



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

---

## FACULTAD DE QUÍMICA

PRODUCCIÓN DE NANOCOMPUESTOS  
POLIMÉRICOS DE POLITEREFTALATO DE  
ETILENO-HULES  
(ESTIRENO BUTADIENO, ESTIRENO-  
BUTADIENO-ESTIRENO) ARCILLAS

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
INGENIERA QUÍMICA  
P R E S E N T A :  
KARLA KARINA GÓMEZ LIZÁRRAGA



MÉXICO, D. F.

2007



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.

## **AGRADECIMIENTOS**

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por darme la oportunidad de realizar mis estudios y crear espacios donde se pueda dar un acercamiento a la investigación.

A la Facultad de Química, por proporcionarme todos los conocimientos adquiridos.

Al Instituto de Investigación en Materiales, por permitirme hacer uso de sus instalaciones para la realización de este trabajo.

Agradezo al Dr. Antonio Sánchez Solís, por brindarme la oportunidad de trabajar a su lado y compartir sus conocimientos y experiencias, por ello, gracias.

Al Ing. Ernesto Sánchez Colín por su apoyo en la determinación de pruebas mecánicas.

Al M. en C. Salvador López Morales, por ayudarme en la determinación de los pesos moleculares de los hules utilizados.

Q. Miguel Ángel Canseco, por tu valioso apoyo brindado en la enseñanza del manejo de equipo durante mi servicio social y en la realización de las pruebas térmicas requeridas en este trabajo.

M. en I. Fausto Calderas, por tu ayuda en las pruebas reológicas, por tus conocimientos transferidos y sobre todo por tu amistad.

Y a todos aquellos que son en gran parte el sostén del instituto y en particular al Ing. Rivera y al señor Pedro Marín.

A mis padres Josefina y Carlos por su cariño y apoyo incondicional, por el esfuerzo que día a día hacen para que nunca nos falte algo, así como a mis hermanos Laura y Sergio.

A mis compañeros del Instituto: Enrique, René, Arturo, Issis, Alejandro, Blanca, Iván, Gabriel y sobre todo a Lupita por ayudarme y contestar a todas mi dudas.

A las Ilusas Team: Diana, Ximena, Mireille, Alma, Verónica, Yadira, Fátima, Jabsibe, César, Daniel, Arturo, Daniel Coach, pero en especial a mi mejor amiga Amparo, por siempre contar con su apoyo y cariño.

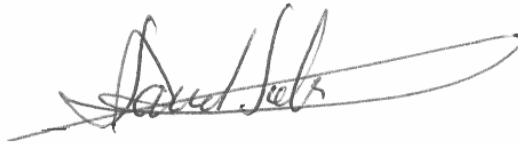
A Juan Carlos "Perico", por enseñarme tanto y regalarme un poco de sí.

Y por último y no por esto menos importante, a mi novio Edgar, por compartir conmigo una de las mejores etapas de mi vida, por impulsarme siempre a continuar mis proyectos, por tu apoyo, sinceridad y cariño, muchas gracias. Te quiero mucho bonito.

## JURADO ASIGNADO

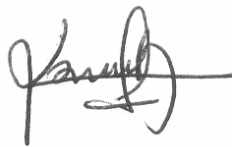
Presidente	Prof. Marco Antonio Uresti Maldonado
Vocal	Prof. Carlos Guzmán de las Casas
Secretario	Prof. Antonio Sánchez Solís
1er. Suplente	Prof. Francisco López Serrano
2 ° Suplente	Prof. Ángel Enrique Chávez Castellanos

Sitio donde se desarrollo tema:  
Instituto de Investigaciones en Materiales



---

Dr. Antonio Sánchez Solís  
ASESOR



---

Karla Karina Gómez Lizárraga  
SUSTENTANTE

Índice .....	i
Lista de Símbolos .....	iii
Lista de Siglas .....	iv
Lista de Tablas .....	v
Lista de Gráfico .....	v
Lista de Figuras .....	vi

Introducción .....	1
Objetivos .....	3
Hipótesis .....	3

## ANTECEDENTES 1

1.1 Polímeros .....	4
1.2 Fuerzas moleculares .....	5
1.3 Grado de Polimerización .....	6
1.4 Distribución de Peso Molecular .....	6
1.5 Clasificación de Polímeros .....	7
1.6 Polímeros Cristalinos y Polímeros Amorfos .....	8
1.6.1 Factores que determinan el grado de cristalinidad .....	11
1.7 Elástomeros .....	15

## GENERALIDADES 2

2.1 Politereftalato de etileno (PET) .....	17
2.1.1 Propiedades del PET .....	17
2.1.2 Características del PET .....	18
2.1.3 Datos Técnicos .....	19
2.1.4 Proceso de producción del PET .....	19
2.1.5 Aplicaciones del PET .....	20
2.2 Modificadores de Impacto .....	21
2.3 Hule estireno Butadieno (SBR) .....	22
2.3.1 Producción de SBR .....	22
2.3.2 Grados Comerciales .....	23
2.3.3 Aplicaciones .....	24
2.4 Hule Estireno-butadieno-estireno (SBS) .....	24
2.4.1 Estructura .....	24
2.4.2 Producción .....	25
2.4.3 Propiedades .....	25
2.4.4 Aplicaciones .....	25
2.5 Materiales Poliméricos multicomponente .....	26
2.5.1 Miscibilidad en una pareja de polímeros .....	26
2.5.2 Compatibilidad .....	26
2.5.3 Tenacidad por adición de hules .....	27
2.5.4 Fractura de polímeros .....	27
2.6 Silicatos .....	28
2.6.1 Filosilicatos .....	28
2.7 Arcillas .....	31
2.7.1 Clasificación de las arcillas .....	33
2.7.2 Propiedades fisicoquímicas de las arcillas .....	35

2.8 Nanocompuestos .....	38
2.8.1 Nanocompuestos poliméricos .....	39
2.8.2 Dispersión de la arcilla .....	39
2.8.3 Síntesis de nanocompuestos poliméricos con arcillas .....	40
2.8.4 Intercalación de la arcilla .....	41
2.9 Procesamiento de Polímeros .....	44
2.9.1 Extrusión .....	44
2.9.2 Extrusor monohusillo .....	46
2.9.3 Extrusor doble husillo .....	46
2.9.4 Extrusión reactiva .....	47
2.9.5 Inyección .....	48
2.10 Caracterización de Polímeros .....	49
2.10.1 Propiedades Mecánicas .....	49
2.10.2 Esfuerzo-deformación .....	49
2.10.3 Ensayos de Tracción .....	50
2.10.4 Resistencia al impacto Izod .....	51
2.10.5 Propiedades Térmicas, Espectroscópicas y Morfológicas .....	52
2.10.6 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) .....	52
2.10.7 Espectroscopía de Infrarrojo (IR) .....	52
2.10.8 Microscopía electrónica de barrido (SEM) .....	53
2.10.9 Difracción de rayos X .....	54
2.10.10 Reología .....	55

### DESARROLLO EXPERIMENTAL 3

3.1 Metodología .....	57
3.2 Materias Primas .....	58
3.3 Equipo .....	59
3.4 Procedimiento .....	60
3.5 Funcionalización de los hules SBS, SBR .....	60
3.6 Mezcla PET / hule-MAH .....	62
3.7 Nanocompuestos de PET-hules-g-MAH-arcilla .....	62
3.8 Proceso de Inyección .....	62
3.9 Ensayos Mecánicos .....	63
3.10 Determinación de Pesos Moleculares .....	63

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN 4

4.1 Funcionalización del hule SBR radial y SBS lineal .....	64
4.2 Resistencia al impacto y tracción.....	68
4.3 Morfología de las mezclas .....	73
4.4 Determinación del porcentaje de cristalización .....	79
4.5 Propiedades reológicas .....	80

Conclusiones .....	82
--------------------	----

### APÉNDICE

Apéndice I Fórmulas Químicas .....	83
Apéndice II Especificaciones de materia prima .....	84

BIBLIOGRAFÍA .....	90
--------------------	----

## **Lista de Tablas**

Tabla 1 Clasificación de polímeros	7
Tabla 2 Clasificación de arcillas	33
Tabla 3 Resultados mecánicos de mezclas de PET, hules y arcillas	71
Tabla 4 Resultados mecánicos de mezclas PET-SBS-g-MAH y arcillas	71
Tabla 5 Resultados mecánicos de mezclas PET-SBR-g-MAH y arcillas	72
Tabla 6 Resultados mecánicos de mezclas óptimas de PET-SBR-g-MAH y arcillas	72
Tabla 7 Resultados mecánicos de mezclas óptimas de PET-SBS-g-MAH y arcillas	72
Tabla 8 Resultados de porcentaje de cristalización	79

## Lista de Figuras

Fig. 1 Estructura de polímeros	9
Fig. 2 Estructura de una esferulita	10
Fig. 3 Anillos de fenilo	11
Fig. 4 Estructura de hule estireno butadiene (TPR)	16
Fig. 5 Esterificación del PET	19
Fig. 6 Reacción de policondensación en la síntesis del PET	20
Fig. 7 Acción de un modificador de impacto	21
Fig. 8 Esquema de estructura de filosilicatos	29
Fig. 9 Estructura de la montmorillonita	29
Fig. 10 Estructura de los filosilicatos laminares (TOT)	31
Fig. 11 Dispersión de la arcilla en la matriz polimérica	39
Fig. 12 Etapas secuenciales en la interacción del agua en la arcilla	42
Fig. 13 Orientación de las moléculas orgánicas en función de la carga eléctrica creciente	44
Fig. 14 Diagrama de un extrusor	45
Fig. 15 Esquema de una unidad de inyección convencional	48
Fig. 16 Curvas de esfuerzo-deformación	49
Fig. 17 Ensayo de tracción	51
Fig. 18 Ensayo Charpy	51
Fig. 19 Tensión vs Deformación de PET virgen	70
Fig. 20 Micrografía de la mezcla PET+ 3 phr de SBS-g- MAH a 100x	73
Fig. 21 Micrografía de la mezcla PET+ 3 phr de SBS-g- MAH a 500x	73
Fig. 22 Micrografía de la mezcla PET+ 3 phr de SBS-g- MAH a 2500x	74
Fig. 23 Micrografía de la mezcla de PET+ 3 phr de SBS-g-MAH + 1 phr de arcilla bentonita a 100x	74
Fig. 24 Micrografía de la mezcla de PET+ 3 phr de SBS-G-MAH + 1 phr de arcilla bentonita a 500x	75
Fig. 25 Micrografía de la mezcla de PET+ 3 phr de SBS-G-MAH + 1 phr de arcilla bentonita a 2000x	75
Fig. 26 Micrografía de la mezcla de PET+ 3 phr de SBS-G-MAH + 1 phr de arcilla bentonita a 10000x	76
Fig. 27 Micrografía de la mezcla de PET+ 5 phr de SBR-g-MAH+ 1 phr de arcilla bentonita a 100x	77
Fig. 28 Micrografía de la mezcla de PET+ 5 phr de SBR-g-MAH+ 1 phr de arcilla bentonita a 500x	78
Fig. 29 Micrografía de la mezcla de PET+ 5 phr de SBR-g-MAH+ 1 phr de arcilla bentonita a 2000x	78
Fig. 30 Viscosidad vs Rapidez de corte	80



## INTRODUCCIÓN

El área de los nanocompuestos a base de polímeros y arcillas se ha desarrollado rápidamente alrededor del mundo, después de su aparición en los 90's por el grupo Toyota<sup>(1)</sup>.

Se ha encontrado que agregando nanopartículas (provenientes de arcillas) de 1 a 5% a los polímeros se mejoran sus propiedades, como, por ejemplo, su rigidez, debido a que ese material de tamaño nanométrico queda disperso homogéneamente dentro del producto final, como una malla infinitesimal.

Sin embargo, estas nanopartículas deben ser compatibles con su matriz polimérica, por lo que grupos funcionales son intercalados / injertados en la superficie de la arcilla. Algunos de los agentes intercalantes para la modificación de las arcillas son el ácido 12-aminododecanoico, yoduro de hidroxipentiltrimetilamonio (HPTA), pentaeritritol y anhídrido maleico (MAH), por mencionar algunos<sup>(2,3)</sup>.

El injerto puede lograrse en solución así como en masa<sup>(4)</sup>; en el primer caso la reacción se lleva a cabo en un reactor y en el segundo caso el proceso se realiza con un polímero en estado fundido sin necesidad de algún medio, lo que representa una ventaja pues no se requiere purificar el material una vez procesado.

Ejemplo de lo anterior son las mezclas PET/(EPR/E-GMA8) politereftalato de etileno (PET) con el hule etileno-co-propileno (EPR) usando como compatibilizador etileno-metacrilato de glicidilo en un 8% en peso<sup>(5)</sup> y PET-SEBS-gMAH, siendo el hule estireno-etileno-butadilo-estireno injertado con anhídrido maleico<sup>(6)</sup>. En ambos casos se obtuvo una mayor resistencia al impacto.

Entre otros estudios también se ha utilizado montmorilonita (MMT) modificada orgánicamente<sup>(7)</sup> la cual se agregó al PET en 3 diferentes cantidades, 1, 3 y 5 % en peso con respecto al PET y se comparó con el PET sin arcilla, las mezclas fueron extrudidas en un extrusor de doble husillo a 265°C. Los resultados a los que se llegaron fueron una mejor dispersión de PET en la arcilla cuando el contenido de MMT es de 1%, ya que cuando se tiene más de 3% de MMT las propiedades como son fuerza de tensión, de impacto y de elongación son menores que las del PET virgen. En cuanto a la cristalinidad se observó que a mayor cantidad de MMT las moléculas de PET que se encuentran intercaladas se aglutinan formando cristales, lo cual produce un nanocompuesto quebradizo.

En otro experimento<sup>(8)</sup> se prepararon 5 mezclas, una donde no se usa arcilla y las otras con 0.5, 1.5, 3, 5 % en peso de arcilla, se determinó que el proceso de cristalización y la morfología de los nanocompuestos PET-arcillas, seguidas de una polimerización in situ, las partículas de arcilla exfoliadas juegan un rol nucleante, lo cual permite la formación de esferulitas y por lo tanto un nanocompuesto poco resistente.

Un método también usado en la preparación de nanocompuestos de PET –arcillas es adicionando una organoarcilla en los monómeros u oligómeros<sup>(9)</sup> de los polímeros correspondientes , seguidos de una polimerización in situ, esto debido a que se obtiene un alto grado de intercalación/exfoliación de la arcilla y por ende mejores propiedades físicas. Debido al bajo peso molecular y de la estructura molecular cíclica, los oligómeros cíclicos de PET tienen menor viscosidad comparados con el correspondiente polímero, por lo cual, cuando se intercala la arcilla con un oligómero cíclico en lugar de un polímero lineal, se obtienen un mayor grado de exfoliación/intercalación debido a la fácil difusión.

Una mezcla de gran importancia es la del PET-hule, la cual suele tener baja resistencia de tensión y de rigidez, debido a la mala compatibilidad de las fases, es por esto que es necesario la funcionalización del hule con anhídrido maleico para construir enlaces químicos entre el hule y el poliéster. Este proceso es llevado a cabo por una reacción de radicales libres entre el MAH y el hule, con la adición de peróxido de benzoílo (BPO) el cual funge como iniciador de la reacción y el extrusor es usado para proveer un esfuerzo termomecánico necesario para inducir la reacción. Considerando resultados anteriores <sup>(10)</sup>, donde se utilizó hule estireno-butadieno (SBR) se determinó como condiciones óptimas de procesamiento una velocidad de husillo del extrusor de 70 RPM, una concentración de BPO de 3% respecto al peso del MAH y una concentración de MAH de 2 phr. La compatibilidad que se logra en la mezcla PET-SBR-g-MAH hace que se incremente la resistencia al impacto.

En este trabajo en particular, se busca incrementar la resistencia al impacto del nanocompuesto politereftalato de etileno (PET) al mezclarlo con los hules (estireno butadieno radial y estireno-butadieno-estireno lineal) injertados con anhídrido maleíco (MAH) lo que permitirá nuevas aplicaciones y mejoras a las actuales propiedades del PET.

## **OBJETIVOS**

Producir materiales nanocompuestos con una matriz polimérica de politereftalato de etileno (PET) y hules estireno-butadieno (SBR), estireno-butadieno-estireno (SBS) y arcillas bentonita, que tengan propiedades de resistencia al impacto superiores al PET.

Objetivos particulares.

- Estudiar el efecto de la concentración de hules SBR y SBS funcionalizados con anhídrido maleico en las propiedades mecánicas a tensión e impacto del PET.
- Conocer el efecto de arcillas bentonitas en las propiedades mecánicas e impacto de las mezclas PET-SBR-g- MAH, PET-SBS-g-MAH.
- Evaluar las condiciones de procesamiento bajo las cuales las mezclas de hules- PET-arcilla presenten las mejores propiedades físicas.
- Determinar el efecto de la cristalización del material en las propiedades mecánicas de los materiales nanocompuestos obtenidos.

## **HIPÓTESIS**

El PET presenta propiedades pobres de resistencia al impacto. Uno de los métodos para incrementar esta propiedad en los polímeros en general es la inclusión de partículas de hule en la matriz polimérica. En este caso, el procesamiento de PET por extrusión con hules injertados con anhídrido maleico y arcillas harán las fases de esta mezcla más afines produciendo un incremento en la resistencia al impacto.

## **ANTECEDENTES 1**

### **1.1 Polímeros**

Polímero (del griego poli, muchos; meros, parte, segmento) es una molécula de gran tamaño constituida por la repetición de pequeñas unidades químicas simples y de bajo peso molecular<sup>(11)</sup>. En algunos casos la repetición es lineal, de forma semejante a una cadena. En otros casos las cadenas son ramificadas o interconectadas formando retículos tridimensionales.

Un polímero sin embargo, puede constar de moléculas individuales que no tengan la misma composición química y la misma estructura molecular. Hay polímeros naturales como ciertas proteínas globulares y polícarbohidratos, cuyas moléculas individuales tienen el mismo peso molecular y la misma estructura molecular; pero la gran mayoría de los polímeros sintéticos y naturales importantes son mezclas de componentes poliméricos homólogos. La pequeña variabilidad en la composición química y en la estructura molecular es el resultado de la presencia de grupos finales, ramas ocasionales, variaciones en la orientación de unidades monómeras y la irregularidad en el orden en el que se suceden los diferentes tipos de esas unidades en los copolímeros.

Existen polímeros naturales de gran significación comercial como algodón, formado por fibras de celulosa, que se emplea en telas y papel. La seda es otro polímero natural muy apreciado y es una poliamida semejante al nylon. La lana, el hule de los árboles Hevea y el hule de los arbustos del Guayule.

Sin embargo, la mayor parte de los polímeros que usamos en nuestra vida diaria son materiales sintéticos con propiedades y aplicaciones variadas se utilizan en un número sorprendente de aplicaciones, incluyendo juguetes, aparatos domésticos, elementos estructurales y decorativos, recubrimientos, pinturas, adhesivos, cubiertas de automóvil, espumas y embalajes. Los polímeros son a menudo utilizados como fibra y como matriz en materiales compuestos.

En general, los polímeros tienen una excelente resistencia mecánica debido a que las grandes cadenas poliméricas se atraen. Las fuerzas de atracción intermoleculares dependen de la composición química del polímero y pueden ser de varias clases.

## 1.2 Fuerzas intermoleculares

Dentro de los enlaces intermoleculares e intramoleculares que existen en los polímeros se encuentran los siguientes:

### a) Fuerzas de Van Der Waals

También llamadas fuerzas de dispersión, presentes en las moléculas de muy baja polaridad, generalmente hidrocarburos. Estas fuerzas provienen de dipolos transitorios: como resultado de los movimientos de electrones, en cierto instante una porción de la molécula se vuelve ligeramente negativa, mientras que en otra región aparece una carga positiva equivalente. Así se forman dipolos no-permanentes. Estos dipolos producen atracciones electroestáticas muy débiles en las moléculas de tamaño normal, pero en los polímeros, formados por miles de estas pequeñas moléculas, las fuerzas de atracción se multiplican y llegan a ser enormes.

### b) Enlaces de hidrógeno

El enlace o puente de hidrógeno ocurre cuando un átomo de hidrógeno es enlazado a un átomo fuertemente electronegativo como el nitrógeno, el oxígeno o el flúor. El átomo de hidrógeno posee una carga positiva parcial y puede interactuar con otros átomos electronegativos en otra molécula (nuevamente, con N, O ó F). Asimismo, se produce un cierto solapamiento entre el H y el átomo con que se enlaza (N, O ó F) dado el pequeño tamaño de estas especies, siendo por tanto mayor el solapamiento cuanto menor sea el tamaño del átomo con que interacciona el H. Por otra parte, cuanto mayor sea la diferencia de electronegatividad entre el H y el átomo interactuante, más fuerte será el enlace.

El enlace en el que un átomo de hidrógeno está asociado a otros dos átomos es particularmente importante en muchos polímeros, incluidas las proteínas, el nylon, la celulosa.

### c) Enlace covalente

Estos enlaces se forman cuando uno o más pares de electrones de valencia son compartidos entre dos átomos, resultando una vez más capas electrónicas estables. Este tipo de enlace es el predominante en los polímeros.

#### d) Enlace iónico

Este tipo de enlace es la pérdida y ganancia de electrones, dando como resultado cargas electroestáticas en los átomos que crean las fuerzas atractivas. Los polielectrolitos son polímeros que contienen unidades repetitivas ionizables. Estas cargas se encuentran fijas en distintas posiciones moleculares, por lo que no pueden anularse mutuamente. Normalmente se trata de proteínas u el poli(etileno-co-ácido metacrílico), por nombrar algunos.

### 1.3 Grado de polimerización

La longitud promedio de un polímero lineal se representa por su grado de polimerización, el cual es el número de unidades de repetición dentro de la cadena. El grado de polimerización<sup>(12)</sup> también se puede definir como

Grado de polimerización= Peso molecular del polímero/ Peso molecular de la unidad de repetición

Si el polímero contiene un único monómero (homopolímero), el peso molecular de la unidad de repetición es el mismo del monómero. Si el polímero contiene más de un tipo de monómero (copolímeros), el peso molecular de la unidad de repetición será la suma de las fracciones de cada uno de los pesos moleculares de los monómeros.

### 1.4 Distribución del Peso Molecular

Existen dos formas para definir el peso molecular promedio:

- a) Peso molecular promedio en peso, se obtienen dividiendo las cadenas en rangos de tamaño y determinando que fracción de las cadenas tienen pesos moleculares dentro de dichos rangos. El peso molecular promedio en peso  $\bar{M}_w$  es

$$\bar{M}_w = \sum f_i \bar{M}_i$$

donde  $\bar{M}_i$  es el peso molecular medio de cada rango y  $f_i$  es la fracción del peso del polímero que tienen cadenas dentro de este rango.

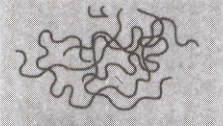

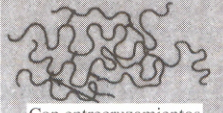
- b) El peso molecular promedio en número en cadenas  $\overline{M}_n$  se basa en la fracción numérica, en vez de la fracción en peso, de las cadenas dentro de cada rango de tamaño. Este número siempre resulta igual o más pequeño que el peso molecular promedio en peso

$$\overline{M}_n = \sum x_i \overline{M}_i$$

donde  $\overline{M}_i$  de nuevo, es el peso molecular medio de cada rango de tamaño, pero  $x_i$  es la fracción del número total de cadenas dentro de cada rango. Se pueden utilizar indistintamente  $\overline{M}_w$  o  $\overline{M}_n$ .

### 1.5 Clasificación de Polímeros

Los polímeros se pueden clasificar de varias formas: primero, según la manera en las que las moléculas son sintetizadas; segundo, en función de su estructura molecular y tercero, por su familia química. Sin embargo, el método más usado para clasificar los polímeros es en función de su comportamiento mecánico y térmico. En la Tabla 1 se compara las tres clases de polímeros principales.

Comportamiento	Estructura general	Diagrama
Termoplástico	Cadenas lineales flexibles	
Termoestable	Red rígida tridimensional	 Con entrecruzamientos
Elastómero	Cadenas lineales con enlaces reticulares o entrecruzamientos	 Con entrecruzamientos

**Tabla 1.** Clasificación de polímeros

Los **polímeros termoplásticos** se componen de largas cadenas producidas al reaccionar moléculas pequeñas ó monómeros, son cadenas lineales y ramificadas y típicamente se comportan de una manera plástica y dúctil. Al ser calentados a temperaturas elevadas, estos polímeros se ablandan y se conforman por flujo viscoso y entonces se les puede dar forma por moldeo, compresión, extrusión, etc. Los polímeros termoplásticos se pueden reciclar con facilidad.

Los **polímeros termoestables** están compuestos por largas cadenas de moléculas con fuertes enlaces reticulares o entrecruzamientos entre las cadenas para formar estructuras de redes tridimensionales. Ya que las cadenas no pueden girar ni deslizarse, estos polímeros poseen buena resistencia, rigidez y dureza. Sin embargo, también tienen baja ductilidad y propiedades al impacto y una alta temperatura de transición vítrea. El calor, la presión, la mezcla de los componentes u otros métodos, inician la formación de entrecruzamientos. Este proceso no es reversible: una vez formado, no es fácil reutilizar o reciclar de manera conveniente al termoestable.

Los **elastómeros**, poseen una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) menor a la temperatura ambiente, tienen una estructura lineal en caso de no estar vulcanizados, como es el caso del hule crudo y una estructura vulcanizada, en la cual se permite que ocurra una ligera formación de enlaces reticulares entre cadenas. Los elastómeros tienen la capacidad de deformarse elásticamente alcanzando grandes deformaciones que no producen cambios permanentes en su forma.

La polimerización de estos tres tipos de polímeros normalmente se inicia con la producción de largas cadenas, en las cuales los átomos se unen fuertemente con enlaces covalentes. El número y la resistencia de los enlaces reticulares les proporciona propiedades características.

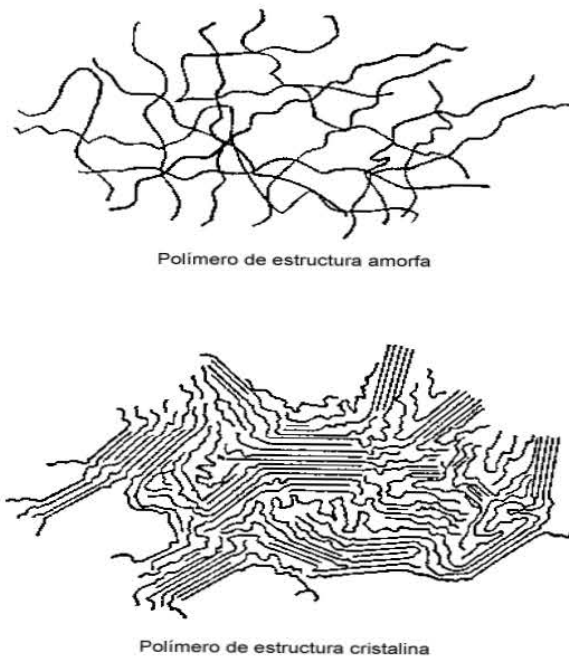
## **1.6 Polímeros Cristalinos y Polímeros Amorfos**

Todos los materiales sólidos pueden clasificarse de acuerdo a su estructura molecular en cristalinos y amorfos.

En los sólidos cristalinos, las moléculas se encuentran ordenadas en las tres dimensiones. Esto es lo que se llama ordenamiento periódico y lo pueden tener los sólidos cristalinos constituidos por moléculas pequeñas. En el caso de los polímeros, las cadenas son muy largas y fácilmente se enmarañan y además, en el estado fundido se mueven en un medio muy viscoso, así que no puede esperarse en ellos un orden tan perfecto, pero de todas maneras, algunos polímeros exhiben ordenamiento parcial en regiones llamadas *cristalitos*.

Una sola macromolécula no cabrá en uno de esos cristalitos, así que se dobla sobre ella misma y a demás puede extenderse a lo largo de varios cristalitos.





**Fig.1** Estructura de polímeros

Se distinguen regiones de dos clases: las cristalinas, en la que las cadenas dobladas varias veces en zigzag están alineadas formando las agrupaciones llamadas *cristalitas*; y otras regiones amorfas, en la que las cadenas se enmarañan en un completo desorden.

La proporción o porcentaje de zonas cristalinas puede ser muy alta, como en el polietileno, en el nylon y en la celulosa.

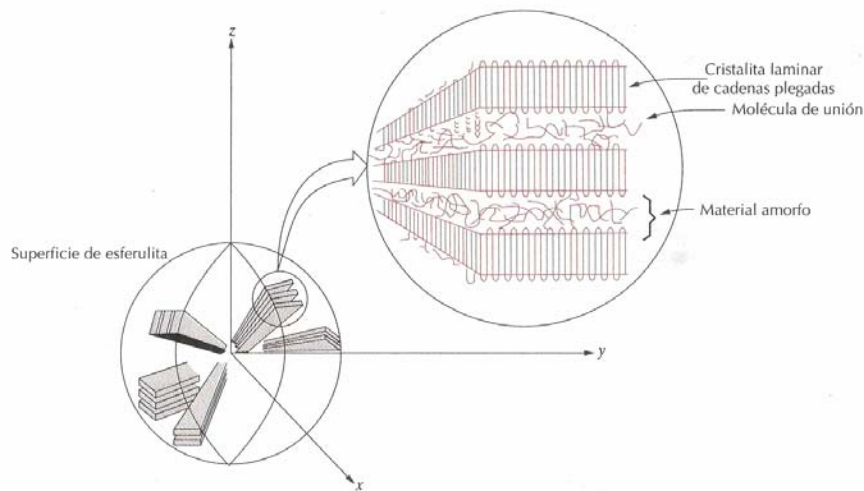
En esos casos puede considerarse que el material contiene una sola fase, que es cristalina, aunque con muchos defectos.

En otros polímeros, como el PVC, el grado de cristalinidad es mucho menor y es más razonable considerarlo como sistemas de dos fases, una ordenada, cristalina, embebida en una matriz amorfa.

Finalmente hay otros polímeros totalmente amorfos, como es el caso del poliestireno atáctico.

El grado de cristalinidad de los polímeros, que por su estructura *regular* y por la flexibilidad de sus cadenas tienen mayor tendencia a cristalizar, depende de las condiciones de la cristalización.

Si el polímero cristaliza a partir del material fundido, habrá más imperfecciones porque las cadenas se enredan y el medio es muy viscoso, lo cual dificulta el ordenamiento de ellas. En cambio, si el polímero cristaliza de una solución diluida, es posible obtener cristales aislados, con estructuras bien definidas como en el caso del polietileno, de donde se distinguen las llamadas *lamelas* formada por cadenas dobladas muchas veces sobre sí mismas.



**Fig. 2** Estructura de una esferulita

En estos casos, si la solución contiene menos de 0.1 % de polímero, la posibilidad de que una misma cadena quede incorporada a varios cristales se reduce o se elimina.

La cristalización a partir del polímero fundido conduce a la situación descrita anteriormente, en la que se tendrán dos fases: cristalina y amorfa, con algunas cadenas participando en varios cristalitas, actuando como *moléculas conectoras*. También es frecuente que los cristalitas mismos se agrupen radicalmente a partir de un punto de *nucleación* y crezcan en él en forma radical, formando *esferulitos*.

Un enfriamiento muy rápido puede reducir considerablemente el grado de cristalinidad.

Los cristalitas también pueden agruparse de otras maneras, generando *fibrilas*; la formación de fibrilas en lugar de esferulitos, dependerá de factores tales como la flexibilidad de la cadena y las interacciones entre ellas, el peso molecular del polímero, la rapidez del enfriamiento y en muchos casos del tipo de esfuerzo del cual se somete al material durante el procesamiento<sup>(13)</sup>.

Los cristales fibrilares pueden producirse en los procesos de inyección o de extrusión, o durante el proceso de estirado de algunos materiales que se emplean en la industria textil (nylon y poliésteres).

### 1.6.1 Factores que determinan el grado de cristalinidad

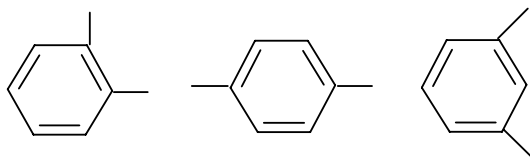
Existen dos factores estructurales que favorecen la cristalización en los polímeros:

1. La regularidad de la estructura molecular hace posible que las moléculas se acomoden en una red cristalina.
2. La polaridad de las moléculas aumenta la atracción entre cadenas adyacentes y, en consecuencia, la atracción que tiende a colocarlas ordenadamente en el cristal y a mantenerlas firmemente a él.

#### 1. Regularidad estructural

##### a) Simetría

La presencia de anillos de fenilo en una cadena puede dar origen a tres distintas estructuras:



**Fig. 3** Anillos de fenilo

En general, las moléculas con mayor simetría presentan mayor tendencia a cristalizar, por lo tanto la de la imagen anterior se observa que la de mayor simetría es la primera.

##### b) Número par vs número non de átomos de carbono entre grupos funcionales

Los materiales con número par de carbonos cristalizan mejor y además cuanto mayor es la cristalinidad, más alto el punto de fusión. Cuando el número de carbonos es par, las cadenas son más simétricas.

c) Tacticidad

El término de tacticidad se refiere al ordenamiento espacial de las unidades estructurales.

Existen 3 arreglos posibles:

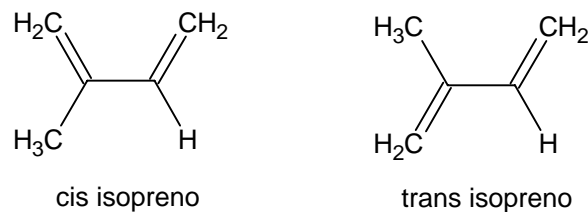
- Isotáctico. Es aquella en la que los átomos se encuentran del mismo lado.
- Sindiotáctico. Átomos que se alternan de manera regular a lo largo de la cadena
- Atáctico. Los grupos de átomos se disponen al azar a lo largo del polímero

Los polímeros isotácticos y sindiotácticos tienen regularidad estructural y son cristalinos, mientras los atácticos son amorfos. Así que los polímeros isotácticos y sindiotácticos tienen mayor cristalinidad, mayor resistencia mecánica, mayor densidad, más alta temperatura de fusión, son más resistentes a la acción de los disolventes y poseen menor transparencia, en comparación con los mismos materiales en la variedad atáctica.

d) Configuración CIS vs Configuración TRANS

Existen dos tipos de hule natural que provienen del isopreno.

Hay dos configuraciones posibles.



La primera se llama configuración *CIS* y así es el hule de la hevea y el de Guayule que se caracterizan por su flexibilidad y su elasticidad, la cual deben en parte a su estructura *CIS*, que es irregular y les impide cristalizar.

En cambio, la configuración *TRANS*, con gran regularidad estructural, está presente en el hule de gutapercha, que es cristalino, mucho menos elástico, con alta dureza, por lo que se lo emplea como cubierta de pelotas de golf.

e) Ramificaciones

Mientras mayor es el número de ramificación en una molécula, se dificultan la aproximación de las cadenas y su colocación ordenada, disminuyendo el grado de cristalinidad, dejando grandes espacios entre las cadenas y por ello el material tiene mayor densidad. Por lo mismo, las fuerzas de atracción entre cadenas adyacentes no pueden actuar plenamente y, al ser menor la fuerza de cohesión, el calor separa con mayor facilidad las cadenas y el polímero se reblandece a menor temperatura, tiene menor rigidez, mejor resistencia al impacto y mayor transparencia y flexibilidad, en comparación con una molécula lineal, la cual tiene un ordenamiento estructural lo que la hace ser más cristalina que una molécula ramificada.

f) Peso Molecular

Los grupos químicos que se encuentran en los extremos de las cadenas, no son iguales que el resto de las unidades estructurales y le restan regularidad a la estructura.

También tienen mayor movilidad, puesto que están unidos a la cadena de un solo lado.

Estos dos factores interfieren en la cristalización. Como los polímeros de bajo peso molecular tienen una alta concentración de extremos, también tienen, en general, una baja cristalinidad.

Por otra parte, los polímeros de muy alto peso molecular tienen dificultad para cristalizar, debido a que las cadenas muy largas se enmarañan más.

La consecuencia de todo esto es que para cada polímero, hay un intervalo intermedio de pesos moleculares en que el grado de cristalinidad es máximo.

g) Copolimerización

La copolimerización por lo general destruye la regularidad estructural y baja el grado de cristalinidad a lo menos de que se trate de copolímeros alternados.

La copolimerización se usa industrialmente para reducir la temperatura de fusión de poliésteres y poliamidas que se usan en adhesivos de fusión en caliente (hot melts).

## h) Plastificantes

Los plastificantes son sustancias que se agregan a los polímeros para impartirles mayor flexibilidad. Los más comunes son los ftalatos como el *DOP*.

Si se incorpora un plastificante a un polímero cristalino, se reduce la cristalinidad, se vuelve más flexible y se reblandece a menor temperatura. El plastificante actúa como un separador de las cadenas.

## 2. Polaridad

Si las fuerzas polares entre átomos y grupos químicos en moléculas adyacentes es suficientemente alta, las fuerzas que favorecen la ordenación serán mayores y los cristales retendrán su identidad a mayores temperaturas. En consecuencia, la temperatura de fusión está relacionada con la polaridad de los polímeros.

La solubilidad de los polímeros<sup>(14)</sup>, es decir, su interacción con disolventes de varios tipos, es la forma más común de evaluar la polaridad de las moléculas poliméricas.

Cuando se trata de moléculas pequeñas puede medirse la *densidad de energía cohesiva* (DEC) de los líquidos, en esta forma:

DEC = Calor molar de vaporización (cal) / Volumen de un mol de líquido (cm<sup>3</sup>).

Esta cantidad depende de la magnitud de las fuerzas de atracción intermoleculares, que se oponen a la vaporización.

En el caso de los polímeros, la densidad de energía cohesiva se mide indirectamente, puesto que no se les puede vaporizar. Se aprovecha la circunstancia de que los líquidos sólo disuelven sustancias con polaridad muy similar a la de ellos.

La raíz cuadrada de la densidad de energía cohesiva, es el *parámetro de solubilidad*:

$$\delta = \sqrt{\text{DEC}}$$

Este parámetro expresa la afinidad entre las sustancias y solamente hay solubilización si las de ellas tienen valores que no difieren más de una o dos unidades.

Un valor alto del parámetro de solubilidad indica una alta polaridad.

## 1.7 Elastómeros

Un cierto número de polímeros lineales naturales y sintéticos conocidos como elastómeros presentan gran cantidad de deformación elástica al aplicarles una fuerza. Bandas elásticas, ruedas de automóviles, mangueras y aislamiento para conductores eléctricos son usos comunes de estos materiales.

**Entrecruzamientos.** Se puede evitar la deformación plástica viscosa y al mismo tiempo mantener una gran deformación elástica mediante entrecruzamiento de las cadenas. La vulcanización, que utiliza átomos de azufre es un método común para formar entrecruzamientos, a temperaturas de aproximadamente 120 a 180°C.

Los pasos de la formación de puntos de entrecruzamiento pueden incluir el reacomodo de un átomo de hidrógeno y el reemplazo de uno o más de los enlaces dobles por enlaces sencillos.

Los elastómeros presentan un comportamiento elástico no lineal. Inicialmente, se reduce el módulo de elasticidad por la extensión de las cadenas. Sin embargo una vez extendidas las cadenas, ocurre deformación elástica adicional al estirarse los enlaces, con un módulo de elasticidad más elevado.

La elasticidad está determinada por el número de entrecruzamiento, o la cantidad de azufre agregada al material. Pequeñas adiciones de azufre dejan al material blando y flexible, como en las bandas elásticas y los guantes de látex. Si se incrementa el contenido de azufre se limita la extensión de cadenas y el material se hace más duro, más rígido y más frágil. Como el que se utiliza en los montajes de motor. Típicamente, se agrega del 0.5 al 5 % de azufre para formar entrecruzamientos en los elastómeros.

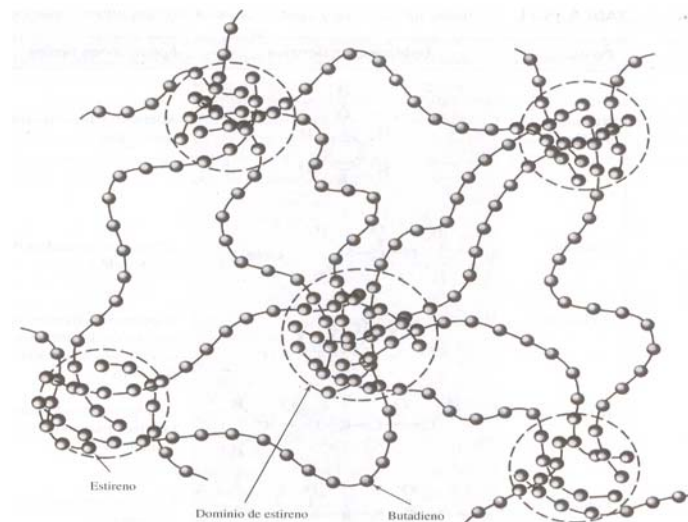
**Elastómeros termoplásticos.** Los elastómeros termoplásticos (TPE o TPR por sus siglas en inglés) son un grupo especial de polímeros, que no se basan en los entrecruzamientos químicos para producir gran deformación elástica.

La figura 4 muestra la estructura de un copolímero de bloque estireno butadieno, diseñado de tal forma que las unidades de repetición del estireno están localizadas sólo en los extremos de las cadenas. Aproximadamente, el 25% de la cadena está compuesta de estireno. Los extremos de estireno de varias cadenas forman dominios de forma esférica. El estireno tiene una alta temperatura de transición vítrea; en consecuencia, los dominios son resistentes y rígidos, y mantienen las cadenas fuertemente unidas. Las áreas elastoméricas que contienen unidades

repetitivas de butadieno están localizadas entre los dominios de estireno; estas regiones del polímero tienen una temperatura de transición vítrea por debajo de temperaturas ambiente y, por tanto, se comportan de una manera blanda y elástica. La deformación elástica ocurre mediante el movimiento recuperable de las cadenas; sin embargo, a temperaturas normales los dominios de estireno evitan el deslizamiento de las cadenas.

Los copolímeros en bloque de estireno butadieno difieren del caucho BS analizado anteriormente, en que no son necesarios los enlaces cruzados de los monómeros de butadieno y de hecho no son ni siquiera deseables. Al aplicar calor al elastómero termoplástico, el estireno se calienta por encima de la temperatura de transición vítrea, se destruyen los dominios y el polímero se deforma de manera viscosa, esto es, se comporta como cualquier termoplástico, haciendo que su transformación resulte muy fácil. Al enfriarse el polímero, se vuelven a formar los dominios y el material regresa a sus características de elastómero.

En consecuencia, los elastómeros termoplásticos se comportan como termoplásticos ordinarios a temperaturas elevadas y como elastómeros a bajas temperaturas. Este comportamiento también permite que los elastómeros termoplásticos se puedan reciclar con mayor facilidad que los convencionales.



**Fig. 4** Estructura de hule estireno butadieno (TPR)



## **GENERALIDADES 2**

### **2.1 Politereftalato de etileno (PET)**

El PET es una materia prima plástica derivada del petróleo, correspondiendo su fórmula a la de un poliéster aromático. Su denominación técnica es Polietilén Tereftalato o Politereftalato de etileno. Empezó a ser utilizado como materia prima en fibras para la industria textil y la producción de films.

El PET (Politereftalato de etileno), fue descubierto por los científicos británicos Whinfield y Dickson, en el año 1941<sup>(15)</sup>, quienes lo patentaron como polímero para la fabricación de fibras. Se debe recordar que su país estaba en plena guerra y existía una apremiante necesidad de buscar sustitutos para el algodón proveniente de Egipto. Recién a partir de 1946 se lo empezó a utilizar industrialmente como fibra y su uso textil ha proseguido hasta el presente. En 1952 se comenzó a emplear en forma de película para el envase de alimentos. En 1966<sup>(16)</sup> se introdujo el PET como plástico de ingeniería desarrollando formulaciones de alto peso molecular, incorporando agentes nucleantes para evitar el nivel de cristalinidad. Pero la aplicación que le significó su principal mercado fue en envases rígidos (grado botella), a partir de 1976; pudo abrirse camino gracias a su particular aptitud para el embotellado de bebidas carbonatadas.

#### **2.1.1 Propiedades del PET**

- Procesable por soplado, inyección, extrusión. Apto para producir frascos, botellas, películas, láminas, planchas y piezas.
- Transparencia y brillo con efecto lupa.
- Excelentes propiedades mecánicas.
- Barrera al CO<sub>2</sub>.
- Biorientable-cristalizable.
- Esterilizable por gamma y óxido de etileno.
- Costo.
- Liviano

#### **Resistencia Química del PET**

Buena resistencia general en especial a:

Grasas y aceites presentes en alimentos, soluciones diluidas de ácidos minerales, álcalis, cetonas, éteres, hidrocarburos alifáticos y alcoholes.

Poca resistencia a:

Hidrocarburos halogenados, aromáticos.

La degradación se presenta por exposición a radiación UV, particularmente en presencia de calor, humedad, oxígeno, dando como resultado la decoloración y disminución de las propiedades físicas como lo es la resistencia al impacto

### **Propiedades Mecánicas**

Posee resistencia mecánica media, pero rigidez y dureza elevadas, baja tendencia a la deformación, baja resistencia al impacto por lo que se recomienda aleaciones con policarbonato, polietileno ó elastómeros para incrementar su resistencia y gran resistencia a la abrasión.

### **2.1.2 Características del PET**

#### **Secado**

Todo poliéster tiene que ser secado a fin de evitar pérdida de propiedades. La humedad del polímero al ingresar al proceso debe ser de máximo 0.005%

#### **Cristalización**

Presenta un alto nivel de cristalinidad (40-50%) por lo que es de color blanco opaco. En ausencia de agentes nucleantes y plastificantes, el PET cristaliza lentamente y es mejor usado como fibras, films orientados biaxialmente, y botellas para bebidas.

PET de grado ingeniería es altamente cristalino. El grado botella es un copolímero por lo que es amorfo. Para grados de moldeo por inyección, se requiere de una rápida cristalización y una baja temperatura del molde, para impartir un alto grado de cristalinidad. Por lo tanto los cristalitos y las esferulitas deben de tener un tamaño muy pequeño para proporcionar un alto esfuerzo de impacto.

### **Alternativas ecológicas**

Retornabilidad

Reuso de molienda

Fibras

Polioles para poliuretanos

Poliésteres no saturados

Envases no alimenticios

Alcoholisis/ Metanólisis

### 2.1.3 DATOS TÉCNICOS

Viscosidad medido en fenol-sym tetracloroetano a 25°C <sup>(17)</sup>	0.45 a 1.2 dl/g
Punto de fusión virgen °C <sup>(18)</sup>	280
Punto de fusión de PET comercial °C	255-265
Calor de fusión J/g <sup>(19)</sup>	166
Temperatura de transición vítrea Tg °C	67-140

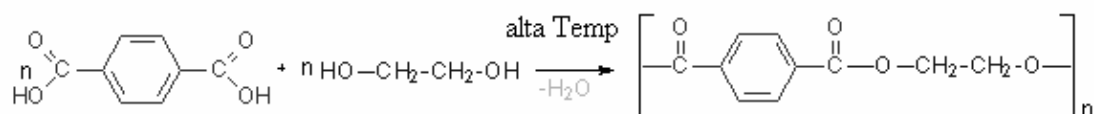
### 2.1.4 Proceso de producción del PET

Industrialmente, se puede partir de dos productos intermedios distintos:

TPA ácido tereftálico;

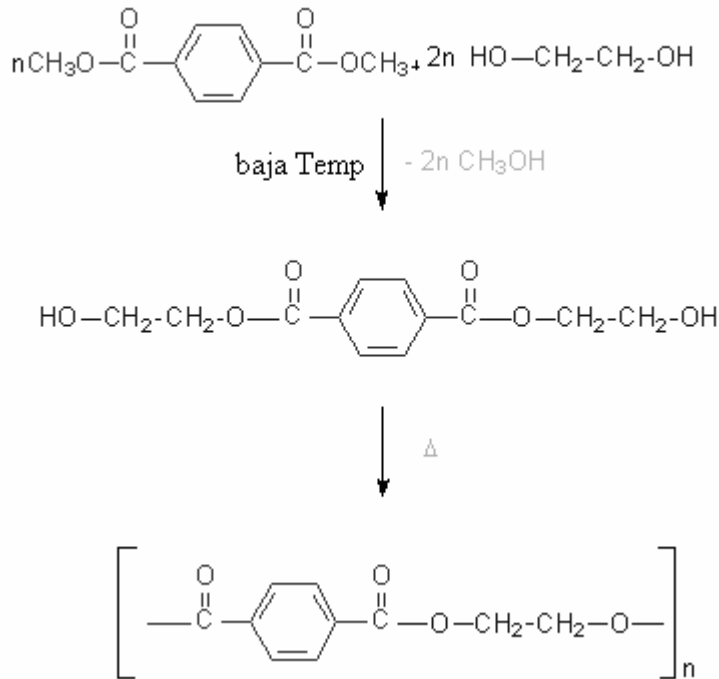
DMT dimetiltereftalato

El PET se obtiene por esterificación directa del etilenglicol (EG) con el TPA(Fig. 5), numerosos procesos inicialmente se desarrollaron con DMT debido a que el éster es más fácil de purificar que el ácido.



**Fig.5** Esterificación del PET

La producción del PET envuelve dos pasos: 1) la transesterificación o esterificación directa para formar un diol diéster. Donde la relación molar del DMT y EG es de 1:2, y realizándose la reacción a una temperatura de 180-210°C en presencia de SbO<sub>3</sub> como catalizador; 2) el segundo paso es la reacción de policondensación a una temperatura de 270-285°C en presencia de un catalizador (comúnmente trióxido de antimonio), con eliminación de EG, como se muestra en el esquema:



**Fig. 6** Reacción de policondensación en la síntesis del PET

Cuando la masa del polímero ha alcanzado la viscosidad deseada, se romperá el vacío, introduciendo nitrógeno. En este punto se detiene la reacción y la presencia del nitrógeno evita fenómenos de oxidación. La masa fundida, por efecto de una suave presión ejercida por el nitrógeno, es obligada a pasar a través de una matriz, en forma de spaghetti que, cayendo en una batea con agua se enfrían y consolidan. Los hilos que pasan por una cortadora, se reducen a gránulos, los cuales, tamizados y desempolvados se envían al almacenamiento y fabricación

### 2.1.5 Aplicaciones del PET

#### Envases

Fabricados por inyección - soplado con orientación axial, por extrusión o soplado.

**Usos:** gaseosas, dentífricos, lociones, polvos y talcos, aguas y jugos, shampoo, vinos, aceites comestibles y medicinales, productos capilares, fármacos, industria de la alimentación y laboratorios de cosmética y farmacéuticos.

#### Láminas y películas

Fabricadas por extrusión. Películas biorientadas.

**Usos:** cajas, blisters, pouches para envasado de alimentos, medicamentos, cosméticos.

## Otros

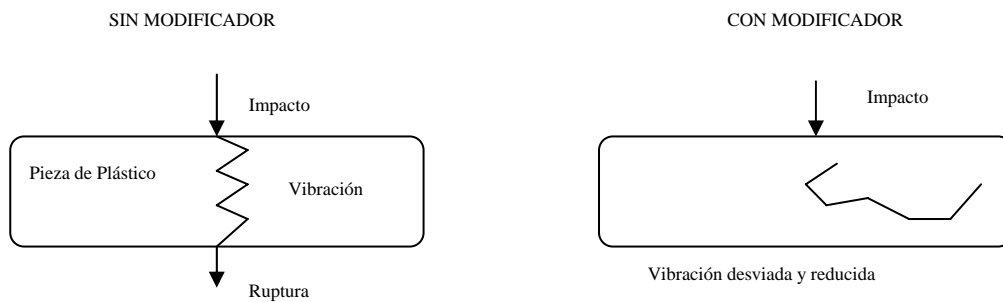
Piezas de inyección, fabricación de plásticos de ingeniería usados para casos de alta exigencia térmica, mecánica.

**Usos:** Fabricación de carcasas de motores, envases resistentes a congelamiento y ulterior autoclavado, monofilamentos resistentes a temperatura en medio ácido.

## 2.2 Modificadores de impacto

Cuando los productos de plásticos se someten a un impacto o golpe, éste atraviesa la matriz de la pieza en forma de vibraciones; algunos plásticos la absorben, otros no tienen esa capacidad, provocando su ruptura.

Los modificadores de impacto<sup>(20)</sup> son compuestos químicos que absorben y desvían la vibración hasta reducirla, evitando la fractura.



**Fig. 7** Acción de un modificador de impacto

Los modificadores de impacto deben formar dos fases con el polímero rígido, esto significa que sean semicompatibles, para crear una buena dispersión, pero sin producir un compuesto de una sola fase que tenga un comportamiento similar al de un plastificante.

Para elegir un adecuadamente el modificador, se deben tomar en cuenta los cambios que originen en la viscosidad, estabilidad al calor, transparencia, resistencia química, apariencia y color del producto.

## **2.3 Hule Estireno Butadieno (SBR)**

El hule estireno butadieno en un principio se produjo a altas temperaturas, alrededor de 50°C (son los llamados hules calientes), teniendo un 32% de monómero de estireno<sup>(21)</sup>.

Después de cierto tiempo se añadieron modificadores de cadena a la reacción anterior para controlar el peso molecular, obteniéndose un nuevo grado de SBR el GR-S (government rubber-styrene), con un 25% de monómero de estireno<sup>(22)</sup>, así como la aplicación de iniciadores redox, lo que permitieron una disminución en la temperatura de polimerización a 5°C (siendo éstos los hules fríos), lográndose una reacción más simple que en los hules calientes.

Una producción a gran escala de hules calientes inicio en Alemania en 1937 específicamente en Schkopau. En 1942<sup>(23)</sup> el gobierno de los Estados Unidos financió la construcción de 15 plantas para la producción de SBR, 2 plantas para el butilo, 16 plantas para la producción de butadieno y 5 plantas para la obtención de estireno. Entre 1946 y 1955 estas plantas fueron vendidas a varias compañías privadas.

A partir de 1948 los hules calientes fueron producidos y subsecuentemente los hules fríos, teniéndose una producción del 62% en 1953 en gran parte de éstos últimos hules. Una considerable proporción de hules fríos son vendidos con extendedor de aceite (llamados OE-SBR). La producción de SBR se llevo a cabo mediante el proceso de solución y emulsión.

### **2.3.1 Producción de SBR**

Dos son los métodos de polimerización que se usan en la producción de SBR :

- 1) Polimerización por emulsión en frío

Esta es la técnica más usada, y representa el 90% de la capacidad de producción mundial. Todos los procesos son continuos y generalmente están altamente automatizados. Tienen la capacidad de producir muchos tipos de SBR.

Las licencias del proceso las tienen Firestone Tire and Rubber Company (Compañía Firestone de Neumáticos y Goma, USA), Goodrich (USA), Polymer Corporation (Canadá), e International Synthetic Rubber (Goma Sintética Internacional, Reino Unido).

Cada instalación posee cuatro secciones:

1. Preparación de reactivos (emulsificador, iniciador, inhibidores, estabilizadores, coagulantes)
2. Polimerización.
3. Recuperación de monómeros.
4. Coagulación y secado de goma.

#### Reacción de polimerización

La reacción transcurre en una serie de reactores agitados, a una temperatura de 5°C y una presión de 1 a 4 bares para mantener el butadieno en estado líquido. El tiempo de polimerización es de 10h.

Se mantiene en una atmósfera inerte para evitar cualquier entrecruzamiento.

Se introduce una solución de dodecil mercaptano en el reactor final para detener la polimerización. Se usa un aditivo como hidrazina o un derivado de la hidroxilamina para evitar la formación de espuma ('palomitas de maíz') cuando el látex es calentado.

#### 2) Polimerización en solución

Este proceso representa el 10% de la capacidad mundial, siendo un proceso de especialidad y se usa en algunos países además del proceso de emulsión. El método de solución ofrece la ventaja de una gran flexibilidad, dado que permite la producción de SBR o polibutadieno mediante el uso de iniciadores con base de litio. Sin embargo, las gradaciones de SBR de los procesos en solución son más difíciles de procesar que los polímeros de procesos en emulsión, dificultando su uso en neumáticos.

Las licencias del proceso las poseen Firestone Tire and Rubber Company (USA), Phillips Petroleum Company (USA) y Shell (Países Bajos).

#### 2.3.2 Grados Comerciales

De acuerdo con el código del International Institute of Synthetic Rubber Producers (Instituto Internacional de Productores de Hule Sintético, IISRP<sup>(24)</sup>), los copolímeros de SBR se clasifican en diferentes categorías:

- SBR serie 1000: Copolímeros obtenidos por copolimerización en caliente.
- SBR serie 1500: Copolímeros obtenidos por copolimerización en frío. Sus propiedades dependen de la temperatura de reacción y del contenido de estireno y emulsificante.

La variación de estos parámetros afecta el peso molecular y por lo tanto las propiedades de la mezcla vulcanizada.

-SBR serie 1700: SBR 1500 extendida con aceite.

-SBR series 1600 y 1800: Se mezcla negro de carbón con hule SBR 1500

### **2.3.3 Aplicaciones**

Se usan para aplicaciones especiales, como bases de injertos para polimerizaciones a fin de obtener plásticos con alta resistencia al impacto, en la fabricación de goma de mascar o chicle.

Para recubrimiento de cierto tipo de papel. En la fabricación de llantas se emplea para recubrir las cuerdas.

También encuentra aplicación en la fabricación de calzado, de bajoalfombras, de ligantes para las pinturas, de empaques, de recubrimiento de frenos, en las baterías como separador de placas, etc. Otros copolímeros de estireno-butadieno son muy útiles como resinas y como aceites secantes para pinturas, barnices y recubrimientos.

## **2.4 Hule Estireno-butadieno-estireno (SBS)**

### **2.4.1 Estructura**

Los copolímeros de estireno butadieno presentan la siguiente estructura en forma de bloque y su orden estructural puede ser lineal o radial:



Existen “bloques” alternados de monómero A y del monómero B. Para el caso del copolímero de estireno/butadieno/estireno, su estructura contiene alrededor de un 12% butadieno y un 88% de estireno.



### **2.4.2 Producción**

El método de producción del copolímero en bloque SBS, es por polimerización aniónica secuencial y se puede realizar de la siguiente manera:

- a) **Iniciación.** Consiste en agregar estireno y un iniciador. Generalmente, se utiliza sec-butilo de litio, que activa al estireno para la polimerización.
- b) **Propagación.** Una vez que se ha consumido el estireno, se agrega más para promover la formación de poliestireno y más catalizador para impedir la terminación de la polimerización; de esta manera, se dejan activadas las cadenas de poliestireno para que puedan seguir reaccionando.
- c) **Copolimerización.** Cuando se ha agotado el estireno adicionado, se agrega el butadieno que reacciona con el extremo activado del poliestireno iniciando el crecimiento de una cadena de butadieno
- d) **Terminación.** La reacción finaliza cuando los bloques lineales son unidos por un agente de acoplamiento polifuncional ó adicionando a la reacción un hidrógeno activo, como puede ser un ácido, agua, para formar el polímero principal.

### **2.4.3 Propiedades**

Es un material amorfo, de baja densidad alrededor de  $1.01\text{g/cm}^3$ , la característica más sobresaliente de los copolímeros en bloque de SBS, es la combinación de transparencia y brillantez y resistencia al impacto. Posee excelente transmisión de luz que alcanza niveles del 90% y baja nebulosidad.

Su resistencia química no tolera alcoholes, cetona, ésteres, aromáticos, ácidos, bases diluidas, grasas.

### **2.4.4 Aplicaciones**

El empaque es su principal aplicación.

## **2.5 Materiales Poliméricos multicomponente**

Este tipo de materiales consiste en una mezcla de polímeros, compuestos ó una combinación de ambas. Una mezcla de polímeros es aquella que esta formada por dos ó más polímeros, copolímeros en bloque, copolímeros injertados, redes de polímeros interpenetrantes (IPN), son algunos ejemplos.

### **2.5.1 Miscibilidad en una pareja de polímeros**

La gran mayoría de las parejas de polímeros son inmiscibles; esto es, mezclas que permanecen separadas en dos fases.

La Tg de una mezcla de polímeros inmiscibles corresponde a cada una de las Tg respectivas de los polímeros que integran la mezcla y sus propiedades dependen de la morfología y de las propiedades interfaciales de la mezcla<sup>(25)</sup>. Contrario a lo que sucede en una mezcla de polímeros miscibles, donde se puede estimar una Tg de la mezcla<sup>(26)</sup>.

### **2.5.2 Compatibilidad**

Las mezclas de polímeros inmiscibles tienen pobres propiedades mecánicas y de impacto, debido a que las fases poliméricas interactúan débilmente una con la otra. Es por esto que la adición de grupos reactivos en la cadena del polímero a través de un injerto ó funcionalización, induce una reacción en la interfase de los polímeros, generando enlaces químicos e incrementando la compatibilización de la mezcla.

Los copolímeros injertados actúan como compatibilizadores y son formados durante el mezclado fundido. Una de las reacciones más utilizadas para llevar a acabo la funcionalización es vía radicales libres. Para este trabajo se realizará un injerto de anhídrido maleico (MAH) sobre las dobles ligaduras de los hules (SBR y SBS) para producir SBR-g y SBS-g (donde g es grafting), lo que le proporcionará grupos polares que puedan reaccionar con el PET, de esta manera se mejora la compatibilidad de la mezcla y se incrementan las propiedades mecánicas e impacto.

### **2.5.3 Tenacidad por adición de hule**

La resistencia al impacto de plásticos vítreos incrementa por la adición de pequeñas cantidades de hule, ya sea por medio de una mezcla de polímeros o la funcionalización de copolímeros.

El hule promueve el agrietamiento y la cedencia de corte, lo que permite una absorción de energía localizada. Esto se observa como una mancha blanca, en un plástico después de que ha sido expuesto a un golpe.

Únicamente se obtendrá un polímero tenaz si las partículas de hule están adecuadamente adheridas a la matriz del polímero.

### **2.5.4 Fractura de polímeros**

Los polímeros termoestables presentan fractura frágil, aunque esto es función de la temperatura. La formación de grietas en la región donde se localizan las tensiones (p. ej., estrías, fisuras y cortes) está asociada con el proceso de rotura. Durante la rotura se deshacen los enlaces covalentes de las estructuras entrecruzadas y reticuladas.

Los polímeros termoplásticos presentan fractura dúctil y frágil, y muchos experimentan la transición dúctil-frágil. La baja temperatura, la alta velocidad de deformación, la presencia de entallas agudas, el incremento del espesor de las muestras y las modificaciones de la estructura polimérica (química, molecular y/o microestructurales) son factores que favorecen la fractura frágil. Los polímeros termoplásticos vítreos son frágiles a baja temperatura, pero se convierten en dúctiles al aumentar la temperatura y aproximarse a la temperatura de transición vítrea y presentan comportamiento plástico antes de romperse.

Un fenómeno asociado a la fractura de algunos polímeros termoplásticos vítreos es la microfisuración<sup>(27)</sup>. Las microfisuras constituyen una región tensionada asociada a fisuras, grietas, partículas de impurezas y heterogeneidades moleculares. Normalmente esta región se propaga perpendicularmente al eje del esfuerzo de tracción.

## 2.6 Silicatos

Los silicatos constituyen los minerales más importantes de los materiales del suelo. Alrededor del 95% de la corteza terrestre y casi un 80% de los minerales de las rocas ígneas y metamórficas están constituidos por silicatos.

Los silicatos originados en las condiciones de formación de las rocas metamórficas tienen estructuras menos densas e incluyen generalmente en su estructura redes con grupos hidroxilos o agua. Los silicatos primarios pueden separarse en cristalinos y no cristalinos o vidrios.

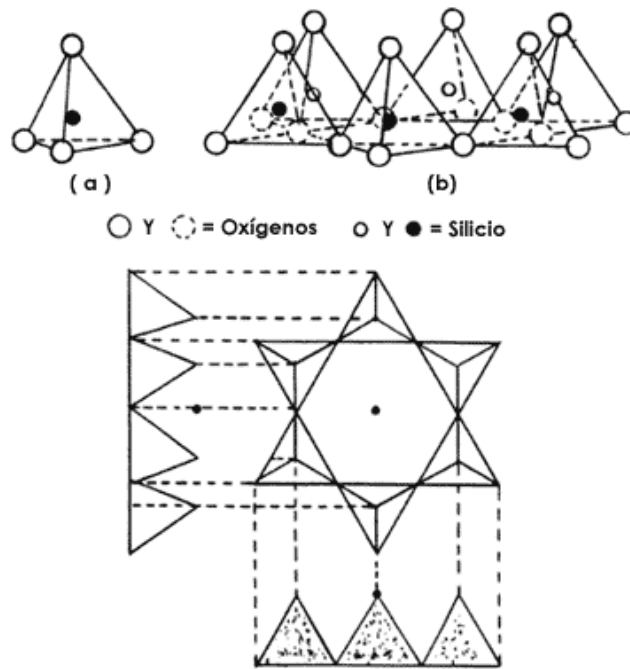
### 2.6.1 Filosilicatos

Los filosilicatos, minerales de capa o minerales de arcilla, se encuentran abundantemente representados, en todos los sedimentos y rocas sedimentarias, en los depósitos hidrotermales y en la mayoría de los suelos. Son los minerales más abundantes de las rocas sedimentarias y comprenden, probablemente alrededor del 40% de los minerales de estas rocas. Más de la mitad de los minerales de arcilla de la corteza terrestre son illitas, seguidos en orden de abundancia relativa por la montmorilonita y minerales de capas mixtas de illita-montmorilonita, clorita y minerales de capas mixtas de clorita-montmorilonita, caolinita y septecloritas, atapulgita y sepiolita.

Existen filosilicatos primarios y secundarios. Los primeros se originan bajo las condiciones requeridas para la formación de las rocas ígneas o metamórficas, como algunas micas, cloritas, talco y otros; los segundos, por meteorización o transformación de minerales primarios o secundarios en las condiciones de alteración que existen en la superficie de la tierra

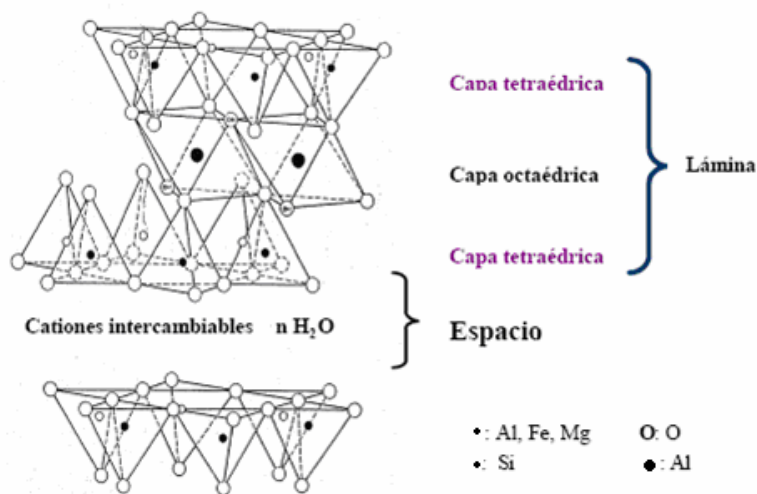
#### **-Estructura de los filosilicatos**

Las arcillas, al igual que el resto de los filosilicatos, presentan una estructura basada en el apilamiento de planos de iones oxígeno e hidroxilos. Los grupos tetraédricos  $(\text{SiO})_4^{4-}$  se unen compartiendo tres de sus cuatro oxígenos con otros vecinos formando capas(hoja), de extensión infinita y fórmula  $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$ , que constituyen la unidad fundamental de los filosilicatos. En ellas los tetraedros se distribuyen formando hexágonos. El silicio tetraédrico puede estar, en parte, sustituido por  $\text{Al}^{3+}$  o  $\text{Fe}^{3+}$ .



**Fig. 8** Esquema de estructura de filosilicatos

Estas capas tetraédricas se unen a otras octaédricas de tipo gibbsita o brucita. En ellas algunos  $\text{Al}^{3+}$  o  $\text{Mg}^{2+}$ , pueden estar sustituidos por  $\text{Fe}^{2+}$  o  $\text{Fe}^{3+}$  y más raramente por Li, Cr, Mn, Ni, Cu o Zn. El plano de unión entre ambas capas está formado por los oxígenos de los tetraedros que se encontraban sin compartir con otros tetraedros (oxígenos apicales), y por grupos  $(\text{OH})^-$  de la capa brucítica o gibsitica, de forma que, en este plano, quede un  $(\text{OH})^-$  en el centro de cada hexágono formado por 6 oxígenos apicales. El resto de los  $(\text{OH})^-$  son reemplazados por los oxígenos de los tetraedros (Figura 9)<sup>(28)</sup>.



**Fig. 9** Estructura de la montmorillonita

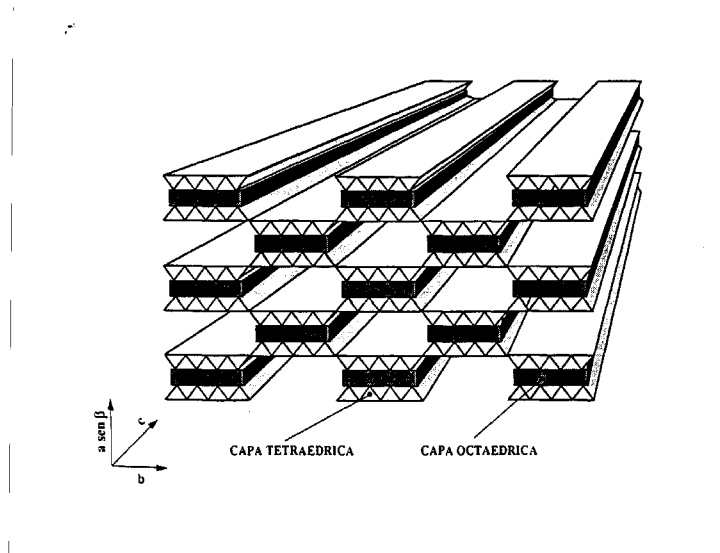
Una unión similar puede ocurrir en la superficie opuesta de la capa octaédrica, es decir, el octaedro incluye un ión (aluminio, magnesio y otros) situado en el centro de seis oxígenos (o hidroxilos) dispuestos según los orbitales híbridos octaédricos. Así, los filosilicatos pueden estar formados por dos capas: tetraédrica más octaédrica y se denominan bilaminares, 1:1, o T:O; o bien por tres capas: una octaédrica y dos tetraédricas, denominándose trilaminares, 2:1 o T:O:T. A la unidad formada por la unión de una capa octaédrica más una o dos tetraédricas se la denomina lámina.

Si todos los huecos octaédricos están ocupados, la lámina se denomina trioctaédrica ( $Mg^{2+}$  dominante en la capa octaédrica). Si solo están ocupadas dos tercios de las posiciones octaédricas y el tercio restante está vacante, se denomina dioctaédrica (el  $Al^{3+}$  es el catión octaédrico dominante).

En algunos filosilicatos (esmeclitas, vermiculitas, micas...) las láminas no son eléctricamente neutras debido a las sustituciones de unos cationes por otros de distinta carga. El balance de carga se mantiene por la presencia, en el espacio interlaminar, o espacio existente entre dos láminas consecutivas, de cationes (como por ejemplo en el grupo de las micas), cationes hidratados (como en las vermiculitas y esmeclitas) o grupos hidroxilo coordinados octaédricamente, similares a las capas octaédricas, como sucede en las cloritas. A éstas últimas también se las denomina T:O:T:O o 2:1:1. La unidad formada por una lámina más la interlámina es la unidad estructural. Los cationes interlaminares más frecuentes son alcalinos (Na y K) o alcalinotérreos (Mg y Ca).

Las fuerzas que unen las diferentes unidades estructurales son más débiles que las existentes entre los iones de una misma lámina, por ese motivo los filosilicatos tienen una clara dirección de exfoliación, paralela a las láminas.

También pertenecen a este grupo de minerales la sepiolita y la paligorskita, a pesar de presentar diferencias estructurales con el resto de los filosilicatos. Estructuralmente están formadas por láminas discontinuas de tipo mica. A diferencia del resto de los filosilicatos, que son laminares, éstos tienen hábito fibroso (Figura 10), ya que la capa basal de oxígenos es continua, pero los oxígenos apicales sufren una inversión periódica cada 8 posiciones octaédricas (sepiolita) o cada 5 posiciones (paligorskita). Esta inversión da lugar a la interrupción de la capa octaédrica que es discontinua.



**Fig. 10** Estructura de filossilicatos laminares (TOT)

## 2.7 Arcillas

La palabra arcilla proviene del latín “argilla” y ésta del griego “argos” o “argilos” (=blanco), por el color del material usado en cerámica.

Desde el punto de vista mineralógico, engloba a un grupo de minerales (minerales de la arcilla), filossilicatos en su mayor parte, cuyas propiedades físico-químicas dependen de su estructura y de su tamaño de grano, muy fino (inferior a 2  $\mu\text{m}$ ).

Por tanto, el término arcilla no sólo tiene connotaciones mineralógicas, sino también de tamaño de partícula, en este sentido se consideran arcillas todas las fracciones con un tamaño de grano inferior a 2  $\mu\text{m}$ . Según esto todos los filossilicatos pueden considerarse verdaderas arcillas si se encuentran dentro de dicho rango de tamaños, incluso minerales no pertenecientes al grupo de los filossilicatos (cuarzo, feldespatos, etc.) pueden ser considerados partículas arcillosas cuando están incluidos en un sedimento arcilloso y sus tamaños no superan las 2  $\mu\text{m}$ .

Las arcillas son constituyentes esenciales de gran parte de los suelos y sedimentos debido a que son, en su mayor parte, productos finales de la meteorización de los silicatos que, formados a mayores presiones y temperaturas, en el medio exógeno se hidrolizan.

Las arcillas son usadas como aditivos porque son materiales que están compuestos por placas de silicato que pueden ser intercaladas por moléculas orgánicas. Las partículas más pequeñas, son del orden de 10nm y están compuestas de apilamientos de placas paralelas, con un promedio de diez partículas<sup>(29)</sup>.

En la mezcla de polímeros y arcillas, la falta de afinidad entre silicatos hidrofílicos y el polímero hidrofóbico hacen difícil de alcanzar una mezcla homogénea. La solución a este problema de compatibilidad entre las capas de la arcilla y el polímero se alcanza a través de reacciones de intercambio iónico, lo que incrementa la organofilicidad de la superficie de la capa de la arcilla; como consecuencia, disminuye la energía de superficie de la arcilla y se mejora el mojado con la matriz polimérica.

Para prevenir la aglomeración y estabilizar la superficie de estas partículas ultrafinas, las fuerzas repulsivas interparticulares son esenciales y los surfactantes iónicos son utilizados para este propósito.

Los silicatos que han sufrido intercambio catiónico son fácilmente dispersables en matrices orgánicas y pueden formar nanocompuestos de dos tipos: a) estructuras intercaladas en las cuales la separación entre las capas de silicato se incrementa pero es relativamente constante, o b) nanocompuestos exfoliados en los cuales capas de silicato y apilamientos están dispersos a través de todo el polímero, con orientación al azar.

Características principales de las arcillas:

- Están formadas por cristales muy pequeños
- Tienen capacidad de intercambiar iones
- Son capaces de variar su composición química
- Pueden alojar moléculas en el interior de su espacio interlaminar
- La superficie de la láminas presente una actividad química considerable
- Los cambios físicos, por ejemplo el hinchamiento, son reversibles



### 2.7.1 Clasificación de las arcillas

Los filosilicatos se clasifican atendiendo a que sean bilaminares o trilaminares y dioctaédricos o trioctaédricos (Tabla 2). Como puede verse pertenecen a los filosilicatos grupos de minerales tan importantes como las micas y las arcillas<sup>(30)</sup>.

	DIOCTAÉDRICOS		TRIOCTAÉDRICOS		CARGA
BILAMINARES T:O 1:1		Caolinita		Antigorita	X = 0
	CANDITAS	Nacrita	SERPENTINA	Crisotilo	
		Dickita		Lizardita	
		Halloisita		Bertierina	
TRILAMINARES T:O:T 2:1	Pirofilita		Talco		X = 0
		Montmorillonita		Saponita	X = 0,2-0,6
	ESMECTITAS	Beidellita	ESMECTITAS	Hectorita	
		Nontronita			
	Vermiculitas		Vermiculitas		X = 0,6-0,9
	Illitas				X = 0,9
		Moscovita		Biotita	X = 1
	MICAS	Paragonita	MICAS	Flogopita	
				Lepidolita	
T:O:T:O 2:1:1	CLORITAS				
FIBROSOS	Paligorskita		Sepiolita		

**Tabla 2.** Clasificación de arcillas

## Grupo de las esmectitas

La familia de las esmectitas está formada por todas aquellas arcillas que presentan una estructura de sandwich, es decir, que está constituida por dos hojas de tipo **T** y por otra intermedia de tipo **O**. La fórmula base para el grupo es  $\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

Variaciones químicas, dentro de una estructura esencialmente similar, diferencian un grupo de minerales que conservan una serie de propiedades comunes de minerales que conservan una serie de propiedades comunes conocido como grupo de las esmectitas o montmorilonitas. Frecuentemente las partículas de estos minerales son de tamaño muy pequeño (100-200Å).

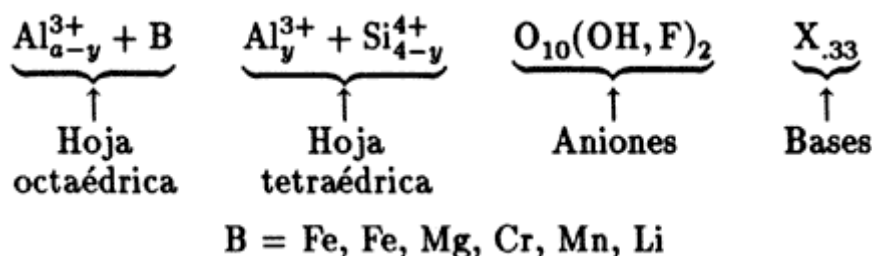
Las esmectitas son minerales expansibles. La admisión de moléculas polares entre las capas, determina una expansión en la dirección del eje c, que es función del tamaño de la molécula introducida. En el caso del agua, el catión de saturación influye fuertemente las propiedades expansibles.

Existe una deficiencia de carga positiva (ó exceso de carga negativa) por sustitución parcial de iones  $\text{Al}^{3+}$  por cationes divalentes en posición octaédrica o sustitución parcial de iones  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  en posición tetraédrica. Este déficit de carga es la base de la elevada capacidad de intercambio de cationes<sup>(31)</sup> de las esmectitas que fluctúa entre 80-150 meq/100g, en la montmorilonita y entre 120-220 meq/100g en la vermiculita.

### Montmorilonita

El nombre de montmorilonita proviene de la localidad de Montmorillon, Vienne, Francia, por Damour y Salvétat en 1847<sup>(32)</sup>.

La composición química de una arcilla esmectita, tipo montmorillonita, es la siguiente:



## **Estructura**

La estructura de la montmorilonita la determinó un grupo de investigadores alemanes, Hofmann<sup>(33)</sup>, Endell y Wilm.

La estabilidad de la motmorilonita está muy relacionada al tamaño del ión que llena el espacio dejado por el apilamiento de los oxígenos en la red cristalina.

## **Bentonitas**

El término de bentonita fue definido por Ross y Shannon (1926) como una arcilla originada por alteración de material vítreo ígneo, normalmente de tobas o cenizas volcánicas. Más recientemente, Grim y Güven (1978) redefinieron el término bentonita como cualquier arcilla compuesta predominantemente por esmectitas, independientemente de su origen.

Los depósitos principales de bentonita, a escala mundial, se registran en cuencas sedimentarias del Mesozoico y del Terciario, siendo los más conocidos e importantes los de Wyoming (USA).

Esencialmente, existen cinco tipos de bentonitas corrientemente utilizadas en la industria: dos de bentonitas naturales: la sódica y la cálcica, y tres de bentonitas tratadas o activadas: la activada con alcalinos, la tratada con ácidos y la bentonita organofílica.

El tratamiento de las bentonitas naturales mejora ciertas propiedades y produce materiales con una mayor diversidad de aplicaciones. La bentonita cálcica tratada con alcalinos (polvo de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  al 4 o 5%, con adición de agua hasta alcanzar la plasticidad y calentada a  $100^\circ\text{C}$ ) mejora su capacidad de hinchamiento; la bentonita tratada con ácidos inorgánicos, que promueven la disolución de los carbonatos asociados y la del Fe, Al y Mg, aumenta de superficie específica y de porosidad; la bentonita organofílica, resultante del revestimiento de las partículas de esmectita sódica por moléculas orgánicas polares con cadenas largas, se hace hidrofóbica y apta para la intercalación de moléculas orgánicas (disolventes u otros agentes) y forma una estructura gelatinosa, espesadora y tixotrópica.

### **2.7.2 Propiedades fisicoquímicas de las arcillas**

Las propiedades de los minerales de la arcilla y sus causas constituyen los aspectos más importantes de la mineralogía de arcillas y son esenciales para comprender su papel y comportamiento, tanto en la naturaleza como en sus aplicaciones. Así pues, las arcillas son

activas tanto física como químicamente y se combinan con el agua para formar suspensiones, mezclas pastosas y pastas, cambiando su tamaño de partícula efectivo; además, captan iones o moléculas sobre sus superficies o en las partes internas de sus estructuras, con lo que llegan a ser agentes químicos de transferencia o de transformación.

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

- Su 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, la presencia de una gran cantidad de superficie activa, con enlaces no saturados. Por ello pueden interactuar con muy diversas sustancias, en especial compuestos polares, por lo que tienen comportamiento plástico en mezclas arcilla-agua con elevada proporción sólido/líquido y son capaces en algunos casos de hinchar, con el desarrollo de propiedades reológicas en suspensiones acuosas.

Por otra parte, la existencia de carga en las láminas se compensa, como ya se ha citado, con la entrada en el espacio interlaminar de cationes débilmente ligados y con estado variable de hidratación, que pueden ser intercambiados fácilmente mediante la puesta en contacto de la arcilla con una solución saturada en otros cationes, a esta propiedad se la conoce como capacidad de intercambio catiónico y es también la base de multitud de aplicaciones industriales.

- **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, muy importante para ciertos usos industriales en los que la interacción sólido-fluido depende directamente de esta propiedad.

- **Capacidad de Intercambio catiónico**

Es una propiedad fundamental de las esmectitas. Son capaces de cambiar, fácilmente, los iones fijados en la superficie exterior de sus cristales, en los espacios interlaminares, o en otros espacios interiores de las estructuras, por otros existentes en las soluciones acuosas envolventes.

La capacidad de intercambio catiónico se puede definir como la suma de todos los cationes de cambio que un mineral puede adsorber a un determinado pH. Es equivalente a la medida del total de cargas negativas del mineral. Estas cargas negativas pueden ser generadas de tres formas diferentes:

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

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

- **Capacidad de absorción**

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

La capacidad de absorción está directamente relacionada con las características texturales (superficie específica y porosidad) y se puede hablar de dos tipos de procesos que difícilmente se dan de forma aislada: absorción (cuando se trata fundamentalmente de procesos físicos como la retención por capilaridad) y adsorción (cuando existe una interacción de tipo químico entre el adsorbente, en este caso la arcilla, y el líquido o gas adsorbido, denominado adsorbato).

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

- **Hidratación e hinchamiento**

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

La absorción de agua en el espacio interlaminar tiene como consecuencia la separación de las láminas dando lugar al hinchamiento. Este proceso depende del balance entre la atracción electrostática catión-lámina y la energía de hidratación del catión. A medida que se intercalan capas de agua y la separación entre las láminas aumenta, las fuerzas que predominan son de repulsión electrostática entre láminas, lo que contribuye a que el proceso de hinchamiento pueda llegar a disociar completamente unas láminas de otras.

Cuando el catión interlaminar es el sodio, las esmectitas tienen una gran capacidad de hinchamiento, pudiendo llegar a producirse la completa disociación de cristales individuales de esmectita, teniendo como resultado un alto grado de dispersión y un máximo desarrollo de propiedades coloidales. Si por el contrario, tienen Ca o Mg como cationes de cambio su capacidad de hinchamiento será mucho más reducida.

## **2.8 Nanocompuestos**

Son una combinación de dos o más fases que contienen diferentes composiciones o estructuras, donde al menos una de las fases está en escala nanométrica<sup>(34)</sup>. Su comportamiento se debe principalmente al pequeño tamaño de la unidad estructural y a su relación superficie-volumen.

Dependiendo de la naturaleza de la matriz, los nanocompuestos pueden clasificarse en tres grupos:

- Poliméricos
- Metálicos
- Cerámicos

### 2.8.1 Nanocompuestos poliméricos

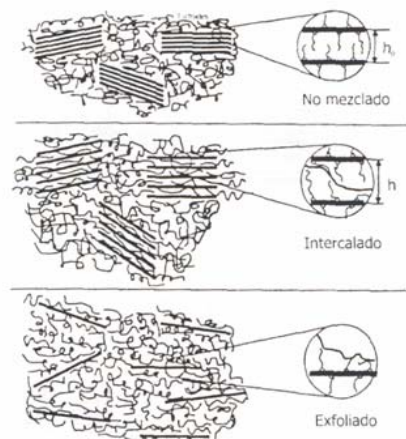
Son nuevos materiales que incluyen en su composición arcillas minerales con el fin de lograr superficies suaves y propiedades mecánicas mejoradas, además de mostrar resistencia a al flama y al desgaste.

La estructura de los nanocompuestos depende del grado en el cual los compuestos orgánicos e inorgánicos son transformados en compatibles. Teniendo interacciones entre polímero y silicio se producen, materiales con propiedades mecánicas superiores.

Factores estructurales, como dimensionalidad, composición y propiedades de interfase tienen gran influencia en su comportamiento. El primero de estos factores, la dimensionalidad, implica el tamaño y la distribución, así como la morfología. La composición química de las fases se relaciona directamente con el uso final de los materiales que requieren un manejo y proceso específico. En el comportamiento del material también se deben tomar en cuenta la composición y la pureza de las fases, así como la estequiometría en la combinación de las mismas. El tercer factor estructural importante consiste en el número y la naturaleza de las interacciones entre las fases constituyentes, ya que el número de interfases en materiales nanoestructurados suele ser elevado.

### 2.8.2 Dispersión de la arcilla

La dispersión de arcillas en una matriz polimérica puede dar como resultado la formación de tres tipos de compuestos.



**Fig. 11** Dispersión de la arcilla en la matriz polimérica

El primer tipo es el compuesto convencional, es decir, el que contiene arcilla en forma de tactoides que son capas o láminas aglomeradas de la arcilla, sin intercalación. En este caso, los tactoides se dispersan como una fase segregada, obteniéndose propiedades mecánicas pobres del material resultante.

El segundo tipo es un nanocompuesto intercalado polímero-arcilla el cual se forma por la inserción de una o más capas moleculares del polímero en la galería de la arcilla, en este, la distancia entre las capas de silicato se incrementa pero se mantiene relativamente constante.

El tercer tipo es un nanocompuesto polímero arcilla exfoliado (Por exfoliación se entiende como la transformación de un material intercalado a una dispersión de placas individuales en un líquido, como puede ser un polímero fundido, soluciones acuosas o líquidos orgánicos), caracterizado por un bajo contenido de arcilla y una estructura monolítica en el cual las láminas de arcilla están altamente dispersas en la matriz polimérica, con una distancia y orientación al azar. El nanocompuesto exfoliado es especialmente deseable para mejorar las propiedades, debido a la homogénea dispersión de la arcilla y la gran interfacial que se logra ente el polímero y la arcilla<sup>(35)</sup>.

### **2.8.3 Síntesis de nanocompuestos poliméricos con arcillas**

1.- Polimerización “in situ”. Se lleva a cabo la polimerización una vez que el monómero esta en contacto con la arcilla. Es posible introducir al monómero dentro de la galería de la arcilla una vez que esta ha sido hinchada y/o modificada.

2.- Procesamiento en el estado fundido de un polímero con una arcilla intercalada, o con una arcilla expandida por un disolvente. Se han preparado compuestos de nylon por este método utilizando un extrusor de doble husillo a 180°C.

3.- Procesamiento en el estado fundido de un polímero con una suspensión de arcillas exfoliadas por ultrasonido.



El grupo Toyota<sup>(1)</sup> de Japón introdujo cinco métodos en la síntesis de nanocompuestos de polímeros y arcillas, uno de ellos está descrito en el punto 2 y los 4 restantes son:

- Intercalación de un monómero. En donde la polimerización del monómero se da entre las laminillas que conforman a la arcilla.
- Modificación del monómero. Aquel donde el monómero tiene un ión que se intercambie con los iones de sodio de la montmorillonita, lo que permite una distribución del polímero con la arcilla.
- Dispersión de la arcilla en un solvente. Como es el dimetilacetamida (DMC).

#### **2.8.4 Intercalación de la arcilla**

Las arcillas tienen una única combinación de propiedades de intercalación y de intercambio iónico. Estas propiedades se pueden explotar para modificar y funcionalizar sus propiedades físicas y mecánicas.

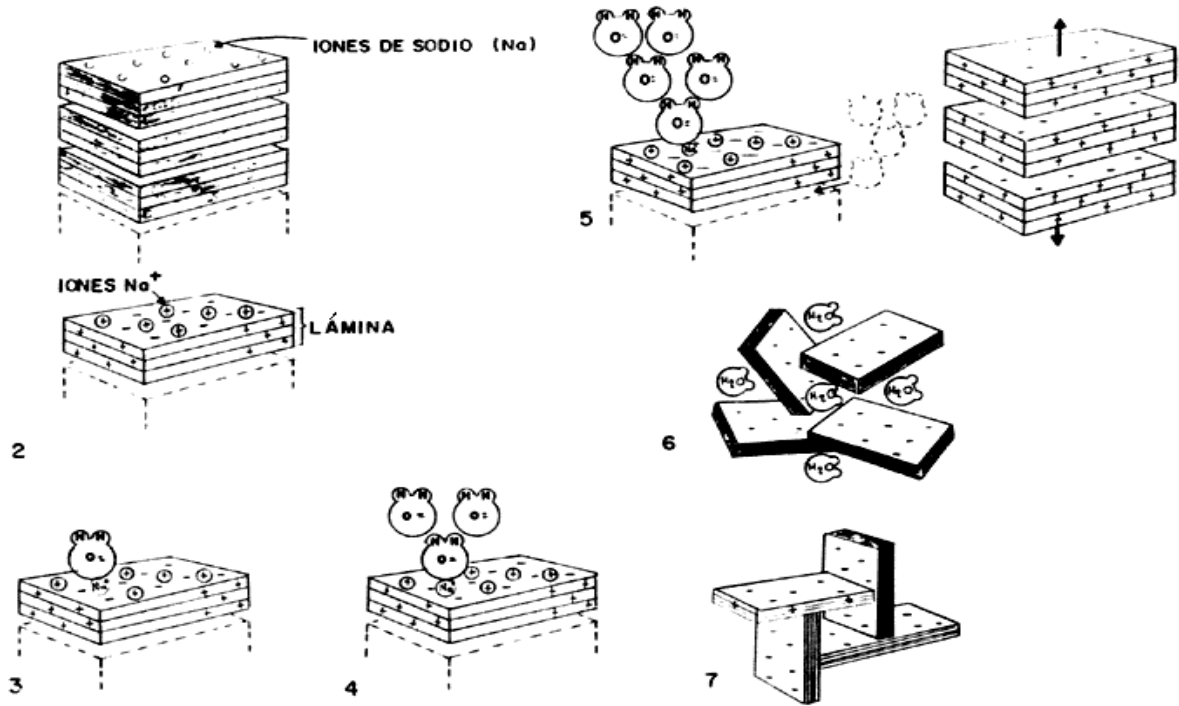
En las arcillas, las láminas se mantienen unidas por medio de fuerzas bipolares débiles o por fuerzas de Van der Waals formando galerías, debido principalmente a sustituciones isomórficas de silicio por aluminio en la estructura. Esta situación crea una deficiencia de carga que es balanceada por cationes entre las láminas. Estos cationes pueden ser intercambiados por casi cualquier otro catión (orgánico o inorgánico) por una simple reacción de intercambio iónico. Dando la posibilidad de introducir moléculas cargadas de gran tamaño.

Las principales rutas para la intercalación de arcillas son:

- El hinchamiento natural por agua
- Cationes orgánicos de amonio, fosfonio o sulfonio
- Monómeros u oligómeros
- Compuestos inorgánicos que forman apilamientos entre capas
- Métodos de intercalación en fundido

## Intercalación por agua

El agua se asocia fácilmente a la superficie de las láminas de arcilla y también unas a otras, logrando una densidad y una viscosidad aún mayor que la del agua en estado natural y extendiéndose en varias capas (hinchamiento)<sup>(36)</sup>.



**Fig. 12** Etapas secuenciales en la interacción del agua en la arcilla.

*Etapa 1:* en el principio la arcilla se encuentra en un estado deshidratado, son algunos iones de sodio ( $\text{Na}^+$ ), potasio ( $\text{K}^+$ ) o tal vez calcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) adsorbidos en el espacio interlaminar.

*Etapa 2:* desde el punto de vista electrostático, las cargas negativas en la arcilla se acumulan en las superficies planas de las laminillas, mientras que los bordes acumulan cargas positivas. Luego los iones de sodio tienden a concentrarse sobre las caras planas.

*Etapa 3:* al ponerse en contacto con la arcilla, las moléculas de agua son atraídas fuertemente hacia las superficies planas debido a la presencia de los iones sodio cargados positivamente.

*Etapa 4:* en este estado, las moléculas de agua se hacen más dipolares, atrayendo a otras de su especie.

*Etapa 5:* la carga negativa en la superficie de las laminillas se incrementa conforme las moléculas de agua se enlazan unas con otras al aumentar su polarización. Llega un momento en que la carga superficial es tal, que las láminas se repelen entre sí separándose unas de otras por lo que el espacio interlaminar se expande, originando el hinchamiento característico de las arcillas.

*Etapa 6:* las moléculas de agua continúan llenando el espacio interlaminar, neutralizando parcialmente las superficies expuestas y manteniendo las láminas apartadas unas de otras, hasta que el agua es eliminada mediante algún procedimiento de secado, lo cual origina una contracción del volumen de la hojuela.

*Etapa 7:* el equilibrio de la hidratación es alcanzado cuando termina la mezcla de la arcilla con el agua, dando como resultado una estructura interna hidratada que hace coincidir los bordes cargados positivamente con las caras planas cargadas negativamente.

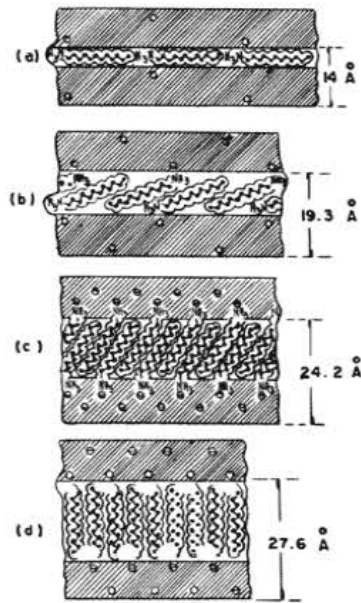
### **Intercalación por compuestos orgánicos**

Los cambios de propiedades que pueden producirse por la intercalación de especies orgánicas en el espacio interlaminar son muchos y muy variados, de ahí que despierten gran interés, desde el punto de vista científico y el de sus aplicaciones. Por ejemplo, las propiedades tixotrópicas mejoran al tratar la arcilla con compuestos orgánicos, que dan origen a fórmulas diversas de pinturas o de cosméticos. La intercalación de especies orgánicas como los alcoholes, las proteínas y los hidrocarburos en el espacio interlaminar se realiza de manera muy fácil, expandiendo la estructura laminar y creando así una porosidad interna en el material, con lo cual la arcilla se convierte en una verdadera *esponja molecular*.

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

- 1) el tamaño de la cadena orgánica, o el número de átomos de carbono.
- 2) la carga eléctrica de las láminas.

Para el caso 2), la carga del edificio laminar de una arcilla al intercalarse una molécula orgánica depende de la carga eléctrica de la lámina.



**Fig. 13** Orientación de las moléculas orgánicas en función de la carga eléctrica creciente.

La posición de la molécula varía según la carga laminar de la arcilla. Así, cuando la carga es baja la molécula orgánica se acomoda con sus partes planas dispuestas paralelamente a las láminas de la estructura, mientras que si se incrementa la densidad de carga entonces la cadena comienza a levantarse hasta llegar al caso extremo en que se coloca perpendicularmente a las láminas. Esta última situación es idónea en lo que a estabilidad se refiere, ya que en esa posición erecta la molécula forma enlaces por los dos extremos mediante los átomos de hidrógeno del grupo NH y los átomos de oxígeno que se encuentran en los anillos de seis miembros de la capa tetraédrica de la arcilla.

## 2.9 Procesamiento de Polímeros

### 2.9.1 Extrusión

El proceso de extrusión es uno de los más importantes en la industria de transformación de plásticos.

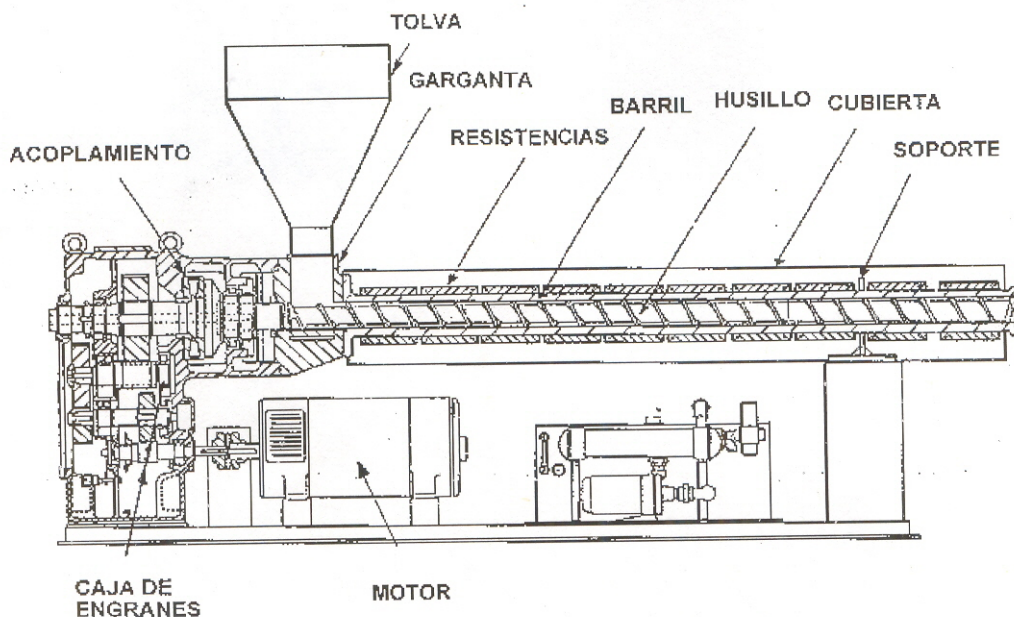
Una máquina de extrusión<sup>(37)</sup> está formada por un eje metálico central con álabes helicoidales llamado husillo o tornillo, instalado dentro de un cilindro metálico (cañón) revestido con una camisa de resistencias eléctricas, la separación entre ambos elementos es milimétrica. En un extremo del cilindro se encuentra un orificio de entrada para la materia prima, donde se instala una tolva de alimentación, generalmente de forma cónica. En la punta del tornillo, se ubica la salida del material extrudido, denominado cabezal y que contiene al dado, el cual proporciona un perfil geométrico preestablecido. Como se puede ver en la imagen.

Los extrusores en general se dividen en 4 zonas:

1. Zona de alimentación: En esta parte ocurre el transporte de gránulos sólidos y comienza la elevación de temperatura del material
2. Zona de compresión: En esta zona, los gránulos de polímero son comprimidos y están sujetos a fricción y esfuerzos cortantes, se logra una fusión efectiva
3. Zona de distribución: Aquí se homogeniza el material fundido y ocurren las mezclas.
4. Zona de mezcla: En esta parte que es opcional ocurre un mezclado intensivo del material, en muchos casos no se aconseja porque puede causar degradación del material.

La extrusión es el proceso de transformación primario, donde el polímero se funde y plastifica, al ser impulsado a través de la cámara o cañón por medio de la acción giratoria de un husillo, para luego salir bajo presión por el dado el cual le confiere una forma útil, finalmente solidifica al ser enfriado mediante un chorro de aire o agua.

La característica principal es que los productos obtenidos por extrusión deben tener perfiles con una sección transversal constante en cualquier punto de su longitud como: varillas, tubos, barras, láminas y filamentos.



**Fig. 14** Diagrama de un extrusor

### **2.9.2 Extrusor monohusillo**

En un extrusor monohusillo la rotación por si misma es capaz de transportar el material a través del cañón. Lo que permitirá un avance del material será la fuerza de arrastre o fricción entre el material y la superficie interna del barril. A mayor fricción, menor rotación del material junto con el husillo y por lo tanto, el material ira hacia delante.

Para aumentar la superficie de fricción se ha incrementado la superficie del barril. Así la longitud (L) entre diámetro (D) en extrusores monohusillo es muy importante; una mayor relación L/D significa mayor superficie de fricción, que a su vez significa mayor propulsión hacia delante bajo las misma condiciones de extrusión.

### **2.9.3 Extrusores de doble husillo**

Los extrusores de doble husillo proporcionan un empuje mucho mayor que el de un sólo husillo, velocidades de material mucho mayores, esfuerzos cortantes relativamente altos y mezclado intensivo. Los elementos del extrusor de doble husillo son análogos a los de un extrusor monohusillo, la diferencia se localiza en el cañón, que aloja en su interior dos tornillos en lugar de uno.

Este tipo de extrusores se clasifica de acuerdo al arreglo y sentido de giro<sup>(37)</sup>:

De acuerdo al arreglo se dividen en:

1. Husillos entrelazados. Donde los husillos están colocados uno al lado del otro, las hélices de un husillo penetran en los canales del otro husillo, esto es, la distancia entre los centros de los husillos es menor que la suma de sus radios.
2. Husillos no entrelazados. Los husillos están colocados uno al lado de otro, y en este caso las hélices del husillo no penetran en los canales del otro, por lo que la distancia entre los centros de los husillos es igual a la suma de sus radios.

De acuerdo al sentido de giro la división es la siguiente:

1. Husillos co-rotantes. Ambos husillos giran en la misma dirección
2. Husillos contra-rotantes. Cuando giran los husillos uno en oposición del otro.

Dentro de los husillos que se entrelazan y respecto al sentido de giro se tiene:

1. Husillos contra-rotante entrelazados. El flujo generado en un doble husillo que entrelaza y es contra rotativo genera un flujo en forma de **C** el cual tiene las características de un bombeo positivo, disminuyendo drásticamente la influencia de la viscosidad del material para su transporte y generando un bombeo muy eficiente. Las desventajas de este proceso es que los husillos son empujados por el material hacia las paredes del cañón, lo que evita el uso de altas velocidades; también existe el problema del mezclado ineficiente, mientras más rápido se transporta el material, menos eficiente es el mezclado, por lo general tienen un límite de velocidad entre 100 y 150 rpm.
2. Husillos co.rotante entrelazados. El flujo tiene mayor dependencia en la viscosidad del material, aunque mucho menor que en los extrusores de un solo husillo. En este tipo de arreglo los husillos no son empujados hacia la pared del cañón, por ello se permiten altas velocidades, además el material pasa de un husillo a otro logrando un flujo alternante que ayuda a una mezcla más homogénea. Los extrusores más comunes alcanzan velocidades desde 350 a 600 rpm dependiendo de la aplicación.

Este tipo de extrusores de doble husillo son ampliamente utilizados en plantas de polimerización para formular material inmediatamente a la salida del reactor o en procesos posteriores a la reacción principal, como la extrusión reactiva.

#### **2.9.4 Extrusión reactiva**

Se refiere a hacer reaccionar polímeros o monómeros mediante el procedimiento continuo de la extrusión.

Puede definirse como un sub-proceso que usa al extrusor para efectuar una reacción que modifica químicamente al material, donde la máquina actúa como un reactor<sup>(38)</sup> tubular agitado.

El interés comercial en ésta área se ha intensificado porque presenta diversas ventajas cuando se compara al extrusor con un reactor convencional que utiliza solventes, por ejemplo: no requiere diluyentes, ahorra equipo y espacio en la planta.

### 2.9.5 Inyección

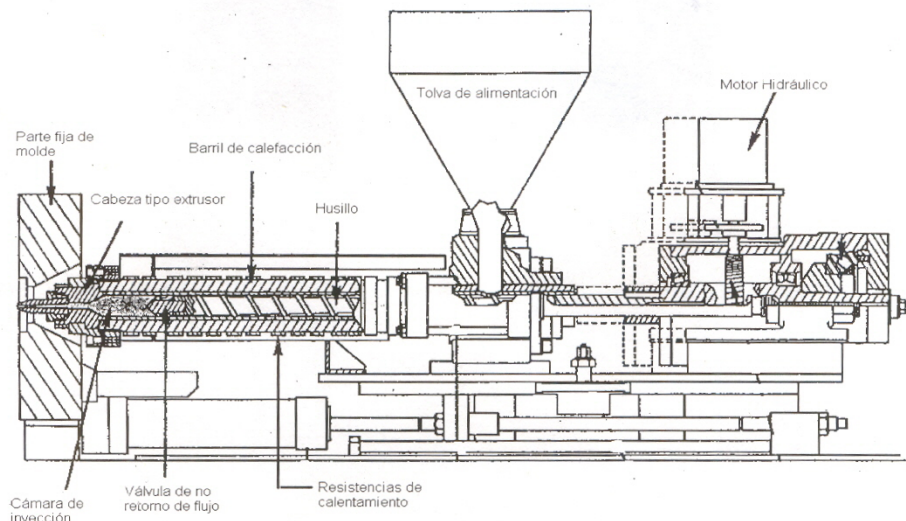
Se puede definir el moldeo por inyección como un método en la que un polímero, resina, se funde y en estado líquido se inyecta a alta presión en un molde cerrado, hasta llenar éste completamente; el polímero se enfría dentro del molde y solidifica; finalmente se abre el molde y se extrae la pieza moldeada.

La operación se realiza de modo continuo-cíclico y automático, la meta ideal del moldeo por inyección es obtener el mayor número posible de piezas moldeadas con la máxima calidad en el mínimo tiempo.

El proceso, en lo que al material de moldeo se refiere, se divide en dos fases, la primera tiene lugar la fusión del material, y en la segunda la inyección del material en el molde<sup>(39)</sup>.

El material de moldeo, en forma de gránulos o granza, entra en el cilindro de calefacción a través de una tolva de alimentación; el material se calienta y funde en el cilindro y al mismo tiempo circula hacia la parte anterior de éste, empujado en veces sucesivas por un pistón, que obliga al material fundido a pasar por una boquilla al molde.

Siendo las principales variables del proceso: presión por inyección, temperatura de inyección, tiempo de alimentación y temperatura del molde.



**Fig. 15** Esquema de una unidad de inyección convencional



## 2.10 Caracterización de Polímeros

### 2.10.1 Propiedades Mecánicas

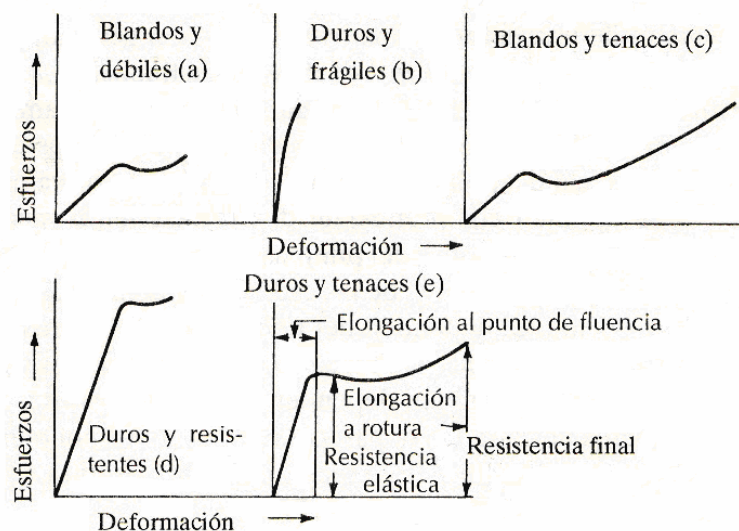
Las propiedades mecánicas de los polímeros se determinan realizando ensayos cuidadosos de laboratorio que reproducen las condiciones de servicio hasta donde sea posible. Los factores que deben considerarse son la naturaleza de la carga aplicada, su duración, condiciones del medio, temperatura y velocidad de deformación.

La carga puede ser una tracción, compresión, flexión, torsión o corte y su magnitud puede ser constante con el tiempo o fluctuar continuamente.

### 2.10.2 Esfuerzo-deformación

El cociente del esfuerzo aplicado y la deformación se denomina módulo de Young. Cuando la deformación es proporcional a la tensión, la deformación es plástica. Valores elevados del módulo de young indican que el material es rígido, resistente al alargamiento y estirado.

Carswell y Nason<sup>(40)</sup> clasificaron los polímeros en cinco categorías, los cuales se muestran en la Figura 16.



**Fig. 16** Curvas de esfuerzo-deformación

- a) Tienen un bajo módulo de Young, un bajo punto de fluencia y un moderado alargamiento en función del tiempo
- b) Posee un alto módulo de elasticidad, un punto de fluencia poco definido y una deformación pequeña antes de la rotura
- c) Un bajo módulo de elasticidad, gran alargamiento y un punto de fluencia bien definido
- d) Alto módulo de elasticidad y una alta resistencia a la fluencia
- e) Experimenta un alargamiento moderado antes del punto de fluencia seguido de una deformación irreversible

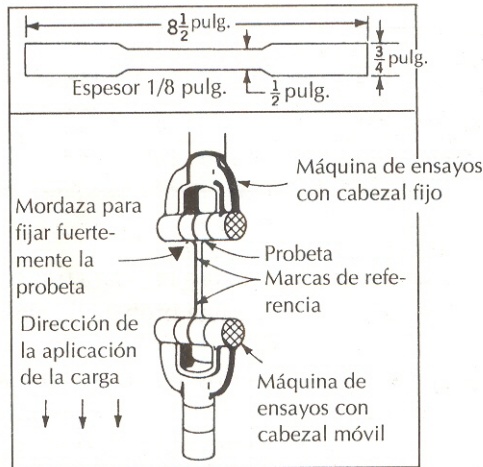
La deformación recuperable reversible antes del punto de fluencia, es el intervalo llamado elástico, es fundamentalmente el resultado de la flexión y alargamiento de los enlaces covalentes de la cadena principal del polímero.

Después del punto de fluencia, el mecanismo predominante es el deslizamiento irreversible de las cadenas de polímeros.

### **2.10.3 Ensayos de Tracción**

En el ensayo normalmente se deforma una probeta hasta la rotura, con una carga de tracción que aumenta gradualmente y que es aplicada axialmente a lo largo de la probeta, como se muestra en la figura, de acuerdo con la norma ASTM D638. Durante el ensayo, la deformación está confinada en la región más estrecha del centro, la cual tiene una sección uniforme a lo largo de su longitud. La probeta se monta con sus extremos sujetos en las mordazas, una de las mordazas esta fija, mientras que la otra se desplaza a una velocidad constante. El esfuerzo y la fuerza aplicada se representan en función de la deformación y el alargamiento.

La resistencia a la tracción corresponde a la tensión máxima que puede ser soportada por una estructura, si esta tensión es aplicada y mantenida, se producirá la rotura. Después de iniciarse la prueba, toda la deformación es uniforme en la región estrecha de la probeta. Sin embargo, cuando se alcanza la tensión máxima, se empieza a formar una disminución localizada en el área de la sección transversal en algún punto de la probeta, lo cual se denomina estricción o cuello, la fractura ocurre en la estricción.

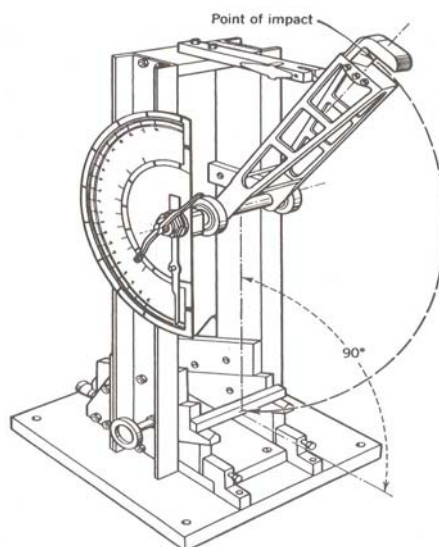


**Fig. 17** Ensayo de tracción

#### 2.10.4 Resistencia al impacto Izod

El ensayo de impacto de Izod (ASTM D256) da una medida de la energía necesaria para romper una muestra con una entalla en condiciones normalizadas. La probeta tiene forma de barra de sección cuadrada, en la cual se mecaniza una entalla en forma de V, de acuerdo con la norma anterior. La carga es aplicada en forma de péndulo que se deja caer desde una posición fija preestablecida. La probeta se coloca en la base de forma vertical, al dejar hacer el péndulo el borde de una cuchilla montada en el péndulo golpea y fractura a la probeta a lo largo de la entalla, la cual actúa como un punto de concentración de tensiones para esta alta velocidad de impacto, llegando el péndulo a una altura menor a la preestablecida.

La pérdida de energía, se calcula a partir de la altura y del peso del péndulo.



**Fig. 18** Ensayo Charpy

### **2.10.5 Propiedades Térmicas, Espectroscópicas y Morfológicas**

Este análisis permite obtener información sobre propiedades y transformaciones físicas y/o químicas de una muestra cuando es sometida a variaciones de temperatura en una atmósfera específica, como son: características de los cristales, estado, transformaciones polimórficas, transiciones vítreas, temperaturas y calores específicos de transición y de fusión, fenómenos de sublimación, interacciones sólido-sólido, etc. La medición instrumental de estos fenómenos tiene la ventaja de poseer alta sensibilidad, precisión y exactitud. Así como el tipo de superficie que se presenta en caso de ruptura o en intercalación con la arcilla.

### **2.10.6 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)**

El DSC es una técnica de calorimetría de desequilibrio en la que se mide el flujo de calor hacia y desde el polímero en función del tiempo o de la temperatura. Los equipos de DSC miden el flujo de calor manteniendo un equilibrio térmico entre la referencia y la muestra; esto se hace alterando la corriente que pasa a través de los calentadores de ambas cámaras. Por ejemplo, una muestra de referencia y una muestra se calientan a una rapidez determinada hasta que la muestra empieza a consumir o emitir calor. Si se trata de un suceso endotérmico, la temperatura de la muestra será menor que la de referencia. Los circuitos están programados para proporcionar temperatura constante para los compartimentos de la muestra y de la referencia. Se suministra por tanto una corriente adicional al compartimiento de la muestra para elevar la temperatura hasta la de referencia. Se registra la corriente necesaria para mantener temperatura constante entre la muestra y la referencia. El área bajo la curva resultante es una medida directa del calor de transición.

Entre las determinaciones posibles a partir del DSC, se encuentran: calor de transición, calor de reacción, pureza de muestra, calor específico, identificación de muestra, % de incorporación de una sustancia,  $T_g$ ,  $T_c$  y  $T_m$ .

### **2.10.7 Espectroscopía de Infrarrojo (IR)**

En la espectroscopía de infrarrojo, un haz de luz a diferentes frecuencias pasan a través de una muestra y la intensidad de la luz transmitida es medida a cada frecuencia. Normalmente la muestra se encuentra en una solución, aunque frecuentemente se utiliza ventanas de NaCl y KBr, en la región lejana del IR estas sales son opacas<sup>(41)</sup>.

Es una técnica analítica complementaria que nos permite la identificación de los grupos funcionales de una muestra y su posible caracterización e identificación. Las sustancias absorben energía electromagnética en la región infrarroja del espectro. La radiación infrarroja no tiene suficiente energía para ocasionar la excitación de los electrones, pero da lugar a que los átomos y grupos de los compuestos orgánicos vibren alrededor de los enlaces covalentes que los conectan.

Las vibraciones son cuantificadas y conforme ocurren, los compuestos absorben energía infrarroja en regiones específicas del espectro.

### **2.10.8 Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

La SEM constituye una de las técnicas más viejas y más utilizadas en el análisis de superficies, debido a que la SEM provee una imagen tridimensional.

Esta técnica forma una imagen por medio de un haz de electrones que focaliza la superficie de una muestra de manera que realiza un barrido de la misma siguiendo una trayectoria de líneas paralelas<sup>(42)</sup>.

Generalmente los electrones secundarios emitidos desde la superficie de la muestra es usada para formar una imagen en TV. Estos electrones secundarios son producidos por la interacción del haz incidentes de electrones primarios con la muestra.

La señal emitida por los electrones y radiación resultantes del impacto se recoge mediante un detector y se amplifica para cada posición de la sonda. Las variaciones en la intensidad de la señal que se producen conforme la sonda barre la superficie de la muestra, se utilizan para variar la intensidad de la señal en un tubo de rayos catódicos que se desplaza en sincronía con la sonda. De esta forma existe una relación directa entre la posición del haz de electrones y la fluorescencia producida en el tubo de rayos catódicos. El resultado es una imagen topográfica muy ampliada de la muestra.

Materiales que no son conductores, como lo son la mayoría de los polímeros, es necesario recubrirla con una película conductora metálica (oro, por ejemplo), para evitar que la muestra se cargue cuando sea irradiada.

Este método nos permite determinar que tipo de fractura se obtiene, después de realizar la prueba de impacto Izod; La fractura puede ser dúctil o frágil.

Los materiales con ruptura dúctil generalmente exhiben una deformación plástica substancial con una gran energía de absorción antes de la fractura.

Mientras que en una fractura frágil existe normalmente poca o ninguna deformación plástica con poca absorción de energía en el proceso de rotura.

### 2.10.9 Difracción de rayos X

En 1895 los rayos X fueron descubiertos por Roetgen, éstos se definen como una radiación electromagnética de longitud de onda corta ( $10^{-5} \text{ \AA} - 100 \text{ \AA}$ ), producida por la desaceleración de electrones de elevada energía o por transiciones electrónicas que implican electrones de los orbitales internos de los átomos.

Cuando los rayos X son dispersados por el entorno ordenado de un cristal, tienen lugar interferencias, entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación, el resultado es la difracción.

El haz de rayos X alcanza la superficie Z del compuesto a cualquier ángulo  $\theta$ , una porción es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada penetra a la segunda capa de átomos, donde otra vez una fracción es dispersada y la que queda pasa a la tercera capa. El efecto acumulativo de esta dispersión desde los centros regularmente espaciados del cristal es la dispersión del haz. Los requisitos para la difracción de rayos X son: el espaciado entre capas de átomos sea aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la radiación, y que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera muy regular.

En 1912 W. L. Braggs estudió la difracción de rayos X, siendo la siguiente la ecuación a la que llegó:

$$\lambda = 2d \sin \theta$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda,  $d$  es la distancia entre las capas y  $\theta$  el ángulo de incidencia.

La difracción de rayos X es normalmente de importancia primordial en la elucidación de estructuras, por lo que proporciona un mejor entendimiento en las propiedades físicas de los polímeros. También este método se ha utilizado para caracterizar nanoestructuras.

### 2.10.10 Reología

La reología es la ciencia que estudia la deformación y el flujo de la materia. El comportamiento reológico de los polímeros implica varios fenómenos relacionados con diferentes mecanismos como son, la deformación irreversible del material polimérico asociada al deslizamiento irreversible de las cadenas moleculares y a la viscoelasticidad, en la que la deformación del polímero es reversible pero dependiente del tiempo.

#### -Viscosidad de Corte

También llamada viscosidad aparente, es aquella viscosidad que no es constante, sino que depende de la velocidad de corte y cuya relación con el esfuerzo cortante es no lineal y por lo tanto, un fluido no newtoniano, que presenta un comportamiento pseudoplástico, aquel donde existe una disminución en la viscosidad al haber un aumento en la velocidad de corte ó un comportamiento dilatante, donde la viscosidad aumenta al incrementarse la velocidad de corte, observándose con poca frecuencia éste último.

Este tipo de viscosidad está definida por la siguiente ecuación:

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}}$$

donde  $\eta$  es la viscosidad de corte,  $\sigma$  el esfuerzo cortante y  $\dot{\gamma}$  la velocidad de corte.

Experimentalmente el valor de la viscosidad aparente se determina a través de una amplia gama de velocidades de corte, en un aparato llamado reómetro. Este aparato permite generar una determinada velocidad de corte y medir el esfuerzo cortante que se origina.

#### Viscosidad Compleja

Este tipo de viscosidad es una respuesta ante esfuerzos de corte oscilatorios de pequeña amplitud con un comportamiento viscoelástico lineal<sup>(43)</sup>. Los materiales viscoelásticos dependen de la historia pasada de deformaciones (fluidos con memoria) debido a que las deformaciones previas influyen en el estado presente del esfuerzo. Exhiben propiedades elásticas y viscosas simultáneamente, y la preponderancia de una u otra puede ser medida por medio de una constante de tiempo característica del material, relativa a un tiempo característico de observación (número de Deborah, De).

Para los materiales poliméricos el esfuerzo cortante oscila con una frecuencia  $\omega$ , a bajas frecuencias la respuesta es viscosa y al contrario a altas frecuencias se tiene una respuesta elástica.

Así como en la Ley de Hooke, donde se define el módulo de elasticidad característico de cada material, en un material viscoelástico existe un módulo complejo  $G^*$

$$G^* = i\omega\eta^* = G' + G''$$

Donde  $G'$  y  $G''$  son funciones dinámicas, conocidas como módulo de almacenamiento (componente elástica) y módulo de pérdida (componente viscoso), que a su vez

$$G' = \omega\eta''$$

$$G'' = \omega\eta'$$

Y donde

$$\eta^* = \eta' - i\eta''$$

De las ecuaciones anteriores se deduce la viscosidad compleja como

$$\sigma(t) = \eta^* \dot{\gamma}(t)$$

Como anteriormente se había mencionado uno de los instrumentos para medir la viscosidad de corte, es el reómetro, a continuación se explica uno de los tantos que existe.

Viscosímetro de platos paralelos. En este tipo de viscosímetro uno de los platos rota mientras el otro se encuentra en estado estacionario, a su vez el torque y la fuerza normal son medidas.

El volumen contenido entre los dos platos esta dado por:

$$V = \pi R_p^2 H$$

donde  $H$  es la distancia entre los dos platos, y  $R_p$  el radio del centro del plato hasta el extremo de este. Un volumen de muestra estándar<sup>(44)</sup> es de aproximadamente de 1960  $\mu\text{l}$  con  $H = 1 \text{ mm}$  y  $R_p$  de 25 mm.

La velocidad de corte es función del radio medido desde el centro y cuya ecuación es la siguiente:

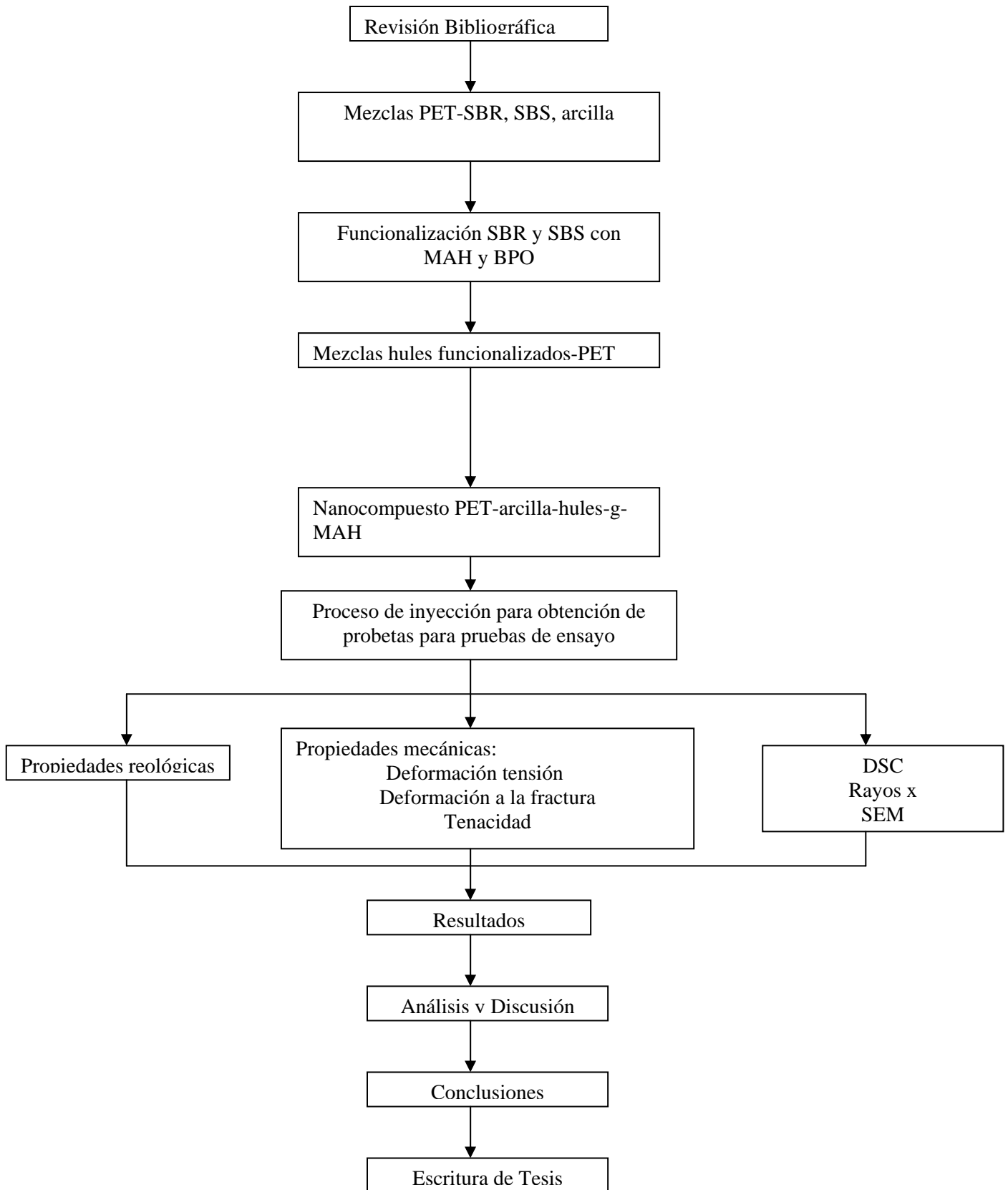
$$\dot{\gamma} = \frac{\Omega_r}{H}$$

La principal desventaja de esta geometría es que la velocidad de corte no es una constante en ningún punto de la muestra.



## DESARROLLO EXPERIMENTAL 3

### 3.1 Metodología



### 3.2 Materias Primas

- Politereftalato de etileno (PET) en forma de pellets, clasificado como PET CB12 Voridian de la compañía Eastman, con temperatura de fusión de 238 ° C y una temperatura de transición vítrea de 83 ° C, determinado por DSC a una velocidad de calentamiento de 10 ° C/min en una atmósfera de nitrógeno.
- Hule estireno-butadieno radial (SBR) de la Cia. Negromex (Solprene 416) con bloque estirénico del 30%<sup>(45)</sup> de acuerdo a la norma ASTM D-3314 peso molecular promedio  $\overline{M}_w$  de 158350 g/mol (determinado por GPC de alta temperatura y utilizando como disolvente THF)
- Hule estireno butadieno-estireno lineal (SBS) de la Cia.Basf (Styrolux 3G55 Q420), bloque estirénico del 12%, peso molecular promedio  $\overline{M}_w$  de 105356 g/mol
- Anhídrido maleico (MAH) 95% de pureza de la compañía Aldrich, con un peso molecular de 98.06 g/mol
- Peróxido de benzoílo (BPO) de la compañía Promotores y Catalizadores Orgánicos de México, con peso molecular 242.23 g/mol y punto de fusión 104-106°C
- Arcilla bentonita de sodio<sup>(46)</sup>, cuyas especificaciones se muestran en el apéndice IV

Cuya composición se determino a través de XPS y es la siguiente:

Elemento	% átomos
O	57.3
Si	24.7
Al	7.8
Na	2.1
Ca	0.4
Ca	4.8
Mg	2.3
Cl	0
K	0
F	0
Fe	0.2

Na	0.4
----	-----

Silicato	% mol
Montmorillonita	13.4
Cristobalita	53.8
Albita	16.8
Cuarzo	5.7
Calcita	9.0

### 3.3 Equipo

- Equipo para extrusión es Haake Rheocord 90 con doble husillo cónico contrarrotatorio con longitud de 331 mm modelo TW100, diámetro inicial de 31.1 mm y diámetro final de 19.7 mm. Barril con diámetro inicial de 31.7 mm, diámetro final de 20 mm y diámetro exterior de 34.9 mm
- Deshumidificador marca Pagani Leeson Latinoamericana provista de mallas moleculares, modelo DHF-25
- Máquina de inyección DEMAG Ergotech 50, con un diámetro de husillo de 25 mm y una relación L/D=20
- Máquina de pruebas universales INSTRON modelo 1125. Para los ensayos de tracción se utilizó la norma ASTM D638. Las pruebas de resistencia al impacto se realizaron bajo la norma ASTM D256-92 tipo Izod ranurada
- Calorímetro diferencial de barrido (DSC) de la marca TA Instruments modelo 2910
- Microscopio electrónico de barrido Jeol modelo JSM-70, con un equipo analizador de imágenes Quantimet 500 de Leica
- Para determinación de pesos moleculares de los hules se usó un equipo Waters 2695 ALLIANCE Separación Module. Detector de índice de refracción integrado modelo Waters 2414, des-gasificador en línea y un banco de tres columnas Waters HPCL: HSPgel HR 1.0 con rango  $\overline{M}_w$  de  $1 \times 10^2$  a  $1 \times 10^3$  g/mol, HSPLgel HR 2.5 con rango  $\overline{M}_w$   $1 \times 10^3$  a  $2 \times 10^4$  g/mol y HSPgel HR 4.0 con  $\overline{M}_w$  de  $1 \times 10^4$  a  $4 \times 10^5$  g/mol.
- Equipo de difracción de rayos X marca Bruker AXS. Modelo D8 Advance, con monocromador de grafito, software DIFF. Plus B\_S 200
- Equipo para recubrir las muestras de la marca Fine Coat Ion Sputter JFC-110 Jeol
- Reómetro de esfuerzo controlado modelo AR1000-N marca TA Instruments, con geometría de platos paralelos de 25mm de diámetro y ensaye con apertura de platos de 0.75mm.

### **3.4 Procedimiento**

Se dispersan los 30 gramos de L-Lisina en un recipiente con agua (solo la necesaria para que el aminoácido L-Lisina este bien disuelto de 150 a 400 ml de agua). Una vez disperso el aminoácido en agua, se agrega a la arcilla poco a poco y agitando constantemente hasta que se obtiene una mezcla pastosa.

La mezcla se pone a secar en un horno de microondas, verificando que la temperatura de la arcilla modificada no sobrepase los 150 °C por cada corrida de 2 minutos. Esto se repite hasta que la arcilla esta bien seca. Por último se procede a la molienda y tamizado.

Antes de realizar cualquier mezcla el PET fue secado durante 12 horas a 110°C debido a que la humedad influye en las propiedades del material.

En primer lugar se establecieron condiciones de procesamiento del PET, tanto en el extrusor como en la inyectora, obteniéndose un perfil de temperatura de 255° a 275°C a 50 RPM en el equipo extrusor y en el proceso de inyección se determinó un perfil de temperatura de 245°C a 60 RPM.

El siguiente paso consistió en hacer 4 formulaciones a 70 RPM, las dos primeras contenían arcilla a 1 y 2 phr y 600g de PET, esto se hizo con la finalidad de determinar cual era la cantidad necesaria de arcilla para obtener el nanocompuesto con mejor resistencia al impacto. Las otras dos formulaciones son mezclas de PET (600g) con los hules SBS y SBR a 5 phr.

### **3.5 Funcionalización de los hules SBS, SBR**

Se determinó la pureza del MAH por medio de la técnica de DSC y de esta manera realizar las correcciones pertinentes en el cálculo de las proporciones necesarias en el injerto de los hules SBS y SBR.

De lo anterior se determinó utilizar 2.1 phr de MAH y 3.81% de BPO con respecto al MAH. Estos se mezclaron con los hules que fueron previamente secados y se añadió acetona para permitir una mejor adherencia del MAH y BPO en los hules.

La funcionalización se llevo a cabo por extrusión reactiva en un extrusor a una temperatura de 160°C para el hule SBR y 175°C para el hule SBS, ambas a 70 rpm.

El contenido de MAH que reaccionó con los hules SBR y SBS se determinó por la titulación de los grupos ácidos carboxílicos provenientes de la hidrólisis del MAH, siendo el siguiente proceso:

1. Disolver 1g de hule funcionalizado (SBR-g y SBS-g) en 100 ml de tolueno a 65° C.
2. Adicionar 50 ml de agua y agitar vigorosamente, en un embudo de separación, obteniéndose 3 fases: orgánica, gel y acuosa
3. Tomar una alícuota (50 ml) de la fase orgánica, la cual se titula con una solución de KOH/ETOH a 0.01 N, utilizando azul de timol como indicador. Se añade un exceso de 0.5 ml de KOH a la solución (vire azul)
4. Se retitula con HCl al 0.05 N (hasta vire a amarillo)

El número ácido y el porcentaje de MAH que reaccionó se calcula de acuerdo a<sup>(47)</sup>:

$$\text{N}^\circ \text{ ácido (mgKOH/g hule)} = \text{ml KOH} * \text{NKOH} * 56.1 / 1 \text{ g hule}$$

$$\% \text{MAH que reacciona} = (\text{N}^\circ \text{ ácido} * 98 / 2 * 56.1) * (\text{g totales hule} / \text{g totales MAH})$$

Después se calcula el peso molecular de la parte butadiénica considerando que el 70% corresponde al butadieno para el hule SBR y 12% para el hule SBS, obtenidos por GPC. Con lo anterior se calcula el número de moles del butadieno y de MAH, así como el número de dobles enlaces, de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\text{N}^\circ \text{ de dobles enlaces} = \text{PM bloque butadiénica} / 54 \text{ g/mol}$$

Finalmente se obtiene el porcentaje máximo de injerto (valor teórico) y el porcentaje de injerto real (experimental).

Entonces de acuerdo con lo anterior, se tiene un máximo injerto teórico de 9.35% de MAH en el hule SBS y un injerto real de 0.34%. Para el hule SBR un máximo injerto teórico de 1.2 % y uno real de 0.23%.

### 3.6 Mezcla PET / hule-g-MAH

Para la preparación de estas muestras se pesaron 600g de PET y se mezcló con las siguientes concentraciones de hule: 1, 3, 5, 7 phr de SBS-g-MAH y en el caso del SBR-g-MAH se utilizó una concentración de 5 phr. Se procesaron nuevamente en un extrusor de doble husillo cónico con un perfil de temperatura de 250° C para cada una de las zonas y a 120 RPM, después estas mezclas son molidas y secadas en el deshumidificador por 12 horas a 110° C para poder ser moldeadas por el proceso de inyección.

### 3.7 Nanocompuestos de PET-hules-g-MAH-arcilla

Las mezclas fueron procesadas en el equipo anteriormente mencionado y a las mismas condiciones.

Dos series de formulaciones fueron preparadas, en donde se varió la concentración de cada uno de los hules (SBS-g-MAH) y SBR-g-MAH, siendo estas: 1,3, 5, 7, 9, 11, 13, 15 phr mezcladas con 600g de PET y 1 phr de arcilla bentonita sin modificar. Se realizaron las pruebas de tensión e impacto y en base a los resultados obtenidos se realizó una segunda serie.

En esta segunda serie se cambió la concentración de arcilla bentonita en 0.5, 1.5 y 2 phr, mezclada con 600g de PET más los hules SBS-g-MAH y SBR-g-MAH a 3 y 5 phr respectivamente.

### 3.8 Proceso de inyección

Todas las muestras después de haber sido extrudidas fueron inyectadas, bajo las siguientes condiciones de operación:

Perfil de temperaturas del cañón

Zona	Temperatura (°C)
1	245
2	255
3	250
4	245

Temperatura del molde = 7° C

Velocidad de inyección = 30 mm/s

Tiempo de postpresión = 10 s

Tiempo de enfriamiento = 60 s

### **3.9 Ensayes Mecánicos**

Por medio del proceso de inyección se obtuvieron especímenes (probetas) con las cuales se realizaron los ensayos de tensión a una deformación constante, de 50 mm/min y temperatura ambiente, de acuerdo a la norma ASTM D638-91<sup>(48)</sup>. En el caso de las pruebas de impacto Izod las probetas fueron ranuradas con una profundidad de 2 mm y un ángulo de 45°, de acuerdo a la norma ASTM D-256-92<sup>(49)</sup>.

### **3.10 Determinación de Pesos Moleculares**

Se determinó el peso molecular de los hules SBS y SBR por medio de GPC. El disolvente utilizado fue tetrahidrofurano (THF).

Se prepararon las soluciones, tomando un ml por cada mg, es decir, se usó 3 ml de THF por cada 3 mg de SBS y 3 mg de SBR.

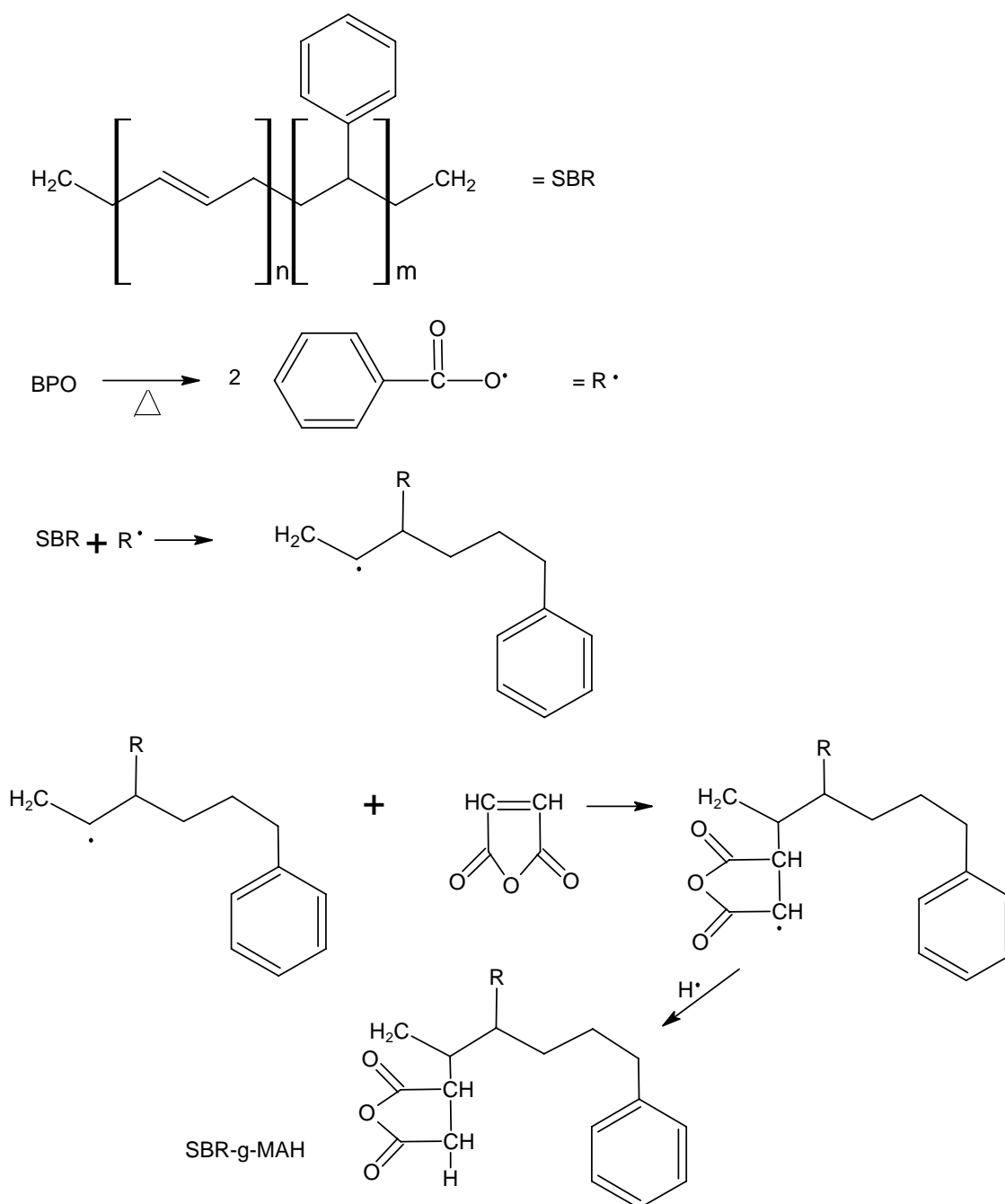
El equipo se calibró con un polímero estándar, en este caso poliestireno. Una vez obtenidos los tiempos de retención de cada uno de los estándares inyectados se hizo una curva patrón con la cual se calculó el peso molecular de las muestras problema. Las muestras se inyectan al menos 3 veces para verificar los valores obtenidos y se calculó un promedio de las mismas.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN 4

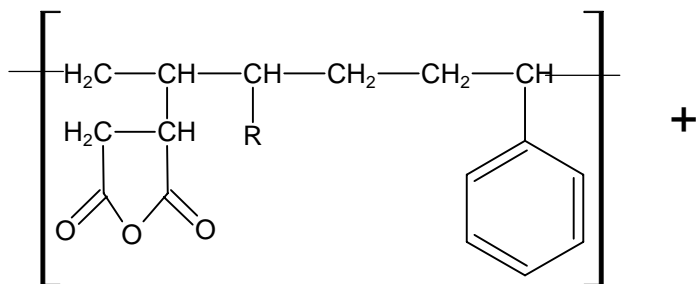
### 4.1 Funcionalización del hule SBR radial y el hule SBS lineal

A continuación se presentan las reacciones que se llevaron a cabo para la funcionalización de los hules. El primer paso de la reacción es el uso del peróxido de benzóilo como iniciador, seguida de la interacción del radical formado del peróxido al doble enlace de cadena de los hules, para que a su vez se forme de nuevo un radical que reaccionará con el anhídrido maleico, y proporcione los grupos funcionales que permitan la compatibilidad con el PET.

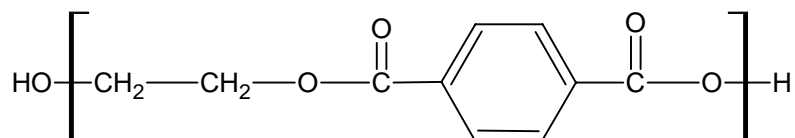
Injerto del hule SBR radial:



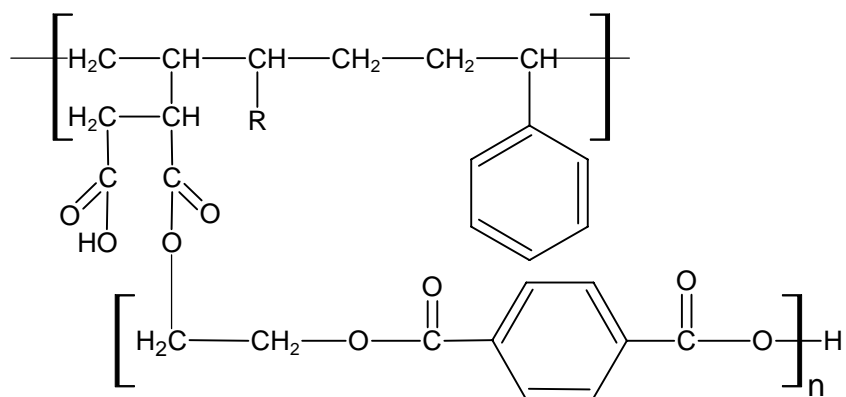




SBR-g-MAH

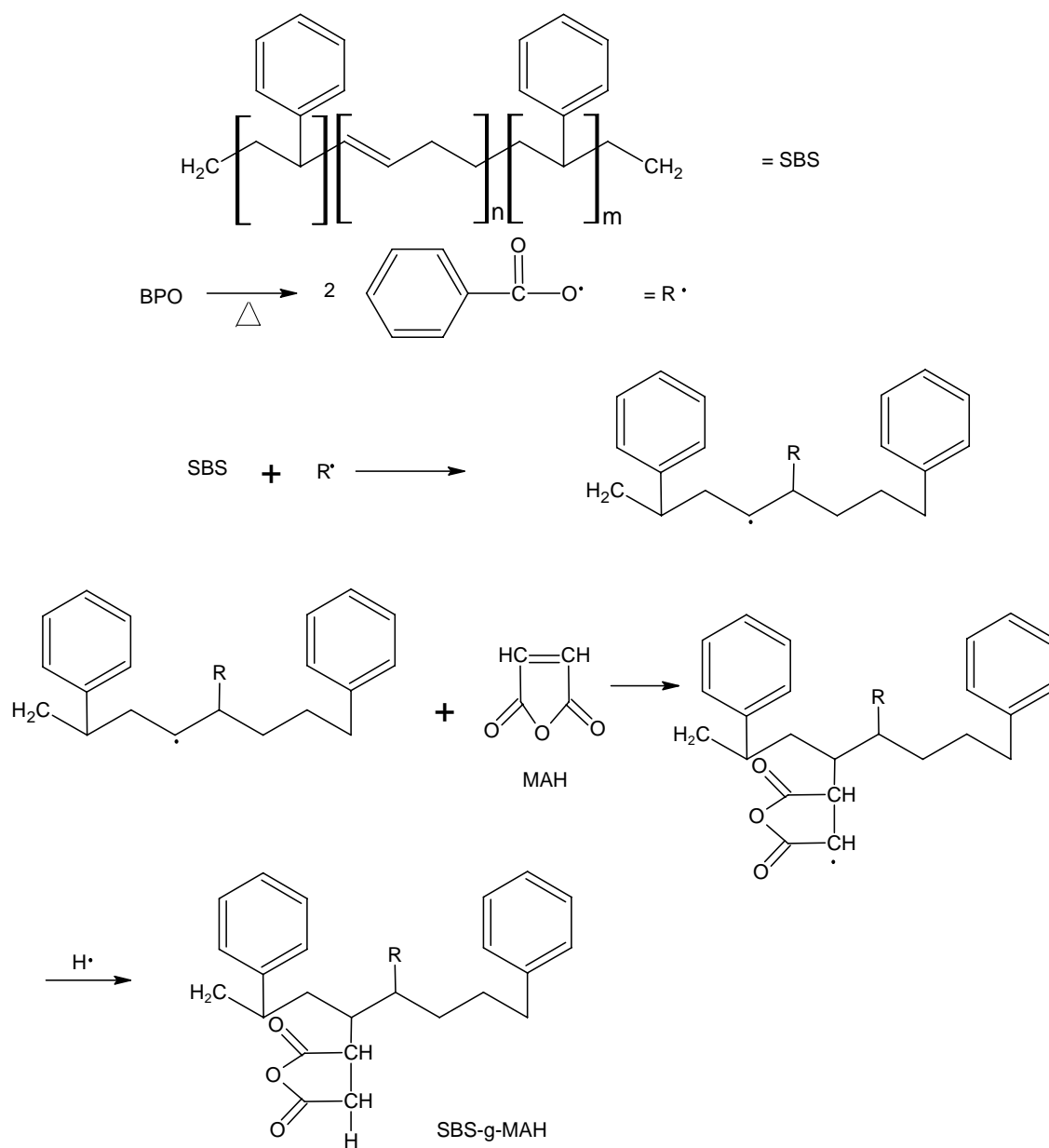


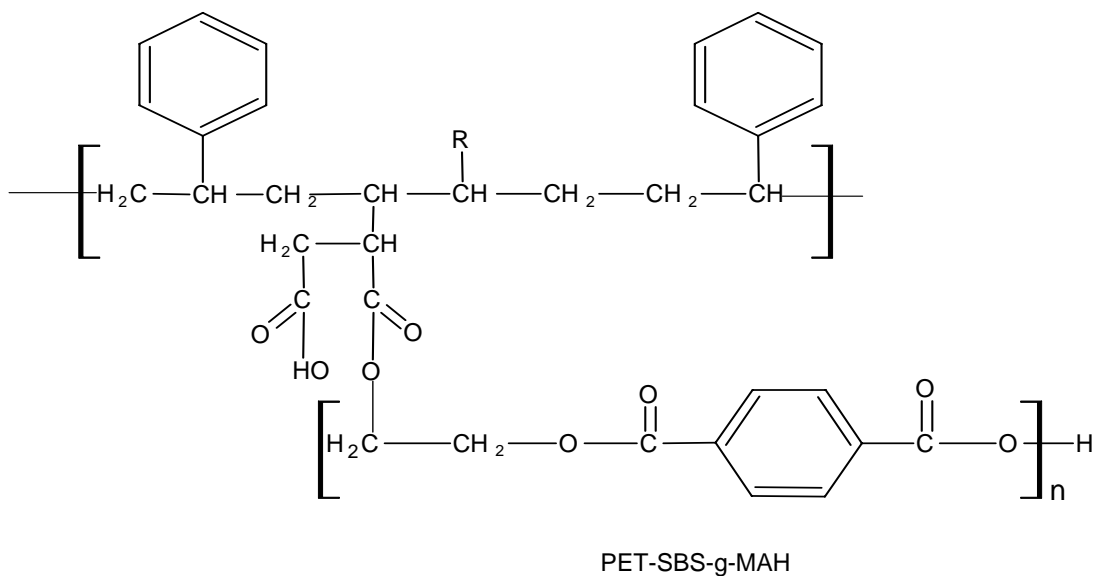
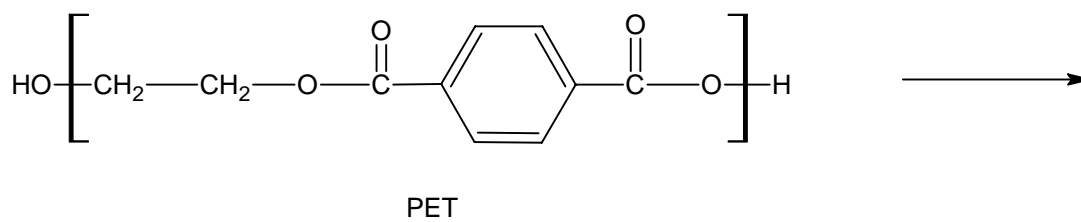
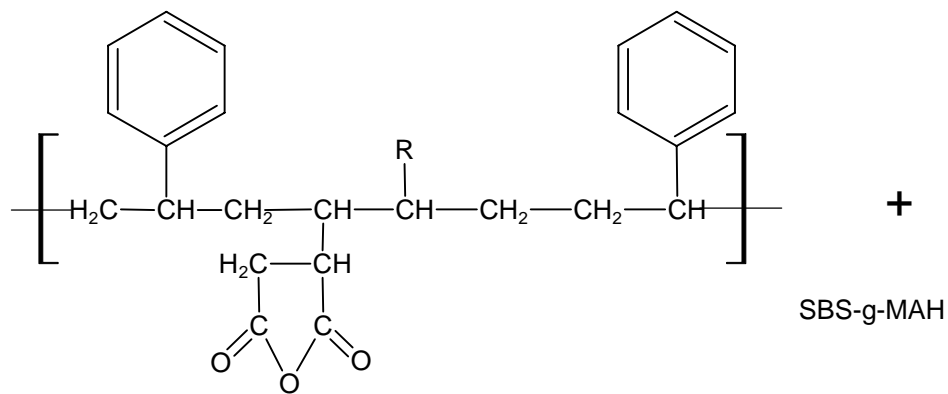
PET



PET-SBR-g-MAH

Injerto para el hule SBS lineal:





## 4.2 Resistencia al impacto y tracción

La Tabla 3 muestra los resultados preliminares obtenidos de las pruebas mecánicas a tensión y de impacto Izod ranurado del PET virgen, PET+ bentonita sin alguna modificación química, PET+ hules SBR y SBS sin injerto, PET+ hules SBR y SBS con injerto de MAH y las mezclas de PET+ hules injertados y arcilla sin modificar.

Como los resultados indican, cuando bentonita sin modificar es adicionada al PET y se procesa la mezcla por extrusión la resistencia a la tensión y el Módulo de Young no se ven afectados, sin embargo la deformación a la fractura y por ende la Tenacidad y Energía para la fractura presentan una disminución considerable en los valores, con respecto al PET virgen. A 2 % de arcilla la deformación a fractura ha disminuido hasta en un 95 % y la resistencia al impacto un 48 %. El efecto de la arcilla en el PET no mejora las propiedades de éste.

Si al PET se le adicionan hules sin modificar, arbitrariamente (5 phr), la Resistencia a la fractura se incrementa hasta en 70% y la resistencia al impacto hasta 23%, sin embargo la deformación a la fractura presenta un decremento del 99%. Es decir tampoco la adición de hule sin modificar mejora las propiedades del PET.

De los resultados anteriores es claro que la afinidad entre las fases es prácticamente nula, es necesario aumentar esta compatibilidad injertando en los hules grupos polares reactivos (MAH) que puedan reaccionar con los hidroxilos terminales de las cadenas moleculares del PET y también que sea capaz de tener alguna interacción con la superficie de la arcilla. Así cuando 7 phr de hules injertados con MAH son procesados junto con el PET por medio de extrusión la resistencia al impacto presenta un aumento de hasta 82 % pero la deformación a fractura sigue estando en valores muy bajos.

Cuando el PET es formulado con hules modificados (5 phr) y arcilla sin modificar (2 phr) entonces la resistencia al impacto disminuye hasta en 58%, la deformación a fractura hasta 99.5 % y también muestran decrementos las resistencias a tensión y fractura.

Con el fin de evaluar el efecto de la concentración de SBS-g-MAH y SBR-g-MAH en las propiedades de las mezclas se prepararon una serie de formulaciones desde 1 hasta 15 phr de hules con PET, y se mantuvo constante la concentración de arcilla en 1 phr. Los resultados que se observan en las Tablas 3 y 4 indican en general que el hule injertado y la arcilla afectan de manera considerable la resistencia al impacto y la deformación a fractura.

Con 3 phr de SBS-g-MAH y 1 phr de arcilla en la mezcla con PET mejora la propiedad de impacto en 222 % pero la deformación sigue siendo baja. Ver Tabla 4.

Con 5 phr de SBR-g-MAH y 1 phr de arcilla en la mezcla con PET la resistencia al impacto tiene un aumento de 212 % pero la deformación a fractura es aún más baja que cuando se utiliza SBS-g-MAH. Ver Tabla 5.

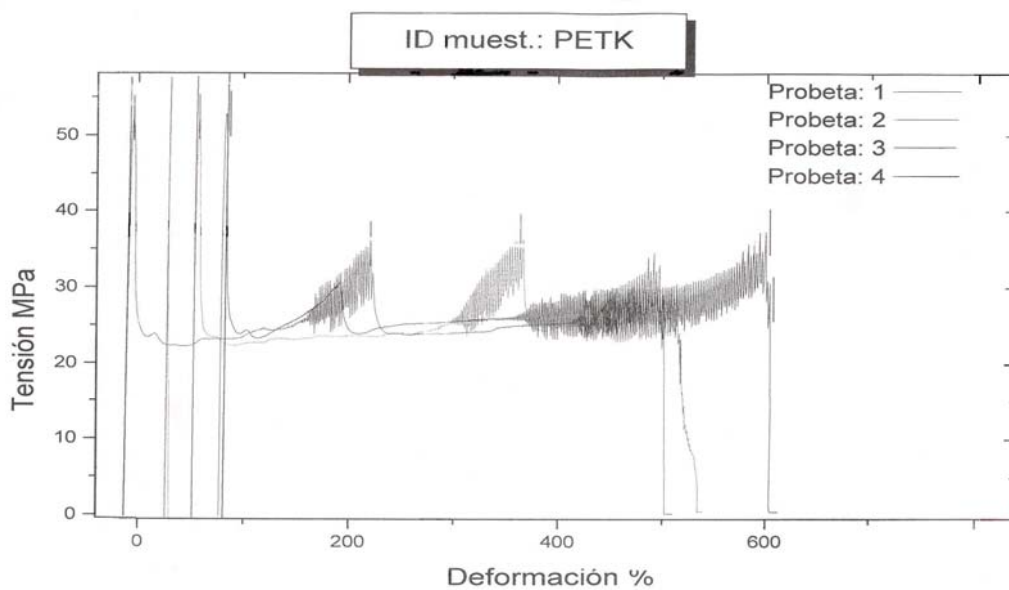
Por los resultados anteriores se escogieron las formulaciones de PET con SBS-g-MAH (3 phr) y SBR-g-MAH (5 phr), ambas con 1 phr de arcilla, para determinar el efecto de la concentración de arcilla en éstas. Así, se realizaron experimentos con concentraciones de arcilla de 0.5, 1.5 y 2.0 phr. Como se presenta en las Tablas 6 y 7 para estas concentraciones de arcilla las formulaciones con hule SBR-g-MAH siguen presentando baja deformación a la fractura y una resistencia al impacto que no se compara con la determinada cuando se utiliza 1 phr de arcilla (225 J/m), ver Tabla 5. Por otro lado, cuando el PET es mezclado con SBS-g-MAH (3 phr) se encuentra que para las tres concentraciones de arcillas la deformación fractura muestra un aumento sustantivo, como lo muestran los resultados de la Tabla 7. Por ejemplo la formulación con 1.5 phr de arcilla presenta una deformación de 357 % con una resistencia a la tensión de 131 J/m. Se debe señalar que lo más prudente es hacer un balance de propiedades para los fines específicos para los cuales se ocuparán estos nanomateriales.

Entonces, la adición de la arcilla a la matriz del polímero provoca una disminución en las propiedades de tracción, como lo es la deformación, ya que de tener una deformación plástica de 497 % para el PET virgen, se tiene un valor de 15 % en promedio para las formulaciones realizadas. También se presenta un incremento en la resistencia al impacto, aunque este no presenta algún tipo de comportamiento que nos sugiera cual es la conducta que se sigue, ya que, al aumentar el % de arcilla no se tiene una mayor resistencia al impacto y como se puede observar en las tablas 4 y 5. Debido a la compatibilidad existente entre el hule injertado y la matriz de PET se obtiene una mayor resistencia al impacto, ya que, las partículas de hule ahora se encuentran adheridas al polímero y por lo tanto se dificulta la propagación de la fractura, la cual inicialmente se genera en una grieta.

En concreto la adición de arcilla y hule modifica las propiedades mecánicas del PET, sin embargo se observa un efecto de pérdida y ganancia, ya que se tienen mejores propiedades al impacto pero a su vez se reduce la deformación.

El comportamiento que presentan las mezclas y en general, según la clasificación de Carswell y Nason, se tiene una curva cuyas características indican poseer dureza y tenacidad, es decir, aquella donde se observa que después de la deformación elástica inicial el material fluye y luego se deforma plásticamente.

En la Figura 19 se muestra la curva de esfuerzo-deformación para el PET puro, en donde se observa que existe un intervalo de deformación elástica muy pequeño, después se llega a un punto máximo el cual representa el límite elástico, a partir de este punto la fuerza requerida para deformar la probeta disminuye, esto es debido a la aparición de un encuellamiento o estricción, la cual posee un área transversal menor comparada con el área original y por lo tanto se requiere de una menor fuerza para continuar con la deformación. Después presenta un ligero aumento en el esfuerzo consecuencia del endurecimiento de la probeta, en donde las moléculas se orientan y después se deslizan unas sobre otras de manera que se alinean y además generando pequeños huecos, siendo conocido este fenómeno como cavitación, y es así que nuevamente se observa un decremento en el esfuerzo y físicamente se observa el blanquecimiento de la zona central de la probeta, de tal manera que se propaga la formación de huecos que coalescen produciendo la fractura de la probeta.



**Figura 19** Tensión vs Deformación de PET virgen

Formulaciones	Resistencia tensión	Módulo Young	Resistencia fractura	Deformación fractura	Tenacidad	Energía fractura	Impacto Izod. Ranurado	
	MPa	MPa	MPa	%	MPa	J	J/m	
PET Voridian	52.4	1139	25.1	497	130.0	319.0	72	70 RPM
PET+ 1 phr bentonita fundimax	53.7	1118	31.4	23	6.3	15.0	66	70 RPM
PET + 2 phr bentonita fundimax	46.9	1010	39.9	18	4.9	11.6	37	70 RPM
PET + 5 phr SBR	49.7	1161	49.5	5.7	1.4	3.4	89	70 RPM
PET + 5 phr SBS	42.7	1148	42.7	5.4	1.3	3.1	71	70 RPM
PET+ 7 phr SBS-mah	54.1	1168	53.6	6.9	2.0	4.9	131	100 RPM
PET+ 7 phr SBR-mah	37.3	1121	37.3	4.5	0.9	2.1	91	100 RPM
PET+ 5 phr SBS-mah+2 phr clay	31.5	1234	31.1	3.3	0.4	1.2	67	120 RPM
PET+ 5 phr SBR-mah+2 phr clay	20.5	1202	20.5	2.3	0.2	0.6	30	120 RPM

**Tabla 3.** Resultados mecánicos de mezclas de PET, hules y arcillas.

Tensión(c.max) MPa	Módulo de Young (MPa)	Tensión(c.ult) MPa	Tenacidad MPa	Energía J	Deformación %	%SBS-g-MAH	IZOD J/m	bentonita %
56.3	1010	37.8	11.0	28	17	1	105	1
55.4	936	25.8	17.1	43	26	3	232	1
39.5	1266	39.5	0.8	2	4	5	82	1
54.2	847	37.6	12.3	31	20	7	165	1
52.1	795	25.2	20.8	52	28	9	166	1
50.8	863	35.3	13.2	34	19	11	218	1
51.7	917	36.4	10.7	27	19	13	225	1
51.8	843	51.8	7.4	19	8	15	180	1

**Tabla 4.** Resultados mecánicos de mezclas de PET-SBS-g-MAH y arcillas.

tensión(c.max)	módulo	tensión(c.ult)	tenacidad	energía	deformación	%SBR-G-MAH	IZOD	bentonita %
52.8	1286	52.8	1.9	5	5	1	162	1
46.5	1264	46.5	1.1	3	5	3	96	1
47.6	1120	47.6	2.5	6	6	5	225	1
40.7	1040	40.7	1.1	3	5	7	54	1
23.4	992	23.4	0.5	1	3	9	64	1
43.6	849	43.6	2.2	6	7	11	237	1
40.8	766	40.8	1.7	4	8	13	217	1
38.8	810	38.8	2.2	6	7	15	236	1

**Tabla 5.** Resultados mecánicos de mezclas PET-SBR-g-MAH y arcillas

tensión(c.max)	módulo	tensión(c.ult)	tenacidad	energía	deformación	%SBR-G-MAH	IZOD	bentonita %
48.9	851	25.4	4.3	10	14	5	155	0.5
48.4	880	17.7	4.8	12	16	5	173	1.5
48.5	791	17.9	4.7	11	16	5	155	2

**Tabla 6.** Resultados mecánicos de mezclas óptimas de PET-SBR-g-MAH y arcillas

tensión(c.max)	módulo	tensión(c.ult)	tenacidad	energía	deformación	%SBS-g-MAH	IZOD	bentonita %
53.9	1033	20.3	64.0	155	237	3	62.5	0.5
53.2	1015	18.3	96.0	233	357	3	131	1.5
54.0	998	20.3	56.2	137	184	3	107	2

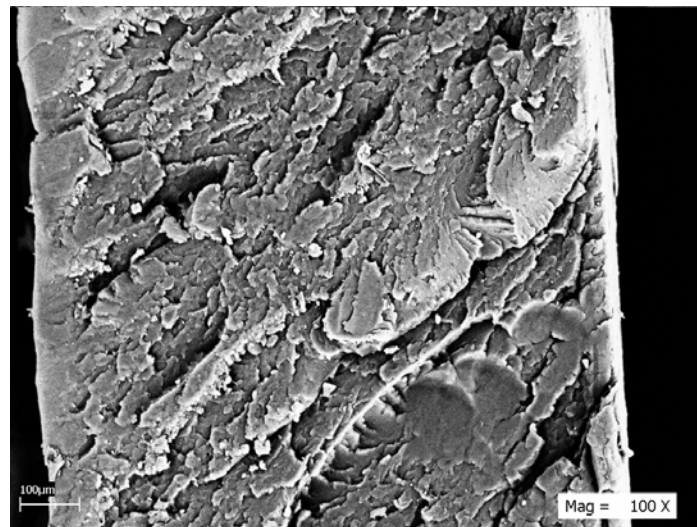
**Tabla 7.** Resultados mecánicos de mezclas óptimas de PET-SBS-g-MAH y arcillas

Todas estas formulaciones se realizan a 120 RPM.

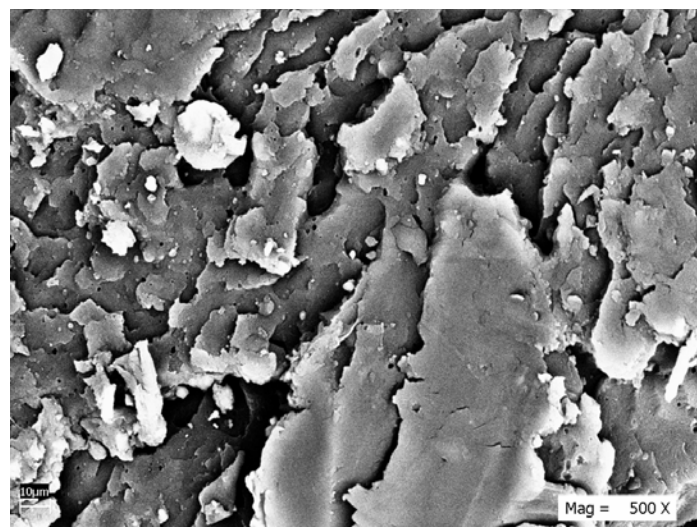


### 4. 3 Morfología de las mezclas.

Con respecto al estudio morfológico, en la Figura 20 se puede observar la micrografía de la superficie de un espécimen que ha sido sometido a la prueba de impacto Izod. La fractura presenta una superficie en desniveles lo que indica que la absorción de energía instantánea debe ser mayor que la del PET virgen. En este caso la resistencia al impacto Izod es de 232 J/m, lo que representa tres veces la resistencia al impacto del PET.



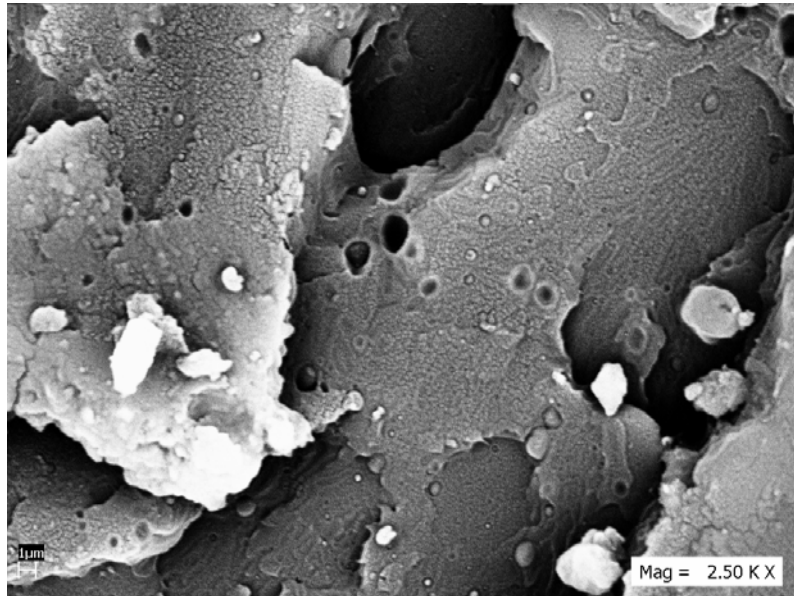
**Figura 20.** Micrografía de la mezcla PET+ 3 phr de SBS-g- MAH a 100x.



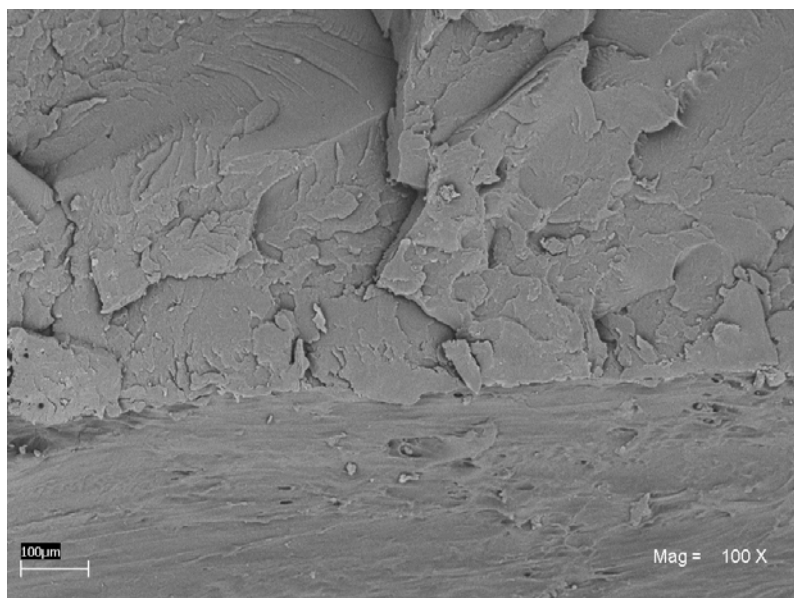
**Figura 21.** Micrografía de la mezcla PET+ 3 phr de SBS-g- MAH a 500x.

La Figura 21 muestra más claramente la superficie en desniveles.

La micrografía de la Figura 22, muestra la irregularidad de la superficie y las pequeñas partículas de SBS-g-MAH que actúan como absorbedor de energía.

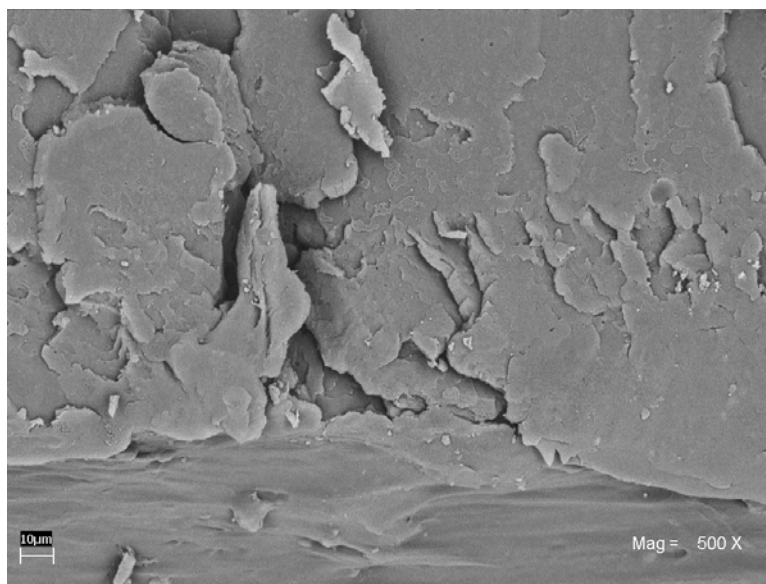


**Figura 22.** Micrografía de la mezcla PET+ 3 phr de SBS-g- MAH a 2500x.

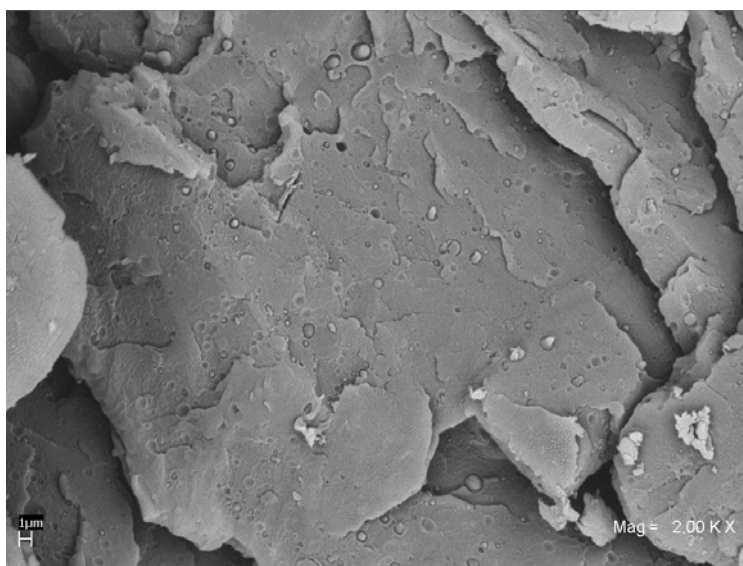


**Figura 23.** Micrografía de la mezcla de PET+ 3 phr de SBS-g-MAH + 1 phr de arcilla bentonita a 100x.

La Figura 23 representa la fractura de la superficie de un espécimen de la prueba de impacto y se puede observar que la adición de arcilla cambia la morfología de la fractura. En este caso hay presencia de zonas de fractura planas.



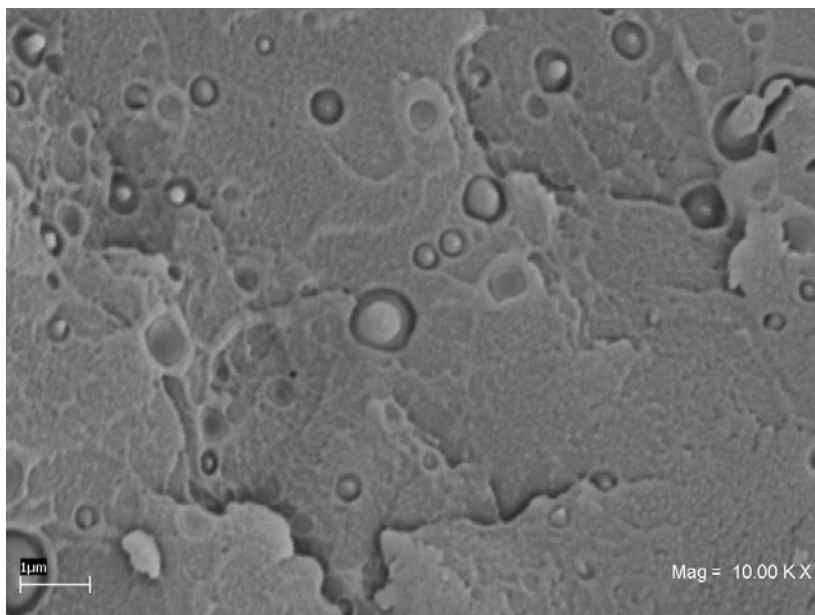
**Figura 24.** Micrografía de la mezcla de PET+ 3 phr de SBS-G-MAH + 1 phr de arcilla bentonita a 500x.



**Figura 25.** Micrografía de la mezcla de PET+ 3 phr de SBS-G-MAH + 1 phr de arcilla bentonita a 2000x.

En la Figura 24 todavía no se pueden percibir, a esta amplificación, las partículas de hule, lo que indica que la arcilla hace que las partículas se distribuyan y dispersen de mejor manera en la matriz polimérica.

En la Figura 25, a 2000x, se observa claramente la excelente distribución de las partículas de hule, con tamaños menores a 1 micra.

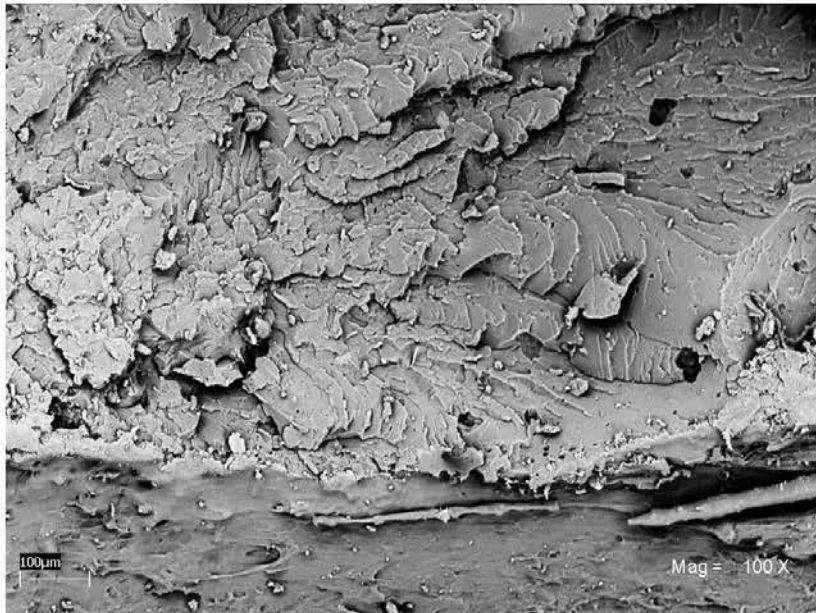


**Figura 26.** Micrografía de la mezcla de PET+ 3 phr de SBS-G-MAH + 1 phr de arcilla bentonita a 10000x.

La micrografía de la Figura 26 presenta sin dudas la excelente distribución de las partículas de hule y el tamaño menor a una micra de la mayor cantidad de partículas. Hay que recordar que, el tamaño, la distribución y la distancia entre partículas reforzantes son los parámetros principales que influyen en la propiedad de reforzamiento al impacto de los materiales.

Por otro lado, las mezclas de PET con hule SBR-g-MAH necesitan de mayor concentración de hule ( 5 phr) en el compuesto para presentar una mejora notable en la propiedad de impacto, en este caso para igualar las propiedades de impacto del hule SBS-g- MAH ( 3 phr), ver Tabla 4.

En la Figura 27, se presenta la micrografía de la superficie fracturada de una muestra con 5phr de SBR-g-MAH y 1 phr de arcilla bentonita. La superficie es irregular, señal inequívoca de una fractura a impacto con una gran absorción de energía.

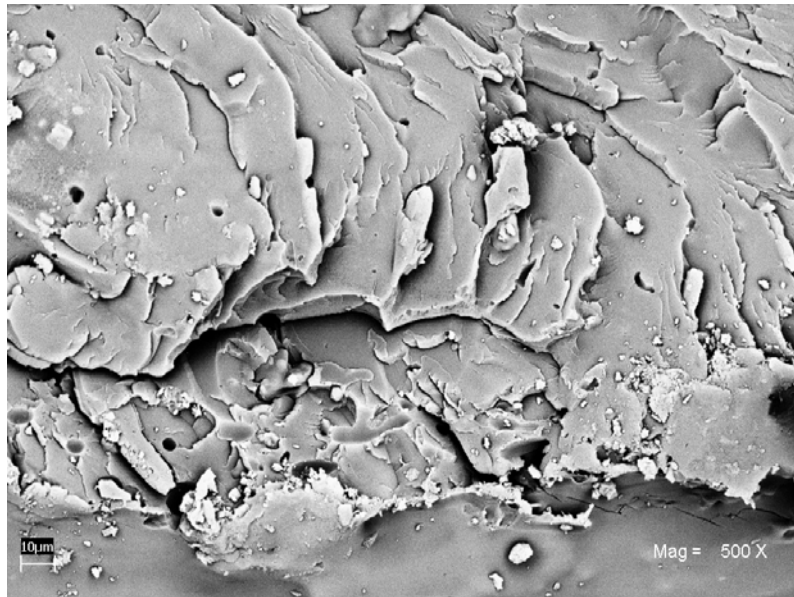


**Figura 27.** Micrografía de la mezcla de PET+ 5 phr de SBR-g-MAH+ 1 phr de arcilla bentonita a 100x.

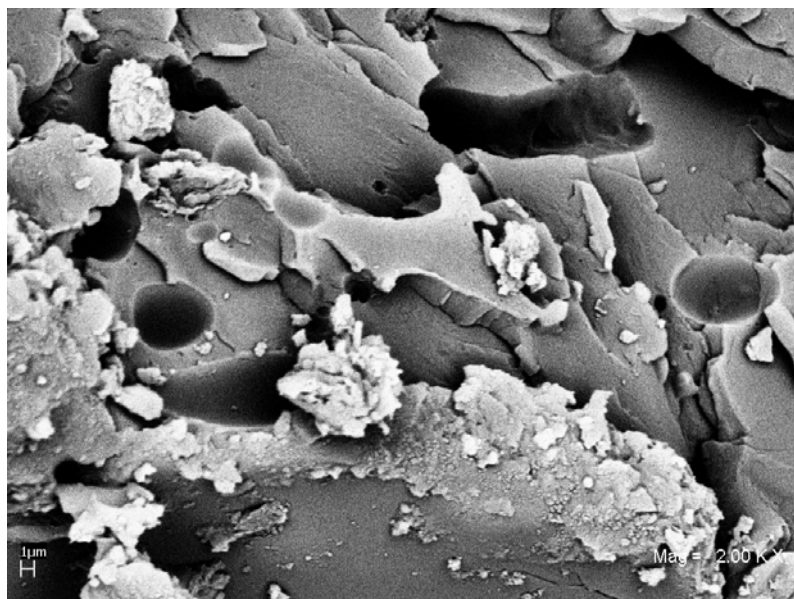
La Figura 28, representa la misma fractura pero a mayor magnificación para poder evaluar mejor la morfología y el efecto del hule y la arcilla. Se observa que las partículas de hule no tienen la compatibilidad deseada y por ende la concentración de hule debe ser mayor para producir la misma resistencia al impacto.

Los agujeros que presenta la micrografía de la Figura 29 son señal clara de la poca afinidad de las partículas de hule SBR-g-MAH con la matriz polimérica. Aquí hay que indicar que para aumentar la compatibilidad de este hule con la matriz polimérica (PET) es necesario incrementar el número de sitios activos en la cadena principal de la parte butadiénica del hule que puedan reaccionar con los hidroxilos terminales de las moléculas de PET.

Finalmente se puede decir que las partículas de hule (ya sea SBR radial ó SBS lineal injertado con MAH) en la matriz del PET absorben la energía de fractura sin embargo se crea la formación de grietas, aún así se tiene un pequeño incremento en la resistencia al impacto, sin ser esta muy superior a la del PET virgen, por lo que, en todos los casos anteriores, no se logra obtener una fractura dúctil y esta solo se presentaría en el caso de existir una buena compatibilidad de las partículas de hule en la matriz polimérica.



**Figura 28.** Micrografía de la mezcla de PET+ 5 phr de SBR-g-MAH+ 1 phr de arcilla bentonita a 500x.



**Figura 29.** Micrografía de la mezcla de PET+ 5 phr de SBR-g-MAH+ 1 phr de arcilla bentonita a 2000x.

#### 4.4 Determinación del porcentaje de cristalización

Los valores presentados a continuación se obtuvieron a partir de calorimetría diferencial de barrido (DSC) a una velocidad de calentamiento de 10 °C / min en un intervalo de temperatura de 25-300 °C y en una atmósfera de nitrógeno.

El porcentaje de cristalinidad se calculó teniendo una entalpía de fusión  $\Delta H_m^\circ$  de 117.6 J/g para el PET puro, de acuerdo a la ecuación:

$$\% \text{Cristalinidad} = \left( \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^\circ} \right) * 100$$

Donde  $\Delta H_m$  es el área bajo la curva en el termograma del DSC.

MUESTRA	$\Delta H$ fusión(J/g)	% de Cristalización
PET	36.28	30.85
PET+1phr arcilla bentonita	37.61	31.98
PET + 2 phr arcilla bentonita	37.88	32.21
PET + 5phr SBS	34.21	29.09
PET + 5phr SBR	31.75	27.00
PET+5phr SBR-g-MAH + 0.5 phr de arcilla bentonita	29.57	25.14
PET+5phr SBR-g-MAH + 1 phr de arcilla bentonita	25.81	21.95
PET+5phr SBR-g-MAH + 1.5 phr de arcilla bentonita	28.54	24.27
PET+5phr SBR-g-MAH + 2 phr de arcilla bentonita	29.32	24.93
PET+ 3phr SBS-g-MAH +0.5 phr arcilla bentonita	27.99	26.31
PET+ 3phr SBS-g-MAH +1 phr arcilla bentonita	30.94	23.80
PET+ 3phr SBS-g-MAH +1.5 phr arcilla bentonita	33.47	28.46
PET+ 3phr SBS-g-MAH +2 phr arcilla bentonita	26.98	22.94

**Tabla 8** Resultados de porcentaje de cristalización

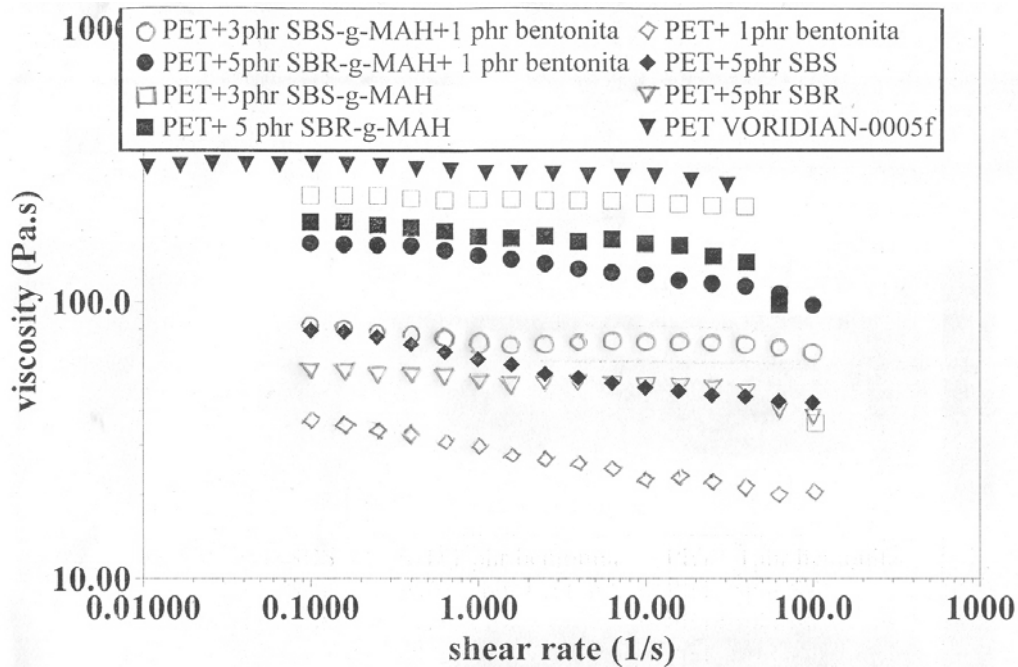
En la Tabla 8 se muestran los valores de  $\Delta H_f$  y el % de cristalización obtenidos a partir de la técnica DSC. De antemano se sabe que el PET es un polímero que cristaliza, sin embargo, al agregar arcilla el porcentaje de cristalización es aun mayor que el del PET virgen y esto se puede atribuir al efecto que tiene la arcilla dentro de la matriz polimérica funcionando como un agente nucleante.

Debido a que la estructura molecular del PET es plana, este posee una estructura ordenada, lo cual facilita un acomodo “laminar” entre las cadenas moleculares lo que provoca formación de cristales, sin embargo, se presenta una disminución en el porcentaje de cristalinidad para todas las muestras donde el PET se mezcla con los hules, esto es debido a que impiden el ordenamiento molecular a pesar de no existir interacción alguna entre ambos. Pero el porcentaje de cristalinidad más baja es en aquellas mezclas donde se utiliza hule injertado, es decir, aquellos hules que posee grupos funcionales afines a los del PET por lo que existe una interacción que a su vez modifica el reacomodo de las moléculas, lo anterior se explica suponiendo que existe un acomodo paralelo entre las moléculas de PET, pero cuando se agrega alguna otra molécula, como lo es el hule, pues se tendría un acomodo totalmente diferente lo que dificultaría la cristalización.

#### 4.5 Propiedades Reológicas

La determinación de las propiedades reológicas fueron obtenidas a través de un reómetro de platos paralelos a una temperatura de 270 ° C. Previamente las muestras se secaron durante 12 horas con el fin de eliminar la humedad.

A continuación se muestra los resultados obtenidos:



**Figura 30** Viscosidad vs Rapidez de corte



De acuerdo con la Figura 30 se observa que al utilizar hule, hule-injertado o arcilla, los valores de viscosidad se reducen. Existe una disminución drástica en la viscosidad del PET para la mezcla PET + 1 phr arcilla bentonita y esto es a que la arcilla al orientarse en el sentido del flujo necesita de una menor fuerza para iniciar el movimiento.

Sin embargo, un aspecto muy notorio que se observa en la Figura 30 es que las mezclas PET-hules y PET-hules-g-MAH también presentan viscosidades menores a la del PET virgen, y esto quizá se deba a la distribución de los pesos moleculares, es decir, que las moléculas de alto y medio peso molecular del PET interaccionan con las moléculas de hules las cuales son muy grandes y que el resto de las moléculas de bajo peso molecular circunden a las demás moléculas, por lo que se presentaría una disminución en la viscosidad de las mezclas.

Otro punto importante es la velocidad de extrusión, donde se observa que las muestras que se extrudieron a 70 RPM poseen una viscosidad muy por debajo que la del PET virgen, lo anterior es consecuencia del tamaño de partícula el cual es grande en comparación con el que se tiene si se trabaja a mayores revoluciones, como fueron extrudidas el resto de las mezclas a 120 RPM.

A esta última velocidad de extrusión se presentan tamaños de partícula menores y por ende mayor área superficial que permite una mayor interacción con las otras moléculas circundantes, lo contrario a lo que ocurre en partículas de mayor tamaño que poseen menor área superficial y por lo tanto menor interacción. En ambos casos se ve reducida la viscosidad de las mezclas.

## CONCLUSIONES

En general se tienen los siguientes puntos concluyentes:

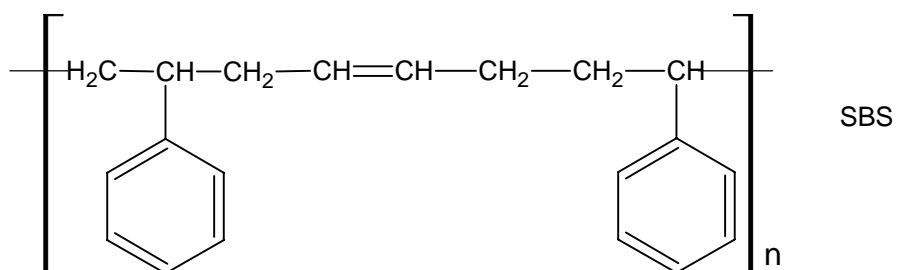
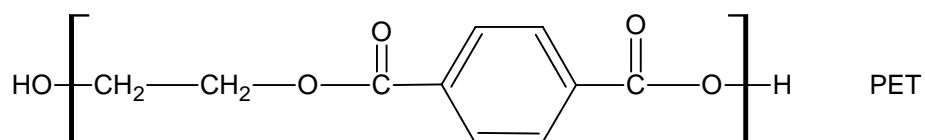
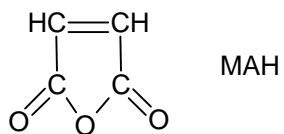
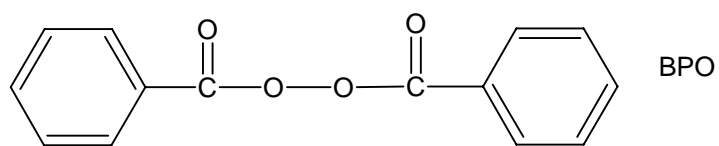
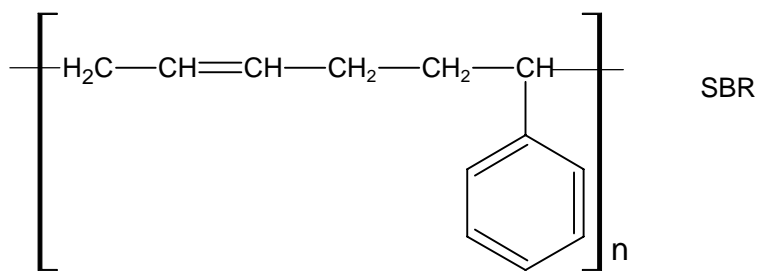
- ❖ La adición de arcilla en las mezclas de PET y hules mejoran la distribución y regularizan el tamaño de las partículas de hule.
- ❖ Se encontró que para la mezcla PET y hule SBR-g-MAH es necesario una concentración de 5 phr de hule para lograr el mejor reforzamiento en lo que se refiere a resistencia al impacto, resistencia a la fractura, siendo el efecto contrario, es decir, una disminución en las propiedades de deformación a fractura y tenacidad.
- ❖ Se encontró que para la mezcla PET-SBSg-MAH la concentración de hule es menor, 3 phr, para obtener la misma resistencia al impacto que la producida con el hule SBR-g-MAH.
- ❖ La concentración de 1 phr de arcilla bentonita sin tratamiento superficial coadyuva al mejoramiento de la resistencia al impacto y deformación a la fractura.
- ❖ A pesar que el hule SBS lineal contiene una menor cantidad de parte butadiénica que el hule SBR radial también proporciona un excelente reforzamiento en la propiedad de impacto.
- ❖ Se presenta una disminución del % de cristalización con la adición de hule.

Se puede decir que el incremento en las propiedades mecánicas y en específico la resistencia al impacto en gran parte se debe a dos aspectos, el primero a las condiciones de procesamiento que se determinaron para el PET, ya que este es un polímero cristalizante y que depende mucho de su procesamiento, es por esto que se debe tomar en cuenta la humedad, velocidad del husillo del extrusor, tiempo de residencia dentro del extrusor, perfil de temperaturas, tiempo de enfriamiento y velocidad de inyección. En segundo lugar a la compatibilidad generada a través de la funcionalización de MAH en los hules, donde se pudo determinar que una pequeña cantidad de puntos activos que se lograron injertar es suficiente para proporcionar enlaces que reaccionen con el PET.

Es de gran importancia hacer énfasis en que el objetivo principal de este trabajo se cumplió al obtener 3.2 veces más la resistencia al impacto del PET virgen el cual posee una energía de absorción al impacto de 72 J/m comparada con la mejor formulación de PET +3 phr SBS-g-MAH + 1 phr arcilla bentonita con 232 J/m.

Se recomienda para una continuación de este trabajo profundizar en el estudio del mecanismo fisicoquímico por el cual estos fenómenos se hacen presentes en este sistema.

## Apéndice I Fórmulas Químicas



APÉNDICE II Especificaciones de materia prima

SALES SPECIFICATION

FOR "EASTMAN" PET CB12	SPECIFICATION NO. CB12-9
	NUMBER OF PAGES 1
	EFFECTIVE DATE July 1, 2006

A. GENERAL

A-1. This specification describes a grade of clear copolyester in the form of pellets which must meet all of the requirements listed in Section B when tested as directed by the referenced methods.

B. PROPERTIES AND TEST METHODS

B-1.	<u>Intrinsic Viscosity</u> AN-G-V-1	0.84 +/- 0.02	VGAS-A-
	equivalent)		(or
B-2.	<u>Color:</u> AN-G-RS-0001		VGAS-A-
	CIE L*	74.5 minimum	
	CIE a*	-3.0 to 0.0	
	CIE b*	-2.7 to 0.1	
B-3.	<u>Fines</u> AN-G-GA-1	0.05 wt. %	VGAS-A-
	equivalent)	maximum	(or
B-4.	<u>Acetaldehyde</u> AN-G-GC-2	3 ppm maximum, residual	VGAS-A-

Product shipments are not tested for acetaldehyde. Samples which are representative of product are tested in a monitor program to ensure that the process capability for acetaldehyde in the polymer is less than the specification limit.

## SOLPRENE 416

### Hoja técnica

El Solprene 416 es un copolímero radial de estireno y butadieno polimerizado en solución con 30% de estireno total, la configuración del polímero le imparte características termoplásticas. Contiene un sistema mixto de antioxidantes no marchantes aprobados por FDA para su uso en contacto con alimentos. Se suministra en polvo o pellet en sacos de 18 Kg.

El S-416 es un polímero esencialmente libre de gel y se utiliza principalmente en la fabricación de duelas para calzado, así como en modificación de plásticos.

Propiedades del polímero	Valores	Método
Viscosidad en tolueno al 5.23 %	11	ASTM D-2857
Materia Volátil (% max.)	0.50	ASTM D-1416
Bloque estirénico (%)	30	ASTM D-3314
Gravedad específica	0.94	ASTM D-297
Antioxidantes (% típico)	1.25	Por adición
Color	blanco	Visual
Melt flor 190°C 5Kg (g/10 min)	<0.5	ASTM D-1238

Propiedades mecánicas en crudo	Valores	Método
Dureza Shore A2	70	ASTM D-2240
Tensión (MPa)	17	ASTM D-4703
Elongación (%)	800	ASTM D-4703

El Solprene es una marca registrada de las Industrias Negromex, S.A de C.V.

**Product Description**

Styrolux 3G55 Q420 is a thermoplastic styrene-butadiene block copolymer which is suitable for film and sheet extrusion, and thermoforming. It offers an outstanding combination of crystal clarity and excellent toughness. It was designed to provide greater GPPS acceptance than conventional grades.

<b>RHEOLOGICAL</b>	<b>ASTM Test Method</b>	<b>Property Value</b>
Melt Flow Rate (200 °C/5 Kg), g/10min.	D-1238	15
<b>PHYSICAL</b>	<b>ASTM Test Method</b>	<b>Property Value</b>
Density - Specific Gravity, g/cm <sup>3</sup>	D-792	1.01
Mold Shrink, Linear-Flow (in/in)	D-955	0.0065
Water absorption saturated at 23°C, %	D-570	0.07
<b>MECHANICAL</b>	<b>ASTM Test Method</b>	<b>Property Value</b>
Tensile Modulus (2 in/min), MPa (psi)	D-638	
23°C (73°F)		1,170 (170,000)
Tensile Strength, Yield (2in/min), MPa (psi)	D-638	
23°C (73°F)		16 (2,320)
Tensile Elongation, Break, %	D-638	
23°C (73°F)		>300
Flexural Modulus, MPa (psi)	D-790	
23°C (73°F)		760 (110,000)
Flexural Strength, MPa (psi)	D-790	
23°C (73°F)		17 (2,460)
<b>IMPACT</b>	<b>ASTM Test Method</b>	<b>Property Value</b>
Notched Izod Impact @ 23°C (73°F), J/M (ft-lbs/in)	D-256	NB
Instrumented Dart Impact (total energy), J (in-lbs)	D-3763	21 (186.7)
Instrumented Dart Impact (Peak force), J (in-lbs)	D-3763	10 (88.9)
<b>THERMAL</b>	<b>ASTM Test Method</b>	<b>Property Value</b>
DTUL @ 264 psi - Unannealed °C(°F)	D-648	46 (114)
DTUL @ 66 psi - Unannealed °C(°F)	D-648	67 (152)
Coef. of Linear Thermal Expansion, Normal, E-4/°C, mm/mm	E-831	0.72
Vicat, B/1 (120 deg. C/h, 10N), °C(°F)	D-1525	72 (161)
<b>ELECTRICAL</b>	<b>ASTM Test Method</b>	<b>Property Value</b>
Volume Resistivity	D-257	>1E13
Surface Resistivity	D-257	>1E15
Dielectric Constant (1000000 Hz, 0,0394 in)	D-150	2.5
<b>OPTICAL</b>	<b>ASTM Test Method</b>	<b>Property Value</b>
Light Transmission, %	D-1003	90
Refractive Index	D-542	1.570
<b>INJECTION PROCESSING</b>	<b>ASTM Test Method</b>	<b>Property Value</b>
Processing (Melt) Temperature, °C(°F)		180 to 250 (356 to 482)
Mold Temperature, °C(°F)		30 to 50 (86 to 122)

<b>EXTRUSION PROCESSING</b>	<b>ASTM Test Method</b>	<b>Property Value</b>
Melt Temperature, °C(°F)		190 to 230 (374 to 446)
<b>BLOWN FILM PROPERTIES, 1 mil (0.025 mm)</b>	<b>ASTM Test Method</b>	<b>Property Value</b>
Elongation at Break - MD, %	D-882	310
Elongation at Break - TD, %	D-882	350
Tensile Modulus - MD, MPa (psi)	D-882	835 (121,000)
Tensile Modulus - TD, MPa (psi)	D-882	685 (99,300)
Elmendorf Tear - MD, g (lbs.)	D-1922	830 (1.83)
Elmendorf Tear - TD, g (lbs.)	D-1922	339 (0.75)
Haze, %	D-1003	1.6
Oxygen Transmission Rate (23°C/0% RH), cc/100in <sup>2</sup> /day (cc/m <sup>2</sup> /day)	D-3985	500 (7750.0)
Water Vapor Transmission Rate (23°C/100% RH), g/100in <sup>2</sup> /day (g/m <sup>2</sup> /day)	F-1249	1.7 (26.3)
Free Falling Dart, 66cm (16in) - MD, g(lb)	D-1709	331
<b>Note</b>		

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

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

General Information: InfoPoint: 1-800-238-4075  
eMail: [basf\\_infopoint@basf.com](mailto:basf_infopoint@basf.com)  
Web address: <http://www.plasticsportal.com/usa>

## ARCILLA BENTONITA DE SODIO

### Hoja Técnica



Technical Data

#### Lit. G-105 Revised 05/05/06 POLYMER GRADE MONTMORILLONITES

##### General Information:

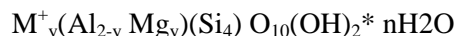
Polymer grade (PG) montmorillonites are high purity aluminosilicate minerals sometimes referred to as phyllosilicates. They are intended for use as additives to hydrophilic polymers such as polyvinylalcohols, polysaccharides and polyacrylic acids. When fully dispersed in these host polymers they create a new category of composite materials called nanocomposites.

##### Loading Levels:

PG montmorillonites are used at loading levels ranging from 1-15% depending upon the degree of hydrogen bonding with the host polymer and the requirements of the application.

##### Morphology and Structure:

Montmorillonites have a sheet-type or platey structure. Although their dimensions in the length and width directions can be measured in hundreds of nanometers, the mineral's thickness is only one nanometer. As a result individual sheets have aspect ratios (L/w) varying from 200-1000, with a majority of platelets in the 200-400 range after purification. The theoretical formula and structure for montmorillonite are:



This exact formula is never seen in nature because central metal ions (Al<sup>3+</sup> and Si<sup>4+</sup>) in the interior crystal lattice have been substituted for lower valence ions such as magnesium, iron, manganese and occasionally lithium. Substitution creates a charge imbalance on the flat surfaces of each platelet. The negative charge imbalance is neutralized by adsorption of hydratable cations, most notably sodium and calcium.

Adsorbed cations can be intentionally substituted by other hydratable cations including organic cations. The degree of potential substitution is expressed as cation exchange capacity, measured in milliequivalents of substitution per 100 grams of mineral.

##### Purity and Color:

All PG grades are purified to a level greater than 98% montmorillonite. Admixture minerals are generally those with specific gravities similar to montmorillonite and include albite, calcite, dolomite, orthoclase and quartz.

Color varies between grades. Color is the result of substitution by iron, titanium and manganese within the lattice structure and depends on the level of substitution and valence states of the cations. Because these metals occupy the central coordination positions within the structure, they cannot be economically removed.



## PHYSICAL PROPERTIES

<b>PROPERTY</b>	<b>PGN</b>
Color	Off White
CEC (meq/100g) $\pm$ 10%	12
Aspect Ratio	300-500
Specific Gravity	2.6
Maximum Moisture (%)	12
pH ( 5% dispersion)	9-10

### Availability:

PG montmorillonites are available in 20 kgs (44 lbs) bags or drums and one metric ton bulk bags.

*For more information on how Nanomers® can work for you, contact Nanocor's Technical Service Group.® Nanomer is a registered trademark of Nanocor, Inc.*



## Lista de Símbolos

$T_g$	Temperatura de transición vítrea
$T_c$	Temperatura de cristalización
$T_m$	Temperatura de fusión
$\lambda$	Longitud de onda
$\theta$	Ángulo de incidencia
$d$	Distancia entre capas
$\eta$	Viscosidad de corte
$\sigma$	Esfuerzo cortante
$\dot{\gamma}$	Rapidez de corte
$De$	Número de Deborah
$G^*$	Módulo complejo
$G'$	Módulo de almacenamiento
$G''$	Módulo de pérdida
phr	Partes por cien de resina
RPM	Revoluciones por minuto
N	Átomo de nitrógeno
F	Átomo de flúor
O	Átomo de oxígeno
H	Átomo de hidrógeno
$\overline{M}_w$	Peso molecular en peso promedio
$\overline{M}_i$	Peso molecular promedio de cada unidad repetitiva
$\overline{M}_n$	Peso molecular en número promedio
$f_i$	Fracción del peso de cadenas de cada unidad repetitiva
$x_i$	Fracción del número de cadenas de cada unidad repetitiva
$\delta$	Parámetro de solubilidad

## Lista de Siglas

HPTA	Hidroxipentiltrimetilamonio
MAH	Anhídrido maleico
PET	Politereftalato de etileno
EPR	Etileno-co-propileno
E-GMA8	Etileno-metacrilato de glicidilo en un 8 % en peso
SEBS	Hule estireno-etileno-butilo-estireno
-g-MAH	Injerto con anhídrido maleico
MMT	Arcilla Montmorillonita
SBR	Hule estireno butadieno radial
SBS	Hule estireno-butadieno-estireno lineal
BPO	Peróxido de benzoílo
TPR	Hules termoplásticos
DEC	Densidad de energía cohesiva
DMT	Dimetiltereftalato
TPA	Ácido tereftálico
EG	Etilenglicol
GR-S	Goverment rubber-styrene
DMC	Dimetilacetamida
IPN	Redes de polímeros interpenetrables
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
IR	Espectroscopia de infrarrojo
SEM	Microscopía electrónica de barrido
THF	Tetrahidrofurano

## BIBLIOGRAFÍA

1. Pinnavaia J. J., Beall G.W. *Polymer-Clay Nanocomposites*. Wiley & Sons, Wiley Series in Polymer Science. New York. 2000: 97-109.
2. Hao J, Lu X, Liu S, Lau SK, Chua YC. Synthesis of Poly(ethylene terephthalate)/Clay nanocomposites using Aminododecanoic Acid-Modified clay and a bifunctional compatibilizer. *J. Appl. Polym Sci* 2006; 101: 1057-1064.
3. Barber GD, Calhoun BH, Moore RB. Poly(ethylene terephthalate) ionomer based clay nanocomposites produced via melt extrusion. *Elsevier* 2005; 46: 6706-6714.
4. Soto Castruita Enrique. Estudio de la mezcla polimérica PET-EPDM. Facultad de Química, UNAM. México, D.F. 2000.
5. Loyens W, Groeninckx G. Rubber toughened semicrystalline PET: influence of the matrix properties and test temperature. *Elsevier* 2002; 44: 123-136.
6. Fung KL, Li RKY. A study on the fracture characteristic of rubber toughened poly(ethylene terephthalate) blends. *Elsevier* 2005; 24: 863-872.
7. Wang Y, Gao J, Ma. Y, Agarwal U. Study on mechanical properties, thermal stability and crystallization behavior of PET/MMT nanocomposite. *Elsevier* 2006; 37: 399-407.
8. Ke YC, Lang C, Qi Z. Crystallization, properties and crystal and nanoscale morphology of PET-clay nanocomposite. *J. Appl. Polym Sci* 1999; 71: 1139-1146.
9. Lee SS, Ma YT, Rhee HW, Kim J. Exfoliation of layered silicate facilitated by ring-opening reaction of cyclic oligomers in PET-clay nanocomposites. *Elsevier* 2005; 46: 2201-2210.
10. Sanchez Solís A, Estrada MR, Cruz MJ, Manero O. On the production of compatibilized polyethylene terephthalate-styrene butadiene rubber blends. *Adv. in Poly Technol* 2000; 19(1): 34-40.
11. Billmeyer, Fred W. *Ciencia de los polímeros*. Ed. Reverté. 1978
12. Askeland R. Donald. *La ciencia e ingeniería de los materiales*. Grupo Editorial Iberoamérica. 1985.

13. A.J. Pennings Bundle- Like Nucleation and longitudinal grow of fibrilar polymer crystales from flowing solution. *Journal of Polymer Science, Polymer Simposium* 1977; 59: 55-86.
14. Ureta Barrón Ernesto. *Polímeros: Estructura, propiedades y aplicaciones*. Ed. Limusa. 1989.
15. Olabisi Olagoke. *Handbook of thermoplastic*. Marcel Dekker, Inc. 1997: 449-462
16. Enciclopedia del plástico. Instituto Mexicano del plástico Industrial. Tomo II. 2000: 191-206.
17. L.W. Hergenrother and C. J. Nelson. Viscosity-molecular weight relation for fractionated poly(ethylene terephthalate). *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1974;12: 2905.
18. J. Y. Jadhav and S. W. Cantor. Polyesters, thermplastic. *Enciclopedia of Polymer Science and Enginnering*. John Wiley and Sons, New Cork, 1988; 12: 217.
19. K. H. Illera. Heat of fusion and specific volume of poly(ethylene terephthalate) and poly(butylene terephthalate). *Colloid Polym. Sci.* 1980; 258: 117.
20. Enciclopedia del plástico. Instituto Mexicano del plástico Industrial. Tomo I. 2000.
21. H.J. Stern. *In rubber technology and manufacture*. C.M. Blow and C. Hepburn, Ed. Butterworth Scientific, London. 1982.
22. W.M, Saltman. *In rubber technology*. M. Morton, Ed. Van Nostrand Reinhold. New York, 1973.
23. Hofmann Werner. *Rubber Technology Handbook*. Hanser. 1989.
24. Balubit Robert O. *The Vanderbilt rubber handbook*. Company, INC. 1978.
25. N. C. Liu, W. E. Baker. *Advances in Polymer Technology*. 1992; VII (4): 249-262.
26. Sperling L.H. *Introduction to physical polymer science*. 4<sup>th</sup> Edition. Wiley-Interscience. New York. 2006.
27. R.P. Kambour, Robertson R. E. *The mechanical properties of plastics*. Polymer Science, a Materials Science Handbook. Elsevier.
28. Giannelis E. P., Krishnamoorti R, Manias E. *Advances in Polymer Science*. 1999; 138: 107-149.

29. Domínguez J., Schifter I. *Las arcillas: El barro noble*. Fondo de Cultura económica. 1992.
30. Haydn H. M. *Industrial Inorganic Chemicals and Products*. Wiley-VCH. 1998; 2: 1389-1431.
31. Phillip B, Messersmith, Emmanuel P., Giannelis. *Chemistry of Materials*. 1993; 5(8): 1064-1066.
32. Weaver, C. E.& Pollard, L.D. *The Chemistry of Clay Minerals*. Elsevier 1973.
33. Grim Ralph E. *Clay Mineralogy*. International Series in the Earth and Planetary Sciences. Ed. Mc. Graw-Hill, Inc. USA 1968.
34. Romo A. *Nanocompuestos Poliméricos*. Tesis Monográfica., Facultad de Química, UNAM. México, D.F 2002.
35. X. Fu, S. Qutubuddin. *Polymer*, 2001; 42(2): 807-813.
36. Romero Ibarra Issis. *Nanocompuestos a base de PET y arcillas químicamente modificadas*. Facultad de Química, UNAM. México. D.F., 2003.
37. Enciclopedia del plástico. Instituto Mexicano del plástico Industrial. Tomo III. 2000: 323-396.
38. Xanthos M. *Reactive Extrusion: Principles and Practice*. Ed. Hanser. 1992
39. Anguita Delgado, Ramón. *Moldeo por Inyección*. Editorial Blume. 1975.
40. Seymour, Raymond B.& Characher, Charles E. Jr. *Introducción a la química de los polímeros*. Editorial Reverté. 1995.
41. Harris Daniel C. & Bertolucci Michael D. *Symmetry and Spectroscopy: And Introduction to vibrational and Electronic Spectroscopy*. Dover Publication, INC. New York. 1989: 93-94
42. L. C. Sawyer and D.T Grubb. *Polymer Microscopy*. 2<sup>nd</sup> ed. Chapman and Hall. London, 1996.
43. H.A. Barnes, J. F. Hutton and K. Walters. *An Introduction to Rheology*. Rheology Series 3, Elsevier. 1989.
44. Collyer A.A. *Techniques in rheological measurement*. Chapman and Hall.1993.
45. Solprene 416. Industrias Negromex. S.A Certificado de Calidad A-01065. Agosto (1996).
46. González Ramírez Jorge. *Propiedades de superficie de nanocompuestos de polietilentereftalato y arcillas*. México, D.F. 2005.
47. N. G. Taylor, R. Metha, V. Komar. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1989; 38: 359-371

48. ASTM D638-91. Tensile Properties of Plastics. Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia, USA, 1993.
49. ASTM D256-92. Impact Resistance of Plastics and Electrical Insulating Material. Annual Book of ASTM Standards. Easton MD, USA, 1993.