



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

MATERIALES COMPUESTOS DE POLIESTIRENOS  
FUNCIONALIZADOS - ARCILLA: OBTENCION Y  
CARACTERIZACION

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

**I N G E N I E R O Q U I M I C O**

**P R E S E N T A :**

**ORLANDO LAREDO SANCHEZ**



EXAMENES PROFESIONALES  
MEXICO, D.F. FACULTAD DE QUIMICA

2005

m 352030



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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           **FERNANDO LUIS MALANCO COVARRUBIAS**

Vocal               **JOAQUÍN PALACIOS ALQUISIRA**

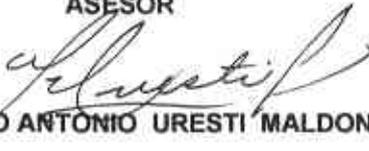
Secretario         **MARCO ANTONIO URESTI MALDONADO**

1er. Suplente      **MINERVA ESTELA TÉLLEZ ORTIZ**

2do. Suplente     **EDUARDO VIVALDO LIMA**

**Laboratorio 324 de Polímeros, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Química, UNAM**

ASESOR



M. en C. MARCO ANTONIO URESTI MALDONADO

SUPERVISOR TÉCNICO



DR. LUIS MEDINA TORRES

SUSTENTANTE



ORLANDO LAREDO SÁNCHEZ

## AGRADECIMIENTOS

**A Dios** por estar siempre conmigo y fortalecerme en todo momento. Por cuidar mis pasos y los de mi familia, porque al tenerlos conmigo me siento inmensamente feliz y agradecido.

**A mis padres** por todo su apoyo, sacrificio y confianza, por ser pilares de mi vida, mi desarrollo profesional y humano. Por quererme tanto y hacer que yo los ame y admire con todo mi corazón. No tengo palabras para decirles todo lo que les agradezco, por todo lo que han sido y son para mí, inmensamente gracias.

**A mis hermanos** por todo su amor, por el apoyo que toda la vida me han brindado, por su disposición, su respeto y solidaridad. Dios los bendiga.

**A Brenda** por tu amor, tu tiempo, por todos los momentos felices que he pasado contigo, por preocuparte tanto y querer siempre lo mejor para mí, por darme confianza y hacerme sentir orgulloso de lo que soy, por hacer que mi vida sea mejor, pero sobre todo gracias por compartir tu vida conmigo.

**A mi tía "Coyo"** por su apoyo incondicional, su tiempo, su dedicación, sus preocupaciones, gracias por dejarme vivir en su casa 10 años (y los que faltan). Gracias por su cariño tía.

**A mi primo "Lucho"** por tu amistad, tus pláticas, tu carisma, por ser mi amigo; te quiero como a un hermano primo. Gracias por todo.

**A mi prima "Tana" y a mi primo "Millo"** por los años que compartimos juntos con la tía "Coyito", por los momentos de alegría, por formar una parte importante de mi vida, por que aún seguimos compartiendo momentos agradables, "Tana" por esa buena comida. Dios los bendiga con sus nuevas familias.

**Al maestro Marco A. Uresti** mil gracias profe por ayudarme en mi formación profesional, por asesorarme en este proyecto, por compartir su tiempo conmigo, por las múltiples e interminables conversaciones que tuvimos, por sus consejos, por sus buenos deseos. Gracias por su amistad, su cariño, su humildad y por la gran persona que es.

**A la maestra Minerva Téllez** por su tiempo, su disposición, por sus comentarios y el apoyo brindados en la elaboración de esta tesis proyecto.

**A Iván Puente**, que te pueda decir, has sido de las personas más nobles que he conocido en mi vida, le doy gracias a Dios porque existe gente como tú. Gracias por ayudarme tanto, por todos las micrografías; gran parte de este trabajo te lo debo a ti.

**A la maestra Cecilia Salcedo** por su apoyo en la obtención de los difractogramas empleados en el análisis de esta tesis, por su amabilidad y disposición, muchas gracias.

**Al maestro Enrique Chávez**, es increíble conocer gente como usted con esa sencillez y carisma. Gracias por sus comentarios sobre este trabajo, por sus consejos a lo largo de la carrera, por ser tan humilde considerando lo mucho que sabe, por ser como es, porque me ha dado la oportunidad de conocerlo un poco y de admirarlo mucho.

**A Paco** por ayudarme a realizar este trabajo, por estar conmigo cuando te llamo, por tu confianza y por ser mi amigo.

**A Jani y Gil** amigos desde la infancia con los que afortunadamente no he perdido contacto, cuantos años, cuantos momentos, gracias.

**A Víctor Torres, Paco Baños y a Carmona**, grandes amigos, grandes momentos, grandes aventuras, muchas anécdotas, que alegría cada vez que nos reunimos, gracias amigos.

**A Rodolfo, Scherezada, Edgar, Sandra, Oscar, Jesús, Paola, Mauro, Gaby, Edgar Ivan, Fernando**, por ser buenos amigos, por todo lo que hemos compartido a lo largo de la carrera y después de ella, por todas las quemadas, los puentes, los viernes y por todo lo que vendrá.

**A Lizeth, Nancy, Richie, Carrillo y Adrian**, los conocí durante la carrera y he compartido con ustedes muchos momentos de alegría, afortunadamente surgió una gran amistad, significan mucho para mí, muchas gracias.

**A Adriana, Nadine, Abraham, Marco**, los conocí gracias a Brenda y afortunadamente conocí gente valiosa. Gracias por todas las comidas, las cacaciones, a los fines de semana y todas las agradables conversaciones que hemos tenido.

**A Diego, Fer y John** amigos desde el CCH, por todos esos viernes de fiestas, las jugadas de basket, por no perderme la pista y tratar de que sigamos conviviendo, por alimentar nuestra gran amistad, muchas gracias.

**A la UNAM** porque me acogió en sus instalaciones desde CCH, porque mi vida cambió totalmente desde entonces, porque aquí me formé profesionalmente, gracias a esta gran institución.

**A la Facultad de Química** por toda la gente maravillosa que conocí aquí, por todo este mundo de conocimientos, por todos sus valores que hacen que la gente tenga mayor calidad humanas.

## LISTA DE ABREVIATURAS

<b>ABS</b>	Acrilonitrilo-Estireno-Butadieno
<b>ASTM</b>	Sociedad Americana de Pruebas de Materiales
<b>CEC</b>	Capacidad de intercambio Catiónico
<b>EB</b>	Etilbenceno
<b>MMT</b>	Montmorillonita
<b>MMTNa</b>	Montmorillonita Sódica
<b>PE</b>	Polietileno
<b>PM</b>	Peso Molecular
<b>PP</b>	Polipropileno
<b>PS</b>	Poliestireno
<b>PS-AM</b>	Compatibilizante Poliestireno-Anhídrido Maleico
<b>PS-CAR</b>	Compatibilizante Poliestireno-Carboxilado
<b>PS-NH<sub>2</sub></b>	Compatibilizante Poliestireno-Aminado
<b>PS-SH</b>	Compatibilizante Poliestireno-Sulfonado
<b>PS-SUCC</b>	Compatibilizante Poliestireno-Succinilado
<b>PSf</b>	Poliestireno Funcionalizado
<b>RX</b>	Rayos x
<b>SEM</b>	Microscopía Electrónica de Barrido
<b>TEM</b>	Microscopía Electrónica de Transmisión
<b>T<sub>g</sub></b>	Temperatura de Transición Vitrea

**ÍNDICE**

<b>I. RESUMEN</b> .....	6
<b>II. INTRODUCCIÓN</b> .....	7
<b>III. OBJETIVOS</b> .....	9
<b>IV. ANTECEDENTES</b> .....	10
<b>1. MATERIALES COMPUESTOS</b> .....	10
1.1 COMPUESTOS PARTICULADOS.....	10
1.1.1 CARGAS Y REFORZANTES.....	11
1.1.2 MEZCLA DISTRIBUTIVA Y DISPERSIVA.....	13
1.2 PROCEDIMIENTOS.....	14
<b>2. NANOCOMPUESTOS</b> .....	16
2.1 ESTRUCTURA.....	17
2.2 NANOCOMPUESTOS DE POLÍMERO-ARCILLA.....	18
2.3 NANOCOMPUESTOS DE POLIESTIRENOS-ARCILLA.....	20
2.4 MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE NANOCOMPUESTOS.....	21

---

<b>3. POLIESTIRENO</b> .....	22
3.1 HISTORIA .....	23
3.2 POLIMERIZACIÓN.....	24
3.3 PROPIEDADES .....	26
3.4 APLICACIONES.....	27
3.5 VENTAJAS Y DESVENTAJAS.....	29
3.6 TÉCNICAS DE PROCESAMIENTO.....	30
<b>4. POLIESTIRENOS FUNCIONALIZADOS</b> .....	31
4.1 PS-CARBOXILADOS .....	32
4.2 PS-SUCCINILADOS.....	32
4.3 PS- AMINADOS .....	32
4.4 PS-SULFONADOS.....	33
4.4 PS-ANHÍDRIDO MALÉICO .....	34
<b>5. ARCILLAS</b> .....	35
5.1 CLASIFICACIÓN TECNOLÓGICA.....	37
5.2 ARCILLAS EN MÉXICO .....	37
5.3 PROPIEDADES .....	38
5.3.1 PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS .....	38
5.3.2 SUPERFICIE ESPECÍFICA .....	38
5.3.3 CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO.....	39

5.3.4 CAPACIDAD DE ABSORCIÓN .....	40
5.3.5 HIDRATACIÓN E HINCHAMIENTO .....	40
5.3.6 PLASTICIDAD.....	40
5.4 USOS .....	41
5.5 SILICATOS.....	41
5.6 LAS ESMECTITAS.....	44
5.7 BENTONITA.....	46
5.8 MONTMORILLONITA.....	47
<b>6. PROCESAMIENTO Y CARACTERIZACIÓN .....</b>	<b>49</b>
6.1 EXTRUSIÓN .....	49
6.1.2 EXTRUSORES.....	50
6.1.3 EXTRUSIÓN REACTIVA.....	54
6.2 INYECCIÓN .....	55
6.2.1 PROCEDIMIENTO .....	56
6.2.2 CICLO DE MOLDEO .....	57
6.3 PRUEBAS MECÁNICAS.....	58
6.3.1 TIPOS DE PRUEBA .....	59
6.4 ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN INFRARROJA.....	62
6.5 DIFRACCIÓN DE RAYOS X .....	64
6.6 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA .....	67
6.6.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO .....	67
6.6.2 MICROSCOPIA ELETRÓNICA DE TRANSMISIÓN.....	68

---

<b>7. MÉTODO TAGUCHI</b> .....	<b>70</b>
<b>V. DESARROLLO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>73</b>
<b>1. REACTIVOS Y EQUIPO</b> .....	<b>73</b>
1.1 REACTIVOS .....	73
1.2 EQUIPO .....	75
1.2.1 DE LABORATORIO .....	75
1.2.2 DE CARACTERIZACIÓN .....	75
<b>2. METODOLOGÍA</b> .....	<b>76</b>
<b>VI. RESULTADOS Y ANÁLISIS</b> .....	<b>78</b>
<b>1. PRUEBAS MECÁNICAS DE ESTUDIO EXPLORATORIO</b> .....	<b>78</b>
<b>2. PRUEBAS MECÁNICAS DE TODOS LOS MATERIALES</b> .....	<b>80</b>
<b>3. ANÁLISIS DE LA MORFOLOGIA</b> .....	<b>83</b>
3.1 RAYOS X .....	83
3.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) .....	85
3.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM) .....	90

<b>VII. CONCLUSIONES .....</b>	<b>94</b>
<b>VIII. BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>95</b>
<b>IX. ANEXOS .....</b>	<b>99</b>
<b>1. RESULTADO DE PRUEBA MECÁNICA DEL ESTUDIO EXPLORATORIO .....</b>	<b>99</b>
<b>2. RESULTADO DE PRUEBA MECÁNICA DE TODOS LOS MATERIALES.....</b>	<b>101</b>
<b>3. MICROGRAFÍAS .....</b>	<b>102</b>
<b>4. PROPIEDADES DE LA MMT .....</b>	<b>103</b>
<b>5. CARACTERÍSTICAS DEL POLIESTIRENO .....</b>	<b>105</b>

## I. RESUMEN

Al haber estudiado materiales compuestos de PS-Montmorillonita sódica, se ha encontrado que tienen excelentes propiedades térmicas, de barrera y mecánicas. Para mejorar la dispersión de la arcilla en el PS se utilizan agentes compatibilizantes, debido a que esta mezcla es incompatible. En este trabajo se estudió el efecto de cinco poliestirenos funcionalizados, utilizados como agentes compatibilizantes, sobre las propiedades mecánicas y la morfología de mezclas PS-MMTNa. Los compatibilizantes fueron PS-Aminado, PS-Carboxilado, PS-Anhídrido Maleico, PS-Sulfonado y PS-Succinilado. Se estudiaron mezclas con contenido de arcillas de 3, 4.5 y 6% en peso.

Estos materiales se prepararon en un mezclador de laboratorio CSI MAX MIXING EXTRUDER y posteriormente se inyectaron en un molde con medidas dadas en la norma ASTM D 638. Las pruebas mecánicas se efectuaron en una máquina universal de pruebas mecánicas Sintech 1/S.

Los valores más altos en el Módulo de Young, se observaron en el nivel de carga más bajo de arcilla cuando se utilizó PS-Aminado como compatibilizante. En todas las mezclas el Módulo aumentó a una concentración de arcilla de 3%.

La morfología de las muestras se estudió por microscopía electrónica de barrido (SEM) y por microscopía de transmisión electrónica (TEM); también se utilizó difracción de rayos X para ver el grado de exfoliación de la arcilla. Utilizando estas técnicas fue posible correlacionar los resultados de pruebas mecánicas (Módulo de Young) con la morfología de las muestras.

## II. INTRODUCCIÓN

Hoy en día no existe un sólo producto que por su forma no pueda ser fabricado de plástico. Casi todos los materiales que utilizamos en la vida diaria están hechos de plástico, como el teclado en el que se escribió esta tesis, toda la carcasa de la computadora, partes internas de diversos aparatos electrónicos, etc.

En los últimos años se ha realizado mucha investigación sobre materiales compuestos de diferentes polímeros con diferentes arcillas, entre los que se encuentran PS-MMTNa. Los investigadores han obtenido nanocompuestos por diversas técnicas, entre las que se encuentran la de extrusión reactiva. Se han encontrado resultados muy favorables en cuanto a la mejora de propiedades mecánicas, químicas de barrera, etc. La estructura del nanocompuesto que mejores resultados ha dado es cuando la arcilla está exfoliada. El término exfoliado significa que las láminas de arcilla están completamente dispersas y no presentan ningún orden (figura 2).

El desarrollo de nuevos materiales plásticos, consiste en el mejoramiento de los mismos por medio de aleaciones poliméricas, materiales compuestos, reforzados y mezclas, en donde la calidad y funcionalidad se incrementan por medio de mutua complementariedad de propiedades de los componentes.

Para hacer un material compuesto se debe considerar la compatibilidad de los componentes de la mezcla; la incompatibilidad será más común y producirá inestabilidad a menos que se empleen técnicas de compatibilidad. En general la compatibilización promueve la formación de enlaces químicos entre los componentes.

Así como un tensoactivo puede estabilizar la mezcla aceite-agua, es posible aumentar la estabilidad y las propiedades de una mezcla inmiscible por la

adición de un compatibilizante. Estos compatibilizantes son frecuentemente copolímeros de injerto o bloque, sin embargo debido a que sus costos de síntesis, son muy altos, una alternativa es la introducción de grupos reactivos en un polímero, llamados polímeros funcionalizados.

Las formas de obtener materiales compuestos son diversas, una de ellas es precisamente la utilizada en esta tesis, por mezclado mecánico, que se lleva a cabo en un extrusor, el cual funciona como un reactor de flujo continuo y como un equipo de procesamiento, el cual es además, desde el punto de vista técnico, el método más conveniente, ya que no se necesitan disolventes y se tiene un buen control del proceso. Otras formas pueden ser por mezclado mecanoquímico, en suspensión o en emulsión.

Al incorporar compatibilizantes en la mezcla, estos deberán ser capaces de generar diferentes tipos de enlaces covalentes, iónicos o puentes de hidrógeno, que permitan la dispersión de una fase en la matriz continua, mejoren la estabilidad contra una separación de fases y en general mejoren las propiedades mecánicas de las mezclas inmiscibles; obteniéndose así polímeros unidos químicamente y con propiedades únicas de dicha mezcla.

Debido a la gran demanda de estos materiales, es importante conocer sus propiedades físicas y químicas para obtener productos de mayor calidad, que cumplan con propiedades específicas demandadas por el consumidor. La investigación acerca de los polímeros es inmensa y esta tesis es sólo una pequeña rama del estudio de los materiales compuestos, vía extrusión. Aquí se investigaron las propiedades mecánicas de la mezcla PS-MMTNa, así como su morfología y su grado de dispersión.

### **III. OBJETIVOS**

1. Diseñar y obtener materiales compuestos de PS-Arcilla, via extrusión, utilizando poliestirenos funcionalizados para compatibilizar dicho sistema.
2. Determinar las condiciones de operación para el proceso de extrusión de estos materiales.
3. Evaluar y caracterizar las propiedades de todos los materiales compuestos obtenidos por medio de pruebas mecánicas, R-X, SEM y TEM, con el fin de determinar el efecto de los compatibilizantes y del contenido de arcilla.

## **IV. ANTECEDENTES**

### **1. MATERIALES COMPUESTOS**

El término materiales compuestos se utiliza para describir combinaciones macroscópicas de 2 o mas materiales. No existe una definición universal de materiales compuestos pero esta es comúnmente aceptada y ayuda a restringir el término de las combinaciones microscópicas, tales como aleaciones poliméricas, de esta manera se tiene un manejo estricto del tratamiento de la ciencia y tecnología de los materiales compuestos.

El objetivo fundamental en la producción y aplicación de materiales compuestos será obtener un desempeño específico del producto esperado, desempeño que no tienen los materiales constituyentes por separado. El concepto de mejorar el desempeño es amplio e incluye incremento en la resistencia de un material por la adición de otro material.

Los materiales compuestos son clasificados generalmente como fibrosos, laminados y particulados. Los compuestos fibrosos constan de fibras en una matriz. Las fibras pueden ser cortas, discontinuas y arregladas al azar. Los laminados son 2 o más capas de material unidas en un compuesto; en los particulados la partícula se dispersa y distribuye en la matriz del material.

#### **1.1 COMPUESTOS PARTICULADOS**

En materiales poliméricos las partículas agregadas se usan como cargas para mejorar la resistencia, la rigidez, la procesabilidad, la estabilidad dimensional y las propiedades de lubricación y en algunos casos la resistencia a la radiación

UV. Las formas de las partículas pueden ser clasificadas como de esferas, cubos, bloques, hojuelas y fibras.

Comúnmente las cargas son esferas (vidrios), bloques o cubos (calcitas), hojuelas (kaolín, micas y talco) y madera pulverizada.

En algunos casos las cargas pueden mejorar algunas propiedades mientras se degradan otras, como en el nylon 6,6, donde la rigidez y la resistencia mejoran, pero se reduce la resistencia al impacto con una carga de 30% de vidrio.

### 1.1.1 CARGAS Y REFORZANTES

La mayoría de los plásticos utilizados hoy en día no son polímeros puros. Algunas veces las propiedades de un material plástico puede no cumplir con los requerimientos en una determinada aplicación, en esta situación los polímeros necesitan ser modificados para mejorar sus propiedades y así cumplir con dichos requerimientos. Existen dos principales técnicas para lograr esto:

#### **Modificación del polímero.**

Es posible crear un plástico híbrido, mediante copolimerización de dos o más monómeros para así combinar las mejores propiedades de cada uno de ellos. Por ejemplo el Poli (Acrilonitrilo-Estireno-Butadieno) (ABS).

#### **Crear un material compuesto.**

Es poco probable que un polímero sin aditivos tenga todas las propiedades deseadas en un material (propiedades térmicas, color, densidad, resistencia y costo). Sin embargo, es importante conocer los efectos positivos y negativos que tendrán los aditivos en el material.

Las cargas y los refuerzos pueden ser designados como aditivos porque son agregados a los polímeros para mejorar sus propiedades.

El primer incentivo para usar cargas en plásticos fue simplemente bajar costos, ya que las cargas son significativamente más baratas que la resina de más bajo costo. Pero las cargas pueden proveer algunos beneficios y esta es ahora la principal razón, esos beneficios son: reducir el coeficiente de expansión térmica, incrementar el coeficiente de conductividad térmica, incrementar dureza y mejorar la resistencia a la abrasión. Las cargas más utilizadas son talco, mica, carbonato de calcio, sulfato de calcio y arcilla.

Los refuerzos son utilizados en un polímero para incrementar principalmente su resistencia. Los refuerzos más comunes son: fibra de vidrio, carbón y fibras de grafito. Las cargas y los refuerzos son los más ampliamente usados en la familia de aditivos, aunque los últimos tienen más alto costo. Su uso creció rápidamente y sigue incrementándose, debido a la gran demanda por el alto desempeño de los plásticos y por el aumento en el precio de los polímeros.

La Norma D883 de la Asociación Americana de Pruebas de materiales (ASTM), define a una carga como un material relativamente inerte, añadido a un plástico para modificar su desempeño, propiedades u otra cualidad o para bajar los costos. Las cargas y los refuerzos son clasificados generalmente dentro de 3 categorías:

- **EXTENDER.** Un material de relativamente bajo costo, usado principalmente para reducir costos, debido a que ocupa volumen en el material compuesto, con lo cual se utiliza menos polímero. Tiene poco o ningún efecto en la resistencia del material.
- **SEMIREFORZANTE.** Un material de precio moderado agregado para modificar la matriz y mejorar en la resistencia del compuesto.

- **REFORZANTE.** Una carga de relativamente alto costo, agregada principalmente para mejorar las propiedades de resistencia del material.

### 1.1.2 MEZCLA DISTRIBUTIVA Y DISPERSIVA

Para la obtención de compuestos se parte del polímero, de una carga, aditivos y refuerzos. Es conveniente que exista un buen mezclado para que las propiedades del producto sean homogéneas. En relación al mezclado deben distinguirse el mezclado distributivo y dispersivo.

#### MEZCLADO DISTRIBUTIVO

La mezcla distributiva consiste básicamente en combinar todos los ingredientes, esto significa combinar una cantidad de sólidos, por ejemplo, polvo de polímero, pigmento, antioxidante. El resultado es una mezcla de polvos; los polvos originales permanecen sin cambio y, en teoría, pueden separarse, aunque en la práctica esto podría ser difícil. Al inspeccionar con una lupa es posible observar las partículas individuales de cada polvo. Es necesaria una muestra grande, en términos del número de partículas, para obtener una composición estadísticamente representativa de la mezcla. Pueden agregarse pequeñas porciones de líquidos, estos suelen ser adsorbidos por los ingredientes sólidos.

#### MEZCLADO DISPERSIVO

Con este mezclado se logra la mejor dispersión en el seno del polímero. Por lo común se requiere:

- Un cambio físico en los componentes.
- Altos esfuerzos cortantes para provocar el cambio.
- Que el polímero esté en estado líquido o viscoso, siempre que su viscosidad no sea muy alta para poder mezclarlo.

Si el compuesto resultante se granula, es de suponer que cada grano tiene ahora la misma composición, suponiendo que la mezcla se haya efectuado correctamente; en la práctica esto es difícil, a pesar de esto se debe lograr una distribución y dispersión casi perfectas. La Figura 1 muestra la morfología de la distribución y dispersión de las partículas en la matriz polimérica.

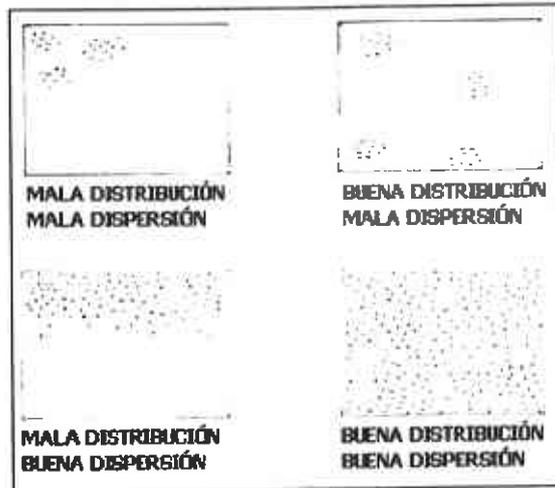


Figura 1. Representación esquemática de la distribución y dispersión de mezclas.

## 1.2 PROCEDIMIENTOS

Las mezclas de polímeros se realizan por una combinación de ellos en forma de látex, por disoluciones o por fundiciones, aunque la técnica comercial más comúnmente usada es el mezclado por fundición y en algunos casos se agregan disoluciones de polímeros a polímeros fundidos, sólo que en este caso se requiere separar el disolvente por volatilización u otro proceso.

Los polímeros que se alimentan al mezclado por fundición pueden estar profundos, sin embargo y con frecuencia la alimentación es de un polvo sólido o gránulos; esto es útil para el premezclado de componentes sólidos antes de la fundición. A nivel comercial se pueden obtener distribuciones uniformes en toda la masa fundida, ya sea en equipos por lotes o continuos y usualmente se requiere para ello un buen mezclado.

Las dos fases del mezclado se realizan por las siguientes técnicas:

- Partículas sólidas se dispersan en la mezcla fundida
- Partículas profundas contenidas en la mezcla.

En la primera técnica se debe controlar cuidadosamente el tamaño de partícula y su distribución en la alimentación, la degradación o aglomeración de las partículas sólidas durante el mezclado se debe evitar o por lo menos controlar cuidadosa y predeciblemente; ya dentro del seno de la fundición las partículas deben de estar uniformemente distribuidas y finalmente la adhesión interfacial debe desarrollarse al grado adecuado para suministrar al material final las propiedades deseadas.

En la segunda técnica las condiciones de enfriamiento y cristalización deben controlarse cuidadosamente; para producir un tamaño de partícula uniforme al separarse las fases.

Quizás el proceso más simple de mezclado es la alimentación de dos componentes compatibles en un extrusor, este tipo de operaciones pueden hacerse a pequeña escala y con un mínimo de equipo y si la mezcla se lleva a cabo en una simple etapa de mezclado y extrusión, entonces se minimiza la degradación de los componentes.<sup>1,2,3</sup>

## **2. NANOCOMPUESTOS**

Se ha encontrado que cuando a los materiales poliméricos se le agregan nanopartículas de arcilla, se mejoran la rigidez y la dureza del material, incrementan sus propiedades de barrera, su resistencia a la flama o simplemente se reducen costos. Estos compuestos se utilizan ampliamente en diversas aplicaciones tales como en vehículos de transporte, en materiales de construcción, en electrónicos, aeronáutica, etc. Las propiedades de estos materiales se ven afectadas considerablemente por las dimensiones y la microestructura de la fase dispersa, que los hacen quebradizos y opacos.<sup>4, 5</sup>

Los nanocompuestos son una nueva clase de materiales que consisten de polímeros cargados con partículas ultrafinas cuyas dimensiones se encuentran en el intervalo de unos cuantos nanómetros (normalmente 1 a 10 nm). Para un efectivo reforzamiento las partículas de la fase dispersa deben ser pequeñas y uniformemente distribuidas a través de la matriz. Este reforzamiento a nanoescala es el que provoca un incremento en las propiedades mecánicas, de barrera, etc. del material.<sup>6-9</sup>

Se pueden distinguir tres tipos de nanocompuestos, dependiendo de cuántas dimensiones de partículas se encuentren dispersas a escala nanométrica. Si las tres dimensiones están en el intervalo de nanómetros, se tienen nanopartículas isodimensionales, tales como nanopartículas esféricas de sílica. Cuando se tienen dos dimensiones en el intervalo de nanómetros y la tercera es más grande, formando una estructura en filiforme (alargada, en forma de hilo), se habla de nanotubos los cuales son ampliamente estudiados como nanocargas se utilizan para producir materiales con propiedades excepcionales. El tercer tipo tiene solo una dimensión en nanómetros. En este caso las cargas están presentes en forma de hojas o laminillas que tienen uno o pocos nanómetros de espesor y cientos o miles de nanómetros de largo y ancho.<sup>4</sup>

Estos nuevos materiales tecnológicos, hechos a nanoescala ofrecen propiedades físicas y químicas únicas que no se encuentran en materiales convencionales (microcompuestos), debido principalmente a su gran área interfacial, los nanohíbridos o nanocompuestos pueden funcionar como una alternativa de bajo costo, pero además presentan propiedades mecánicas superiores comparadas con el polímero puro o con sus microcompuestos.<sup>10</sup>

Uno de los objetivos futuros de esta nanotecnología es la inclusión de otros tipos de polímeros donde el desarrollo de nuevas estrategias de compatibilización sea un requisito.<sup>7, 9</sup>

### 2.1 ESTRUCTURA

Dependiendo de la naturaleza de los componentes utilizados (arcilla, catión inorgánico y matriz polimérica) y el método de preparación, se tienen tres principales estructuras de compuestos, que pueden ser obtenidos cuando la arcilla se asocia con el polímero:

Cuando el polímero no se puede intercalar entre las láminas de arcilla se tiene un compuesto de fases separadas, en este caso la arcilla está simplemente dispersa como una fase segregada, resultando en pobres propiedades mecánicas del material.

Además de los microcompuestos dos tipos de nanocompuestos pueden ser identificados. El de estructura intercalada, en el cual una o más capas moleculares del polímero son intercaladas entre las láminas de arcilla, de tal manera que el espacio interlamina se expande, resultando en una morfología multicapa ordenada, fortalecida con la alternancia de capas poliméricas e inorgánicas.

El último tipo es un nanocompuesto exfoliado caracterizado por un bajo contenido de arcilla y una separación entre las nanocapas de arcilla que se

encuentran completa y uniformemente dispersadas (delaminadas). Se prefieren estos nanocompuestos exfoliados, porque han demostrado mayor mejora en las propiedades del material.<sup>4, 5, 7</sup>

La Figura 2 muestra los diferentes tipos de compuestos.

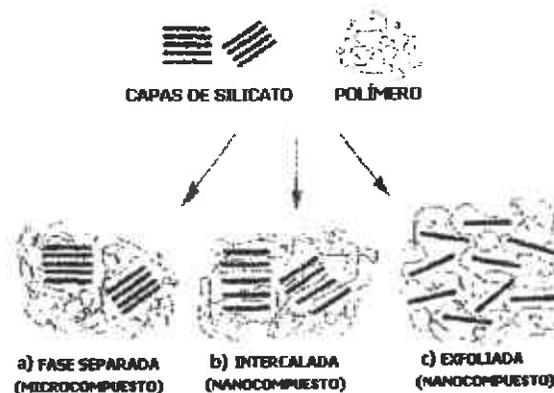


Figura 2. Diferentes tipos de compuestos.

## 2.2 NANOCOMPUESTOS DE POLÍMERO-ARCILLA

Los nanocompuestos de polímero-arcilla constituyen una gran área de interés, ya que se ha encontrado que estas nanopartículas mejoran las propiedades de los polímeros y de sus microcompuestos, estas mejoras se dan a muy bajos niveles de carga, otra ventaja que tienen las arcillas es que se encuentran fácilmente y a precios muy bajos.

Las mezclas de termoplásticos con arcilla han sido muy estudiadas debido a que éstas normalmente no son compatibles, pero cuando se logra compatibilizar la mezcla y se obtiene un nanocompuesto, se logra también un considerable aumento en sus propiedades (principalmente mecánicas y ópticas).

Se ha establecido que la concentración, dispersión y el arreglo de la arcilla en el polímero determinan las propiedades del material final, aunque no se ha establecido que estructura (intercalada o exfoliada), sea necesaria para una propiedad de particular interés.<sup>4, 11,12</sup>

Generalmente, bajas concentraciones de arcilla se incorporarán en estos nanocompuestos, porque son suficientes para modificar las propiedades que se desean, pero también porque a niveles altos de arcilla se puede incrementar la viscosidad del sistema ocasionando una pobre procesabilidad, pero como son bajos niveles de carga los que se requieren para lograr las mismas propiedades obtenidas vía materiales convencionales cargados, la viscosidad incrementada con la arcilla es más baja en comparación con sus microcompuestos.<sup>7</sup>

Con el objeto de tener buena adhesión interfacial, para aumentar las propiedades del material es necesario modificar químicamente la arcilla para darle organofilicidad (darle carácter orgánico, hacerla compatible con el polímero) ya que la arcilla por naturaleza es hidrofílica, por lo que es incompatible con una gran gama de polímeros, así que necesita ser primero modificada para su introducción en las matrices poliméricas las cuales son organofílicas. La modificación de las arcillas se logra generalmente por reacciones de intercambio iónico de cationes organofílicos por iones sodio. Por ejemplo, los iones sodio de la arcilla MMTNa pueden ser cambiados por un aminoácido, como por ejemplo, el ácido 1,2-aminododecanoico. La arcilla modificada debe tener una fuerte interacción con un monómero o polímero específico y debe mejorar las propiedades interfaciales entre las fases orgánica e inorgánica de los nanocompuestos.<sup>7,12</sup>

La MMT es la arcilla comúnmente usada para la formación de nanocompuestos, sin embargo, otros tipos de arcilla como caolín, talco, mica, vermiculita, saponita, etc. pueden también ser utilizadas dependiendo de las propiedades que se requieren para el producto final; el área superficial y la capacidad de intercambio iónico que las caracteriza pueden variar ampliamente,

también la pureza de la arcilla puede afectar las propiedades del nanocompuesto final. La selección correcta de una arcilla modificada es esencial para asegurar una penetración efectiva del polímero o su precursor dentro del espaciamiento interlaminar de la arcilla que dará el producto intercalado o exfoliado, deseado.<sup>7, 13-</sup>

16

Las propiedades que se mejoran, incluyen: <sup>4, 7,12-14,16-24</sup>

- Reforzamiento mecánico; módulos de Young y de flexión, y estabilidad dimensional.
- Propiedades de barrera, hay una disminución en la permeabilidad de los gases y vapores, agua e hidrocarburos.
- Estabilidad térmica y más baja liberación del calor, debido a una disminución en el coeficiente de expansión térmica.
- Retardación a la flama y emisiones de humo.
- Resistencia química.
- Buena apariencia en la superficie (Claridad óptica en comparación con polímeros convencionales) y fácil procesamiento.
- Conductividad eléctrica.

### 2.3 NANOCOMPUESTOS DE POLIESTIRENOS-ARCILLA

Uno de los polímeros mas ampliamente utilizados en la industria del plástico es el Poliestireno, que se modifica por diferentes caminos para incrementar sus propiedades mecánicas y térmicas. Muchos estudios previos involucran la intercalación de polímeros que contienen grupos funcionales y que forman enlaces iónicos con arcillas.

Sohn y John<sup>8</sup> sintetizaron nanocompuestos de PS-arcilla por polimerización en emulsión de estireno en presencia de montmorillonita. Salahuddin y Akelah<sup>9</sup> describen las síntesis de sales de fosonio de estireno-clorometilestireno-anhídrido

maleico y su intercalación dentro de la galería de MMT para producir nanocompuestos a través de enlaces químicos entre el polímero y la arcilla.

Akelah y Moet<sup>8</sup> prepararon un nanocompuesto intercalado poliestireno-arcilla usando como disolvente orgánico, acetonitrilo. Los iones sodio de la MMT fueron intercambiados con vinilbenciltrimetilamonio.

La arcilla modificada debe tener una fuerte interacción con un monómero o polímero específico y debe mejorar las propiedades interfaciales entre la fase orgánica e inorgánica de los nanocompuestos.

## **2.4 MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE NANOCOMPUESTOS**

Hay muchas estrategias en la preparación de nanocompuestos polímero-arcilla. Aquí se mencionan cuatro principales procesos: 4, 6, 7, 11, 12, 18,19

*EXFOLIACIÓN-ADSORCIÓN.* La arcilla se exfolia usando un disolvente en el cual el polímero (o prepolímero en caso de polímeros insolubles, como poliamidas) sea soluble. Debido a las débiles fuerzas que tienen las láminas de arcilla, estas pueden ser fácilmente dispersadas utilizando un disolvente adecuado. El polímero se combina con las capas de arcilla cuando se evapora el disolvente y las capas de arcilla se estabilizan, formando una estructura como de "sándwich", obteniendo, en el mejor de los casos, una estructura multicapa ordenada. Esta clasificación incluye también el de polimerización en emulsión, donde la arcilla se dispersa en fase acuosa. Con este proceso se han demostrado logros en polímeros de estireno donde se obtienen nanocompuestos intercalados, principalmente de alcohol polivinílico y óxidos de polietileno.

*POLIMERIZACIÓN INTERCALATIVA "IN SITU"* En esta técnica la arcilla es hinchada dentro de la solución del monómero para que la formación del polímero

pueda ocurrir entre las capas de silicatos. La polimerización puede ser iniciada por calor o radiación, con la difusión de un iniciador apropiado o por la catálisis a través de un intercambio catiónico, antes de hincharse con el monómero. La arcilla puede tener grupos funcionales debidos a tratamientos orgánicos, que pueden copolimerizar o ser iniciadores en la polimerización con un monómero o polímero.

**SÍNTESIS.** En esta técnica los silicatos son formados "*in situ*" en una solución acuosa que contiene el polímero, usualmente se obtienen nanocompuestos de capas dobles de hidróxido. El polímero ayuda a la nucleación y crecimiento de las capas inorgánicas y queda atrapado dentro de éstas.

**INTERCALACIÓN EN ESTADO FUNDIDO.** La arcilla se mezcla con la matriz polimérica después de fundirse. Bajo estas condiciones y si las superficies de las capas de arcilla son suficientemente compatibles con el polímero, el polímero puede entrar lentamente al espacio interlaminar de la arcilla y formar un nanocompuesto intercalado o exfoliado. Este método tiene grandes ventajas debido a que no se requieren disolventes orgánicos y utiliza técnicas de procesamiento como extrusión e inyección, donde la aplicación de esfuerzos cortantes ayuda a una buena exfoliación y dispersión <sup>4, 10, 11</sup>

### 3. POLIESTIRENO

El Poliestireno (PS), es uno de los cuatro gigantes de la industria del plástico junto con el Polietileno (PE), el Polipropileno (PP) y el Cloruro de polivinilo (PVC). El PS es un polímero transparente, es rígido y fácil de procesar. Se obtiene a partir del monómero estireno el cual es muy reactivo y debido a esto homopolimeriza y copolimeriza fácilmente.

pueda ocurrir entre las capas de silicatos. La polimerización puede ser iniciada por calor o radiación, con la difusión de un iniciador apropiado o por la catálisis a través de un intercambio catiónico, antes de hincharse con el monómero. La arcilla puede tener grupos funcionales debidos a tratamientos orgánicos, que pueden copolimerizar o ser iniciadores en la polimerización con un monómero o polímero.

**SÍNTESIS.** En esta técnica los silicatos son formados "*in situ*" en una solución acuosa que contiene el polímero, usualmente se obtienen nanocompuestos de capas dobles de hidróxido. El polímero ayuda a la nucleación y crecimiento de las capas inorgánicas y queda atrapado dentro de éstas.

**INTERCALACIÓN EN ESTADO FUNDIDO.** La arcilla se mezcla con la matriz polimérica después de fundirse. Bajo estas condiciones y si las superficies de las capas de arcilla son suficientemente compatibles con el polímero, el polímero puede entrar lentamente al espacio interlaminar de la arcilla y formar un nanocompuesto intercalado o exfoliado. Este método tiene grandes ventajas debido a que no se requieren disolventes orgánicos y utiliza técnicas de procesamiento como extrusión e inyección, donde la aplicación de esfuerzos cortantes ayuda a una buena exfoliación y dispersión <sup>4, 10, 11</sup>

### 3. POLIESTIRENO

El Poliestireno (PS), es uno de los cuatro gigantes de la industria del plástico junto con el Polietileno (PE), el Polipropileno (PP) y el Cloruro de polivinilo (PVC). El PS es un polímero transparente, es rígido y fácil de procesar. Se obtiene a partir del monómero estireno el cual es muy reactivo y debido a esto homopolimeriza y copolimeriza fácilmente.

El estireno se produce a partir del benceno y etileno; el monómero polimerizado forma largas moléculas lineales, con pesos moleculares de cientos, miles o millones. El primer PS producido comercialmente fue el PS cristal, el cual tiene excelente claridad y mayor resistencia al calor que otros termoplásticos.

La temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) del PS es alrededor de  $100^\circ\text{C}$ , por arriba de esta temperatura es lo suficientemente fluido para ser convertido en infinidad de formas útiles, por debajo de la  $T_g$  tiene considerablemente buenas propiedades mecánicas que le permiten ser utilizado en miles de aplicaciones.

Debido a su reactividad el estireno le permite copolimerizar con una variedad de otros monómeros; un copolímero bien conocido es el hule estireno-butadieno, el hule le da mayor resistencia al impacto; otros son: el  $\alpha$ -metilestireno, que mejora la resistencia al calor, el metil metacrilato como estabilizador a la radiación UV y los acrilatos que le proporcionan mayor resistencia química.

Las moléculas de PS se pueden orientar durante la fabricación; en equipos modernos de proceso se utilizan controladores de orientación para producir partes más resistentes. La resistencia a la tensión y la elongación pueden incrementarse al doble.<sup>25-27</sup>

### 3.1 HISTORIA

Barron<sup>25</sup> resume una historia del PS como sigue: El estireno es conocido desde principios de 1831, cuando Bunastre lo destiló de una resina de árbol; Berthelot en 1869 descubrió el primer método sintético basado en etil-benceno para hacer PS. Matthews en 1911 dio la primera sugerencia para comercializarlo como reemplazo de materiales tradicionales de metal y vidrio, lo cual disminuyó los costos. En Inglaterra comenzó su producción a mediados de los años 30 y en 1936 inició la producción comercial en Estados Unidos (EU).

Sus usos iniciales se distinguieron por sus excelentes propiedades dieléctricas y ópticas, aunque bienes de consumo tan buenos como contenedores, partes pequeñas de utensilios y juguetes, llegaron a ser las aplicaciones más visibles. El PS no es buen conductor de la electricidad y esto propagó su uso en aparatos eléctricos.

### 3.2 POLIMERIZACIÓN

Como se mencionó antes el monómero estireno se prepara por la reacción de Benceno con etileno para producir etilbenceno (EB) (Figura 3).

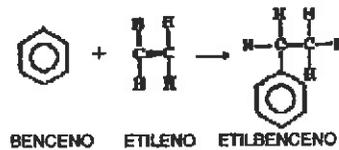


Figura 3. Producción de Etilbenceno.

El etilbenceno es seguido por una deshidrogenación catalítica para obtener estireno o la oxidación de EB dará etil-bencil-peróxido (EBP), seguida de una reacción con PP (Figura 4).

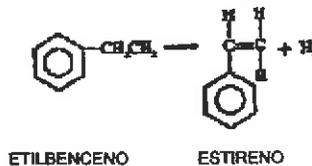


Figura 4. Obtención de Estireno.

El principal proceso utilizado en la manufactura del PS es por polimerización en masa, en ésta se polimeriza sólo el monómero con el iniciador, lo que le da mayor pureza al producto en comparación con otros tipos de

polimerización, aunque resulta con grandes tamaños de partícula, lo que limita su uso en ciertas aplicaciones. El monómero estireno se calienta a una elevada temperatura y debido a ésta se generan radicales libres, debe removerse el calor exotérmico de la polimerización (aprox. 17 kcal/mol). La conversión es alta y el fundido se volatiliza para remover el monómero residual.

Peróxidos como el peróxido de benzoilo puede iniciar una polimerización, el estireno también reacciona con halógenos.

La reacción de polimerización se representa como sigue (Figura 5):

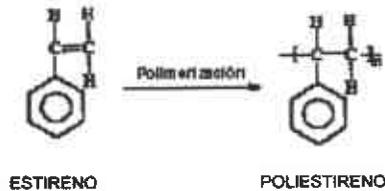


Figura 5. Polimerización de Estireno.

El estricto control garantiza que las moléculas de polímero sean de bajo peso molecular y la buena distribución de éstas le den las propiedades esperadas, tales como flujo durante la extrusión y el moldeo y resistencia mecánica en su uso.

También puede ser polimerizado en presencia de otros materiales como disolventes, arcillas, pigmentos, plastificantes, hules y resinas. <sup>25-28</sup>

**3.3 PROPIEDADES**

Las propiedades fisicoquímicas que presenta el PS son las siguientes:

- **DENSIDAD.** Gravedad específica a 23 °C varía de 1.04 a 1.09.
- **RESISTENCIA AL CALOR.** Su temperatura de deflexión va de 66 a 99°C, dependiendo de la formulación. Su Tg es alrededor de 100°C.
- **TOXICIDAD.** No es tóxico cuando está libre de aditivos y residuos. Resiste hongos o crecimiento bacterial. No es biodegradable.
- **ESTABILIDAD DIMENSIONAL Y ABSORCIÓN DE LA HUMEDAD.**  
Su estabilidad dimensional es excelente. Tiene baja absorción de la humedad, 0.02%, lo que le permite ser utilizado en materiales para ambientes húmedos.
- **TRANSPARENCIA Y PROPIEDADES ÓPTICAS.** Transmite la luz visible aproximadamente en un 90%. Los modificadores reducen esta propiedad. Su índice de refracción es de 1.59.
- **RESISTENCIA A LA ABRASIÓN.** Es un plástico duro que puede ser rayado más rápidamente que los materiales relativamente elásticos.
- **SOLUBILIDAD.** Es soluble en disolventes aromáticos y clorados. Los más comunes son: benceno, cloroformo, tetracloruro de carbono, tricloroetileno, disulfuro de carbono, dioxano, metil-etilcetona, tolueno, piridina, etilbenceno y monómero estireno.
- **RESISTENCIA QUÍMICA.** El PS es resistente a ataques químicos de una variedad de sustancias, en las que se incluyen:

-Ácidos inorgánicos (excepto ácidos oxidantes fuertes), ácidos orgánicos, aminas alifáticas, bases y sales inorgánicas.

-Jabones y detergentes de uso farmacéuticos

- **FABRICACIÓN.** Puede ser procesado por inyección, extrusión, compresión entre otros. <sup>25-27,29,30</sup>

En la **Tabla 1** se muestran las propiedades mecánicas del Poliestireno.

**Tabla 1. Propiedades mecánicas del PS**

<b>PROPIEDAD</b>	<b>MÍNIMA</b>	<b>MÁXIMA</b>
Esfuerzo de tensión (MPa)	17	56
Elongación al rompimiento (%)	1	65
Módulo de tensión (MPa)	1655	3275
Resistencia al impacto (J/m)	10.7	374

### 3.4 APLICACIONES

Entre sus características están su fácil y rápida moldeabilidad, resistencia y rigidez, su hidrofobicidad, su resistividad eléctrica, su bajo costo y su alta transparencia a la luz visible.

Los plásticos de estireno son familiares para los consumidores, como contenedores en tiendas de alimentos y restaurantes, cajas de casetes, pero también son utilizados ampliamente en muebles y accesorios, máquinas de negocios y equipos de comunicación; partes para refrigeradores.

El consumo de PS en grandes volúmenes se dio cuando entró al mercado en los años 50, cuando empezó a sustituir a materiales tradicionales de metal y vidrio a mejor costo.

Otros usos del PS incluyen: recipientes o contenedores, artículos domésticos en general y juguetes, estos usos han sido mejorados con una o muchas otras variantes (aditivos) que le dan a los materiales mayor resistencia al impacto, a altas temperaturas, al ambiente y a la luz UV.

En la Tabla 2 se muestran las aplicaciones del PS y el porcentaje de uso de cada una de ellas: <sup>25, 28,29</sup>

**Tabla 2. Aplicaciones típicas del Poliestireno**

<b>APLICACIÓN</b>	<b>%</b>
<b>Embalaje y Envases</b> Empaque rígido, tapaderas, producción de cestos, vajillas y cubiertos, platos, tasas y vasos, películas y láminas, contenedores de lácteos.	30
<b>Espuma</b> Bandejas para alimentos, cartón de huevo.	13
<b>Herramientas y electrónicos</b> Aire acondicionado, partes de refrigeradores y congeladores, utensilios pequeños, casetes, cajas, gabinetes de radio y televisión.	9
<b>Juguetes</b>	7
<b>Artículos para el hogar</b>	6
<b>Contenedores y tazas</b>	4
<b>Tableros y mesas</b>	3
<b>Construcción (como aislante)</b>	2
<b>Muebles</b>	2
<b>Otros</b>	24

### 3.5 VENTAJAS Y DESVENTAJAS

#### VENTAJAS

- ✓ El PS presenta propiedades útiles. Primero su baja densidad, es un material económico. Entre plásticos de gran volumen sólo las poliolefinas son menos costosas por unidad de volumen que el PS.
- ✓ Su transparencia, semejante al vidrio, gana aplicaciones en empaquetamiento, botellas y tapaderas. Su transparencia le permite ser utilizado donde se necesite ver a través del material como en empaques médico y alimenticio, en el laboratorio y en ciertos usos electrónicos.
- ✓ Es fácilmente coloreado en una amplia variedad de tonos, los cuales son uniformes.
- ✓ Es rígido comparado con otros termoplásticos, esto hace que no se deforme excesivamente bajo carga.
- ✓ Las propiedades de resistencia química le permiten un intervalo de uso que involucra exposición a materiales agresivos, alimenticios, químicos, farmacéuticos, agentes de limpieza del hogar y cosméticos.
- ✓ Puede ser recalentado y remodelado, aunque el calor excesivo hace que se degrade.<sup>25,27,30</sup>

#### DESVENTAJAS

- ✓ El PS tiene una Tg por encima del punto de ebullición del agua, por lo que no puede ser usado a temperaturas mayores de 80 o 90°C porque se deforma. Como resultado no se puede utilizar en hornos, cubiertas de autos o en contacto con materiales calientes.
- ✓ El PS se degrada por la luz UV, la cual reduce su peso molecular (PM) y se amarillea a causa de la degradación del producto. Se quema cuando es expuesto a la flama.

- ✓ Es de pobre resistencia química a hidrocarburos, aminas aromáticas e insecticidas. Esto le impide muchas aplicaciones.
- ✓ Aunque el PS es duro y su superficie sólida, tiene pobre resistencia a la intemperie.
- ✓ Es quebradizo, causado por la inflexibilidad de sus cadenas, lo que se puede corregir modificándolo con hule, por ejemplo: HIPS o SBR.<sup>1,3,7</sup>

### 3.6 TÉCNICAS DE PROCESAMIENTO

El PS se procesa por los métodos de moldeo de termoplásticos, como inyección, extrusión, moldeo por compresión y termoformado. Los procesos más comunes son extrusión e inyección. Por encima de la T<sub>g</sub>, el PS es más y más fluido conforme se aumenta la temperatura. Debido a su amplio intervalo de temperatura (140 – 232 °C) en el cual se puede procesar, es fácilmente extrudido sin peligro de degradación del material. Las bajas temperaturas favorecen la orientación, mientras que a altas temperaturas se favorece el llenado de moldes complejos.

Las presiones en la extrusión son de 10-28 MPa. Una baja viscosidad en materiales requiere bajas presiones y bajas temperaturas. Alta viscosidad de resinas, fibras reforzadas y resinas rellenas con minerales requieren más alta presión y temperatura.

A continuación se presentan algunas técnicas de transformación de PS y los productos que se obtienen:

- ❖ **EXTRUSIÓN:** Películas protectoras, perfiles en general, recipientes desechables, accesorios de oficina, artículos domésticos, fabricación de láminas y perfiles.

- ❖ **EXTRUSIÓN Y TERMOFORMADO:** Interiores de frigoríficos, equipajes, embalajes alimentarios, grandes estructuras del automóvil. Envases y artículos desechables del hogar e industriales, recipientes destinados a la industria alimenticia. Artículos electrodomésticos, electrónicos y juguetes.
  
- ❖ **MOLDEO POR SOPLADO:** Botellas, contenedores, partes del automóvil, fabricación de carretes industriales y asientos sanitarios.
  
- ❖ **MOLDEO POR INYECCIÓN:** Juguetes, carcasas de radio y televisión, casetes de audio y video, partes del automóvil, instrumental médico, tapones de botellas, contenedores, artículos para el hogar, partes de refrigeradores, electrodomésticos y electrónicos, estuches de cosméticos, artículos del hogar, escuela y accesorios de oficina.<sup>25,31,32</sup>

### **4. POLIESTIRENOS FUNCIONALIZADOS**

El PS tiene ventajas sobre otros polímeros, ya que se presta para muchas modificaciones debido a su reactividad y a su resistencia a degradarse, es fácil de adquirir a nivel industrial y se obtienen buenas características en el producto terminado.<sup>33</sup>

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.<sup>34</sup>

A continuación se nombran los poliestirenos funcionalizados utilizados en esta tesis.

- ❖ **EXTRUSIÓN Y TERMOFORMADO:** Interiores de frigoríficos, equipajes, embalajes alimentarios, grandes estructuras del automóvil. Envases y artículos desechables del hogar e industriales, recipientes destinados a la industria alimenticia. Artículos electrodomésticos, electrónicos y juguetes.
  
- ❖ **MOLDEO POR SOPLADO:** Botellas, contenedores, partes del automóvil, fabricación de carretes industriales y asientos sanitarios.
  
- ❖ **MOLDEO POR INYECCIÓN:** Juguetes, carcasas de radio y televisión, casetes de audio y video, partes del automóvil, instrumental médico, tapones de botellas, contenedores, artículos para el hogar, partes de refrigeradores, electrodomésticos y electrónicos, estuches de cosméticos, artículos del hogar, escuela y accesorios de oficina.<sup>25,31,32</sup>

### **4. POLIESTIRENOS FUNCIONALIZADOS**

El PS tiene ventajas sobre otros polímeros, ya que se presta para muchas modificaciones debido a su reactividad y a su resistencia a degradarse, es fácil de adquirir a nivel industrial y se obtienen buenas características en el producto terminado.<sup>33</sup>

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.<sup>34</sup>

A continuación se nombran los poliestirenos funcionalizados utilizados en esta tesis.

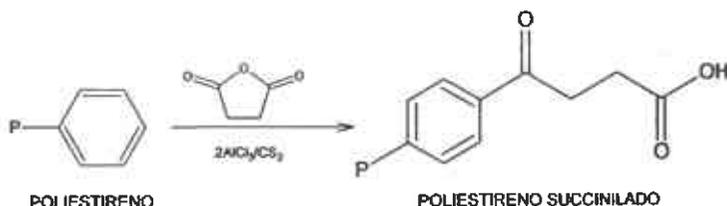
#### 4.1 PS-CARBOXILADOS

Los derivados del poliestireno con grupos carboxilo se pueden preparar por una reacción de acilación de Friedel-Crafts, con cloruro de acetilo ( $\text{CH}_3\text{COCl}$ ) y cloruro de aluminio ( $\text{AlCl}_3$ ) como catalizador, seguida de una oxidación con hipobromito de potasio ( $\text{KOBBr}$ ) que se agrega al PS formando un ión carboxilato y un haloformo, o bien, por una reacción de PS con cloruro de difenilcarbamilo ( $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NCOCl}$ ) y posteriormente por una reacción de hidrólisis. También se pueden preparar los poliestirenos carboxilados copolimerizando estireno con ácido p-vinilbenzoico o con p-vinilbenzoato de etilo.<sup>34</sup>



#### 4.2 PS-SUCCINILADOS

También se pueden preparar por una reacción de acilación de Friedel-Crafts, utilizando cloruro de aluminio anhidro como catalizador y disulfuro de carbono como disolvente. Con un tiempo de reacción aproximada de 2 horas.<sup>35</sup>



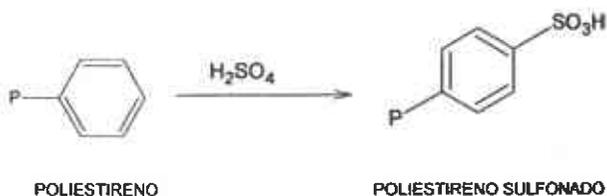
#### 4.3 PS-AMINADOS

Se obtienen a partir de PS clorometilado, el cual es preparado con trioxano y cloruro de trimetilsilicio en presencia de tetracloruro de estaño, que generan *in situ* un complejo que sirve como especie clorometilante que reacciona con el PS mediante una reacción de Gabriel, que sustituye el cloro del PS clorometilado por un grupo amino. También se utiliza una modificación de esta reacción de Gabriel que implica la formación de un PS ftalimidometilado, a partir del PS clorometilado. Se utilizan ftalimida de potasio y dimetilformamida como disolvente y una reacción posterior con hidracina.<sup>34</sup>



#### 4.4 PS-SULFONADOS

Se pueden obtener por dos caminos: Copolimerizando estireno con estireno sulfonado de sodio o funcionalizando 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. Se puede añadir a cadenas de PS un reactivo que contenga un grupo silano sobre sílica y mediante una reacción de sulfonación obtener PS-sulfonado. Otro método es cambiar el método de sulfonación y el sustrato, usar una solución de acetil sulfato en 1,2-dicloroetano para conseguir un PS-ácido sulfónico y eventualmente un PS-sulfato de sodio y en lugar de una sílica un silicón. Sintetizando por polimerización aniónica, terminando cada cadena con un grupo triclorosilano (PS-SiCl<sub>3</sub>), que se enlaza covalentemente con el grupo silano (Si-OH) de los sustratos de silicón.<sup>36,37</sup>



#### 4.4 PS-ANHÍDRIDO MALÉICO

Se puede obtener poliestireno Anhídrido Maleico disolviendo el anhídrido maleico en dimetilformamida, extruyendo esta disolución con el poliestireno y peróxido de benzoilo o por polimerización en masa.



### 5. ARCILLAS

Las arcillas son partículas de granos muy finos que se encuentran en un sedimento, suelo o roca. Investigadores generalmente la utilizan con  $2\ \mu\text{m}$  como tamaño máximo, aunque la escala Wentworth la define como una material de tamaño más fino que  $4\ \mu\text{m}$ . El término arcilla puede significar diferentes cosas según sea su uso, puesto que los geólogos ven las arcillas como minerales naturales que se formaron hace varios millones de años, los cerámicos como un cuerpo para ser procesado en la preparación por vitrificación, los químicos ven la arcilla como un catalizador, adsorbente, revestimiento, o carga.

Las arcillas se distinguen en cuando menos dos propiedades que las hacen tecnológicamente útiles:

- a) plasticidad y
- b) composición.

La plasticidad es la propiedad que muestra la arcilla cuando está húmeda, que le permite deformarse cuando se le aplica un esfuerzo y retener la forma deformada después de retirar el esfuerzo. Estas propiedades distinguen a las arcillas de las rocas duras.

La composición es la manera en que está conformada la arcilla, puede estar combinada con diferentes tipos de arcilla y/o diferentes tipos de iones.

Las arcillas están compuestas predominantemente de filosilicatos hidratados, estos son de Al, Mg, y Fe y otros elementos menos abundantes, que pueden contener sodio, calcio, potasio y otros iones. Los principales grupos de arcilla son Caolines, Esmectitas, Illitas, Cloritas y Hornitas.

En algunas arcillas los iones  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  substituyen al ión  $\text{Al}^{3+}$  en la estructura. Las arcillas pueden también contener varias cantidades de minerales

no arcillosos como cuarzo, calcita y pirita. Varias técnicas son usadas para estudiarlas, sus partículas dan generalmente una Difracción de Rayos X bien definida, por lo cual la composición del mineral puede ser fácilmente determinada. Otras técnicas son Microscopía de Polarización, Análisis Químicos, Densidad, Micrografías de Electrón, Microscopía de Transmisión Electrónica, Microscopía Electrónica de Barrido, Microscopía Electrónica de Transmisión Analítica, etc.

Las partículas de arcilla están tan finamente divididas que sus propiedades son frecuentemente controladas por las propiedades de superficie más bien que por la composición química. El tamaño de partícula, la distribución y la forma; su naturaleza, impurezas orgánicas y la cantidad de iones intercambiables; afectan las propiedades de las arcillas profundamente.

En los depósitos de arcilla usualmente se tienen minerales que no son arcillas, como impurezas, estas pueden ser esenciales en determinadas propiedades únicas y especialmente requeridas en las arcillas.

Las arcillas se pueden originar a través de muchos procesos:

- Hidrólisis e hidratación de un silicato.
- Disolución de una roca soluble que contenga impurezas de arcilla insolubles.
- La arcilla se deposita en cavidades.
- Actividad bacterial.

Las arcillas son identificadas y clasificadas con base a su estructura cristalina y a la cantidad y colocaciones de carga con respecto a su estructura. Las variaciones estructurales de las arcillas pueden ser entendidas al considerar combinaciones físicas de hojas tetraédricas y octaédricas. Una sustitución iónica puede originarse en algunas de estas hojas, por ejemplo, cationes como  $Fe^{3+}$  y  $Al^{3+}$  pueden sustituir al  $Si^{4+}$  en la hoja tetraédrica. Cationes como  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,

$\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  pueden sustituir al  $\text{Al}^{3+}$  en la hoja octaédrica. El  $\text{F}^-$  puede ser sustituido por  $\text{OH}^-$  en algunas arcillas.<sup>38-42</sup>

### 5.1 CLASIFICACIÓN TECNOLÓGICA

La clasificación se puede efectuar tomando en cuenta:

- El tipo de componente principal, los sitios y cantidad de carga en ellos, la forma del cristal y partícula de arcilla.
- El mineral presente en menor cantidad.
- Distribución del tamaño de la arcilla y otros minerales.
- La capacidad de intercambio iónico.
- El tipo de iones intercambiables presentes en la arcilla y el grado de saturación de los sitios de intercambio.
- Reactividad con compuestos orgánicos.
- Electrolitos y soluciones en asociación con el depósito de arcilla.

### 5.2 ARCILLAS EN MÉXICO

Por lo regular las arcillas encontradas son del tipo montmorillonita y sus formaciones más abundantes se localizan en el norte del país, en el Estado de Durango, también existen depósitos importantes en Puebla, en los límites de Tlaxcala y Puebla, Zacatecas, Oaxaca, Guanajuato, Veracruz y numerosas formaciones menores localizadas en las antiguas zonas lacustres como el valle de México.

## 5.3 PROPIEDADES

### 5.3.1 PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS

Estas propiedades se deben principalmente a:

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

Como consecuencia de estos factores, presentan por una parte, un valor elevado del área superficial y, a la vez, una gran cantidad de superficie activa, con enlaces no saturados. Por ello pueden interactuar con muy diversas sustancias, en especial compuestos polares.

### 5.3.2 SUPERFICIE ESPECÍFICA

La superficie específica o área superficial de una arcilla se define como el área de la superficie externa más el área de la superficie interna (en el caso de que esta exista) de las partículas constituyentes, por unidad de masa, expresada en  $\text{m}^2/\text{g}$ . Las arcillas poseen una elevada superficie específica. A continuación se muestran algunos ejemplos (en cuanto a valores) de superficies específicas de arcillas:

- Caolinita de elevada cristalinidad hasta 15  $\text{m}^2/\text{g}$
- Caolinita de baja cristalinidad hasta 50  $\text{m}^2/\text{g}$
- Halloisita hasta 60  $\text{m}^2/\text{g}$
- Illita hasta 50  $\text{m}^2/\text{g}$
- Montmorillonita 80-300  $\text{m}^2/\text{g}$

- Sepiolita 100-240 m<sup>2</sup>/g
- Paligorskita 100-200 m<sup>2</sup>/g

### 5.3.3 CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO

Es una propiedad fundamental de las esmectitas (sección 5.6). Son capaces de cambiar, fácilmente los iones fijados en la superficie exterior de sus cristales, en los espacios interlaminares, o en otros espacios interiores de las estructuras, por otros existentes en las soluciones acuosas envolventes. La capacidad de intercambio catiónico (CEC) se puede definir como la suma de todos los cationes de cambio que un mineral puede adsorber a un determinado pH. Es equivalente a la medida del total de cargas negativas del mineral. Estas cargas negativas pueden ser generadas de tres formas diferentes:

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

A continuación se muestran algunos ejemplos de capacidad de intercambio catiónico (en meq/100 g):

- Caolinita: 3-5
- Halloisita: 10-40
- Illita: 10-50
- Clorita: 10-50
- Vermiculita: 100-200
- Montmorillonita: 80-200
- Sepiolita-paligorskita: 20-35

### 5.3.4 CAPACIDAD DE ABSORCIÓN

La capacidad de absorción está directamente relacionada con las características de textura (superficie específica y porosidad) y se pueden mencionar dos tipos de procesos que difícilmente se dan de forma aislada: absorción (cuando se trata fundamentalmente de procesos físicos como la retención por capilaridad) y adsorción (cuando existe una interacción de tipo químico entre el adsorbente, en este caso la arcilla, y el líquido o gas adsorbido, denominado adsorbato). Algunas arcillas encuentran su principal campo de aplicación en el sector de los absorbentes ya que pueden absorber agua u otras moléculas en el espacio interlamilar (esmeclitas) o en los canales estructurales (sepiolita y paligorskita).

### 5.3.5 HIDRATACIÓN E HINCHAMIENTO

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

La absorción de agua en el espacio interlamilar tiene como consecuencia la separación de las láminas dando lugar al hinchamiento. Este proceso depende del balance entre la atracción electrostática catión-lámina y la energía de hidratación del catión.

### 5.3.6 PLASTICIDAD

Las arcillas son eminentemente plásticas. Esta propiedad se debe a que el agua forma una cubierta sobre las partículas laminares, produciendo un efecto

lubricante que facilita el deslizamiento de unas partículas sobre otras cuando se ejerce un esfuerzo sobre ellas. La elevada plasticidad de las arcillas es consecuencia, nuevamente, de su morfología laminar, tamaño de partícula extremadamente pequeño (elevada área superficial) y alta capacidad de hinchamiento.

### **5.4 USOS**

La época moderna ha incorporado a las arcillas en numerosos productos de uso cotidiano de modo que forman parte importante de la vida moderna, ya que su uso como carga es más económico al sustituir a las resinas en pinturas, aislantes, caucho y en muchos otros materiales poliméricos donde se logran superficies suaves al tacto y propiedades mecánicas mejoradas, como en los juguetes, en las partes de automóviles y en otros componentes que son además resistentes a la flama y al desgaste.

También se utilizan en convertidores catalíticos para el control de emisiones de contaminantes, lodos de perforación de los pozos petroleros, moldes de fundición, catalizadores empleados en la refinación del petróleo, también como carga de abonos, pesticidas y alimentos de animales. En productos farmacéuticos y de belleza como desodorantes, jabones y cremas, pastas de dientes y por supuesto en sus usos más antiguos para hacer alfarería, azulejos y ladrillos.

### **5.5 SILICATOS**

Los silicatos forman el árbol genealógico de las arcillas. Las arcillas son pues una rama de los silicatos y sus formaciones se debieron a tres mecanismos principales:

- por herencia
- por neoformación y
- por transformación.

El primer mecanismo indica que el material arcilloso fue derivado directamente de una roca madre y es este tipo de arcillas el que predomina en los sedimentos de lagos y mares. Los otros dos mecanismos implicaron una reacción química entre varios componentes —o bien a partir de la arcilla original—, por lo que este tipo de formación requirió de mayor energía y de ciertas condiciones hidrotérmicas.

Los silicatos están formados por cristales regulares, estos cristales tienen a su vez una unidad básica: el tetraedro (en griego "cuatro caras"), tal y como se ilustra en la Figura 6.

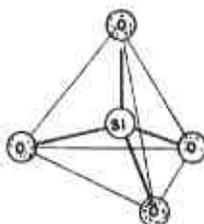


Figura 6. Tetraedro elemental o pirámide triangular.

El tetraedro de la Figura 6 está compuesto por un átomo central de silicio (Si) y cuatro átomos de oxígeno en las esquinas (O). Un tetraedro (1T) puede unirse a otro para formar un arreglo tipo 2T (dos tetraedros) o bien 3T, y así sucesivamente. Una propiedad extraordinaria de estas estructuras es su posibilidad de ser capaces de sustituir al átomo de silicio ( $\text{Si}^{4+}$ ), situado en el centro de los tetraedros (Figura 6), por otro de menor carga como el aluminio ( $\text{Al}^{3+}$ ), generando así una deficiencia de carga positiva, o un exceso de carga negativa en el tetraedro, la cual necesita atraer a otros cationes para compensarse, por ejemplo  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ . Este es el mecanismo que permite a los

silicatos tener propiedades superficiales únicas de acidez e intercambio iónico, tan importantes que a ellas se deben las propiedades catalíticas de las arcillas.

El arreglo menos complicado es el 1:1, compuesto de una capa tetraédrica (hoja T) y una octaédrica (hoja tipo O). Estas son conocidas como TO, los cuales tienen un espaciamiento basal de 0.7 nm, tal y como se ilustra en la Figura 7.

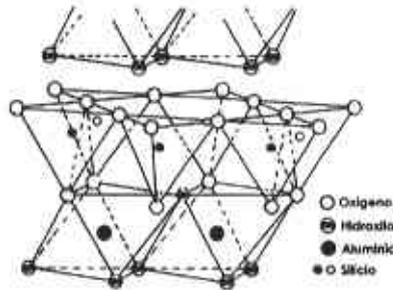


Figura 7. Lámina T - O

Las arcillas están compuestas de una estructura donde se agrega una tercera hoja tipo T a la lámina T-O, el resultado sería como en la Figura 8, que muestra la lámina T-O-T. Esta lámina tiene pues dos hojas T, dos capas tetraédrica, y una hoja O, una capa octaédrica, es decir la lámina es del tipo 2:1, la cual tiene un espaciamiento basal de 1nm.

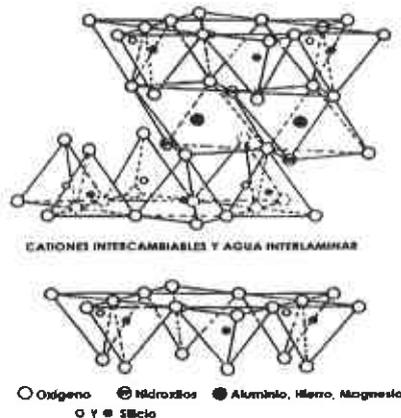


Figura 8. Lámina T - O - T

La lámina T-O-T es la más completa y no acepta una nueva adición, debido a la saturación de los enlaces. Esta estructura es la parte esencial de las arcillas.

### 5.6 LAS ESMECTITAS

La familia de las esmeectitas está formada por todas aquellas arcillas que presentan una estructura T-O-T. En la Figura 9 se presenta un diagrama que contiene a la familia de las esmeectitas.

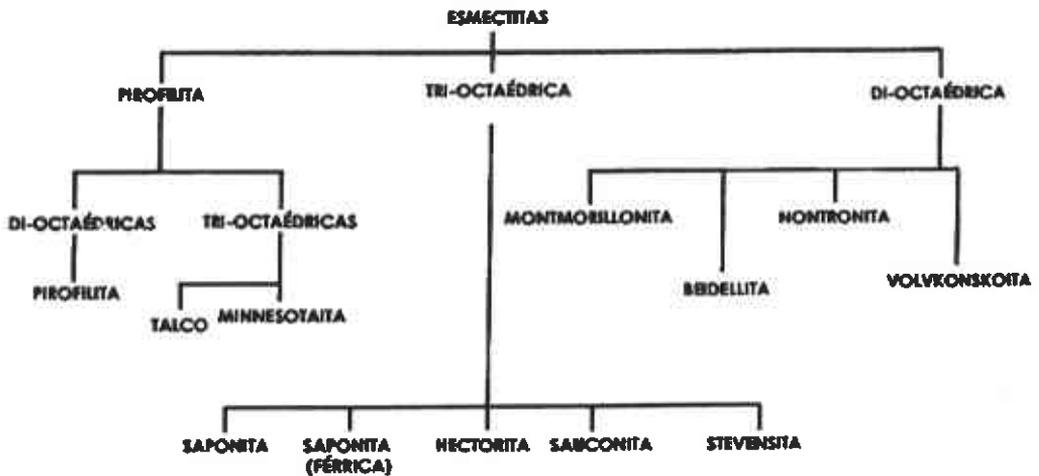


Figura 9. Árbol de las Esmeectitas.

El déficit de carga de las esmeectitas es balanceado por cationes hidratados retenidos sin cohesión en el espacio interlaminar entre capas 2:1. Esta estructura es eléctricamente neutra, debido a que todas las posiciones en la hoja T se encuentran ocupadas por átomos de silicio, mientras, que todas las posiciones de

la capa O contienen aluminio. Sin embargo, tal y como se muestra en la Figura 10, algunas veces el aluminio sustituye al silicio parcialmente en la capa T, o bien el magnesio o el hierro sustituyen al aluminio en la capa O, e inclusive el flúor (F) pudiera sustituir al oxígeno de la capa O. Luego, estas diferencias de composición química hacen que las propiedades de cada arcilla mineral sean distintas. Entre todas las esmectitas, la rama de las arcillas dioctaédricas presenta propiedades muy interesantes, derivadas por supuesto de su estructura laminar, de su espacio interlaminar y de la carga residual.

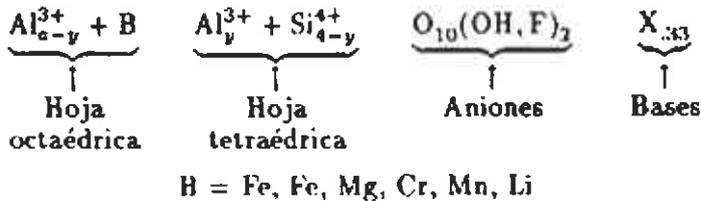


Figura 10. Sustitución en las láminas T-O-T

En esta fórmula estructural, Figura 10, la hoja tetraédrica está compuesta sólo de silicio y aluminio mientras que la hoja octaédrica contiene aluminio y una variedad de cationes (B). Esto ilustra perfectamente la gran variedad de arcillas tipo esmectica que se pueden conseguir simplemente cambiando el catión de la hoja octaédrica y manteniendo ocupada la hoja T con Si y Al, para cada caso. Por supuesto, la sustitución de aluminio (O) y silicio (T) por un catión de menor carga eléctrica, por ejemplo Mg, origina una deficiencia de carga eléctrica que es responsable de algunas de las propiedades superficiales más importantes de las arcillas: la capacidad de intercambio catiónico, la absorción de moléculas polares como el agua, así como de otros compuestos orgánicos, por ejemplo las aminas, las cuales al introducirse en el espacio interlaminar causan el hinchamiento de la estructura laminar de las arcillas.

La esmectita tiene un espaciamento basal entre 1.2-1.4 nm, para esmectitas parcialmente hidratadas. Cuando está solvatada por etilenglicol se expande a 1.7 nm y calentándola a 550°C se colapsa a 1 nm.

### 5.7 BENTONITA

El nombre Bentonita proviene de Fort Benton, Wyoming, EUA, donde W.C. Knight descubrió un gran yacimiento de ésta en 1896; fue él quien sugirió este nombre y es el término que se usa comúnmente para el mineral industrial. Wright sugirió que bentonita fuera cualquier arcilla compuesta principalmente de montmorillonita. Los más importantes depósitos de bentonita en el mundo se encuentran en Dakota del Sur, Wyoming, Utah y Montana.

La bentonita es una esmectita formada principalmente de la alteración volcánica de cenizas, se hincha, es fácilmente dispersable en agua y posee fuerte poder de absorción, incluyendo una alta capacidad de intercambio catiónico. Cuando es tratada con compuestos químicos aminados (dodecilamonio por ej.) se vuelve repelente al agua, pero mantiene gran afinidad por las especies orgánicas, en particular con los aceites, grasas y los colorantes o pigmentos naturales.

La bentonita es una arcilla compuesta por minerales del grupo de la montmorillonita. Los dos tipos más importantes de montmorillonita son la sódica (bentonita sódica) y cálcica (bentonita cálcica). La bentonita sódica tiene una capacidad de expansión hasta 20 veces su volumen en presencia de agua y la bentonita cálcica tiene una expansión mucho menor, alrededor de 5 veces su volumen.

Los más importantes usos son en los lodos de perforación y catálisis en la industria del petróleo. Otros usos son:

En la industria de detergentes, como emulsionante, debido a su elevada capacidad de intercambio catiónico.

En la fabricación de pinturas, grasas, lubricantes, plásticos y cosméticos se utilizan arcillas organofílicas capaces de hinchar y dispersarse en disolventes orgánicos y utilizarse, por lo tanto, como agentes gelificantes, tixotrópicos o emulsionantes.

En agricultura, para mejorar las propiedades de suelos arenosos o ácidos.

Así mismo se utilizan esmectitas sódicas para recubrir ciertos tipos de semillas, de forma que su tamaño aumente y resulte más fácil su distribución mecánica, a la vez que se mejora la germinación.

En la obtención de membranas de ósmosis inversa, para la desalinización de aguas:

- Como decolorante, para remover materia colorida de los aceites.
- Como estabilizador de emulsiones y plastificante.

### 5.8 MONTMORILLONITA

Su nombre se deriva del francés Montmorillon, lugar de Francia en donde se encontró esta arcilla en 1874. Es un filosilicato con estructura T-O-T. Su fórmula química es:



Consiste de láminas de 1 nm de espesor con carga negativa, la cual es balanceada con cationes  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ . En este estado la montmorillonita es miscible en polímeros hidrofílicos; para hacerla miscible en otros polímeros se

requiere intercambiar los cationes alcalinos por cationes orgánicos tales como los de alquilamonio. Estos cationes hacen que la arcilla sea organofílica, incrementan el espacio interlaminar de la MMT permitiendo la intercalación del polímero. La Figura 11 muestra la estructura de la MMT.

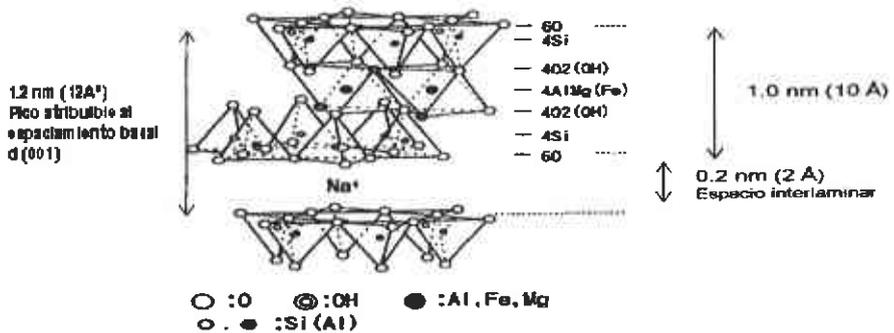


Figura 11. Representación estructural de la Montmorillonita.

Las arcillas modificadas con alquilamonio han sido utilizadas recientemente como membranas artificiales, sensores químicos y como refuerzos en compuestos de matrices poliméricas. En todas estas aplicaciones el comportamiento y las propiedades de los híbridos dependen, en gran medida, de la estructura y del entorno molecular de la fase orgánica entre las láminas.

Aprovechando la capacidad de intercambio iónico es fácil el intercambio de iones interlaminares por iones amonio, la montmorillonita- $\text{Na}^+$  puede sufrir un intercambio iónico con  $\text{RNH}_3^+\text{Cl}^-$  y así obtener montmorillonita modificada. Al intercambiar los cationes sodio de la arcilla por los cationes de alquilamonio se incrementa el espacio interlaminar. La reacción que se lleva a cabo es la siguiente:  $\text{Montmorillonita-Na}^+ + \text{RNH}_3^+\text{Cl}^- \rightarrow \text{montmorillonita-RNH}_3^+ + \text{NaCl}$ .<sup>38-42</sup>

## **6. PROCESAMIENTO Y CARACTERIZACIÓN**

### **6.1 EXTRUSIÓN**

La primera máquina de extrusión de materiales termoplásticos fue construida alrededor de 1935 por Paul Troester en Alemania. Antes de esto, los extrusores se utilizaban para extrusión de hule.<sup>43</sup>

El extrusor es indiscutiblemente la más importante pieza de maquinaria en la industria de procesamiento de polímeros. La operación o procesamiento de extrusión es la acción de forzar, por medio de presión, a pasar a través de una boquilla formadora un plástico o material fundido. El material es extrudido cuando este es empujado a través de una abertura, conocida como dado. El dado es la parte del extrusor por donde el material es forzado a pasar, cuando el material pasa a través de este adquiere la forma de su abertura. Casi todas las líneas de extrusión se basan en el principio de transformar un polímero de un estado sólido a un estado fácilmente moldeable. Las líneas de extrusión consisten de un arreglo lógico de maquinaria, equipos auxiliares e instrumentos de medición y control.<sup>3,44,45</sup>

Muchos materiales diferentes son formados a través del proceso de extrusión: metales, arcillas, cerámicos, etc. Entre los muchos productos que se pueden manufacturar se encuentran: tuberías, mangueras, películas, etc. La industria alimenticia, en particular, hace con frecuencia uso de extrusores para elaborar por ejemplo, tallarines, salchichas, botanas, cereales y numerosos artículos más.

El proceso de extrusión se utiliza además para mezclar y formular compuestos de plástico y producir materia prima. Estos nuevos materiales serán compuestos procesables con aplicaciones específicas.

Los polímeros son generalmente extrudidos en el estado fundido; sin embargo algunas aplicaciones se realizan en estado sólido, en este caso el material es transportado de la zona de alimentación al dado y el extrusor tiene otra función adicional, la de fundir el material; en el caso de la alimentación en el estado fundido el extrusor funciona como una bomba, desarrollando la presión necesaria para transportar el material.

Cuando el polímero se encuentra en estado sólido es forzado a pasar a través del dado mientras está debajo de su punto de fusión, esto causa una sustancial deformación del polímero en el dado, con lo que toma lugar una muy efectiva orientación molecular. Esta orientación es mucho más efectiva que la que ocurre en procesamiento en estado fundido y debido a esto se obtienen muy buenas propiedades mecánicas.<sup>43-45</sup>

### 6.1.2 EXTRUSORES

El corazón de un extrusor es un husillo o tornillo que gira dentro de un barril, la rotación del husillo provoca el transporte hacia delante contribuyendo al calentamiento del polímero y provocando la homogeneización, empujando además al material a una velocidad específica, bajo ciertas condiciones de operación. Los husillos de extrusores son divididos en simples y múltiples. El simple es el más importante tipo de extrusor usado en la industria de polímeros. Sus ventajas claves son relativamente bajo costo, confiabilidad y simplicidad.<sup>43,44</sup>

Un esquema típico de un extrusor se muestra en la Figura 12 en la que se pueden apreciar las diferentes partes de un extrusor, así como sus diferentes zonas, las cuales se explican más adelante.

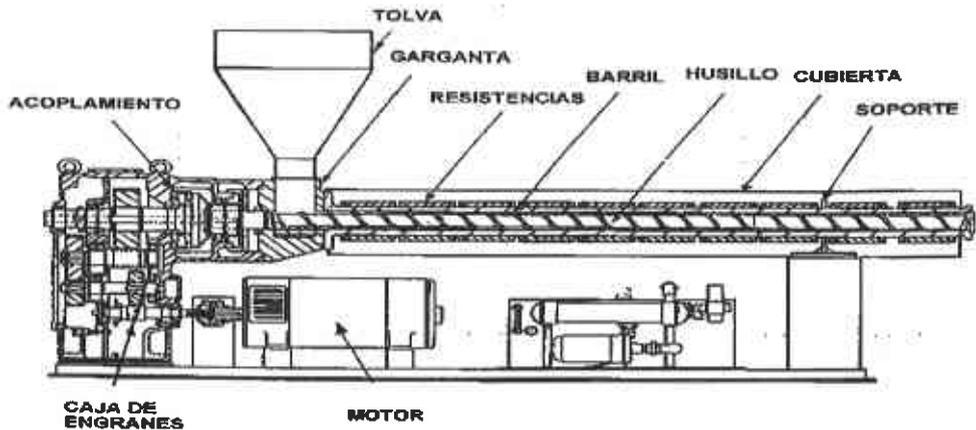


Figura 12. Diagrama de un extrusor.

### 6.1.2.1 TIPOS DE EXTRUSORES

Hay dos tipos básicos de extrusores: continuos o discontinuos (o batch). Los extrusores continuos son capaces de desarrollar un flujo estable de material, mientras que el discontinuo opera de manera cíclica. La principal distinción entre varios extrusores es su modo de operación: continuo o discontinuo.<sup>43</sup>

### 6.1.2.2 PARTES DE UN EXTRUSOR

La sección de husillo y barril de un extrusor tiene cuatro funciones principales (presurizar, calentar, mezclar y bombear). Para hacer cada función más eficiente, se divide el extrusor en tres zonas principales, las cuales corresponden a tres diferentes estados físicos del polímero:<sup>44,46</sup>

1. La zona de alimentación, donde el polímero se encuentra completamente en estado sólido, en forma de polvo o gránulo, más o menos compactado.
2. La zona de plastificación, donde sucede la fusión y donde se encuentran presentes las fases sólida y líquida.

3. La zona de dosificación, donde el polímero totalmente fundido es empujado hacia la boquilla formadora (o dado) del extrusor.

### **1. ZONA DE ALIMENTACIÓN**

La función de esta zona es coleccionar los gránulos de la tolva y transportarlos hacia adelante en el canal del husillo. El polímero sólido, el cual se encuentra en forma de grano o polvo, inicialmente tiene una cierta cohesión y esta puede desarrollar fricción interna. El polímero en la forma que se encuentre puede ser rápidamente compactado y precalentado, debido a la temperatura y presión que son aplicadas. La profundidad (diámetro) es constante y la longitud de esta zona es tal que hay una alimentación correcta hacia adelante, ni deficiente ni excesiva.

### **2. ZONA DE COMPRESIÓN**

La segunda zona tiene una profundidad de canal decreciente, es decir, el diámetro del husillo aumenta. Esta zona tiene diferentes funciones y se le conoce, por lo común, como zona de compresión o de transición. Primeramente se expulsa el aire atrapado en los gránulos originales; en segundo lugar, se mejora la transferencia de calor desde las paredes del barril calentado conforme el material se vuelve menos espeso; en tercer lugar, se da el cambio de densidad que ocurre durante la fusión.

### **3. ZONA DE DOSIFICACIÓN**

Es cuando la profundidad del husillo con respecto al barril es igual en toda esta zona, en ésta se homogeneiza el material fundido a una temperatura y presión constante para suministrarlo a la región de la boquilla formadora, a un flujo determinado. Así la función de esta zona es hacer que la masa de plástico fundido alcance la consistencia y presión requeridas para extrusión.

Otra zona que no es considerada de las principales, pero que también realiza funciones importantes en el proceso de extrusión es la zona del dado.

### ZONA DEL DADO

Es la zona final, donde el material tomará la forma de la abertura del dado; situado en esta región se encuentra por lo común un plato rompedor que es usualmente una placa de acero perforada. Este plato tiene tres funciones:

- Ayuda a aumentar la presión.
- Eliminar la memoria de giro del material fundido.
- Evitar el paso de material extraño, por ejemplo, polímero no fundido, polvos o cuerpos extraños.<sup>3</sup>

#### 6.1.2.3 PROCESO

Cuando el material cae en el barril del extrusor éste se sitúa en el espacio anular entre el husillo y el barril, el barril es estacionario y el husillo está rotando, debido a esto actúan fuerzas de fricción sobre el material, que son las responsables del transporte.

Como el material se mueve hacia adelante, éste se calienta debido al calor generado por las fuerzas de fricción y al calor conducido de los calentadores del barril. Cuando la temperatura del material excede el punto de fusión, una película fundida se forma en la superficie del barril, aquí es donde la zona de plastificación inicia. Después de que todo el material ha sido fundido empieza la zona de transporte del fundido, donde el polímero es simplemente bombeado a la boquilla formadora. Cuando el polímero fluye a través de la boquilla formadora éste adopta su forma, así cuando el polímero abandona el dado su forma corresponderá a la forma de la porción final de éste.<sup>43</sup>

### 6.1.3 EXTRUSIÓN REACTIVA

En este caso el extrusor se usa para llevar a cabo reacciones químicas, para el procesamiento y manufactura de polímeros; los extrusores se usan para la polimerización tanto como para la modificación de polímeros. Los cambios químicos de modificación selectiva de propiedades de plásticos se logran durante mezclado de estos. En este contexto la producción de mezclas tiene una gran aplicación.<sup>47</sup>

La extrusión reactiva puede clasificarse como una especialidad de ingeniería que combina dos propiedades comúnmente separadas:<sup>35</sup>

- Las reacciones químicas para la síntesis o modificación de macromoléculas poliméricas y
- El procesamiento del polímero para fabricar productos terminados.

Gracias a esta combinación, la extrusión reactiva se considera como un medio eficiente para polimerizar monómeros o modificar polímeros existentes en forma continua.

#### 6.1.3.1 VENTAJAS

El procesamiento reactivo es reconocido como una de las alternativas más eficientes para llevar a cabo una gran variedad de reacciones químicas y modificaciones de materiales poliméricos, sus ventajas son:<sup>35,48</sup>

- Mejora en el proceso; los problemas de transferencia de masa y calor, que usualmente se tienen en un reactor de polimerización debido al incremento de la viscosidad, pueden ser disminuidos gracias a la capacidad de estos equipos para formar capas delgadas de polímero en su superficie en forma continua, lo que minimiza los gradientes de temperatura, además de proporcionar un mezclado más intenso.

- Factores económicos, el hecho de que en la extrusión no se utilicen disolventes, resulta en una considerable reducción en los gastos de materias primas y en el equipo para recuperación de disolventes, además de que el extrusor tiene las funciones de reactor y equipo de procesamiento.

### 6.1.3.2 TIPOS DE REACCIONES

Entre muchas otras reacciones, las principales que se pueden mencionar son:

- La funcionalización de polímeros para obtener materiales que puedan ser utilizados como compatibilizantes de mezclas.
- Modificación de polímeros mediante la inserción de un monómero o mezclas de monómeros en la cadena principal, con el propósito de mejorar las propiedades del polímero virgen.
- Polimerización por radicales libres, aniónica, catiónica y por condensación de monómeros u oligómeros.
- Para obtener polímeros de alto peso molecular.
- Modificación de la distribución de pesos moleculares de un polímero (usualmente poliolefinas) por degradación o entrecruzamiento controlado, mediante el empleo de iniciadores de radicales libres.

### 6.2 INYECCIÓN

El moldeo por inyección es una técnica donde se procesan plásticos en gran volumen a altas velocidades de producción, los costos son bajos y el proceso está automatizado, las partes inyectadas requieren poco o ningún tratamiento terminal. Estas partes pueden ser moldeadas en diferentes artículos y en el mismo equipo, además se pueden mezclar con una combinación de otros plásticos y rellenos o cargas. El proceso permite manufacturar partes muy pequeñas, las

cuales son casi imposibles de fabricar por otros métodos. Los desechos son mínimos y estos pueden ser rehusados, convirtiéndolos en artículos útiles.

### 6.2.1 PROCEDIMIENTO

El fundamento del moldeo por inyección es inyectar un polímero fundido en un molde cerrado y frío, donde solidifica para dar un producto. La pieza moldeada se recupera al abrir el molde para sacarla. Una máquina de moldeo por inyección tiene dos unidades principales, que se desempeñan automáticamente:

- La unidad de inyección
- La unidad de cierre, o prensa, que aloja al molde.

#### 6.2.1.1 LA UNIDAD DE INYECCIÓN

En esta sección el comportamiento es el mismo que el proceso de extrusión, los gránulos se cargan en la sección de alimentación, el polímero se funde y se transporta a través del husillo hasta el extremo de salida. El barril tiene calentadores que lo rodean, pero el material se calienta también debido a la disipación viscosa que ocurre conforme el polímero se bombea a lo largo del husillo, además la profundidad del canal disminuye desde el extremo de alimentación hasta el extremo de salida para favorecer la compresión del contenido. La única diferencia importante es que en este caso el husillo puede tener un movimiento de vaivén, como si fuera un pistón dentro del barril. Durante la parte de plastificación el extremo de salida está sellado por una válvula, y el husillo acumula material, al moverse hacia atrás en contra del frente de presión.

Cuando se completa esta etapa, se abre la válvula de sellado, el husillo detiene su giro y aplica presión, lo que lo convierte en un empujador mecánico o pistón que impulsa al material fundido acumulado a través de la boquilla conectora hacia el molde, que se encuentra en la unidad de cierre que es la etapa de inyección del proceso.

### 6.2.1.2 UNIDAD DE CIERRE

Es básicamente una prensa que se cierra con un sistema de presión, mecánico o hidráulico. La fuerza de cierre disponible debe ser lo suficientemente grande para contrarrestar la resistencia que genera el material fundido cuando se inyecta. La presión que se aplica a este material fundido puede ser alrededor de 145 MPa.

### 6.2.2 CICLO DE MOLDEO

La secuencia de operación es la siguiente:

1. El molde está cerrado. En esta etapa se encuentra vacío desde luego. La unidad de inyección está llena de material fundido.
2. Se inyecta el material. La válvula se abre y el tornillo, que actúa como un pistón, fuerza el paso del material fundido por la boquilla hacia el molde.
3. Etapa de retención, donde se mantiene la presión y el material se enfría para evitar la contracción. Una vez que se inicia la solidificación, puede eliminarse la presión.
4. La válvula se cierra y se inicia la rotación del tornillo. La presión se aplica a la boquilla cerrada y el tornillo se mueve hacia atrás para acumular una nueva carga de material fundido.
5. Mientras tanto, la pieza moldeada se enfría en el molde; cuando está lista, la prensa y el molde se abren y se bota la pieza moldeada.
6. El molde cierra de nuevo y se repite el ciclo.

Un equipo industrial de inyección se muestra en la Figura 13, en este se pueden ver las diferentes unidades y el flujo de proceso.<sup>3</sup>

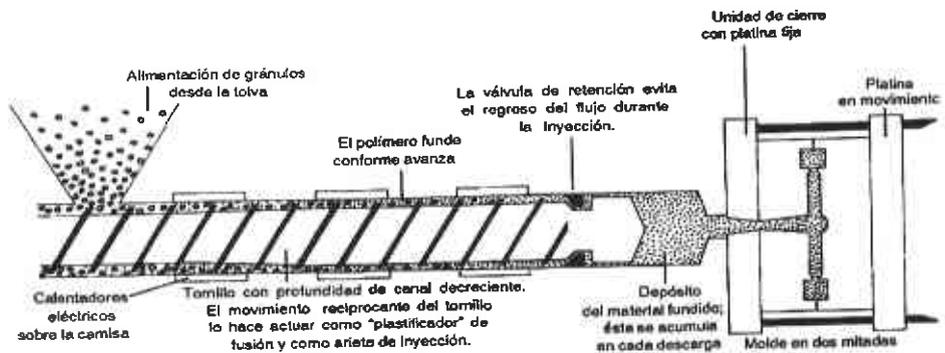


Figura 13. Equipo de Inyección.

### 6.3 PRUEBAS MECÁNICAS

Estas pruebas indican la resistencia que tienen los materiales cuando son sometidos a la acción de una o varias fuerzas. El ensayo de materiales puede basarse en la existencia o no existencia de cambios químicos en el material ensayado.

Los ensayos no destructivos son aquellos que no dan como resultado el cambio químico del material. Dentro de los ensayos no destructivos se incluyen el análisis de espectros de infrarrojo y ultravioleta, determinación del color y de la densidad y la mayoría de las determinaciones de propiedades mecánicas.

Los ensayos destructivos son aquellos donde se produce un cambio en la estructura química en al menos una parte del material ensayado. Como por ejemplo la determinación de propiedades de inflamabilidad y los ensayos de resistencia química, en los que el material no es resistente al agente atacante.

Las medidas de las propiedades mecánicas permiten obtener la relación entre carga-deformación o esfuerzo-deformación. Estas pruebas son muy importantes para determinar las aplicaciones y limitaciones de polímeros.

**6.3.1 TIPOS DE PRUEBA**

Se pueden describir tres tipos de medidas de esfuerzos mecánicos como se ve en la Figura 14.

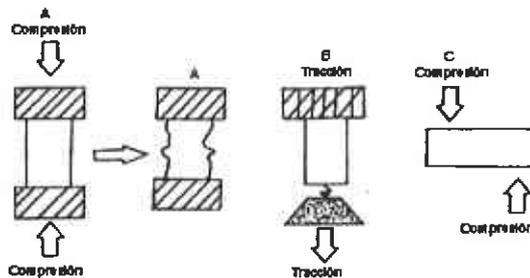


Figura 14. Principales tipos de ensayos de esfuerzos (A) Ensayo de Compresión, antes y después, (B) Ensayo de tracción y (C) Ensayo de corte.

El esfuerzo aplicado a una muestra es el cociente de la fuerza entre el área transversal de la muestra; la deformación es el cambio en una dimensión física de la muestra dividida por la dimensión original. Esta relación entre el esfuerzo y la deformación se conoce Módulo de Young y se calcula dividiendo el esfuerzo entre la deformación, como se muestra a continuación:

$$\text{Módulo de Young} = \frac{\text{Esfuerzo}(Pa)}{\text{Deformación}}$$

Valores elevados del Módulo de Young indican que el material es rígido, resistente al alargamiento y estirado. (Figura15)

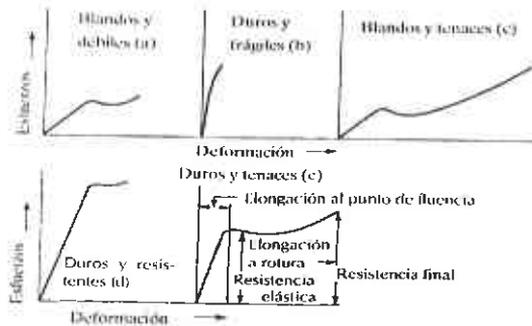


Figura 15. Curvas de Esfuerzo-Deformación típicas para plásticos.

La Figura 15 (b) es la clasificación correspondiente a polímeros duros y frágiles con altos Módulos de Young y una deformación pequeña antes de la ruptura, en esta clasificación se encuentra el PS.

### 6.3.2.1 RESISTENCIA A LA FRACTURA

La resistencia a la tracción se determina en una máquina universal de tracción, aplicando una fuerza al material de ensayo hasta que se rompa. Se define mediante la siguiente relación:

$$\text{Resistencia a la ruptura (Pa)} = \frac{\text{Fuerza necesaria para romper la muestra (N)}}{\text{Área de la sección transversal (m}^2\text{)}}$$

Y la deformación que sufre el material es:

$$\% \text{ de Deformación} = \frac{L_{\text{final}} - L_{\text{inicial}}}{L_{\text{inicial}}} * 100$$

La resistencia a la ruptura, es la medida de la capacidad de un polímero a resistir los esfuerzos de estiramiento, normalmente se mide aplicando el esfuerzo a una probeta con dimensiones determinadas de acuerdo a la norma ASTM D 638, como se muestra en la Figura 16

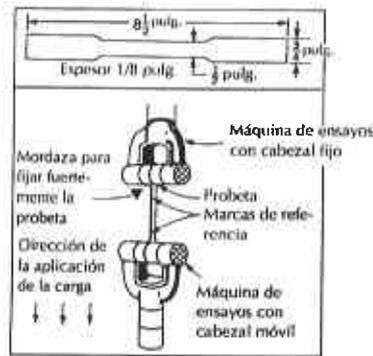


Figura 16. Ensayo de Tracción.

Para medidas típicas de resistencia a la tracción, los dos extremos de las probetas se sujetan en las mordazas del aparato de ensayo como se muestra en la Figura 16. Una de las mordazas está fija mientras que la otra se desplaza en incrementos determinados. El esfuerzo y la fuerza aplicada se representan en función de la deformación y el alargamiento. Durante la trayectoria vertical de la mordaza inferior, el instrumento traza automáticamente una curva Esfuerzo-Deformación.

La deformación por estiramiento, es la variación de la longitud de la muestra dividida entre la longitud inicial. Un alargamiento o deformación recuperable se llama deformación elástica. En este caso las moléculas tensionadas vuelven a recuperar sus posiciones relativas originales después de la desaparición de la fuerza aplicada.

Las condiciones, el tamaño y la historia de la muestra son de gran importancia en el desempeño de las pruebas mecánicas. Las muestras deben ser uniformes y libres de imperfecciones que puedan actuar como concentradores de esfuerzos. Las propiedades mecánicas dependen de la técnica de producción. Por ejemplo, un espécimen de prueba, moldeado por inyección puede ser muy afectado por la orientación molecular, resultado del flujo en el molde.<sup>35,49</sup>

**6.4 ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN INFRARROJA**

La espectroscopia infrarroja es la interacción de la radiación electromagnética de la región infrarroja con la materia. La región infrarroja abarca las regiones del espectro comprendidas entre los números de onda de 12800 a  $10\text{ cm}^{-1}$ , se divide en tres porciones denominadas infrarrojo cercano, medio y lejano. La gran mayoría de las aplicaciones analíticas se basan en el empleo de una parte del infrarrojo medio, comprendida entre los 4000 y los  $200\text{ cm}^{-1}$ .

La mayoría de las transiciones electrónicas requieren energía de las regiones ultravioleta y visible; por lo tanto la absorción de radiación infrarroja se limita a especies moleculares para las cuales existen pequeñas diferencias de energía entre los distintos estados vibratorios y rotatorios.

Para absorber radiación infrarroja una molécula debe experimentar un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de su movimiento vibratorio o rotatorio. No hay cambio en el momento dipolar durante la vibración o rotación de especies homonucleares como  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ , o  $\text{Cl}_2$  y por lo tanto estos compuestos no absorben en el IR.

La frecuencia de vibración de las diferentes uniones químicas depende de los átomos involucrados en la vibración y de la constante de fuerza de cada unión, por lo que en un compuesto se tendrán tantas vibraciones diferentes como uniones químicas vibrando a frecuencias diferentes. Todas las uniones químicas se encuentran vibrando en su nivel cuántico vibracional fundamental.

La energía, frecuencias y longitudes de onda que posee la radiación del infrarrojo medio coinciden con la energía que utiliza cada unión química para vibrar, de tal modo que, cuando ésta incide sobre ellos, es absorbida por las uniones químicas provocando que continúen vibrando a la misma frecuencia y a una mayor amplitud, pero ahora en niveles cuánticos superiores. Una unión

química vibrando sólo podrá absorber radiación IR si la vibración provoca un momento dipolo que vibre a la misma frecuencia que la radiación infrarroja absorbida. Al medir y expresar gráficamente la energía absorbida por cada unión se tiene un espectro de IR, de tal modo que, conociendo la energía absorbida se puede deducir la unión química esté causando esa absorción.

Esta técnica tiene amplias aplicaciones en el análisis cuantitativo y cualitativo. Su principal utilización ha sido la identificación de compuestos orgánicos. Con excepción de isómeros ópticos, no existen teóricamente dos compuestos que absorban en la misma forma.

El IR se emplea para identificar y determinar las concentraciones de grupos funcionales específicos que tienen frecuencias de absorción características, asociadas con los modos de rotación y vibración molecular. El método es rápido, directo, no destructivo y requiere de poca cantidad de muestra. Con esta técnica se pueden identificar los componentes principales de una cadena estructural, distinguir isómeros configuracionales, detectar y medir cristalinidad, determinar la composición y distribución de un copolímero, además provee información sobre la estructura y conformación de polímeros y mezclas de polímeros. El IR es la herramienta preferida en la caracterización de polímeros, debido a su disponibilidad y relativamente bajo costo. Para mezclas de polímeros ha sido útil para estudiar la miscibilidad de varios polímeros. Fuertes desviaciones en el espectro de IR de la mezcla y del espectro del polímero sin mezclar, indican alta miscibilidad.

Avances en la instrumentación y las técnicas de procesamiento de datos, tales como Transformadas de Fourier, han incrementado el poder de IR. Las aplicaciones de FTIR se encuentran en las zonas en las que la baja energía radiante constituye un problema grave, es útil porque cambios pequeños en el espectro pueden ser determinados, debido a la excelente reproducibilidad del número de onda que es mejorada con esta instrumentación. Esta espectroscopia

difiere de la convencional en que todos los elementos de resolución de un espectro se miden en forma simultánea. En consecuencia se obtienen aumentos significativos en la relación señal-ruido.

Los espectros de IR son un gráfico donde se representa en las abscisas la radiación infrarroja absorbida por las uniones químicas, en términos de número de onda de la radiación (de 4000 a 200  $\text{cm}^{-1}$ ) y en las ordenadas la absorbancia de las mismas.

La espectroscopia infrarroja está considerada como una prueba de identidad. Si se comparan los espectros de IR de un compuesto registrado a una cierta concentración con el de una muestra patrón del mismo compuesto a la misma concentración, los dos espectros serán idénticos, sobre todo en la zona del espectro llamada de las huellas digitales (1500 – 200  $\text{cm}^{-1}$ ).<sup>48,50-52</sup>

### 6.5 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Los métodos que se basan en la emisión, absorción y difracción de rayos X tienen muchos usos para el análisis cualitativo y cuantitativo.

Para fines analíticos, los rayos X se obtienen de las tres formas siguientes:

- 1) bombardeo de un blanco metálico con un haz de electrones de alta energía;
- 2) por exposición de una sustancia a un haz primario de rayos X, con objeto de generar un haz secundario de rayos X fluorescentes, y
- 3) por el empleo de una fuente radiactiva cuyo proceso de desintegración da por resultado la emisión de rayos X.

Desde su descubrimiento en 1912 por Von Laue, la difracción de rayos X ha proporcionado importante información a la ciencia y a la industria. El método ha conducido a una comprensión mucho más clara de las propiedades físicas de los metales, los polímeros y otros sólidos. En los últimos años mejoras en métodos e instrumentos de difracción han proporcionado estructuras detalladas de un gran número de polímeros.

De las características del método de difracción de un polímero se pueden determinar la proporción cristalina-amorfa, así como la forma cristalina en las mezclas.

En común con otros tipos de radiación electromagnética, la interacción entre el vector eléctrico de radiación X y los electrones de la materia por la que pasa provoca la dispersión. Cuando los rayos X se dispersan por el medio ordenado de un cristal, hay interferencia (constructiva y destructiva) entre los rayos dispersos, porque las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El resultado es difracción. La difracción de rayos X presenta una característica única con la cual los componentes se identifican como compuestos específicos a partir de sus diagramas de difracción.

Cuando un haz de rayos X incide en la superficie de un cristal a cierto ángulo  $\theta$ , una parte es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos, donde de nuevo una fracción es dispersada y el resto pasa a la tercera capa. El efecto acumulativo de esta dispersión de los centros regularmente espaciados del cristal es una difracción del haz. Los requisitos para la difracción son: 1) el espaciamiento entre las capas de átomos debe ser aproximadamente igual a la longitud de onda de la radiación y 2) los centros de dispersión deben estar distribuidos especialmente de una forma muy regular.

Las condiciones para la interferencia constructiva sobre el haz con ángulo  $\theta$  son:

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

Donde  $n$  es un entero que representa el orden de reflexión,  $d$  es la distancia interplanar,  $\lambda$  es la longitud de onda de la fuente y  $\theta$  el ángulo de incidencia. Esta ecuación se llama ley de Bragg.

La identificación de una especie por su patrón de difracción del polvo se basa en la posición de las líneas (en términos de  $\theta$  o  $2\theta$ ) y sus intensidades relativas. El ángulo de difracción  $2\theta$  se determina por el espaciamiento entre un conjunto particular de planos; con la ayuda de la ecuación de Bragg, esta distancia  $d$  se calcula fácilmente partiendo de la longitud de onda de la fuente y del ángulo medido. Las intensidades de las líneas dependen del número y la clase de centros de reflexión atómica que existen en cada conjunto de planos.<sup>51,53</sup>

La Figura 17 muestra con detalle las diferencias en los difractogramas que se obtienen en microcompuestos, nanocompuestos intercalados y nanocompuestos exfoliados.

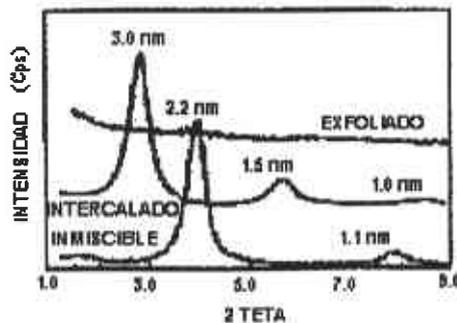


Figura 17. Método de Difracción de Rayos X, en (A) un difractograma de un microcompuesto de fase separada (HDPE con Fluorohectorita modificada); en (B) un nanocompuesto intercalado (PS con Fluorohectorita modificada) y (C) un compuesto exfoliado (Silicon con Fluorohectorita modificada)

## **6.6 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA**

Un microscopio electrónico es un aparato óptico que se utiliza para producir una alta resolución de los detalles en un objeto por un rayo de electrones. Hay tres principales tipos de microscopios electrónicos que se clasifican de acuerdo a la manera cómo revelan, debido a los electrones, los detalles en el espécimen, estos son: Transmisión, Barrido y Emisión. En los dos primeros, los electrones libres son descargados de una bomba de electrones para actuar sobre el núcleo del espécimen, mientras que en el microscopio de emisión el espécimen es la fuente de radiación. El microscopio de emisión no emplea lente mientras que TEM y SEM emplean lente de enfoque.

SEM y TEM fueron inventados casi al mismo tiempo pero han tenido fundamentalmente diferentes usos. La capacidad de enfoque y la extremadamente corta longitud de onda del rayo de electrones hacen que estos microscopios tengan un alto poder de resolución.

### **6.6.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO**

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un microscopio de análisis de alta resolución, se utiliza para examinar las superficies de los especímenes y para estudiar la superficie de muchos materiales biológicos, metálicos y poliméricos. SEM emplea una lente electromagnética, sistemas de vacío y bomba de electrones. En SEM la imagen se forma en un tubo de rayos catódicos sincronizado con una bomba de electrones que barren la superficie de un objeto, la señal resultante son electrones secundarios, dispersos, rayos X y fotones de varias energías.

SEM indirectamente construye un mapa que puede ser interpretado como una imagen del objeto. Esta imagen es producida cuando el espécimen es barrido completamente por el rayo de electrones. La interpretación de las imágenes de SEM se facilita por muchos otros atributos que contribuyen en la visibilidad, particularmente la resolución, el contraste, la intensidad de foco, la iluminación aparente y su aspecto tridimensional. En SEM se pueden lograr aumentos de hasta 200 000 X con una resolución limitada a 20 nm.<sup>54-56</sup>

En la Figura 18 se muestra cómo los electrones chocan en la superficie, sin atravesarla y se transfieren al monitor, donde se convierten en un mapa que se interpreta como imagen de la superficie de la muestra.

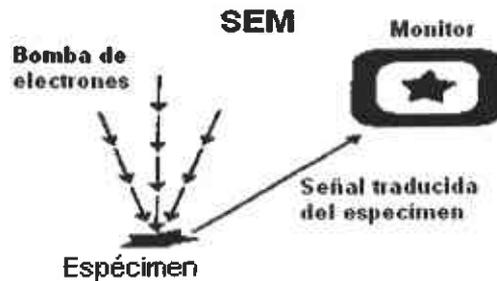


Figura 18. Rayo de electrones que chocan en la superficie del espécimen y son transferidos al monitor.

### 6.6.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

En TEM la imagen se forma por una proyección de electrones que pasa a través de una película delgada (la película delgada se corta en un ultramicrotomo para que los electrones de un microscopio estándar, 50 a 125 KV, puedan pasar a través de ésta, su espesor no debe ser mayor a 150 nm) para producir una imagen en dos dimensiones sobre una pantalla fosforescente o fluorescente. De la proyección de electrones existen algunos electrones libres que no han sido

cambiados en velocidad o en dirección y algunos han sido cambiados en una o en ambas. El brillo de un área en particular de la imagen es proporcional al número de electrones que son transmitidos a través del espécimen.

TEM es un complejo sistema 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 extremadamente finos. El TEM es un microscopio de proyección y fotomicroscopio; como la imagen no puede ser vista directamente por el ojo, se proyecta en una pantalla fosforescente o fluorescente y cuando está disponible se transmite a una película fotográfica.

La Microscopía Electrónica de Transmisión tiene aplicaciones para materiales metálicos, biológicos y poliméricos. Juega un papel importante en la determinación del estado microestructural de los materiales poliméricos. Actualmente tiene un poder de resolución de 0.1 nm.<sup>54-56</sup>

La Figura 19 muestra cómo los electrones pasan a través de la muestra y son los que proyectan la imagen a diferencia del SEM donde los electrones que chocan en la superficie son los que proyectan la imagen.

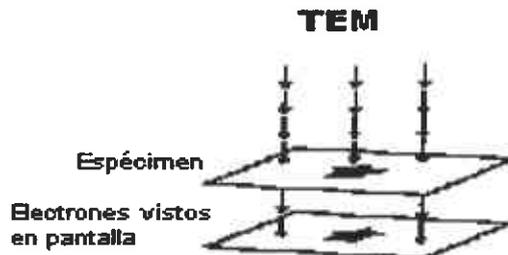


Figura 19. Sólo los electrones que atraviesan el espécimen proyectan la imagen en pantalla.

## **7. MÉTODO TAGUCHI**

Se pueden dar muchas razones cuando se explica el éxito de la industria japonesa. Estas explicaciones incluyen manejo de métodos, control estadístico de procesos, diferencias culturales y por supuesto el diseño de experimentos Taguchi. El sistema de ingeniería de calidad del Dr. Genichi Taguchi es uno de los más grandes logros en ingeniería del siglo XX, es tal vez el diseño estadístico más importante de los últimos 40 años. El trabajo de la filosofía del Dr. Taguchi comenzó a formarse en los inicios de la década de los 50 cuando fue reclutado para ayudar a mejorar el sistema telefónico japonés que había sido diseñado para la Segunda Guerra Mundial. Su filosofía es mejorar la calidad sin recurrir a materiales costosos, esta filosofía nació en la posguerra de Japón por los altos precios en aquel tiempo.

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. El método ha evolucionado durante las últimas cinco décadas; muchas compañías alrededor del mundo como la automovilística, telecomunicaciones, electrónica, "software", etc., han ahorrado centenares de millones de dólares, ya que este método les permite adquirir rápidamente y con precisión la información técnica necesaria para diseñar y fabricar productos y procesos muy confiables y económicos. Sus aplicaciones más avanzadas permiten a los ingenieros y científicos desarrollar diseños flexibles para la producción de productos de alta calidad, mientras 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. Taguchi utiliza para el diseño de experimentos técnicas que implican bajos costos y que son aplicables a los problemas y requerimientos de la industria moderna. El propósito que se tiene en el diseño del producto es encontrar aquella combinación de factores que proporcionen el desempeño más estable y confiable al precio de manufactura más bajo.

Taguchi empleó diseños de experimentos usando una tabla conocida como "arreglos ortogonales", los cuales constan de matrices que contienen los controles y los factores de ruido en el diseño de experimentos. El arreglo ortogonal es una herramienta de ingeniería que simplifica y, en algunos casos, elimina gran parte de esfuerzos de diseño estadístico para encontrar cuál es el mejor material, la mejor presión, la mejor temperatura, la mejor formulación química, etc. Es una forma de examinar simultáneamente muchos factores a bajo costo, producir los mejores parámetros para el mejor diseño del proceso, con el mínimo número de experimentos.

El analista 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 obtener los siguientes objetivos:

- Estimar la contribución de los factores individuales que influyen en la calidad en la etapa del diseño del producto.
- Establecer la mejor condición para un proceso o un producto.

Kim Do Kin, Han Nam Dae y Hee Taik Kim<sup>57</sup> utilizaron el diseño de experimentos Taguchi para la optimización de las propiedades y para obtener una estrecha distribución en el tamaño de nanopartículas de plata usando condiciones óptimas en su síntesis. Ellos utilizaron el arreglo ortogonal de Taguchi para escoger tres parámetros que pudieran afectar el tamaño y la distribución de las partículas. El arreglo ortogonal fue  $L_9$  (9 experimentos); las variables en su

proceso fueron: la proporción de la concentración molar entre el  $\text{Ag}(\text{NO}_3)_3$  e hidracina, (A); la concentración del dispersante (dodecil sulfato de sodio), (B) y la velocidad de alimentación, (C); evaluados en tres niveles (bajo, medio y alto). Además añadieron una columna de error en el arreglo ortogonal para incrementar la precisión del análisis.

La estructura que utilizaron en el arreglo ortogonal se muestra a continuación en la **Tabla 3**:

**Tabla 3. Arreglo ortogonal**

No. De Experimento	A	B	C	Error
1	1	1	1	1
2	1	2	2	2
3	1	3	3	3
4	2	1	2	3
5	2	2	3	1
6	2	3	1	2
7	3	1	3	2
8	3	2	1	3
9	3	3	2	1

Para cada columna se obtiene el promedio de los experimentos, referidos a los niveles bajo, medio y alto. Estos promedios permiten observar las características óptimas, al permitir encontrar los niveles más eficientes en cada uno de los parámetros. Los factores que afectaban el tamaño y la distribución de la partícula se analizaron y optimizaron por este método.<sup>35,57-62</sup>

## V. DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 1. REACTIVOS Y EQUIPO

#### 1.1 REACTIVOS

- Montmorillonita (MMTNa),  $(Al_{1.7}Mg_{0.3}) Si_4O_{10}(OH)_2Na_3 \cdot nH_2O$ ., tamizada a malla 400, proporcionada por la M. en C. Minerva Téllez. La Tabla 4 contiene algunas propiedades de la MMTNa.

Tabla 4. Propiedades de la Montmorillonita para su uso en materiales compuestos\*

PROPIEDAD	VALOR REPORTADO
PARTÍCULA TAMIZADA A MALLA 400	0.038 mm de diámetro
ESPACIO INTERLAMINAR $d_{001}$	1.2 nm
RELACIÓN DIÁMETRO-ESPESOR	300-500
% HUMEDAD	5%
CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIÓNICO	120 meq/100g

\* Otras propiedades de la MMTNa se pueden consultar en el anexo 3.

- Poliestireno comercial (PS 147 F), obtenido de BASF, con  $M_n = 80,000$  g/mol determinado por GPC. En la Tabla 5 se reportan algunas propiedades del poliestireno utilizado en esta tesis.

Tabla 5. Propiedades del PS\*

PROPIEDAD	NORMA	VALOR
RESISTENCIA A LA TENSIÓN**	D-638	41 MPa
MÓDULO DE YOUNG	D-638	1890 MPa
MÓDULO DE FLEXIÓN**	D-790	3070 MPa
RESISTENCIA AL IMPACTO**	D-256	16 J/M
GRAVEDAD ESPECÍFICA**	D-792	1.04

\* Otras propiedades del PS pueden ser consultadas en el anexo 4.

\*\* Datos obtenidos de BASF

- Poliestirenos funcionalizados (PSf), con  $M_n = 80,000$  g/mol determinado por GPC.
  - PS-Anhídrido Maleico comercial, de Dylac;
  - PS-Sulfonado (sintetizado en el laboratorio 324 de polímeros, edif. D, Facultad de Química, UNAM);
  - PS-Aminado, PS-Carboxilado y PS-Succinilado, fueron sintetizados por el grupo de la Dra. Martha Albores, en el laboratorio de Química Orgánica, Unidad de Postgrado, Facultad de Química, UNAM.

### 1.2 EQUIPO

#### 1.2.1 DE LABORATORIO

- Balanza digital SARTORIUS A G modelo BP 310P
- LME (Laboratory Mixing Extruder) de CSI que consta de:
  - Un Extrusor (CSI Max Mixing Extruder) modelo CS-194AV-262
  - Un Jalador modelo CS-194T-208
- Inyector Mfimax Molder modelo CS-183 MMX

#### 1.2.2 DE CARACTERIZACIÓN

- Máquina de pruebas mecánicas SINTECH modelo 1/ S. ( Laboratorio 313, edificio de alimentos, conjunto D-E)
- Equipo de Difracción de Rayos X marca SIEMENS modelo D5000 (USAI, Facultad de Química, UNAM)
- Microscopio Electrónico de Barrido marca JEOL modelo JSM-5900LV. (USAI, Facultad de Química, UNAM)
- Microscopio Electrónico de Transmisión marca JEOL modelo JEM-2010. (USAI, Facultad de Química, UNAM)

**2. METODOLOGÍA**

Para establecer las mejores condiciones de proceso, primero se llevó a cabo un estudio exploratorio para conocer el efecto de las diferentes variables de extrusión sobre las propiedades mecánicas de las mezclas PS-Arcilla y Ps/Ps-AM/Arcilla. Este estudio se realizó mediante un diseño de experimentos Taguchi, el cual se muestra en la Tabla 6.

Los materiales compuestos se obtuvieron previa preparación de un compuesto matriz o "masterbatch" (MB):

PS (80%peso) – Arcilla (20%peso)

PS-AM (80%peso) – Arcilla (20%peso)

Los MB fueron diluidos con PS, según la concentración de arcilla requerida (%peso). Se obtuvieron 20 gramos de cada MB, dando 3 ciclos de extrusión a cada uno. La temperatura que se manejó fue de 180°C en barril y de 210°C en boquilla y una velocidad en el rotor de 60 RPM.

**Tabla 6. Diseño de experimentos**

<b>EXPERIMENTO</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>
1	3	-	+	+	-
2	3	+	-	+	-
3	5	+	+	-	+
4	5	-	-	-	+
5	7	-	+	-	+
6	7	+	-	-	+
7	9	+	+	+	-
8	9	-	-	+	-

De donde: los símbolos - y +, significan nivel bajo y nivel alto en las variables del proceso (A a E).

El valor de los niveles y el significado de las variables se describen en la Tabla 7.

Tabla 7. Variables de Proceso

VARIABLE	SIGNIFICADO
A	Concentración de arcilla: (3, 5, 7 y 9% peso)
B	Funcionalización: - PS sin funcionalizar. + PS funcionalizado
C	Temperaturas: Barril Boquilla - 170 190 + 180 210
D	Velocidad de extrusión: - 40 RPM + 60 RPM
E	Número de ciclos: - 2 + 3

Después de extrudir los materiales, se granularon e inyectaron 7 probetas de cada muestra para evaluar sus propiedades mecánicas, en un molde con dimensiones dadas en la norma D 638 (20 mm de largo, 5 mm de ancho y 2 mm de espesor).

## VI. RESULTADOS Y ANÁLISIS

### 1. PRUEBAS MECÁNICAS DE ESTUDIO EXPLORATORIO

Los resultados obtenidos de este diseño de experimentos Taguchi (Tabla 5) se pueden apreciar claramente en las gráficas de la Figura 20 (Consultar anexo 1).

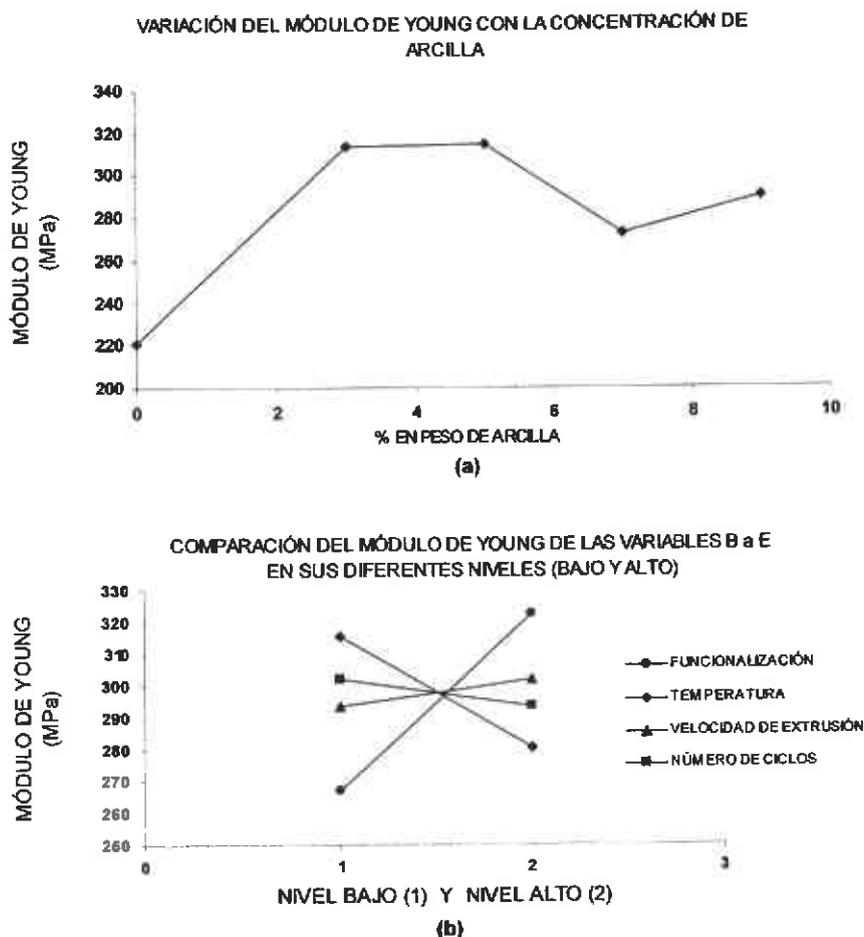


Figura 20 a) Efecto de la concentración de arcilla y b) de los niveles (bajos y altos) de las diferentes variables sobre el valor del Módulo de Young.

De acuerdo al método Taguchi, al analizar los efectos de cada variable (Figura 20), se encontraron las mejores condiciones de proceso, basados en el valor del Módulo de Young:

**Variable A:** Concentración de arcilla = 3 - 5% peso.

**Variable B:** Poliestirenos funcionalizado (nivel alto).

**Variable C:** Temperatura del Barril 170; Boquilla 190 (nivel bajo).

**Variable D:** Velocidad de extrusión 60 RPM (nivel alto).

**Variable E:** Número de ciclos de extrusión 2 (nivel bajo).

El nivel de arcilla (**Variable A**) muestra un máximo alrededor de 3-5 % peso de su contenido (Figura 20(a)). En este intervalo se obtuvieron los valores máximos de Módulo de Young, encontrándose un aumento de alrededor de un 40%. Después de este intervalo el Módulo cae, debido a que la arcilla tiene una concentración límite después de la cual las propiedades del sistema disminuyen.

En cuanto a las otras variables (Figura 20(b)), cuando se utiliza agente compatibilizante (**Variable B**), se aprecia que el valor del Módulo de Young aumenta, debido a que en este caso se favorece la interacción de la arcilla con el Anhídrido Maleico, con lo cual se obtuvo mayor resistencia en el material.

Por otra parte, la temperatura (**Variable C**), cuando ésta es menor se tiene mayor viscosidad del sistema, por lo tanto mayores esfuerzos cortantes, una mejor dispersión de arcilla y valores de Módulos de Young más altos.

En el caso de la velocidad de extrusión (**Variable D**), se observa que este factor no representa un gran efecto sobre el Módulo, al igual que el número de ciclos de extrusión (**Variable E**).

Habiendo encontrado las mejores condiciones de proceso, en las cuales se obtiene un Módulo de Young más alto, cuando se utiliza PS-AM, se procedió a estudiar el efecto de 4 compatibilizantes más, Poliestirenos funcionalizados (PSf), sobre las propiedades mecánicas de mezclas PS/PSf/MMTNa. Se decidió trabajar alrededor del 5% peso de concentración de arcilla, las concentraciones fueron 3, 4.5 y 6% peso. La **Tabla 8** muestra la composición de los diferentes materiales.

**Tabla 8. Composición de los materiales**

Clave de la muestra	Concentración de arcilla (%pp)	PS (g)	PSf (g)	Arcilla (g)
PS	0	20	0	0
PS-ARCILLA 1	3	19.4	0	0.6
PS-ARCILLA 2	4.5	19.1	0	0.9
PS-ARCILLA 3	6	18.8	0	1.2
I <sub>a</sub> - I <sub>e</sub>	3	17	2.4	0.6
II <sub>a</sub> - II <sub>e</sub>	4.5	15.5	3.6	0.9
III <sub>a</sub> - III <sub>e</sub>	6	14	4.8	1.2

Donde los subíndices a, b, c, d, y e indican los diferentes Poliestirenos funcionalizados: a = PS-NH<sub>2</sub>; b = PS-AM; c = PS-SH; d = PS-SUCC; e = PS-CAR. I, II y III son las concentraciones a 3, 4.5 y 6% en peso de arcilla respectivamente. En el mismo sentido 1, 2 y 3, son los niveles de arcilla de los compuestos que no contienen agentes compatibilizantes.

## 2. PRUEBAS MECÁNICAS DE TODOS LOS MATERIALES

El procedimiento de obtención de probetas y el equipo utilizado fue el mismo que para el estudio exploratorio, sólo que en estos materiales se cambiaron las condiciones de prueba; se aumentó la velocidad a 70 mm/min, además aquí se registraron los valores de Módulo de Young en GPa. En la **Figura 23** se evidencia la influencia del compatibilizante en la mezcla de la matriz polimérica y el compuesto inorgánico.

## PRUEBAS DE TENSIÓN MODULO(Gpa) Vs % Peso de arcilla

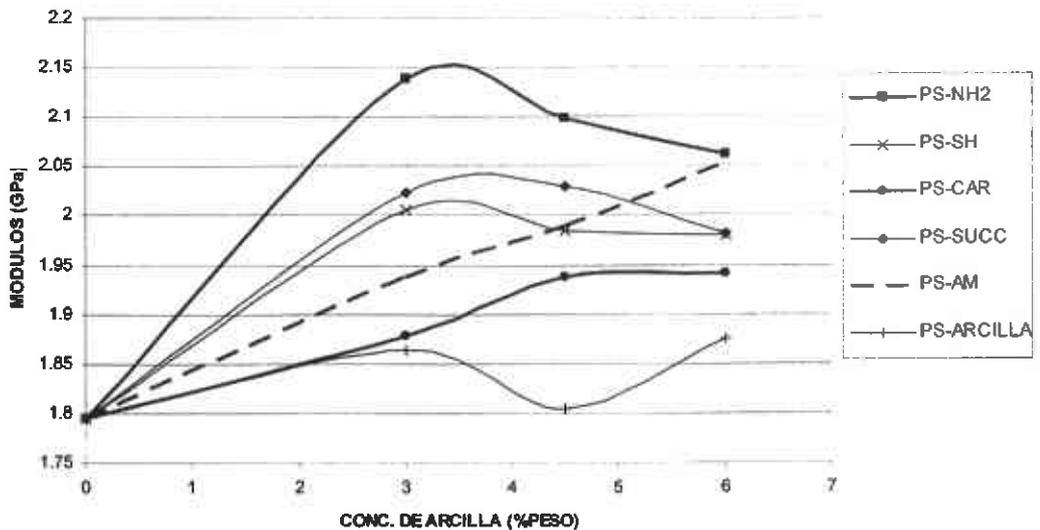


Figura 23. Variación del Módulo de Young con el contenido de Arcilla. Utilizando diferentes compatibilizantes y sin el uso de estos.

Las líneas que unen los puntos experimentalmente representan las tendencias que tienen estos en la gráfica.

En todos los materiales compuestos el valor del Módulo de Young aumenta cuando tienen una carga de 3% en peso de arcilla, sin embargo sólo el material compuesto PS/PS-AM/ARCILLA sigue aumentando el valor del Módulo de Young con el contenido de MMTNa; en el material que contiene PS-CAR también aumenta el valor del Módulo de young, sólo que hasta una concentración de arcilla de 4.5% peso, en los demás materiales compuestos el Módulo decrece. Este fenómeno se puede deber a que los agentes compatibilizantes presentes en estos dos materiales (PS/PS-AM/ARCILLA y PS/PS-CAR/ARCILLA) todavía están interaccionando con la arcilla; en los demás compuestos, los poliestirenos funcionalizados tienen una concentración crítica al 3 %peso de arcilla, después de

la cual las propiedades del sistema decrecen, debido a que la arcilla se empieza a aglomerar y estos aglomerados son puntos de fractura.

Analizando el Módulo de Young de todas las mezclas al 3% peso de arcilla, se observa que la mezcla donde se utiliza el compatibilizante PS-NH<sub>2</sub>, presenta el valor de Módulo de Young más alto comparado con los demás compuestos, lo que significa que este compatibilizante tiene mejor interacción con la arcilla, a su vez la mejor interacción ocasiona una mejor dispersión de la MMT en la matriz del PS y por lo tanto más altos valores de Módulo de Young. Además se puede apreciar también que en la mezcla donde no se usa compatibilizante alguno (PS-ARCILLA), el Módulo aumenta con el contenido de arcilla, aunque sus valores son más bajos comparado con cualquier mezcla que contiene algún compatibilizante, también aquí se puede predecir que este compuesto presentará menor dispersión que los demás.

Se puede pensar que en el caso de la mezcla de PS/PS-AM/ARCILLA, se seguirá incrementando el valor del Módulo de young con el contenido de arcilla (después del 6% peso), sin embargo, en el trabajo hecho para encontrar las condiciones de proceso, donde se utilizó sólo PS-AM, se hizo la prueba a mayor contenido de arcilla y el Módulo decrece después de esta concentración.

El aumento en el Módulo de Young de los diferentes compuestos se debe a una buena interacción interfacial entre la MMT y la matriz de PS, esta interacción se ve favorecida por el uso de compatibilizantes y se ve reflejada en los valores de Módulo de Young.

Los resultados de la prueba mecánica están relacionados con los demás resultados de las pruebas de caracterización, RX, SEM y TEM, donde se observa la dispersión de la arcilla en la matriz polimérica.

3. ANÁLISIS DE LA MORFOLOGIA.

3.1 RAYOS X

La Figura 24 muestra los difractogramas de la arcilla MMT y los diferentes compuestos (Las muestras se corrieron a una concentración de arcilla de 6% peso debido al límite de esta técnica que a concentraciones menores a 3 % peso de Arcilla, no presenta ningún pico, ninguna lectura, sólo ruido del equipo). Estas curvas son la respuesta a la difracción que sufre el haz de rayos X, que se comporta según la ley de Bragg, con esta ley se puede encontrar la distancia interplanar de las laminas de arcilla, si esta se incrementa quiere decir que hay intercalación y si no presenta ningún pico que hay exfoliación.

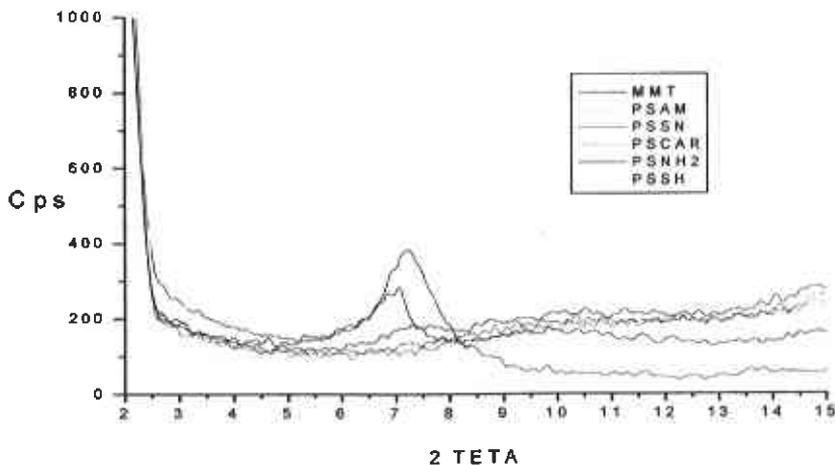


Figura 24. Difractogramas de MMT y los diferentes materiales.

Los aglomerados de un compuesto presentarán una señal en el difractograma, cuya intensidad (tamaño de pico) dependerá del tamaño de los aglomerados, cuando el aglomerado es grande (>10  $\mu\text{m}$ ) la intensidad del pico

será grande; cuando disminuye ( $<10\mu\text{m}$ ), la intensidad de pico disminuye, a tal grado que la señal se llega a confundir con el ruido del equipo.

En la Figura 24 se puede observar que la curva correspondiente al compuesto III<sub>c</sub> (PS-SH) tiene muy ensanchado el pico de la MMT y se desplaza mucho hacia arriba, por el contrario la curva del compuesto III<sub>d</sub> (PS-SUCC) es muy similar a la curva de la MMTNa. El comportamiento de estos dos materiales se puede deber a la formación de aglomerados grandes.

Por otro lado en el compuesto III<sub>a</sub> (PS-NH<sub>2</sub>) se observa el pico de la arcilla ensanchado, pero ya muy disminuido, lo que se relaciona con una buena dispersión. Los materiales III<sub>b</sub> (PS-AM) y III<sub>e</sub> (PS-CAR) presentan curvas muy similares, en donde en el caso de III<sub>e</sub> apenas se alcanza a percibir el pico de la MMT, desapareciendo por completo en III<sub>b</sub>.

Los difractogramas de los diferentes compuestos concuerdan con los resultados de pruebas mecánicas, donde en los compuestos III<sub>a</sub>, III<sub>c</sub> y III<sub>d</sub>, se ven los picos de arcilla más pronunciados en los difractogramas y sus valores de Módulos de Young más bajos a esta concentración de arcilla (6% peso), no así en los casos de III<sub>b</sub> y III<sub>e</sub> donde estos tienen los valores de Módulos de Young más altos a esta misma concentración y el pico de la MMT decrece mucho o llega a confundirse con ruido del equipo.

Cuando en el difractograma se observan picos de alguno de los materiales compuestos parecidos al pico de la MMTNa quiere decir que este material todavía presenta zonas cristalinas, si el pico presenta un corrimiento hacia el lado izquierdo del difractograma y su espaciamiento  $d_{001}$  se ha incrementado, se tiene un nanocompuesto intercalado, pero si en el difractograma la señal ha disminuido dramáticamente, tanto que se llega a confundir con el ruido del equipo, es debido a un incremento en la exfoliación.

### 3.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

Todos los compuestos elevan el valor del Módulo de Young a una concentración de arcilla de 3% peso. Por lo tanto todos deben tener una distribución de arcilla suficiente para dar el reforzamiento que dio estos resultados.

La diferencia en los Módulos de Young, comparados en todos los materiales concuerda, de la misma manera que en Rayos X, con las micrografías de SEM. Es aquí donde se puede observar la distribución, dispersión y el tamaño de los aglomerados que en conjunto afectan las propiedades de los materiales.

En la Figura 25 se analizará un material donde se utilizó compatibilizante con el PS-ARCILLA 1 (al 3% peso de arcilla, que no utilizó compatibilizante alguno), en las figuras siguientes se estudiarán todos los demás materiales donde se utilizó compatibilizante, pero siempre se comparará con el compuesto donde no se utilizó. De la Figura 25 a la Figura 27, se estudiarán los materiales compuestos con una concentración de arcilla de 3% peso; de la Figura 28 a la Figura 30, todos los materiales compuestos con una concentración de arcilla de 6% peso.

En la Figura 25 al comparar los compuestos  $I_b$  (PS-AM) y PS-ARCILLA1 (3% peso de arcilla), se observa la importancia de usar el compatibilizante PS-AM, Figura 25(a), donde se ven pequeños aglomerados de arcilla adheridos a la matriz polimérica con tamaños de menos de  $1\mu\text{m}$  hasta  $10\mu\text{m}$ , no así en el PS-ARCILLA 1, Figura 25(b)) donde se observan aglomerados mayores a  $10\mu\text{m}$  y un enorme aglomerado de  $100\mu$ , que si son concentradores de esfuerzos y en consecuencia puntos de fractura, este gran tamaño seguramente afecta las propiedades del material.

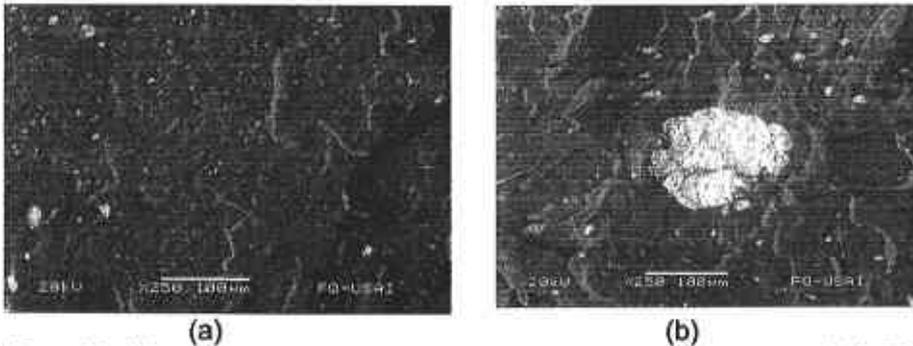
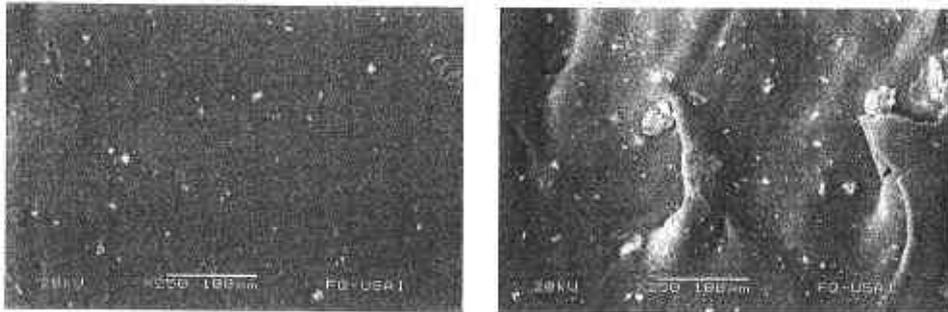


Figura 25. Micrografías a una escala de 100 $\mu$ m de los materiales compuestos: (a) I<sub>b</sub> [PS/PS-AM/ARCILLA (3% peso)] y (b) PS-ARCILLA 1 ( 3% peso), donde se puede observar la diferencia en la distribución, dispersión y tamaños de aglomerados de arcilla de los dos materiales.

En la Figura 26 se comparan los otros dos compuestos, I<sub>a</sub> y I<sub>c</sub> (compatibilizantes utilizados: PS-NH<sub>2</sub> y PS-CAR, respectivamente) que presentaron buena dispersión en rayos X y que se puede comprobar en SEM. Ambos tienen buena distribución y aglomerados pequeños, comparados con el PS-ÁRCILLA1, Figura 25(b), en estos compuestos se observan mejor distribución de partículas de arcilla en la matriz polimérica con tamaños de aglomerados de aprox. 10 $\mu$ m y muchos otros de 1 $\mu$ m. En las micrografías se aprecia que definitivamente SEM concuerda con Rayos X pues los mismos tres compuestos que resultaron más dispersos en el análisis de Rayos X (I<sub>a</sub>, I<sub>b</sub> y I<sub>c</sub>), se ven mejor distribuidos en SEM.

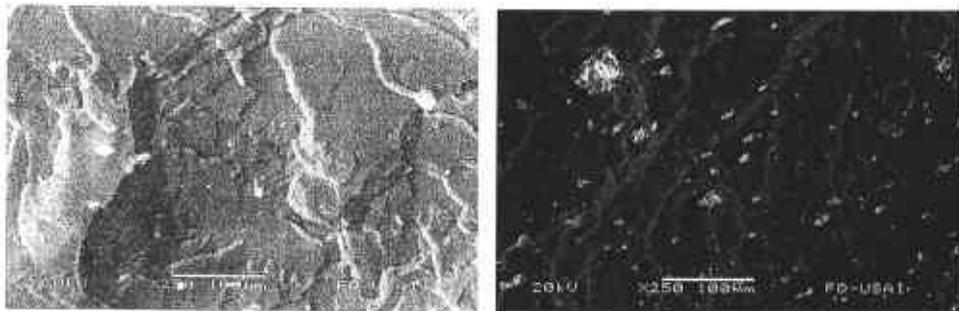


(a)

(b)

Figura 26. Micrografías a 100µm de los materiales compuestos: **(a)** I<sub>a</sub> [PS/PS-NH<sub>2</sub>/ARCILLA (3% peso)] y **(b)** I<sub>b</sub> [PS/PS-CAR/ARCILLA (3% peso)], donde junto con el compuesto I<sub>b</sub> (Figura 25(a)) se les observa mejor distribución y dispersión de las partículas de arcilla comparada con los demás materiales.

La Figura 27 de los materiales compuestos I<sub>c</sub> y I<sub>d</sub> (compatibilizantes utilizados: PS-SH y PS-SN, respectivamente) muestra que estos tienen una buena distribución de arcilla y que aunque el tamaño de sus aglomerados es grande, estos son menores que en el compuesto PS-ARCILLA 1, el compuesto I<sub>c</sub> se ve mejor distribuido que el I<sub>d</sub> y con menor tamaño de aglomerados, de hecho, el compuesto I<sub>d</sub> es el que tiene mayor tamaño de aglomerados entre los compuestos que utilizaron compatibilizantes, lo que concuerda con Rayos X, donde este compuesto tiene el pico de la MMT más pronunciado.



(a)

(b)

Figura 27. Micrografías a 100µm de los materiales compuestos: **(a)** I<sub>c</sub> [PS/PS-SH/ARCILLA (3% peso)] y **(b)** I<sub>d</sub> [PS/PS-SUCC/ARCILLA (3% peso)], donde se observa que este último tiene tamaños grandes de aglomerados en comparación con los otros compuestos que contienen compatibilizante.

## RESULTADOS Y ANÁLISIS

Del mismo modo al comparar las micrografías de la Figura 28, donde la concentración de arcilla es del 6% peso, se pueden observar las diferencias de estos compuestos, debido a que en el compuesto III<sub>b</sub> (PS-AM) se encuentran partículas del tamaño de 100 nm a diferencia del PS-ARCILLA3 donde se pueden encontrar aglomerados mayores a 100µm.

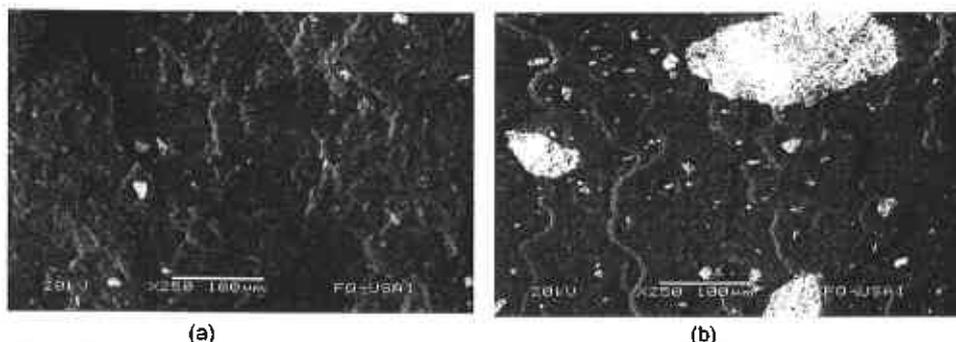
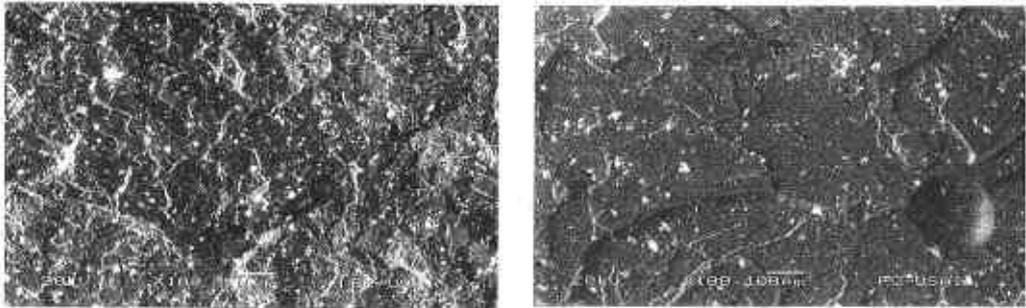


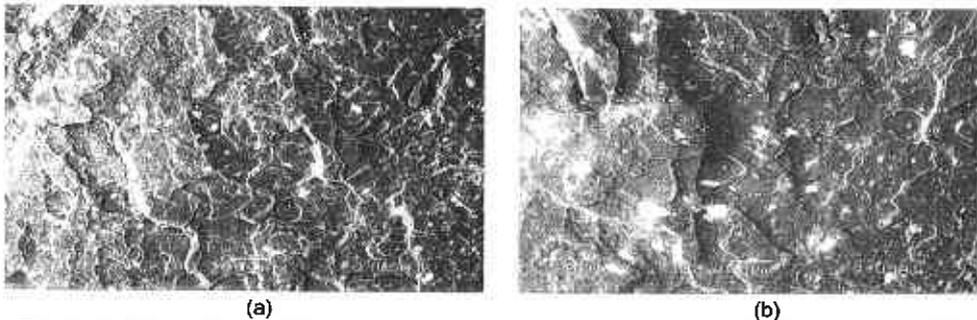
Figura 28. Micrografías a 100µm de los materiales compuestos: (a) III<sub>b</sub> [PS/PS-AM/ARCILLA (6% peso)] y (b) PS-ARCILLA 3 (6% peso), aquí se puede apreciar la gran diferencia en el tamaño de los aglomerados cuando se usa compatibilizante y cuando no.

En la Figura 29, comparando los otros dos compuestos que dieron mejor resultado en rayos X, III<sub>a</sub> (PS-NH<sub>2</sub>) y III<sub>e</sub> (PS-CAR), se observa mejor dispersión de la arcilla en III<sub>a</sub>, claro que hay que tomar en cuenta que la concentración de arcilla aumentó y es lógico ver más partículas dispersas en la matriz del PS, sin embargo es notable la buena adherencia y distribución en estos compuestos, junto con el III<sub>b</sub> (PS-AM), que a diferencia de los demás tienen tamaños de aglomerados homogéneos y no tan grandes (> a 10 µm).



(a) (b)  
Figura 29. Micrografías a 100µm de los materiales compuestos: (a) III<sub>a</sub> [PS/PS-NH<sub>2</sub>/ARCILLA (6% peso)] y (b) III<sub>b</sub> [PS/PS-CAR/ARCILLA (6% peso)], donde se puede observar mejor distribución y dispersión de las partículas de arcilla (junto con el III<sub>b</sub>) comparado con los otros compuestos.

Los compuestos III<sub>c</sub> y III<sub>d</sub> (PS-SH Y PS-SUCC, respectivamente) que se muestran en la Figura 30 de acuerdo con el análisis de rayos X son los que tienen menor dispersión de la arcilla y tienen aglomerados mayores. Esto se confirma en SEM pues en esta figura se observan que los dos compuestos tienen buena dispersión, aunque los aglomerados del compuestos III<sub>c</sub> son mayores a los aglomerados de los demás compuestos, pero el compuesto III<sub>d</sub> tiene el mayor tamaño de aglomerados de todos los compuestos, es decir que su distribución aumentó con la concentración de arcilla, lo cual es de esperarse, pero el tamaño de sus aglomerados también aumentó.



(a) (b)  
Figura 30. Micrografías a 100µm de los materiales compuestos: (a) III<sub>c</sub> [PS/PS-SH/ARCILLA (6% peso)] y (b) III<sub>d</sub> [PS/PS-SUCC/ARCILLA (6% peso)], se observa mejor distribución debido al aumento en la concentración de arcilla, pero grandes aglomerados.

### 3.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)

Al haber comprobado con propiedades mecánicas, rayos X y SEM, la diferencia entre los materiales donde se usan agentes compatibilizantes y donde no (PS-ARCILLA), se sigue con el análisis de TEM de los materiales que si contienen agentes compatibilizantes pues son estos los que presentaron mejor respuesta (mas altos valores de Módulos de Young).

En la Figura 31 se muestran las micrografías de el PS y la MMTNa, sin mezclar, las siguientes 3 figuras corresponden a los materiales compuestos III<sub>a</sub>, III<sub>b</sub> y III<sub>c</sub> (PS-NH<sub>2</sub>, PS-AM y PS-CAR) que son los compuestos que mostraron mejor distribución y dispersión de acuerdo con rayos X y SEM. En estas micrografías se pueden ver zonas exfoliadas y aglomerados de aproximadamente de 5 a 10 láminas de arcilla y mayores, lo que concuerda con SEM donde se ven grandes y pequeños aglomerados y partículas apenas visibles, pero que es sólo en TEM donde se pueden apreciar el tamaño de las láminas de arcilla, así como pocas zonas exfoliadas. Las líneas negras en las micrografías representan la arcilla, lo demás es la matriz del Poliestireno.

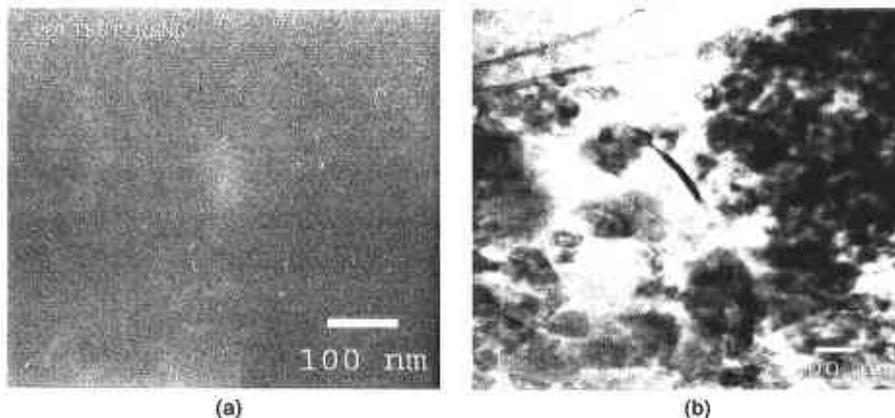


Figura 31. Muestra las micrografías de: (a) Poliestireno y (b) Montmorillonita Sódica.

La Figura 32 muestra al compuesto III<sub>a</sub> (PS-NH<sub>2</sub>) donde se observa la arcilla exfoliada (Figura 32(a)) con tamaños de partícula de aproximadamente 20 nm, apenas visibles debido a la escala (100 nm), por otro lado también se pueden apreciar zonas con aglomerados con tamaño de 500 nm aproximadamente (Figura 32(b)). En conjunto, en las micrografías es fácil apreciar que hay zonas con muy buena distribución y dispersión de arcilla, zonas exfoliadas y algunos tamaños de partícula mayores que otros.

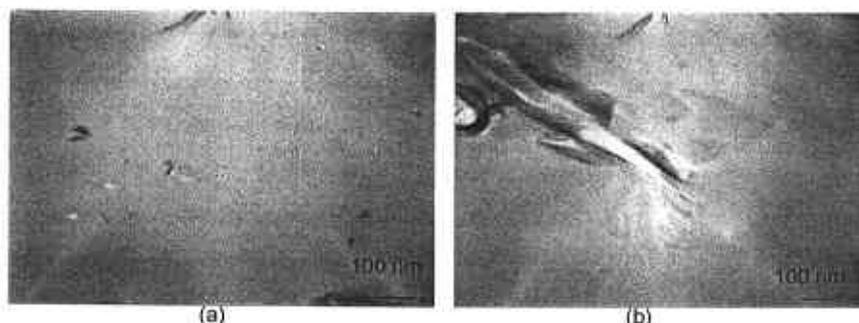


Figura 32. Micrografías del compuesto III<sub>a</sub> [PS/PS-NH<sub>2</sub>/ARCILLA (6% peso)], en este compuesto se obtuvieron los mejores resultados en cuanto a valores de Módulo de Young. En (a) se puede apreciar una muy buena distribución de arcilla y en (b) aglomerados mayores que en (a).

La Figura 33 muestra al compuesto III<sub>b</sub> (PS-AM) donde se observa la buena dispersión de la arcilla, lo que reafirma a SEM, pues este compuesto (III<sub>b</sub>) presentó buena dispersión y a rayos X, donde también en el difractograma mostró mejor dispersión de la arcilla en la matriz polimérica. Sin embargo, el tamaño de los aglomerados y el número de láminas de arcilla contenidos en estos son mayores que el compuesto III<sub>a</sub> (PS-NH<sub>2</sub>) de la Figura 32, que tuvo los valores más altos Módulo de Young.

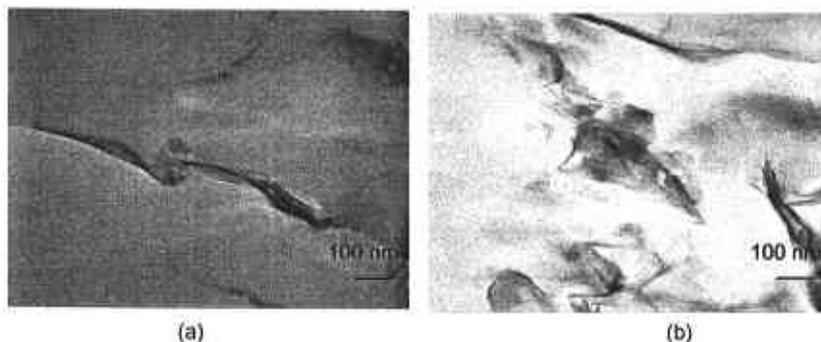


Figura 33 Micrografías del compuesto III<sub>b</sub> [PS/PS-AM/ARCILLA (6%peso)], (a) bien adherido y (b) disperso.

En la Figura 34 que presenta el efecto del compuesto III<sub>c</sub> (PS-CAR) se observa también que hay zonas donde se obtienen resultados favorables en cuanto a tamaño de aglomerados, aprox. 100 nm y 10 láminas aglomeradas (Figura 34(a)), pero que también hay zonas con aglomerados que llegan a medir casi una micra (Figura 34(b)), aunque se aprecia que éste tiene una tendencia a separarse.

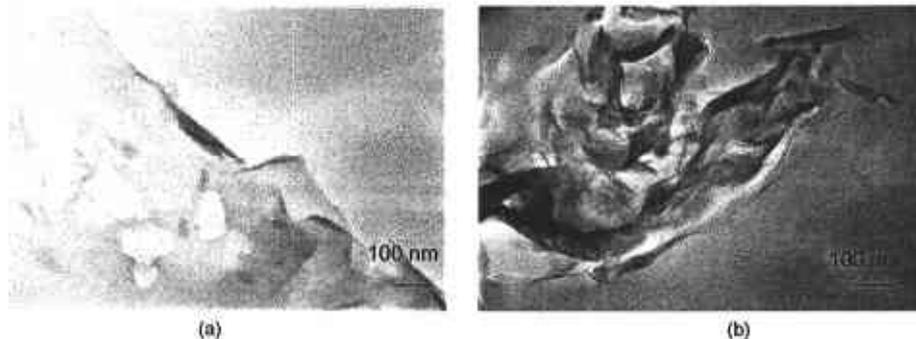


Figura 34. Micrografías de III<sub>c</sub> [PS/PS-AM/ARCILLA (6%peso)], un compuesto con zonas exfoliadas y (b) aglomerados grandess de hasta un 1µm.

En la Figura 35 del compuesto III<sub>c</sub> (PS-SH) se observan grandes tamaños de aglomerados en ambas micrografías, los cuales son puntos de ruptura y causan opacidad en el material, lo mismo que el compuesto III<sub>c</sub> (PS-CAR) de la

Figura 34. Aunque los aglomerados son más y mayores cuando se emplea el material compuesto III<sub>c</sub>.

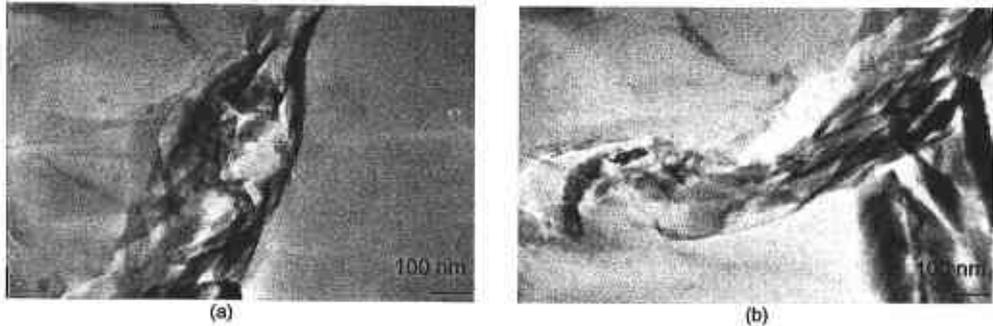


Figura 35. Micrografías del compuesto III<sub>c</sub> [PS/PS-SH/ARCILLA (6% peso)], en (a) y (b) la arcilla se encuentra muy aglomerada, lo que causa disminución en las propiedades del material.

En la Figura 36, correspondiente al compuesto III<sub>d</sub> (PS-SUCC), se observan zonas exfoliadas (Figura 35 (a)) y tamaños de partículas de arcilla más pequeñas que las de los materiales compuestos III<sub>e</sub> (PS-CAR, Figura 34 (b)) y III<sub>c</sub>, (PS-SH, Figura 35 (b)).

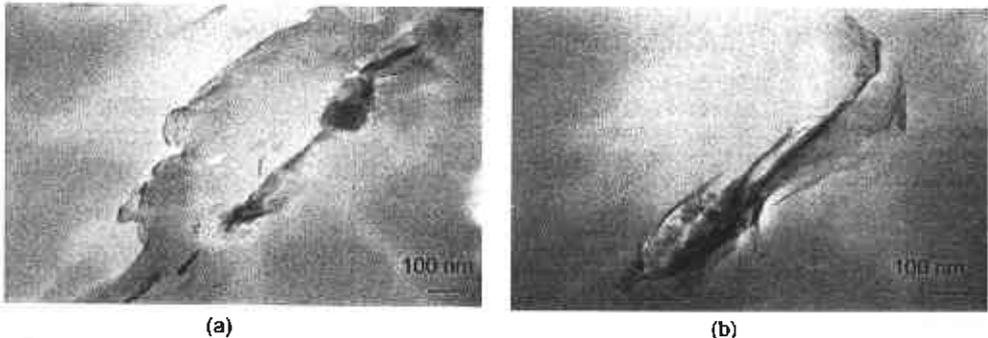


Figura 35 Micrografías de III<sub>d</sub> [PS/PS-AM/ARCILLA (6% peso)] con láminas de arcilla exfoliadas (a) y aglomerados de 200-300 nm (b).

El análisis de todas las técnicas utilizadas (Pruebas Mecánicas, Rayos X, SEM y TEM) pueden ser comparadas con las reportadas en los artículos citados en esta tesis (referencias 4 a 23).

## **VII. CONCLUSIONES**

Es evidente que cuando se utilizan poliestirenos funcionalizados como compatibilizantes del sistema PS-MMTNa, las propiedades mecánicas del PS mejoran. De todos los compuestos, el que contiene PS-NH<sub>2</sub> como agente compatibilizante, es donde se registraron más altos valores de Módulo de Young.

Al correlacionar los resultados de pruebas mecánicas con los resultados de rayos X y microscopía electrónica de barrido y transmisión se comprobó que el compuesto que contiene el agente compatibilizante PS-NH<sub>2</sub> tiene mejor distribución y dispersión de la arcilla en el poliestireno que los demás compuestos.

Definitivamente a todos los materiales compuestos les hace falta trabajo mecánico, esto quiere decir, que hace falta generar más altos esfuerzos cortantes durante el proceso que provoquen la desintegración de los aglomerados de arcilla, para de esta manera obtener estructuras exfoliadas; esta falta de esfuerzos cortantes se pueden observar en SEM y TEM donde se aprecian tamaños de partícula todavía grandes en los diferentes materiales.

De acuerdo a la literatura, cuando se tienen altos esfuerzos cortantes en el proceso, se favorece un buen mezclado y en consecuencia una buena exfoliación de la arcilla, estos esfuerzos cortantes normalmente se logran en un extrusor doble husillo, en esta tesis se utilizó un mezclador de laboratorio en el cual se generan esfuerzos cortantes muy bajos comparado con un extrusor doble husillo.

Se ha demostrado que la arcilla MMTNa es un buen refuerzo para el PS, a pesar de que ésta no recibió ningún tratamiento, sólo se tamizó a malla 400. Es importante puntualizar esto, ya que con la arcilla tratada químicamente se han logrado obtener estructuras exfoliadas, aumentando la resistencia del material, pero ésta es mucho más cara.

## VIII. BIBLIOGRAFÍA

1. R. Gächter and H. Müller, *Plastics Additives Handbook*, edit Hanser Publishers, 3<sup>rd</sup> edition, Germany 1990.
2. Edward A. Muccio, *Plastic Materials*, Edit ASM International. USA 1991.
3. D.H. Morton-Jones , *Procesamiento de plásticos*, ed. Limusa, S.A. de C.V., México 2002.
4. Alexander M. & Dubois P. *Mater. Sci and Eng.* 28 (2000) 1-63
5. Fu X. & Qutubuddin S. *Polymer* 42 (2001) 807-813
6. Li Y.; Ishida H.; *Polymer* 44 (2003) 6571-6577
7. Hay J. & Shaw S. (2000), [SPI]
8. Sohn J.; Jhon M. *J. Mater Sci* 38 (2003) 1849-1852
9. Salahuddin N. & Akelah A. *Polym. Adv. Technol.* 13 (2002) 339-345
10. Schmidt D.; Shah D. & Giannelis E. *Mater Sci* 6 (2002) 205-212
11. Morgan A. & Harris J. *Polymer* 45 (2004) 8695-8703
12. García D.; Picazo O. Merino J. & pastor J. *J. Europ. Polym* 39 (2003) 945-950
13. Wu H.; Tseng C.; & Chang F. *Macromolecules* 34 (2001) 2992-2999
14. Liang Z.; Yin J. y Xu H. *Polymer* 44 (2003) 1391-1399
15. Tjong S.; Meng Y. & Xu Y. *J. Polym Sci.* 40 (2002) 2860-2870
16. Chow W.; Ishak Z.; Ishiaku U.; Karger-Kocsis J. & Apostolov A. *J. Appl. Polym. Sci.* 91 (2004) 175-189
17. Morgan A.; Gilman J.; Harris R.; Jackson C.; Wilkie C. & Zhu J. *Polym. Mater. Sci. Eng.* 2000 83-53
18. Dahman S. *RTP Company* 2001
19. Lee J. & Lee H. *Chem. And Physc. Mater* 85 (2004) 410-415
20. Xiao M.; Sun L.; Liu J.; Li Y.; Gong K.; *Polymer* 43 (2002) 2245-2248
21. Zhang Z.; Yang J. & Friedrich K. *Polymer* 45 (2004) 3481-3485
22. Döppers L.; Breen C. & Sammon C. *Vibr. Spect.* 35 (2004) 27-32
23. Wang Z.; Nakajima H.; Manias E. & Chung T. *Macromolecules* 36 (2003) 8919-8922

24. Reichert P.; Hoffmann B.; Bock T.; Thomann R.; Mülhaupt R. & Friedrich C. *Macromolecules* 22 (2001) 519-523.
25. Irwin I. Rubin, *Handbook of Plastic Materials*, Edit. John Wiley & Sons, Inc. USA 1990.
26. Ronald J. Baird & David T. Baird, *Industrial Plastics*, Edit. The Good Heart-Willcox Company, Inc. USA 1982.
27. John J. Mcketta, *Encyclopedia of Chemical Processing, Vol.40 and Design*, ed. Marcel Dekker, Vol. 40, USA 1992.
28. <http://www.psrc.usm.edu> (Polímeros, Obtención y Características)
29. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, vol.16, ed. John Wiley & Sons, USA 1989.
30. *Chemical and Process Technology Encyclopedia*, Douglas M. Considine ed. Mc Graw Hill Inc. USA 1974.
31. *Desarrollo y Perspectivas de la Industria Petroquímica Mexicana*, IMP, México 1977.
32. <http://centros5.pntic.mec.es> (Venta de materiales plásticos, obtenidos por diferentes tipos de procesos)
33. Pablo Antonio Reyes Pallares, *Síntesis de Copolímeros de Estireno-4-Vinil-Piridina y su funcionalización*, Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, UNAM, 1996
34. Arellano Suárez Antonio, *Síntesis, Funcionalización y Acoplamiento de Polibutadieno Alto Trans*. Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, UNAM. 2003.
35. Octavio Israel Arreguin Chávez y Carlo Magno Mendoza Rosas, *Estudios para la Obtención de Poliestirenos Funcionalizados Vía Extrusión Reactiva*, Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, UNAM, 1998.
36. Mir, Y.; Auroy, P.; Auvray, L. *Phys. Rev. Lett.* 75 (1995), 1863.
37. Tran, Y.; Auroy P. *J. Am. Chem. Soc.*, 123 (2001), 3644-3654.
38. José Manuel Domínguez e Isaac Schifter, *Las arcillas: El barro noble*, ed. Fondo de Cultura Económica, 2da. Edición, México 2003.

39. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry ed. VCH, Vol. 7, Germany 1986.
40. Mc Graw-Hill Encyclopedia of Science & Technology Vol.3 6th edition, Ed. Mc Graw-Hill, USA 1987.
41. Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 6, 4th edition. Ed. John Wiley & Sons, USA 1993.
42. George S. Brady, Materials Handbook, 13 edition, Ed. Mc Graw-Hill, USA 1991.
43. Chris Rauwendaal, Polymer extrusion, Ed. Hanser Publishers, Germany 1994.
44. Luis Francisco Ramos de Valle, Extrusión de Plásticos, Ed. Limusa, S.A. de C.V., Centro de Investigación en Química Aplicada, Saffillo, Coahuila. 2000.
45. Fiedhelm Hensen, Plastics Extrusion Technology, Ed. Hanser Publishers, Germany 1988.
46. J. F. Agassant; P. Avenas; J. Sergent; P.J. Carreau, Polymer Processing, Ed. Hanser Publishers, Germany 1988.
47. G. Menges, T. Bartilla y P. Herdemeyer, New Polymeric Materials, ed. VNU Science Press, Great Britain 1987.
48. Fabiola Sánchez Roa, Funcionalización de Polímeros de Ingeniería, Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, UNAM, 1993.
49. Raimond B. Seymour, Introducción a la Química de los Polímeros, Ed. Reverté, España 1995.
50. Ernestina Cervera Flores, Colección de Espectros de Infrarrojo, Facultad de Química, UNAM, 2003.
51. k. J. Saunders, Organic Polymer Chemistry, Ed. Chapman & Hall, Great Britain 1988.
52. Douglas A. Skoog, Análisis Instrumental, Ed. McGraw-Hill, México 1989.
53. John J. Bozzola y lonnie D. Russell, Electrón Microscopy, Ed. Jones and Batlett Publishers, USA 1992.
54. Michael J. Dykstra, Biological Electron Microscopy, ed. Plenum Press, USA 1992.

55. Encyclopedia of Polymers: Polymer Characterization and Analysis Ed. John Wiley & Sons, USA 1990.
56. Kim K.; Han D.; Kim H. J. *Chem. Eng.* 104 (2004) 55-61
57. <http://www.isixsigma.com> (Biografía del Dr. Taguchi)
58. <http://www.frh.utn.edu.ar> (Información sobre el Diseño de Experimentos Taguchi).
59. <http://www.dnh.mv.net> (Información sobre el Diseño de Experimentos Taguchi).
60. <http://www.amsup.com> (Información sobre el Diseño de Experimentos Taguchi).
61. <http://www.itl.nist.gov> (Información sobre el Diseño de Experimentos Taguchi).
62. <http://www.plastunivers.com/> (Información sobre el Diseño de Experimentos Taguchi).

## IX. ANEXOS

### 1. RESULTADO DE PRUEBA MECÁNICA DEL ESTUDIO EXPLORATORIO

Aquí se presentan los resultados del estudio exploratorio, donde sólo se estudió el agente compatibilizante PS-AM. Las pruebas se corrieron en una máquina de pruebas mecánicas Sintech 1/S, a una velocidad de 50 mm/min. Los valores de Módulo de Young obtenidos, se registraron en MPa.

Se obtuvo un aumento en el valor del Módulo de Young del 40%, en el material compuesto PS/PS-AM/ARCILLA (5% en peso), Tabla 9.

Tabla 9. Se observa el efecto de la concentración de arcilla sobre el valor del Módulo de Young del compuesto PS/PS-AM/ARCILLA (Variable A).

<b>CONCENTRACIÓN DE ARCILLA (% peso)</b>	<b>MÓDULO DE YOUNG (MPa)</b>
0	220.87
3	313.49
<b>5</b>	<b>314.73</b>
7	272.71
9	290.13

La Tabla 10 contiene los valores de Módulo de Young de las demás variables de proceso, mostrando así la influencia de cada una en la resistencia del material.

Tabla 10. Resultado de las demás variables de proceso sobre el valor del Módulo de Young.

VARIABLE	MÓDULO DE YOUNG (MPa)	
	NIVEL BAJO (-)	NIVEL ALTO (+)
	B	266.86
C	315.50	280.52
D	293.69	301.81
E	301.82	293.70

El significado de las variables y de los niveles se da en la Tabla 11.

Tabla 11. Significado de las variables y los niveles bajo y alto.

VARIABLE	SIGNIFICADO
A	Concentración de arcilla: (3, 5, 7 y 9% peso)
B	Funcionalización: - PS sin funcionalizar. + PS runcionalizado
C	Temperaturas: Barril Boquilla - 170 190 + 180 210
D	Velocidad de extrusión: - 40 RPM + 60 RPM
E	Número decimos: - 2 + 3

En la Tabla 12 se muestran los valores de Módulo de Young de todos los materiales compuestos, en este caso se registraron en GPa. Se decidió aumentar la velocidad de prueba, lo que ocasionó un aumento en el valor del Módulo de Young. En esta tabla también se proporciona la información sobre el % de deformación de cada uno de los materiales compuestos.

## 2. RESULTADO DE PRUEBA MECÁNICA DE TODOS LOS MATERIALES

Tabla 12. Resultados de Módulo y Deformación, así como sus desviaciones estándar.

Tabla 12 (a). Resultados a una concentración de arcilla de 3% peso

Clave de la muestra	MÓDULO DE YOUNG (GPa)	DEFORMACIÓN (%)
PS	1.795±0.050	2.400±0.220
PS-ARCILLA 1	1.864±0.050	2.350±0.086
I <sub>a</sub>	<b>2.142±0.110</b>	<b>2.330±0.150</b>
I <sub>b</sub>	1.938±0.037	2.420±0.094
I <sub>c</sub>	2.005±0.114	2.300±0.096
I <sub>d</sub>	2.024±0.022	2.320±0.087
I <sub>e</sub>	1.878±0.049	2.120±0.170

Tabla 12 (b). Arcilla al 4.5% peso

Clave de la muestra	MÓDULO DE YOUNG (GPa)	DEFORMACIÓN (%)
PS-ARCILLA 2	1.804±0.060	2.330±0.060
II <sub>a</sub>	<b>2.086±0.035</b>	<b>2.340±0.175</b>
II <sub>b</sub>	1.990±0.088	2.480±0.098
II <sub>c</sub>	1.984±0.039	2.050±0.550
II <sub>d</sub>	2.030±0.037	2.000±0.054
II <sub>e</sub>	1.938±0.024	2.160±0.117

Tabla 12 (c). Arcilla al 6% peso.

Clave de la muestra	MÓDULO DE YOUNG (GPa)	DEFORMACIÓN (%)
PS-ARCILLA 3	1.875±0.060	2.330±0.088
III <sub>a</sub>	<b>2.062±0.120</b>	<b>2.340±0.025</b>
III <sub>b</sub>	2.054±0.058	2.420±0.900
III <sub>c</sub>	1.980±0.042	2.320±0.055
III <sub>d</sub>	1.982±0.043	2.340±0.055
III <sub>e</sub>	1.942±0.080	2.160±0.0218

### 3. MICROGRAFÍAS

La intención de mostrar el análisis de TEM a una escala de 100 nm fué para comparar la distribución de la arcilla en el PS de todos los materiales compuestos, en este caso, se muestra que existen zonas exfoliadas en el material compuesto PS/PS-NH<sub>2</sub>/ARCILLA (6% peso)

En la Figura 36, los puntos negros son partículas de arcilla, las zonas blancas son hoyos en la película debidos al poco espesor de la misma (50 nm).

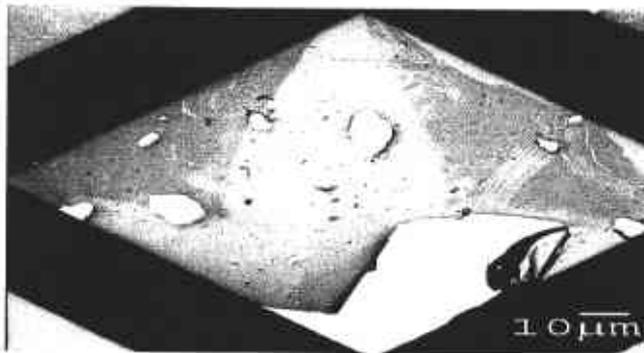


Figura 36. PS/PS-NH<sub>2</sub>/ARCILLA (6 % peso), distribución de la arcilla en el PS.

En la Figura 37, se observan láminas de arcilla (líneas que se ven como fibras o rayas en la micrografía) de 10 a 50 nm con 2, o 4 capas unidas.



Figura 37. PS/PS-NH<sub>2</sub>/ARCILLA (6 % peso), de 2 a 5 capas de arcilla unidas, con tamaños de 10 a 50 nm.

## 4. PROPIEDADES DE LA MMT

Tabla 13. Propiedades típicas de la Montmorillonita

PROPIEDAD	VALOR REPORTADO
<b>FISICOQUÍMICAS</b>	
DENSIDAD (g/cm <sup>3</sup> )	1.6-2.7
SUPERFICIE ESPECÍFICA (m <sup>2</sup> /g)	800-300
TENACIDAD	Frágil
DUREZA (mohs')	1-2
COLOR	Blanco
BRILLO	Mate
DIAFINIDAD	Opaca
SOLUBILIDAD	Soluble en ácidos
HINCHAMIENTO	Se hincha en agua, perdiéndola por calentamiento y recuperación al enfriarse
IMPUREZAS	El Al puede estar sustituido por Mg y Fe. El Si puede estar sustituido por Al, también por Na, Ca, Cr, Ni,...
<b>CRISTALOGRAFÍAS</b>	
SISTEMA CRISTALINO	Monoclínico
CLASE DE SIMETRÍA	Prismática
GRUPO ESPACIAL	C2/m
FÓRMULAS POR CELDA	1
PARÁMETROS POR CELDA	a: 5.17
	b: 8.94
	c: 9.95
	β: 99.54°
<b>ÓPTICAS</b>	
CARÁCTER	Anisótropo
FIGURA DE INTERFERENCIA	Biáxica
SIGNO ÓPTICO	Negativo
2V	10-25°
ÍNDICES DE REFRACCIÓN	n1: 1.48 - 1.61 (pura 1.487 - 1.525)
	n2: 1.50 - 1.64 (pura 1.503 - 1.540)
	n3: 1.50 - 1.65 (pura 1.505 - 1.555)

Tabla 14. Composición química de la Montmorillonita

COMPUESTO	% ENCONTRADO
SiO <sub>2</sub>	49.9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.17
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.24
FeO	0.01
MgO	0.01
CaO	3.22
Na <sub>2</sub> O	0.47
K <sub>2</sub> O	1.34
TiO <sub>2</sub>	0.12
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	0.21
OH <sup>-</sup>	15.69

## 5. CARACTERÍSTICAS DEL POLIESTIRENO

Tabla 15. Propiedades del PS \* \*\*

PROPIEDAD	NORMA ASTM	VALOR
<b>REOLÓGICA</b>		
VELOCIDAD DE FLUJO DEL MATERIAL FUNDIDO (200°C/5kg), g/10 min	D-1238	9
<b>MECÁNICA</b>		
DUREZA ROCKWELL ESCALA M	D-785	75
<b>TÉRMICAS</b>		
DTUL @264 PSI (°C)	D-648	85
TEMPERATURA VICAT B/1 (120° C/h, 10N), °C	D-1525	102

Tabla 16. Condiciones de proceso de inyección \* \*\*

<b>PROCESO DE INYECCIÓN</b>	
VARIABLE	VALOR
TEMPERATURA DE SECADO (°C)	71
TIEMPO DE SECADO (h)	2-4
TEMPERATURA DE LA ZONA DE ALIMENTACIÓN (°C)	171-199
TEMPERATURA DE LA ZONA DE COMPRESIÓN (°C)	193-227
TEMPERATURA DE DOSIFICACIÓN (°C)	218-254
TEMPERATURA NOZZLE (°C)	204-232
TEMPERATURA DE PROCESAMIENTO (°C)	182-277
TEMPERATURA DEL MOLDE (°C)	10-71
PRESIÓN INTERNA (Mpa)	0.689-1.03
RELACIÓN L/D DEL HUSILLO	16:1-20:1
RELACIÓN DE COMPRESIÓN DEL HUSILLO	2.5:1-3:1

Tabla 17. Condiciones de proceso de extrusión\*:\*\*

PROCESO DE EXTRUSIÓN	
VARIABLE	VALOR
TEMPERATURA DE SECADO (°C)	71
TIEMPO DE SECADO (h)	2-4
TEMPERATURA DE LA ZONA 1 (°C)	138-177
TEMPERATURA DE LA ZONA 2 (°C)	149-193
TEMPERATURA DE LA ZONA 3 (°C)	193-216
TEMPERATURA DE LA ZONA 4 (°C)	216-238
TEMPERATURA DE FUSIÓN (°C)	199-232
TEMPERATURA DEL DADO (°C)	193-216
PRESIÓN INTERNA (Mpa)	10.3-20.7

\* Estos datos fueron obtenidos de BASF, donde se adquirió el poliestireno con el que se trabajó en esta tesis (PS 147 F).

\*\* Todos los datos se obtuvieron de acuerdo con los estándares de la ASTM.

DESCRIPCIÓN DEL PS 147 F. Es un poliestireno de calor y resistencia moderados. Es adecuado para mezclarse con el copolímero estireno – butadieno – estireno.

APLICACIONES. Entre sus aplicaciones se encuentran: artículos de laboratorio, accesorios de oficina y artículos para el hogar (vasos, tasas, platos, etc.).