza para describir combinaciones macroscópicas de dos o más materiales. Esta definición está comúnmente aceptada y ayuda a restringir el término de las combinaciones microscópicas, tales como aleaciones poliméricas.

Los materiales compuestos son clasificados generalmente como fibrosos, laminados y particulados.

Los compuestos fibrosos consisten en mezclar diferentes tipos de fibras en una matriz polimérica. Las fibras pueden ser cortas, discontinuas y distribuidas al azar. Los laminados están formados por dos o más capas de material unidas en un compuesto. Por último en los particulados las partículas se dispersan y distribuyen en la matriz polimérica.

Los materiales compuestos basados en polímeros han mostrado una gran y creciente atracción en los campos académicos e industrial debido principalmente a sus buenas propiedades mecánicas. Esto es debido a razones como el gran reforzamiento mecánico de los



polímeros cuando partículas de tamaño nanométrico son dispersadas en comparación a cuando las partículas son de tamaño macrométrico. Típicamente las cargas más adicionadas a matrices poliméricas son las siguientes: partículas esféricas (sílica, metal, y otras partículas orgánicas e inorgánicas), partículas fibrosas (nanofibras y nanotubos) y partículas laminares (carbono grafito, silicatos y aluminosilicatos laminados y otros materiales laminados).

Los nanocompuestos son una nueva clase de materiales que consisten en polímeros cargados con partículas cuyas dimensiones se encuentran en el intervalo de unos cuantos nanómetros (1 a 10 nm).

Por tanto, cuando las nanopartículas de carga se dispersan en la matriz polimérica, las propiedades de estos materiales se ven altamente afectadas no sólo por la extensión, sino también por las características de la interfase entre los componentes, lo cual hace que para algunos sistemas polímero-carga sea necesaria la adición de un tercer componente denominado compatibilizante para poder obtener efectivas modificaciones en sus propiedades, sobre todo mecánicas.

Uno de los sistemas más utilizados en la formación de materiales compuestos y con mayor investigación es la obtención de nanopartículas mediante tratamiento de arcillas y su dispersión en diferentes polímeros. Las arcillas más utilizadas son las del tipo esmectitas como: montmorillonita, hectorita, saponita, vermiculita, entre otras. Estos materiales son aluminosilicatos con estructura laminar. Las propiedades mecánicas exactas de las láminas no son conocidas con precisión, pero se han estudiado mediante la modelación del módulo elástico en la dirección de la lámina, obteniendo valores entre 50 y 400 veces mayor que la de los polímeros típicos. Estas láminas tienen una alta razón longitud/espesor y cada una es aproximadamente de 1 nm de espesor y en sus otras direcciones puede ser de 30 nm hasta algunos micrones.

Los primeros trabajos realizados sobre la dispersión de partículas de arcilla en polímeros se realizaron en la década de los 80, pero estos no pudieron hacer historia en la nanotecnología como nanocompuestos, debido a que los resultados obtenidos no presentaron grandes modificaciones comparados con la matriz sin carga.



Los métodos desarrollados para la producción de nanocompuestos que utilizan partículas de arcilla y que han sido utilizados, dependiendo del tipo de polímero son tres: mezclado en solución, polimerización in situ y mezclado en fundido⁽³⁴⁾.

2.7.1 Mezclado en solución⁽³⁵⁾

El mezclado en solución consiste en disolver la arcilla y el polímero en un solvente apropiado y colocar agitación al sistema para que el polímero pueda introducirse entre las láminas de la arcilla. Posteriormente se evapora el solvente hasta obtener una muestra sólida, en la cual se espera obtener el nanocompuesto.

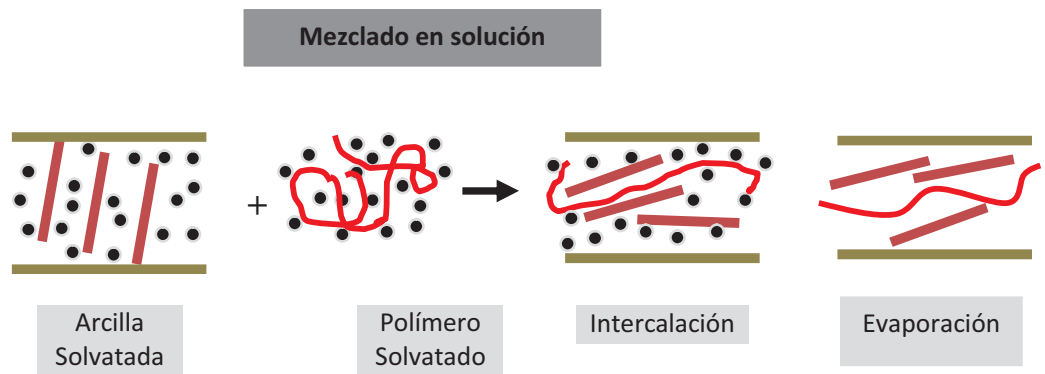


Figura 2.12. Esquema representativo de mezclado en solución.

2.7.2 Mezclado en fundido ⁽³⁶⁾

Consiste en usar un mezclador mecánico o extrusor, el cual calienta el polímero hasta el punto de fundido. Además, el extrusor posee un husillo que aplica un torque a la muestra generándole fuerza de cizalla. Cuando es adicionada la arcilla, el polímero es introducido entre las láminas de ésta.

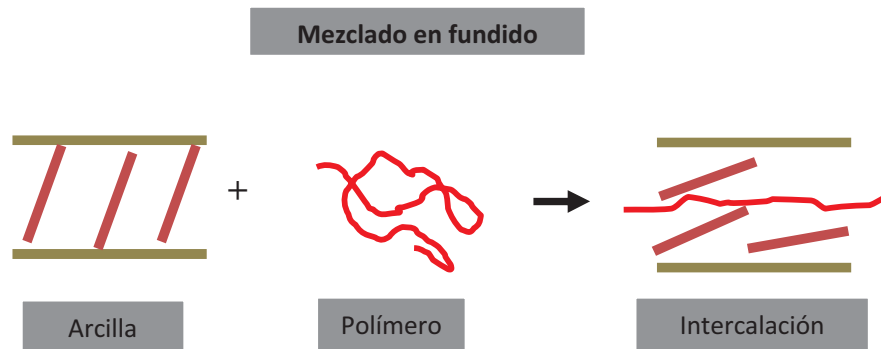


Figura 2.14. Esquema representativo de mezclado en fundido.

Una de las principales desventajas de las mezclas de polímeros es la inmiscibilidad de la mayoría de los sistemas debido a la naturaleza macromolecular de los componentes y a la baja interacción existente entre las fases. Se ha encontrado que la adición de ciertas especies poliméricas, generalmente copolímeros en bloque o en injerto y/o polímeros funcionalizados con grupos polares, resuelven en gran parte estos problemas y como resultado de la actividad interfacial dichos compuestos se les denomina agentes compatibilizantes. Estos materiales poseen segmentos capaces de promover interacciones moleculares tales como puentes de hidrogeno, enlaces covalentes, interacciones dipolo-dipolo, interacciones iónicas y/o reacciones químicas entre los componentes de la mezcla a lo largo de la interface.

2.8 Nanocompuestos poliméricos ^(37,38,39)

La incorporación de partículas de arcillas u otros silicatos laminares en polímeros es una práctica utilizada en la actualidad para conseguir mejoras en las propiedades de estos materiales, especialmente en sus propiedades mecánicas. Estas partículas laminares, de dimensión nanométrica, poseen elevada rigidez, resistencia y relación de aspecto, por lo que cuando se dispersan convenientemente en una matriz polimérica se pueden conseguir me-



jas significativas en sus características mecánicas. La dispersión de laminillas de arcilla en el polímero no suele resultar tarea fácil debido a la baja compatibilidad entre ambos materiales. Por ello, es habitual la utilización de arcillas previamente modificadas a través del intercambio de sus cationes metálicos interlaminares por cationes orgánicos, normalmente sales de alquilamonio.

La modificación química del precursor también reduce su energía superficial, lo que favorece su compatibilidad con los polímeros. Así, se promueve el que las macromoléculas se puedan introducir en el espaciado interlaminar de la arcilla durante el mezclado en estado fundido, (fenómeno denominado intercalación, y que da lugar a una interfase resistente reflejada en una buena interacción entre el polímero y la superficie modificada de las láminas.

La exfoliación de estas laminillas de espesor nanométrico en el polímero conlleva un aumento muy importante de la fracción volumétrica del polímero, afectada por la influencia de las partículas, en comparación con los homólogos microcompuestos y nanocompuestos intercalados de igual composición.

En los nanocompuestos exfoliados la interfase tiene, por tanto, una especial importancia, y las nanopartículas actúan modificando las propiedades del material, no sólo por sus propias características mecánicas y morfológicas, sino porque pueden llegar a inducir cambios relevantes en la estructura y orientación del polímero en la interfase. Las nanocargas pueden, por lo tanto, introducir nuevos mecanismos importantes de disipación de energía en polímeros, que pueden dar lugar a mejoras significativas de tenacidad.

Muchos trabajos han sido publicados sobre nanocompuestos de polímeros con nanopartículas de silicatos laminares, que han mostrado mejoras remarcables en la rigidez y resistencia a la tracción del polímero empleando bajas concentraciones de nanopartículas (5-10% en peso), sin embargo, el comportamiento a la fractura de estos materiales no está todavía bien establecido.



2.8.1 Arcilla montmorillonita modificada ^(40,41,42,43)

En general se consideran arcillas toda la fracción de material con un tamaño de grano inferior a 2 μm . Según esto, todos los materiales aluminosilicatos laminares (filosilicatos) pueden considerarse verdaderas arcillas si se encuentran dentro de dicho intervalo de tamaños. En condiciones apropiadas, el espacio de las galerías de la montmorillonita puede ser ocupado por monómeros, oligómeros o polímeros, lo cual incrementa la distancia entre las laminillas.

Una descripción más clara de la estructura atómica y arreglo cristalino de la montmorillonita se encuentra descrita en la Figura 2.15.

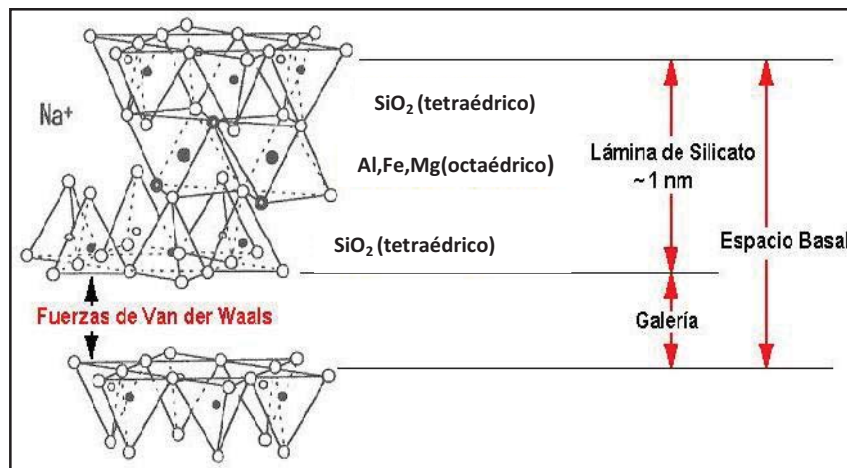


Figura 2.15. Estructura elemental de la montmorillonita con arreglo de láminas tipo 2:1.

Una sola lámina de montmorillonita está formada por dos capas tetraédricas de dióxido de silicio que forman un sándwich en medio del cual se encuentra una capa octaédrica metálica formada generalmente por Magnesio y Aluminio.

La montmorillonita es una arcilla catiónica muy hidrófila que muestra un cambio notable de sus dimensiones cuando adsorbe agua. En cuanto al empaquetamiento que se origina en la capa octaédrica, la montmorillonita presenta una estructura poco empaquetada con espacios vacíos entre los octaedros, lo que da lugar a una mayor adsorción de agua y a un carácter más polar que la vermiculita.

Debido al carácter hidrófilo de la vermiculita y de la montmorillonita, ambas son muy difíciles de mezclar con polímeros en su estado natural, por lo que se suelen utilizar vermiculita y montmorillonita modificadas, para lo cual se suele provocar un intercambio iónico en la superficie entre placas para aumentar la miscibilidad. Se añaden agentes de acoplamiento, moléculas con una parte hidrófila y otra organófila. Estos agentes aumentan el espacio entre placas y ayudan a la intercalación y exfoliación de la arcilla.

2.8.2 Representación esquemática de diferentes estados de dispersión de la arcilla en la matriz polimérica.

En lo referente a los compuestos laminares como son las arcillas, la estructura y las propiedades de un determinado nanocompuesto dependen en gran medida del grado de dispersión de sus láminas en la matriz polimérica. Estas láminas de silicatos pueden presentar diferente estructura en la matriz polimérica, según el grado de dispersión de la arcilla en el nanocompuesto.

Algunos estados de dispersión se muestran en las siguientes figuras:

2.8.2.1 Nanocompuesto con morfología exfoliada.

La estructura exfoliada se produce cuando las láminas de arcilla se dispersan completamente en la matriz polimérica de tal forma que no existe interacción entre las capas de silicato individuales, obteniendo espesores del orden de 1 nm. En este tipo de morfología se pueden distinguir entre láminas exfoliadas ordenadas y desordenadas. La principal diferencia es que las primeras se detectan por difracción de rayos X, mientras que en las segundas, la separación de las láminas es tan grande (superior a 10 nm) que no pueden detectarse mediante esta técnica. Esta configuración es sumamente interesante, ya que maximiza las interacciones polímero-organosilicato, debido a que la superficie de las láminas de arcilla se encuentra completamente disponible para interactuar con el polímero, lo que se refleja en un considerable incremento de las propiedades barrera, resistencia química, permeabilidad y retardo a la llama. Ver Figura 2.16.



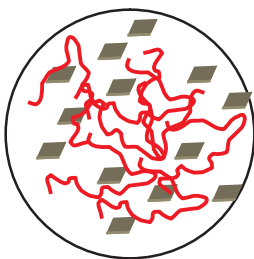


Figura 2.16. Esquema de la arcilla en estado exfoliado.

2.8.2.2 Nanocompuesto con morfología intercalada.

En este caso, una o varias cadenas poliméricas están insertadas entre las capas de la arcilla manteniéndose la ordenación paralela de la estructura laminar como una morfología multicapas muy ordenada. Esta intercalación de cadenas poliméricas incrementa el espacio basal de las laminillas. En ocasiones se originan estructuras combinadas entre la morfología agregada y la intercalada, donde las láminas se encuentran prácticamente en estado intercalado aunque continúan observándose estructuras agregadas en forma de pequeños tactoides. Ver Figura 2.17.

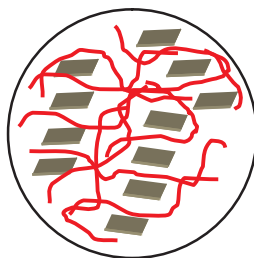


Figura 2.17. Esquema de la arcilla en estado intercalado.

2.8.2.3 Nanocompuesto con morfología tactoide.

Se origina cuando las cadenas poliméricas no son capaces de romper la estructura laminar de las nanocargas, intercalándose entre tactoides o cristalitos del tamaño de 50–500 nm y obteniendo un nanocompuesto con separación de fases. Esta morfología también se produce cuando la arcilla y el polímero son incompatibles. En estos casos se produce una dispersión incompleta y no uniforme de la arcilla y, por tanto, hay regiones puras de polímero sin carga, lo que repercute en un empobrecimiento de las propiedades. Ver Figura 2.18.

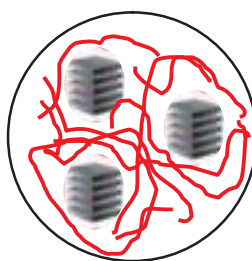


Figura 2.18. Esquema de la arcilla en estado tactoide.

Generalmente, los nanocompuestos formados por silicatos laminares no presentan un único tipo de estructura, sino que la morfología suele ser una combinación de la morfología agregada, intercalada y exfoliada.

Sin embargo, las mezclas de materiales inorgánicos como son las arcillas, con poliolefinas, presentan una dificultad importante, debido a la diferencia de polaridad que poseen estos materiales lo cual genera una interface polar-apolar, que no es conveniente para la formación de nanocompuestos, ya que promueve una separación de fases que se manifiesta en la aglomeración de nanopartículas.

En general, las arcillas poseen carácter hidrofílico, el cual puede ser modificado mediante reacciones de intercambio catiónico con compuestos de alquilamina, lo que permite transformarlas en compuestos más hidrofóbicos. Sin embargo, esta modificación no es suficiente para generar una adecuada dispersión en polímeros apolares. Por lo tanto, se hace necesario usar un tercer componente con el fin de generar una adecuada interfase entre el polímero y la arcilla. La función de este tercer componente, denominado agente compatibili-

zante, es promover la compatibilidad entre la arcilla y el polímero mediante el aumento de la adhesión interfacial, esto se logra mediante copolimerizaciones de injertos de monómeros poseedores de grupos polares como es el anhídrido maléico.

Los peróxidos orgánicos como el peróxido de dicumilo y el peróxido de benzoilo son usados como iniciadores de radicales en las reacciones de injerto. Por lo tanto, la principal propiedad de estos polímeros funcionalizados con grupos polares es su carácter polar.

Diferentes monómeros con grupos polares han sido injertados en poliolefinas con el fin de crear agentes compatibilizantes, uno de ellos es el anhídrido maléico injertado en polipropileno (PP-g-AM) ver Figura 2.19. El material (PP-g-AM) presenta en su estructura la cadena poliolefínica que es compatible con la matriz y grupos carbonilos provenientes de anhídrido maléico injertado el cual posee afinidad con los grupos polares de la arcilla.

En la Figura 2.19 se muestra el posible injerto del anhídrido maléico en la molécula de polipropileno ^(44,45, 46).

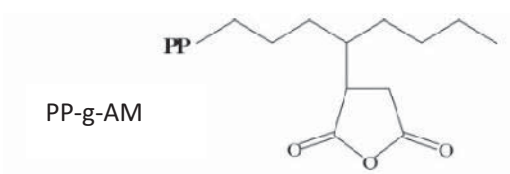


Figura 2.19. Representación esquemática de la molécula de PP injertado con AM.

Estudios recientes llevados a cabo sobre el grado de dispersión de montmorillonita modificada con octadecilamina en nanocompuestos de polipropileno preparados por mezclado en fundido, mostraron que la dispersión de la arcilla en la matriz de polipropileno es favorecida por la adición de polipropileno modificado con anhídrido maléico como agente compatibilizante. Sin embargo, estas mejoras fueron obtenidas con la adición de entre un 10 y 25 % de agente compatibilizante.

Por otro lado, se encontró que la exfoliación dependía principalmente de la capacidad de intercalación del compatibilizante, así como de su composición en el nanocompuesto.

2.9 Diseño de experimentos

2.9.1 Técnica de Taguchi ⁽⁴⁷⁾

El sistema de ingeniería de calidad del Dr. Genichi Taguchi es una de los más grandes logros en ingeniería del siglo XX. Es tal vez el diseño estadístico más importante de los últimos 40 años.

El diseño es una combinación de técnicas matemáticas y estadísticas; es económico para caracterizar un proceso complicado, ya que requiere de menos experimentos para estudiar todos los niveles de todos los parámetros de entrada, este efecto es evaluado estadísticamente para seleccionar aquellos que son importantes en el proceso, obteniéndose las mejores condiciones, las que presentan poca variabilidad estadística.

Sus aplicaciones más avanzadas permiten a los científicos e ingenieros desarrollar diseños flexibles para la producción de productos de alta calidad, mientras se reduce grandemente el tiempo de investigación y desarrollo.

El diseño de experimentos juega un papel esencial en el enfoque de Taguchi, pues ayuda a identificar los factores que más intervienen en la generación de problemas de calidad o, alternativamente, los factores que más contribuyen a lograr resultados positivos.

La búsqueda de combinaciones óptimas en las variables de entrada de un proceso da lugar al diseño experimental, que es una prueba o un conjunto de pruebas durante la cual se realizan cambios sistemáticos y controlados a las variables de entrada para medir el efecto sobre la variable de salida. El diseño experimental utiliza técnicas como la regresión múltiple y varias extensiones del análisis de varianza.

2.9.2 El enfoque Taguchi ⁽⁴⁸⁾

En el enfoque Taguchi se presentan tres etapas de diseño para un producto o proceso:

1. Diseño del sistema: En el diseño del sistema se determina la configuración básica de la selección inicial de los materiales y los componentes del proceso de manufactura.



2. Diseño de los parámetros: En el diseño de los parámetros, se determinan los niveles o valores de los factores controlables para minimizar el efecto de los factores incontrolables o de ruido en las características del producto terminado y por último.

3. Diseño de las tolerancias: En esta etapa se establecen los límites para reducir la varianza en las características del producto terminado, cuando la reducción en el diseño de los parámetros no es suficiente.

Fue un logro de Taguchi el haber destacado la importancia de aplicar el diseño experimental en las diferentes etapas de un proceso de creación, fabricación y puesta en el mercado de un nuevo producto. También es clave en su enfoque, aunque no haya sido inventado por él, el concepto de robustez; un producto es robusto cuando se comporta bien aún en condiciones no controlables.

2.9.3 Métodos recomendados por Taguchi

Taguchi recomienda métodos que se apartan parcialmente de los usados en el diseño de experimentos clásico; la terminología que utiliza también es algo distinta. En primer lugar, Taguchi divide los factores de un experimento en factores controlables y factores incontrolables, también llamados de ruido.

Según la metodología de diseño de los parámetros, Taguchi recomienda seleccionar dos diseños experimentales, uno para los factores controlables y otro para el ruido.

- el arreglo de los factores controlables (arreglo interior);
- y el arreglo de los factores no controlables (arreglo exterior).

Para el análisis de datos, Taguchi recomienda evaluar en el arreglo interior la respuesta promedio de cada corrida del experimento y analizar la variación de los resultados con un *ratio señal-ruido* apropiada.



En definitiva, el objetivo principal de la ingeniería en general es alcanzar mejoras de rendimiento sostenibles ante cualquier condición. Esto es lo que se llama *robustez*. Quizás uno de los mayores desafíos para Taguchi consista en cómo medir la robustez ya que, sólo si logramos hacerlo, podremos desarrollar tecnologías “a prueba de ruido”.

En efecto, los enfoques de Taguchi para el diseño de parámetros utilizan diseños ortogonales, muchos de los cuales son experimentos factoriales fraccionales de dos niveles. Otros diseños, sin embargo, son del tipo factorial fraccional de tres niveles (alto-medio-bajo) y tienen estructuras muy complejas. En este trabajo se usará el de dos niveles (bajo-alto). Una segunda crítica apunta a la falta de un mecanismo para tratar con la interacción potencial entre los factores controlables de un proceso. Una tercera crítica es que la estructura de arreglos internos y externos lleva generalmente a experimentos muy grandes que, con los enfoques tradicionales, podrían realizarse más eficientemente.

Mientras en el diseño experimental clásico se prueba con todas las combinaciones de niveles de entrada, o una fracción simétrica de las mismas, con el método de Taguchi se trabaja con una porción pequeña de las posibles combinaciones de factores de entrada, pero de una manera que permite calcular los efectos de todos los factores de entrada en el resultado de interés.

2.9.4 Diseño de experimentos ortogonales ⁽⁴⁹⁾

Para el estudio de los factores que afectan a un producto o proceso, Taguchi se basa en un conjunto pequeño de matrices que definen diseños ortogonales, es decir, sus columnas son ortogonales. Los diseños factoriales 2^k son un ejemplo de diseños ortogonales. Taguchi utiliza los valores 1 y 2 para denotar los valores bajo y alto, respectivamente en lugar de la notación usual (+,-), puesto que considera la posibilidad de más de dos niveles en cada factor.

Por ejemplo, para el diseño de 2^7 con 7 factores y dos niveles, se tienen siete columnas ortogonales y ocho filas, en contraste con los $2^7 = 128$ experimentos que constituirían la matriz de un diseño de factorial completo de siete factores con dos niveles.

El arreglo ortogonal es una herramienta de ingeniería que simplifica y, en algunos casos, elimina en gran parte el esfuerzo realizado en el diseño estadístico, para encontrar las mejores condiciones de temperatura, presión, formulación química, etc. Es una forma de exa-



minar simultáneamente muchos factores a bajo costo, elegir los parámetros óptimos para el mejor diseño de proceso y con el mínimo número de experimentos.

El análisis de los efectos principales proporciona las mejores condiciones y una buena reproducibilidad en un experimento. Los resultados obtenidos en los arreglos ortogonales son analizados para poder estimar la contribución de los factores individuales que influyen en la calidad de diseño del producto y poder establecer las mejores condiciones para un proceso.

Por lo anterior, se eligió esta técnica para el diseño del experimento (ver Tabla 2.2).

2.10 Algunas técnicas de caracterización de polímeros

Hoy en día existe un gran variedad de técnicas experimentales para determinar la compatibilidad en mezclas poliméricas, como son el análisis por microscopía electrónica, calorimetría diferencial de barrido (DSC), resonancia magnética nuclear (RMN), la espectroscopía de infrarrojo, rayos X y, desde luego, la determinación de las propiedades mecánicas y reológicas.

2.10.1 Análisis térmico

El análisis térmico comprende un conjunto de técnicas cuyo objetivo es el estudio de los cambios físicos o químicos que ocurren en una sustancia o material en función de la temperatura, cuando la muestra se calienta con una rampa de temperaturas, o en función del tiempo cuando la muestra se mantiene a una temperatura fija.

También se pueden determinar propiedades térmicas de los polímeros, concretamente la temperatura de fusión T_f , transición vítrea T_g y cristalización T_c , pérdida de peso, etc.

2.10.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido (DSC), es una técnica termoanalítica en la que la diferencia de calor entre una muestra y otra referencia es medida como una función de la temperatura. La muestra y la referencia son mantenidas aproximadamente a la misma temperatura a lo largo de un experimento. Generalmente, el programa de temperatura para un análisis DSC es diseñado de tal modo que la temperatura del portador de muestra aumenta linealmente como función del tiempo. La muestra de referencia debe tener una capacidad



calorífica bien definida, en el intervalo de temperaturas en que vaya a tener lugar el barrido.

El principio básico subyacente a esta técnica es que, cuando la muestra experimenta una transformación física tal como una transición de fase, se necesitará que fluya más o menos calor a la muestra que a la referencia para mantener ambas a la misma temperatura. Por ejemplo, para una muestra sólida que funde a líquida se requerirá que fluya más calor a la muestra para aumentar su temperatura a la misma velocidad que la de referencia. Esto se debe a la absorción de calor de la muestra cuando ésta experimenta la transición de fase endotérmica desde sólido a líquido. Por el contrario, cuando la muestra experimenta procesos exotérmicos, tales como una cristalización, se requiere menos calor para alcanzar la temperatura de la muestra.

La DSC puede ser utilizada también para determinar cambios de fase más sutiles tales como las transiciones vítreas.

En este método de análisis, las muestras son estudiadas en dos hornos diferentes, separados y aislados térmicamente. En uno de estos hornos se coloca la muestra y en otro la referencia.

Las temperaturas en ambos hornos son medidas con termómetros basados en sensores de platino. Se aporta el flujo de calor necesario en los hornos para mantener la temperatura idéntica en ambos.

En la Figura 2.25 se muestra un ejemplo de análisis de calorimetría correspondiente a un polímero semicristalino de un calentamiento desde temperatura ambiente. Al inicio del calentamiento el polímero no está cristalizado y sufre una cristalización en frío antes de fundir.

La calorimetría diferencial de barrido es una técnica en la que se miden las diferencias en la cantidad de calor aportados a una sustancia y a una referencia, en función de la temperatura de la muestra cuando las dos están sometidas a un programa de temperatura controlado. La diferencia básica entre la calorimetría diferencial de barrido y el análisis térmico diferencial estriba en que el primero es un método calorimétrico en el que se miden diferencias de energía.



Por el contrario, en análisis térmico diferencial, se registran diferencias de temperatura. Los programas de temperatura para los dos métodos son similares. La calorimetría diferencial de barrido ha sido hasta ahora el método más ampliamente utilizado de todos los métodos térmicos.

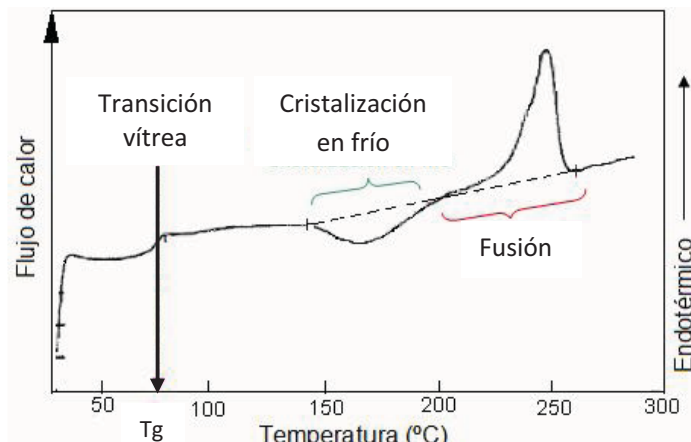


Figura 2.25. Curva calorimétrica de un calentamiento desde temperatura ambiente de un polímero semicristalino.

2.10.3 Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica que ayuda a medir la variación de masa en un compuesto sometido a un tratamiento térmico. Las variaciones de la temperatura, acompañan una modificación en la masa del compuesto y pueden ser medidos con el analizador termogravimétrico.

El análisis de TGA es una forma fácil y rápida para analizar la estabilidad térmica de los polímeros. Esta información resulta relevante al evaluar las posibilidades de transformación de un material por encima de su temperatura de fusión.

Entre las diversas aplicaciones está el estudio de descomposición y estabilidad térmica. Determinación de contenido de humedad, material volátil, cenizas y carbono fijo.

Es una técnica cualitativa que indica la temperatura a la cual tiene lugar el cambio energético y si el proceso es endotérmico o exotérmico.

Además, mediante esta técnica se puede determinar si la temperatura de polimerización del monómero se encuentra próxima o lejana a la temperatura de descomposición del polímero.



2.10.4 Espectroscopía de Infrarrojo (IR) ⁽⁵⁰⁾

La espectroscopía de infrarrojo es muy útil en el análisis químico de polímeros, debido a que la mayoría de ellos absorben a diferentes longitudes de onda con diferente intensidad, dependiendo de los enlaces y grupos funcionales que lo constituyen. Ver Tabla 2.4.

Cuando la luz infrarroja pasa a través de una muestra, algunas de las frecuencias son absorbidas y otras transmitidas. Esta técnica se fundamenta en las vibraciones moleculares que tienen lugar mediante la absorción de la radiación infrarroja. Cada región del espectro infrarrojo se le atribuye a un grupo funcional o a un tipo de enlace diferente.

Durante la excitación es necesaria una variación del momento dipolar de la molécula, para que se produzca una absorción en el IR que pueda asociarse a vibraciones de tensión (simétrica o asimétrica) o de deformación. Así los grupos polares muestran absorciones intensas, mientras que los grupos apolares dan lugar a absorciones débiles. La detección de los grupos funcionales presentes en la estructura molecular es la principal aplicación de la técnica.

La región IR del espectro electromagnético se encuentra entre $12800-10\text{ cm}^{-1}$. Esta región se puede dividir en tres zonas: el IR cercano entre $12800-4000\text{ cm}^{-1}$, IR medio entre $4000-400\text{ cm}^{-1}$ y finalmente el IR lejano entre $400-10\text{ cm}^{-1}$, siendo el IR medio donde se dan la mayoría de las aplicaciones analíticas.

El IR lejano requiere el uso de fuentes y materiales ópticos especiales y se utiliza para el análisis de compuestos orgánicos, inorgánicos u organometálicos que contengan átomos pesados y proporciona información útil en estudios estructurales.

Una de las grandes ventajas de la espectrografía IR es su versatilidad, ya que permite estudiar cualquier muestra independientemente del estado en que se encuentre: líquidos, disoluciones, pastas, polvos, fibras, films, gases o superficies.

Un espectro de IR se obtiene al hacer pasar radiación infrarroja a través de una muestra y determinar que fracción de esta radiación incidente ha sido absorbida. La energía particular a la que aparece cada pico en un espectro de IR, guarda relación con los cambios en el estado vibracional de una parte de la molécula. Este espectro vibracional se considera una propiedad física única y una propiedad característica de la molécula.



A continuación se muestra una tabla con los grupos funcionales característicos, junto con el intervalo de número de onda absorbido.

Tabla 2.4. Relación entre grupo funcional y número de onda en un espectro de infrarrojo.

Grupo funcional característico	Intervalo de número de onda en (cm^{-1})
$\text{CH}_3, \text{CH}_2, \text{CH}$	2850-3000
$=\text{C-H}, =\text{CH}_2$	3020-3100
$\text{C}=\text{C}$	3080, 2975, 1645
$\text{C}=\text{C}$ (anillo)	1400-1600
O-H	3000-3650
C-O	1000-1300
C=O	1720-1740

En la siguiente figura se muestra el equipo con el cual se realizaron las pruebas de FT-IR para este trabajo. Este equipo se localiza en el edificio E del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM.

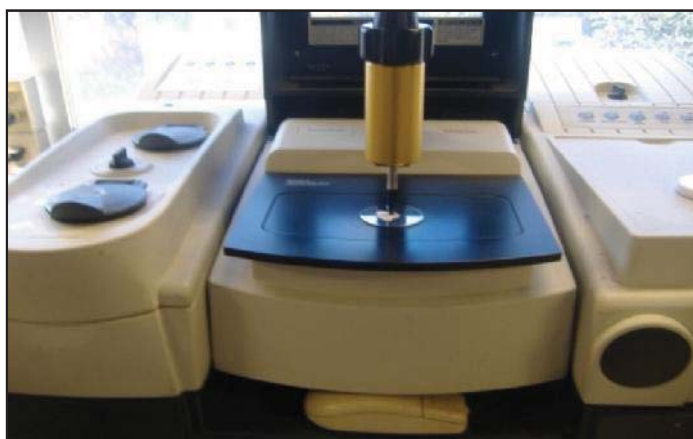


Figura 2.26. Espectrofotómetro de Infrarrojo Nicolet 6700 FT-IR.

2.11 Análisis estructural

2.11.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En la microscopía electrónica de barrido, el haz de electrones se desplaza en uno y otro sentido a través de la muestra, siguiendo un patrón originado por el generador de barrido y el deflector del haz, los electrones secundarios emitidos por el punto en el que el haz incide sobre la superficie de la muestra son captados por un detector. El método es excelente para obtener imágenes claras de las superficies de los objetos observados.

La preparación para el estudio de microscopía electrónica de barrido no requiere realizar cortes finos de las muestras, únicamente deben estar secas para poderse fijar sobre el porta muestras y mantenerse estable en el vacío elevado.



Figura 2.27. Microscopio electrónico de barrido.

2.11.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Un microscopio electrónico de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés, o MET en español) es un microscopio que utiliza un haz de electrones para visualizar un objeto. Es un sistema complejo equipado para ver con una lente electromagnética fija que se utiliza para controlar la imagen de los electrones y, de este modo, generar detalles estructurales finos. La microscopía electrónica de transmisión tiene aplicaciones para materiales metálicos, biológicos y poliméricos. Desempeña un papel importante en la determinación de la microestructura de los materiales poliméricos. Para utilizar un microscopio electrónico de

transmisión debe cortarse la muestra en capas muy finas, no mayores a un par de miles de angstroms. Tiene un poder de resolución de 0.1nm.



Figura 2.28. Fotografía del microscopio electrónico de transmisión. Edificio “E” Facultad de Química. UNAM.

En la Figura siguiente podemos ver la comparación entre microscopía electrónica de transmisión (TEM) y microscopía electrónica de barrido (SEM).

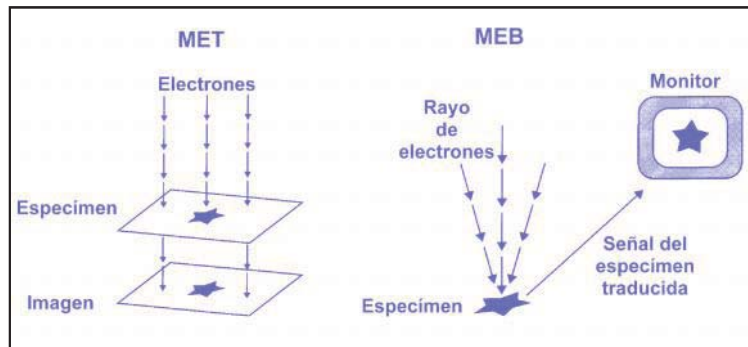


Figura 2.29. Comparación entre microscopía electrónica de transmisión (TEM) y microscopía electrónica de barrido (SEM).

2.12 Temperatura de transición vítrea T_g ^(51,52)

Todos los polímeros presentan una cierta temperatura de transición vítrea T_g distinta para cada uno de ellos. Esta transición es algo que solo le ocurre a los materiales poliméricos, lo cual es una de las cualidades que los hacen diferentes. Cuando el polímero es enfriado por debajo de esta temperatura, se vuelve rígido y quebradizo, igual que el vidrio. Algunos polímeros son empleados a temperaturas por encima de sus temperaturas de transición vítrea y otros por debajo de ésta. Los plásticos duros como el poliestireno y el polimetilmetacrilato son usados por debajo de sus temperaturas de transición vítrea; es decir, en su estado vítreo. Su T_g está muy por encima de la temperatura ambiente, ambas alrededor de los 100 °C.

A continuación se muestra una gráfica de un material cristalino (1) y un amorfo (2). Donde las intersecciones de los dos segmentos de rectas de la curva 2 definen la temperatura de transición vítrea T_g .

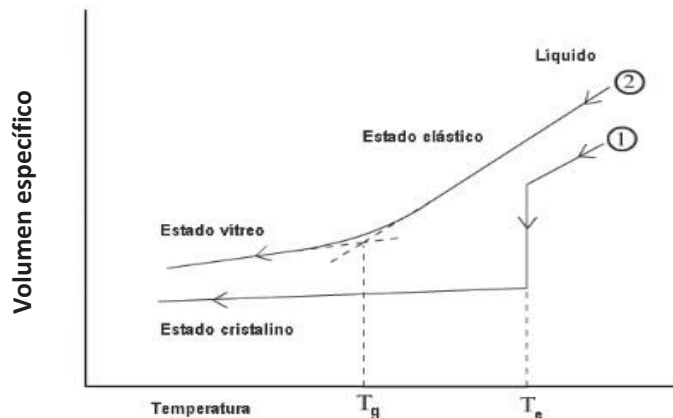


Figura 2.20. Dependencia volumen específico - Temperatura

La fusión es una transición que se manifiesta en los polímeros cristalinos (curva 2). Esta ocurre cuando las cadenas poliméricas abandonan sus estructuras cristalinas y se transforman en un líquido desordenado. La transición vítrea (curva 1) es una transición que se manifiesta en los polímeros amorfos; es decir, polímeros cuyas cadenas no están dispuestas según un ordenamiento cristalino, sino que están esparcidas en cualquier ordenamiento, aún en estado sólido.



Incluso los polímeros cristalinos tienen alguna porción amorfa. Esta porción amorfa generalmente constituye el 40-70% de la muestra polimérica. Esto explica por qué una misma muestra de un polímero puede tener tanto una temperatura de transición vítrea como una temperatura de fusión. Pero lo más importante es saber que la porción amorfa sólo experimenta la transición vítrea, y la porción cristalina sólo la fusión. La temperatura exacta a la cual las cadenas poliméricas experimentan este gran cambio en su movilidad, depende de la estructura del polímero.

Se encuentran muchas diferencias importantes entre la transición vítrea y la fusión. La fusión es algo que le ocurre a los polímeros cristalinos, mientras que la transición vítrea ocurre sólo en los polímeros en estado amorfo.

2.13 Propiedades mecánicas de los polímeros ^(53,54)

Un material elástico retorna a su estado inicial una vez que ha sido retirada la fuerza, mientras que un material plástico no lo hace. La mayor parte de los materiales presentan una combinación de los comportamientos elástico y plástico, exhibiendo el comportamiento plástico después que el límite elástico ha sido excedido.

2.13.1 Resistencia

La resistencia es una propiedad mecánica que se puede relacionar acertadamente, pero no se sabría con exactitud qué significa la palabra "resistencia" cuando se trata de polímeros. Un polímero tiene resistencia a la tracción si soporta cargas axiales que tienden a alargarlo. Generalmente esta operación se ejecuta en máquinas universales de pruebas mecánicas. Esta máquina simplemente sujeta cada extremo de la muestra y luego procede a alargarla. Ver Figura 2.21. Mientras se lleva a cabo el alargamiento de la muestra, se va midiendo la fuerza (**F**). Cuando se conoce la fuerza que se está ejerciendo sobre la muestra, se divide ese número por el área (**A**) de su sección transversal y el resultado es la *tensión* que experimenta la muestra: $F / A = \text{Tensión}$. La tensión requerida para romper la muestra representa la resistencia a la rotura del material a la tracción.



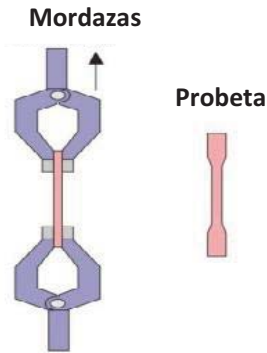


Figura 2.21. Esquema de la mordaza para ensayos de tracción.

2.13.2 Elongación

Las propiedades mecánicas de un polímero no se remiten exclusivamente a conocer cuán resistente es; la resistencia indica cuánta tensión se necesita para romper algo. Sin embargo, no dice nada de lo que ocurre con la muestra mientras se trata de romper; ahí es donde corresponde estudiar el comportamiento de **elongación** de la muestra polimérica. La elongación es un tipo de deformación que simplemente expresa el cambio en la forma que experimenta cualquier material bajo esfuerzo de tensión. Cuando se habla de tensión, la muestra se deforma por alargamiento. Esto precisamente es la elongación.

Por lo general, se habla de porcentaje de elongación, que es el largo de la muestra después del alargamiento (L), dividido por el largo original (L_0), y multiplicado por 100.

$$(L / L_0) 100 \% = \text{Elongación}$$

La elongación final es crucial para todo tipo de material y representa cuánto puede ser alargada una muestra antes de que se rompa. La elongación elástica es el porcentaje de elongación al que se puede llegar, sin una deformación permanente de la muestra; es decir, que vuelve a su longitud original luego de suspender la tensión. Los elastómeros tienen que ser capaces de estirarse bastante y luego recuperar su longitud original. La mayoría de ellos pueden estirarse entre el 500 y el 1000% y volver a su longitud original sin ningún inconveniente.



2.13.3 Módulo elástico ⁽⁵⁵⁾

El módulo elástico es la pendiente que resulta de graficar el esfuerzo y la deformación. Para medir el módulo elástico, se hace lo mismo que para medir la resistencia y la elongación final; esta vez se mide la resistencia ejercida sobre el material, tal como se procede con la resistencia a la tracción, incrementándose lentamente la tensión y midiendo la elongación que experimenta la muestra en cada nivel de tensión, hasta que finalmente se rompe. Después, se grafica la tensión contra la deformación, como se muestra en la Figura 2.22.

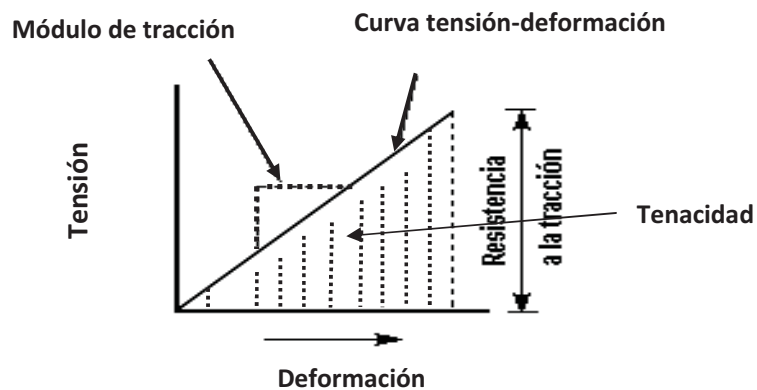


Figura 2.22. Gráfico de esfuerzo contra deformación.

2.13.4 Tenacidad

La tenacidad es en realidad, una medida de la energía que una muestra puede absorber antes de que se rompa. Si la altura del triángulo del gráfico es la resistencia y la base de ese triángulo es el alargamiento, entonces el área es proporcional a resistencia por alargamiento. Dado que la resistencia es proporcional a la fuerza necesaria para romper la muestra y el alargamiento es medido en unidades de distancia, entonces la resistencia a la tracción es proporcional a la fuerza por la distancia y esto es energía.



En ocasiones sucede que la curva tensión-deformación no es una línea recta, como en el gráfico de la Figura 2.22. En algunos polímeros, especialmente plásticos flexibles, se obtienen otros tipos de dependencia, como la siguiente:

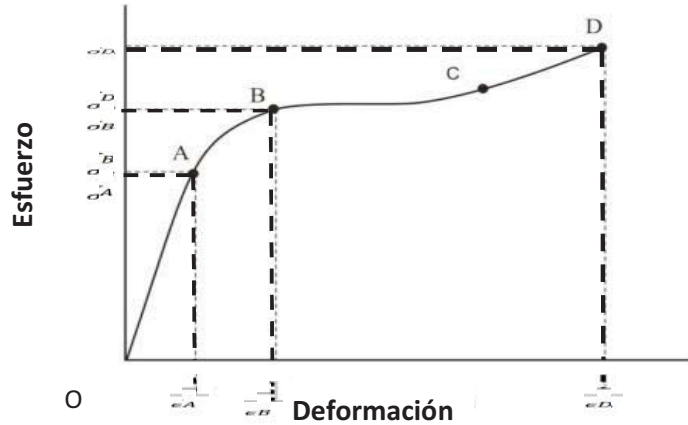


Figura 2.23. Curva típica esfuerzo-deformación para un polímero flexible.

La curva esfuerzo-deformación se puede dividir en varios tramos, el tramo **OA** es lineal y muestra una proporcionalidad entre esfuerzo y deformación. Es decir, se comporta siguiendo la Ley de Hooke. El punto **A** se conoce como **límite de proporcionalidad**. Aunque en el tramo **AB** ya no hay proporcionalidad, el material todavía se comporta como elástico, es decir, la deformación desaparecería totalmente si cesara el esfuerzo.

Las deformaciones por debajo del punto **A** son relativamente pequeñas y se asocian con la extensión de los enlaces existentes entre los átomos de las moléculas del polímero, tal y como se muestra en la Figura 2.24(a). Este tipo de deformación es instantánea y completamente recuperable. No hay desplazamiento de unas moléculas respecto a otras. La deformación que tiene lugar entre los puntos **A** y **B** es consecuencia del estiramiento de moléculas que se encuentran enrolladas sobre sí mismas, como se muestra en la Figura 2.24 (b). Tampoco en este caso hay desplazamiento entre las moléculas, por lo que la deformación es recuperable, aunque no de forma instantánea.

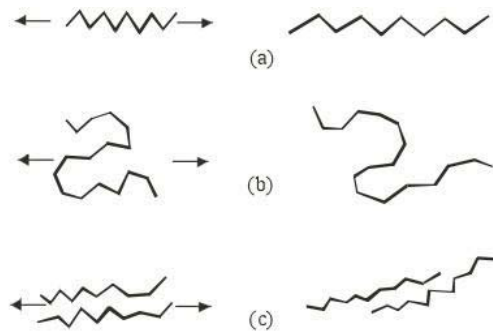


Figura 2.24. Diferentes tipos de deformación de las moléculas: a) por extensión de enlaces, b) por desenrollamiento de moléculas, c) por desplazamiento.

Regresando a la Figura 2.23, a partir del punto **B** la deformación deja de ser elástica por lo que este punto recibe el nombre de **límite elástico o punto de fluencia**.

Los esfuerzos y deformaciones correspondientes a este punto se llaman esfuerzo límite y deformación límite.

Las deformaciones que tienen lugar por encima del límite elástico dejan de ser recuperables, debido a que estas deformaciones son consecuencia del deslizamiento de unas moléculas respecto de otras, Figura 2.24(c). Las moléculas que se han desplazado no pueden volver a su posición original, por lo que la deformación es irreversible. En este caso el material ya no se comporta como un cuerpo elástico si no como un sólido plástico. El tramo **BC**, es aproximadamente horizontal, como consecuencia de que el material se hace dúctil y fluye cuando varía poco el esfuerzo aplicado. Después del punto **C**, puede ocurrir que para seguir deformando el material haya que aplicar un esfuerzo algo mayor, debido a que el material puede haber sufrido un ligero reforzamiento. El punto final **D** corresponde al momento en que el material rompe con un esfuerzo de rotura σ_D , que recibe el nombre de resistencia a la rotura y una deformación ϵ_D que en el caso de ensayos de tracción se llama deformación a la rotura. La pendiente de la parte recta de la curva (**OA**) se conoce como módulo de Young o módulo elástico (**E**).

Desarrollo experimental

3.1 Equipos utilizados

Para la funcionalización y obtención de los nanocompuestos con arcilla se utilizó un extruder-mezclador “mixing extruder” de laboratorio de la marca Custom Scientific instruments Inc. Modelo CS-194AV-262 con capacidad de calentamiento de hasta 400 °C. Tiene dos controladores de temperatura, una en la zona de alimentación y otra en la zona plastificación. Este extrusor es ideal para análisis de laboratorio ya que se pueden utilizar cantidades pequeñas de material para trabajar.

Las medidas de peso de reactivos se realizaron en una balanza analítica con una sensibilidad de hasta diezmilésimas de gramo modelo BP 310P.

Los espectros de infrarrojo se han realizado en un espectrofotómetro de Transformada de Fourier, Nicolet 6700FT-IR. Se ha trabajado en un intervalo entre 4000 y 500 nm^{-1} .

Los análisis térmicos de DSC se efectuaron en un equipo “2910 MDSC V4.4E TA Instrument”. Las muestras se corrieron en un intervalo de temperatura entre 25 y 250 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

Los resultados de TGA se efectuaron en un equipo “2950 TGA HR V5.4A TA Instruments” en un intervalo de temperaturas entre 25 y 800 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

La preparación de las probetas para determinación de propiedades mecánicas, se realizó en una prensa hidráulica tipo Carver Laboratory Press Modelo 2697, con capacidad de hasta



10 toneladas de presión. Equipada con un sistema de calentamiento por resistencia eléctrica capaz de alcanzar una temperatura de 400 °C.

La determinación de propiedades mecánicas se efectuó en una máquina universal de pruebas mecánicas marca Sintech 1/S con una celda de 100 N y una velocidad de desplazamiento de 50 mm/min.

Las micrografías de microscopía electrónica de barrido se efectuaron en un equipo marca JEOL modelo JSM-5900L V a 20 kV. Las muestras para análisis se fijaron en una cinta adhesiva de carbono de doble cara y fueron recubiertas con oro.

El análisis de microscopía electrónica de transmisión se efectuó en un equipo de la marca JEOL modelo JEM-2010. Se utilizó un ultra micrótopo para obtener un corte extremadamente fino.

3.2 Materiales y reactivos utilizados.

Tabla 3.1. Materiales, reactivos y equipos utilizados.

Materiales.	Reactivos y disolventes.
Vasos de precipitado	Poliestireno cristal (PS). En forma de gránulos transparentes. Nombre comercial HH-107. Homopolímero de estireno.
Pipetas graduadas	Polietileno de Alta Densidad (PE-AD). En forma de pellets.
Embudo	Polipropileno (PP), homopolímero, HX1760
Espátula	Anhídrido maléico (AM)
Papel filtro	Peróxido de dicumilo (PDC)
Matraz de vacío	Arcilla bentonita modificada
Agitadores magnéticos	Acetona, Metanol, Xileno



3.3 Descripción del extrusor empleado.

Se utilizó un equipo de extrusión de la marca Maxwell CS-194AV, ver Figura 3.1, el cual presenta un buen control sobre el tiempo de mezclado de los materiales, controlando la rapidez del husillo. El husillo tiene una longitud de 1 pulgada y un diámetro de 3/4 de pulgada. Además puede trabajar con pequeñas cargas de material polimérico, ideal para realizar pruebas de laboratorio.

Tiene dos controladores de temperatura, la del rotor y la del cabezal. Se calienta a través de resistencias eléctricas, normalmente la temperatura del rotor se emplea como la más baja. La temperatura máxima de trabajo puede ser de hasta 400⁰C. El dado tiene un orificio de salida de 1/8 de pulgada.

En la Figura 3.1 se muestra el equipo de extrusión con el cual se realizaron los materiales funcionalizados y los compuestos con arcilla.



Figura 3.1. Equipo de extrusión marca Maxwell CS-194AV para realizar la funcionalización y producción de los materiales compuestos con arcilla.

3.4 Funcionalización de poliestireno, polipropileno y polietileno de alta densidad por extrusión reactiva.

La funcionalización de los materiales se lleva a cabo con anhídrido maléico y peróxido de dicumilo como iniciador de la reacción por extrusión reactiva y utilizando diferentes temperaturas y velocidades de extrusión (ver Tabla 3.2).

3.5 Técnica de limpieza del extrusor

Primero que nada se verifica que el equipo de extrusión esté limpio, de lo contrario se precede a limpiarlo con poliestireno virgen hasta que salga limpio el material, esto nos indica que el equipo está listo para ser utilizado. Lo anterior se debe hacer cada vez que se corre una muestra. Cuando el equipo está demasiado sucio se requiere de una limpieza minuciosa, para lo cual se tiene que desarmar la cámara de fundido y limpiar todas sus partes y volverla armar.

3.6 Técnica de extrusión para funcionalizar los materiales

En un vaso de precipitado se pesan 10 g del material que se quiere funcionalizar (poliestireno, polipropileno y polietileno). En otro vaso se disuelve el anhídrido maléico y el peróxido de dicumilo en 2 ml de acetona previamente pesados, según las cantidades requeridas. Posteriormente a esta disolución, se le agregan los 10 g del material y se agitan con la espátula hasta que se evapore la acetona. Esta mezcla se agrega poco a poco al extrusor hasta que salga el material fundido.

De acuerdo al método Taguchi se establecieron las siguientes variables del proceso:

A: Concentración de anhídrido maléico en gramos.

B: Concentración de peróxido de dicumilo en gramos.

C: Temperatura del extrusor en $^{\circ}\text{C}$.

D: velocidad en RPM.

Dichas variables se trabajaron en dos niveles y todas las corridas se llevaron a cabo por triplicado.



La idea es poder establecer las mejores condiciones de injercción de acuerdo al material. En la tabla 3.2 se muestran los diferentes experimentos llevados a cabo.

Tabla 3.2. Simbología usada en la optimización del diseño de experimentos.

Experimento	Variable A	Variable B	Variable C	Variable D
1	-	-	-	-
2	-	+	-	+
3	-	+	+	-
4	-	-	+	+
5	+	-	+	-
6	+	+	+	+
7	+	+	-	-
8	+	-	-	+

(-,+) indica nivel bajo y nivel alto de las variables de proceso respectivamente.

En las Tablas 3.3, 3.4 y 3.5 se muestran los valores para las diferentes variables utilizadas para la funcionalización del poliestireno, polipropileno y polietileno con anhídrido maléico como agente funcionalizante y peróxido de dicumilo como iniciador. En la última columna de las Tablas mencionadas, se muestra la relación entre la longitud del pico característico de la funcionalización dividido entre el pico característico del material. Esta relación se expresa como un número e indica que a mayor relación de picos, mayor grado de funcionalización hay.

En la Tabla 3.3 se observan los datos experimentales para el poliestireno en los cuales se obtienen un grado de funcionalización solamente en los experimentos 2 y 4. Mientras que en la Tabla 3.4 se observan los datos para el polietileno de alta densidad los cuales muestran un cierto grado de funcionalización en los experimento 5, 6 y 7. Finalmente en la Tabla 3.5 se muestran las condiciones experimentales para el polipropileno los cuales indican la funcionalización en los experimentos 6 y 7.

Más adelante se mostrarán los espectros de infrarrojo para estos experimentos pero solo se analizarán los de mayor grado de funcionalización.



Tabla 3.3. Condiciones para la optimización de las variables de reacción entre PS y AM.

No. Experimento	Variable A	Variable B	Variable C	Variable D	Relación entre picos
1	0.2	0.2	150/170	30	-
2	0.2	0.3	150/170	60	0.60
3	0.2	0.3	170/190	30	-
4	0.2	0.2	170/190	60	0.46
5	0.4	0.2	170/190	30	-
6	0.4	0.3	170/190	60	-
7	0.4	0.3	150/170	30	-
8	0.4	0.2	150/170	60	-

A: Anhídrido maléico 0.2-0.4 g

B: Peróxido de dicumilo 0.2-0.3 g

C: Temperatura del extrusor 150/170-170/190 °C

D: 30-60 RPM

En la Tabla 3.3 se observa la funcionalización para el poliestireno. En los casos en los que hubo funcionalización se puede observar que la concentración de anhídrido maléico se mantiene constante y cambia la concentración de peróxido de dicumilo y el perfil de temperaturas del extrusor pero se mantiene constante la velocidad de extrusión. Lo anterior indica que la concentración de peróxido y el mezclado de los componentes son fundamentales para llevar a cabo una buena funcionalización para el caso del poliestireno.



Tabla 3.4. Condiciones para la optimización de las variables de reacción entre PEAD y AM.

No. Experimento	Variable A	Variable B	Variable C	Variable D	Relación entre picos
1	0.3	0.2	200/230	40	
2	0.3	0.4	200/230	60	
3	0.3	0.4	200/230	40	
4	0.3	0.2	200/230	60	-
5	0.6	0.2	200/230	40	0.20
6	0.6	0.4	200/230	60	0.24
7	0.6	0.4	200/230	40	0.22
8	0.6	0.2	200/230	60	-

A: Anhídrido maléico 0.3g-0.6 g

B: Peróxido de dicumilo 0.2g-0.4 g

C: Temperatura del extrusor 200/230 °C

D: 40 – 60 RPM

En la Tabla anterior se puede observar que solo hubo funcionalización en tres experimentos y en solo uno de ellos se obtuvo un grado de funcionalización mayor. Este es el caso del experimento seis en el cual se observa que se empleó una concentración de peróxido alta y velocidad de mezclado alta. Indicando que estas variables son fundamentales para lograr la funcionalización del material.



Tabla 3.5. Condiciones para la optimización de las variables de reacción entre PP y AM.

No. Experimento	Variable A	Variable B	Variable C	Variable D	Relación entre picos
1	0.2	0.2	140/160	30	-
2	0.2	0.3	140/160	60	-
3	0.2	0.3	150/170	30	-
4	0.2	0.2	150/170	60	-
5	0.4	0.2	150/170	30	-
6	0.4	0.3	150/170	60	0.36
7	0.4	0.3	140/160	30	0.17
8	0.4	0.2	140/160	60	

A: Anhídrido maléico 0.2g-0.4g

B: Peróxido de dicumilo 0.2g-0.3g

C: Temperatura del extrusor 140/160 – 150/170 en °C

D: 30 – 60 RPM

Finalmente, para el caso de la funcionalización del polipropileno, se puede observar que hubo un grado de funcionalización mayor en el experimento seis. En este experimento se utilizó alta temperatura y alta velocidad de extrusión. Estas variables son importantes en la funcionalización del material ya que permiten una buena dispersión del peróxido de dicumilo y del anhídrido maléico en la matriz polimérica permitiendo mayor interacción y favoreciendo la reacción de funcionalización ⁽⁵⁶⁾.

3.7 Purificación de las muestras para la obtención del análisis por infrarrojo.

Para el poliestireno se toma aproximadamente 1g del material funcionalizado y se disuelve a temperatura ambiente en 25 ml de cloroformo durante 40 minutos con agitación constante. Cuando está disuelto completamente, se precipita con 20 ml de metanol, manteniendo la agitación. El producto obtenido se retira del solvente con una espátula y se coloca en la estufa a 80 °C durante 24 horas, para eliminar, por evaporación, el resto del solvente.

Para el polipropileno y polietileno se toman 2 g de muestra y se disuelven a temperatura de 135° C en 100 ml de xileno durante 40 minutos con agitación constante y posteriormente se



precipitan con 60 ml de acetona. El producto obtenido se filtra a vacío y se lava con abundante acetona y se coloca en la estufa a 80° C durante 24 horas para ser secado.

Cuando están secos los materiales, se toma un pequeño trozo de éste y se coloca entre dos cubreobjetos y se calienta en una parrilla eléctrica a 100 °C hasta que funde, y se presiona con una espátula hasta formar la película para hacer las muestras de FTIR.

El análisis de FTIR se llevó a cabo en el rango del espectro correspondiente al infrarrojo medio 4000-400 cm⁻¹. Dicho análisis se realizó para todos los experimentos y para los tres materiales.

A continuación se presentan solamente, para su análisis, los espectros de infrarrojo en los cuales se obtuvo un mejor grado de funcionalización, según el tamaño de pico presentado, y se compara con el espectro obtenido del material sin funcionalizar.

3.7.1 Espectros de infrarrojo para el poliestireno funcionalizado.

En la Tabla 3.3 se pueden observar las condiciones de procesamiento para el experimento 2 en el cual se obtuvo un grado de funcionalización de 0.6. El espectro de IR para este experimento se muestra en la Figura 3.3. Mientras que en la Figura 3.2 se muestra el espectro de IR para el poliestireno puro. El resto de los diagramas de IR para los demás experimentos se pueden ver en el Apéndice I.

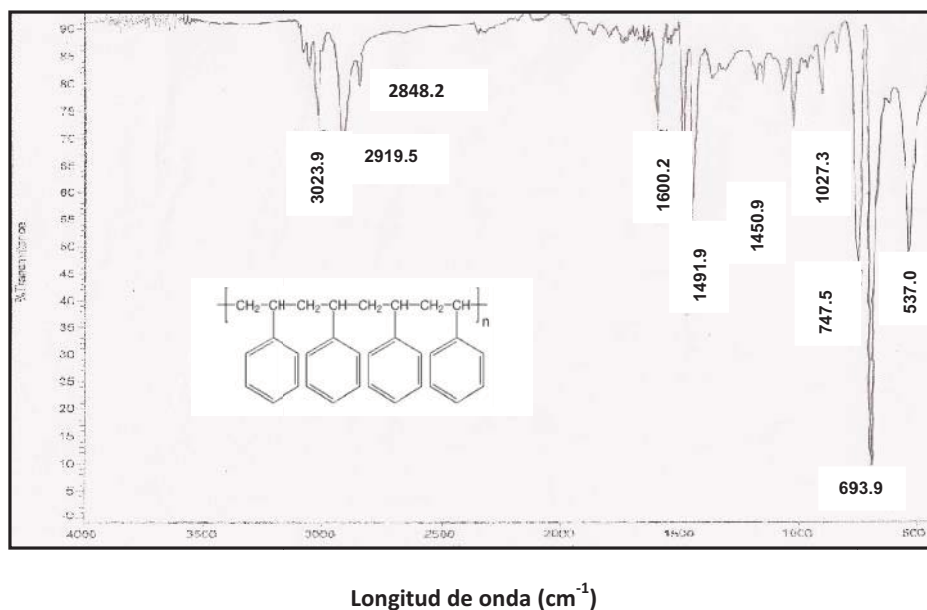


Figura 3.2. FTIR para poliestireno puro.

En este diagrama de infrarrojo las bandas con número de onda 3023.9 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de los enlaces C-H del anillo bencénico y las de 2919.5 cm^{-1} y 2848.2 cm^{-1} están asociadas a las vibraciones de tensión asimétrica y simétrica del enlace C-H de la molécula de poliestireno y la banda de 1600.2 cm^{-1} es característico del grupo funcional fenilo.

En el siguiente diagrama de IR, Figura 3.3, aparece una banda con número de onda de 1782 cm^{-1} indicando que hubo funcionalización a concentración de PDC de 0.3 g y mayor mezclado (60 rpm). Favoreciendo la reacción entre el AM y el polímero. Esta banda o pico que aparece es característico del grupo funcional carbonilo (C=O) del anhídrido maléico y que nos indica que hubo funcionalización a estas condiciones de procesamiento.

Los siguientes números de onda 2919.5 y 2848.0 cm^{-1} corresponden a los modos de vibración asimétrico y simétrico respectivamente, que son vibraciones de estiramiento del enlace C-H. Mientras que las de 1492.0 y 1451.1 cm^{-1} corresponden a las de flexión. Las de 1180.5 y 1153.9 cm^{-1} son de balanceo y torsión. Finalmente, las de 745.5 y 693.9 cm^{-1} son de oscilación.

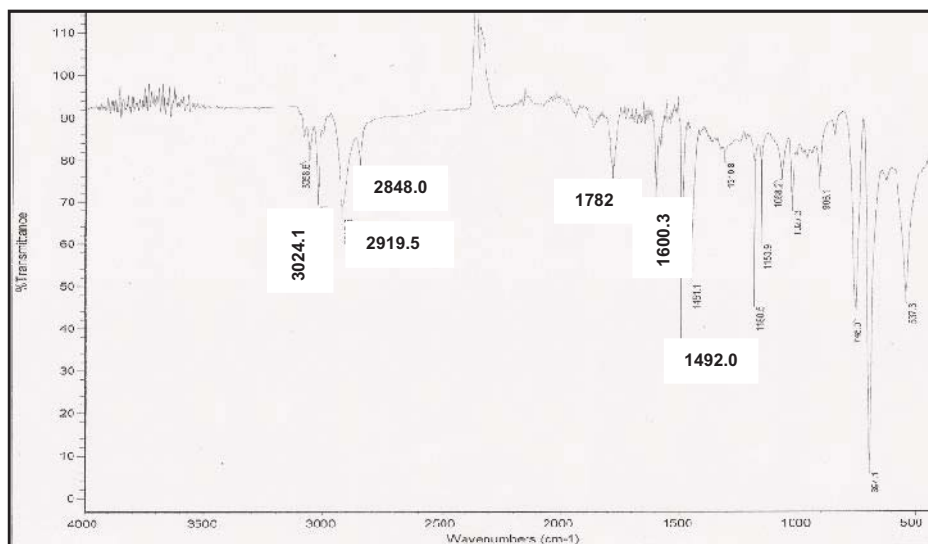


Figura 3.3. FTIR para poliestireno modificado con AM del experimento 2.

3.7.2 Espectros de infrarrojo para el PEAD funcionalizado ^(57,58)

De manera similar se puede observar en la Tabla 3.4 las condiciones de procesamiento para el experimento 6 en el cual se obtuvo un grado de funcionalización de 0.24. El espectro de IR para este experimento se muestra en la Figura 3.5. Mientras que en la Figura 3.4 se muestra el espectro de IR para el polietileno de alta densidad puro. El resto de los diagramas de IR para los demás experimentos se pueden ver en el Apéndice I.

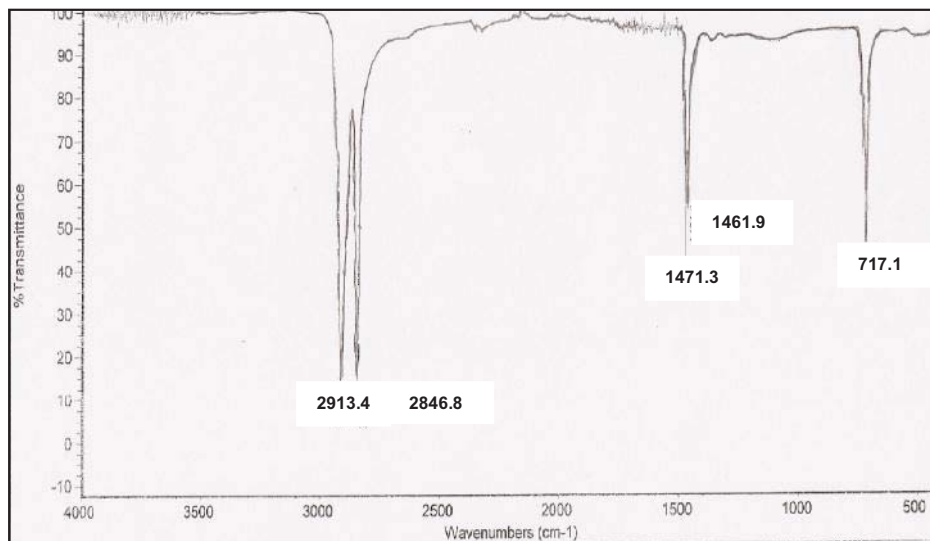


Figura 3.4. FTIR para PEAD puro.

En el diagrama de IR para el PEAD puro se muestran las bandas 2913.4 cm^{-1} y 2846.8 cm^{-1} que son característicos de las vibraciones de tensión asimétrica y simétrica del enlace C-H que posee la molécula de polietileno.

Las bandas 1471.3 cm^{-1} y 1461.9 cm^{-1} son características de las vibraciones asimétricas y simétricas de los enlaces $-\text{CH}_2-$ del polietileno.

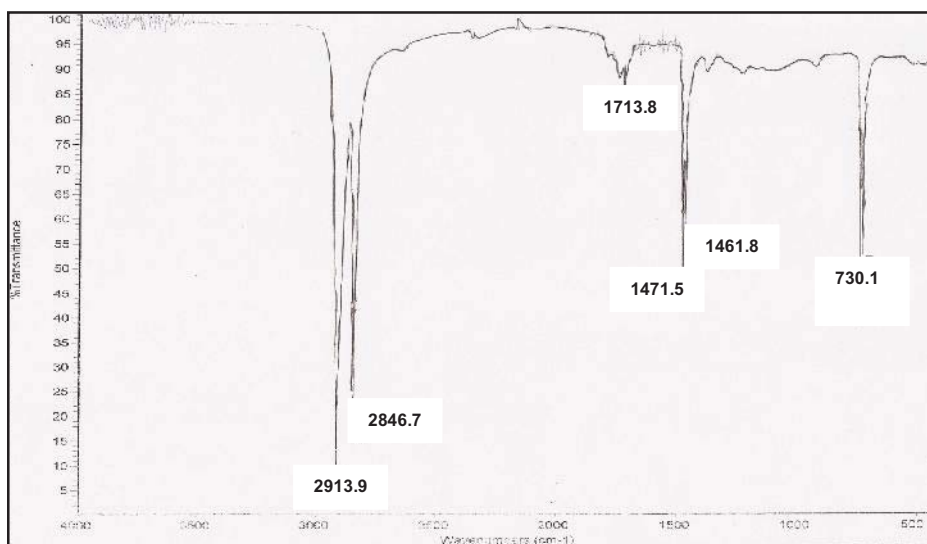


Figura 3.5. FTIR para PEAD modificado con AM y PDC del experimento 6.

En el diagrama de IR de la figura 3.5 se muestran las bandas 2913.9 cm^{-1} y 2846.7 cm^{-1} que corresponden a las vibraciones de tensión asimétrica y simétrica entre los enlaces C-H mientras que las de 1471.5 cm^{-1} y 1461.8 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de deformación de los grupos funcionales $-\text{CH}_2-$ y finalmente la banda 730.1 cm^{-1} está asociada a la vibración de deformación del grupo funcional CH_3 .

Sin embargo en el diagrama anterior aparece una banda de 1713.8 cm^{-1} que corresponde al grupo carbonilo del anhídrido maléico y que indica que el material está funcionalizado.

Los resultados demuestran que las concentraciones altas de anhídrido maléico y peróxido de dicumilo favorecen la reacción de funcionalización, ya que aumenta la probabilidad de injerto en la cadena de polímero ^(59,60).

3.7.3 Espectros de infrarrojo para el PP funcionalizado.

El análisis es similar a los anteriores en donde podemos observar en la Tabla 3.5 las condiciones de procesamiento para el experimento 6 en el cual se obtuvo un grado de funcionalización de 0.36. El espectro de IR para el material puro se muestra en la Figura 3.6. Mientras que en la Figura 3.7 se muestra el espectro de IR para el polipropileno funcionalizado. El resto de los diagramas de IR para los demás experimentos se pueden ver en el Apéndice I.



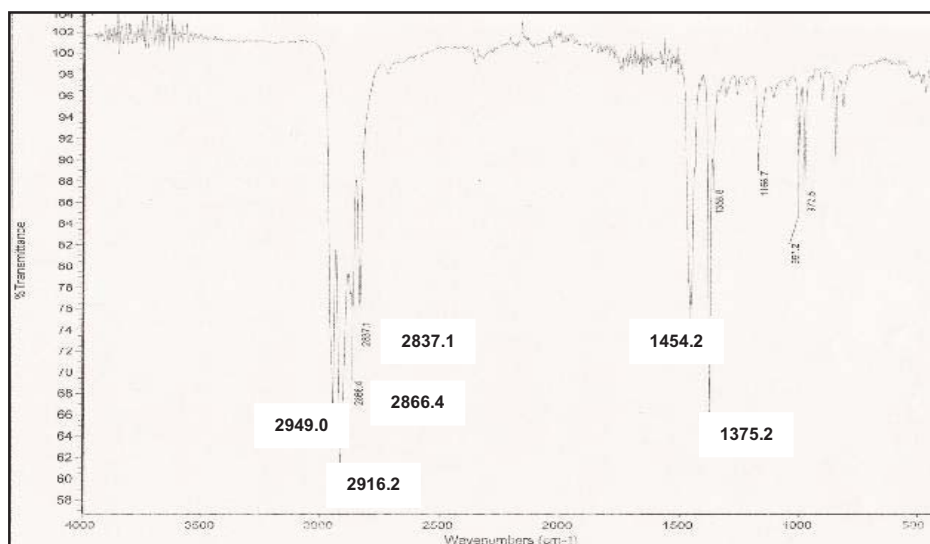


Figura 3.6. FTIR para el PP puro.

En el espectro de infrarrojo para el polipropileno sin modificar se muestran las bandas 2949.0 cm^{-1} , 2916.2 cm^{-1} , 2866.4 cm^{-1} y 2837.1 cm^{-1} estas son características de los grupos funcionales CH_3 y CH_2 del polipropileno.

De la misma manera, en la Figura 3.7, se puede observar que para el polipropileno la funcionalización aparece en un número de banda de 1777.3 cm^{-1} . La concentración que se usó de AM fue la más alta, al igual que la de PDC, esto permitió que haya mayor cantidad de radicales peroxi presentes y que por lo tanto hacen que aumente la probabilidad de reacción con la cadena del polímero y por consiguiente se da un mayor grado de funcionalización. Esto indica que la temperatura alta es un factor importante en la generación de radicales libres. La velocidad alta también es una variable importante, ya que permite mejor el mezclado y la funcionalización.

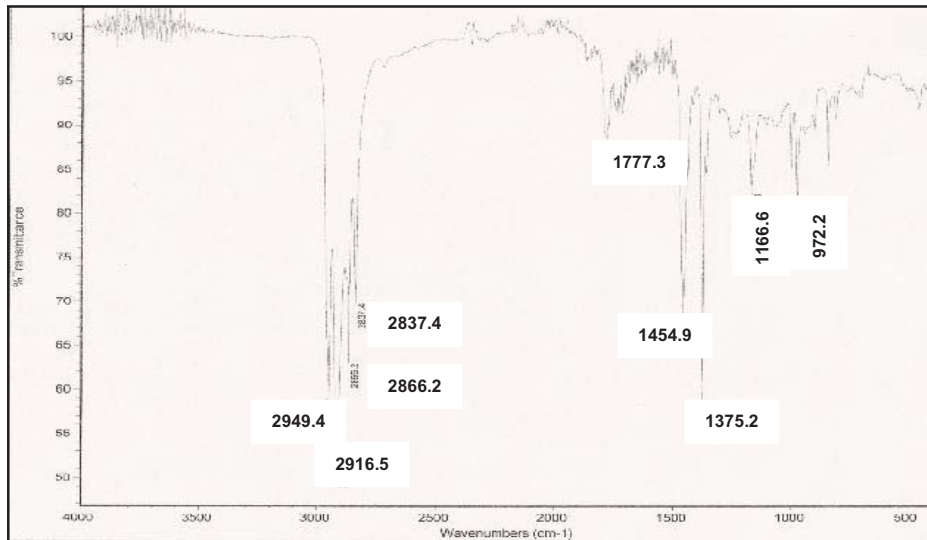


Figura 3.7. FTIR para PP modificado con AM y PDC del experimento 6.

3.8 Obtención y caracterización de los materiales compuestos con arcilla.

En la obtención de los materiales compuestos se utilizaron diferentes concentraciones de arcilla bajo las mismas condiciones de procesamiento en las que hubo funcionalización.

La razón de elegir estas reacciones es porque presentan un grado de funcionalización mayor que el resto de los experimentos. Véanse los espectros de infrarrojo de las Figuras 3.3, 3.5 y 3.7 respectivamente.

A continuación se presenta un esquema de cómo se llevó a cabo el mezclado entre el polímero funcionalizado y la arcilla para obtener el nanocompuesto.

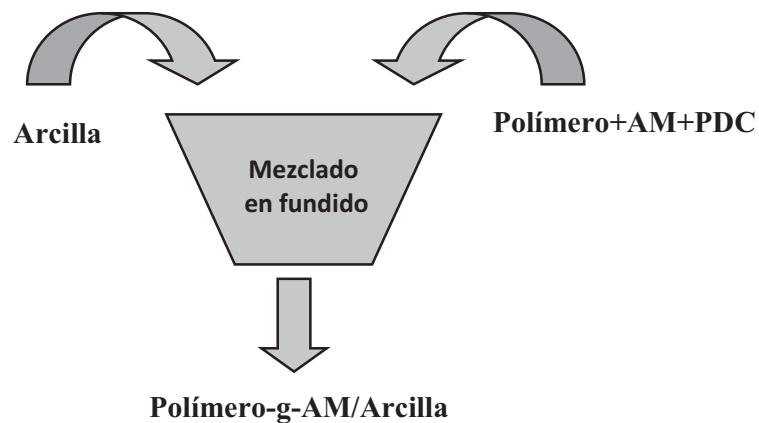


Figura 3.8. Mecanismo de preparación de los materiales compuestos.

3.8.1 Posible mecanismo de interacción del material funcionalizado con la arcilla.

Los grupos polares del compatibilizante interactúan mediante atracciones electrostáticas con los grupos OH de la superficie de la arcilla, mientras que la parte hidrocarbonada del compatibilizante queda disponible para interactuar con la matriz poliolefínica. Un posible esquema de este proceso se muestra en la Figura 3.9, donde, debido a las interacciones, el carácter hidrofílico de la arcilla disminuye y aumenta la distancia interlaminar por la inclusión del compatibilizante entre sus láminas. Como consecuencia de estas interacciones se produce una región más apolar, la cual facilita la introducción de las cadenas del polímero apolar entre las láminas de la arcilla pudiendo generar más fácilmente estados exfoliados.

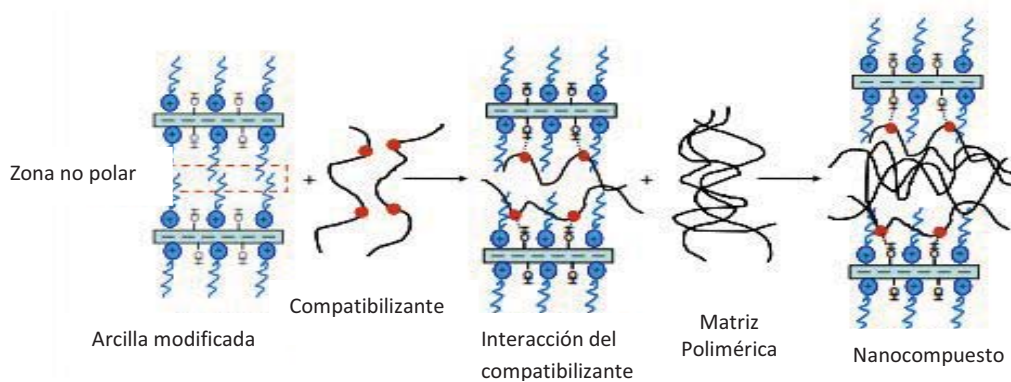


Figura 3.9. Representación esquemática de la interacción entre la superficie de la arcilla y los grupos polares del material funcionalizado en la obtención de nanocompuestos.

3.8.2 Preparación de los materiales compuestos a partir de los materiales funcionalizados con arcilla modificada ^(61,62)

Los nanocompuestos se prepararon mediante una mezcla entre los materiales funcionalizados de PS, PEAD y PP con una cantidad variable de arcilla modificada. Ver Tabla 3.6.

Tabla 3.6. Concentración de arcilla en la obtención de los materiales compuestos.

Base 10 g	Conc. en g de AM/PDC	Concentración de arcilla					Condiciones de procesamiento
		1%	2%	3%	4%	5%	
PS	0.2/0.3	1%	2%	4%	5%	6%	Exp. 2
PEAD	0.6/0.4	1%	2%	3%	5%		Exp. 6
PP	0.4/0.3	1%	2%	3%	5%		Exp. 6

3.9 Determinación de propiedades mecánicas de los materiales compuestos.

Para la determinación de las propiedades mecánicas, las probetas se sometieron a pruebas de tensión en una máquina universal de pruebas mecánicas marca Sintech 1/S con una celda de carga de 100 N y una velocidad de mordazas constante de 50 mm/min. Ver Figura 3.15.

Antes de realizar las pruebas mecánicas se determinan las dimensiones del cuello de la probeta tales como el ancho, largo y el espesor de cada una de ellas con un micrómetro y se promediaron los resultados. Ver Figura 3.12.

Se realizan mediciones de por lo menos 5 probetas por cada muestra. Los ensayos de tensión-deformación se llevaron a cabo a temperatura ambiente y a una velocidad de deformación de 50 mm/minuto hasta que la probeta se rompe.



Figura 3.15. Máquina Sintech 1/S para determinación de propiedades mecánicas.

3.9.1 Ensayo de tracción.

Es uno de los ensayos mecánicos más importantes y sirve para conocer el comportamiento mecánico del material sometido a esfuerzos de tensión.

La información que aporta este tipo de ensayo es muy completa y permite cuantificar la respuesta elástica y plástica del material a través de sus propiedades como el módulo elástico.

En este trabajo se realizó un control por carrera, es decir, manteniendo una velocidad constante de la carga en (lb_f) en función de la elongación dada en (in) a lo largo de todo el ensayo.

3.9.2 Elaboración de probetas por compresión y descripción del procedimiento.

La preparación de las películas se realizó mediante el proceso de moldeo por compresión en una prensa tipo Carver Laboratory Press Modelo 2697 (ver Figura 3.11), que está conformada por un soporte superior fijo encargado de establecer el límite de resistencia a la compresión. La placa inferior es móvil y ambas están equipadas con un sistema de calefacción integrado. También contiene un pistón hidráulico que sirve para transmitir la presión requerida a las dos platinas de la prensa.



Figura 3.11. Prensa hidráulica usada para la elaboración de probetas.

Para preparar las películas con las cuales se hicieron las probetas los materiales de PS-puro, PS-arcilla y PS-g-AM/arcilla se ejercieron 2 toneladas de presión por un tiempo de 10 minutos a una temperatura de 170⁰C. Para el PEAD-puro, PEAD-arcilla y PEAD-g-AM/arcilla la presión ejercida fue de 3 toneladas durante 10 minutos, a una temperatura de 230⁰C y, finalmente, para el PP-puro, PP-arcilla y PP-g-AM/arcilla se ejercieron 2 toneladas de presión durante un tiempo de 10 minutos a una temperatura de 190⁰C. Con estas películas de espesor uniforme se prepararon las probetas con dimensiones como las de la figura (3.12) abajo indicada.

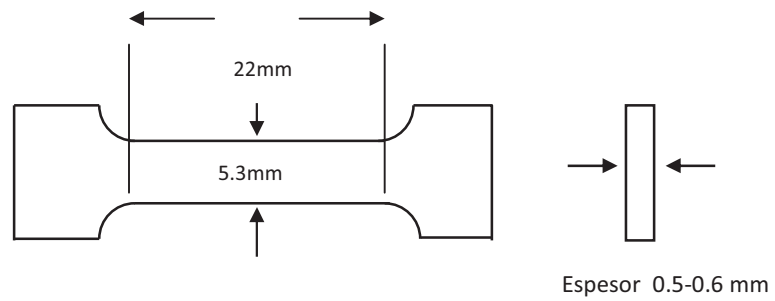


Figura 3.12. Dimensiones de la probeta para determinación propiedades mecánicas.

3.9.3 Elaboración de las probetas para determinación de propiedades mecánicas.

Para el poliestireno, una vez preparada la película en la prensa hidráulica, la película se coloca sobre una parrilla eléctrica a temperatura de 100°C por 1 minuto aproximadamente. Cuando está lo suficientemente blanda se coloca sobre ésta el suaje y se ejerce presión manual suficiente para cortarla o por lo menos marcarla, obteniéndose de esta forma las probetas para la determinación de propiedades mecánicas finales de este material. Para el polipropileno y polietileno de alta densidad, las probetas se elaboraron a temperatura ambiente solo ejerciendo presión hasta cortarlas con el suaje ⁽⁶³⁾.

Análisis de resultados

4.1 Análisis de resultados

Para controlar el proceso de injerto de cada uno de los materiales poliméricos empleados se utilizaron como variables: la concentración de peróxido de dicumilo, la concentración de anhídrido maléico, la temperatura y la velocidad del husillo.

Los resultados fueron favorables en algunos casos en cuanto a la funcionalización de los materiales como se puede ver en la Tabla 4.1 siguiente.

De los resultados obtenidos podemos ver que las mejores condiciones de proceso para cada polímero funcionalizado son los siguientes:

Tabla 4.1. Resultados de los materiales funcionalizados.

Material	Experimento	AM	PDC	Temperatura °C	Velocidad RPM	Relación de pico
PS	2	0.2(-)	0.3(+)	150/170(-)	60(+)	0.60
PEAD	6	0.6(+)	0.4(+)	200/230	60(+)	0.24
PP	6	0.4(+)	0.3(+)	150/170(+)	30(-)	0.36

(+), (-) indica variable alta y baja respectivamente.

Con estas mejores condiciones de procesamiento se obtuvieron los materiales compuestos para cada material, observando que para los experimentos indicados en la Tabla 4.1 todos obtuvieron un grado de funcionalización, según lo observado en los análisis de FTIR.



Como se puede observar en el espectro FTIR obtenido para la muestra de PS-g-AM se puede ver claramente que aparece el pico correspondiente al grupo carbonilo C=O del anhídrido maléico con número de onda de 1782 cm^{-1} , que no aparece en el poliestireno sin modificar. El número de onda de 1600 cm^{-1} es característico del grupo fenilo del PS.

De igual manera, para el polipropileno funcionalizado aparece un pico con número de onda de 1777.3 cm^{-1} , que corresponde al grupo carbonilo C=O del anhídrido maléico. Además, aparece un pico a 1454.3 cm^{-1} y 1375 cm^{-1} que son debidos a vibraciones de deformación del enlace C-H asimétrica y simétrica, respectivamente y la de 1166.4 cm^{-1} corresponde a vibraciones de flexión de los grupos CH₃ característicos del PP.

Finalmente, para el PEAD funcionalizado aparece una primera banda con longitud de onda de $2,913.8\text{-}2,846.5\text{ cm}^{-1}$ que corresponden al estiramiento del enlace C-H, y las otras a $1,471.4$ y 730.0 cm^{-1} comprueban la existencia de enlaces C-H del polietileno. También se aprecia una pequeña banda que aparece a $1,713.8\text{ cm}^{-1}$ en la curva correspondiente al PEAD tratado y que no aparece en el PEAD sin tratamiento. Esta banda puede ser asociada al enlace C=O del anhídrido maléico. De esta manera la presencia de estos enlaces en el polietileno comprueba que sí existe una reacción entre el polímero y el anhídrido maléico.

Lo anterior puede asumirse ya que durante la disolución de las muestras con xileno, el anhídrido maléico que no reaccionó fue eliminado en virtud de que el anhídrido maléico es soluble en xileno.

4.2 Evaluación de Pruebas de Tensión

Para la determinación del módulo elástico, la probeta se sujeta por ambos lados en las mordazas del aparato de ensayo. Una de las mordazas está fija, mientras que la otra se mantiene a una velocidad de desplazamiento constante.

Los datos de la fuerza aplicada son registrados y pueden convertirse en datos de esfuerzo ($\sigma = \frac{F}{A}$) y construir la gráfica de esfuerzo-deformación.

El ensayo de tracción dura pocos minutos, es un ensayo destructivo porque la muestra es deformada permanentemente y usualmente fracturada.

El módulo de Young o módulo elástico es la pendiente de la curva esfuerzo-deformación en la región elástica. Esta relación se denomina Ley de Hooke y se expresa de la siguiente manera:



$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \text{módulo de elasticidad (MPa)}$$

$$\sigma: \text{esfuerzo} = \frac{\text{Fuerza}}{\text{Area}}$$

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

El módulo elástico está relacionado con las fuerzas que mantienen unidos a los átomos en el material. De esta manera, se dice que un módulo de elasticidad alto implica una pendiente muy acentuada en la gráfica de esfuerzo-deformación y el espaciamiento interatómico en la zona de equilibrio indica que se requieren grandes fuerzas para separar los átomos y producir deformación en el material.

4.2.1 Resultados de las propiedades mecánicas

Los resultados del módulo elástico y sus respectivas gráficas para los diferentes materiales funcionalizados con arcilla a diferentes concentraciones se pueden observar en las siguientes Tablas. Con la finalidad de obtener resultados comparativos de las propiedades mecánicas para los sistemas (PS-arcilla, PS-g-AM/arcilla), (PP-arcilla, PP-g-AM/arcilla) y (PE-AD-arcilla, PEAD-g-AM/arcilla) se prepararon probetas al 1, 2, 4, 5 y 6% de arcilla y se comparó el módulo elástico.

4.2.1.1 Propiedades mecánicas del poliestireno ^(64,65,66,67)

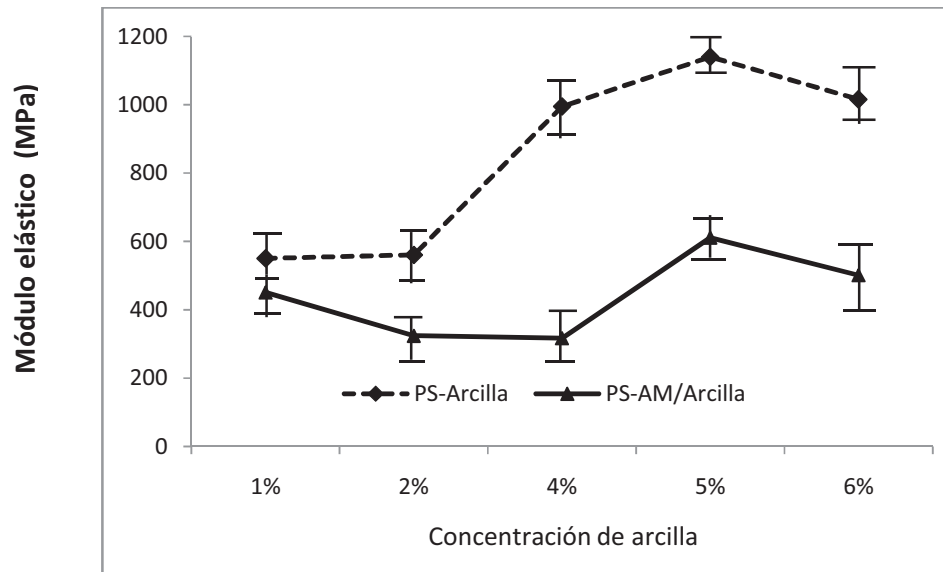
En la Tabla 4.2 se observan los resultados del módulo elástico obtenidos para el poliestireno con arcilla y poliestireno funcionalizado con arcilla.

Tabla 4.2. Módulo Elástico para PS-Arcilla y PS-AM/Arcilla.

% Arcilla	Módulo elástico	Módulo elástico
	(MPa)	(MPa)
	PS-arcilla	PS-AM/arcilla
0%	1208.2	390.7
1%	549.9	450.3
2%	560.2	323.5
4%	995.2	316.7
5%	1140.2	610.8
6%	1015.9	500.7



A continuación se presenta también su gráfica de módulo elástico contra la concentración de arcilla para el poliestireno.



Gráfica 1. Variación del módulo elástico con respecto a la concentración de arcilla para PS-arcilla y PS-AM/arcilla.

Los resultados para el PS-arcilla muestran mejor módulo elástico que para el PS-g-AM cuando se mezcló con la arcilla.

En general se puede observar que el módulo elástico va en aumento conforme se aumenta la cantidad de arcilla obteniéndose un máximo en 5% y disminuye para concentración de 6%.

Los resultados bajos del módulo elástico se deben quizás a la baja interacción interfacial entre la arcilla y el polímero y a la baja dispersión en la matriz polimérica.

Lo anterior se puede observar en las micrografías por SEM para el poliestireno con arcilla en las Figuras 4.1 y 4.2 mientras que por TEM en la Figura 4.10.

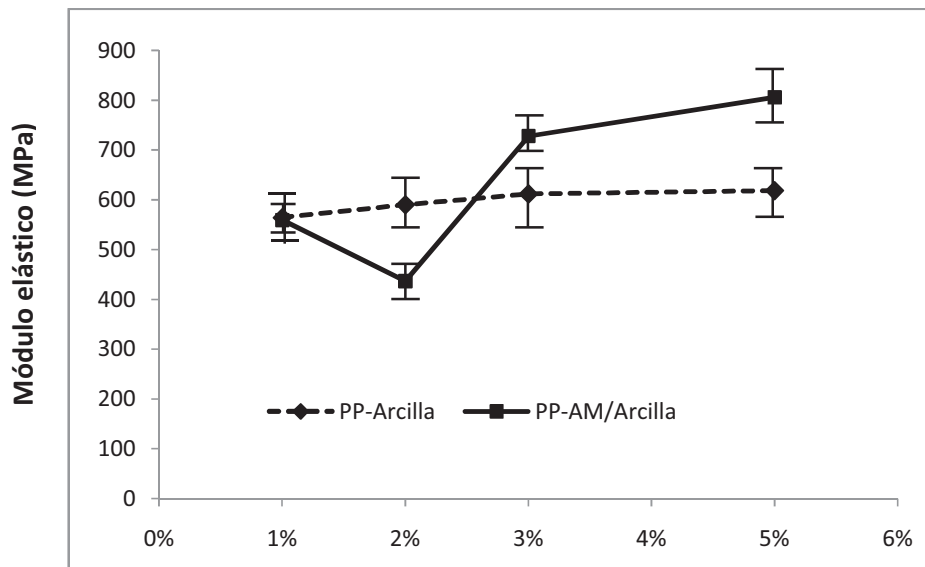
4.2.1.2 Propiedades mecánicas del polipropileno ^(68,69,70)

En la Tabla 4.3 se observan los resultados obtenidos del módulo elástico para el polipropileno con arcilla y polipropileno funcionalizado con arcilla.

Tabla 4.3. Módulo elástico para PP-arcilla y PP-AM/arcilla.

% Arcilla	Módulo elástico	Módulo elástico
	(MPa)	(MPa)
	PP-arcilla	PP-AM/arcilla
0%	636.2	407.9
1%	564.6	559.6
2%	590.3	436.7
3%	611.8	728.4
5%	618.6	806.1

En la grafica 2 se muestran los resultados del módulo elástica para el polipropileno-arcilla y para el polipropileno funcionalizado mezclado con arcilla.



Gráfica 2. Variación del módulo elástico con respecto a la concentración de arcilla para PP-arcilla y PP-AM/arcilla.



El módulo elástico para el polipropileno-arcilla se mantiene casi constante para todas las concentraciones de arcilla. Esto se puede explicar debido a que no hay una buena interacción interfacial entre arcilla-polímero. En contraste con el PP-g-AM el módulo elástico aumentó considerablemente para concentraciones de 3 y 5%. La interacción interfacial polímero-arcilla aumentó debido a la funcionalización del material. Provocando una buena dispersión de la arcilla en el interior de la matriz polimérica. Esta estructura exfoliada se muestra en las micrografías por TEM en la Figura 4.9.

Las interacciones interfaciales entre la arcilla y la matriz polimérica demuestran que es un factor importante y que influye sobre las propiedades mecánicas del material.

Los valores altos en las propiedades mecánicas sugieren que hubo una buena adhesión entre el material y la arcilla.

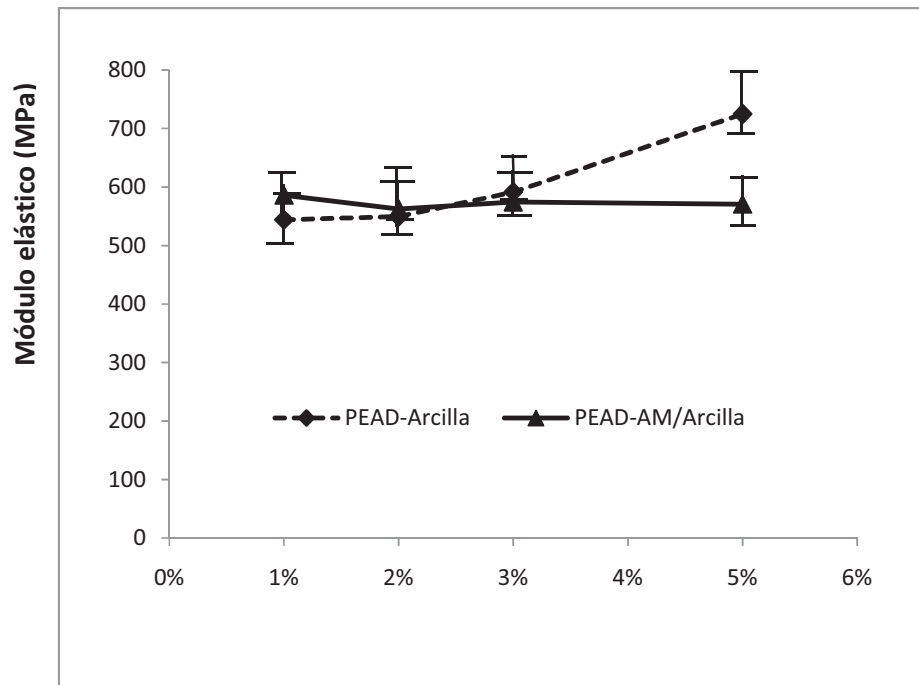
4.2.1.3 Propiedades mecánicas del polietileno ⁽⁷¹⁾

Los resultados obtenidos del módulo elástico para los nanocompuestos de PEAD, preparados al agregar diferentes cantidades de arcilla, se muestran en la Tabla 4.4 y Gráfica 3.

Tabla 4.4. Módulo elástico para PEAD-arcilla y PEAD-AM/arcilla.

% Arcilla	Módulo elástico	Módulo elástico
	(MPa)	(MPa)
	PEAD-arcilla	PEAD-AM/arcilla
0%	809.3	512.8
1%	544.0	586.3
2%	549.5	562.7
3%	591.5	574.4
5%	725.0	570.9





Gráfica 3. Variación del módulo elástico con respecto a la concentración de arcilla para PEAD-arcilla y PEAD-AM/arcilla.

Los resultados para el PEAD-arcilla muestran que el módulo elástico disminuyó cuando se mezcló con la arcilla comparado con el polietileno puro. Pero mejoró para concentraciones de arcilla de 5%.

En cuanto al PEAD-g-AM/arcilla se obtuvo un módulo elástico alto para concentración de arcilla de 1%.

Los resultados bajos del módulo elástica se deben quizás a la baja interacción interfacial entre la arcilla y el polímero y a la poca dispersión en la matriz polimérica. Ver la Figura 4.8 del análisis por microscopia electrónica de Transmisión.

4.3 Resultados de calorimetría diferencial de barrido (DSC).

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una técnica ampliamente utilizada en el campo de los materiales poliméricos, que nos permite obtener información sobre transformaciones de fase, así como de propiedades térmicas relacionadas con aspectos morfológicos y de procesado, entre otros. En la presente tesis se aplica la técnica de calorimetría diferencial de barrido para el análisis térmico del poliestireno, polipropileno y polietileno de alta densidad, para determinar los cambios respectivos en su temperatura de transición vítrea T_g y su temperatura de descomposición.

El calentamiento se llevó a cabo a una velocidad de 10 °C/min.

4.4 Resultados de DSC y TGA para poliestireno.

En la Tabla siguiente se muestran los resultados de DSC y TGA para poliestireno funcionalizado al 5% de arcilla. Los termogramas obtenidos se muestran en el Apéndice II.

Tabla 4.8. Resumen de resultados de DSC y TGA para poliestireno al 5% de arcilla.

Material	DSC	TGA
PS-sin modificar	102.79°C	276.56°C
PS-arcilla	97.87°C	281.09°C
PS-g-AM/arcilla	92.31°C	278.97°C

En esta tabla se puede observar que la presencia del anhídrido maléico y de la arcilla provoca una disminución en la T_g del material tanto para el PS-arcilla como para el PS-g-AM/arcilla.

Esta disminución se puede atribuir al aumento de volumen libre debido a la inclusión de la arcilla en la matriz polimérica produciendo un efecto plastificante. La adición de la arcilla favorece la conductividad térmica del material provocando la movilidad de sus moléculas y por consiguiente la disminución de su T_g , que hace que inclusive, disminuyan sus propiedades mecánicas de tensión comparado con el poliestireno puro.

Los resultados de DSC para poliestireno demuestran que para el PS-arcilla disminuye 4.92°C comparado con el PS sin modificar. La causa probable de esta disminución es que se formaron agregados de arcilla de tamaño considerable en el interior de la matriz polimé-



rica. Esto crea espacios intersticiales y aumenta el volumen específico del polímero, favoreciendo los movimientos moleculares y por consiguiente la disminución de la Tg.

Lo anterior pasa también con el poliestireno funcionalizado, que disminuye su Tg hasta 10.48°C ambos comparados con el poliestireno puro. Esta disminución aun mayor también se puede atribuir, no solo a los agregados de la arcilla que se formaron, sino también a la presencia de anhídrido maléico, que funciona como plastificante.

Por otro lado, en los datos de TGA obtenidos, podemos ver que, para el sistema PS-arcilla, la temperatura de descomposición es más alta que para el PS puro. Esto se puede atribuir a que existe una buena interacción superficial entre los agregados de arcilla y la matriz polimérica. De igual manera sucede para el sistema PS-g-AM/arcilla, aunque aquí es un poco menor, quizá debido a la presencia de moléculas de anhídrido maléico que no hayan reaccionado con el polímero y que favorezcan la descomposición. Este análisis se efectuó a temperaturas de 25 a 600 °C.

4.5 Resultados de DSC y TGA para polipropileno.

En la Tabla siguiente se muestran los resultados de DSC y TGA para polipropileno funcionalizado al 5% de arcilla. Los termogramas obtenidos se muestran en el Apéndice II.

Los resultados de DSC se efectuaron desde 25 a 200 °C y el TGA desde 25 a 600 °C.

Tabla 4.9. Resumen de resultados de DSC y TGA para polipropileno al 5% de arcilla.

Material	DSC	TGA
PP-sin modificar	165.78°C	226.52°C
PP-arcilla	161.37°C	221.5°C
PP-g-AM/arcilla	157.47°C	230.30°C

Para el caso del polipropileno con arcilla, la Tg disminuye 4.41°C comparado con el material puro. Esta disminución la podemos relacionar a la gran cantidad de agregados que hay en la matriz polimérica y que crean espacios intersticiales que favorecen la disminución de la Tg.

En tanto que para el PP funcionalizado disminuye 8.31°C también comparado con el material puro. Esta gran disminución la podemos atribuir, no solo a la gran cantidad de agrega-



dos, sino también a las moléculas de anhídrido maléico que no reaccionaron y que funciona como plastificante haciendo disminuir aun más la Tg.

En lo que respecta al análisis termogravimétrico (TGA), el valor más alto se obtiene para el PP funcionalizado (230.3 °C) mezclado con arcilla. Este aumento en su temperatura de descomposición de 3.78°C es quizá debido a su mejor afinidad interfacial existente entre la arcilla y la matriz polimérica funcionalizada. Además, otro factor importante es la dispersión de la arcilla que ocurre mejor en la matriz polimérica funcionalizada que en la que no está modificada. Esto lo podemos ver en las micrografías tomadas por microscopía electrónica de barrido (Figuras 4.5 y 4.6) y, aun mejor en la de microscopía de transmisión (Figura 4.9), en las que podemos observar el tamaño de los agregados y el tipo de dispersión.

4.6 Resultados de DSC y TGA para PEAD.

En la Tabla siguiente se muestran los resultados de DSC y TGA para PEAD funcionalizado al 5% de arcilla. Los termogramas obtenidos se muestran en el Apéndice II.

Los resultados de DSC se efectuaron desde 25 a 250 °C y el TGA desde 25 a 600 °C.

Tabla 4.10. Resumen de resultados de DSC y TGA para PEAD al 5% de arcilla.

Material	DSC	TGA
PEAD-sin modificar	138.89°C	380.01°C
PEAD-arcilla	129.72°C	392.00°C
PEAD-g-AM/arcilla	132.65°C	383.45°C

Finalmente, los resultados obtenidos para el PEAD de los cuales podemos decir que, la Tg disminuye 9.17°C para el PEAD con arcilla y 6.24°C para el PEAD funcionalizado comparados con el PEAD sin modificar. Esta variación en las temperaturas la podemos relacionar con los agregados de arcilla en la matriz polimérica y con la concentración de anhídrido maléico presente que no haya reaccionado y que funcione como plastificante en el caso del material funcionalizado.



En lo que respecta a los resultados de TGA, las temperaturas de descomposición aumentan 11.99°C y 3.44°C , respectivamente con respecto al material puro. De la misma forma que en los casos anteriores, esto cambios los podemos relacionar con la interacción polímero-arcilla y para el segundo, a la concentración de anhídrido maléico que de alguna forma favorece la estabilidad térmica del material.

4.7 Análisis por microscopía electrónica de barrido.

Las morfologías fueron examinadas por microscopia electrónica de barrido (SEM) en un equipo marca JEOL modelo JSM-5900LV ubicado en la Facultad de Química edificio "E". Las muestras analizadas son de PS, PP y PEAD funcionalizados al 5% de arcilla.

4.7.1 Resultados de microscopía electrónica de barrido para poliestireno ⁽⁷²⁾

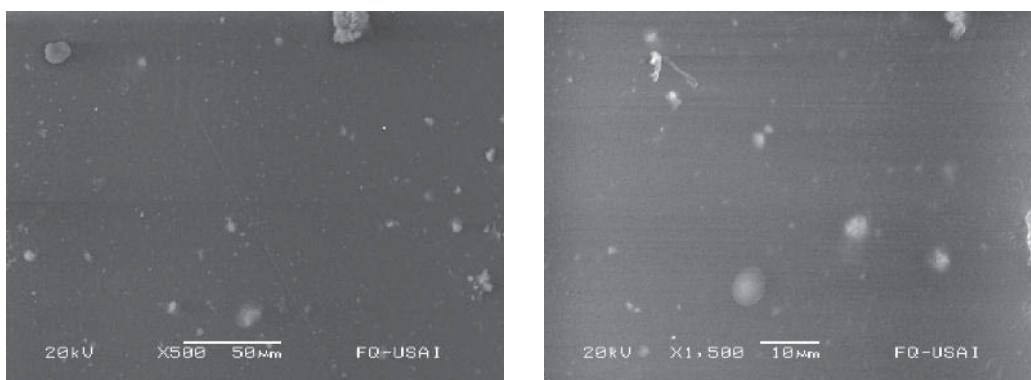


Figura 4.1 Micrografías de PS-con 5% de arcilla.

En estas imágenes obtenidas por SEM se ve la incorporación de la arcilla en la matriz polimérica con una estructura de tipo tactoide. También se muestran agregados de gran tamaño, muy irregulares, formados por cientos o quizá miles de láminas de arcilla. Esto se debe a que la mayor parte de la arcilla se dispersa en agregados de tamaño entre 1 y 5 μm que no se lograron romper eficientemente durante el mezclado. Lo anterior indica que hay poca afinidad entre arcilla y la matriz polimérica. No obstante, también se pueden observar agregados aun más pequeños que indican que por lo menos a ese nivel mejora la dispersión.

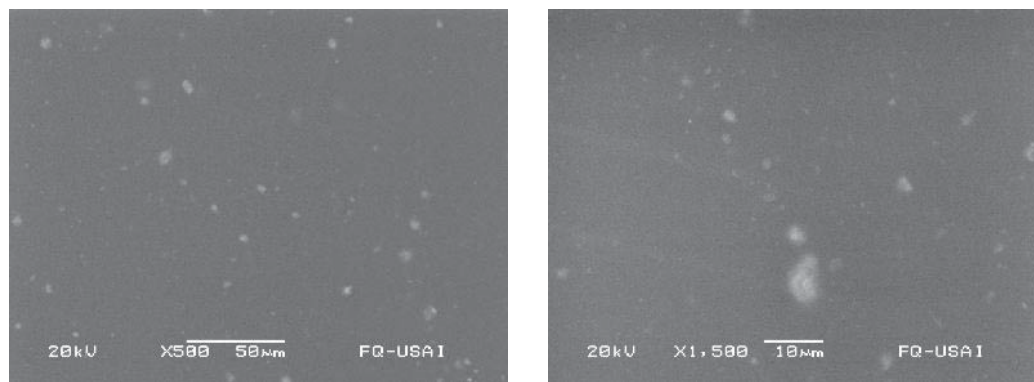


Figura 4.2 Micrografías de PS-g-AM con 5% de arcilla.

En las microfotografías de la figura 4.2, se detecta la presencia de agregados, que aparentemente se ven que tienen una mejor dispersión y menor tamaño que para el PS con arcilla (Figura 4.1). Por lo que podemos concluir que existe una mejor dispersión de la arcilla para el material funcionalizado debido a que presenta agregados de menor tamaño. Lo anterior lo podemos atribuir a que hay una mejor afinidad química entre la matriz del polímero funcionalizado y la arcilla.

4.7.2 Resultados de microscopía electrónica de barrido para PEAD.

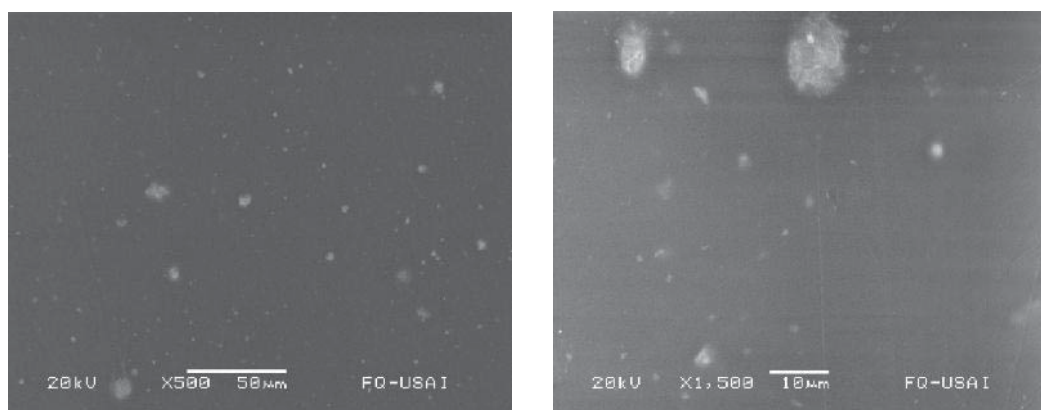


Figura 4.3 Micrografías de PEAD con 5% de arcilla.

En el caso del PEAD con arcilla se puede observar la presencia de agregados de gran tamaño. Esto indica que no hay una muy buena dispersión de la arcilla en el interior de la matriz polimérica. Por consiguiente se puede pensar que el mezclado fue insuficiente e incapaz de romper estos agregados. Su estructura principal se puede considerar tipo tactoide.

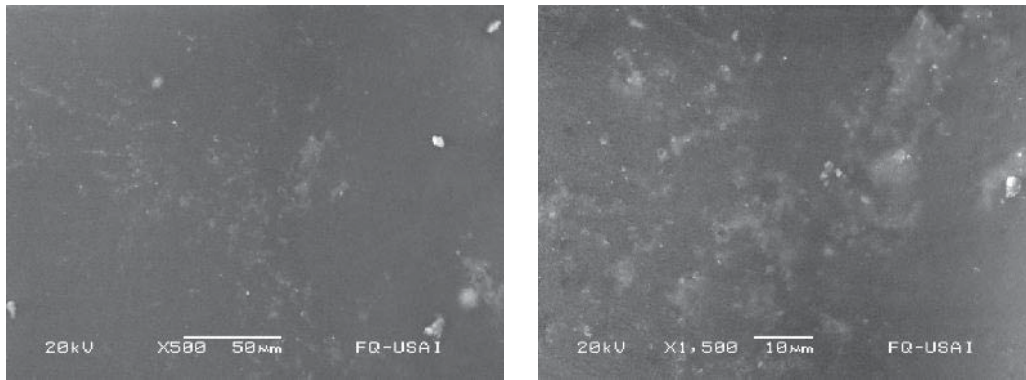


Figura 4.4 Micrografías de PEAD-g-AM con 5% de arcilla

Para el caso del PEAD-g-AM se puede considerar que hay una mejor dispersión de la arcilla en la matriz polimérica, aunque seguimos encontrando agregados de gran tamaño.

4.7.3 Resultados de microscopía electrónica de barrido para PP ⁽⁷³⁾

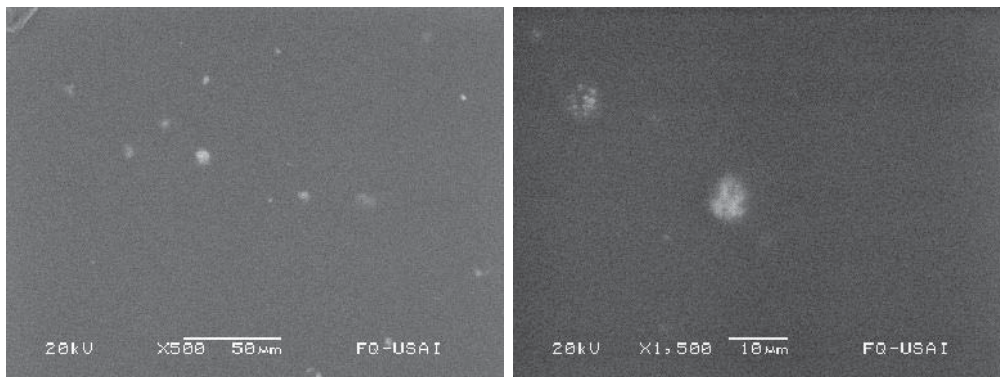


Figura 4.5 Micrografía de PP con 5% de arcilla.

En estas micrografías del polipropileno se observa la generación de agregados de gran tamaño, que reflejan la poca dispersión de la arcilla y que se manifiesta en la disminución de las propiedades mecánicas. Ver Gráfica 2.

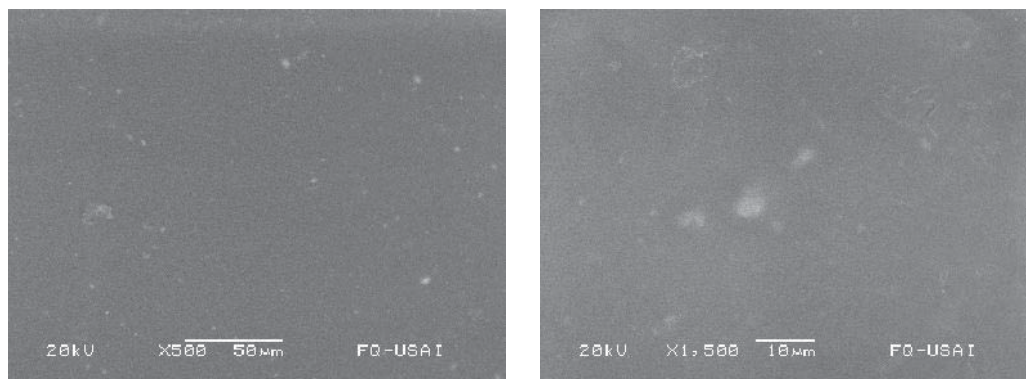


Figura 4.6 Micrografía de PP-g-AM con 5% de arcilla

En estas micrografías se observa que hay una mejor dispersión de la arcilla, quizás debido a la presencia de una mejor afinidad química entre la arcilla y el polímero funcionalizado con anhídrido maléico.

4.8 Análisis por microscopía electrónica de transmisión.

Este tipo de análisis se realizó en un equipo marca JEOL modelo JEM-2010 ubicado en la Facultad de Química edificio “E”.



Figura 4.7 Fotografía del microscopio electrónico de transmisión, Edificio “E” Facultad de Química, UNAM.

4.8.1. Preparación de muestras para análisis por TEM.

Para realizar este tipo de análisis las muestras requieren ser extremadamente finas, para lo cual se requirió cortarlas en un ultra micrótomo ubicado en el Instituto de Física.

Para la preparación de las muestras se hicieron unas piezas en forma de pirámide con la finalidad de tener un soporte con punta y en ella realizar los cortes necesarios y poder determinar la morfología del material.

Es muy importante que los cortes sean precisos y delgados para obtener excelentes resultados en la microscopía electrónica de transmisión. Los cortes son recolectados en una rejilla de cobre y finalmente observados en el microscopio electrónico de transmisión obteniéndose los siguientes resultados.

4.8.2 Resultados de microscopía electrónica de transmisión para PEAD-g-AM/arcilla

(74)

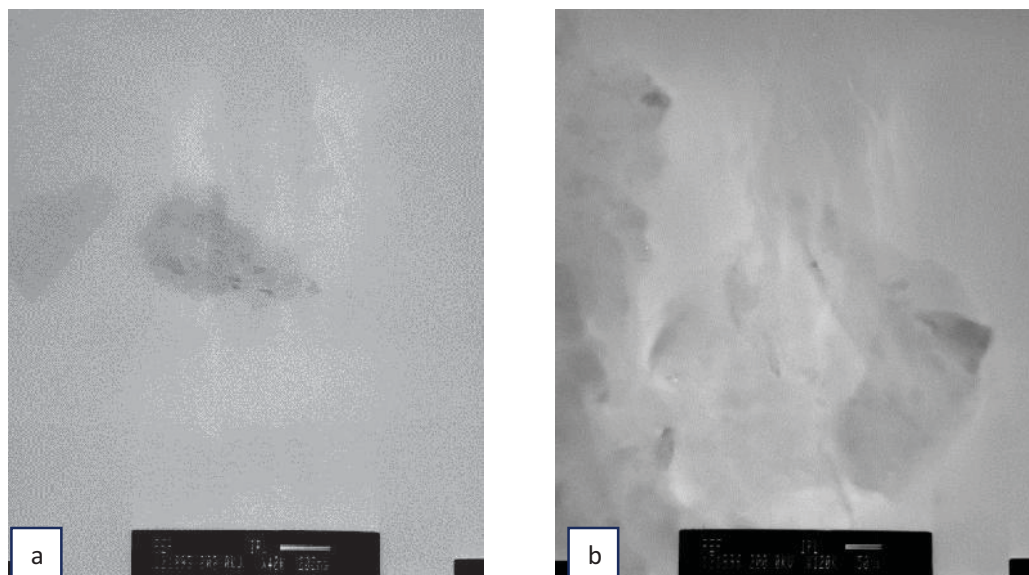


Figura 4.8 Imágenes de TEM para el PEAD-g-AM/arcilla al 5%. a) 200 nm, b) 50 nm.

En estas imágenes se pueden ver grandes cúmulos de arcilla que corresponden al estado tactoide y que demuestran la poca interacción entre el polímero y la arcilla.

En las micrografías obtenidas se aprecia de manera general, una morfología agregada, en donde los agregados están formados por la agrupación de varias laminillas de arcilla. También se ha podido observar algunas zonas con intercalación/exfoliación parcial de la arcilla.

4.8.3 Microscopía electrónica de transmisión para PP-g-AM/arcilla ^(75,76)

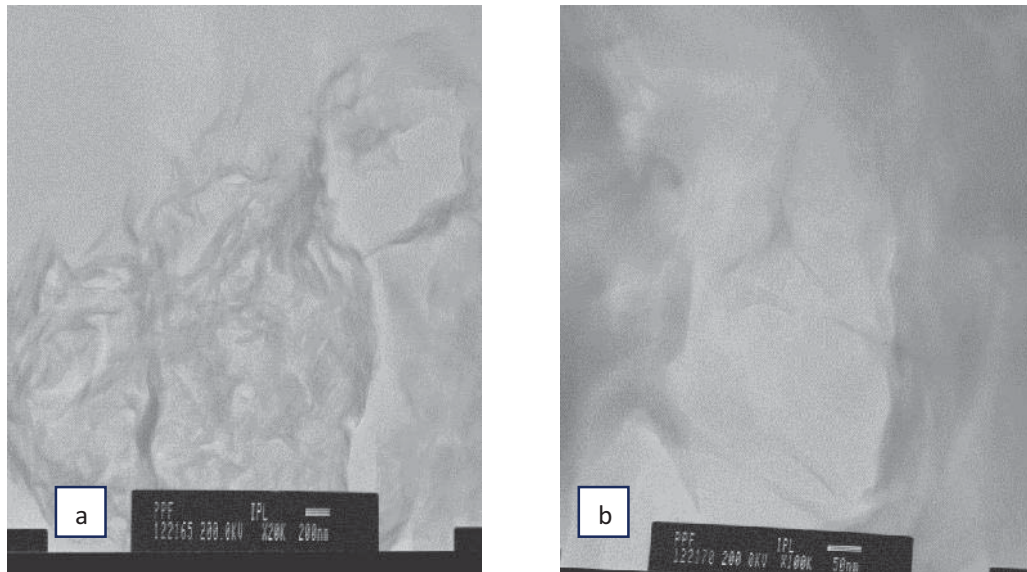


Figura 4.9 Imágenes de TEM para el PP-g-AM con arcilla al 5% a) 200 nm, b) 50 nm.

En estas micrografías se observa una buena dispersión de la arcilla en la matriz polimérica del PP. Se aprecia de manera general una estructura intercalada/exfoliada parcial de la arcilla. Lo cual demuestra que el nanocompuesto presenta una mejor dispersión y mayor afinidad química del sistema.

4.8.4 Microscopía electrónica de transmisión para PS-g-AM/arcilla ^(77,78,79)

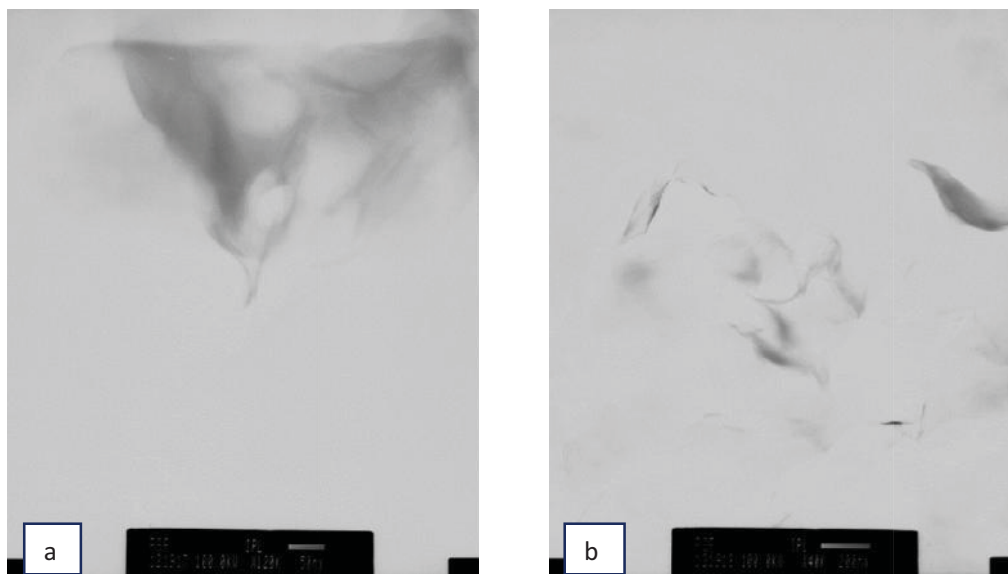


Figura 4.10 Imágenes de TEM para el PS-g-AM con arcilla al 5% a) 200 nm, b) 50 nm.

En estas micrografías obtenidas mediante TEM para el compuesto de poliestireno se observa que la arcilla se encuentra distribuida en forma de agregados en la matriz polimérica. Por lo que se puede asumir que presenta una estructura compuesta de agregación e intercalación. Aunque presenta zonas con estructura exfoliada como se aprecia en las micrografías.

Conclusiones

Se logró la funcionalización de poliestireno, polipropileno y polietileno utilizando diferentes variables de procesamiento. Una de las variables fundamentales para llevar a cabo la funcionalización fue la velocidad de extrusión expresada en RPM. El mezclado fue fundamental ya que permitió que los componentes de la reacción se dispersaran homogéneamente en el interior de la matriz polimérica y aumentar la probabilidad de injercción del anhídrido maléico.

Lo anterior se pudo comprobar a través del análisis por FTIR que provee evidencias de reacción entre el anhídrido maléico y los diferentes materiales durante el proceso de extrusión. En estos diagramas aparecen picos o bandas de longitudes de onda característicos de grupos carbonilo pertenecientes al anhídrido maléico injertado en las cadenas poliméricas.

En el poliestireno se obtuvo un grado de funcionalización mayor que en los otros materiales debido quizás a que en su estructura molecular, los grupos fenilo se encuentran distribuidos al azar y esto hace que los componentes de reacción se dispersen con cierta facilidad en toda la matriz polimérica y aumente la probabilidad de reacción. En comparación con los otros materiales que están formados por cadenas lineales básicamente y casi no hay intersticios entre ellas. Esto hace más difícil el mezclado entre los componentes y por consiguiente se obtiene un grado de funcionalización menor.

Estas características se deben a que las fuerzas intermoleculares son muy bajas, así como las barreras de rotación en la parte amorfa que permite que las láminas de polímero se desplacen más fácilmente.

También se llevó a cabo la formación de nanocompuestos formados por polipropileno, polietileno y poliestireno en los cuales se incorpora la arcilla montmorillonita para formar los nanocompuestos.

En cuanto a las propiedades mecánicas de los nanocompuestos preparados con arcilla se observa que el módulo elástico fue en aumento con forme se aumentaba la concentración de arcilla. Obteniéndose mejores resultados a concentración de 5% de arcilla. Esto sucede para los materiales con arcilla y para los materiales funcionalizados con arcilla.

De manera general, el incremento en las propiedades mecánicas exclusivamente el módulo elástico, puede ser debido a la presencia de grupos polares del anhídrido maléico que inter-



actúan con la arcilla favoreciendo su compatibilidad con los grupos de la matriz polimérica funcionalizada.

Por otro lado, en las imágenes presentadas por Microscopia electrónica de barrido se puede observar que todos los agregados de arcilla están dispersos de manera no tan homogénea en el seno de la matriz polimérica y que van desde 1 μm hasta 10 μm , es decir, presentan una estructura intercalada y en algunas zonas la estructura es exfoliada parcial.

Generalmente, los materiales compuestos de matriz funcionalizada con anhídrido maléico presentan un mayor grado de dispersión de la arcilla ya que los agregados son de menor tamaño. Lo anterior se puede corroborar con mayor detalle en las micrografías por TEM en las cuales se alcanza a ver la dispersión y tamaño de la arcilla.

Las morfologías obtenidas para los sistemas con arcilla demuestran que tienen una estructura combinada entre tactoide e intercalada, en tanto que los sistemas funcionalizados presentan zonas con estructura intercalada/exfoliada parcial.

Con las técnicas microscópicas se lograron visualizar zonas de estructura tactoides, intercaladas y exfoliadas en los sistemas polímero-g-AM/arcilla. Estas zonas con estas estructuras son las responsables de la mejoría en el módulo elástico.

Las altas temperaturas generan radicales libres por la descomposición térmica del iniciador generándose así la abstracción de átomos de hidrógeno de la cadena del polímero y la adición del monómero insaturado lográndose la funcionalización.

Reacciones indeseadas como la homopolimerización del anhídrido maléico, entrecruzamiento y degradación de los materiales fueron problemas a enfrentar en los procesos de funcionalización y en la preparación de los nanocompuesto ya que afectaron principalmente el módulo elástico.



Referencias bibliográficas

- 1.- Odian G. "Principles of Polymerization", 3era edition, Editorial Wiley, New York 1991.
- 2.- Katime I. "Química Física Macromolecular", Servicio Editorial de la Universidad del País Vasco, Bilbao 1994.
- 3.- Influencia de la morfología sobre las propiedades mecánicas de nanocompuestos y mezclas de polímeros. Carmen Rosales, Rosestela Perera, Mireya Matos, Thierry Poirier, Hector Rojas, Jordana Palacios, Sharon Quintana. Rev. LatinAm. Metal. Mater.2006; 26(1),3-19. www.polimeros.labb.usb.ve/RLMM/home.html.
- 4.- Synthesis of polystyrene-clay nanocomposites. X. Fu, S. Qutubuddin. Materials Letters. 2000, 42 (1-2), 12-15.
- 5.- Graft Copolymers of Maleic Anhydride and Its Isostructural Analogues: High Performance Engineering Materials. Zakir M. O. Rzayev. International Review of Chemical Engineering, volume 3, _o 2, March, 2011, Int. Rev.Chem. Eng., 3(2011) 153-215.
- 6.- Crystallization and Dynamic Mechanical Properties of Polypropylene/Polystyrene Blends Modified with Maleic Anhydride and Styrene. Yu Zhang, Yongping Huang, Kan-cheng Mai. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 96, 2038–2045 (2005).
- 7.- Effect of addition of multifunctional monomers on one-step reactiva extrusion off PP-PS blends. Xu-ming Xie, Xiao zheng. Materials and design 22, 2001, 11-14.
- 8.- Functionalization of isotactic polypropylene with maleic anhydride by reactive extrusion: mechanism of melt grafting. Dean Shi, Jinghui Yang, Zhanhai Yao, Yong Wang, Hongliang Huang, Jinghua Yin, Giovanna Costa. Polymer 42 (2001) 5549-5557.
- 9.- Grafting of maleic anhydride onto polypropylene by reactive extrusion. S. H. P. Bettini, J. A. M. Agnelli. Journal of Applied Polymer Science, Volume 85, Issue 13, pages 2706–2717, 23 September 2002.
- 10.- Grigoryeva, O. & Karger-Kocsis, J. - European Polymer Journal, 36, p.1419-1429 (2000).
- 11.- Pal, J.; Ghosh, A. & Singh, H. - European Polymer Journal, 44, p.1261-1274 (2008).
- 12.- Kelar, K. & Jurkowski, B. – Polymer, 41, p.1055:1061 (2000).



- 13.- Clark, D.; Baker, W. & Whitney, R. – Journal of Applied Polymer Science, 79, p.96107 (2001).
- 14.- Passaglia, E.; Coiai, S. & Augier, S. - Progress in Polymer Science, 34 (9), p.911-947 (2003).
- 15.- Zhai, H.; Xu, W.; Guo, H.; Zhou, Z.; Shen, S. & Song, Q. - European Polymer Journal, 40, p.2539-2545 (2004).
- 16.- Passaglia, E.; Corsi, L.; Aglietto, M.; Ciardelli, F.; Michelotti, M. & Suffredini, G. Journal of Applied Polymer Science, 87 , p.14-23 (2003).
- 17.- Qiu, W.; Endo, T. & Hirotsu, T. - European Polymer Journal, 41, p.1979-1984 (2005).
- 18.- Krivoguz, Y.; Guliyev, A. M. & Pesetskii, S. S. - Express Polymer Letters, 4 (3), p.161-170 (2010).
- 19.- Chung, M. - Functionalization of polyolefins. Academic Press, Pennsylvania State University 2002.
- 20.- Li, C.; Zhang, Yong & Zhang, Yinxi. - Polymer Testing, 22, p.191-195 (2003).
- 21.- Zhang, Y.; Chen, J. & Li, H. – Polymer, 47, p.4750-4759 (2006).
- 22).- Effect of polyolefin structure on maleic anhydride grafting. A.V. Machado, J.A. Covas, M. van Duin. Polymer 42 (2001) 3649-3655.
- 23).-Melt grafting of maleic anhydride onto low-density polyethylene/polypropylene blends. Chaoqin Li, Yong Zhang, Yinxi Zhang. Polymer Testing 22 (2003) 191–195.
- 24.- Grigoryeva, O. & Karger-Kocsis, J. - Eur. Polym. J., 36, p.1419 (2000). Clark, D.; Baker, W. & Whitney, R. – J. Appl. Polym. Sci., 79, p.96 (2001).
- 25.- Reactive processing of polymers: Functionalisation of ethylene-propylene diene terpolymer (EPDM) in the presence and absence of a co-agent and effect of functionalised EPDM on compatibilisation of poly(ethylene terephthalate)/EPDM blends. S. Al-Malaika, W. Kong. Polymer Degradation and Stability 90 (2005) 197-210.
- 26.- D. Shi, J. Yang, Z. Yao. “Functionalization of isotactic polypropylene with maleic anhydride by reactive extrusion: mechanism of melt grafting”. Polymer. Vol. 42. 2001. pp. 5549-5557.



- 27.- Arellano Suarez Antonio. Síntesis, funcionalización y acoplamiento de polibutadieno alto trans. Tesis de licenciatura, f,q. unam, 2003.
- 28- S. Malaika, W. Kong. “Reactive processing of Polymers: Effect of In Situ Compatibilization on characteristics of blends of Polyethylene Terephthalate and Ethylene-Polypropylene Rubber”. Polymer. Vol. 46. 2005. pp. 209-228.
- 29- Starch-based nanocomposites by reactive extrusion processing. Sathya B Kalambur; Syed SH Rizvi: Polymer International, Volume 53, Number 10, October 2004 , pp. 1413-1416(4).
- 30.- Modificación de diferentes polietilenos mediante extrusión reactiva. A. Rosestela Perera Benazar. UNIVERSIDAD SIMON BOLIVAR. Julio de 1999.
- 31.- Deng, J. P.; Yang, W. T. & Ranby, B. - European Polymer Journal, 38, p.1449-1455 (2006).
- 32.- Crystallization and Dynamic Mechanical Properties of Polypropylene/Polystyrene Blends Modified with Maleic Anhydride and Styrene. Yu Zhang, Yongping Huang, Kan-cheng Mai Journal of Applied Polymer Science, Vol. 96, 2038–2045 (2005).
- 33.- Influencia de la morfología sobre las propiedades mecánicas de nanocompuestos y mezclas de polímeros. Carmen Rosales, Rosestela Perera, Mireya Matos, Thierry Poirier, Hector Rojas, Jordana Palacios, Sharon Quintana. Revista Latinoamericana de Metalurgia y materiales, 2006,26 (1), 3-19.
- 34.- Effect of addition of multifunctional monomers on one-step reactive extrusion of PP-PS blends Xu-ming Xie, Xiao Zheng Materials and Design. 22, 2001. pp 1114
- 35.- G. S. Paulo, A. Campos, C. A. Márcia. “Grafting of Tetrahydrophthalic and Maleic Anhydride Onto polyolefins in solution”. Chem Soc. Vol. 15. 2004. pp. 532-540.
- 36.- M. Y. Pedram, H. R. Vega, B. Quijada. “Melt Functionalization of polypropylene with Methyl Esters of Itaconic Acid”. Polymer. Vol. 42. 2001. pp. 4751-4758.
- 37.- K. Pandey, K. R. Reddy, A. P. Kumar, R.P. Singh, An overview on the degradability of polymer nanocomposites. Polymer Degradation and Stability 88 (2005) 234-250.
- 38.- López-Quintanilla et al. (Journal of Applied Polymer Science, 2006, 100, 6, 4748).



- 39.- Graft Copolymers of Maleic Anhydride and Its Isostructural Analogues: High Performance Engineering Materials Zakir M. O. Rzayev International Review of Chemical Engineering, volume 3. March, 2011 Int. Rev.Chem. Eng., 3(2011) 153-215.
- 40.- A flammability performance comparison between and synthetic and natural clays in polystyrene nanocomposites. A.B. Morgan, L. Chu, J. D harris. Fire and materials 29 (2005) 213-229.
- 41.- Ch. Chiang, Ch. M. Ma, Synthesis, Characterization and thermal Properties of novel Phenolic Resin/silica Nanocomposites. Polymer degradation and Stability. 83 (2004) 207-214.
- 42.- Modificación de polipropileno injertado con anhídrido maléico utilizando una amina alifática en estado fundido. Jorge Luis Rables Olivares, Sofia Vazquez. Ingenierías, Julio-Septiembre 2008, Vol. XI, Num. 40.
- 43.- Estructura general de las arcillas utilizadas en la preparación de nanocompuestos poliméricos. Edgar A. Franco Urquiza, Maria Lluisa MasPOCH Ruldua. Ingenierías, Julio-Septiembre 2009, Vol. XII, Num. 44.
- 44.- Maleic anhydride-grafted polypropylene: FTIR study of a model polymer grafted by ene-reaction. M. Slavovs, M. Laurent, J. Devaux, V. Carlier. Polymer 46 (2005) 8062–8067.
- 45.- Functionalization of isotactic polypropylene with maleic anhydride by reactive extrusion: mechanism of melt grafting. Dean Shi, Jinghui Yang, Zhanhai Yao, Yong Wang, Hongliang Huang, Jinghua Yin, Giovanna Costa. Polymer 42 (2001) 5549-5557.
- 46.- Study on styrene-assisted melt free-radical grafting of maleic anhydride onto polypropylene. Ying Li, Xu-Ming Xie, Bao-Hua Guo. Polymer 42 (2001) 3419-3425.
- 47.- Caracterización de un proceso químico mediante la técnica de Taguchi. M.C. Salvador Bernal Galván. Dr. Rodolfo Trejo Vázquez. Conciencia Tecnológica, núm. 17, 2001. Instituto Tecnológico de Aguascalientes.
- 48.- El diseño experimental y los métodos de Taguchi: Conceptos y aplicaciones en la industria farmacéutica. Enrique Yacuzzi (Universidad del CEMA), Fernando Martín, (Aventis Pharma) Hugo Marcelo Quiñones, (Universidad del CEMA) Matías Julián Popovsky, (Universidad del CEMA).
- 49.- Caracterización de un proceso químico mediante la técnica de Taguchi. M.C. Salvador Bernal Galván, Dr. Rodolfo Trejo Vázquez. Instituto Tecnológico de Aguascalientes, Departamento de Ingeniería Química y Bioquímica.



- 50.- Physical chemistry of macromolecules : basic principles and issues / S. F. Sun.–2nd ed. Cap.17. 400-424.
- 51.- Polymer viscoelasticity stress and strain in practice. Evaristo Riande, Ricardo Díaz Calleja, Margarita G. Prolongo. Cap. 2, 29-62.
- 52.- Fundamental principles of polymeric materials. Second edition. Stephen L. Rosen. Cap.8. pag.103-115.
- 53.- Propiedades térmicas de polímeros de fase co-continua nanoestructurados por mezcla-reactiva. Miguel E. Córdova, Arnaldo T. Lorenzo, Alejandro J. Müller, Ludwik Leibler Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, 2009, S2 (1): 139-140.
- 54.- Tensile properties of polyethylene-layered silicate nanocomposites. M.A. Osman, J.E.P. Rupp, U.W. Suter, Polymer, 46 (2005) 1653.
- 55.- An Introduction to the mechanical properties of solid polymers / I. M. Ward and J. Sweeney. – 2nd ed. Cap.2 19-30.
- 56.- Estudio de materiales nanocompuestos a base de PPgMAH y nanoarcilla (NaMMT modificada con etanol amina) sobre las propiedades finales. Tesis. Nidia Carolina Fuentes López. 2007. IPN, Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas.
- 57.- Grafting of Maleic Anhydride on Polyethylene in a Homogeneous Medium in the Presence of Radical Initiators. Mousa Ghaemy, Solaiman Roohina Iranian. Polymer Journal Volume 12 Number 1 (2003).
- 58.- Maleic Anhydride Grafting onto HDPE by In situ Reactive Extrusion and its Effect on Intercalation and Mechanical Properties of HDPE/Clay Nanocomposites. Mahmood Mehrabzadeh , Musa R Kamal , and Gustavo Quintana Iranian Polymer Journal 18 (10), 2009, 833-842.
- 59.- Síntesis y caracterización de un agente compatibilizante a partir de polietileno funcionalizado con anhídrido maléico y 4- minopiridina. María J. Rojas, Blanca Rojas de Gascue, Rita V. Tenía. Rev. Latin Am. Metal. Mat. 2012; S5: 43-46
- 60.- Funcionalización de Polietileno de Baja Densidad con Anhídrido Maleico en Estado Fundido. Manuel Guzmán, Edwin A. Murillo. Polímeros, vol. 24, n. 2, p. 162-169, 2014.
- 61.- Studies on Morphology and Mechanical Properties of Dispersing Intercalated Silane Montmorillonite in Polypropylene. Matrix Sung-Po Liu. Polymer Composites. 2011 1390-1397.



- 62.- Y. Kim and J.L. White, *J. Appl. Polym. Sci.*, 96, 1888 (2005).
- 63.- A One-Step Preparation of Compatibilized Polypropylene-Nanocomposites by Reactive Extrusion Processing. Z. M. O. RZAEV, A. YILMAZBAYHAN, E. ALPER *Advances in Polymer Technology*, Vol. 26, No. 1, 41–55 (2007).
- 64.- Modification of Polystyrene by Reactive Extrusion with Peroxide and Trimethylolpropane Triacrylate. Byung Kyu Kim, Kyung Ho Shon, Han Mo Jeong. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 92, 1672–1679 (2004).
- 65.- Preparation of functionalized polystyrene by reactive extrusion and its blend with polyamide 6. Won Ho Jo and Chan Dong Park and Moo Sung Lee. *POLYMER* Volume 37 Number 9, 1996.
- 66.- Fracture of Polystyrene/Clay and Polystyrene/Nanoporous Silica Nanocomposites. Mark E. Walter and Prashant Sholapurmath. *Mechanical Engineering*, The Ohio State University, Columbus, OH 43210.
- 67.- Modification of Polystyrene by Reactive Extrusion with Peroxide and Trimethylolpropane Triacrylate Byung Kyu Kim, Kyung Ho Shon, Han Mo Jeong *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 92, 1672–1679 (2004).
- 68.- Functionalization of isotactic polypropylene with maleic anhydride by reactive extrusion: mechanism of melt grafting. Dean Shi, Jinghui Yang, Zhanhai Yao, Yong Wang, Hongliang Huang, Jinghua Yin. *Polymer* 42 (2001) 5549-5557.
- 69.-Grafting of maleic anhydride onto polypropylene by reactive extrusion. S. H. P. Bettini, J. A. M. Agnelli. *Journal of Applied Polymer Science*. Volume 85, Issue 13, pag 2706–2717, 23 September 2002.
- 70.- Grafting of maleic anhydride onto polypropylene by reactive extrusion. Bettini, S. H. P. and Agnelli, J. A. M. *Journal of Applied Polymer Science*, (2002), 85: 2706–2717. doi: 10.1002/app.10705.
- 71.- Studies on mechanical properties of dispersing intercalated silane montmorillonite in low density polyethylene matrix. Sung-Po Liu, Liang-Chun Tu. *International Communications in Heat and Mass Transfer*. 38 (2011) 879-886.
- 72.- Polypropylene–clay nanocomposites: effect of compatibilizing agents on clay dispersion. D. García-López, O. Picazo, J.C. Merino, J.M. Pastor. *European Polymer Journal* 39 (2003) 945–950.



73.- Nanoarcillas y su aplicación en polímeros. Carmen Rosales, Rosestela Perera, Mireya Matos, Vicente Contreras, Jordana Palacios, Karina Nuñez, Miren Ichazo, Jeanette González, Héctor Rojas, María G. Areinamo, Norky Villarreal, José María Pastor. Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, 2009, S2 (1): 27-28.

74.- Polymer nanotechnology: Nanocomposites. D.R. Paul, L.M. Robeson. Polymer 49 (2008) 3187–3204.

75.- Mechanical Properties, Morphology and Crystal Structure of Polypropylene/Chemically Modified Attapulgite Nanocomposites. Jianjun Chen, Jinyao Chen, Shipeng Zhu, Ya Cao, Huilin Li. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 121, 899–908 (2011).

76.- Functionalization, Compatibilization and Properties of Polyolefin Composites with Natural Fibers. Mariano Pracella, Md. Minhaz-Ul Haque and Vera Alvarez. Polymers 2010, 2, 554-574.

77.- Preparation of polystyrene–clay nanocomposite by solution intercalation technique. PKPAUL, S A HUSSAIN, D BHATTACHARJEE and M PAL. Bull. Mater. Sci., Vol. 36, No. 3, June 2013, pp. 361–366.

78.- Kinetic analysis of the thermal degradation of polystyrene/montmorillonite nanocomposite. Serge Bourbigot, Jeffrey W. Gilman, Charles A. Wilkie. Polymer Degradation and Stability 84 (2004) 483e492.

79.- Preparation of functionalized polystyrene by reactive extrusion and its blend with polyamide 6. Won Ho Jo and Chan Dong Park and Moo Sung Lee. POLYMER Volume 37 Number 9, 1996.



Anexo I

A) Diagramas de infrarrojo en donde no hubo funcionalización del PS.

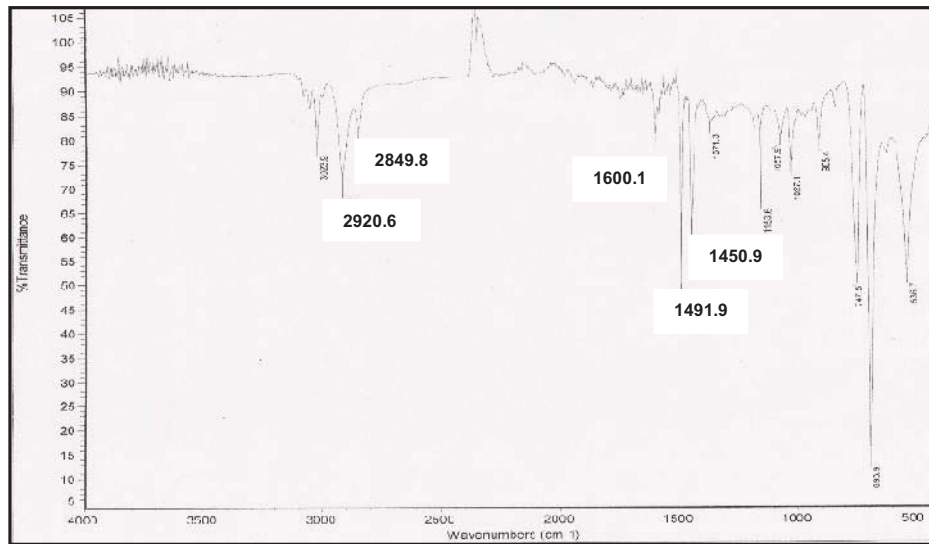


Figura A.1. FTIR para Poliestireno modificado con AM y PDC del experimento 1.

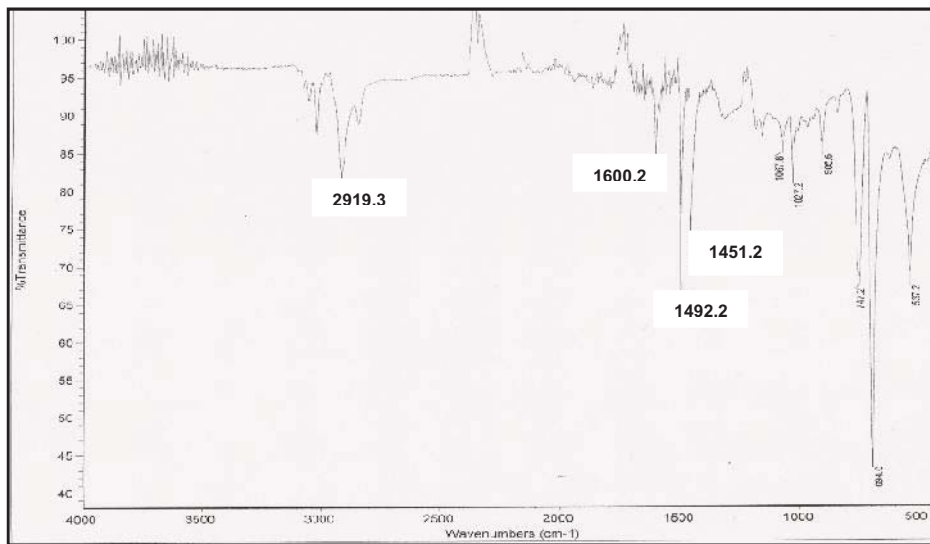


Figura A.2. FTIR para Poliestireno modificado con AM y PDC del experimento 3.

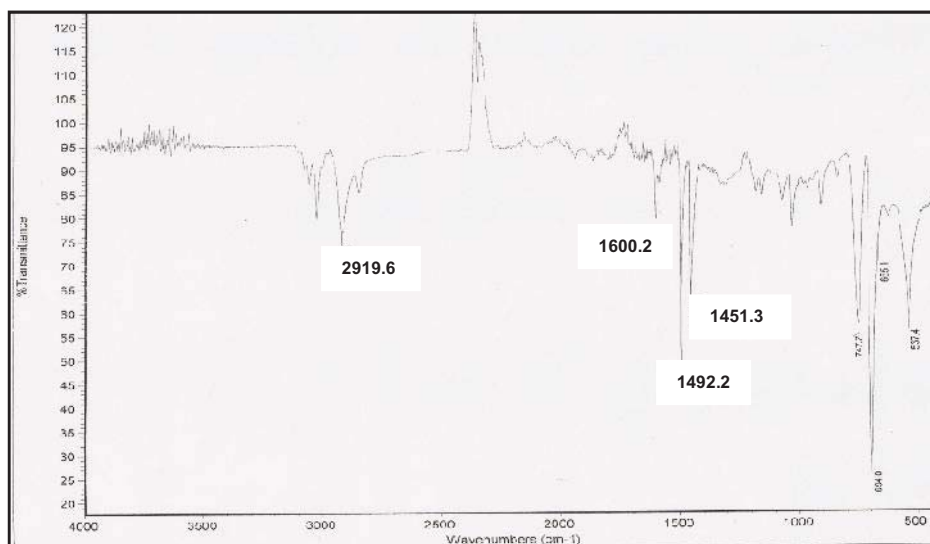


Figura A.3. FTIR para poliestireno modificado con AM y PDC del experimento 5.

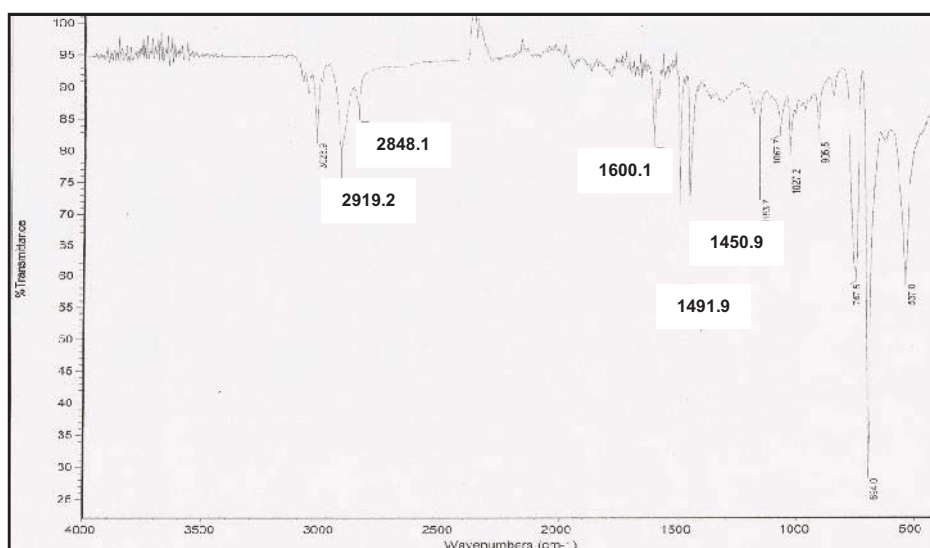


Figura A.4. FTIR para Poliestireno modificado con AM y PDC del experimento 6.

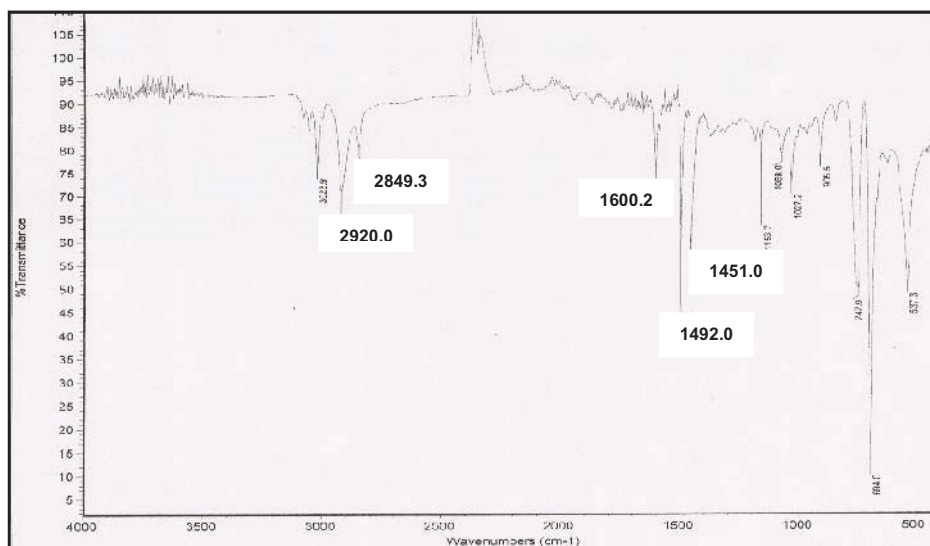


Figura A.5. FTIR para Poliestireno modificado con AM y PDC del experimento 7.

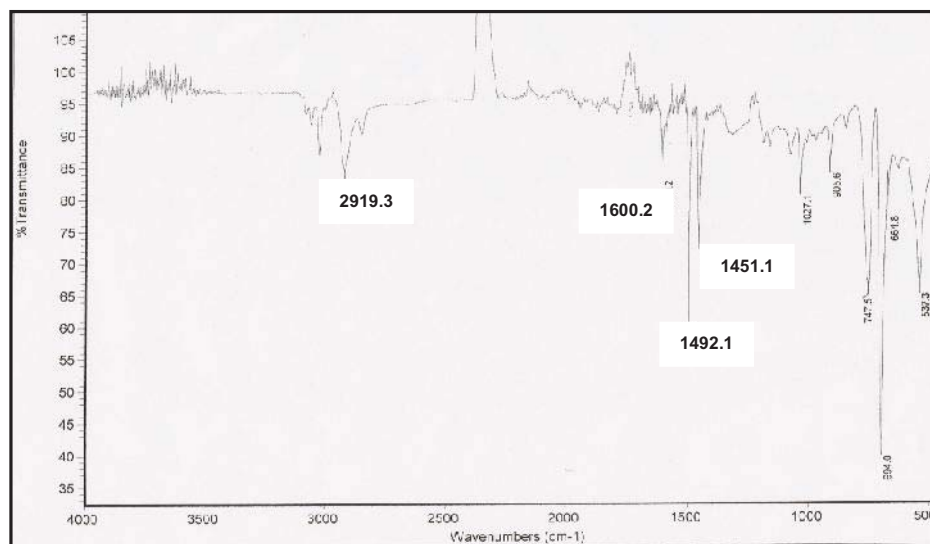


Figura A.6. FTIR para Poliestireno modificado con AM y PDC del experimento 8.

B) Diagramas de infrarrojo en donde no hubo funcionalización del PEAD.

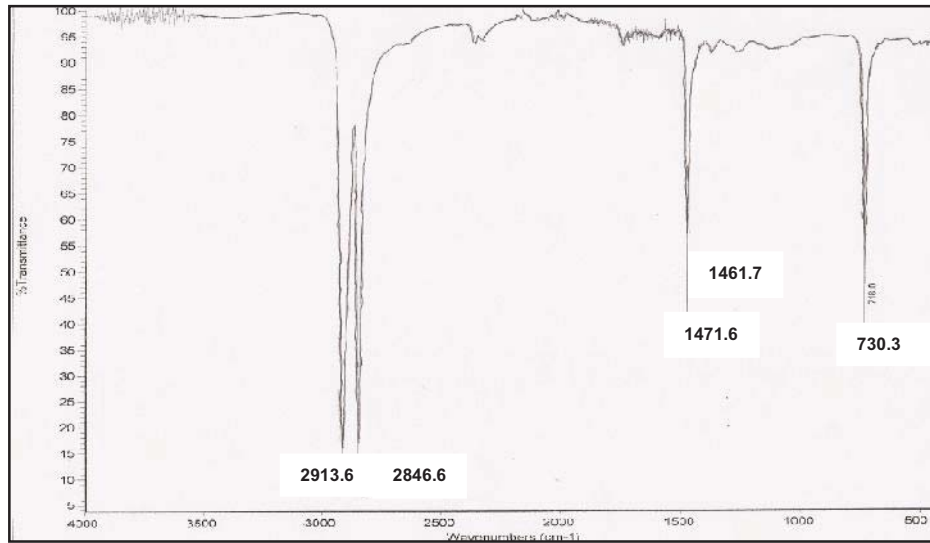


Figura B.1 FTIR para PEAD modificado con AM y PDC del experimento 1.

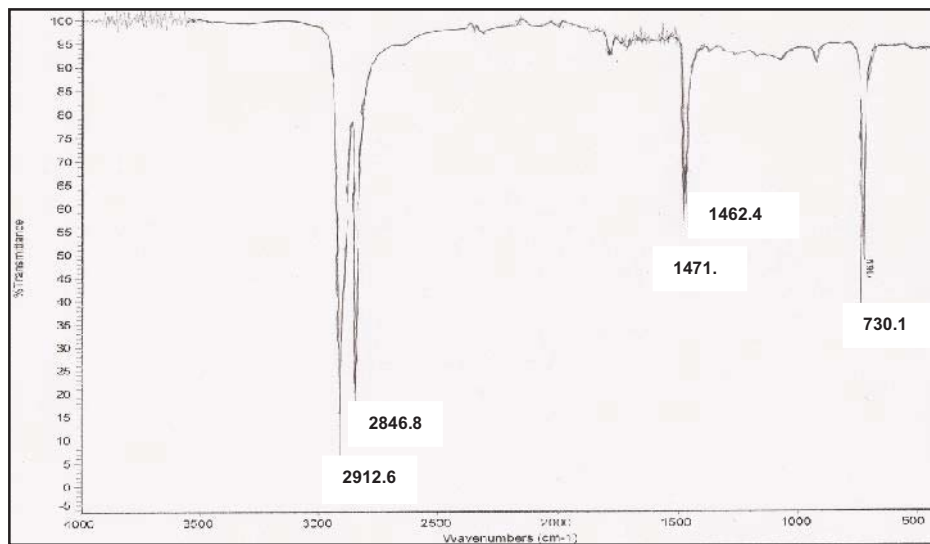


Figura B.2 FTIR para PEAD modificado con AM y PDC del experimento 2.

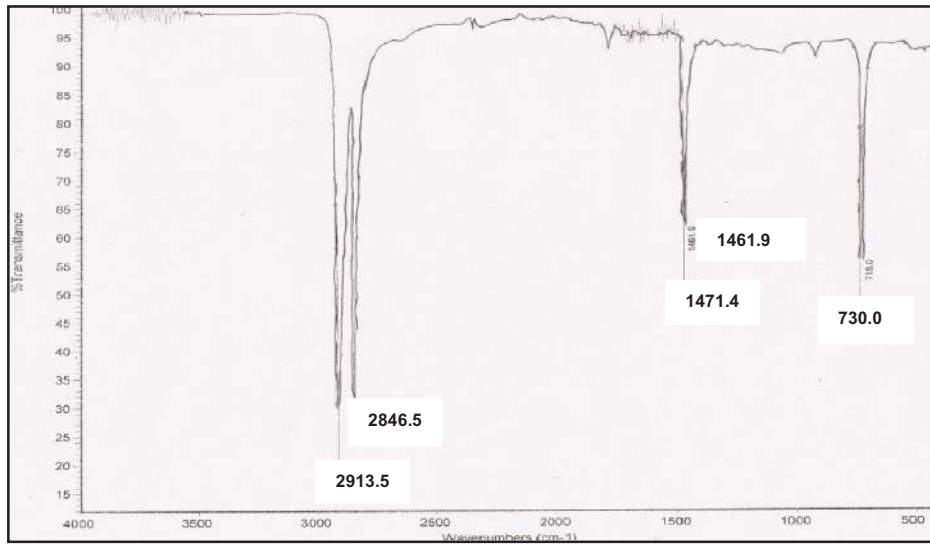


Figura B.3 FTIR para PEAD modificado con AM y PDC del experimento 3.

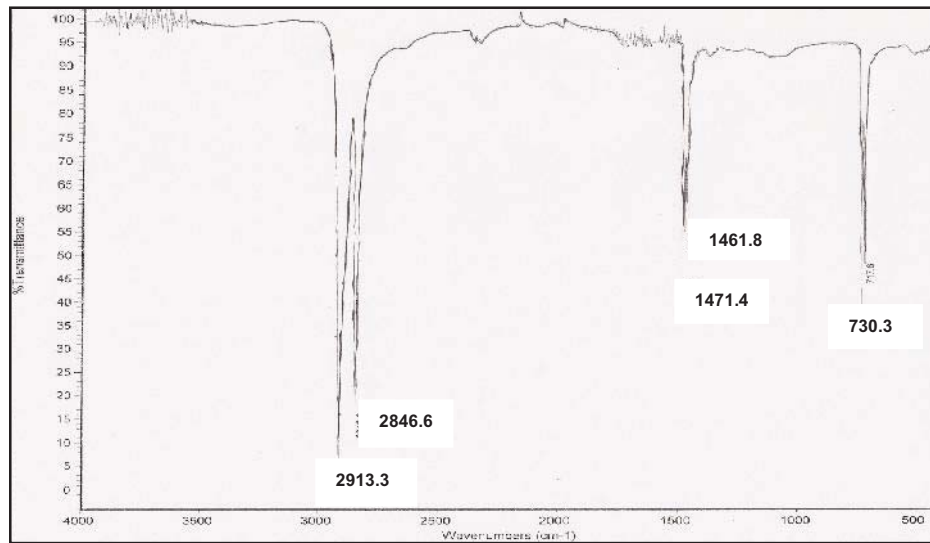


Figura B.4 FTIR para PEAD modificado con AM y PDC del experimento 4.

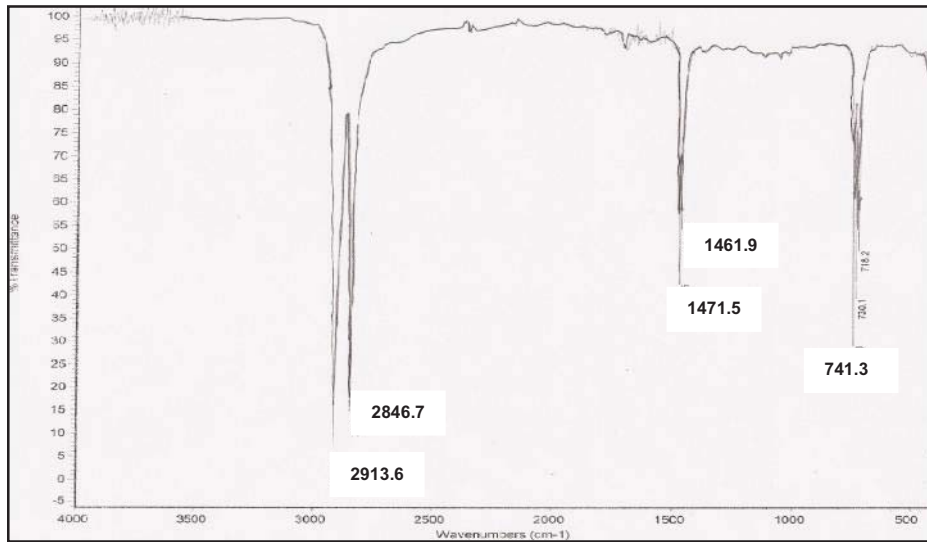


Figura B.5 FTIR para PEAD modificado con AM y PDC del experimento 8.

C) Diagramas de infrarrojo en donde no hubo funcionalización del PP.

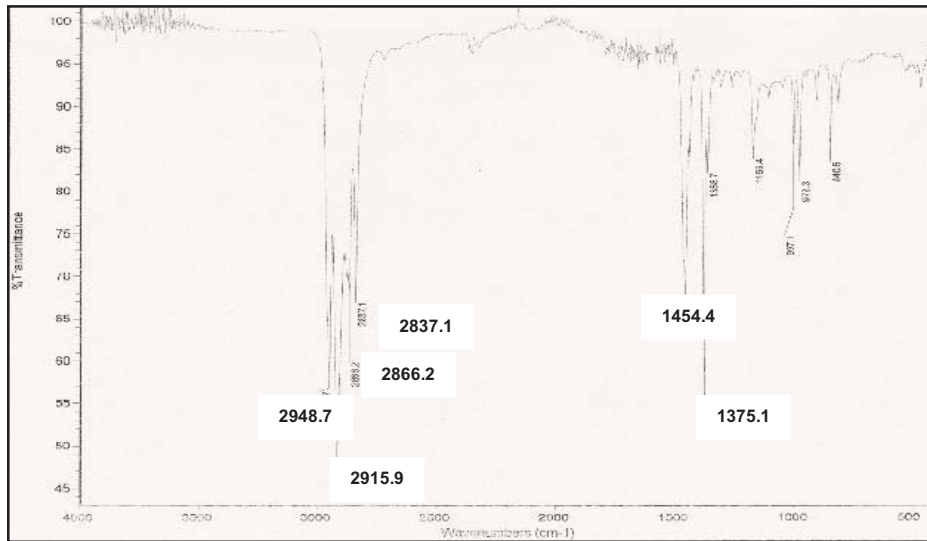


Figura C.1 FTIR para PP modificado con AM y PDC del experimento 1.

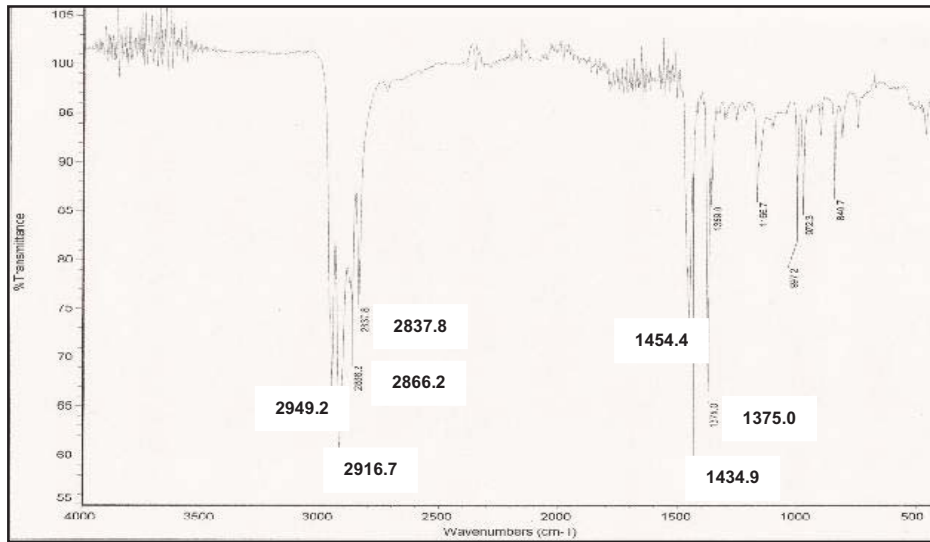


Figura C.2 FTIR para PP modificado con AM y PDC del experimento 2.

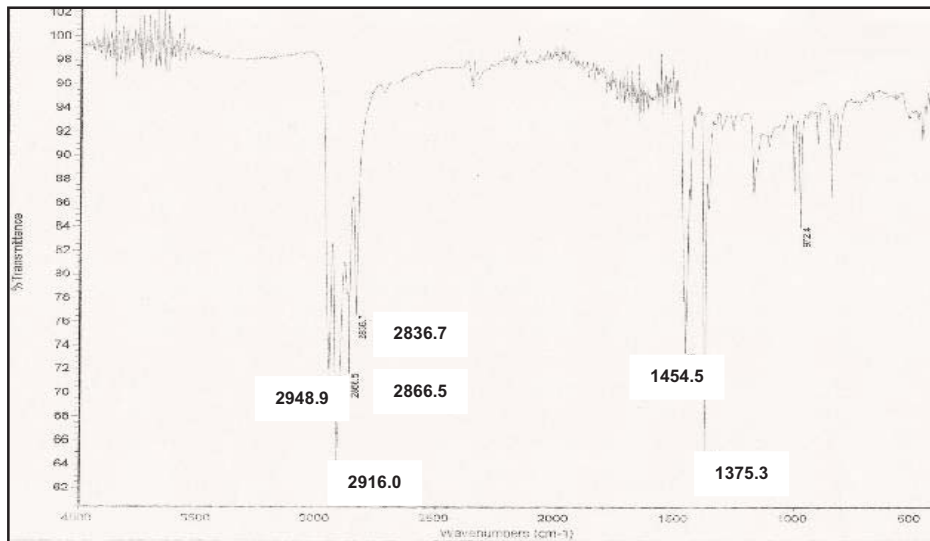


Figura C.3 FTIR para PP modificado con AM y PDC del experimento 3.

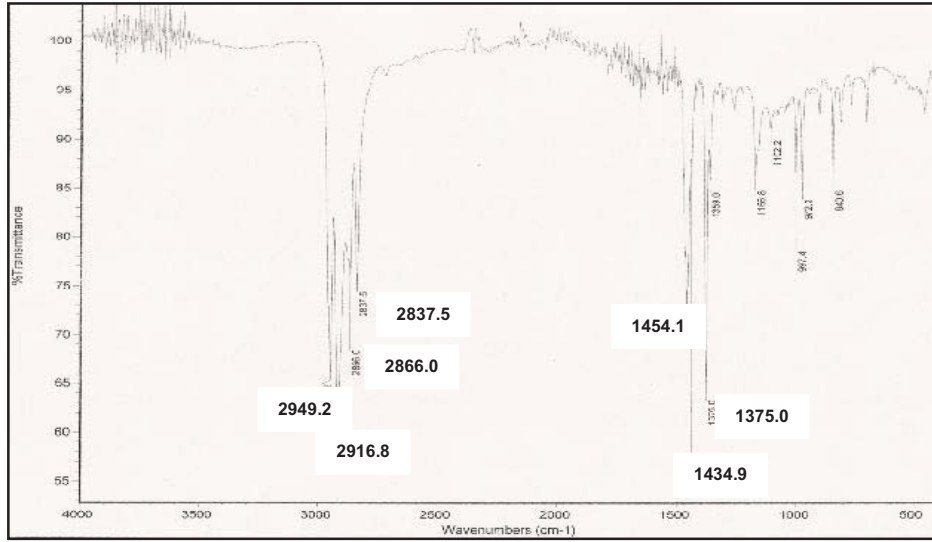


Figura C.4 FTIR para PP modificado con AM y PDC del experimento 4.

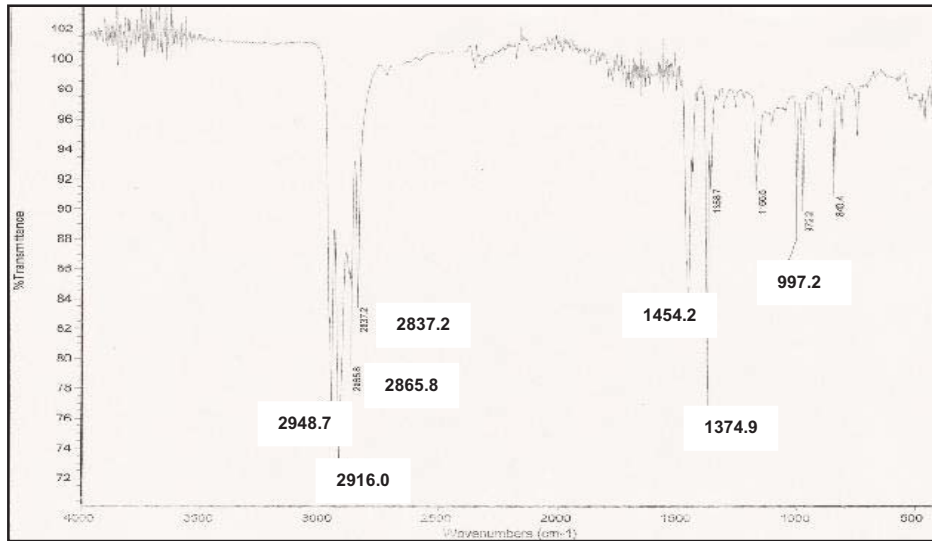


Figura C.5 FTIR para PP modificado con AM y PDC del experimento 5.

Anexo II

A) Diagramas de DSC y TGA para poliestireno funcionalizado con arcilla al 5%.

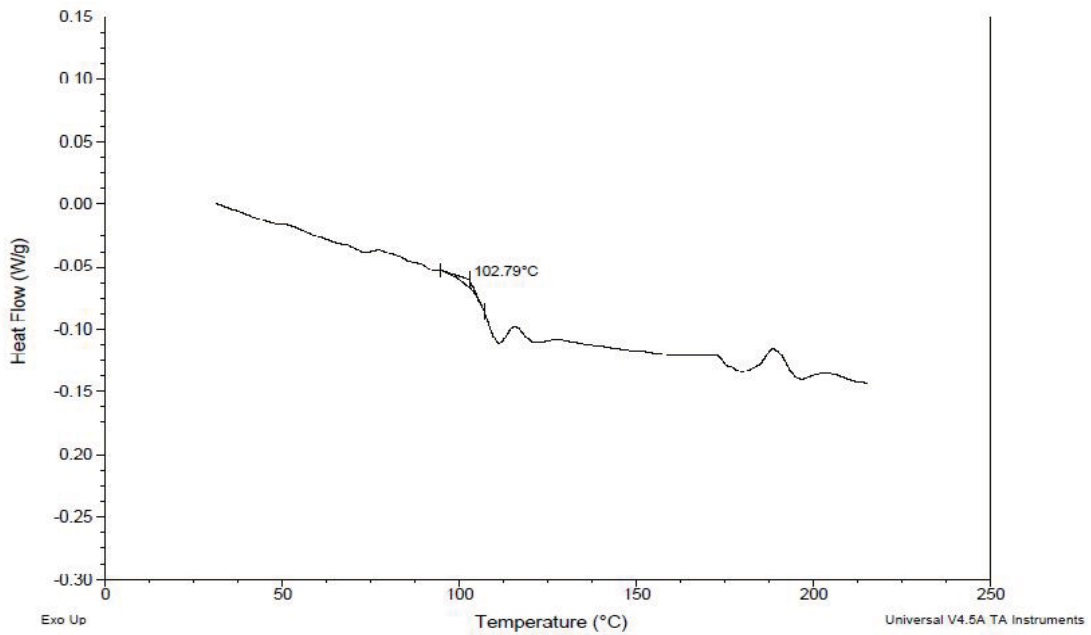


Figura A.1 Calorimetría diferencial de barrido para poliestireno puro.

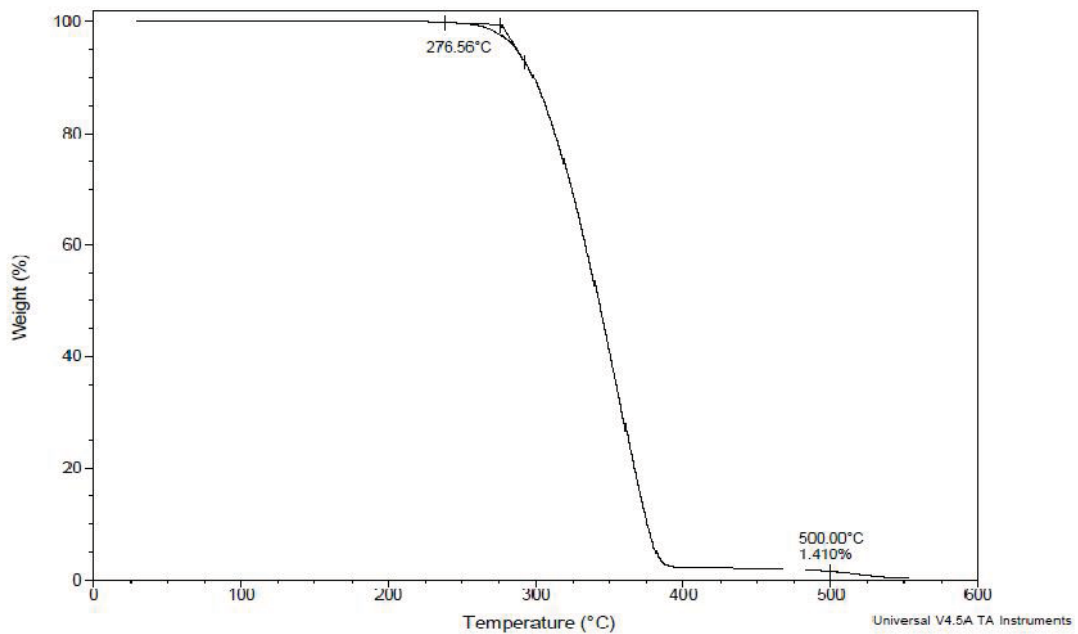


Figura A.2 Análisis termogravimétrico para poliestireno puro.



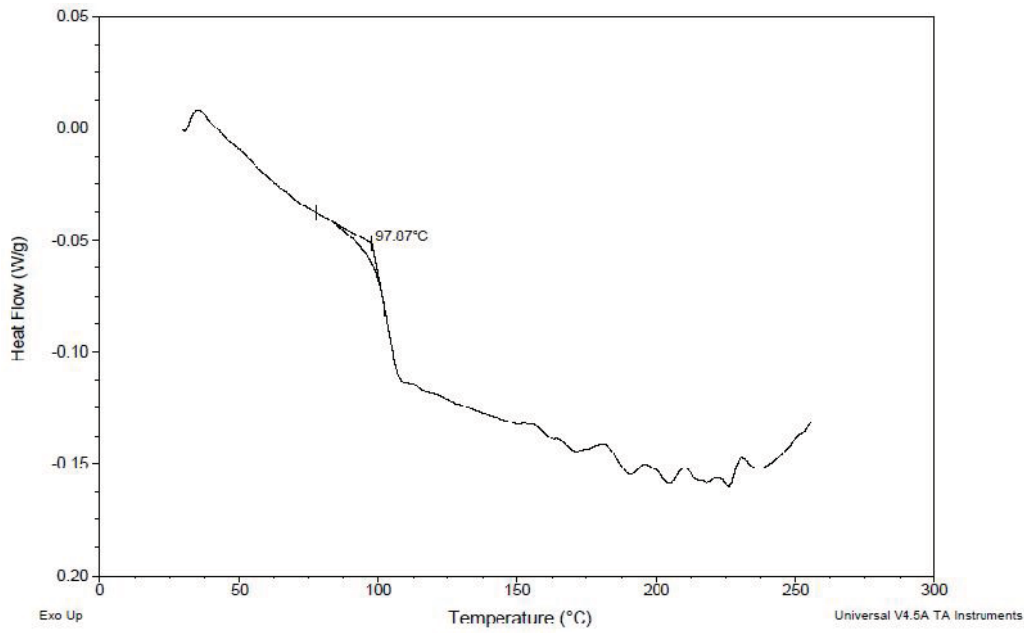


Figura A.3 Calorimetría diferencial de barrido para PS-arcilla.

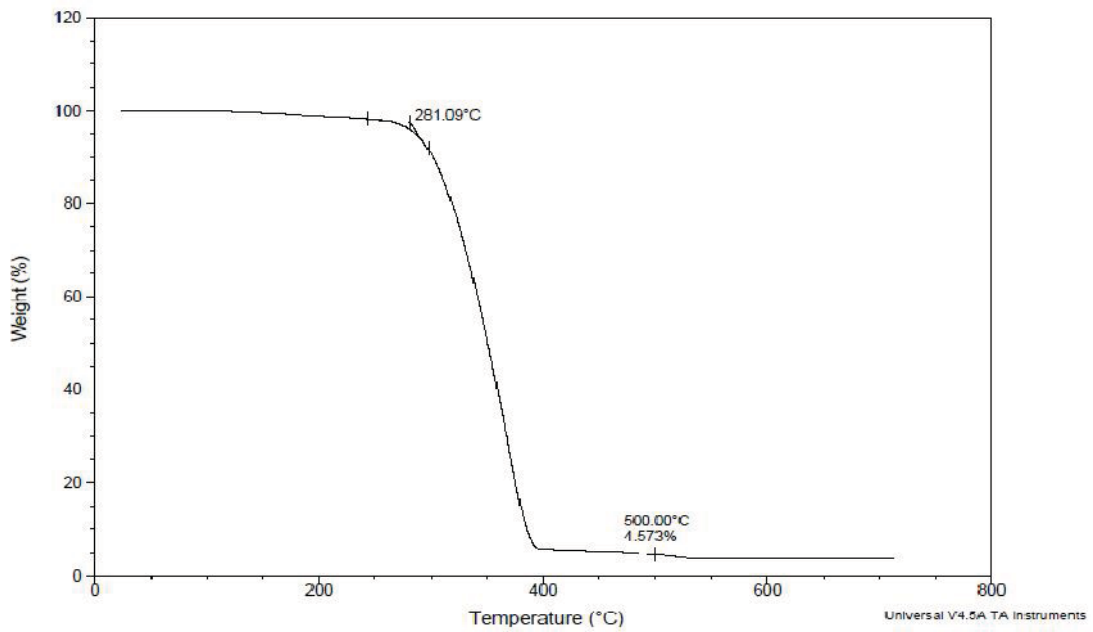


Figura A.4 Análisis termogravimétrico para PS-arcilla.

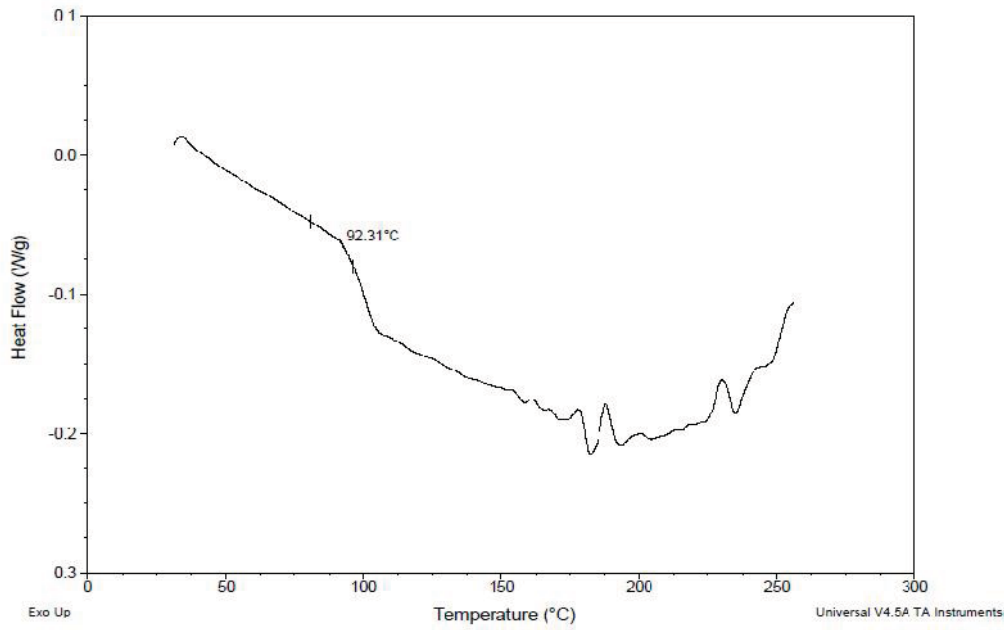


Figura A.5 Calorimetría diferencial de barrido para PS-g-AM/arcilla.

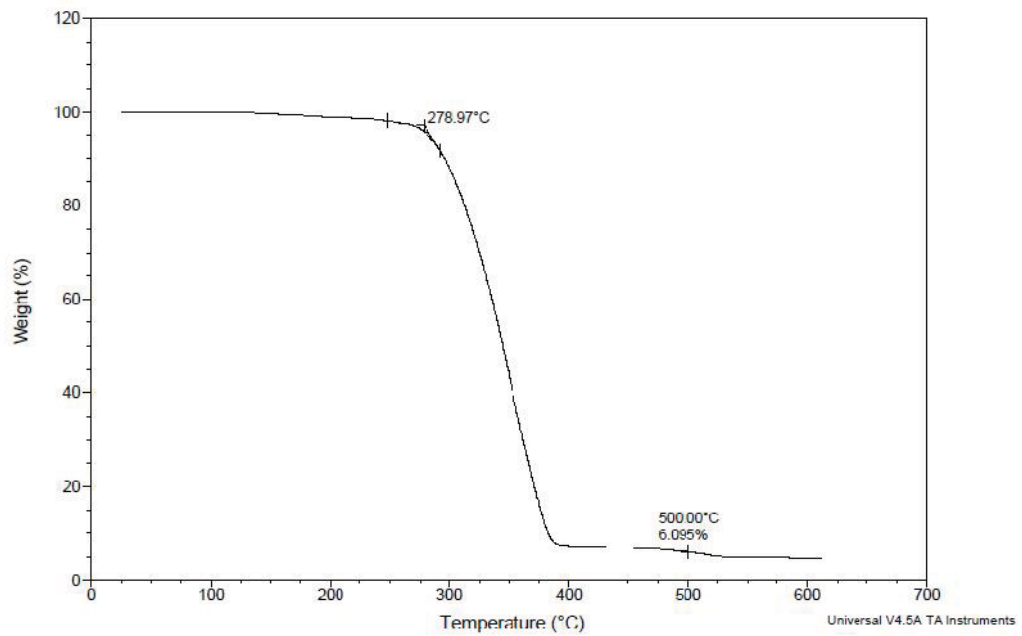


Figura A.6 Análisis termogravimétrico para PS-g-AM/arcilla.

B) Diagramas de DSC y TGA para polipropileno funcionalizado con arcilla al 5%.

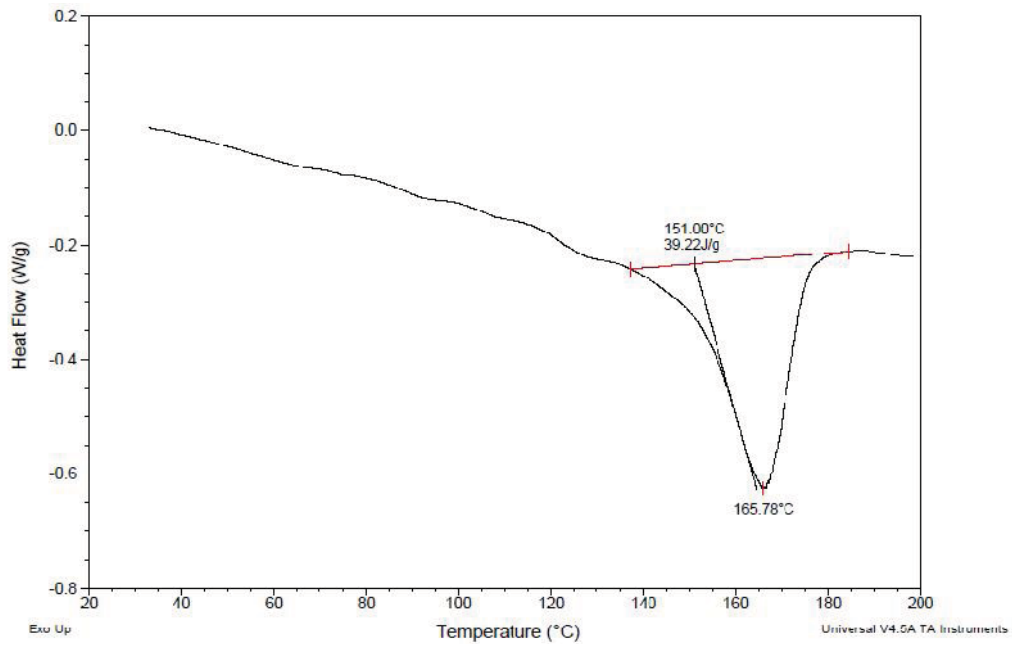


Figura B.1 Calorimetría diferencial de barrido para polipropileno puro.

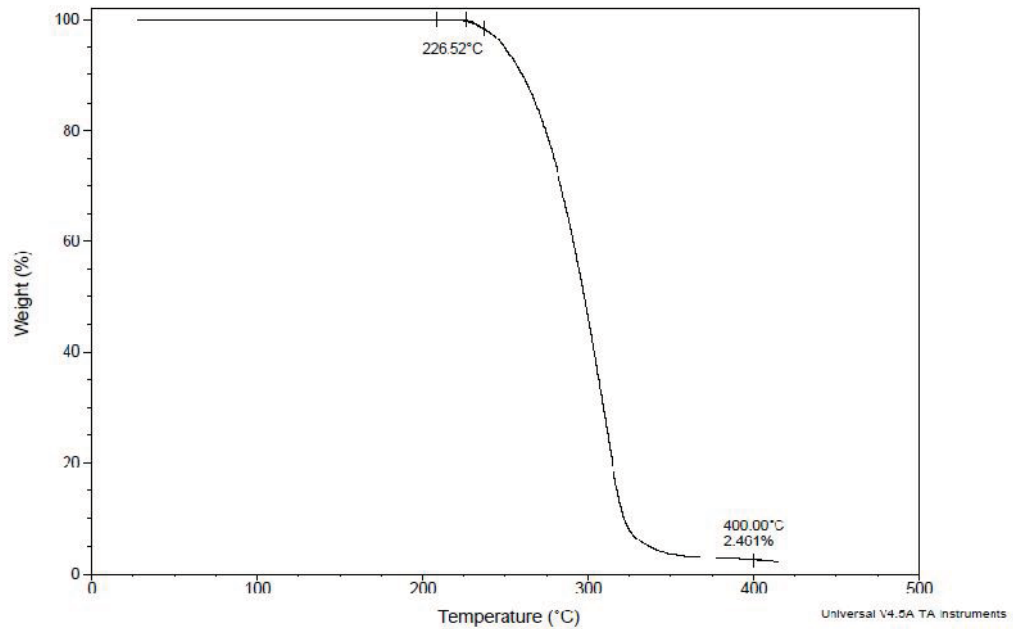


Figura B.2 Análisis termogravimétrico para polipropileno puro.



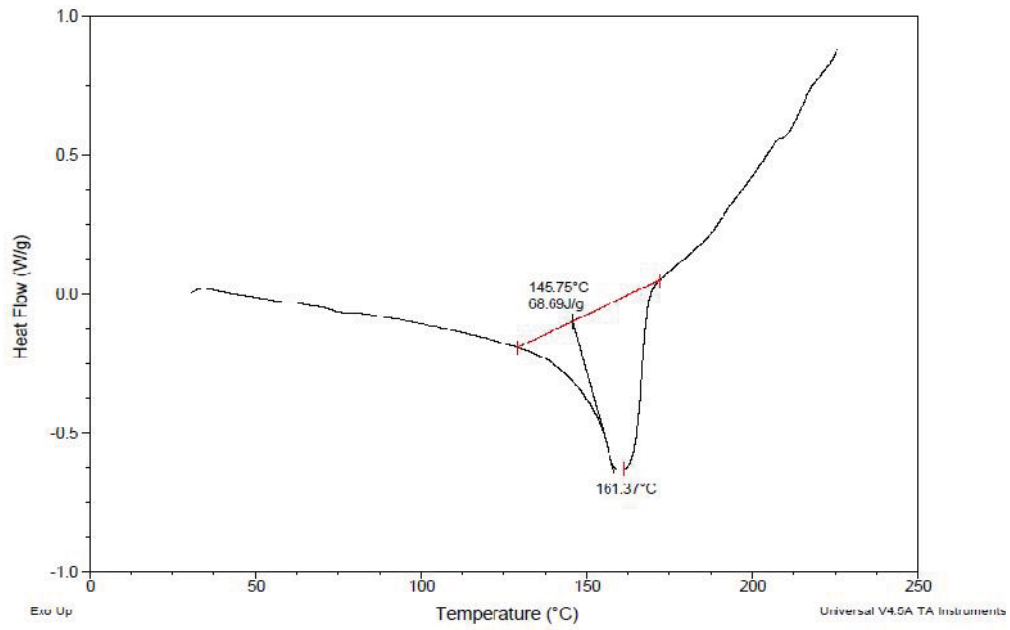


Figura B.3 Calorimetría diferencial de barrido para PP-arcilla.

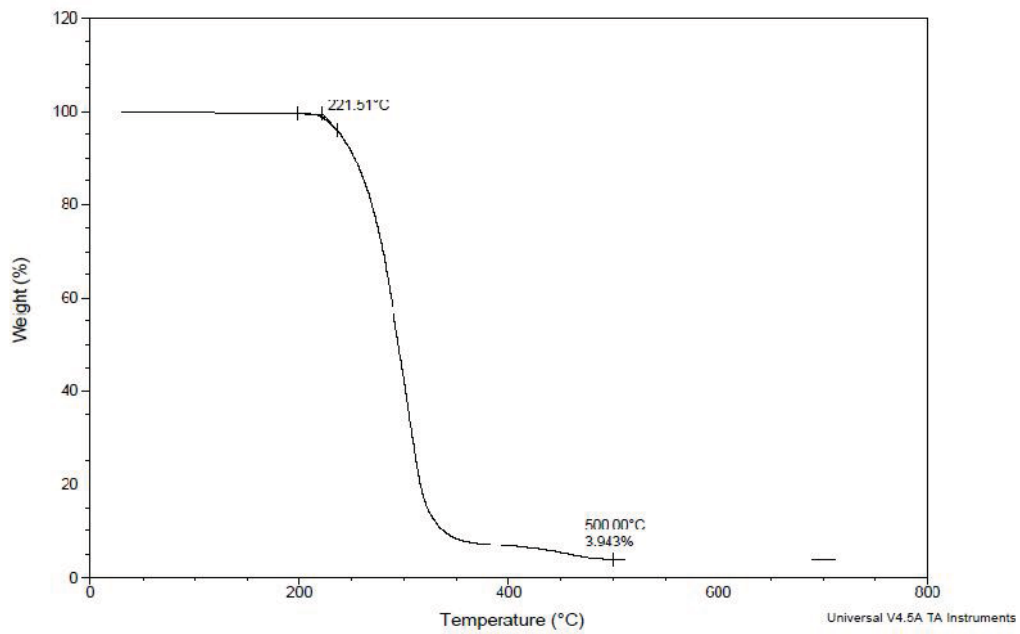


Figura B.4 Análisis termogravimétrico para PP-arcilla.

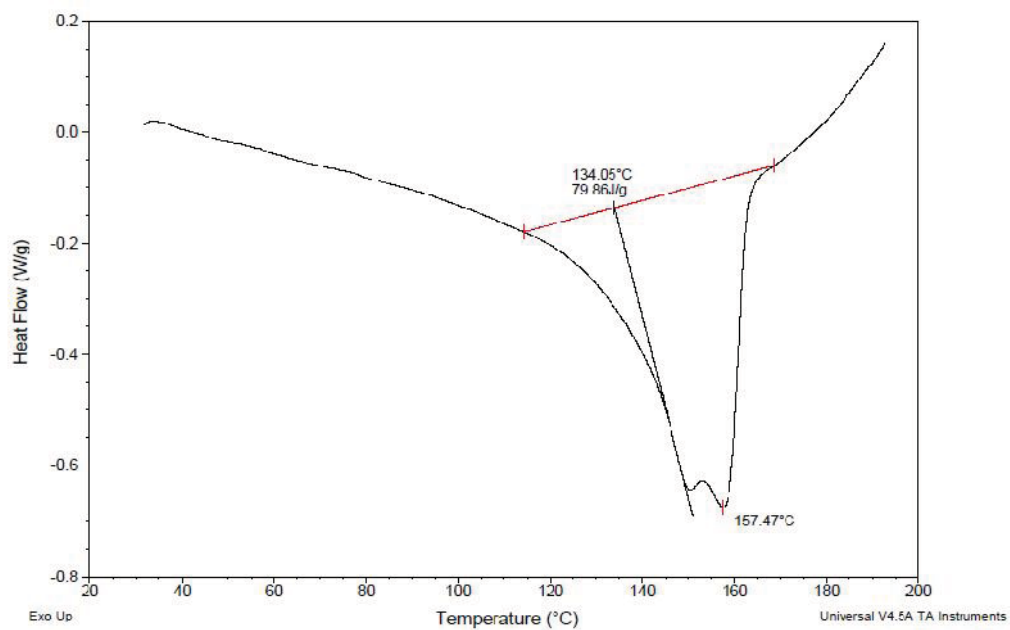


Figura B.5 Calorimetría diferencial de barrido para PP-g-AM/arcilla.

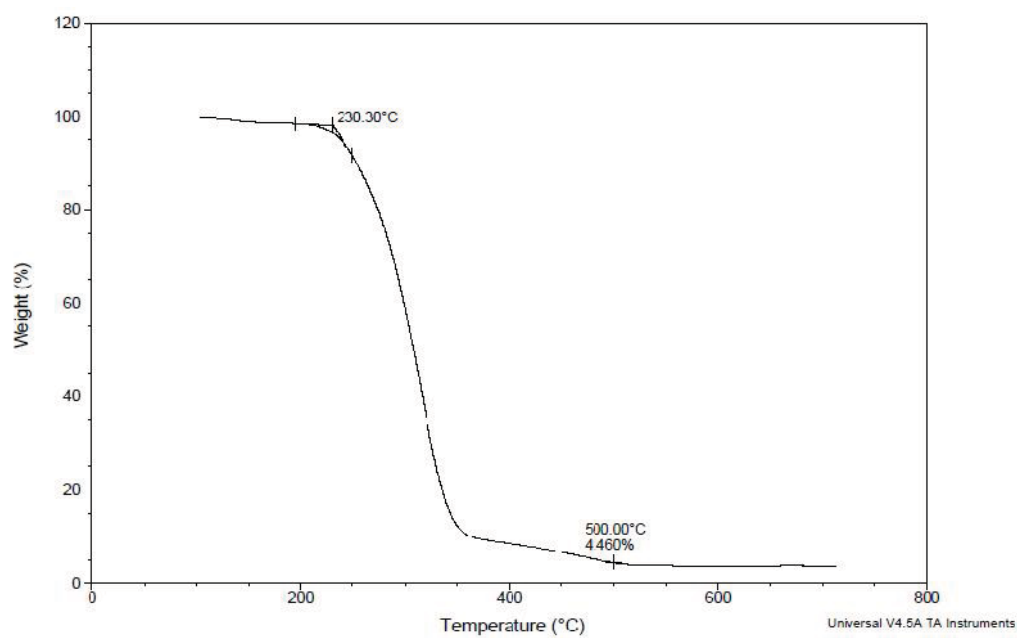


Figura B.6 Análisis termogravimétrico para PP-g-AM/arcilla.

C) Diagramas de DSC y TGA para PEAD funcionalizado con arcilla al 5%.

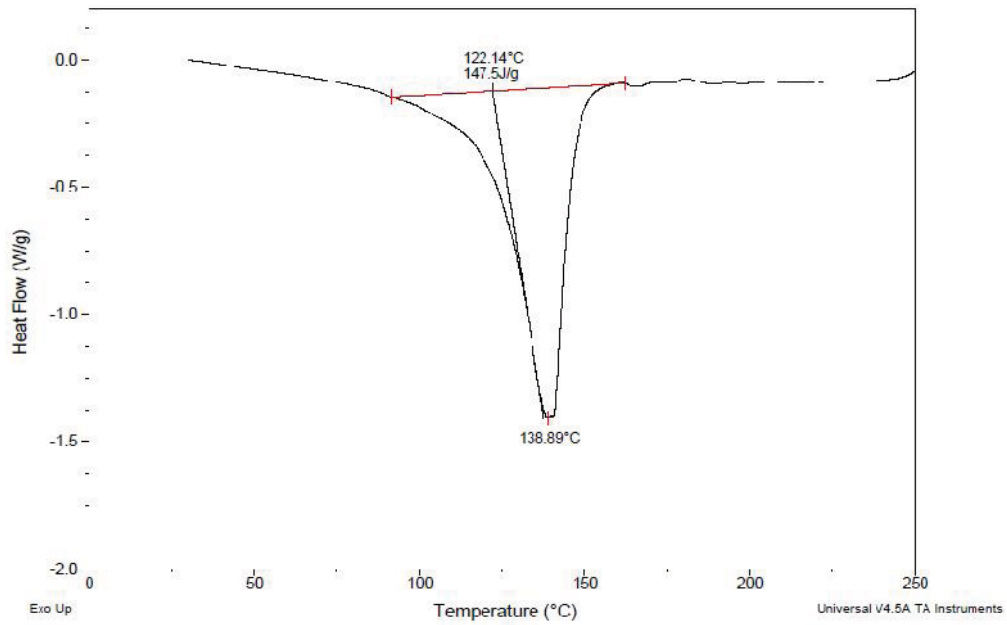


Figura C.1 Calorimetría diferencial de barrido para PEAD puro.

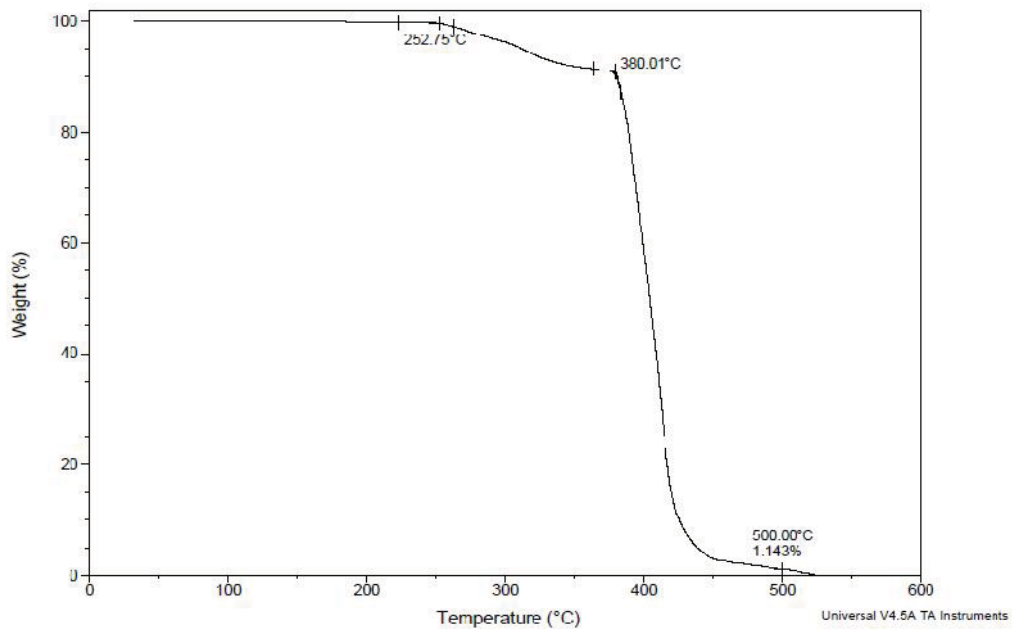


Figura C.2. Análisis termogravimétrico para PEAD puro.



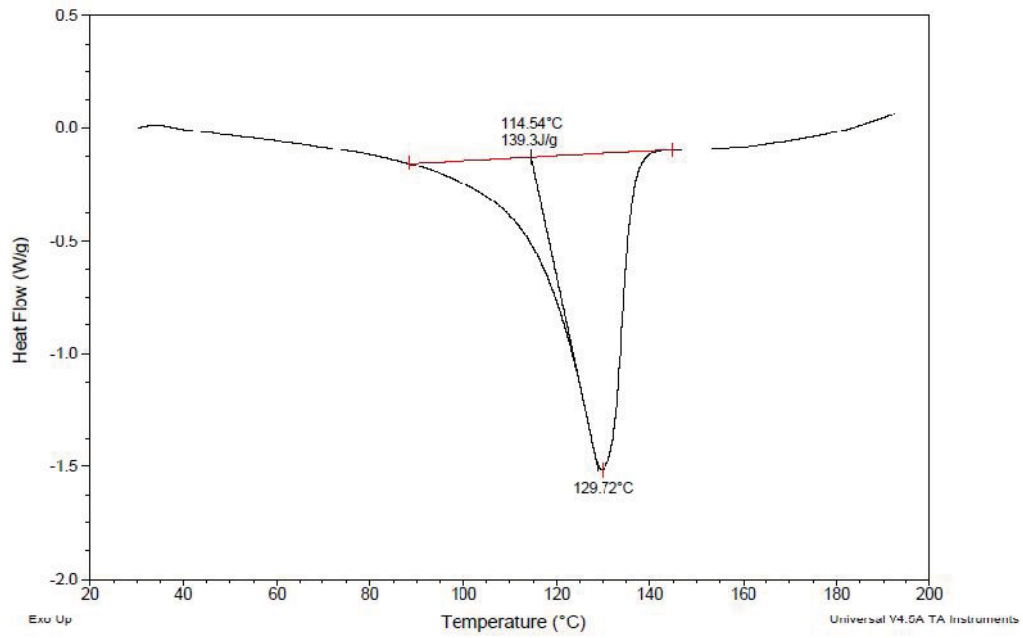


Figura C.3. Calorimetría diferencial de barrido para PEAD-arcilla.

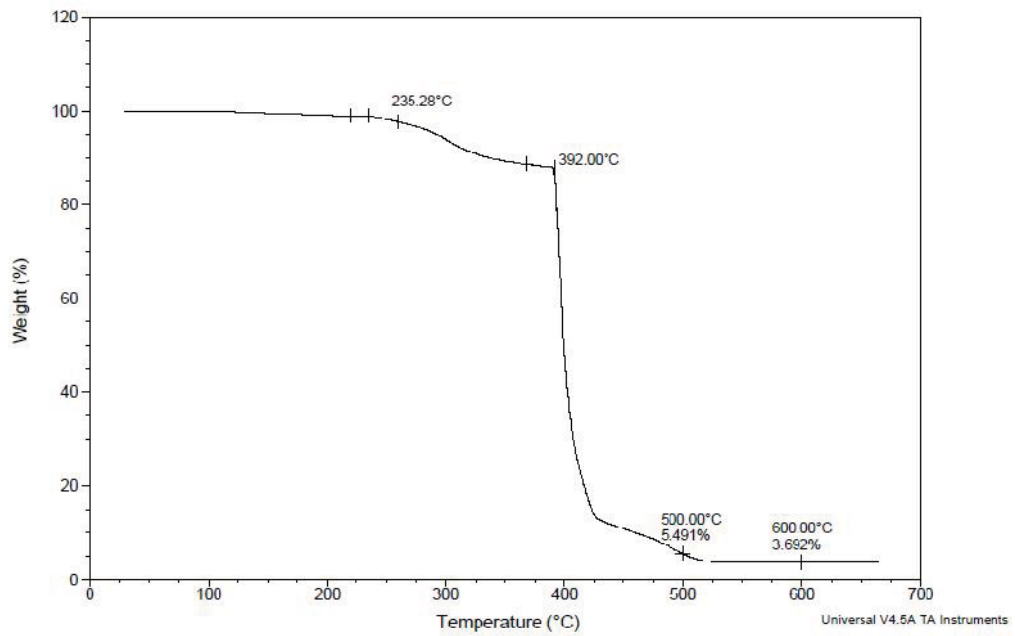


Figura C.4. Análisis termogravimétrico para PEAD-arcilla.

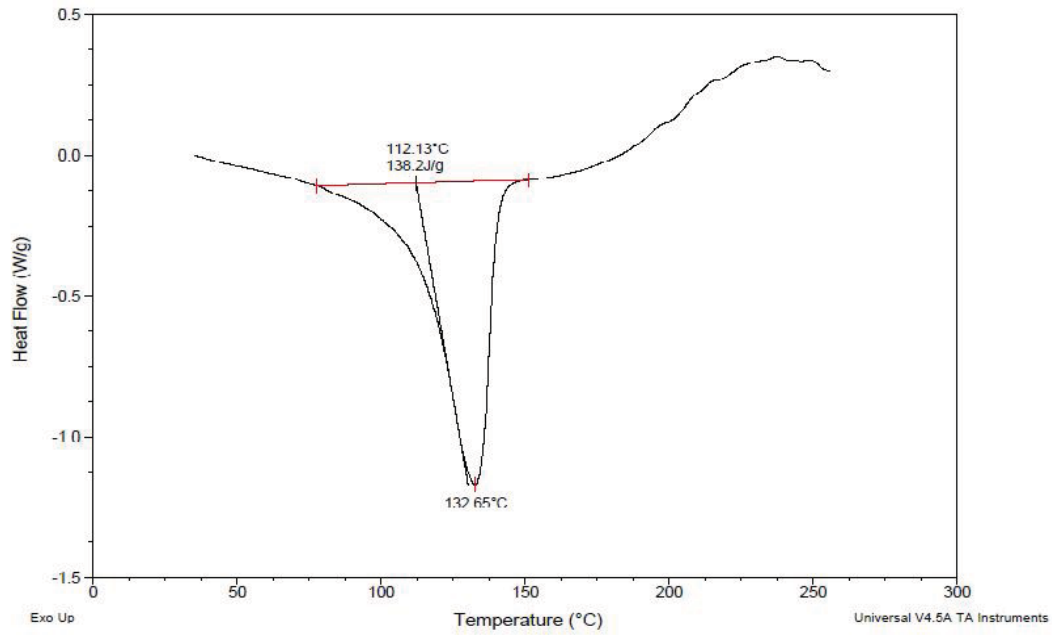


Figura C.5. Calorimetría diferencial de barrido para PEAD-g-AM/arcilla.

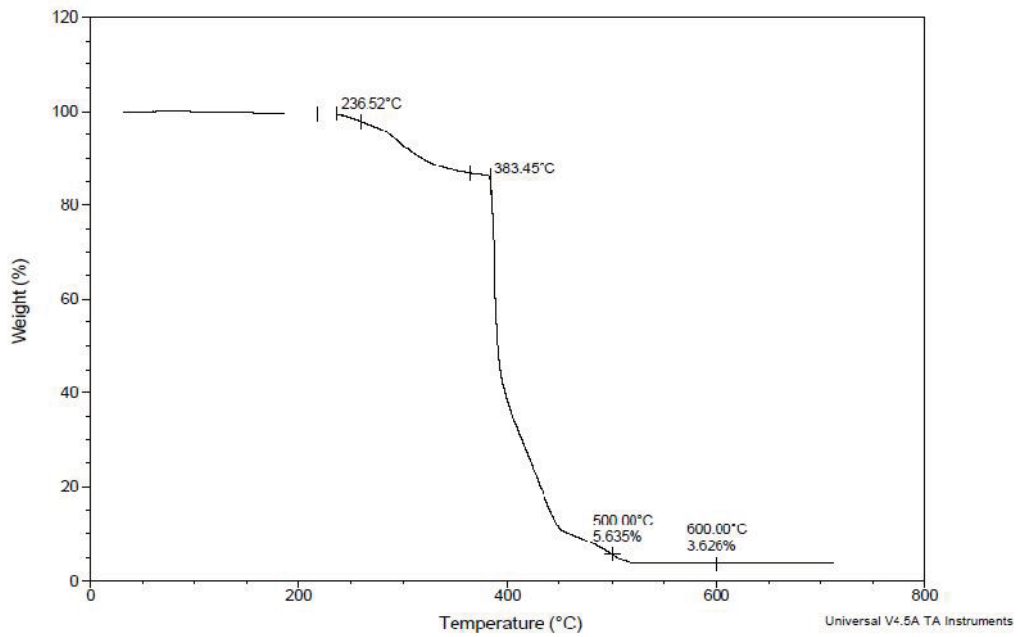


Figura C.6. Análisis termogravimétrico para PEAD-g-AM/arcilla.