



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA

FACULTAD DE QUÍMICA

NANOCOMPUESTOS DE POLIPROPILENO Y
ARCILLAS

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRA EN INGENIERÍA QUÍMICA

MATERIALES - POLÍMEROS

PRESENTA:

I. Q. EDITH ZARCO SILVA

ASESOR DE TESIS: **DR. OCTAVIO MANERO BRITO**

COASESOR: **DR. ANTONIO SÁNCHEZ SOLÍS**



2008

JURADO ASIGNADO:

Presidente: DR. ANTONIO SÁNCHEZ SOLÍS
Secretario: M. EN C. MARCO ANTONIO URESTI MALDONADO
Vocal: DR. MODESTO JAVIER CRUZ GÓMEZ
1er. Suplente: DR. ÁNGEL ENRIQUE CHÁVEZ CASTELLANOS
2do. Suplente: M. EN C. MINERVA ESTELA TELLEZ ORTIZ

Lugar o lugares donde se realizó la tesis:

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

ASESOR DE TESIS:

DR. OCTAVIO MANERO BRITO

FIRMA

COASESOR:

DR. ANTONIO SÁNCHEZ SOLÍS

FIRMA

Agradecimientos

Esta tesis se desarrollo en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la supervisión del Dr. Octavio Manero Brito y con apoyo de una beca derivada del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACyT.

Agradezco al Dr. Octavio Manero Brito por su apoyo.

Al Dr. Antonio Sánchez Solís por la orientación que me brindo para la realización de este trabajo, por todos sus consejos, el apoyo, la confianza que deposito en mi y los conocimientos que me transmitió pero sobre todo por la enorme paciencia que tuvo durante las horas de trabajo.

Un especial agradecimiento, a todo el personal del Instituto de Investigaciones en Materiales quienes me apoyaron durante la realización de las diferentes pruebas:

Al Químico Miguel Ángel Canseco Martínez, en el área de Caracterización química, física y térmica de polímeros

Al M. En C. Alfredo Maciel Cerda, en el área de Pruebas mecánicas de materiales.

Al Ing. Químico Ernesto Sánchez Colín, en el área de Procesamiento de polímeros.

A Guadalupe Sánchez, por su ayuda, aportación de material para complementar el trabajo y sobre todo por sus consejos y orientación.

A Elizabeth Bonilla, por su apoyo durante la realización de los diferentes experimentos.

A Fausto Calderas, por brindarme su apoyo en la orientación de diferentes conceptos para la elaboración del presente trabajo.

Al Dr. José Guzmán Mendoza en el Microscopio electrónico.

A la Dr. Mirna Estrada Yáñez, en el área de Laboratorio de química.

I. Q. Leticia Baños, por la determinaciones de rayos X.

A CONACyT por la beca recibida.

Dedicatoria

Este trabajo se lo dedico a mis padres Elia e Inocencio a quienes admiro por todo el esfuerzo que han realizado por brindarme una educación profesional, además de todo el amor que me han dado, todo su cariño, comprensión, apoyo, por todos los consejos que he recibido y que me han alentado en todo momento. Gracias por creer en mí, por escucharme por orientarme y por ayudarme. Los quiero mucho.

También dedico esta tesis a mis hermanas Mónica y Ana, por comprenderme y divertirme en los momentos más difíciles. A mis bebés Lalito y Emiliano por enseñarme a ver los problemas de diferente forma. A mi cuñado, tíos y primos que me han demostrado la importancia de una familia unida.

También dedico esta tesis a todos mis amigos que me han ayudado a superar mis miedos, inseguridades y sobre todo mis nervios. A Caro, por la amistad que me has brindado durante todos estos años; Vero, por todos tus consejos y apoyo incondicional; Deivid, por todo el apoyo que me diste, por tu manera tan particular de explicarme todas mis dudas, por tu amistad y sobre todo la confianza mutua; Alita, por apoyarme y escucharme en todo momento.

Pero sobre todo dedico este trabajo a dos personas que siempre han estado conmigo, y de quienes he recibido sabios consejos, además de que en ellos deposito toda mi fe y toda mi confianza. Gracias Lalo, Gracias Edu.

Gracias Dios.

Índice

Índice de Abreviaturas	1
Resumen	2
Abstract	3
Objetivo	4
Hipótesis	5
Introducción	6
Capítulo I	
1. Generalidades	8
1.1 Mezclas poliméricas	8
1.2 Polipropileno	8
1.2.1 Propiedades del polipropileno	14
1.2.2 Propiedades para el moldeo por inyección del polipropileno	18
1.2.3 Propiedades para la extrusión del polipropileno	19
1.3 Anhídrido maleico injertado en polipropileno (PP-g-AM)	19
1.4 Nanopartículas	26
1.4.1 Bentonita	26
1.4.2 Bentonita modificada	29

1.5 Nanocompuestos poliméricos	32
1.5.1 Nanocompuestos	32
1.5.2 Estructura de nanocompuestos	35
1.5.3 Métodos de preparación de nanocompuestos poliméricos	36
1.5.4 Nanocompuestos con polipropileno	37
1.6 Técnicas de caracterización	40
1.6.1 Análisis térmicos	40
1.6.2 Termogravimetría (TGA)	40
1.6.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	41
1.6.4 Pruebas mecánicas	43
1.6.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	46
1.6.6 Difracción de rayos X	47
1.6.7 Espectroscopia de infrarrojo	48
1.6.8 Pruebas reológicas	49
 Capítulo II	
2. Desarrollo experimental	51
2.1 Materiales	51
2.2 Equipo de procesamiento	53
2.3 Procedimiento para la preparación de arcilla modificada	54
2.4 Procedimiento experimental	55
2.5 Diseño experimental	59
2.6 Preparación de nanocompuestos	63
 Capítulo III	
3. Resultados y discusión	68

	<u>Índice</u>
3.1 Propiedades mecánicas	68
3.2 Propiedades térmicas	78
3.3 Espectroscopia de rayos X	79
3.4 Morfología de las mezclas	80
3.5 Pruebas reológicas	88
3.6 Determinación de AM injertado en el polipropileno	91
3.7 Mecanismos de reacción del nanocompuesto	93
 Capítulo IV	
Conclusiones	99
Trabajo futuro	102
Anexo I	103
Anexo II	107
Anexo III	114
Bibliografía	119

Índice de abreviaturas

Anhídrido maleico	AM
Anhídrido maleico injertado en polipropileno	PP-g-AM
Arcilla montmorillonita	mmt
Calorimetría diferencial de barrido	DSC
Capacidad de intercambio catiónico	CIC
Equivalentes	eq
Espectroscopia de infrarrojo	IR
Índice de fluidez	MFR
Índice de flujo de derretido	MFI
Microscopia electrónica de barrido	SEM
Mili equivalentes	meq
Número de equivalentes	No. eq
Peróxido de benzoilo	BPO
Peso molecular	PM
Peso molecular equivalente	PM eq
Polipropileno	PP
Polipropileno de la compañía BP	PP BP
Polipropileno Profax de la compañía Indelpro	PP Profax
Polipropileno Valtec de la compañía Indelpro	PP Valtec
Termogravimetría	TGA

Resumen

El presente trabajo es sobre la producción de nanocompuestos a base de polipropileno y arcilla bentonita. Se utilizaron polipropilenos (PP) con diferentes índices de fluidez y arcilla bentonita pura y químicamente modificada con l-lisina monohidroclorada. A los diferentes polipropilenos se les injertó anhídrido maleico (AM) y el proceso de transformación se realizó vía extrusión reactiva. Las mezclas de PP, AM y arcilla bentonita se llevaron a cabo por medio del proceso de extrusión con monohusillo. Para entender la influencia de las arcillas sobre la matriz polimérica los nanocompuestos se caracterizaron por medio de pruebas mecánicas, térmicas, reológicas, de espectroscopia y microscópicas. Las pruebas mecánicas mostraron que el módulo de Young, se incrementa para las diferentes mezclas. La estabilidad térmica mejoró notablemente con respecto al polipropileno virgen. Las propiedades de los nanocompuestos que contenían arcilla bentonita modificada con l-lisina no presentaron propiedades mejoradas, como los que contenían arcilla bentonita sin modificar, ya que ésta fue superior en pruebas mecánicas y térmicas. Se encontró que el PP que mejora sus propiedades ampliamente es el denominado PP BP (índice de fluidez de 0.5 g/10 min), sobre el PP profax y Valtec.

Abstract

The synthesis of polypropylene-bentonite clay nanocomposite is presented in this work. Polypropylenes of different melt flow index (MFI) and nanoparticles of bentonite clay were used to prepare the nanocomposite. Pure and organic bentonite modified with l-lysine monohydrochloride was used to obtain the organic clay. Polypropylene was grafted with maleic anhydride (MAA) to improve compatibility with the clay. The blends of PP, AM, clay-l-lysine were prepared by melt extrusion. The nanocomposites were characterized by mechanical, thermal, rheological, spectroscopical and microscopical techniques to account for the effect of the clay modification and content in the polymer matrix. Mechanical properties showed an increase in the Young modulus as compared to the pristine polymer. Thermal stability of the nanocomposites is superior to that of the pure polypropylene. However, the organic modification of the clay did not showed an important enhancement in the thermal and mechanical behavior of the nanocomposites. The polypropylene with melt flow rate of 0.5 gr/10 min showed the best properties.

Objetivo

Objetivo General

Producción de nanocompuestos a base de polipropileno (PP) y arcilla bentonita.

Objetivos Particulares

- ✓ Determinar las condiciones de operación del proceso de extrusión para el procesamiento de polipropileno y sus mezclas con arcilla modificada.
- ✓ Determinar las condiciones de operación del proceso de inyección para el procesamiento de polipropileno y sus mezclas con arcilla modificada.
- ✓ Producir nanocompuestos a base de polipropileno-arcilla bentonita pura y modificada químicamente.
- ✓ Producir nanocompuestos con propiedades mejoradas.
- ✓ Estudiar la relación entre el procesamiento-estructura y propiedades físicas del nanocompuesto.

Hipótesis

Para producir un nanocompuesto con propiedades superiores a la matriz polimérica en que se basa, es indispensable que haya compatibilidad entre ésta y las nanopartículas que sirven de refuerzo.

Para lograr lo anterior se incrementará la polaridad del polipropileno por medio del injerto de anhídrido maleico y las nanopartículas de arcilla se modificarán superficialmente con la sal del aminoácido L-lisina. El polipropileno y la arcilla interactuarán a través de los grupos funcionales anhídridos injertados y los grupos carboxílicos del aminoácido.

Con esta afinidad se logrará la mejora de propiedades mecánicas a tensión, impacto Izod ranurado y propiedades reológicas.

Introducción

Los últimos años se han caracterizado por obtener grandes adelantos en todas las áreas de las ciencias. Específicamente la nanotecnología ha sido un fenómeno en expansión que ha centrado la atención de investigadores de todo el mundo; la cual permite la manipulación de la estructura de la materia a pequeñísima escala, de orden nanométrico, generando así materiales y estructuras con características diferentes de aquellos producidos a nivel micrométrico.¹

Por medio de la nanotecnología se pueden modificar las propiedades de los materiales conocidos, mucho más radicalmente de lo conseguido hasta ahora, así como crear materiales enteramente nuevos.¹

Uno de los procesos más utilizados en la formación de nanocompuestos es la obtención de nanopartículas mediante tratamiento de arcillas y su dispersión en diferentes polímeros. Las arcillas más utilizadas son las del tipo esmectitas como la montmorillonita, hectorita, saponita, vermiculita, entre otras. Esos minerales son aluminosilicatos con estructura laminar.¹

Los nanocompuestos basados en polipropileno han tomado auge debido a que este polímero es uno de los termoplásticos con mayor crecimiento en los últimos años, debido a sus excelentes propiedades mecánicas, fácil procesamiento y sus características para ser un material reciclable, las cuales se combinan con un bajo costo, peso y una extraordinaria versatilidad en términos de propiedades. Además el polipropileno posee una baja densidad, en comparación con otros termoplásticos ingenieriles y una buena resistencia al calor.²

Por otro lado, las arcillas han tenido gran aceptación como elemento reforzante. Sin embargo, científicos e ingenieros han tenido que enfrentar grandes retos ya que la arcilla es normalmente hidrofílica mientras que el polipropileno, por no poseer grupos polares en su estructura, es uno de los polímeros más hidrofóbicos. El resultado es normalmente un bajo nivel de dispersión de las láminas de arcilla en la matriz de

polipropileno. Para resolver este tipo de problemas y obtener estructuras exfoliadas se ha sugerido modificar tanto la superficie de la arcilla como la matriz polimérica.³

Las arcillas son usualmente modificadas con surfactantes catiónicos, logrando así una superficie más organofílica. Mientras que para obtener la compatibilidad del polipropileno con las arcillas modificadas se requiere injertar grupos funcionales polares a la matriz polimérica como lo es el anhídrido maleico.⁴

Las aplicaciones de los materiales nanoestructurados se están desarrollando rápidamente y algunas se indican a continuación:¹

- ✓ Sensores destinados a detectar la presencia de gases nocivos en ambientes cerrados o abiertos.
- ✓ Sistemas fotovoltaicos de alta eficiencia para la conversión de la energía solar.
- ✓ Nuevos materiales con una elevada relación resistencia/masa para aplicaciones aeroespaciales, biomédicas y en medios de transporte.
- ✓ Cosméticos, en especial para la protección contra la radiación solar.
- ✓ Herramientas de corte de altísima tenacidad y fragilidad reducida.
- ✓ Revestimientos superficiales con resistencia a la corrosión, al rayado y al desgaste.

1

Generalidades

1.1 Mezclas Poliméricas

Desde el punto de vista termodinámico hay dos tipos básicos de mezclas poliméricas: miscibles e inmiscibles. La mayoría de las mezclas poliméricas son inmiscibles. Cuando se prepara una mezcla nueva de resinas inmiscibles es necesario desarrollar técnicas específicas para lograr la miscibilidad, facilitar el procesamiento y obtener el balance deseado en cuanto a las propiedades finales de la mezcla.⁵

La formación del tamaño óptimo de las partículas dispersas en la fase y la distancia entre estas son factores críticos para tener buenas propiedades, especialmente mecánicas. Si el sistema no es estable, la fase dispersa podría separarse durante algún tratamiento subsiguiente como calentamiento o aplicación de un esfuerzo. La separación puede ser una segregación completa de la fase, dando finalmente un producto quebradizo y sin buena apariencia.⁵

De las técnicas de compatibilidad que se han desarrollado, el método más común es promover la formación de copolímeros en bloque, injertados o entrecruzados para aquellos polímeros inmiscibles y obtener tales copolímeros por medio de la formación de un enlace covalente o iónico durante la compatibilización reactiva.⁵

1.2 Polipropileno

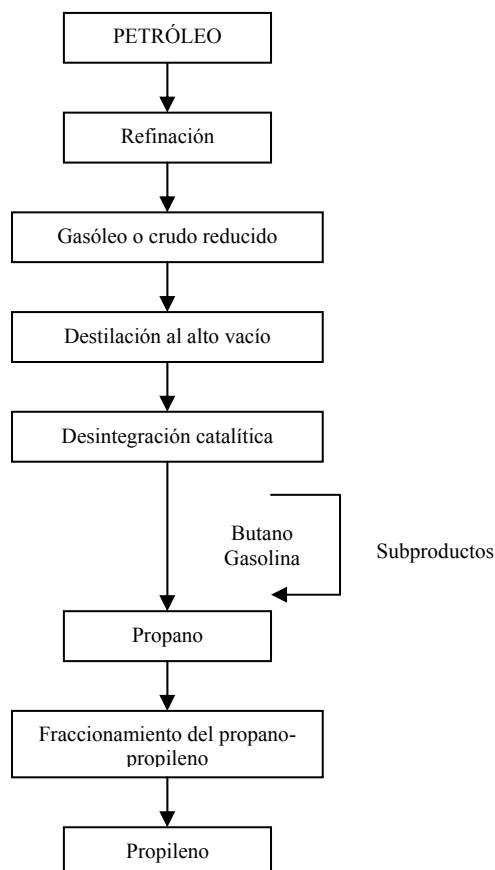
El polipropileno es un termoplástico que pertenece a la familia de las poliolefinas; se obtiene a través de la polimerización del propileno.⁶

Esta materia prima se obtiene a partir de la refinación del petróleo o gas natural. El propileno junto con el etileno son las materias primas más baratas en la producción de

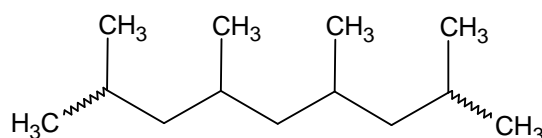
polímeros, se parte de ellos para crear toda una variedad de monómeros combinados para producir una extensa serie de productos.⁶

El monómero propileno obtenido de los procesos de refinación es de alta pureza. En México, PEMEX lo obtiene por el siguiente proceso:⁶

Fig. 1.1 Diagrama del proceso de PEMEX para la obtención del polipropileno



El polipropileno se diferencia del etileno porque en él existe un grupo metilo unido a uno de los átomos de carbono. Su estructura es la siguiente:⁶



El polipropileno es sintetizado a partir del monómero propileno bajo condiciones controladas de presión y temperatura, en presencia de un catalizador organometálico,

triclouro de titanio-TEAL. El homopolímero se produce en varios grados de índice de fluidez y distribución de peso molecular. Los homopolímeros que poseen un índice de fluidez de 2 a 5 g/10 min, corresponden a los grados de raffia y película.⁶

La estereorregularidad en las cadenas lineales, depende del orden en que estén colocados los grupos metilos laterales, así como del catalizador y proceso de polimerización usado, originando tres tipos de acomodo en la estructura molecular.⁶

Esta estereorregularidad se denomina tacticidad, y se clasifica como polímeros:⁶

- ✓ Isotáticos
- ✓ Sindiotáticos
- ✓ Atáticos

En toda polimerización se obtiene una mezcla de ellos y se busca alcanzar los mayores porcentajes del tipo isotático, que es la estructura obtenida en el nuevo sistema de polimerización en fase gaseosa.⁶

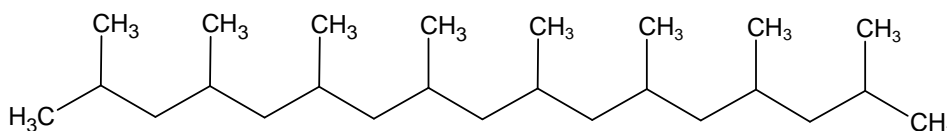
a) Polipropileno Isotático:

Se caracteriza por una posición estereoquímica de los radicales metilos a lo largo de la cadena, que permite cristalizar. Esto se refleja principalmente en valores altos de propiedades mecánicas y térmicas.⁶

La cadena molecular no puede cristalizar en forma plana como el polietileno, ya que sus cadenas toman una forma helicoidal con tres moléculas en cada vuelta.⁶

En la siguiente figura se observa la estructura del polipropileno isotático (Fig. 1.1):⁶

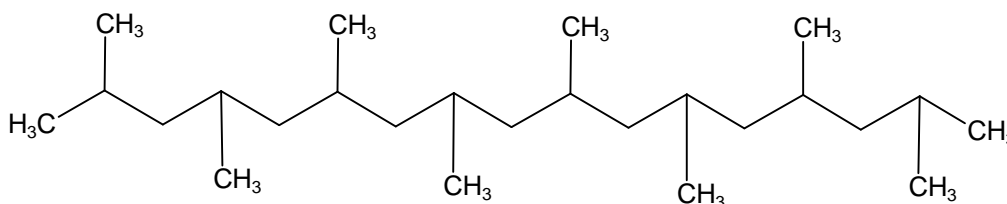
Fig. 1.1 Polipropileno Isotático



b) Polipropileno Sindiotáctico:

En esta estructura los radicales metilos están alternados a lo largo de la cadena de manera ordenada estereoquímicamente (Fig. 1.2).⁶

Fig. 1.2 *Polipropileno Sindiotáctico*

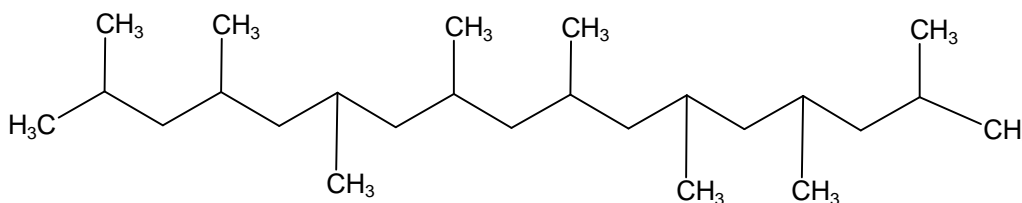


c) Polipropileno Atáctico:

En el polipropileno atáctico, los grupos metilo se encuentran al azar en la cadena. El polipropileno atáctico difícilmente cristaliza, dado que carece de ordenamiento espacial.⁶

Por consiguiente, su densidad y resistencia mecánica son menores al isotáctico, así como las temperaturas de reblandecimiento y fusión.⁶

Fig. 1.3 *Polipropileno Atáctico*



El polipropileno se obtiene por los siguientes procesos de polimerización:⁶

a) Suspensión:

- ✓ Diluyente nafta

- ✓ Diluyente alcohol etílico

b) Masa:

- ✓ Gaseosa
- ✓ Líquida

1. Polimerización diluyente nafta:

Este proceso es el más antiguo y se lleva a cabo mediante la alimentación al reactor de propileno, un catalizador Ziegler-Natta y nafta como medio de reacción. Esta se realiza a 60°C durante ocho horas, obteniéndose una conversión de 80 a 85%. Al finalizar la polimerización se obtiene: ⁶

- ✓ Polímero Isotáctico
- ✓ Polímero Atáctico
- ✓ Materia prima no reaccionada

2. Polimerización con diluyente alcohol etílico:

Este tipo de polimerización se lleva a cabo mediante la alimentación de propileno, un catalizador tipo organometálico y alcohol etílico como disolvente a un reactor. Estos reactivos se mezclan y se polimeriza a presión y temperatura elevadas. El tiempo de residencia es de 16 a 24 h, dependiendo de la cantidad de disolvente empleado, por ser el que elimina el calor de polimerización y remueve el residuo que deja el catalizador. Después de la reacción, el producto obtenido pasa a un tanque de descarga, en donde se evapora el monómero, alcanzando eficiencias de 92 a 94%. ⁶

3. Polimerización en masa gaseosa:

El catalizador utilizado se conoce como de tercera y cuarta generación, es más estereoespecífico, tiene un mejor control del tamaño de partícula y de la cantidad de polipropileno isotáctico. Con este proceso, se logra obtener mayor grado de pureza. ⁶

En este proceso se utilizan dos reactores en serie:

- ✓ El primer reactor se alimenta con propileno, catalizador de tercer y cuarta generación y otras sustancias químicas, así, por medio de la polimerización se obtiene el grado homopolímero.²
- ✓ Para grado copolímero, en el primer reactor se efectúa una prepolimerización.⁶

Este proceso no utiliza disolventes, lo cual ayuda a tener tiempos de residencia de cuatro horas, que anteriormente eran de seis con un mejor control de las propiedades del producto, alcanzándose eficiencia de 99%.⁶

4. Polimerización en masa líquida:

El monómero de polipropileno se polimeriza fácilmente en masa, empleando propileno líquido. Este proceso conocido como Spheripol licenciado por la compañía Himont, es económico, confiable y capaz de producir un amplio rango de productos de polipropileno.⁶

El proceso en masa tiene la ventaja de proporcionar mayor actividad de polimerización debido a la alta concentración de monómero, eliminando la purificación del diluyente usado en los procesos de suspensión más antiguos.⁶

El tiempo de residencia es de dos a tres horas a una temperatura de 70°C y una presión de 35 kg_f/cm².⁶

El polipropileno polimeriza en presencia del catalizador para producir moléculas extremadamente largas y estables. La suspensión en el segundo circuito de polimerización, fluye hacia un tanque flash donde se vaporiza el propileno y se separa el polímero por un filtro.⁶

El polímero se descarga del vaporizador hacia un secador y pasa a la sección de aditivación o extrusión, para obtener el producto final.⁶

1.2.1 Propiedades del polipropileno

a) Propiedades físicas:⁶

Densidad	El polipropileno en comparación con polietileno, tiene una densidad más baja, permitiendo que su rendimiento en producción sea mayor. Su intervalo de densidad es de 0.89 a 0.91 g/cm ³ .
Absorción de agua	El polipropileno es un material que no absorbe humedad y evita su secado previo para procesarlo, manteniendo una buena estabilidad dimensional, incluso en ambientes altamente húmedos.
Contracción de moldeo.	<p>La contracción del polipropileno en el molde es menor que la que sufre el polietileno y depende fundamentalmente de la temperatura de molde, temperatura de fundido y tiempo de enfriamiento.</p> <p>El intervalo de contracción del molde para polipropileno es de 1 a 2% y debe tomarse en cuenta durante el diseño del molde.</p>
Índice de fluidez	<p>Determina la elección del grado del material de acuerdo al proceso de transformación que se va a utilizar, también es una medida indirecta del peso molecular del material. A medida que es menor este valor, el peso molecular es mayor y la viscosidad se incrementa.</p> <p>Por el contrario, cuando el índice de fluidez es elevado, el peso molecular es menor, la viscosidad disminuye, el brillo aumenta y se facilita la inyección en piezas de diseños complicados.</p>

b) Propiedades Mecánicas:⁶

Las propiedades mecánicas del polipropileno están en función del peso molecular y del grado de cristalinidad.

<p>Resistencia a la tensión</p>	<p>La resistencia a la tensión del polipropileno tiene un valor medio en comparación con los demás termoplásticos. De la isotacticidad del polipropileno, dependen las propiedades de tensión del material.</p> <p>Dentro de los tipos comerciales, a medida que aumenta la cantidad de material isotáctico, aumenta la cristalinidad, el punto de reblandecimiento, la rigidez, resistencia a la tracción, módulo de tensión y dureza, a pesar de que siempre existe polímero atáctico como subproducto.</p>
<p>Elongación</p>	<p>El polipropileno tiene un excelente intervalo de elongación y fluctúa entre 400 y 430% utilizando cargas de 300 a 400 kg_f/cm², lo que justifica el amplio uso de este material en la fabricación de películas, y que hace posible su estiramiento en dirección paralela y tangencial.</p>
<p>Resistencia al impacto</p>	<p>La resistencia al impacto del polipropileno, es de 6.8 a 8.26 kg_f cm/cm.</p>
<p>Resistencia a la flexión</p>	<p>El polipropileno es un material semirrígido, su resistencia es de 600 kg_f/cm², se utiliza en la fabricación de carcasas de aparatos, cajas y contenedores de alimentos.</p>
<p>Módulo de flexión</p>	<p>Es una medida de la rigidez del material. La presencia de los grupos metílicos en el polipropileno proporciona una mayor rigidez con respecto al polietileno, incluso por encima de los 100°C.</p>

Resistencia a la compresión	Esta propiedad indica la carga que soporta un plástico antes de deformarse. El polipropileno presenta un valor de $500 \text{ kg}_f/\text{cm}^2$, se utiliza en la inyección de sillas y soportes para muebles.
------------------------------------	--

c) Propiedades térmicas: ⁶

Temperatura de reblandecimiento Vicat	El polipropileno presenta resistencia a temperaturas arriba de 140°C durante períodos cortos, sin presentar deformaciones, puede ser esterilizado con rayos gamma y óxido de etileno.
Temperatura de deformación bajo carga	El polipropileno a la temperatura de 110°C soporta una carga de $4.5 \text{ kg}_f/\text{cm}^2$, mientras que a 55°C soporta $18.5 \text{ kg}_f/\text{cm}^2$, pero si se refuerza con cargas como fibra de vidrio, talco o carbonato de calcio, la temperatura aumenta hasta 150°C .
Conductividad térmica	El polipropileno presenta un valor muy pequeño de conductividad, ya que el calor que absorbe lo transmite lentamente; esto se refleja en ciclos más largos de enfriamiento durante su transformación.
Resistencia al calor continuo	El polipropileno es el material que más resistencia al calor continuo presenta, es decir a la capacidad de soportar elevadas temperaturas libres de esfuerzos mecánicos.
Calor específico	Es la cantidad de calor que se necesita para elevar un grado centígrado, la temperatura de un material por unidad de masa. El polipropileno presenta un valor elevado de calor específico, por lo que requiere consumir más energía para su transformación.

d) Propiedades ópticas: ⁶

El polipropileno por naturaleza es translúcido y su transmitancia es de 70 a 75%. A pesar del valor bajo, las piezas moldeadas en este material sin pigmentar presentan mayor transparencia que las fabricadas a base de polietileno de alta densidad. Esto se debe a que existe menor densidad en las zonas amorfas y cristalinas de polipropileno, cuya densidad es 0.85 g/cm^3 y para el polietileno es de 0.94 g/cm^3 .

A pesar de tener una transmitancia pobre ésta pasa a valores de 90 a 92% en el caso de película cuando se biorienta y de 87 a 90% en recipientes soplados cuando se emplean agentes clarificantes.

e) Propiedades eléctricas: ⁶

La constante dieléctrica es la capacidad de los materiales plásticos para almacenar la energía dentro de ellos.

El polipropileno es un material que casi no acumula energía, puede ser utilizado en circuitos eléctricos y electrónicos.

f) Propiedades químicas: ⁶

Presenta excelente resistencia a los ácidos y bases fuertes o débiles; sólo lo ataca el ácido nítrico concentrado por arriba de los 80°C . Pocos disolventes orgánicos pueden disolverlo a temperatura ambiente.

Propiedades	Unidades	Polipropileno
Densidad	g/cm^3	0.90-0.91
Cristalinidad	%	60-80
Resistencia a la tensión	kg_f/cm^2	300-400
Elongación	%	500-700
Módulo elástico	$1 \times 10^3 \text{ kg}_f/\text{cm}^2$	11-18
Resistencia a la flexión	$1 \times 10^3 \text{ kg}_f/\text{cm}^2$	-
Dureza		85-95 R
Conductividad térmica	$1 \times 10^4 \text{ Cal cm/s cm}^2$	3.3
T. reblandecimiento Vicat	$^\circ\text{C}$	140-160

T. de fusión	°C	170-175
T. de procesamiento	°C	
T. de transición vítrea	°C	-10
T. de cristalización	°C	116
Entalpía de cristalización	J/mol	96
Moldeo por inyección	mm	230-290
Extrusión	mm	200-230
Contracción de moldeo	%	1.8

1.2.2 Propiedades para el moldeo por inyección del polipropileno

a) Perfil de Temperaturas

Para lograr un buen moldeo, se recomiendan perfiles de temperatura de acuerdo al índice de fluidez del material que se esté trabajando. Las temperaturas de transformación comunes son de 190 a 230°C. La temperatura de moldeo no debe sobrepasar el límite máximo, ya que originaría la oxidación y degradación del material. Es necesario controlar el tiempo de residencia en el cilindro, para impedir que por manejar tiempos largos se degrade el polímero. En tiempos máximos de residencia de 6 min, el límite superior de temperatura es de 220°C, para 3 min el valor puede llegar a 230°C.⁶

b) Presión de inyección

Se debe usar la presión mínima que permite llenar el molde para producir piezas de fácil desmolde, con la menor distorsión y sin tensiones internas, empleando altas velocidades de inyección. Se recomienda en la primera etapa 1200 kgf/cm² y en la segunda 600 kgf/cm². A veces se manejan presiones altas para prevenir el excesivo encogimiento que normalmente es de 1.8 a 2.5%.⁶

Para minimizar la contracción postmoldeo, se puede aumentar la presión de inyección, evitando así los excedentes. Sin embargo, esto causa un sobreempaquetamiento y probablemente ciertas dificultades al extraer las piezas. Se debe alcanzar la combinación adecuada en temperatura y presión de inyección.⁶

c) Contrapresión de inyección

Se origina durante la plastificación, ya que el material fundido se acumula entre el espacio de la punta del husillo y la boquilla. La contrapresión sobre el husillo tiene la función de impedir el retorno de la masa fundida, mejorando la acción de la mezcla del material. Así mismo, aumenta el calor generado por fricción, permitiendo que se pueda degradar el material. Para disminuir la cantidad de calor debido a la fricción, se debe bajar el valor de la contrapresión o la velocidad del husillo al menor posible, siendo recomendable aproximarla a $5 \text{ kg}_f/\text{cm}^2$.⁶

d) Velocidad de inyección

Para minimizar los esfuerzos internos y la distorsión, se sugiere trabajar con velocidad de inyección alta, aunque en algunos casos no es posible por la degradación del material.⁶

e) Velocidad del husillo

Deben manejarse entre 50 a 150 RPM, para lograr suficiente fricción y fundir el material sin llegar a degradarlo.⁶

1.2.3 Propiedades para la extrusión del polipropileno

a) Husillo:

Debido a que el material es muy sensible a las condiciones de flujo, amasado y temperatura durante su procesamiento, se recomienda utilizar un husillo de cuatro zonas. Cuando se emplean mallas en el plato rompedor, deben de ser juegos de 200-600-200 mesh/cm².⁶

1.3 Anhídrido Maleico injertado en Polipropileno (PP-g-AM)

Para mejorar las interacciones interfaciales entre el polipropileno y otros componentes, como lo son las arcillas, se deben hacer modificaciones en la estructura química del polipropileno por lo que se injerta anhídrido maleico (AM) en las cadenas de

polipropileno, para optimizar las propiedades físicas. La energía libre en la superficie cambia después de adicionar el AM debido al incremento de la polaridad.⁷

El proceso más utilizado para injertar el anhídrido maleico en las cadenas de polipropileno se realiza mediante el fundido de dichos componentes. Dicho procedimiento consiste en mezclar mecánicamente el polipropileno con el anhídrido maleico y peróxido de benzoilo, este último como iniciador. Posteriormente se extruden, fundiendo el material y por medio de la extrusión reactiva se logra injertar el AM en el polipropileno.⁸

El éxito de la extrusión reactiva normalmente se mide en términos del porcentaje de anhídrido maleico injertado, es decir, la fracción que se ha injertado en el polímero contra el que no reacciona o es consumido por reacciones secundarias como la homopolimerización.⁸

Para maximizar el estado de AM injertado en el polipropileno se requieren optimizar diferentes variables, con el objetivo de minimizar reacciones secundarias. Algunas de estas variables son:⁸

- ✓ Eficiencia en el mezclado
- ✓ Temperatura
- ✓ Presión
- ✓ Iniciador
- ✓ Diseño del extrusor

En el proceso donde el AM es injertado al PP ocurren reacciones secundarias las cuales incluyen:

- ✓ Entrecruzamiento entre el polímero, la cual no es muy frecuente
- ✓ Degradación del polímero
- ✓ Homopolimerización del AM

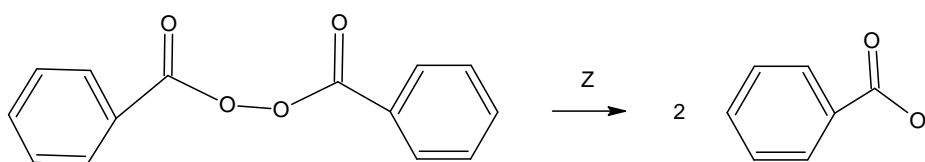
La reacción química principal que se lleva al cabo entre el AM y el PP es por radicales libres en donde la iniciación es proporcionada por el peróxido de benzoilo (BPO) el cual

sustraer hidrógenos terciarios de la cadena polimérica dando lugar a la formación de macrorradicales.⁹

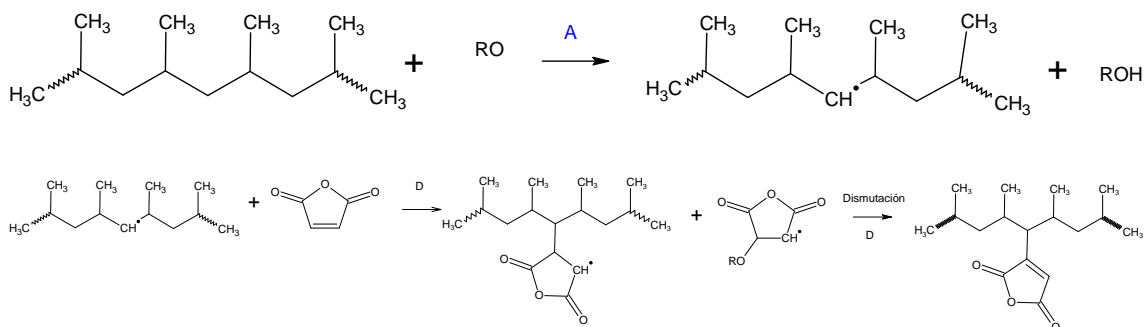
El peróxido de benzoilo es un iniciador cuya vida media a los 200°C es de 0.013 min, el cual se considera un tiempo de vida media corto, lo que favorece a la obtención de la mayoría de los radicales en la zona reactiva del extrusor, ya que un iniciador cuya vida media es muy prolongada no puede completar la formación de radicales.⁸

De acuerdo a diferentes estudios realizados se ha encontrado que el proceso de injertar AM al polipropileno da origen a diferentes mecanismos de reacción, obteniendo así diferentes estructuras de las cuales se proponen las siguientes:^{10,8}

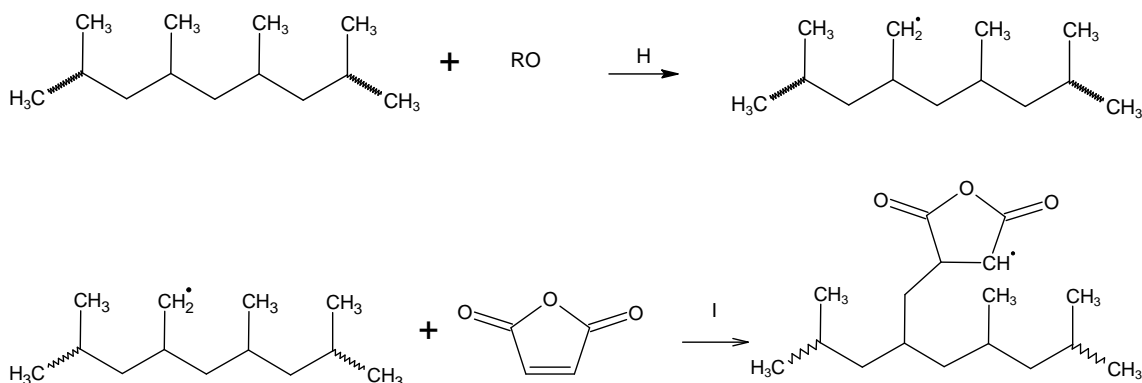
1. Como primer paso se lleva al cabo la reacción de iniciación en donde el peróxido de benzoilo (BPO) forma radicales benzoiloxi, los cuales serán consumidos y darán origen a una serie de diferentes mecanismos de reacción entre el PP y el AM. Cuando la concentración de AM es baja, la cantidad de radicales en el PP es suficiente para combinarse con el AM (Reacción Z).⁸



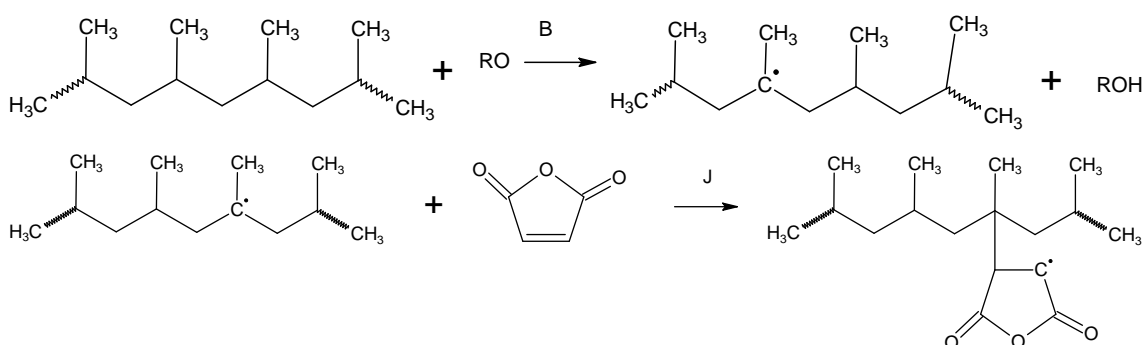
2. La reacción A ocurre cuando se sustrae un hidrógeno de un metilo es decir se genera un radical libre en un carbono secundario de la cadena de polipropileno, pudiendo así injertarse el AM (Reacción D).¹⁰



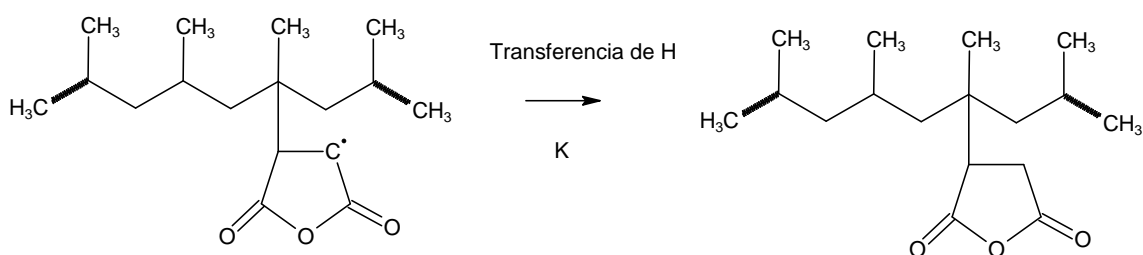
3. En la reacción H el radical libre se genera en un carbón primario de la cadena del polipropileno, mientras que la reacción I se realiza con la presencia de grupos de AM. ⁸



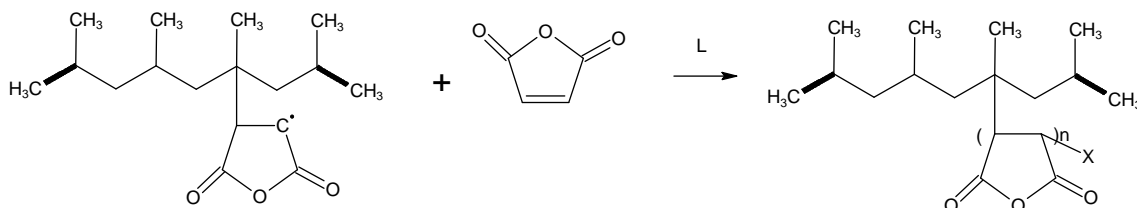
4. En la reacción B el radical libre se forma en un carbón terciario, dicha reacción tiene mayor probabilidad de formación ya que los radicales terciarios son más estables. Posteriormente da origen a la reacción J. ⁸



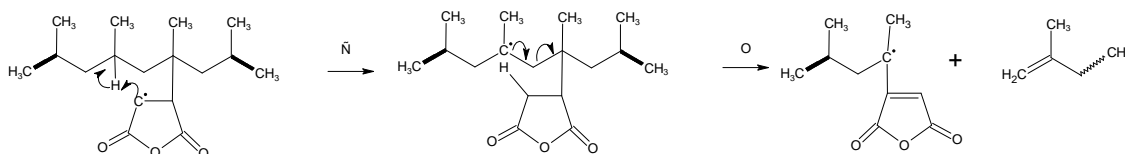
5. El radical libre en el producto de la reacción J puede generar tres estructuras, de acuerdo al movimiento de electrones. Si el hidrógeno se transfiere a alguna molécula quedarán injertadas unidades de anhídrido succínico (reacción K). ⁸



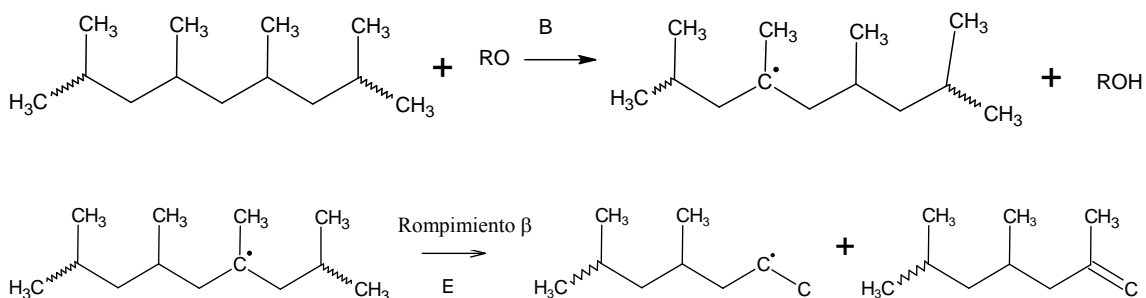
De quedar el radical libre en la estructura de anhídrido maleico puede atraer moléculas de AM y reaccionar con ellas (reacción L).⁸

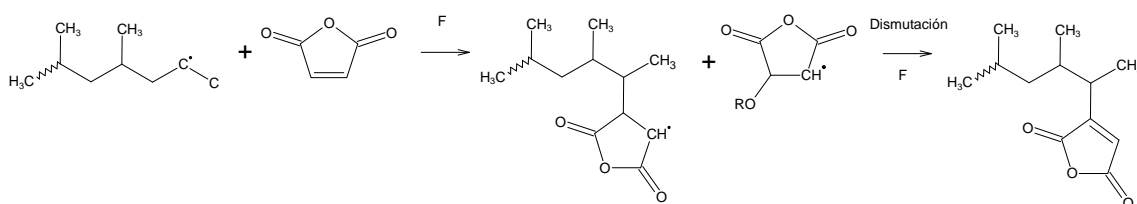


Por otra parte, el radical libre puede generar un movimiento de resonancia ocasionando así un rompimiento β , quedando el AM en un extremo de la cadena con un radical libre activo, mientras que en el otro extremo se genera un doble enlace (reacción Ñ y O).⁸

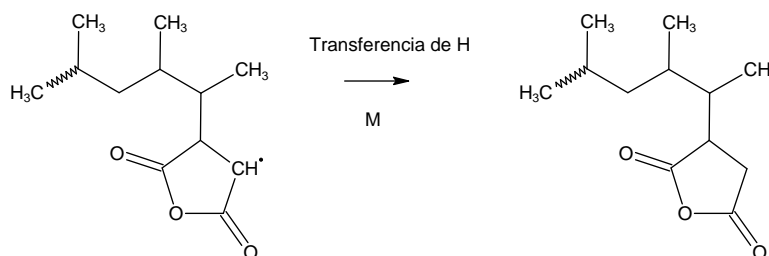


6. En el caso de la reacción B también ocurre que cuando el radical libre está ubicado en el carbono terciario genera un rompimiento β , lo cual implica que la cadena de polipropileno se separe quedando el radical libre en un extremo, mientras que en el otro extremo se crea un doble enlace (reacción E). Finalmente el radical libre que queda en uno de los extremos de la cadena polimérica reaccionará con un AM, logrando así que este se injerte en la cadena de polipropileno (reacción F).^{10,8}

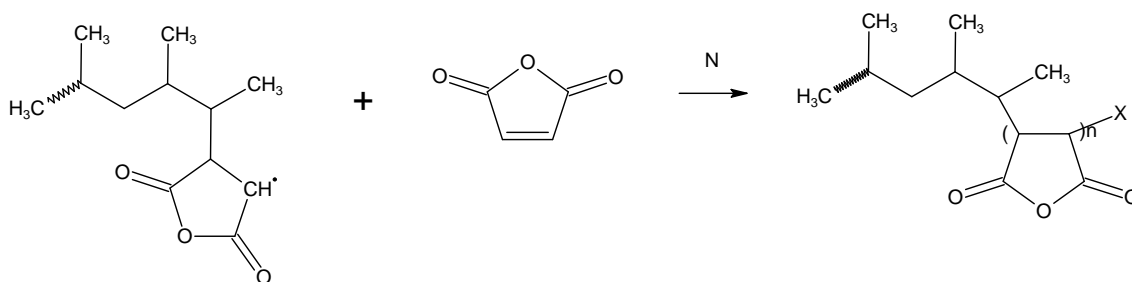




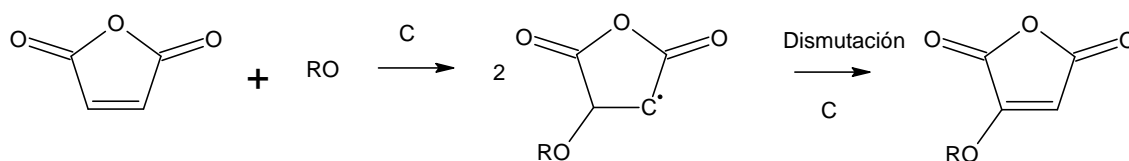
7. A partir del movimiento del radical libre del producto de la reacción F dará origen a diferentes estructuras. Si se genera una transferencia de electrones se obtendrá la reacción M.⁸



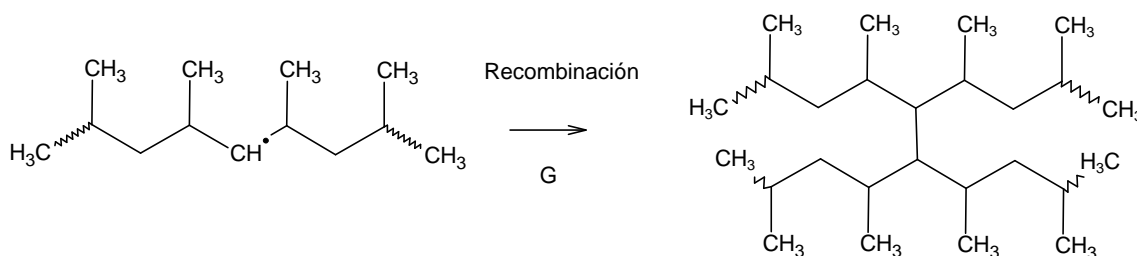
Mientras que si encuentra grupos de AM, puede reaccionar con ellos generando la reacción N.⁸



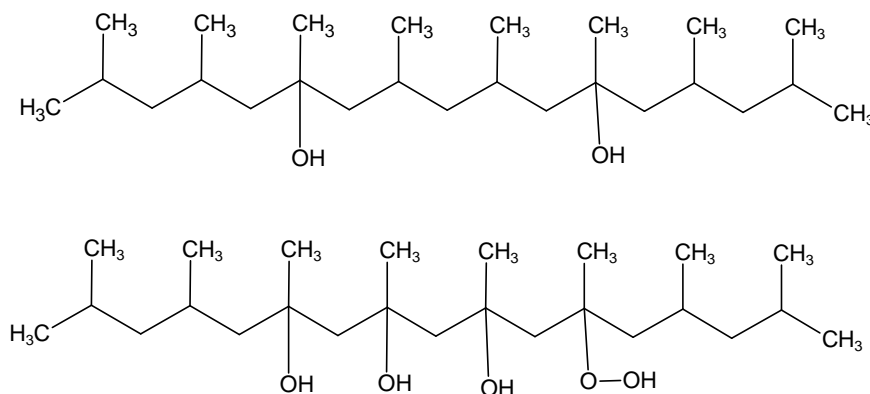
8. La reacción C se dará cuando la concentración de AM sea muy alta.¹⁰



9. La formación de radicales libres puede dar origen a productos secundarios, como lo es el entrecruzamiento de cadenas de polipropileno (reacción G).¹⁰



10. Por otra parte, no se descarta la idea del proceso de oxidación que pueden sufrir algunas cadenas de polipropileno (reacción H).¹⁰



Sin embargo la mayoría de los autores suponen que los macrorradicales de polipropileno son los primeros en inducir el rompimiento en la cadena y el carbón secundario generado por el rompimiento β puede formar una unión con el AM, mientras que otros grupos de AM se localizan al final de la cadena como unidades de anhídrido succínico.⁹

Según los resultados de Wulin Qiu y colaboradores indican que el porcentaje de AM injertado en las cadenas poliméricas se incrementa cuando la concentración inicial de BPO se incrementa, ya que cuando la cantidad de BPO aumenta se favorece la formación de radicales libres en el polipropileno, por lo tanto los monómeros de AM podrán reaccionar con los macrorradicales de polipropileno. Sin embargo el aumento de BPO por arriba del punto máximo en el porcentaje de AM injertado, ocasionará una separación de fases, una de AM y otra de polipropileno, también se generarán más

radicales libres los cuales ocasionarán altas concentraciones de BPO que pueden generar entrecruzamientos entre las moléculas de polímero debido al crecimiento de radicales y reacciones de recombinación.^{11,12}

1.4 Nanopartículas

1.4.1 Bentonita

El término "bentonita" fue sugerido por primera vez por Knight en 1898 para un material arcilloso de propiedades jabonosas procedente de "Benton Shale" (Wyoming, USA); en 1917 Hewett estableció que esta particular arcilla era un producto de alteración de cenizas volcánicas siendo posteriormente definida por Ross y Shannon (1926) como: "Roca compuesta esencialmente por un material cristalino, semejante a una arcilla, formado por la desvitrificación y consiguiente alteración de un material ígneo vítreo, usualmente cenizas volcánicas o tobas."¹³

Actualmente, la definición más ampliamente aceptada es la dada por R.E. Grim (1972): "Bentonita es una arcilla compuesta esencialmente por minerales del grupo de las esmectitas". Desde este punto de vista la bentonita es una roca compuesta por más de un tipo de minerales, aunque son las esmectitas sus constituyentes esenciales y las que le confieren sus propiedades características.¹³

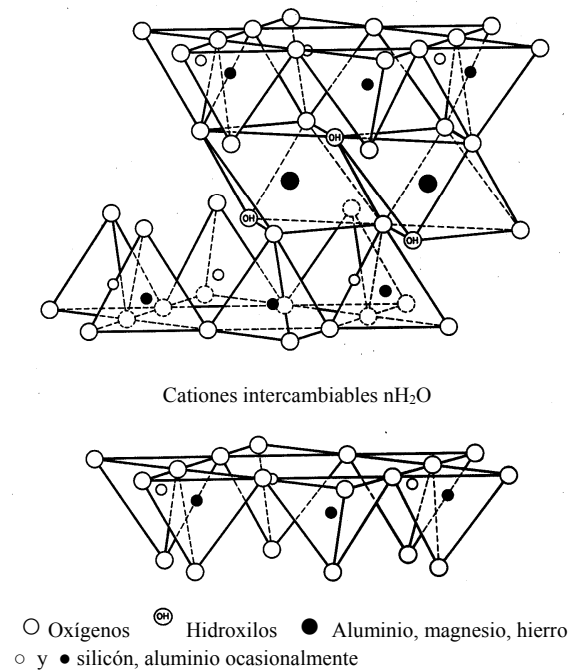
Las esmectitas son filosilicatos con estructura 2:1, presentando una gran diversidad en su composición. Se trata, además, del único grupo de filosilicatos que aparece únicamente en las fracciones finas ($< 2 \mu\text{m}$).¹³

Como en el resto de los filosilicatos, su estructura se basa en el apilamiento de planos de iones oxígeno e hidroxilos. Los oxígenos se unen formando capas con coordinación tetraédrica. Tres de cada cuatro oxígenos están compartidos con los tetraedros vecinos. En el interior de los tetraedros se alojan cationes Si^{4+} . Los hidroxilos forman capas con coordinación octaédrica. Los oxígenos tetraédricos sin compartir con otros oxígenos (oxígenos apicales) forman parte de la capa octaédrica adyacente. Los cationes octaédricos son, generalmente, Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} o Fe^{3+} y, más raramente, Li^+ , Cr^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} o Zn^{2+} (Fig. 1.4). Una capa octaédrica entre dos tetraédricas, unidas

fuertemente por enlace covalente, forman la unidad estructural básica de las esmectitas.

13

Fig. 1.4 Estructura de la acilla



Las fuerzas que asocian los constituyentes de las capas (cationes, oxígenos e hidroxilos) son de naturaleza iónica-covalente, de manera que el conjunto es muy estable. Por el contrario, las fuerzas intermoleculares que unen capas sucesivas son mucho menos intensas (fuerzas de Van der Waals y puentes de hidrógeno), hecho que permite separar las diferentes capas como láminas superpuestas.¹⁴

Estas láminas se encuentran separadas por cationes débilmente hidratados (fundamentalmente Ca²⁺, Mg²⁺ y Na¹⁺), que compensan las cargas negativas resultantes de las sustituciones isomórficas, tanto tetraédricas como octaédricas, de cationes por otros con valencias diferentes. Dichas sustituciones isomórficas, en las esmectitas, hacen que la lámina tenga una carga comprendida entre 0.2 y 0.6 para una fórmula unidad con O₁₀(OH)₂.¹³

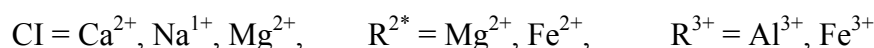
La presencia de la superficie interlamina así como de una débil carga en la misma, son características esenciales de este grupo de minerales. Como consecuencia de ello son capaces de incluir en ella no sólo cationes hidratados, sino también agua u otros líquidos polares, dando lugar a una mayor separación de las capas (aumento de su espaciado reticular) y por tanto hinchamiento.¹³

Las esmectitas se dividen en dos subgrupos, en función del tipo de ocupación de las posiciones octaédricas: dioctaédricas y trioctaédricas. Se denominan trioctaédricas aquellas en que están ocupadas todas las posiciones octaédricas y dioctaédricas las que sólo tienen ocupados 2/3 de los huecos.¹³

En la Tabla 1.1 se muestran las fórmulas estructurales ideales para los distintos miembros del grupo de las esmectitas.¹³

Tabla 1.1 *Fórmulas estructurales de las distintas esmectitas*

	Cationes Tetraédricos	Cationes Octaédricos	Interlámina	Fórmula unidad
DIOCTAEDRICAS:				
Montmorillonita	Si ₄	(Al _{2-x} R _x ²⁺)	Cl _x	O ₁₀ (OH) ₂ . nH ₂ O
Beidellita	(Si _{4-x} Al _x)	Al ₂	Cl _x	O ₁₀ (OH) ₂ . nH ₂ O
Nontronita	(Si _{4-x} Al _x)	Fe _{2-x} ³⁺ Al _x	Cl _x	O ₁₀ (OH) ₂ . nH ₂ O
TRIOCTAEDRICAS:				
Saponita	(Si _{4-x} Al _x)	Mg ₃	Cl _x	O ₁₀ (OH) ₂ .nH ₂ O
Hectorita	Si ₄	Mg _{3-x} (Li, F) _x	Cl _x	O ₁₀ (OH) ₂ .nH ₂ O
Estevensita	Si ₄	(Mg _{3-x} R _x ³⁺)	Cl _x	O ₁₀ (OH) ₂ .nH ₂ O



Como puede verse las esmectitas dioctaédricas son predominantemente alumínicas (montmorillonita y beidellita) o ricas en hierro (nontronita).¹³

Capacidad de intercambio catiónico

Esta 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 (CIC) se puede definir como la suma de todos los cationes de intercambio 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: ¹³

- 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. En el caso de las bentonitas la capacidad de intercambio catiónico varía entre 70 y 130 meq/100 g. ¹³

1.4.2 Bentonita modificada

Agentes orgánicos como intercalantes

Las arcillas son usadas como aditivos porque son materiales que están compuestos por placas de silicato que pueden ser intercaladas por moléculas orgánicas. Las especies orgánicas que penetran en el espacio interlaminares son abundantes. ¹⁴

Se ha visto que las moléculas orgánicas se acomodan entre las láminas de la arcilla produciendo un efecto de expansión que varía según: ¹⁴

- a) El tamaño de la cadena orgánica (el número de átomos de carbono):

En el caso de la esmectita sódica, cuyo espacio interlaminar tiene una separación inicial entre los centros de las láminas contiguas de 9.5 Å aproximadamente, es decir, se encuentra colapsado en el estado anhidro, entonces habrá una modificación de la distancia interlaminar al intercalar moléculas orgánicas. La separación interlaminar varía según la molécula intercalante. Los cationes de amonio cuaternario son los principales intercalantes.¹⁴

b) La carga eléctrica de las láminas:

La expansión del edificio laminar de una arcilla al intercalarse una molécula orgánica depende de la carga eléctrica de la lámina.¹⁴

La posición de la molécula varía según la carga laminar de la arcilla. Así, cuando la carga es baja, la molécula orgánica se acomoda con sus partes planas dispuestas paralelamente a las láminas de la estructura, mientras que si se incrementa la densidad de carga entonces la cadena puede llegar a colocarse perpendicularmente a las láminas, la cual favorece la estabilidad ya que forma enlaces por los 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. Esto permite explicar que no siempre las moléculas de gran tamaño inducen una variación considerable en la distancia interlaminar, mientras que otras provocan variaciones importantes que no siempre corresponden a su tamaño y configuración.¹⁴

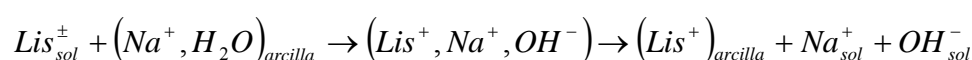
Bentonita modificada con L-lisina

La arcilla inorgánica debe ser modificada con algún surfactante orgánico, como lo son las sales amino, las cuales reemplazan el catión inorgánico y hacen que el espacio entre las galerías de la arcilla sea lo suficientemente organofílica para permitir la entrada de las cadenas poliméricas.¹⁵

En el caso de la l-lisina se ha encontrado que presenta dos mecanismos de adsorción, de acuerdo a la concentración de l-lisina en la solución. El primer mecanismo opera sólo para concentraciones muy diluidas y consiste en el intercambio de cationes que se da en las láminas. El segundo mecanismo opera a altas concentraciones y no es una reacción de intercambio de cationes.¹⁶

En el primer mecanismo la l-lisina debe tener una red de carga positiva la cual le permite la entrada entre las láminas de arcilla, por otro lado se sabe que la superficie y los espacios entre las láminas de las esmécticas son fuertemente ácidas. La l-lisina tiene tres grupos funcionales que pueden ser protonados, de los cuales los dos grupos amino son protonados y el grupo carboxilo es deprotonado. Dicho comportamiento se presenta en soluciones muy diluidas de l-lisina y es llamado transferencia de protones.¹⁶

Las reacciones de intercambio se representa de la siguiente forma:¹⁶



El segundo mecanismo opera en un intervalo de concentraciones de 0.05 – 0.4 M, en esta etapa la cantidad de aminoácidos adsorbidos es más alta que los equivalentes catiónicos desplazados de las láminas. Por tal motivo, en el mecanismo de adsorción no predomina el proceso de intercambio de cationes y se define como un nuevo mecanismo, el cual se basa en la atracción mutua de las moléculas de aminoácidos. Esta fuerza de atracción envuelve tanto la parte alcalina hidrofóbica de la molécula como los grupos polares. También se destaca que a dichas concentraciones las moléculas de l-lisina totales no pueden tener una carga neta debido a que resultaría en un complejo esméctica-l-lisina cargado eléctricamente. La máxima cantidad de l-lisina que puede tener una carga positiva neta es igual a la carga de cationes desplazados en las interláminas. Las interláminas restantes deben ser eléctricamente neutras.¹⁶

De acuerdo a este modelo, hay una cantidad inicial de l-lisina que entra en los espacios de las inter-láminas con una carga neta positiva y desplaza una porción de los cationes que se encuentran en las inter-láminas.¹⁶

En este segundo mecanismo implica que el grupo carboxílico y uno de los grupos amino son deprotonados, mientras que el otro grupo amino es protonado.¹⁶

La apertura entre las láminas de arcilla será afectada por el tipo de interacción entre la arcilla y la l-lisina, es decir, en el caso de soluciones diluidas de l-lisina el espacio entre

láminas se encontrará entre 0.6-0.7 nm. Esto se debe a que la carga positiva protonada del grupo amino tiende a orientarse hacia las cargas negativas residuales de la superficie O en la capa de siloxanos.¹⁶

Conforme se incrementa la concentración de l-lisina, las moléculas tienden a orientarse más perpendicularmente entre las láminas de esméctica, obteniendo así que el espacio entre láminas sea mayor llegando a tener hasta una distancia de ~0.9 nm. Sin embargo, a concentraciones muy altas el espacio entre láminas sigue expandiéndose, por lo que se cree que dicha expansión desarrolla una configuración en donde las moléculas de l-lisina adoptan un arreglo en zigzag el cual permite una expansión entre láminas > 1.2 nm.¹⁶

La bentonita modificada también incrementa la polaridad del componente, debido a que el agente intercalante incrementa el carácter organofílico de la arcilla.⁷

La modificación de la arcilla generalmente se realiza por una reacción de intercambio iónico de cationes organofílicos por iones de sodio, estas arcillas modificadas son conocidas como organoarcillas.¹⁷

De acuerdo a un análisis de rayos X de arcillas solas y modificadas, se observa que el pico en d_{001} cambia a ángulos bajos, lo que corresponde a un incremento en el espacio basal de la arcilla por un intercambio del sodio presente entre las láminas por cationes amino.¹⁷

1.5 Nanocompuestos Poliméricos

1.5.1 Nanocompuestos

Existen una gran variedad de nanocompuestos poliméricos, pero el avance más comercial es la que envuelve la dispersión de pequeñas cantidades de nanopartículas en una matriz polimérica. Uno de los materiales más manejables, son las arcillas, las cuales fueron descubiertas por impartir propiedades superiores. Por ejemplo, el aumento de una pequeña cantidad del 2% en volumen de nanopartículas de silicato a una resina de poliamida, produce que la fuerza de tensión se incremente hasta en un 100%. Se debe considerar que el 2% en volumen de partículas muy pequeñas es un gran número de

partículas reforzantes. El aumento de nanopartículas no sólo mejora las propiedades mecánicas, sino también ha demostrado mejorar la estabilidad térmica, en algunos casos el uso de nanocompuestos en una matriz polimérica permite elevar 100 grados centígrados sobre su uso normal.¹⁸

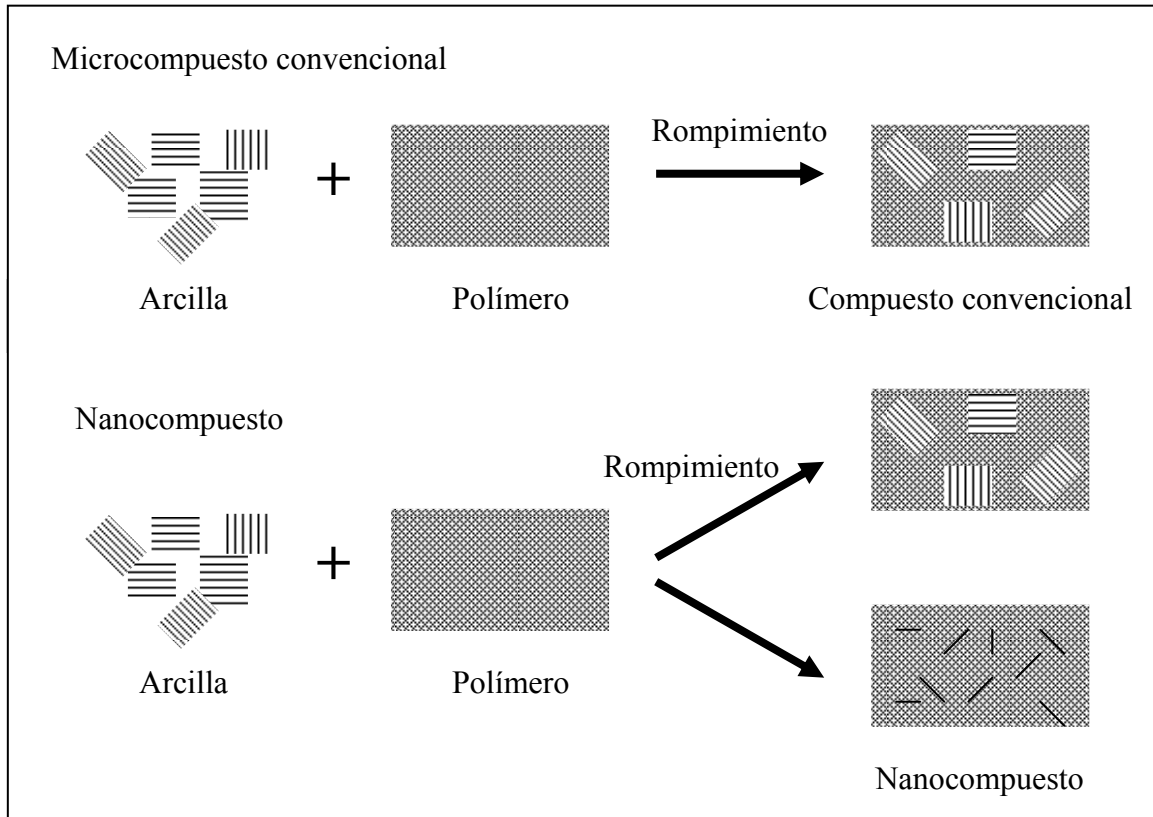
Dichos incrementos se deben a la alta densidad volumétrica ($\approx 10^{10}$ partículas/mm³), a la elevada relación (≥ 100) y su alto módulo (≈ 170 GPa) de dichas nanopartículas, así como a la dispersión de las nanopartículas en la matriz y a una fuerte interacción entre la matriz y las nanopartículas. El incremento en las propiedades también puede relacionarse con la pérdida de movilidad de la estructura polimérica con la presencia de nanopartículas completamente exfoliadas debido a la adsorción de cadenas poliméricas en la superficie de las nanopartículas.¹⁹

Las arcillas tienen una estructura laminada, cada lámina está constituida por un coordinado tetraédrico de átomos de Si estructurados dentro de un plano octaédrico de Al(OH)₃ o Mg(OH)₂. De acuerdo a la naturaleza del enlace entre dichos átomos, las láminas pueden mostrar excelentes propiedades mecánicas.²⁰

Cientos o millones de dichas láminas están apiladas con débiles fuerzas de Van der Waals para formar una partícula de arcilla. Con dicha configuración, es posible colocar a las arcillas dentro de diferentes estructuras en un polímero.²⁰

El principio utilizado en los nanocompuestos arcilla-polímero es separar no sólo los agregados de arcilla sino también las láminas de silicato en el polímero (Fig. 1.5). Al realizar dicho proceso, las excelentes propiedades mecánicas de las arcillas pueden funcionar efectivamente, mientras que el número de componentes reforzantes también aumenta fuertemente debido a que cada partícula de arcilla contiene cientos o millones de láminas. Como consecuencia, un amplio intervalo de propiedades ingenieriles pueden mejorarse significativamente con un bajo nivel de arcilla.²⁰

También se han examinado las propiedades eléctricas de los nanocompuestos, con la visión de desarrollar nuevos materiales conductores. El uso de polímeros basados en nanocompuestos se ha extendido a capas anticorrosión en metales y sensores de películas delgadas.¹⁸

Fig. 1.5 Formación del nanocompuesto

Aunque algunos nanomateriales requieren de síntesis y procesamientos complicados, algunas de las matrices poliméricas de nanocompuestos pueden ser preparadas fácilmente.¹⁸

Para lograr que las nanopartículas se encuentren en un estado exfoliado se sugiere lo siguiente:²¹

- a) Que las partículas tengan un diámetro promedio muy fino.
- b) Que los métodos de dispersión eviten o imposibiliten la aglomeración de las cargas.

Las partículas son inmediatamente mezcladas con el material matriz, el cual es preferentemente un polímero, pero también puede ser una cerámica, un metal o una combinación. La matriz se puede seleccionar por sus propiedades como es su fácil procesamiento, el bajo costo, disponibilidad comercial y compatibilidad con el tipo de partícula. Las partículas son mezcladas homogéneamente de preferencia dentro de la matriz, pero también pueden mezclarse heterogéneamente si se desea.²²

La cantidad de partículas que deben ser añadidas para obtener las propiedades mecánicas deseadas y el grosor de ligamento mínimo depende al menos de algunos de los siguientes parámetros: el tipo de carga, la composición del polímero, la técnica de dispersión. La cantidad óptima de partícula puede determinarse experimentalmente.²¹

Aunque cada componente tiene sus propias características físicas y químicas, cuando se combinan, el resultado es un material que tiene propiedades que son diferentes a las de cada componente.²¹

1.5.2 Estructura de nanocompuestos

Los silicatos que han sufrido intercambio catiónico son fácilmente dispersables en matrices orgánicas y pueden formar tres tipos de nanocompuestos.¹⁴

- ✓ 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.¹⁴
- ✓ El 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 éste, la distancia entre las capas de silicato se incrementa pero se mantiene relativamente constante.¹⁴
- ✓ El tercer tipo es un nanocompuesto polímero-arcilla exfoliado, en el cual las láminas de arcilla están altamente dispersas en la matriz polimérica, con una distancia y orientación al azar. El nanocompuesto exfoliado mejora las

propiedades, debido a la dispersión homogénea de la arcilla y el área interfacial que se logra entre el polímero-arcilla.¹⁴

La exfoliación de las arcillas puede producirse por alguno de los siguientes procesos:¹⁴

- ✓ Polimerización de un monómero en la presencia de una arcilla modificada.
- ✓ Formulación de polímero en estado fundido con una arcilla modificada.
- ✓ Suspensiones exfoliadas, seguido de su polimerización o formulación en fundido.
- ✓ Condiciones del proceso de extrusión
- ✓ Otros métodos.

La compatibilidad entre las capas de arcilla y la matriz polimérica se obtiene a través de reacciones de intercambio iónico. Esto incrementa la organofilicidad de la superficie de la capa de la arcilla y mejora el mojado con la matriz polimérica, lo cual favorecerá la dispersión y exfoliación originando mejores propiedades en los materiales y en su procesamiento. La eficiencia del nanocompuesto está basada en la uniformidad de la dispersión de las placas a través de la matriz.¹⁴

1.5.3 Métodos de preparación de nanocompuestos poliméricos

Existen tres métodos importantes para lograr que la arcilla se encuentre exfoliada o intercalada en el polímero. El primero es el método de solución-intercalación, el segundo por polimerización y el tercero es por la mezcla del polímero fundido con la arcilla.^{7,17}

En el método de solución-intercalación se utilizan disolventes para dispersar la arcilla en la solución polimérica. Esta técnica presenta problemas en la producción comercial para la mayoría de los polímeros ingenieriles debido al alto costo de los disolventes y a la separación de fases de los productos sintetizados. Sin embargo, la intercalación inducida por solución es aplicable para polímeros solubles en agua.²⁰

En el método de polimerización, la arcilla es utilizada como catalizador, transportando al monómero del polímero en los espacios inter laminares de la arcilla, posteriormente

se lleva a cabo la polimerización. Las cadenas del polímero exfolian las láminas del silicato dispersándolas en la matriz polimérica.²³

En el último proceso, el polímero y la arcilla son intercalados en el estado fundido para formar el nanocompuesto.²³

1.5.4 Nanocompuestos con polipropileno

Debido al carácter hidrofílico de la arcilla y a la baja polaridad del PP, es difícil lograr la exfoliación y una dispersión homogénea de la arcilla en el polímero a un nivel nanométrico. Esto se debe a que la arcilla posee grupos hidroxilos polares, los cuales son compatibles sólo con polímeros que contienen grupos funcionales polares.¹⁷

Por lo tanto para lograr la compatibilidad y dispersión de la arcilla en el PP, se hace uso de un compatibilizador como lo es el anhídrido maleico, ya que su estructura posee un anillo rígido de cinco miembros con un momento dipolo permanente, lo que lo hace un excelente compatibilizador. El AM es injertado en las cadenas de PP para obtener PP-g-AM.^{23,17}

De esta manera el PP-g-AM es mezclado con la arcilla uniformemente. La fuerza cortante durante el mezclado en el extrusor tiene una importante participación en la determinación de la estructura del nanocompuesto. Como consecuencia, las propiedades del nanocompuesto dependen de las condiciones de procesamiento.²³

Para descifrar los efectos de la arcilla en el nanocompuesto de PP, es necesario compatibilizar la mezcla PP-g-AM – arcilla de una manera eficiente y, al mismo tiempo, mantener las propiedades de la matriz polimérica. Por lo tanto, un bajo contenido de compatibilizador con una eficiencia alta, puede ser el más apropiado.²³

A pesar del bajo costo y del proceso relativamente simple, la intercalación o exfoliación de la arcilla en la matriz polimérica es relativamente complicada.⁷

El comportamiento del polipropileno virgen y polipropileno con arcilla, por medio de DSC fue investigado por H.Krump. El pico de temperatura es mayor para mezclas que

contienen arcilla, comparada con aquellas que contiene sólo el polímero virgen, lo cual se explica por un incremento en el espesor de la lamella del polipropileno en presencia de la arcilla. Esto se hace evidente, ya que la entalpía calculada con respecto a la cantidad de polipropileno virgen y con arcilla decrece, lo cual indica que la cantidad total de lamellas gruesas presentes en el nanocompuesto es menor que en el polipropileno virgen.⁷

En cuanto a la cristalización durante el enfriamiento, H. Krump encuentra que el pico de temperatura es menor cuando se incrementa la rapidez de enfriamiento tanto para el PP virgen como para el nanocompuesto. Esto se debe a que el movimiento de las moléculas de PP no pueden seguir la velocidad de enfriamiento. Sin embargo para una rapidez de enfriamiento dada, el pico de temperatura para el nanocompuesto es mayor que la del PP virgen. Esto indica que el PP y la arcilla tienen un efecto de nucleación heterogénea en la cristalización de las cadenas de polipropileno.^{7,23}

Las curvas termogravimétricas demuestran que la incorporación de la arcilla en el polipropileno mejora la estabilidad térmica del polipropileno. La degradación se dará a altas temperaturas en presencia de la arcilla. Este comportamiento se puede explicar por la presencia del efecto de difusión. Este limita la emisión de gases producto de la degradación, teniendo como resultado un incremento en la estabilidad térmica en el material.^{7,15}

En los resultados de Chao Ding, se observan las propiedades mecánicas de la arcilla en la matriz polimérica, donde se aprecia que el módulo de flexibilidad en los nanocompuestos aumenta de manera considerable con el contenido de arcilla. Sin embargo, se encontró que a bajas concentraciones de arcilla se obtiene un máximo en la fuerza de tensión, deformación y módulo de Young lo cual pudo haberse ocasionado por una dispersión uniforme de la arcilla en las estructuras intercaladas. Sin embargo, se encontró que la fuerza de impacto decrece conforme aumenta el contenido de AM en el nanocompuesto. La fracción de estructuras intercaladas disminuye con el contenido de arcilla. Por lo tanto al tener un alto contenido de arcilla las propiedades mecánicas decrecen.^{23,17}

Para las pruebas de impacto, el esfuerzo en la muestra se dispersa con mayor fuerza en los tactoides de arcilla intercalados que en la matriz polimérica.²³

El grado de exfoliación y dispersión en los nanocompuestos es comúnmente investigado por Rayos X y TEM. Pero estos métodos fallan para detectar superestructuras de la arcilla en tercera dimensión. Una buena aproximación para obtener dicha información es al realizar pruebas reológicas, ya que este tipo de pruebas presenta mayor sensibilidad en las propiedades viscoelásticas de la superestructura.²⁴

Por lo tanto, en pruebas reológicas se observa que, tanto el módulo de almacenamiento como el de pérdida, son significativamente mayores en los nanocompuestos que en el PP virgen. También se puede observar que la T_g de relajación se encuentra entre 13-14 °C comparada con la de PP virgen que se encuentra en 20 °C. Dichas características se pueden correlacionar con las nanoestructuras intercaladas en el compuesto.²³

En la difracción de rayos X para un nanocompuesto se observa que cuando el pico, el cual está asociado con el apilamiento de las partículas de arcilla, se aproxima a la región de ángulos pequeños éste estará asociado con la intercalación de la arcilla en el polímero, mientras que cuando se carece de este pico es porque la arcilla se encuentra exfoliada en el polímero.⁴

Por otra parte, en las imágenes de TEM de D. García-López se observa cómo la estructura del nanocompuesto se encuentra en un estado intercalado o exfoliado, con bloques de arcilla desordenada en un tamaño de 200 nm, además de pequeños agregados que contienen de 2 a 10 láminas de arcilla.¹⁷

De acuerdo a diferentes estudios realizados E.M. Benetti, concluye que para obtener una distribución homogénea de la arcilla el sistema debe tener un tiempo de residencia suficiente para que los tactoides de arcilla se rompan y queden en forma de láminas.⁴

Sin embargo, M. Modesti, encuentra que el principal parámetro para obtener una estructura exfoliada es el esfuerzo de corte en el extrusor, mientras que el segundo parámetro sería el tiempo de residencia. El tiempo de residencia es un factor determinante, ya que el proceso de difusión del polímero en las galerías de la arcilla es necesario para llevarse a cabo la intercalación o exfoliación del polímero.²⁵

Mientras los estudios de Yeh Wang, afirman que existen dos factores que ayudan a la exfoliación y una dispersión homogénea de las láminas de arcilla: la capacidad de intercalación de los compatibilizadores en las láminas de arcilla y la composición del compatibilizador en los compuestos PP-arcilla.²⁶

Por otra parte, W. Gianelli, observa que en materiales rígidos las arcillas tienden a actuar como concentradoras de esfuerzo, constituyendo puntos débiles que se oponen a la deformación plástica, como sucede en componentes usuales, mientras que en fases elásticas las arcillas nanodispersas pueden seguir la deformación de las macromoléculas a las cuales están molecularmente asociadas.²⁷

1.6 Técnicas de Caracterización

1.6.1 Análisis Térmicos

Cuando un material experimenta un cambio de estado físico o una reacción química, absorbe o desprende calor. Estos procesos corresponden a cambios endotérmicos o exotérmicos. Entre los procesos endotérmicos se incluyen, entre otros, la fusión; mientras que la solidificación es un proceso exotérmico. Se ha indicado también que las transiciones cristalinas pueden ser tanto endotérmicas como exotérmicas y lo mismo sucede con las reacciones de descomposición. Es importante recordar que los efectos térmicos pueden ser originados tanto por transformaciones físicas como químicas.²⁸

1.6.2 Termogravimetría (TGA)

Consiste en medir los cambios de peso a partir de un material de masa conocida como función de la temperatura (o tiempo) en un medio controlado. La resolución en los cambios de peso sobre masas pequeñas puede ser mejor que 1 μg .²⁸

Este análisis registra el peso de la muestra en función de la temperatura o el tiempo de calentamiento, mediante el empleo de una termobalanza. Incluye programas de calentamiento dinámico o de temperatura fija (proceso isotérmico). Suministra más información que la pérdida por secado a una temperatura determinada, ya que detecta

las temperaturas a las que se desprenden las sustancias volátiles retenidas, además de cuantificar los respectivos desprendimientos.²⁸

Dado que el Análisis Termogravimétrico no identifica específicamente los productos de reacción, pueden analizarse los gases desprendidos con metodologías apropiadas.²⁸

El equipo consta de una microbalanza asociada a una fuente de calor programable. Los aparatos difieren, principalmente, en el intervalo de masas aceptable para las muestras a analizar y la forma de detección de la temperatura de la muestra. Deben realizarse calibraciones periódicas de las determinaciones de masa, mediante el empleo de pesas patrón y de la escala de temperatura, empleando sustancias de referencia apropiadas.²⁸

1.6.3 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Este método detecta cambios de entalpía que tienen lugar en una muestra cuando es calentada o enfriada a determinadas condiciones. El DSC mantiene a la muestra (S) y a la referencia (R) a la misma temperatura. La cantidad de calor que hay que suministrar a S o a R para mantener idénticas sus temperaturas se mide de forma continua en todo el intervalo de temperaturas. Este registro de flujo de calor da una medida de cantidad de energía absorbida o desprendida en una determinada transición, y por lo tanto suministra una medida calorimétrica directa.²⁸

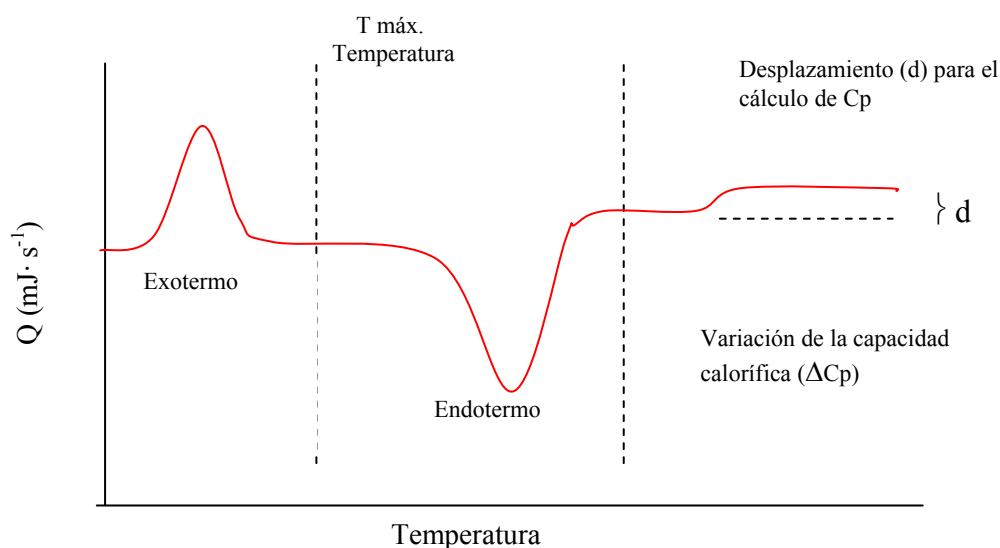
El DSC es frecuentemente utilizado para medidas cuantitativas en los cambios de energía, ya que mide la energía que se ha necesitado aplicar.²⁸

Es una técnica de laboratorio extremadamente lenta. Refiriendo la temperatura de una muestra a la de una muestra inerte que experimenta un perfil similar al de la calefacción, la información equivalente puede ser obtenida en un barrido rápido experimental. Esto tiene muchas ventajas ya que las estructuras del polímero no están sobrecalentadas y no cambian durante exploraciones termales rápidas.²⁸

Todos los instrumentos del DSC deben ser calibrados con una muestra de capacidad de calor específica conocida o utilizando muestras con calores de fusión conocidos.²⁸

Curvas DSC. En estas curvas se representa en la ordenada el flujo de energía dH/dt expresado en $\text{mJ} \cdot \text{s}^{-1}$ o $\text{mcal} \cdot \text{s}^{-1}$, frente a la temperatura (T) o tiempo (t) en las abscisas. Una representación ideal de los tres procesos más importantes que pueden ser observados por DSC aparece indicada en la Figura 1.6

Figura 1.6 Representación ideal de los tres procesos principales observables en DSC.



Las áreas de los picos en el DSC son proporcionales a los efectos térmicos que experimenta la muestra sometida a un programa de temperatura. Aunque también es necesario considerar una constante K , el cual es un factor de conversión eléctrico más que un término que dependa de las características de la muestra. En un equipo DSC bien diseñado, se supone que el valor de K es independiente de la temperatura, lo cual explica el atractivo de esta técnica para determinaciones calorimétricas cuantitativas. En este caso, ΔH representa el cambio de entalpía, m la masa de la muestra y mediante la ecuación $A = \pm K \cdot \Delta H \cdot m$, es posible determinar directamente los cambios de entalpía de una reacción a partir del área del pico, si se conoce el valor de K , que puede ser determinado de manera independiente. Una vez calculado su valor, basta comprobarlo de forma regular.

Cuando una muestra se calienta a una velocidad programada, el flujo de calor en la muestra es proporcional a su capacidad calorífica C_p . Generalmente, cualquier proceso

físico o químico supone un cambio en el valor de C_p de la muestra. La técnica DSC es particularmente sensible a estos cambios, que se detectan fácilmente por el desplazamiento de la línea base, tal como se observa en la parte derecha de la Figura 1.6. El valor de C_p se puede determinar para una determinada temperatura midiendo el desplazamiento d , ya que:

$$C_p = d / \text{velocidad de calentamiento} \times 1/m$$

$$\text{O bien: } C_p = (dH/dt) / (dT/dt) \times 1/m, \quad C_p = \text{mJ} \cdot \text{tiempo}^{-1} / \text{g} \times 1/^\circ\text{C} \cdot \text{tiempo}^{-1} = \text{mJ} \cdot \text{g}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$$

1.6.4 Pruebas Mecánicas

Las pruebas mecánicas de los materiales poliméricos se llevan a cabo para obtener valores numéricos de las propiedades mecánicas. Estas pruebas también se utilizan para determinar el envejecimiento o la resistencia química de los materiales.²⁸

Cualquier prueba debe considerar los siguientes puntos:²⁸

1. Los polímeros son materiales viscoelásticos y sus propiedades dependerán de la temperatura, humedad, velocidad o tiempo de prueba y el historial de las muestras.
2. La información obtenida está limitada y ninguna predicción exacta se puede hacer sin pruebas extensivas.
3. La variabilidad en los resultados depende del material de la muestra, la preparación, el procedimiento y la exactitud de la máquina.

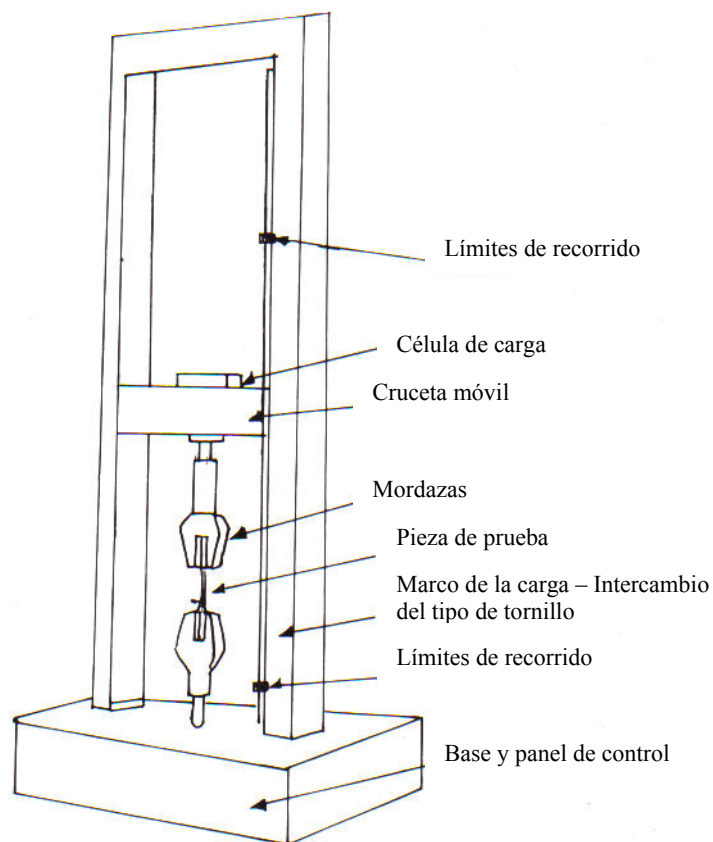
Los procedimientos se pueden elegir para minimizar estas fuentes de errores. Los cambios en las propiedades de tensión son también indicadores de la degradación del material, y esto se utiliza para registrar el envejecimiento y la resistencia química de los materiales poliméricos. Las propiedades de tensión también se utilizan como indicadores para propósitos de control de calidad.²⁸

Las pruebas usualmente consisten en colocar una muestra estándar entre dos crucetas. Una cruceta se ajusta y la otra está unida a un sistema móvil. La muestra es colocada en

forma de campana así que el rompimiento ocurre en el área central lejos de la región de ajuste. La velocidad del sistema móvil depende de la naturaleza del material polimérico. En general se utiliza una velocidad que permita a todos los polímeros ser analizados en la misma escala.²⁸

Las máquinas de tensión miden la fuerza necesaria para alargar y romper el espécimen, también se utiliza para determinar la elongación (Fig. 1.7).²⁸

Fig. 1.7 *Equipo universal para pruebas de extensión en plásticos rígidos*



Comportamiento Típico Esfuerzo-Deformación

Los resultados en la teoría son independientes del tamaño de la muestra, pero en la práctica se necesita un tamaño de muestra estándar para reproducir los resultados.²⁸

$$\text{Esfuerzo (MPa)} = F/A$$

Donde: F = Fuerza (Newtons) requerida para estirar la pieza
 A = Área de sección transversal de la pieza (mm^2)

La Deformación = Cambio en la longitud / Longitud Original = $\frac{l_1 - l_0}{l_0}$

Donde: l_1 = Longitud entre las marcas (mm)
 l_0 = Longitud de las marcas originales (mm)

$$\% \text{ Deformación} = \frac{(l_1 - l_0)}{l_0} 100$$

Módulo = Esfuerzo / Deformación

El módulo de Young = Esfuerzo / Deformación

El modulo elástico o de Young es el cociente de esfuerzo y la deformación que se produce en la región donde ambos son proporcionales.²⁸

Valores elevados del módulo de Young indican que el material es rígido, resistente al alargamiento y estirado, es decir tiene poca deformación.²⁸

Pruebas de Impacto

La velocidad de deformación es de vital importancia en determinar el comportamiento natural del polímero. Se ha observado que a valores altos en la velocidad de deformación conducen a un comportamiento más frágil mientras que a valores bajos en la velocidad de deformación permiten a menudo el rendimiento dúctil.²⁸

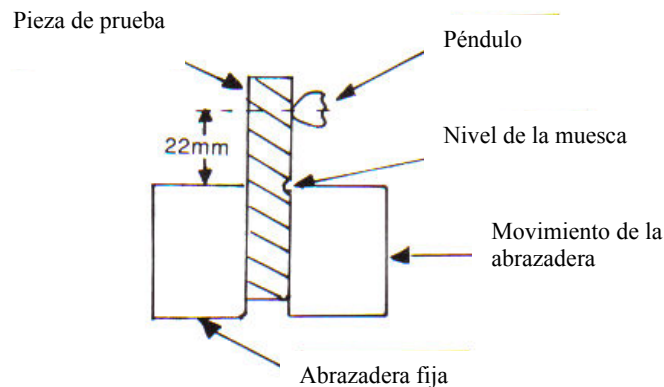
Los métodos estandarizados para los materiales a prueba usualmente tienen la ventaja de poseer la medida de la energía requerida para romper una pieza de figura arbitraria.²⁸

Pruebas de Impacto con péndulo

Las pruebas tipo (a) incluyen el Izod. En las pruebas con el Izod se utiliza un espécimen que se afianza con una abrazadera en la base y es golpeado por un péndulo

que se balancea (Fig. 1.8). La energía perdida por el péndulo en romper el espécimen es registrada por el movimiento de un indicador o electrónicamente. Los resultados de la prueba son normalmente registrados como energía por anchura de la muesca (J m^{-1}) o energía por área (J m^{-2}).²⁸

Fig. 1.8 Equipo para pruebas de impacto



Los especímenes para las pruebas pueden ser preparados por compresión, inyección u otros métodos, pero, como con otras pruebas, el método de preparación influirá en los resultados de la prueba.²⁸

1.6.5 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

El diseño óptico del SEM está dotado de una combinación de virtudes. No sólo es capaz de generar imágenes a gran amplitud, con una resolución mayor a 5 nm, sino también, excelentes imágenes con bajas amplitudes (1000) pueden producirse incluso con muestras ásperas, como resultado de la profundidad intrínsecamente grande del campo del instrumento.²⁸

En el SEM se proyecta una fina barra de electrones a través de la superficie del espécimen y un detector apropiado colecta los electrones emitidos desde cada punto. La amplificación actual del detector se exhibe en un cátodo, en donde se rastrea sincronizadamente con una prueba electrónica. De esta forma la imagen se construye, línea por línea.²⁸

Funcionamiento del SEM

La parte principal de un microscopio electrónico de barrido es la denominada columna de electrones la cual lleva alojados en su interior los siguientes elementos: ²⁹

- Un cañón de electrones con un filamento que actúa como fuente de iluminación, por analogía con un sistema óptico.
- Un sistema de lentes electromagnéticas encargado de focalizar y reducir a un diámetro muy pequeño el haz de electrones producido por el filamento.
- Un sistema de barrido que hace recorrer el haz de electrones ya focalizado por la superficie de la muestra.
- Uno o varios sistemas de detección que captan el resultado de la interacción del haz de electrones con la muestra y lo transforman en una señal eléctrica.
- Una salida conectada a una o varias bombas que producen el vacío necesario para que el conjunto funcione adecuadamente.

Se produce un haz de electrones en el filamento. Este haz se dispersa a su entrada en la columna y las lentes electromagnéticas o lentes condensadoras son las encargadas de reducir su diámetro de las 5-50 μm que tiene en el punto de cruce a los 2-20 nm que se utilizan en la sonda que barre la muestra. ²⁹

El sistema de barrido, alojado en la lente objetivo, hace moverse al haz un número determinado de líneas a lo largo de la superficie barrida, repitiéndose indefinidamente. ²⁹

Se tienen dos detectores. Uno, el de electrones secundarios, que son los electrones arrancados a la propia muestra por la acción del haz incidente. Con esta señal obtenemos en un monitor una imagen de la muestra, muy parecida a la visión del ojo humano debido a la gran profundidad de foco de esta señal. El otro detector, de rayos X, captura este tipo de señal, con la que obtenemos un espectro de elementos, es decir un análisis químico elemental de la muestra. ²⁹

1.6.6 Difracción de Rayos X (XRD)

De los métodos físicos utilizados para caracterizar plásticos, los métodos de difracción son válidos debido a que proporcionan la información concreta con respecto a la

conformación de una sola cadena polimérica y su orientación, también indican la longitud de la cadena polimérica en el sólido.²

Los rayos X, son ondas electromagnéticas. Los rayos X pueden ser mostrados como un campo eléctrico oscilando en un solo plano, donde el plano es perpendicular a la dirección de propagación. La longitud de onda de los rayos X está generalmente considerada entre 0.1 Å y alrededor de 100 Å.²

Difracción de Rayos X

Cuando un haz de rayos X alcanza la superficie del compuesto a cualquier ángulo (θ), 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. Para que se lleve a cabo la difracción de rayos X es necesario que el espacio entre las capas de átomos sea aproximadamente la misma que la longitud de onda de la radiación y que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera muy regular, con lo cual se puede aplicar la ley de Bragg ($\lambda = 2 d \sin \theta$).¹⁴

Para materiales nanocompuestos esta técnica ha sido utilizada ampliamente. Los picos de difracción que se observan en la región baja indican el espacio basal de estructuras modificadas, estructuras ordenadas, intercaladas y delaminadas (exfoliadas) de materiales nanocompuestos. Un sistema se considera exfoliado cuando no hay pico atribuible al espacio basal en el espectro de rayos X.³⁰

1.6.7 Espectroscopia de Infrarrojo (IR)

La energía asociada con la vibración de átomos en un molécula con respecto a otra es cuantizada y absorbida por radiación electromagnética en la región infrarroja (aproximadamente $1 > \lambda > 50 \mu\text{m}$ donde λ es la longitud de onda) dando transiciones entre estos diferentes estados vibracionales. Los resultados de absorción resultan del acoplamiento de una vibración con el campo eléctrico oscilante de la radiación

infrarroja, y esta interacción puede ocurrir sólo cuando la vibración produce un momento dipolo oscilante.³¹

Existen diferentes tipos de vibración molecular, los cuales son: traslacional y rotacional. Una vibración traslacional es un movimiento rítmico a lo largo del eje axial del enlace, haciendo que la distancia interatómica aumente o disminuya. Una vibración rotacional puede consistir en cambios en el ángulo de enlace; existen diferentes clases de vibración rotacional, como lo pueden ser: el movimiento de tijeras, simétrico, asimétrico, etc.³²

Cada molécula que se encuentra dentro de un compuesto absorbe dentro de un espectro IR a diferente longitud de onda, por lo cual, cada grupo funcional absorbe a una longitud de onda determinada, y es característica de ese grupo. Estos valores de longitud de onda de absorción se encuentran reportados en tablas, en donde se encuentran todos los grupos funcionales y el rango de longitud de onda en el cual se puede encontrar su banda de absorción en un espectro IR.³²

Para analizar un espectro, se debe conocer la longitud de onda a la cual se encuentran los picos que se observan en la gráfica, y compararlos con aquellos de los grupos funcionales, para conocer cual es el grupo funcional que está presente en nuestro polímero, responsable del pico en la gráfica. Además, para mayor seguridad, se puede comparar un espectro de un compuesto más complejo, como lo podría ser un polímero, con aquellos de los compuestos o grupos funcionales más simples y aislados, los cuales también se pueden encontrar en la literatura.³²

1.6.8 Pruebas Reológicas

Los fluidos poliméricos presentan propiedades viscoelásticas interesantes entre las que podemos destacar la dependencia de la viscosidad cortante con la rapidez de deformación o con el tiempo, y la aparición de esfuerzos normales, fenómeno asociado a la elasticidad del fluido.

Un fluido entre dos placas paralelas, en donde la placa superior se mueve a una velocidad constante debido a la influencia de una fuerza aplicada y la placa inferior permanece estática, presenta un gradiente de velocidad el cual está asociado a la rapidez

de deformación cortante. El esfuerzo necesario para mover la placa se define como el esfuerzo cortante (fuerza aplicada tangencialmente sobre una superficie), el cual tiene unidades de fuerza entre área.

Durante un intervalo de tiempo el fluido se deforma y aparece la rapidez de deformación la cual se define como la derivada de la deformación cortante con respecto al tiempo.

La viscosidad de corte es calculada como el cociente del esfuerzo aplicado entre la rapidez de deformación generada.

La información relacionada con las propiedades reológicas o de flujo de los polímeros es requerida para la manufacturación de resinas, compuestos, así como para la optimización del procesamiento y el diseño de maquinaria. Los análisis se utilizan para indicar la uniformidad del material la cual puede involucrar el índice de flujo de fundido (MFI), en el caso de termoplásticos, o la viscosidad Mooney en el caso de termofijos.

La caracterización completa del polímero se necesitará para la investigación del material o modelos matemáticos para el procesamiento del polímero. Se requiere del uso de reómetros capilares para obtener gráficas de viscosidad en función de la rapidez de deformación al corte o del esfuerzo de corte aplicado, perfiles de viscosidad contra temperatura, etc. La caracterización reológica de los materiales también ayuda a predecir problemas de proceso como es el hinchamiento del fundido polimérico a la salida del dado de extrusión.³²

Los reómetros rotacionales someten a un material a un flujo cortante continuo u oscilatorio en un determinado espacio intersticial, el material permanece en dicho espacio durante toda la prueba a diferencia de los reómetros capilares en donde el nuevo fluido pasa continuamente por el espacio de prueba. En un reómetro rotacional el material es colocado entre dos elementos mecánicos, ya sean dos platos paralelos, un cono y un plato o dos cilindros concéntricos, en donde un elemento mecánico permanece estático y el otro móvil.

2

Desarrollo Experimental

2.1 Materiales

1. Polipropileno (PP), de la compañía BP p.l.c. con las siguientes características:

Ineos N00M-00: Copolímero de Polipropileno para Impacto		
Propiedades Físicas	Valor típico	Método ASTM
Índice de Fluidez	0.5 g/10 min	2.16 kg; 230°C; D1238
Propiedades Mecánicas		
Dureza Rockwell, escala R	75	D785
Resistencia a la tensión en el punto de cadencia	27.6 MPa	D638
Alargamiento en el punto de cadencia	Min 500 %	D638
Módulo de flexión	1.34 GPa	D790B
Resistencia al Impacto Izod, Baja Temperatura	1.33 J/cm	at -20°C; 1/8 in. (3 mm) bar; D256
Resistencia al Impacto Izod	NB	1/8 in. (3 mm) bar; D256
Propiedades Térmicas		
Temperatura de flexión a 0.46 MPa (66 psi)	87.8 °C	D648
Propiedades de Procesamiento		
Proceso	Soplado Moldeo/extrusión	

2. Polipropileno (PP), de la compañía Indelpro. Nombre comercial: Profax ST256M, con las siguientes características:

PROFAX ST256M: Copolímero al azar clarificado para moldeo por extrusión-soplado

Propiedades físicas típicas	Valor Típico	Método ASTM
Índice de fluidez (MFR), dg/min	2.0	D1238
Resistencia a la tensión en el punto de cadencia, N/mm ² (psi)	27 (3900)	D638
Resistencia al Impacto Izod con muesca a 23°C, J/m (ft-lb/in)	269 (5.0)	D256A
Alargamiento en el punto de cadencia, %	12.2	D638
Módulo de flexión, N/mm ² (psi)	824 (120000)	D790B
Dureza Rockwell, escala R	64	D785A
Densidad, g/cm ³	0.90	D792A
Temperatura de flexión a 0.46 N/mm ² (66 psi), °C(°F)	86 (187)	D648

3. Polipropileno (PP), de la compañía Indelpro. Nombre comercial: Valtec HS013, con las siguientes características:

VALTEC ST256M: Copolímero random clarificado para moldeo por extrusión-soplado

Propiedades físicas típicas	Valor Típico	Método ASTM
Índice de fluidez (MFR), dg/min	11.0	D1238
Resistencia a la tensión en el punto de cadencia, N/mm ² (psi)	31.5 (4567)	D638
Resistencia al Impacto Izod con muesca a 23°C, J/m (ft-lb/in)	18 (0.34)	D256A
Alargamiento en el punto de cadencia, %	10.6	D638
Módulo de flexión, N/mm ² (psi)	1358 (169215)	D790B
Dureza Rockwell, escala R	98	D785A
Densidad, g/cm ³	0.90	D792A
Temperatura de flexión a 0.46 N/mm ² (66 psi), °C(°F)	83 (181)	D648
Punto de ablandamiento VICAT (2kgf/mm ²), °C(°F)	152 (305)	D1525

4. Nanopartículas de arcilla, de la compañía Tonsil, Actisil 220 FF. Arcilla bentonita sódica del estado de Puebla, con una C.I.C. de 55 meq / 100 gr. y con 29% de mmt, determinado por difracción de Rayos X. Polvo fino de color amarillo.
5. Anhídrido maleico grado analítico Aldrich con temperatura de fusión de 60 °C.
6. L-lisina, de la compañía BASF, con las siguientes características:

Ingrediente Activo	L- α , ϵ -Diamino-n-ácido capricho monoclóhidrato o L-2,6-Ácido Diaminohexanóico monoclóhidrato.
Número de producto	10212678
Especificaciones	min. 79% equivalente a min. 99% Lisina-HCl (en material seca), con respecto a el método USP.
Apariencia	Polvo cristalino entre blanco y beige
Densidad	0.65 – 0.70 g/ml
pH	aprox. 5 a 6 (10% solución)
Metales pesados	Pb < 20 ppm arsénico (As ₂ O ₃) < 1 ppm
Solubilidad	Soluble en agua a, RT: min. 60 g/100 ml a 40°C: min. 90 g/100 ml
Pérdida en secado	máx. 1.0% (4h, 105°C)
T. de fusión	263 – 264 °C

2.2 Equipo de Procesamiento

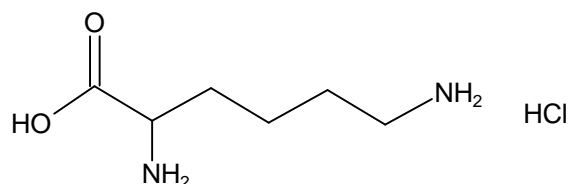
- Máquina de moldeo por inyección de la marca MANNESMAN DEMAG, modelo ERGOtech 50 – 200 compact, con un diámetro de husillo de 25 mm y una relación L/D=20.
- Deshumidificador marca Pagani Leesona Latinoamericana provisto de malla molecular, Mod. DHF-25.
- Molino de cuchillas de baja velocidad de la marca Colortronic, modelo M82L.
- Máquina de pruebas universales, INSTRON, modelo 1125. Ensayo a tensión de acuerdo a la norma ASTM D638. Se aplicó una velocidad constante de 50 mm/min.
- Equipo de difracción de rayos X marca Bruker AXS. Modelo D8 Advance, con monocromador de grafito, software DIFF. plus B_S 200.

- Calorímetro diferencial de barrido de la marca Dupont Instruments, modelo 910 Differential Scanning Calorimeter. A velocidad constante de calentamiento de 10 °C/min, en atmósfera de Nitrógeno y evaluadas de temperatura ambiente hasta 300 °C.
- Equipo de análisis termogravimétrico, Dupont Instruments, modelo 915 Thermogravimetric Analyser.
- Equipo de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier Nicolet, modelo 510P FT-IR spectrometer. Software OMNIC.
- Equipo para recubrir muestras para microscopia electrónica de la marca Fine Coat Ion Sputter JFC-110. Jeol.
- Reómetro de esfuerzo controlado modelo AR 1000-N marca TA Instrument, la geometría utilizada fue de platos paralelos de 25 mm de diámetro, para alta temperatura.
- Equipo de microscopía electrónica de barrido marca Cambridg/Leica modelo Estereo Scan 440, utilizando un voltaje de 20 kilovolts con un detector de electrones retrodispersados.

2.3 Procedimiento para la preparación de arcilla modificada

Cálculo de los gramos de L-lisina a utilizar

L-lisina



Fórmula: $C_6H_{14}O_2N_2HCl$

Peso molecular (PM): 182.5 g/mol

Equivalentes (eq.): 1 eq

C.I.C de la bentonita: $55\text{meq}/100\text{g de arcilla}$

PM equivalente (PM eq.):

$$PM\ eq. = \frac{PM}{eq.} = \frac{182.5\text{g}}{1eq} = 182.5 \frac{\text{g}}{eq}$$

No. de equivalentes: (No. eq.):

$$No.\ eq. = \frac{1\text{g} \cdot C_6H_{14}O_2N_2 \cdot HCl}{PM\ eq.} = \frac{1\text{g}}{182.5 \frac{\text{g}}{eq}} = 0.0055eq \left(\frac{1000\text{meq}}{1eq} \right) = 5.5\text{meq}$$

Cantidad de l-lisina:

$$\text{g de l-lis}/100\text{g de arcilla} = \frac{CI}{No.\ eq} = \frac{55\text{meq}}{5.5\text{meq}} = 10\text{g de l-lis}/100\text{g de arcilla}$$

Preparación de bentonita modificada con L-Lisina

Se pesan 500 g de arcilla bentonita y 50 g de l-lisina, posteriormente se disuelve la l-lisina en aproximadamente 500 ml de agua, para que dicha solución se incorpore con la arcilla y ambos componentes formen una mezcla homogénea, con una consistencia pastosa y de color café. La arcilla modificada se deja secar en un deshumidificador a una temperatura de 90°C, con la finalidad de evaporar el agua presente en la mezcla.

Finalmente se muele en un molino de alta velocidad, obteniendo así un polvo muy fino.

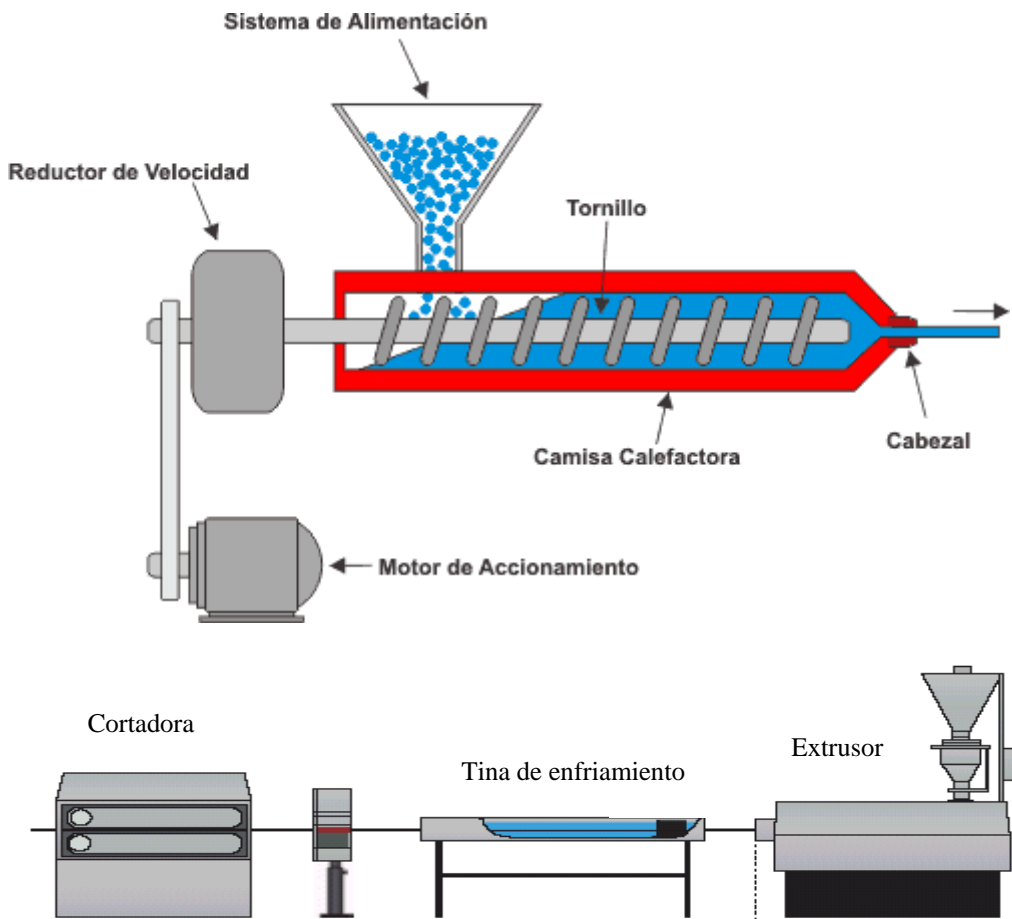
2.4 Procedimiento experimental

a) Extrusión con mono husillo

Las condiciones de procesamiento (extrusión e inyección) se establecieron de acuerdo a la temperatura de fusión del polipropileno y del comportamiento de éste al introducirse en el extrusor, obteniendo el siguiente perfil:

Condiciones de operación para el extrusor con cabezal	
Temperatura de alimentación, °C	175
Temperatura de compresión, °C	195
Temperatura de dosificación, °C	215
Temperatura del dado, °C	215
Velocidad, RPM	50

La mezcla que sale del dado del extrusor llega a una tina, la cual contiene agua fría. Posteriormente el material será cortado en pequeños gránulos por medio de una cortadora.



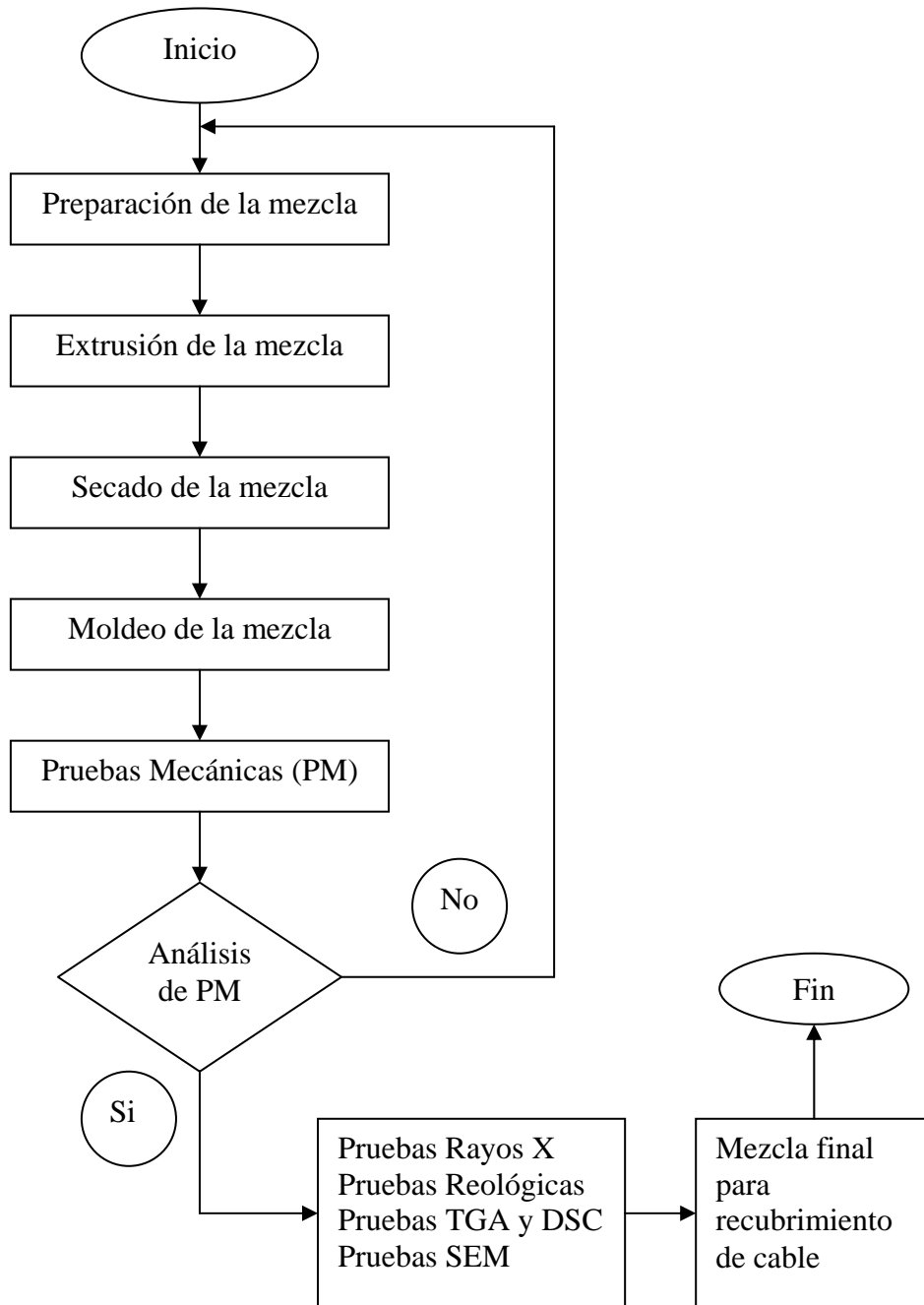
Las condiciones de operación para la máquina de inyección son las siguientes:

Condiciones de operación para la máquina de inyección	
Tiempo de ciclo, s	51.9
Tiempo de bloqueo, s	0
Tiempo de pausa, s	0
Tiempo de inyección, s	1.43
Tiempo de dosificación, s	31.94
Presión de inyección, psi	1958
Velocidad de inyección, cm ³ /s	40
Tiempo pre post, s	10
Presión post, psi	3799
Tiempo de enfriamiento, s	35
Revolución, v/min	60
Retroceso SC, cm ³	72
Parada de dosificación, cm ³	79
Volumen post, cm ³	7.0
Tiempo p. post, s	1.43

c) Propiedades Mecánicas

Las probetas que se obtuvieron por el proceso de inyección, son evaluadas para conocer sus propiedades mecánicas, según la norma ASTM-D638-91, con medidas del espécimen de longitud inicial 60 mm, espesor de 2.80 mm, y ancho de 12.7 mm, a una velocidad de prueba de 50 mm/min.

De tal manera que el esquema general de trabajo se describe de la siguiente forma:



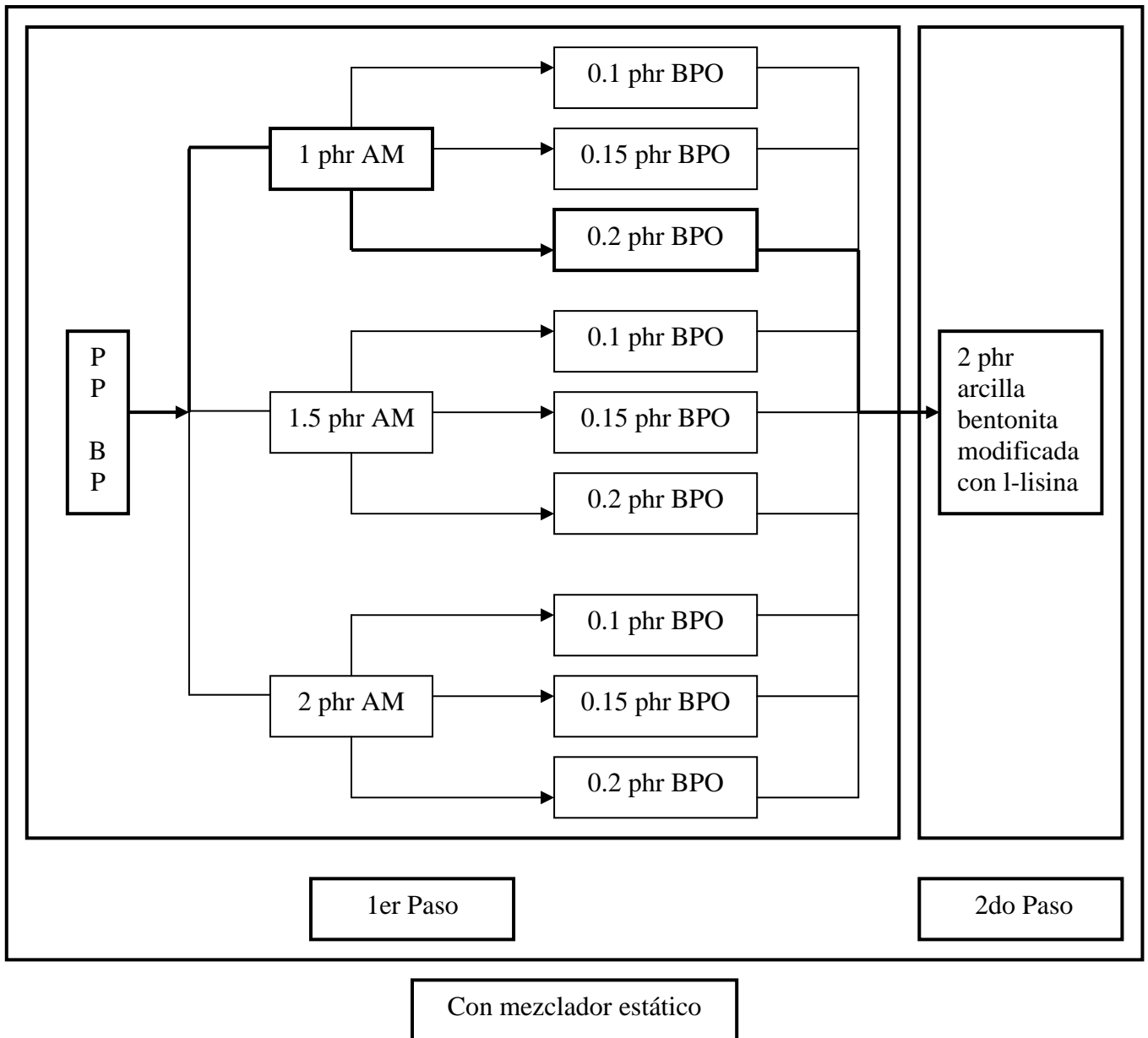
2.5 Diseño de experimento

Para obtener un nanocompuesto de polipropileno con propiedades mecánicas superiores al polipropileno virgen es indispensable determinar las variables que darán origen a dicha mejora, así como experimentar con cada una de ellas para definir el comportamiento del material ante cada variable.

Las variables que integran al sistema son:

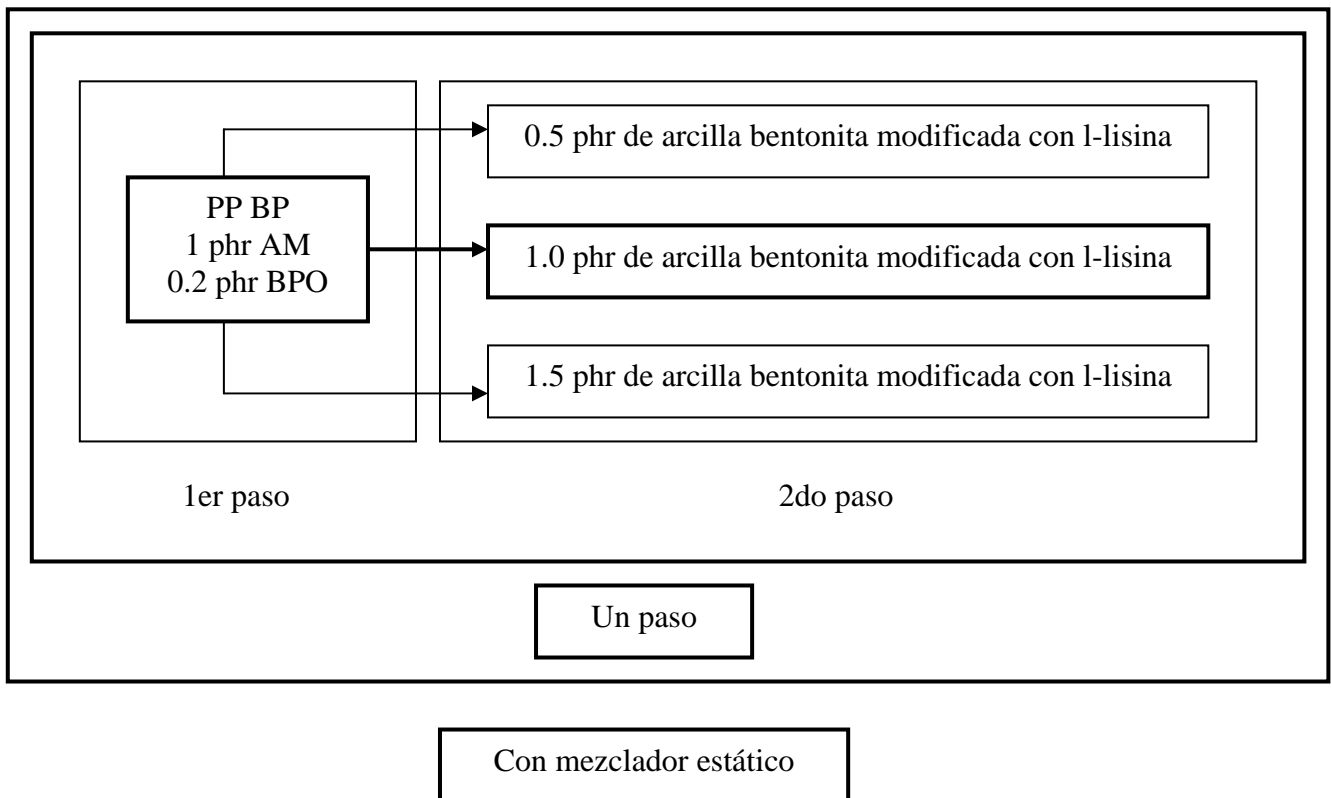
- ✓ Concentración AM
- ✓ Concentración BPO
- ✓ Concentración arcilla:
 - Bentonita sin modificar
 - Bentonita modificada con l-lisina
 - Montmorillonita modificada con ácido aminoundecanoico
- ✓ Procesamiento:
 - Un paso
 - Dos pasos
- ✓ Mezclador estático en el extrusor
- ✓ Índice de fluidez del PP

La primera parte del diseño experimental consiste en variar las concentraciones del AM y del BPO dejando como constantes la concentración de arcilla bentonita modificada con l-lisina, el tipo de procesamiento y el uso de mezclador estático en el sistema. Estos cambios comenzarán a definir un comportamiento en el polímero ante los diferentes cambios, los cuales serán útiles para hacer elecciones de mezclas que presenten mejoras considerables.

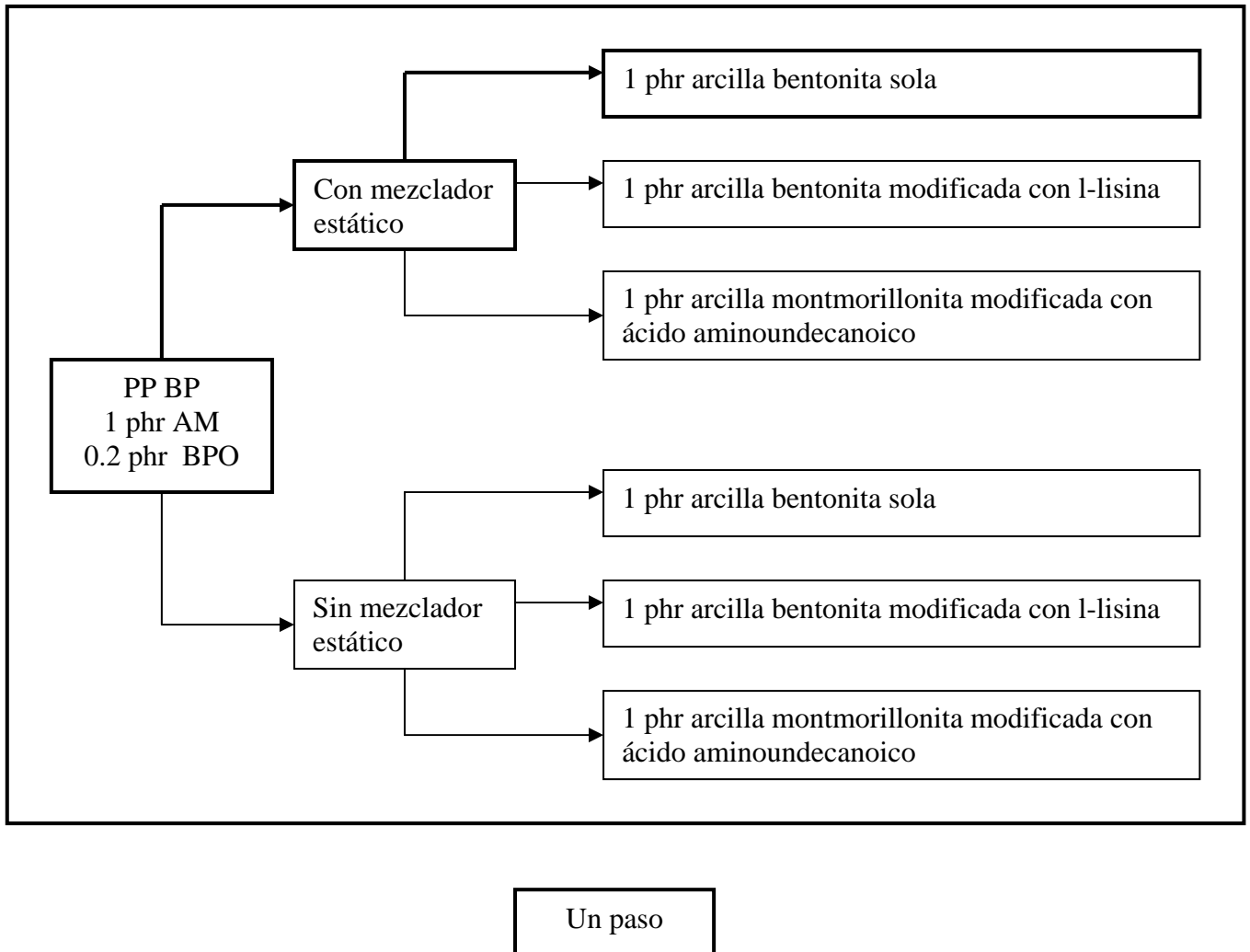


Una vez determinada la concentración del AM y BPO se procederá a realizar la segunda etapa experimental, la cual consiste en modificar la concentración de arcilla bentonita modificada con l-lisina, así como el número de pasos en que se realiza el procesamiento, dejando el uso del mezclador estático como una constante.

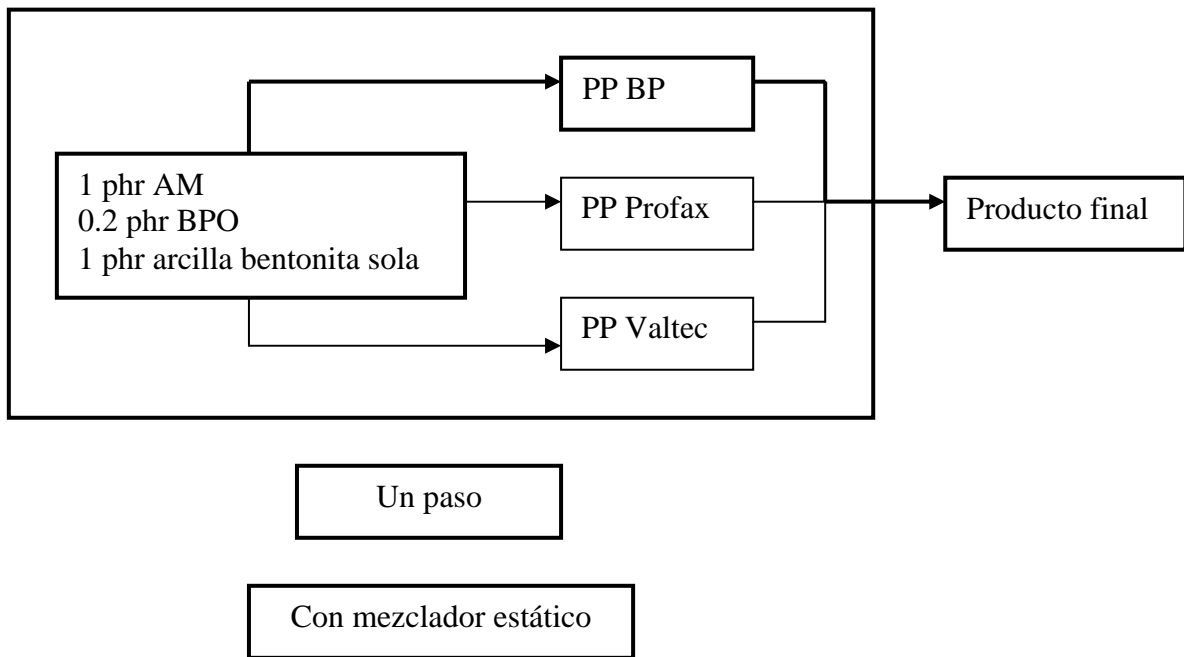
Los experimentos tienen como finalidad delimitar las variables del sistema y poder tener una toma de decisiones correcta.



Como tercera etapa experimental se requiere determinar el efecto del uso de un mezclador estático durante el procesamiento afecta al sistema y poder definir los beneficios que se obtienen al hacer o no hacer uso de dicho equipo.



La cuarta y última etapa experimental consiste en estudiar el efecto del índice de fluidez en el polipropileno base.



Para lograr un producto final exitoso se analizaron detalladamente las pruebas de caracterización a las que fueron sometidas las diferentes mezclas, además de estudiar el comportamiento de dicho material ante las diferentes variables del sistema, con la finalidad de tener una buena toma de decisiones.

Finalmente se obtiene un nuevo producto, con propiedades mecánicas superiores al material virgen.

2.6 Preparación de Nanocompuestos

1. Para la preparación de nanocompuestos se requiere como primer paso modificar el polipropileno virgen injertándole anhídrido maleico (AM) utilizando peróxido de benzoilo (BPO) como iniciador. Este procedimiento se realiza de acuerdo al esquema anterior.

El segundo paso consiste en que las mezclas anteriores se vuelven a extrudir agregándoles 2 phr de arcilla bentonita modificada con l-lisina, obteniendo los compuestos descritos en la (Tabla 2.1).

Tabla 2.1* En una base de 700 g. de Polipropileno BP con mezclador estático

Mezcla*	phr de AM	phr de BPO	phr de arcilla bentonita modificada con l-lisina
PP BP	-	-	-
A	1	0.1	2
B	1	0.15	2
C	1	0.2	2
D	1.5	0.1	2
E	1.5	0.15	2
F	1.5	0.2	2
G	2	0.1	2
H	2	0.15	2
I	2	0.2	2

2. Las mezclas a un paso implica hacer la extrusión directamente con todos los componentes PP, AM, BPO y arcilla modificada. La segunda variante es realizar la extrusión en dos pasos, en donde primero se extrude el PP, AM y el BPO, posteriormente se seca y seguido nuevamente se extrude adicionando la arcilla modificada. (Tabla 2.2)

Tabla 2.2* En una base de 600 g. de Polipropileno BP, con mezclador estático

	Mezcla*	phr de AM	phr de BPO	phr de arcilla bentonita modificada con l-lisina
Dos pasos	J	1	0.2	0.5
	K	1	0.2	1
	L	1	0.2	1.5
	M	1	0.2	2
Un paso	N	1	0.2	0.5
	Ñ	1	0.2	1
	O	1	0.2	1.5
	P	1	0.2	2

3. Tomando la concentración y método de preparación de la mezcla Ñ, se realiza nuevamente la mezcla modificando el agente intercalante en la arcilla, obteniendo la siguiente relación. (Tabla 2.3)

Tabla 2.3* *En una base de 600 g. de Polipropileno BP, con mezclador estático*

Un paso			
Mezcla*	phr de AM	phr de BPO	1 phr de arcilla
Ñ1	1	0.2	Arcilla bentonita sola
Ñ2	1	0.2	Arcilla montmorillonita modificada con ácido aminoundecanoico
Q	1	0	Arcilla bentonita sola

4. Con el objetivo de analizar las ventajas del uso de un mezclador estático en el extrusor se realizan mezclas con la formulación de las mezclas Ñ, Ñ1 y Ñ2 quitando el mezclador estático del extrusor, obteniendo la siguiente combinación (Tabla 2.4):

Tabla 2.4* *En una base de 600 g de Polipropileno BP, sin mezclador estático*

Un paso			
Mezcla*	phr de AM	phr de BPO	1 phr de arcilla
R	1	0.2	Arcilla bentonita sola
S	1	0.2	Arcilla bentonita modificada con L-lisina
T	1	0.2	Arcilla motmorillonita modificada con ácido aminoundecanoico

5. Se repite la formulación de la mezcla Ñ, variando únicamente el polipropileno base, obteniendo (Tabla 2.5):

Tabla 2.5* En una base de 600 g. de Polipropileno BP, con mezclador estático

Un solo paso				
Mezcla*	Polipropileno	p/hr de AM	p/hr de BPO	1 p/hr de arcilla
U	PP-Profax	-	-	-
V	PP-Profax	1	0.2	Arcilla bentonita sola
W	PP-Valtec	-	-	-
X	PP-Valtec	1	0.2	Arcilla bentonita sola

6. Se realizaron pruebas reológicas, SEM, DSC y TGA de las siguientes mezclas. (Tabla 2.6)

Tabla 2.6* En una base de 600 g. de Polipropileno, con mezclador estático

Un solo paso				
Mezcla*	Polipropileno	p/hr de AM	p/hr de BPO	1 p/hr de arcilla
Q	PP BP	1	0	Arcilla bentonita sola
U	PP-Profax	-	-	-
V	PP-Profax	1	0.2	Arcilla bentonita sola
W	PP-Valtec	-	-	-
X	PP-Valtec	1	0.2	Arcilla bentonita sola
PP	PP BP	-	-	-
Ñ1	PP BP	1	0.2	Arcilla bentonita sola
Ñ2	PP BP	1	0.2	Arcilla montmorillonita modificada con ácido aminoundecanoico
Ñ	PP BP	1	0.2	Arcilla bentonita modificada con l-lisina

7. Finalmente se realizaron estudios de Rayos X a las siguientes muestras (Tabla 2.7):

Tabla 2.7* *En una base de 600 g. de Polipropileno*

Un solo paso				
Mezcla*	Polipropileno	pgr de AM	pgr de BPO	1 pgr de arcilla
Ñ	PP BP	1	0.2	Arcilla bentonita modificada con L-lisina
Ñ1	PP BP	1	0.2	Arcilla bentonita sola
Ñ2	PP BP	1	0.2	Arcilla montmorillonita modificada con ácido aminoundecanoico
R	PP BP	1	0.2	Arcilla bentonita sola
S	PP BP	1	0.2	Arcilla bentonita modificada con L-lisina
T	PP BP	1	0.2	Arcilla montmorillonita modificada con ácido aminoundecanoico

3

Resultados y discusión

El siguiente apartado presenta los resultados de caracterización mecánica, térmica, reológica, microscópica y difracción de rayos X de las mezclas que se obtuvieron en la sección anterior. Para visualizar los beneficios del uso de arcillas en el polipropileno se hace una comparación de las mezclas con respecto al polipropileno virgen.

3.1 Propiedades Mecánicas

La tabla 3.1 muestra las propiedades mecánicas de polipropileno BP virgen, así como mezclas de polipropileno BP con arcilla bentonita sola y polipropileno BP modificado con anhídrido maleico mezclado con arcilla bentonita modificada con L-lisina. Dichas mezclas se realizaron en un extrusor monohusillo a una velocidad de 50 RPM y utilizando un mezclador estático, el cual se encuentra colocado después de la etapa de dosificación y antes del dado de formación.

De acuerdo a la tabla 3.1 se observa que la tensión en punto de rotura es severamente afectada en la mezcla I ya que presenta un valor de 14 MPa, comparada con la del polipropileno virgen que tiene un valor de 19 MPa. Sin embargo todas las mezclas presentan valores por debajo del polipropileno virgen, siendo las mezclas A, C, F y G las menos afectadas, con un valor de 17 MPa.

Por otra parte, todas las mezclas manifiestan un módulo de Young elevado en comparación con el polipropileno virgen. Se obtiene que la mezcla G presenta el mayor valor en 612 MPa, seguida por las mezclas A, H e I, con valores de 606 MPa, 598 MPa y 566 MPa respectivamente. Las mezclas que no presentan una mejora relevante son las mezclas F, (B, D) y C con valores de 543 MPa, 547 MPa y 549 MPa respectivamente.

Tabla 3.1 *Propiedades mecánicas*

Nombre	Tipo de Mezcla	Tensión en punto de rotura	Módulo de Young	Tenacidad	Energía punto de rotura	Deformación a la ruptura	Resistencia al impacto
		MPa	MPa	MPa	J	%	J/m
PP	Polipropileno BP	19	524	51	124	264	998
Q	PP BP + 1 phr de arcilla bentonita sola	17	589	57	139	296	992
A	PP BP + 1 phr AM + 0.1 phr BPO + 2 phr de arcilla bentonita modificada con l-lisina	17	606	46	111	248	761
B	PP BP + 1 phr AM + 0.15 phr BPO + 2 phr de arcilla bentonita modificada con l-lisina	16	547	51	124	279	754
C	PP BP + 1 phr AM + 0.2 phr BPO + 2 phr de arcilla bentonita modificada con l-lisina	17	551	60	146	322	857
D	PP BP + 1.5 phr AM + 0.1 phr BPO + 2 phr de arcilla bentonita modificada con l-lisina	16	547	48	118	269	752
E	PP BP + 1.5 phr AM + 0.15 phr BPO + 2 phr de arcilla bentonita modificada con l-lisina	16	549	42	103	231	826
F	PP BP + 1.5 phr AM + 0.2 phr BPO + 2 phr de arcilla bentonita modificada con l-lisina	17	543	63	153	334	831
G	PP BP + 2 phr AM + 0.1 phr BPO + 2 phr de arcilla bentonita modificada con l-lisina	17	612	46	113	238	841
H	PP BP + 2 phr AM + 0.15 phr BPO + 2 phr de arcilla bentonita modificada con l-lisina	15	598	35	84	181	844
I	PP BP + 2 phr AM + 0.2 phr BPO + 2 phr de arcilla bentonita modificada con l-lisina	14	566	56	136	291	799

En cuanto a la tenacidad, la mayoría de las mezclas se ven afectadas con valores inferiores a las del polipropileno virgen. Sin embargo las mezclas C y F, aumentan su valor llegando a 60 y 63 MPa comparado con 51 MPa del polipropileno virgen. Los valores más bajos los obtienen las mezclas H y E con 35 y 42 MPa respectivamente.

Las mezclas que necesitaron mayor energía para su ruptura son F, C e I con 153, 146 y 136 J incluso por arriba del polipropileno virgen con 124 J. Mientras que mezclas como H, E, A y G con 84, 103, 111 y 113 J demostraron que tienden a romperse sin la necesidad de aplicarles la energía que necesita en polipropileno virgen.

El porcentaje de deformación se vio superado por algunas mezclas, siendo las mezclas F y C las mejores con 334 y 322 % sobre el polipropileno virgen con 264 %. Se obtiene así que el rendimiento de la mezcla F sobre el polipropileno virgen es del 27 %. Sin embargo las mezclas H, E, G y A con 181, 231, 238 y 248 % se encontraron por debajo del polipropileno virgen.

Finalmente la resistencia al impacto fue inferior en todas las mezclas, ya que el polipropileno virgen presenta una resistencia de 998 J/m, quedando así la mezcla C en 857 J/m como la menos afectada y la mezcla D como la que resiste menos el impacto con un valor de 752 J/m. Por lo tanto, la resistencia al impacto se ve afectada hasta en un 14% sobre el polipropileno virgen.

En conclusión, la mezcla cuyas propiedades principales como son el módulo de Young, tenacidad, resistencia al impacto y porcentaje de deformación a la ruptura son superiores a las del polipropileno virgen la presenta la mezcla C. A partir de dicha mezcla se variará la cantidad de arcilla modificada presente en la concentración de la mezcla, para obtener la concentración de arcilla cuyas propiedades sean mejores.

Tabla 3.2 *Propiedades mecánicas*

	Nombre	Tipo de Mezcla	Tensión en punto de rotura	Módulo de Young	Tenacidad	Energía punto de rotura	Deformación a la ruptura	Resistencia al impacto
			MPa	MPa	MPa	J	%	J/m
Dos pasos	J	PP BP + 1 phr AM + 0.2 phr BPO + 0.5 phr de arcilla bentonita modificada con l-lisina	17	563	59	148	308	957
	K	PP BP + 1 phr AM + 0.2 phr BPO + 1 phr arcilla bentonita modificada con l-lisina	18	582	44	111	234	881
	L	PP BP + 1 phr AM + 0.2 phr BPO + 1.5 phr de arcilla bentonita modificada con l-lisina	16	584	35	88	185	713
	M	PP BP + 1 phr AM + 0.2 phr BPO + 2 phr de arcilla bentonita modificada con l-lisina	16	601	46	116	242	671
Un paso	N	PP BP + 1 phr AM + 0.2 phr BPO + 0.5 phr de arcilla bentonita modificada con l-lisina	12	538	63	164	380	544
	Ñ	PP BP + 1 phr AM + 0.2 phr BPO + 1 phr de arcilla bentonita modificada con l-lisina	17	606	70	174	360	935
	O	PP BP + 1 phr AM + 0.2 phr BPO + 1.5 phr arcilla bentonita modificada con l-lisina	15	620	39	99	204	815
	P	PP BP + 1 phr AM + 0.2 phr BPO + 2 phr arcilla bentonita modificada con l-lisina	14	610	29	76	158	720

En la tabla 3.2 se toma como base la formulación de la mezcla C, pero modificando la concentración de arcilla bentonita, también se hacen variaciones en la técnica de procesamiento, ya que las mismas concentraciones se realizan en uno y dos pasos, es decir las mezclas que se realizan a dos pasos es porque primero se extrude el polipropileno con el anhídrido maleico y posteriormente esa mezcla se extrude con la

arcilla bentonita modificada. Las mezclas a un solo paso son porque el AM, el PP y la arcilla bentonita modificada se introducen juntas en el extrusor y así obtener el nuevo material. Dichas mezclas se realizan en el extrusor monohusillo a 50 RPM y con un mezclador estático después de la zona de dosificación.

El análisis de resultados con respecto a la tensión en punto de ruptura muestra que esta propiedad no se ve beneficiada con las variaciones de concentración y procesamiento, siendo la mezcla N la menos favorecida con 12 MPa, mientras que la mezcla K tiene un valor de 18 MPa, lo que la aproxima bastante al valor del polipropileno virgen.

En el caso del módulo de Young, la mezcla O, P y Ñ presenta un buen rendimiento sobre el polipropileno virgen, con valores de 620, 610 y 606 MPa respectivamente. Por el contrario las mezclas N y J tienen valores de 538 y 563 MPa, sin embargo siguen presentando un incremento sobre el material virgen. La mejora que se obtuvo es del 18%.

En el ámbito de la tenacidad se obtiene que la mezcla Ñ tiene un incremento considerable sobre el polipropileno virgen, llegando hasta los 70 MPa sobre 51 MPa del virgen. La mezcla N también reporta un buen crecimiento de 63 MPa. Sin embargo, la mayoría de las mezclas (P, L, O, K y M) permanecieron por debajo del valor del polipropileno virgen.

La energía en punto de ruptura de la mezcla Ñ tiene un aumento del 40% sobre el polipropileno virgen, cuyo valor es de 174 J, mientras que el del polipropileno virgen es de 124 J. Las mezclas N y J también presenta un buen incremento de 164 y 148 J respectivamente. Por el contrario, las mezclas P, L, O y K presentan un decrecimiento, permaneciendo por debajo del valor del polipropileno virgen.

En la deformación a la ruptura la mezcla N tiene una mejora de hasta el 44%, seguido de la mezcla Ñ con 37% y finalmente la mezcla J presenta un incremento del 17%. La mezcla P tiene un decrecimiento del 40% seguida de la mezcla L con un decrecimiento del 30%.

Para la resistencia al impacto, nuevamente todas las mezclas se encuentran por debajo del polipropileno virgen, sin embargo la mezcla que se ve menos afectada es la mezcla J con un valor de 957 J/m sobre 998 J/m del polipropileno virgen, mientras que la más afectada es la mezcla N con un valor de 544 J/m.

De acuerdo al análisis realizado se obtiene que la mezcla Ñ posee características superiores a las del polipropileno virgen en la mayoría de las propiedades, por lo que se considera como una formulación adecuada para siguientes experimentaciones. También se concluye que el método que genera buenos resultados es el de un solo paso, por lo que las siguientes experimentaciones se realizarán con dicho procedimiento.

Tabla 3.3 *Propiedades mecánicas*

Nombre	Tipo de Mezcla	Tensión en punto de rotura	Módulo de Young	Tenacidad	Energía punto de rotura	Deformación a la ruptura	Resistencia al impacto
		MPa	MPa	MPa	J	%	J/m
Ñ	PP BP + 1 phr AM + 0.2 phr BPO + 1 phr de arcilla bentonita modificada con l-lisina	17	606	70	174	360	935
Ñ1	PP BP + 1 phr AM + 0.2 phr BPO + 1 phr de arcilla bentonita sin modificar	17	653	72	174	369	1001
Ñ2	PP BP + 1 phr AM + 0.2 phr BPO + 1 phr de arcilla mmt con ácido aminoundecanoico	14	650	70	169	359	901

La tabla 3.3 muestra un comparativo de propiedades mecánicas entre la arcilla bentonita sin modificar, modificada con l-lisina y arcilla montmorillonita modificada con ácido aminoundecanoico. Las concentraciones de dichas mezclas son iguales a las de la mezcla Ñ y la finalidad es encontrar un patrón de comportamiento, así como analizar las diferentes interacciones de los agentes intercalantes en la arcilla. Las mezclas se

realizan en el extrusor monohusillo a 50 RPM y con un mezclador estático después de la zona de dosificación

De los resultados de la tabla 3.3 se observa que la mezcla Ñ1, es superior a Ñ y Ñ2 en todas las propiedades, pero principalmente en el módulo de Young, deformación a la ruptura, inclusive en la resistencia al impacto, la cuál se había caracterizado por tener valores inferiores anteriormente.

Se encuentra que el módulo de Young en la mezcla Ñ1 presenta un incremento del 8% sobre la mezcla Ñ y un incremento del 25% sobre el polipropileno virgen, lo que significa que la resistencia de la mezcla Ñ1 para deformarse se incrementa una tercera parte de lo que el polipropileno resiste.

Por otra parte la tenacidad en la mezcla Ñ1 también desarrolla un aumento importante, el cuál se reporta en 42% sobre el polipropileno virgen. Sin embargo las mezclas Ñ y Ñ2 de igual forma presentan una mejora considerable quedando en 40% sobre el polipropileno virgen. Se puede considerar que esta propiedad es la que mejor desempeño tuvo.

En el caso de la energía en punto de ruptura ambas mezclas, Ñ y Ñ1 tienen un crecimiento del 42% sobre el polipropileno virgen, mientras que la mezcla Ñ2 obtiene un 37% de aumento. Por esto, se considera que la energía en punto de ruptura crece notoriamente en cada tipo de arcilla.

Nuevamente la mezcla Ñ1 presenta buenos resultados ante la deformación a la ruptura, ya que su crecimiento sobre el polipropileno virgen es de 40%, lo que hace que el material presente un buen comportamiento resistente a la deformación.

Para la resistencia al impacto, se había observado un comportamiento negativo en cada mezcla, con respecto al valor del polipropileno virgen. Sin embargo la mezcla Ñ1 mostró que a pesar de tener un aumento del 0.3%, se logró mantener el valor del polipropileno virgen sin generar un decrecimiento de esta propiedad en el material.

Tabla 3.4 *Propiedades mecánicas*

Nombre	Tipo de Mezcla	Tensión en punto de rotura	Módulo de Young	Tenacidad	Energía punto de rotura	Deformación a la ruptura	Resistencia al impacto
		MPa	MPa	MPa	J	%	J/m
S	PP BP + 1phr AM + 0.2 phr BPO + 1 phr de arcilla bentonita modificada con l-lisina	15	624	34	83	171	887
R	PP BP + 1phr AM + 0.2 phr BPO + 1 phr de arcilla bentonita sin modificar	18	628	47	113	234	926
T	PP BP + 1phr AM + 0.2 phr BPO + 1 phr de arcilla mmt con ácido aminoundecanoico	17	658	39	94	193	966

En la tabla 3.4 se encuentran las propiedades mecánicas de mezclas cuya formulación es la misma que las mezclas Ñ, Ñ1, Ñ2, sin embargo dichas mezclas se realizaron en el extrusor monohusillo a 50 RPM y sin el uso del mezclador estático. La finalidad de la modificación es encontrar la influencia del mezclador estático sobre las propiedades mecánicas.

De la tabla 3.4 se observa que la mezcla con mejores resultados es la R, esto sobre las mezclas S y T, sin embargo todas las propiedades de la mezcla R con excepción del módulo de Young, permanecieron por debajo de los valores del polipropileno virgen, por lo tanto ninguna de las tres mezclas logra alcanzar valores de mezclas anteriores, dicho comportamiento las hace ineficientes.

El conclusión se confirma que el mezclador estático ayuda a que los componentes de la mezcla interactúen entre si, para obtener propiedades superiores a las del polipropileno virgen.

De acuerdo a los resultados de mezclas anteriores, se eligió la mezcla Ñ1, como la mezcla que desarrolló mejores propiedades mecánicas. Por lo tanto, siguiendo con el mismo patrón de procesamiento, es decir haciendo la extrusión con el mezclador estático, se procede a realizar la formulación Ñ1 pero ahora utilizando polipropileno con diferente índice de fluidez. La tabla 3.5 muestra las propiedades mecánicas de dichos cambios.

Tabla 3.5 Propiedades mecánicas

	Nombre	Tipo de Mezcla	Tensión en punto de rotura	Módulo de Young	Tenacidad	Energía punto de rotura	Deformación a la ruptura	Resistencia al impacto
			MPa	MPa	MPa	J	%	J/m
Polipropileno BP	PP BP	Polipropileno Índice de Fluidez: 0.5 g/10 min	19	524	51	124	264	998
	Ñ1	PP + 1 phr AM + 0.2 phr BPO + 1 phr de arcilla bentonita sin modificar	17	653	72	174	369	1001
Polipropileno Profax	U	Polipropileno Índice de Fluidez: 2 g/10 min	19	606	105	255	555	178
	V	PP + 1 phr AM + 0.2 phr BPO + 1 phr de arcilla bentonita sin modificar	17	600	93	225	527	119
Polipropileno Valtec	W	Polipropileno Índice de Fluidez: 11 g/10 min	30	994	7	16	24	104
	X	PP + 1 phr AM + 0.2 phr BPO + 1 phr de arcilla bentonita sin modificar	28	894	6	15	23	92

Haciendo un comparativo entre los tres diferentes polipropilenos vírgenes, se puede observar que el PP Valtec es el material cuya tenacidad, energía en el punto de rotura, deformación a la ruptura y resistencia al impacto son los más bajos. Sin embargo, el módulo de Young y la tensión en el punto de rotura encuentran los valores más altos en el PP Profax y PP BP.

Por otra parte, el polipropileno Profax virgen obtuvo los valores más altos en tenacidad, energía en punto de ruptura y deformación a la ruptura, siendo superior en un 52% sobre el PP BP en todas las propiedades, y 32% superior sobre la mezcla Ñ1.

Haciendo un análisis de los beneficios que se obtuvieron para cada polipropileno virgen, se concluye que el PP BP fue el único que incrementó sus propiedades, según la tabla 3.6.

Tabla 3.6 Porcentajes de mejoras

Tabla de Porcentajes de Mejoras			
	Polipropileno BP	Polipropileno Profax	Polipropileno Valtec
Tensión en punto de rotura	-10	-15	-8
Módulo de Young	25	-1	-10
Tenacidad	42	-12	-6
Energía punto de rotura	41	-12	-6
Deformación a la ruptura	40	-5	-5
Resistencia al impacto	0.3	-33	-12

Por el contrario el PP Pro-fax decreció considerablemente en todas sus propiedades y finalmente el PP Valtec casi mantuvo sus propiedades, por lo que su decrecimiento fue escaso.

3.2 Propiedades Térmicas

La tabla 3.7 muestra las propiedades térmicas cuando varía el índice de fluidez en el polipropileno, así como el agente intercalante presente en la arcilla.

Tabla 3.7 *Propiedades térmicas*

Nombre	Tipo de Mezcla	T _f	ΔH _f
		°C	J/g
U	Polipropileno Profax	154	61
V	PP Profax + 1 phr AM + 0.2 phr BPO + 1 phr de arcilla bentonita sin modificar	156	48
W	Polipropileno Valtec	173	59
X	PP Valtec + 1 phr AM + 0.2 phr BPO + 1 phr de arcilla bentonita sin modificar	171	81
PP BP	Polipropileno BP	174	52
Q	PP BP + 1 phr de arcilla bentonita sin modificar	174	163
Ñ1	PP BP + 1 phr AM + 0.2 phr BPO + 1 phr de arcilla bentonita sin modificar	176	57
Ñ2	PP BP + 1 phr AM + 0.2 phr BPO + 1 phr de arcilla mmt con ácido aminoundecanoico	174	59
Ñ	PP BP + 1 phr AM + 0.2 phr BPO + 1 phr de arcilla bentonita modificada con l-lisina	174	53

De acuerdo a los resultados observamos que la temperatura de fusión entre el polipropileno base y sus mezclas no muestran algún cambio significativo o alguna tendencia marcada, por lo que se puede concluir que los agentes intercalantes y el tipo de arcilla no influyen en dichas propiedades. Sin embargo se observó que la temperatura de fusión varía entre los diferentes tipos de polipropileno, ya que el PP profax es aproximadamente 12.5% inferior a el polipropileno BP y al polipropileno Valtec.

Por otra parte la entalpía de fusión es menor para el PP BP que para el PP Pro-fax, lo que implica que la porción de fase cristalina es menor. Por lo que la mezcla X, al haber presentado el valor más alto de entalpía de fusión tiene un comportamiento mecánico típico de un material frágil.

Tabla 3.8 Resultados del TGA

Nombre	Tipo de Mezcla	T
		°C
U	Polipropileno Profax	342
V	PP Profax + 1 phr AM + 0.2 phr BPO + 1 phr de arcilla sin modificar	420
W	Polipropileno Valtec	414
X	PP Valtec + 1 phr AM + 0.2 phr BPO + 1 phr de arcilla sin modificar	388
PP BP	Polipropileno BP	408
Q	PP BP + 1 phr de arcilla bentonita sin modificar	406
Ñ1	PP BP + 1 phr AM + 0.2 phr BPO + 1 phr de arcilla sin modificar	419
Ñ2	PP BP + 1 phr AM + 0.2 phr BPO + 1 phr de arcilla mmt con ácido aminoundecanoico	425
Ñ	PP BP + 1 phr AM + 0.2 phr BPO + 1 phr de arcilla modificada con l-lisina	420

A través de la tabla 3.8 se puede observar que la temperatura de inicio de degradación de las mezclas se incrementa cuando se incorpora la arcilla en el polipropileno Pro-fax y BP mejorando así la estabilidad térmica del mismo. Debido a que las partículas de arcilla inhiben la movilidad de las moléculas del polipropileno, lo que provoca que la estabilidad térmica se incremente en el material.

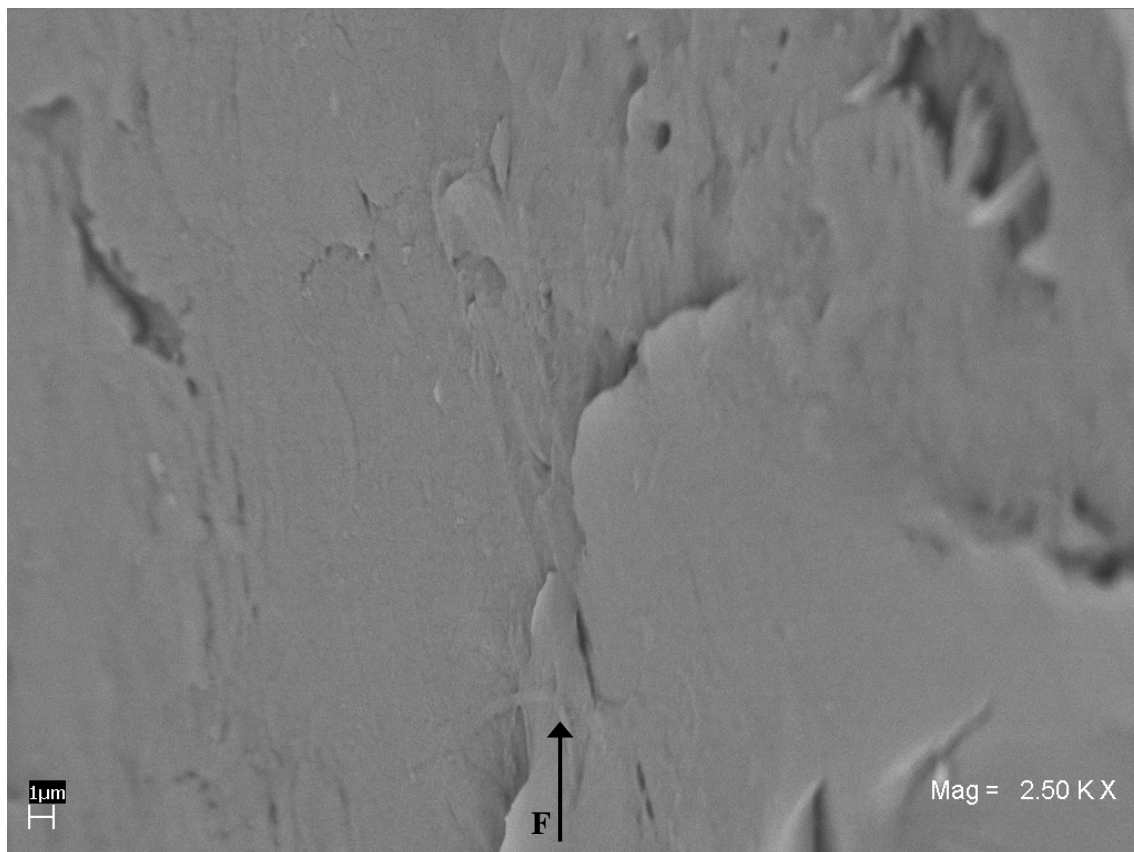
3.3 Espectroscopia de rayos X

La tabla 3.9 muestra los resultados de la difracción de rayos X, la cual nos indica que la arcilla se encuentra en estado exfoliado en todas las mezclas, incluso en la mezclas R, S y T, las cuales fueron procesadas sin mezclador estático, sin embargo, dichas mezclas obtuvieron bajos valores en pruebas mecánicas.

Tabla 3.9 Resultados de los espectros de rayos X

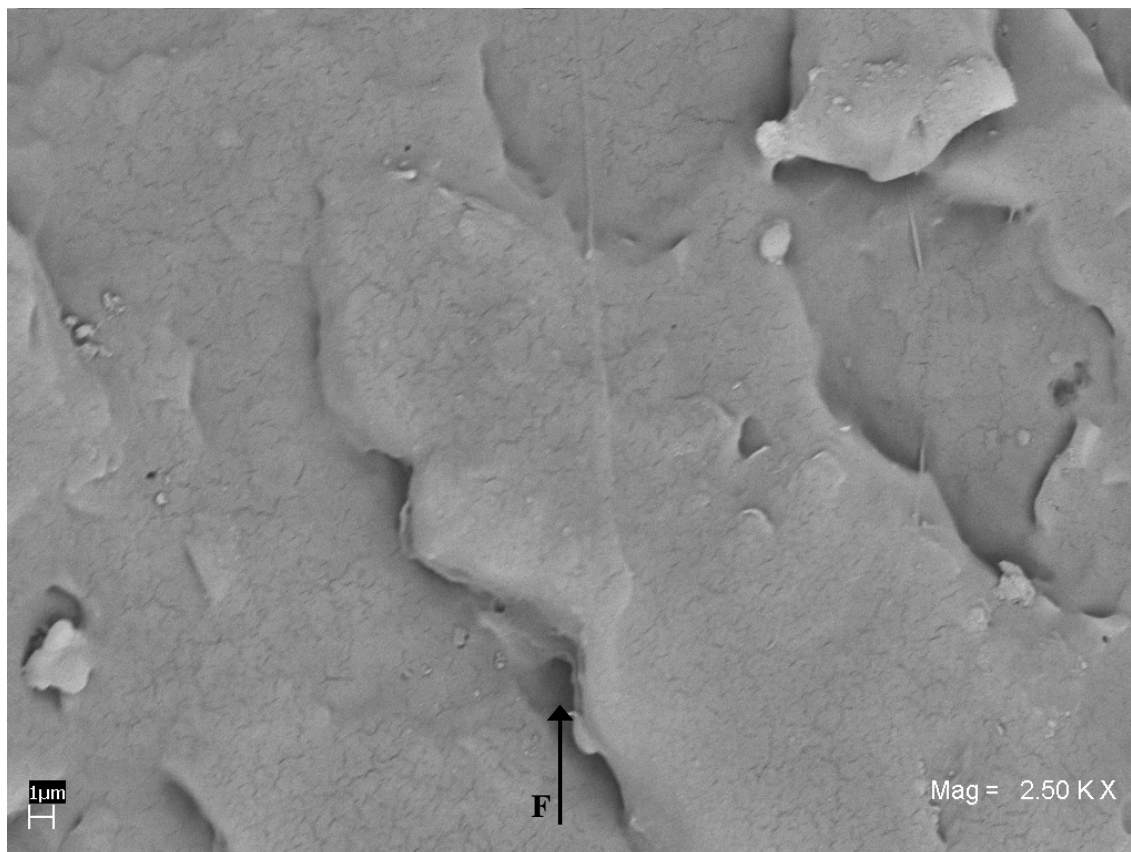
Nombre	Tipo de Mezcla	Rayos X
		Å
Ñ	PP BP + 1 phr AM + 0.2 phr BPO + 1 phr de arcilla modificada con l-lisina	Exfoliada
Ñ1	PP BP + 1 phr AM + 0.2 phr BPO + 1 phr de arcilla sin modificar	Exfoliada
Ñ2	PP BP + 1 phr AM + 0.2 phr BPO + 1 phr de arcilla mmt con ácido aminoundecanoico	Exfoliada
R	PP BP + 1phr AM + 0.2 phr BPO + 1 phr de arcilla sin modificar	Exfoliada
S	PP BP + 1phr AM + 0.2 phr BPO + 1 phr de arcilla modificada con l-lisina	Exfoliada
T	PP BP + 1phr AM + 0.2 phr BPO + 1 phr de arcilla mmt con ácido aminoundecanoico	Exfoliada

3.4 Morfología de las mezclas

Figura 3.1 Mezcla U, polipropileno Profax, magnificada a 2500X.

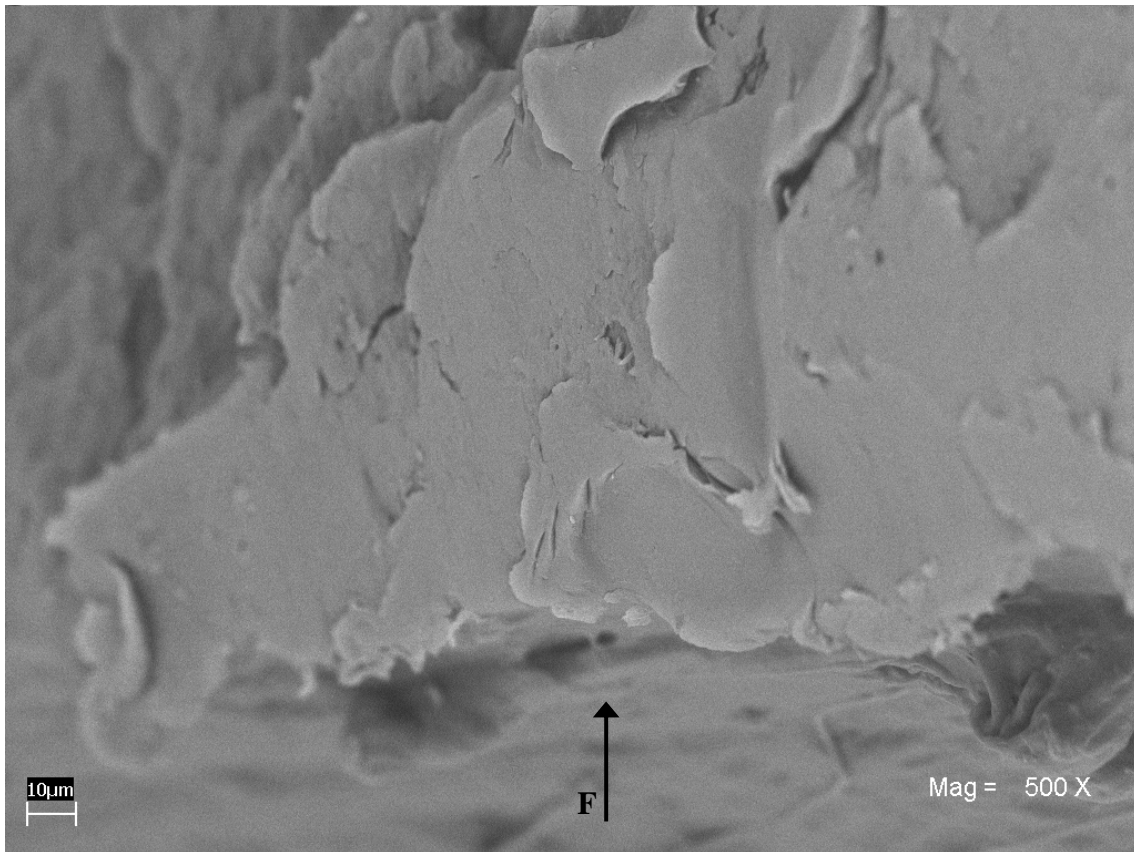
La figura 3.1 muestra la morfología del polipropileno Profax, la cual en su mayoría posee una superficie lisa y cuenta con pequeños escalones y bordes.

Figura 3.2 Mezcla V, *PP Profax + 1 phr AM + 0.2 phr BPO + 1 phr de arcilla sin modificar, magnificada a 2500X.*



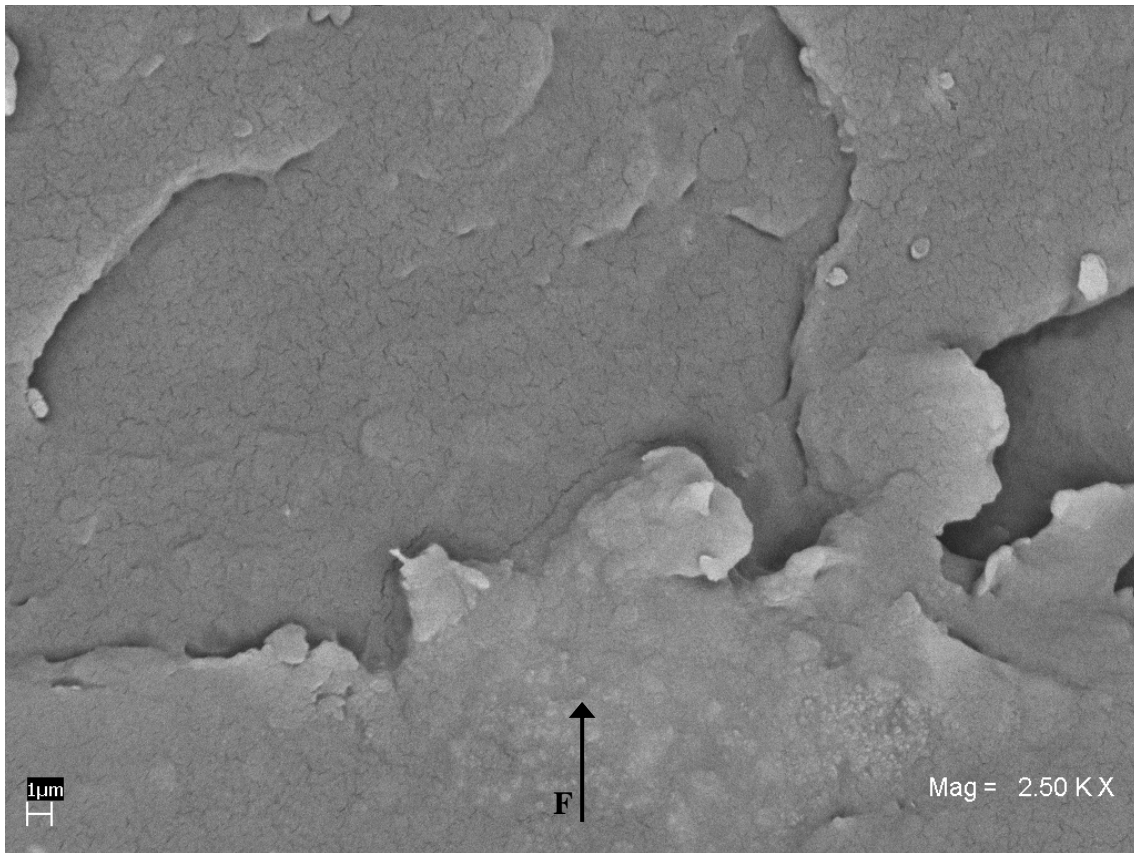
En la Figura 3.2 se puede apreciar que la matriz polimérica conserva una superficie lisa en su mayoría, a pesar del incremento del AM, BPO y arcilla sin modificar. En la imagen se observa la presencia de partículas, las cuales no se encuentran en estado exfoliado. Se observa que las partículas de arcilla presentan una forma casi esférica, dichas partículas se encuentran distribuidas a lo largo de la matriz polimérica de forma irregular, sin embargo es la distancia que existe entre cada partícula es considerable. Además se aprecia una interacción de la arcilla con la matriz polimérica, ya que se observa la presencia de partículas de arcilla por debajo de una capa de matriz polimérica y entre las orillas de los bordes que se aprecian en la superficie del polímero.

Figura 3.3 Mezcla W, PP Valtec, magnificada a 500X.



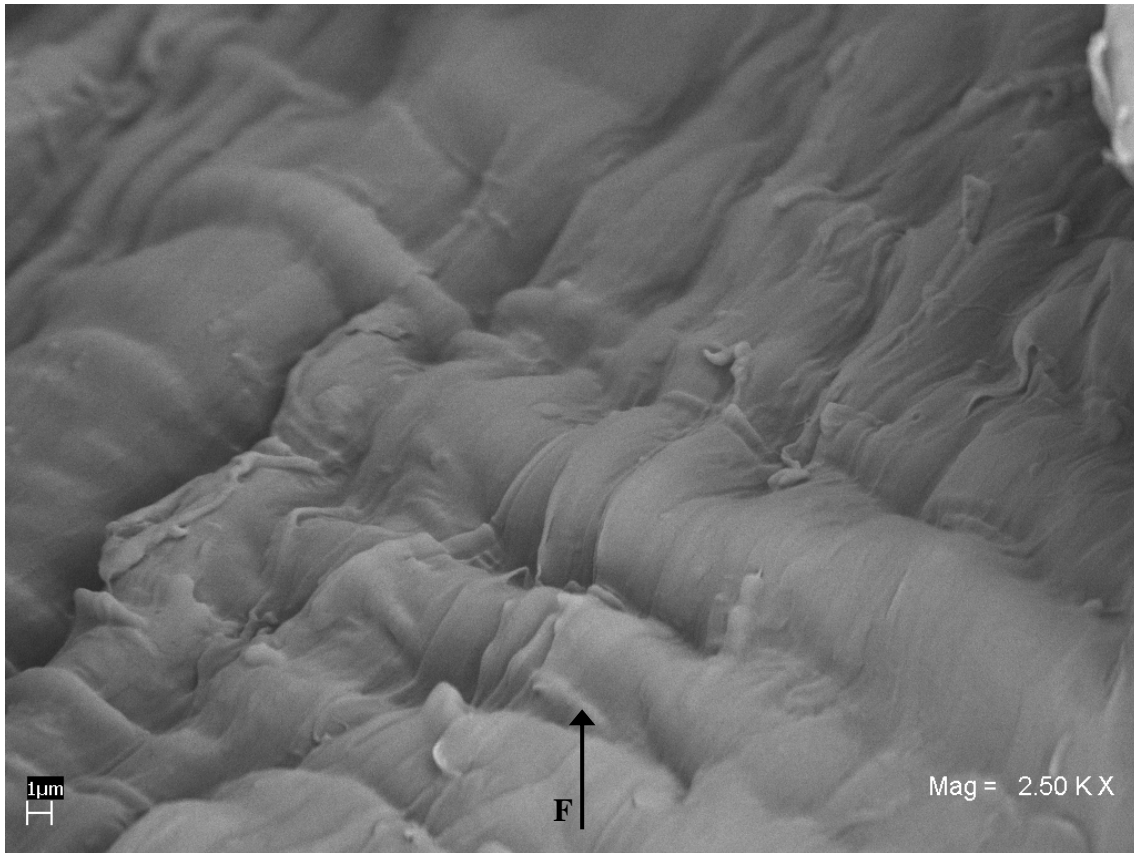
La figura 3.3 muestra la superficie del polipropileno Valtec virgen, en donde se puede apreciar una gran cantidad de grietas y bordes, lo cual nos indica la discontinuidad de la matriz polimérica.

Figura 3.4 Mezcla X, PP Valtec + 1 phr AM + 0.2 phr BPO + 1 phr de arcilla sin modificar, magnificada a 2500X.



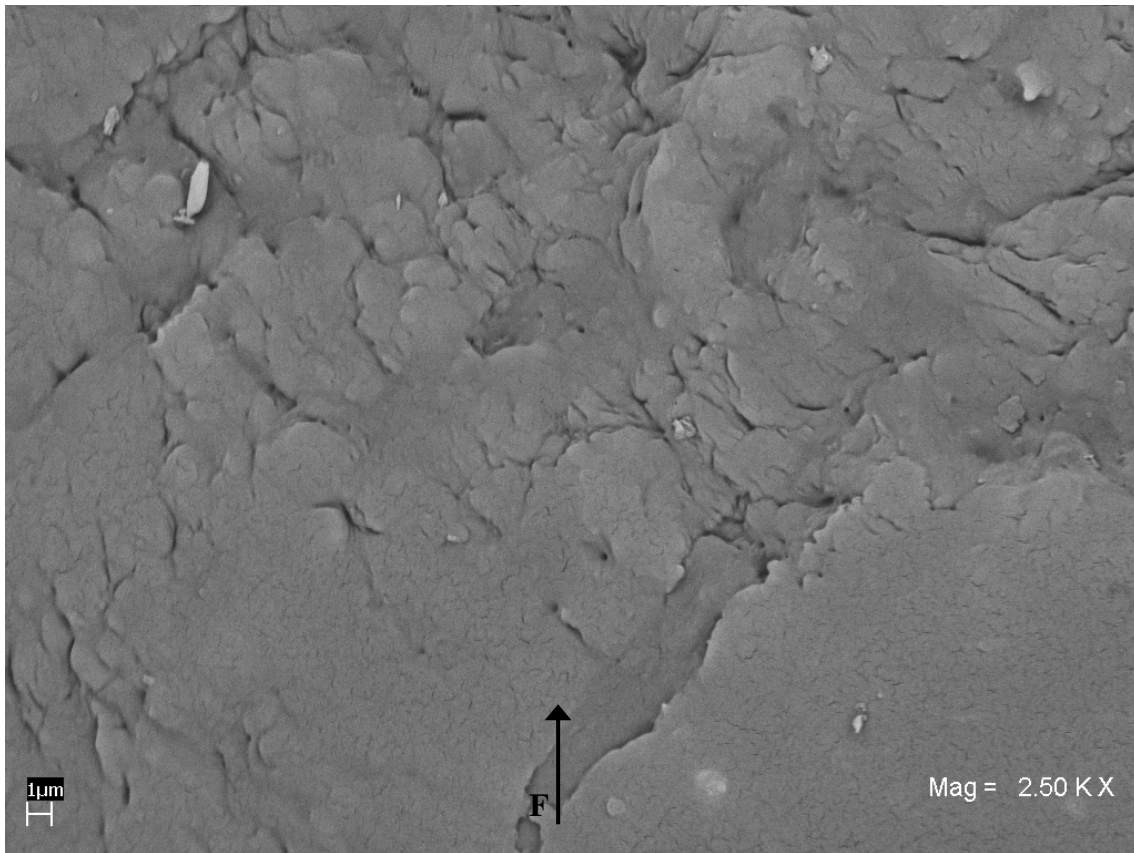
En la figura 3.4 se observa que las partículas de arcilla no exfoliadas presentan una estructura esférica, además se aprecia la integración de dichas partículas con la matriz polimérica. Otra característica que se identifica en la imagen es la formación de escalones, en donde se aprecia que las partículas de arcilla están interactuando con la matriz polimérica, debido a que se aprecian injertadas en la matriz polimérica, dando origen a una discontinuidad en la matriz polimérica.

Figura 3.5 Mezcla PP BP, Polipropileno BP, magnificada a 2500X.



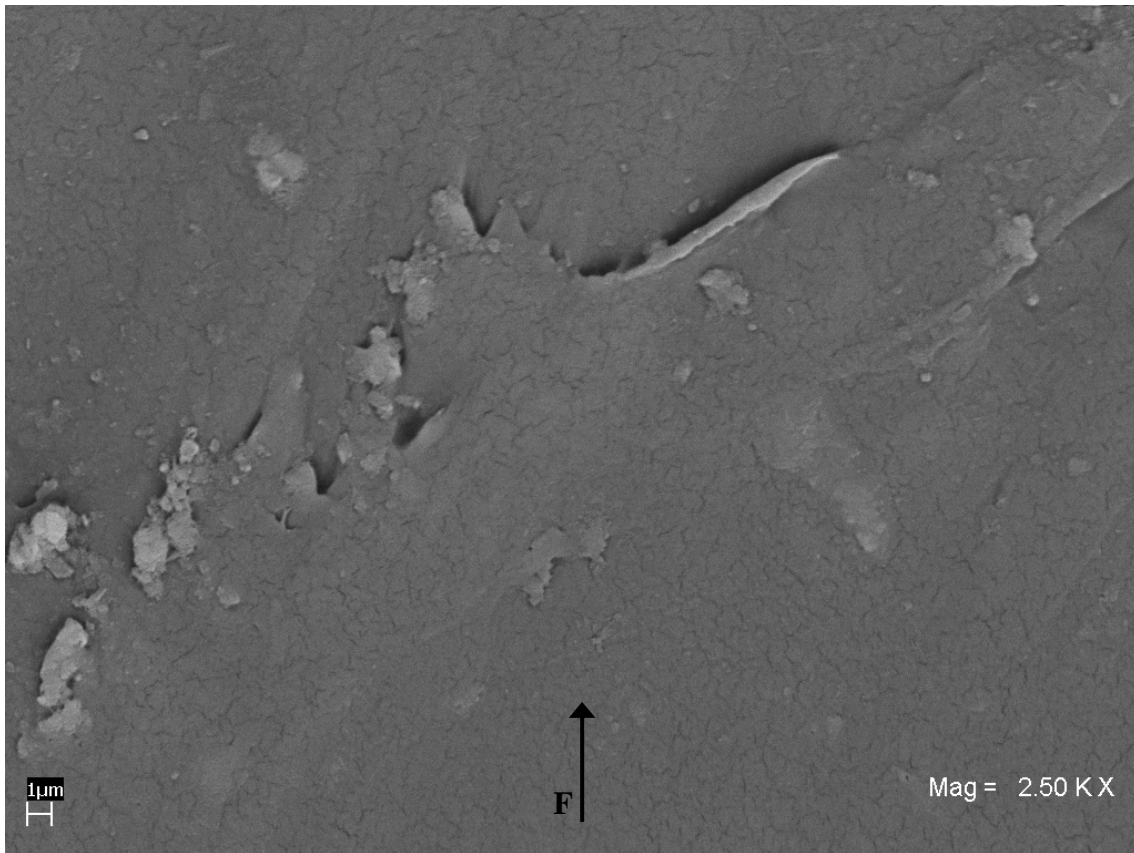
La Fig. 3.5 muestra la morfología del polipropileno BP en la zona de fractura de la prueba de impacto, en dicha imagen se pueden apreciar cadenas continuas de polipropileno, las cuales están formando una superficie ondulada, discontinua y con bordes. Comparando las superficies del PP Profax y Valtec vírgenes con la del PP BP virgen se aprecian grandes diferencias ya que la superficie de los PP Profax y Valtec tiende a tener partes lisas y con algunos bordes y escalones, sin embargo el PP BP tiene una superficie ondulada en su totalidad.

Figura 3.6 Mezcla Ñ1, PP BP + 1 phr AM + 0.2 phr BPO + 1 phr de arcilla sin modificar, magnificada a 2500X



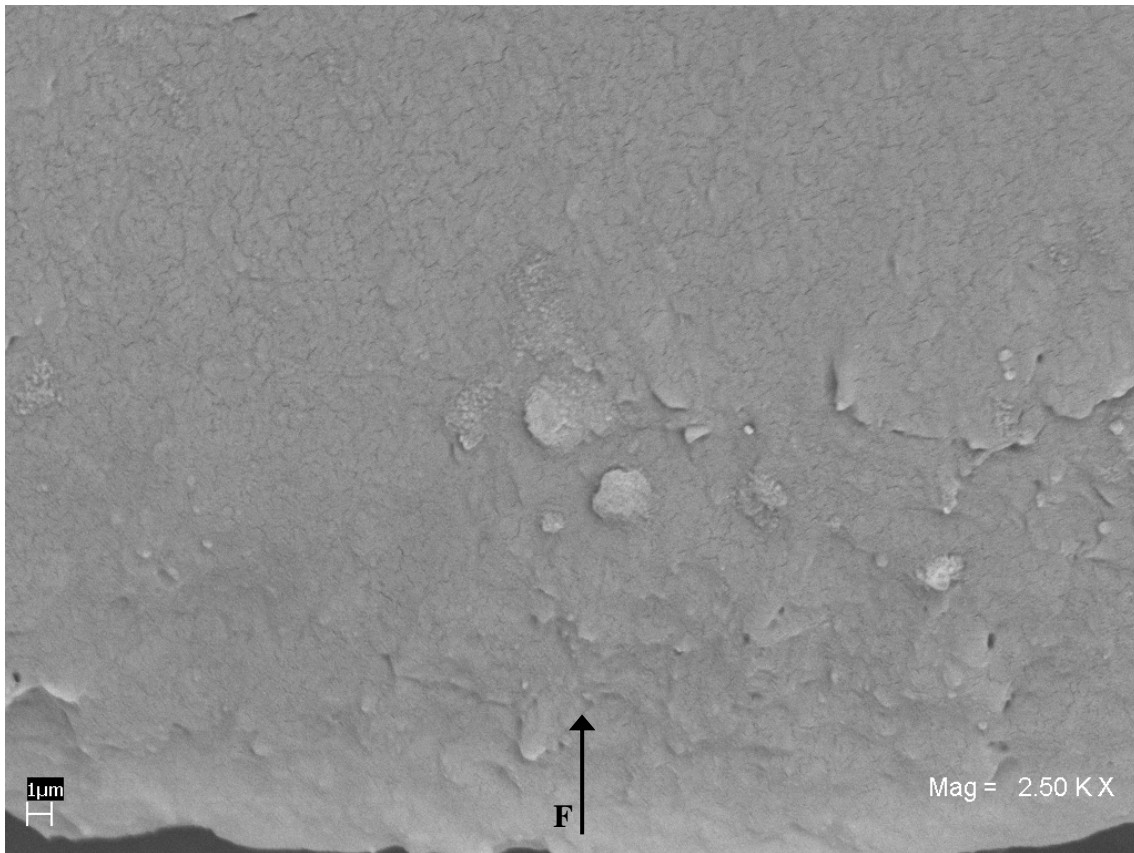
En la figura 3.6 se observa una superficie con escamas y la presencia de partículas de arcilla, las cuales no están exfoliadas, sin embargo nuevamente es aparente una interacción de la matriz polimérica con dichas partículas. La morfología de la superficie del material virgen con respecto a la de la mezcla varía notablemente, ya que se pierde la continuidad y ondulación de las cadenas poliméricas dejando una superficie con bordes y escalones.

Figura 3.7 Mezcla Ñ2, PP BP + 1 phr AM + 0.2 phr BPO + 1 phr de arcilla mmt con ácido aminoundecanoico, magnificada a 2500X



La Figura 3.7 revela pérdida de ondulación de las cadenas poliméricas del material virgen, dejando una superficie lisa. Sin embargo, se observa que en donde se concentra una mayor cantidad de partículas de arcilla no exfoliadas se forma un escalón o discontinuidad de la matriz polimérica. Por otra parte, las partículas de arcilla que se encuentran dispersas permiten darle continuidad a la matriz polimérica, es decir no están generando escalones o bordes en la superficie.

Figura 3.8 Mezcla Ñ, PP BP + 1 phr AM + 0.2 phr BPO + 1 phr de arcilla modificada con l-lisina, magnificada a 2500X



Por último, en la figura 3.8, se confirma que la matriz polimérica del material virgen pierde su morfología característica y se obtiene una superficie lisa en donde se observa que las partículas de arcilla que no se logran exfoliar totalmente permanecen distribuidas a lo largo de la matriz polimérica en forma de esferas o gránulos. La diferencia en las figuras 3.6, 3.7 y 3.8 radica en el tipo de agente intercalante utilizado durante la extrusión y físicamente se observa que la mezcla Ñ1 contiene mayor número de partículas de arcilla no exfoliadas que la mezcla Ñ y Ñ2.

3.5 Pruebas Reológicas

Figura 3.8 Pruebas reológicas

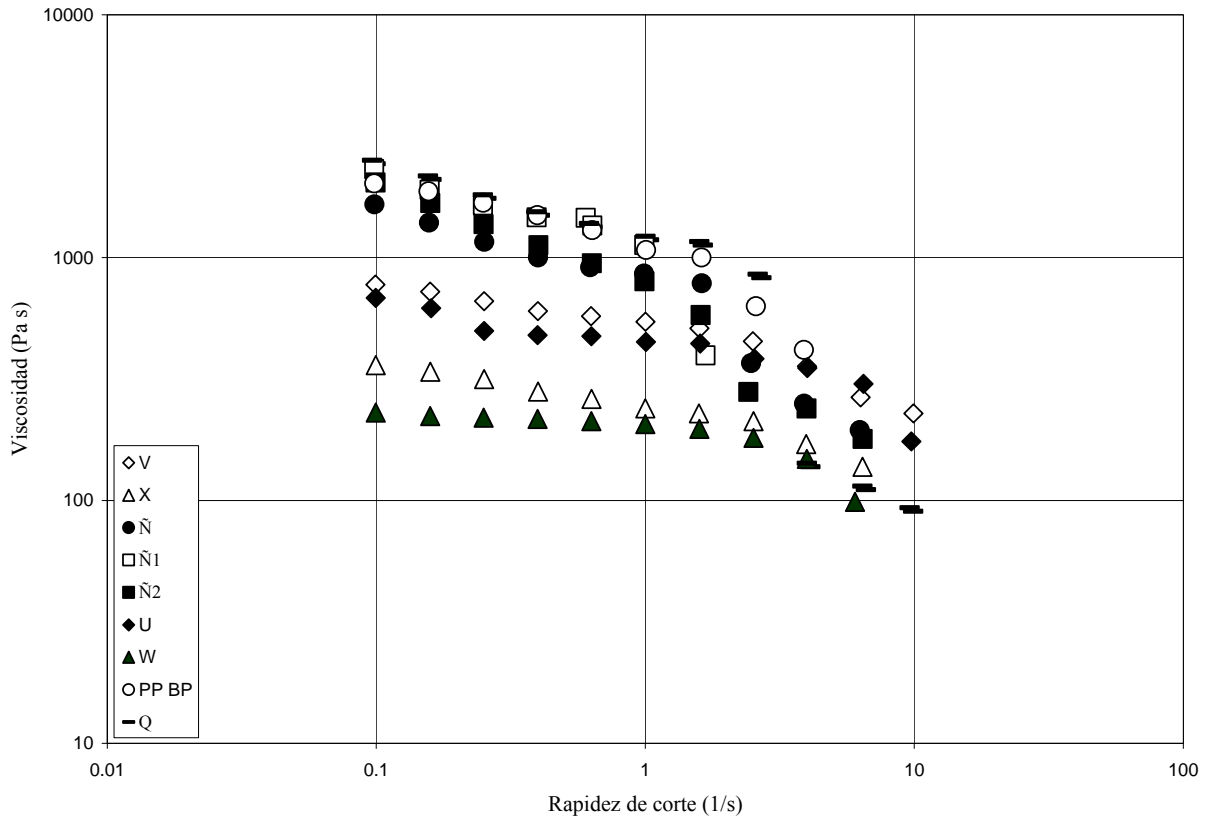


Tabla 3.10 Se realizó a probetas extrudidas e inyectadas

Nombre	Tipo de Mezcla	n
U	Polipropileno Profax	-0.18
V	PP Profax + 1 phr AM + 0.2 phr BPO + 1 phr de arcilla bentonita sin modificar	-0.15
W	Polipropileno Valtec	-0.04
X	PP Valtec + 1 phr AM + 0.2 phr BPO + 1 phr de arcilla bentonita sin modificar	-0.18
PP BP	Polipropileno BP	-0.26
Q	PP BP + 1 phr arcilla bentonita sin modificar	-0.31
Ñ1	PP BP + 1 phr AM + 0.2 phr BPO + 1 phr de arcilla bentonita sin modificar	-0.25
Ñ2	PP BP + 1 phr AM + 0.2 phr BPO + 1 phr de arcilla mmt con ácido aminoundecanoico	-0.40
Ñ	PP BP + 1 phr AM + 0.2 phr BPO + 1 phr de arcilla bentonita modificada con l-lisina	-0.29

Las pruebas realizadas fueron de flujo de corte en estado estacionario a una temperatura de 230 °C . El intervalo de la rapidez de deformación aplicado fué de 0.1 a 10 s⁻¹.

La muestra a analizar se colocó en el reómetro el cual consta de dos platos circulares concéntricos de 25 mm de diámetro, los cuales están colocados en paralelo; la distancia entre los platos es de 750 μm ó 0.75 mm, se utilizó esta distancia debido a que distancias mayores provocaban que la muestra se saliera muy fácilmente de los platos, mientras que a distancias menores la muestra se degradaba rápidamente y se tenían problemas de llenado, cabe mencionar que esta distancia ya ha sido utilizada en otros sistemas como lo son los trabajos de Sánchez-Solís^{33,34}. La técnica del equipo consiste en que el plato inferior permanece fijo, mientras que el plato superior se mueve a una velocidad angular constante.

El equipo mide el torque necesario para alcanzar cada velocidad angular, por lo que las lecturas se realizan una vez que el torque es constante (estado estacionario). La velocidad angular es proporcional a la rapidez de corte ($\dot{\gamma}$) y el torque es proporcional al esfuerzo cortante (τ), siendo la viscosidad el cociente entre el esfuerzo cortante y la rapidez de corte ($\tau/\dot{\gamma}$) en cada punto.

De acuerdo a las curvas de flujo (Figura 3.8) se pueden observar tres grupos de curvas, que corresponden a los tres tipos de polipropileno usados. De acuerdo a las curvas, el polipropileno BP es más viscoso que el polipropileno Profax y a su vez la viscosidad de éste es mayor que la del polipropileno Valtec. Esto indica que el PP Valtec tendrá ventajas en el proceso, es decir, una menor viscosidad implica un menor gasto de energía en el extrusor y por lo tanto menores costos de procesamiento, sin embargo, las propiedades mecánicas de la mezcla final serán más importantes que la viscosidad para evaluar cada material.

Todas las curvas fueron ajustadas a una ecuación exponencial, los valores de R² fueron mayores a 0.9 en todos los casos, el ajuste fue hecho en la región de baja rapidez de corte (0.1 < $\dot{\gamma}$ < 2.5). Los valores del exponente se encuentran reportados en la tabla 3.10. Un valor de exponente igual a 0 indica un comportamiento newtoniano (viscosidad independiente de la rapidez de corte), valores menores a 0 indican

comportamiento pseudoplástico (disminución de la viscosidad con la rapidez de corte) y valores mayores a 0 son característicos de materiales dilatantes (la viscosidad aumenta con la rapidez de corte). Se puede observar en la tabla que todos los materiales analizados se comportan como materiales pseudoplásticos en todo el intervalo de rapidez de deformación analizado con un drástico cambio de pendiente en $\dot{\gamma} \sim 2.5$. Sin embargo, hay diferencias notables en los valores del exponente inicial. En el caso del PP BP y sus mezclas, el valor del exponente del material virgen es de -0.26, estos materiales presentan la mayor viscosidad en casi todas las mezclas analizadas, en donde el cambio de exponente no cambia considerablemente con la adición de arcilla, indicio de que la arcilla no está exfoliada, con excepción de la mezcla Ñ2 con exponente de -0.40, la cual presenta un cambio de pendiente posiblemente relacionado con la exfoliación del material. Sin embargo se observa que la viscosidad de las diferentes mezclas disminuye ligeramente con respecto a la del material virgen, dicho comportamiento se repite en trabajos como los realizados por Sánchez-Solís^{33,34} y Romero-Ibarra¹⁴, en donde se presenta el mismo efecto. Este efecto podría estar asociado a la migración de cadenas de bajo peso molecular hacia la parte expuesta del fluido mientras que en el seno del fluido quedan adsorbidas en la arcilla las cadenas de mayor peso molecular, este efecto aún está bajo estudio. Debido a que no existe una mezcla de polímero y anhídrido maleico sin arcilla para comparar, no puede descartarse la degradación y consecuente disminución de la viscosidad que puede causar este aditivo por su alta reactividad.

En cuanto al polipropileno Profax, se observa que la adición de arcilla al material eleva de forma moderada la viscosidad del material, sin embargo la forma de la curva y el valor del exponente, entre el material virgen y la mezcla no varía considerablemente. Por lo tanto, con esta prueba no se puede asegurar que la muestra se encuentre en estado exfoliado o exista una buena dispersión de la arcilla. En este caso la arcilla está actuando como una carga convencional.

En el caso del polipropileno Valtec, nuevamente se observa que la viscosidad de la mezcla adquiere valores levemente superiores al del material virgen, sin embargo en este caso se observa que el exponente de la mezcla PP Valtec / arcilla con respecto a la del PP Valtec virgen se eleva de -0.04 a -0.18, dicho comportamiento se ha reportado³⁵ como un indicio de la presencia de arcilla exfoliada o dispersa a lo largo de la matriz

polimérica. Es decir, al exfoliarse, la arcilla restringe la movilidad del polímero y aparece una estructuración del fluido por la interacción de polímero y arcilla. Se ha observado que dicha estructura se destruye por corte y el valor del exponente es mayor entre mayor es el contenido de arcilla exfoliada³⁵. En este caso, el cambio del valor del exponente es mínimo por la cantidad de arcilla usada (1%)

Otra característica importante que se observa en la Fig. 3.8 es que todas las curvas presentan un cambio de pendiente a la misma rapidez de corte, aproximadamente en 2.5 s^{-1} , este cambio de pendiente esta asociado con un cambio en la estructura molecular del polímero, ya que las cadenas poliméricas antes de someterse a esfuerzos de corte altos tienden a estar enredadas unas con otras provocando un enmarañamiento, cuando dichas cadenas poliméricas se someten a esfuerzos de corte altos se produce un desenmarañamiento y las cadenas poliméricas tienden a alinearse, por lo tanto el desplazamiento entre cadenas se da con mayor facilidad y la viscosidad del sistema disminuye.

3.6 Determinación de AM injertado en el polipropileno

La determinación del porcentaje de anhídrido maleico injertado se realiza por medio de una titulación de retroceso, la cual se lleva a cabo mediante el siguiente procedimiento:

1. Como primer paso se requiere purificar la muestra para eliminar el AM que no reaccionó durante la extrusión del PP/AM/BPO, por lo que un gramo del material extrudido se disuelve en 100 ml de xileno y se lleva a reflujo a una temperatura de 130°C , aproximadamente por 90 minutos.
2. La solución que se obtiene del reflujo se vierte lentamente en un embudo Buchner con vacío. La pequeña cantidad que queda en el papel filtro es PP insoluble, mientras que el resto de la solución se recibe en aproximadamente 300 ml de acetona en donde precipitará la mayoría del PP injertado con PP solo, mientras que el AM que no reaccionó quedará disuelto en la acetona.
3. Posteriormente la solución con el precipitado se filtra y el producto se deja secar en un horno a 70°C por 24 horas.

4. Se toman 0.3 gramos del producto seco y purificado y nuevamente se disuelve en 50 ml de xileno, al cual se le agrega una pequeña cantidad de agua para hidrolizar los grupos anhídrido y obtener ácido carboxílico. La solución permanece en reflujo a 130°C por 90 min para completar la hidrólisis.
5. Posteriormente la solución que se obtiene del reflujo se titula con una solución de KOH en etanol a 0.05N y se adiciona un exceso de 1 ml de KOH.
6. La solución que se forma se titula nuevamente con una solución de HCl en isopropanol a 0.05N, utilizando azul de timol como indicador en ambas titulaciones.
7. La concentración de grupos carboxílicos se convierte en cantidad de AM injertado y se calcula con la siguiente expresión:

$$\% \text{ AM injertado} = \frac{(N_{\text{KOH}} V_{\text{KOH}} - N_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}})(PM)(100)}{(g. \text{ muestra})(1000)(2)}$$

Preparación de soluciones

- ✓ 0.05 N de KOH:

$$g = (N)(ml) \left(\frac{PM}{1000 * eq} \right)$$

$$g = (0.05)(100) \left(\frac{56}{1000 * 1} \right) = 0.28g \text{ de KOH}$$

- ✓ 0.05 N de HCl:

$$ml_{conc} = \frac{(ml)(N)(PM)}{\rho(1000 * 1)(\% \text{ pureza})}$$

$$ml_{conc} = \frac{(100)(0.05)(34.5)}{(1.19)(1000)(1)(0.38)} = 0.3815 \text{ ml de HCl}$$

Resultados de la Titulación

	KOH	HCl
	ml	ml
Inicial	25	25
Final	26	25.5
Total	1	0.5

Peso de la muestra: 0.331 g

Cálculo del % de AM injertado

$$\% \text{ AM injertado} = \frac{(N_{KOH}V_{KOH} - N_{HCl}V_{HCl})(PM)(100)}{(g. \text{ muestra})(1000)(2)}$$

$$\% \text{ AM injertado} = \frac{((0.05 * 1) - (0.05 * 0.5))(98)(100)}{(0.331)(1000)(2)} = 0.37 \% \text{ de AM injertado}$$

De acuerdo al procedimiento y cálculos realizados se obtiene que el polipropileno, con el que se trabajó durante el trabajo experimental tiene aproximadamente un 0.37 % de AM injertado.

3.7 Mecanismos de reacción del nanocompuesto

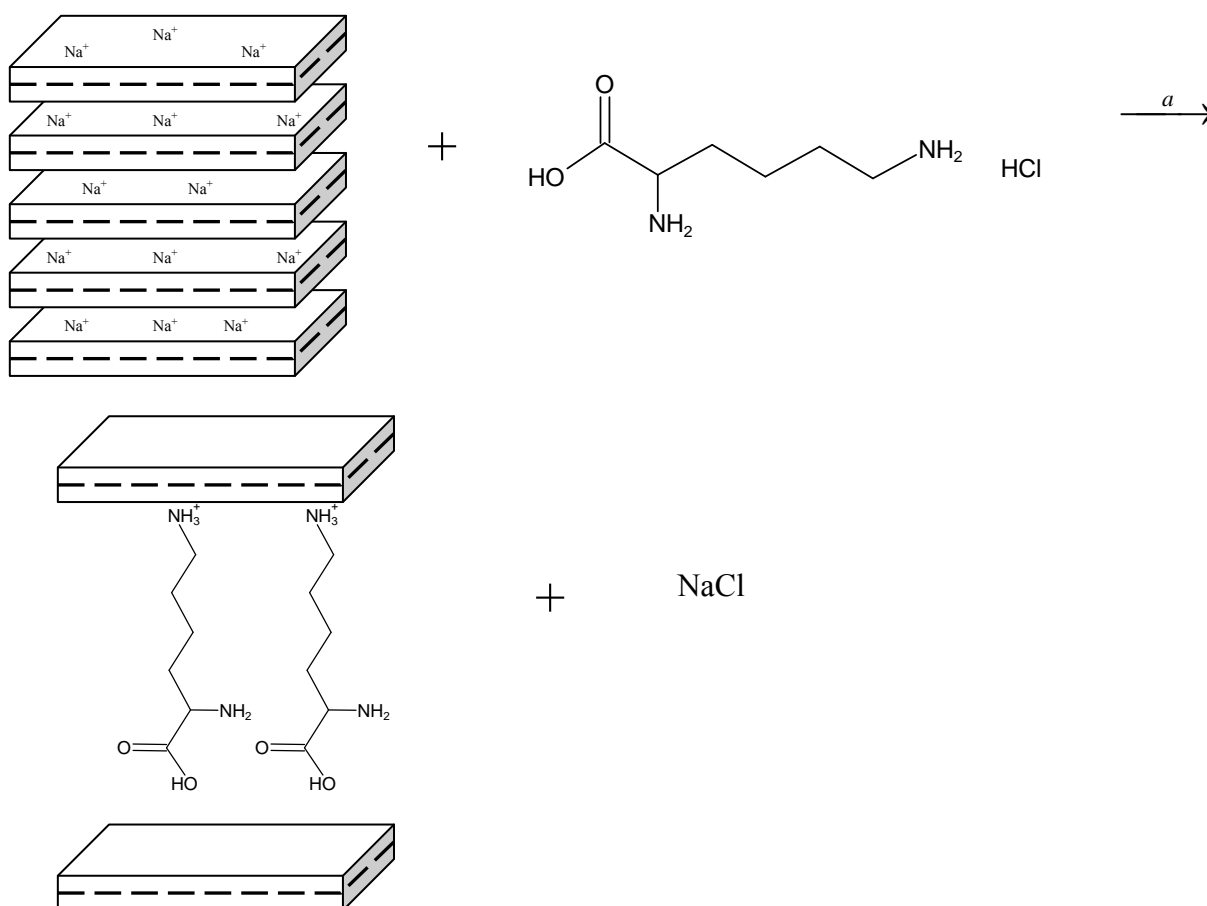
De acuerdo a las propiedades de los reactivos y con base en los resultados obtenidos en los diferentes métodos de caracterización polimérica se pueden inferir diferentes arreglos entre las moléculas de l-lisina y las láminas de arcilla.

Se sabe que la l-lisina posee dos grupos amino en su estructura y debido a que se encuentra monohidroclorada cabe la posibilidad que el cloro sea atraído por cualquiera de los dos grupos amino, sin embargo hay mayor probabilidad que el cloro actúe sobre

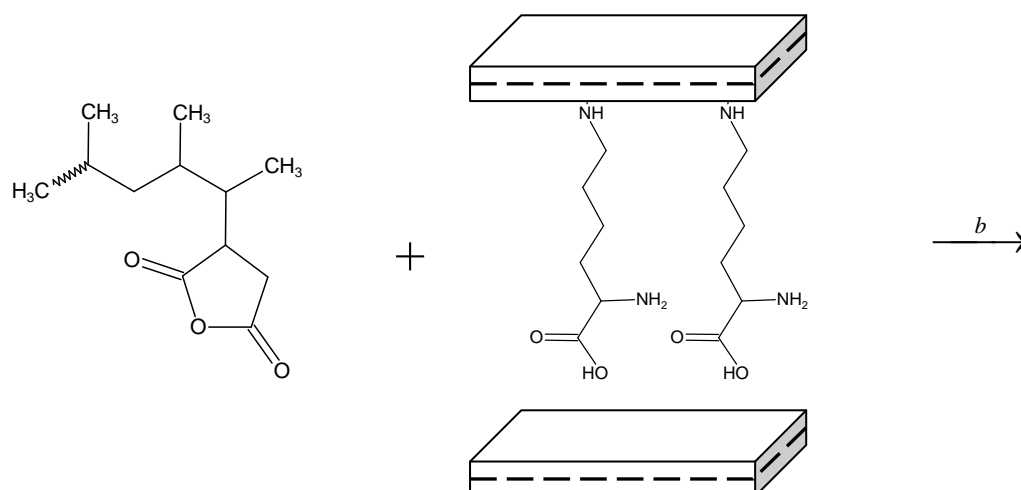
el grupo del aminoácido. De tal manera que pueden existir diferentes arreglos entre la l-lisina y las láminas de arcilla, de los cuales se proponen los siguientes:

a) Primer mecanismo de reacción:

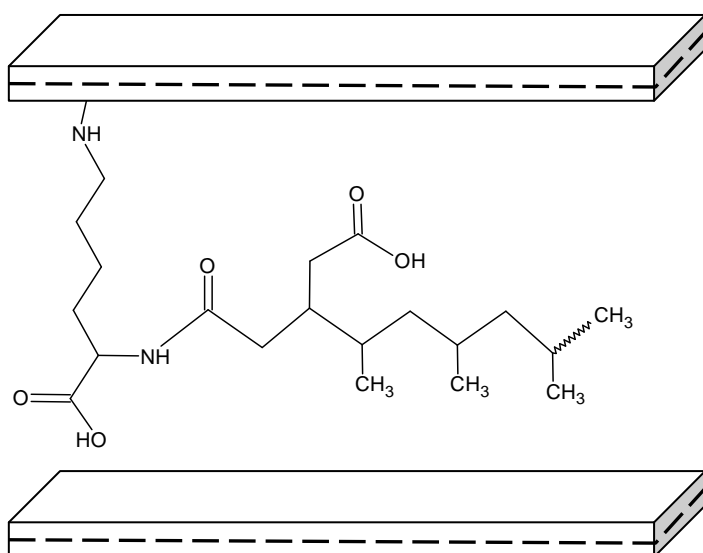
Dentro del primer mecanismo se propone que el cloro actúa sobre el grupo amino primario llevándose a cabo la reacción *a*, en donde el cloro reacciona con el sodio presente en las láminas de arcilla quedando así las láminas cargadas negativamente (electrofilicas), por lo que el grupo amino primario de la l-lisina será atraído por el carácter iónico de las láminas, y por lo tanto el espacio interlaminar de la arcilla crecerá para permitir la entrada de dichas moléculas de l-lisina.



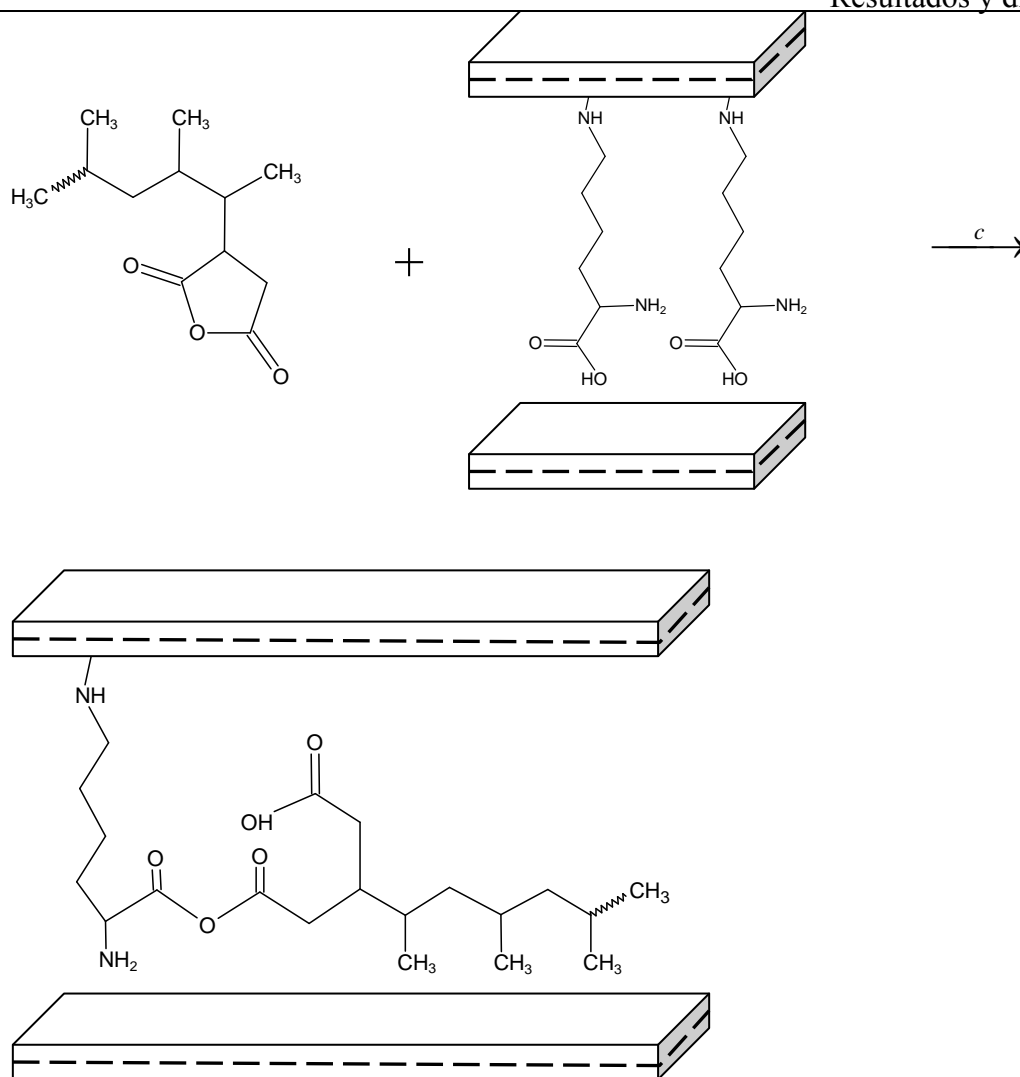
Una vez que se ha modificado la arcilla, los grupos de anhídrido maleico injertados en las cadenas de polipropileno (PP-g-AM) podrán reaccionar con el grupo amino o con el ácido carboxílico presentes en la estructura de la l-lisina, los cuales se encuentran entre las láminas de arcilla, tal como se ve en la reacción b y c respectivamente.



En la reacción b el grupo anhídrido injertado a la cadena polimérica se rompe y da origen a un ácido carboxílico.

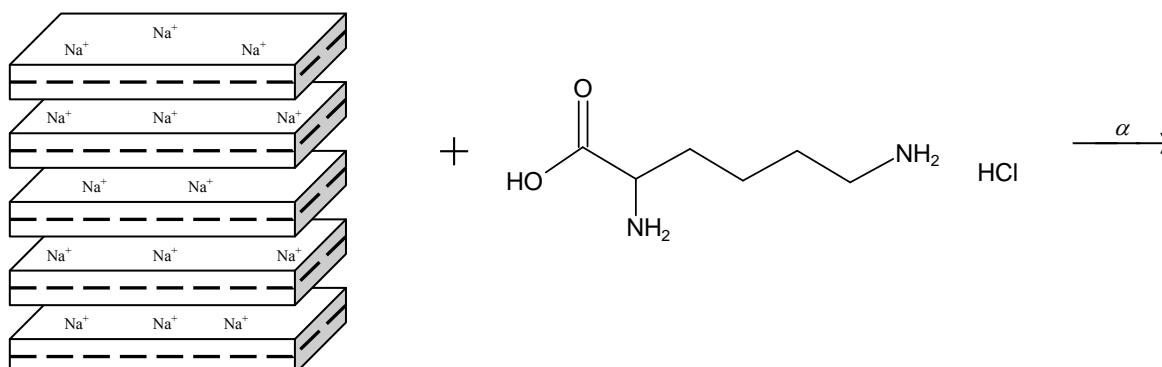


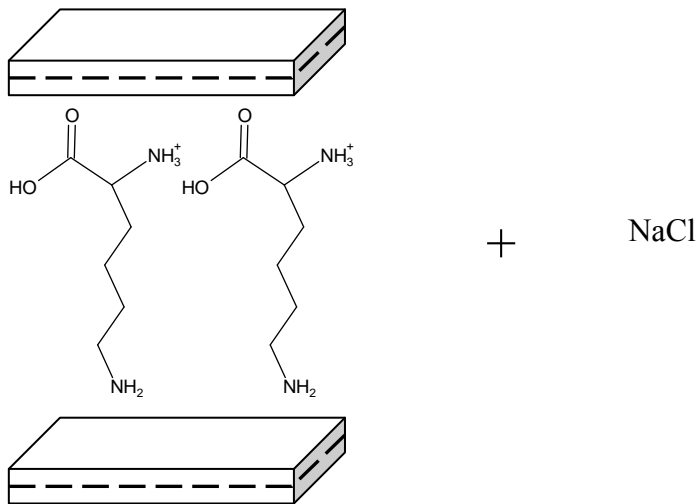
En la reacción c el grupo anhídrido se rompe para reaccionar con el ácido carboxílico y llevarse a cabo una reacción de esterificación.



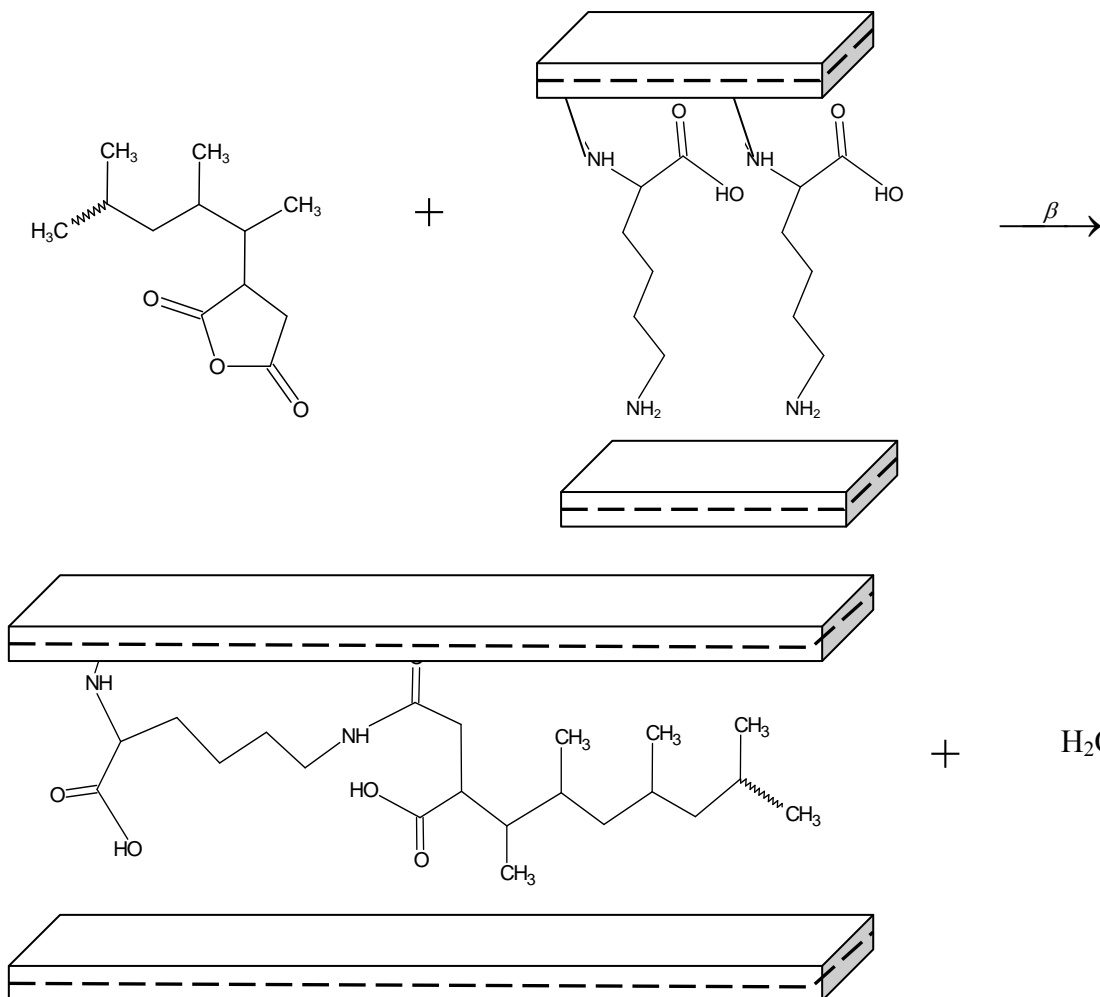
b) Segundo mecanismo de reacción:

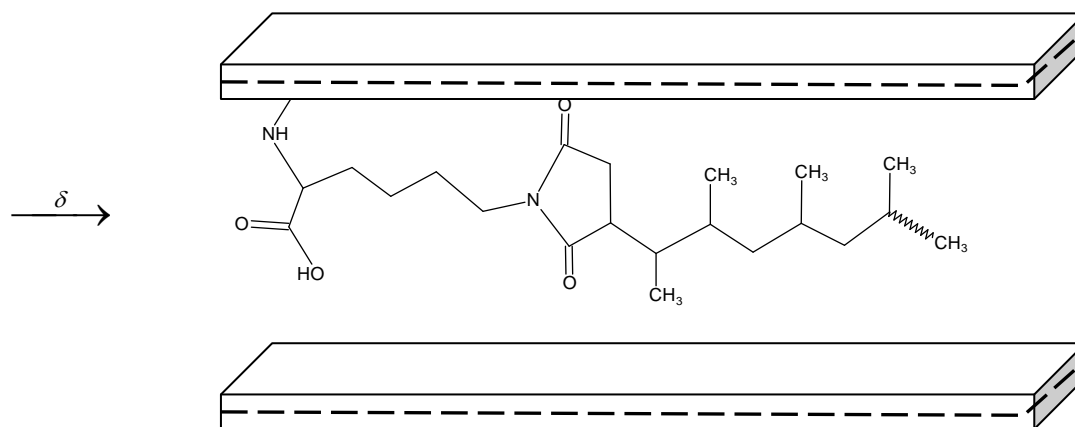
En el segundo mecanismo el cloro actúa sobre la amina secundaria o la perteneciente al grupo del aminoácido, por lo que nuevamente el cloro reacciona con el sodio presente en las láminas de arcilla quedando las láminas cargadas negativamente (electrofilicas). El grupo aminoácido será atraído por las cargas negativas de las láminas de arcilla, por lo que el espacio interlamilar aumentará para que las moléculas de l-lisina se introduzcan. (Reacción α).





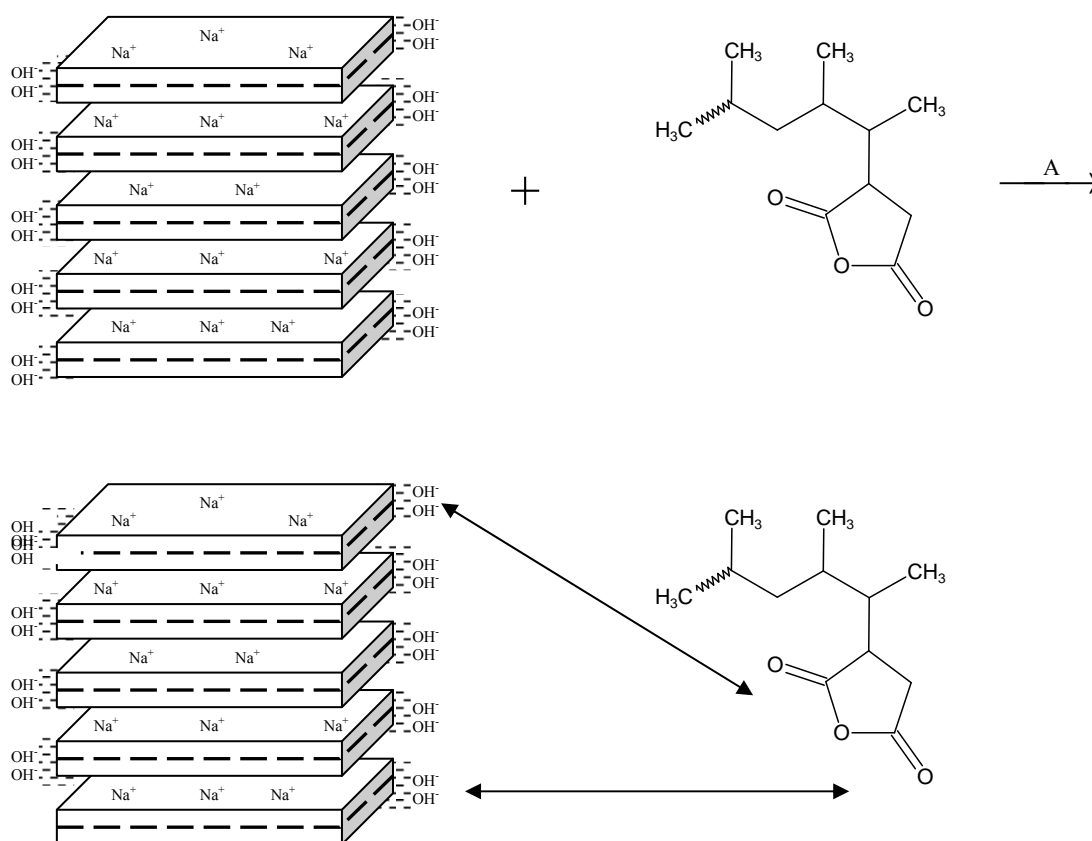
Posteriormente los grupos anhídrido del PP-g-AM reaccionaran con la amina primaria de la l-lisina, la cual se encuentra entre las láminas de arcilla (reacción β), en donde el grupo anhídrido se romperá y formará grupos imida.





c) Tercer mecanismo de reacción:

En el tercer mecanismo que se propone la arcilla no fue modificada químicamente, debido a que una de las características de las arcillas es que posee enlaces insaturados en los bordes y superficies externas, además también presenta terminaciones de grupos hidroxilo. Dichas características ocasionan que en los bordes de la arcilla se generen atracciones como son puentes de hidrógeno con los grupos anhídrido del PP-g-AM, es decir se tienen cargas convencionales. (Reacción A)



4

Conclusiones

El injerto de anhídrido maleico en las cadenas moleculares de polipropileno aumenta la polaridad del polímero, incrementándose así la compatibilidad con la arcilla bentonita. El grupo amino del aminoácido de la l-lisina interactúa con la arcilla modificando su propiedad de superficie y facilitando la intercalación de las cadenas poliméricas del polipropileno con anhídrido maleico, las cuales, dependiendo del arreglo molecular, pueden reaccionar con el grupo carboxílico de la l-lisina o con el grupo de la amina, logrando una mejor compatibilización.

El efecto de las diferentes interacciones se reflejó en el incremento del módulo de Young y la deformación a la fractura, llegando a valores de 653 MPa y 369 % respectivamente, para la muestra Ñ1, comparados con un módulo de Young de 524 MPa y una deformación a la fractura de 264 % del material virgen.

La interacción que se genera entre el polipropileno, el anhídrido maleico y la arcilla bentonita sin modificar, presentó un incremento importante en sus propiedades mecánicas. Este comportamiento se genera debido a la presencia de interacciones entre el PP-g-AM y los grupos terminales OH^{-1} presentes en las láminas de la arcilla, ya que se generan enlaces de tipo puentes de hidrógeno, logrando así enlaces débiles con la capacidad de modificar las propiedades mecánicas del material original.

La interacción entre el polipropileno sin modificar y la arcilla bentonita también sin modificar no afecta de forma considerable el valor de las propiedades mecánicas del polipropileno virgen, ya que valores como el módulo de Young cambia de 524 MPa a 589 MPa y la deformación a la fractura de 264 % a 296 %, por lo que se confirma que la naturaleza de ambos materiales es incompatible, es decir, las partículas de arcilla no se logran incorporar dentro de la matriz polimérica y por lo tanto no ejercen ningún cambio en el comportamiento del material original. Por lo tanto se ratifica que las

modificaciones químicas que se realizan al PP y a la arcilla son necesarias para mejorar las interacciones entre dichos materiales.

La estabilidad térmica del polipropileno virgen mejora considerablemente con la incorporación de arcillas, en el caso de las mezclas U (PP Profax) y V (PP Profax + 1 phr AM + 0.2 phr BPO + 1 phr de arcilla sin modificar) la temperatura de inicio de degradación aumenta de 342 °C a 420 °C, debido a que el movimiento de las cadena de polipropileno disminuye por la presencia de partículas de arcilla ocasionando que la degradación del polímero ocurra a temperaturas mayores.

En las pruebas reológicas se observó que las curvas de flujo del PP Valtec puro y con AM-arcilla bentonita sin modificar presentaron un comportamiento típico de un nanocompuesto exfoliado, ya que el exponente de la mezcla aumentó de -0.04 a -0.18 con respecto a la del material virgen, sin embargo las curvas del PP Profax y PP BP con sus respectivas mezclas sólo presentan modificaciones en la viscosidad.

En el caso de las mezclas con PP BP, la viscosidad disminuye, lo cual podría estar relacionado con la compatibilidad de la matriz polimérica con la arcilla, reflejándose así en un aumento de las propiedades mecánicas. Para las mezclas con PP Profax la viscosidad aumenta ligeramente con respecto al material virgen, dando lugar a una falta de compatibilidad entre la matriz polimérica y la arcilla, por lo que se considera que la arcilla esta funcionando como una simple carga.

La morfología de las diferentes muestras indica que las partículas de arcilla no están completamente exfoliadas, sin embargo, por el incremento en propiedades mecánicas y térmicas que se obtuvieron en las diferentes mezclas se puede inferir que de lograr una exfoliación total o mayor de las partículas de arcilla en el polipropileno los resultados serán mejores. Por otra parte, las nanopartículas se encuentran distribuidas y adheridas en la matriz polimérica mostrando afinidad entre los componentes.

La técnica de rayos X solo indica que la arcilla se encuentra dispersa en la matriz polimérica, ya que la baja concentración de arcilla en el PP-g-AM hace difícil detectar el estado de exfoliación en el que se encuentra.

En conclusión, el sistema PP-g-AM con arcilla bentonita modificada con l-lisina y el sistema PP-g-AM con arcilla bentonita sin modificar, tienen mejoras en propiedades mecánicas y térmicas, obteniendo así el objetivo planteado al inicio del presente trabajo.

Se logra producir materiales cuyas propiedades son suficientes para ser utilizados en procesos de transformación, como extrusión e inyección con propiedades superiores a la matriz inicial.

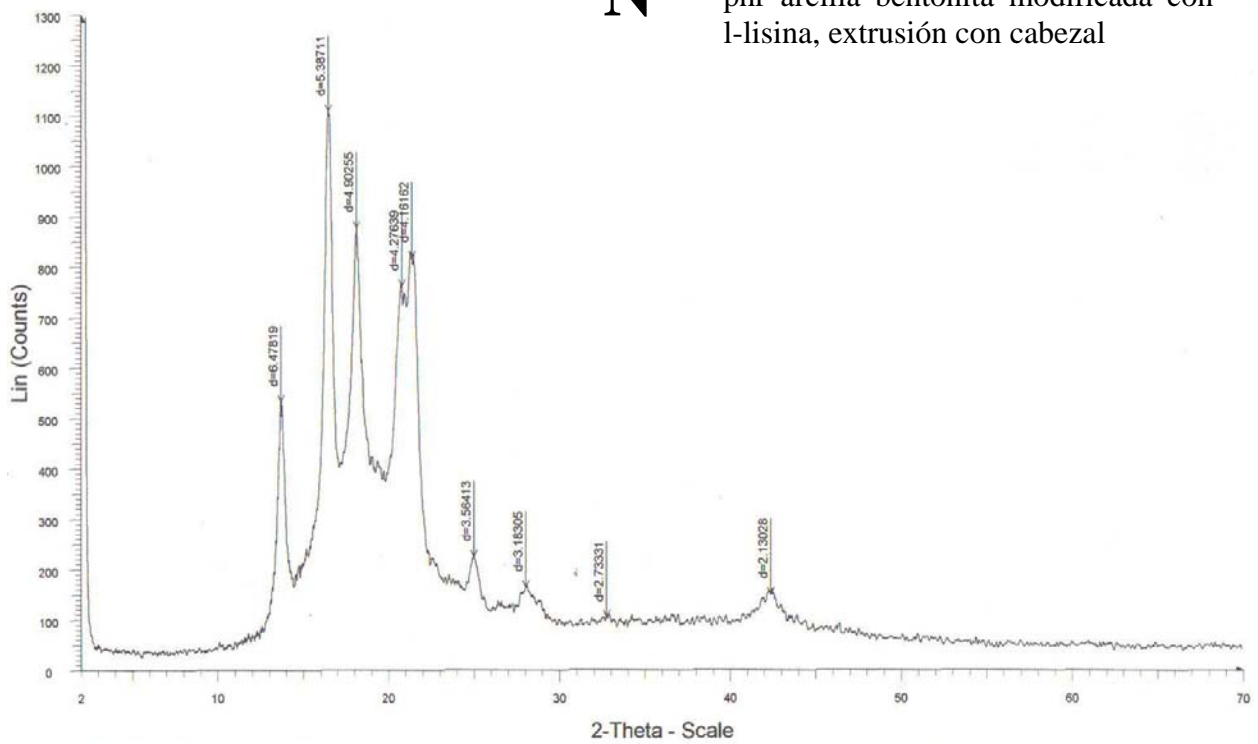
Trabajo Futuro

- ✓ Se necesita hacer experimentos de reología con barrido de frecuencia para conocer a profundidad la contribución de la arcilla en las propiedades viscoelásticas del material.
- ✓ Para la mezcla Q realizar un estudio sistemático para determinar el efecto de la arcilla en las propiedades térmicas.

Anexo I

N

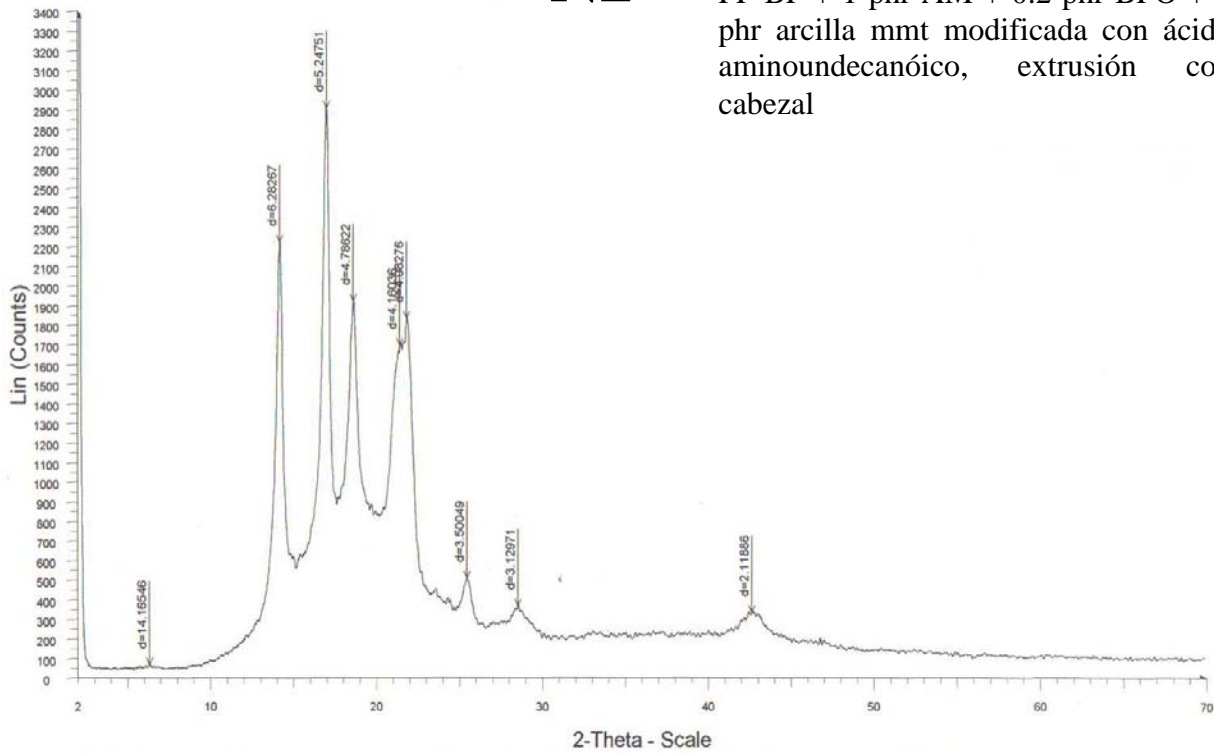
PP BP + 1 phr AM + 0.2 phr BPO + 1 phr arcilla bentonita modificada con l-lisina, extrusión con cabezal



File: W-0.raw - Type: 2Th/Th locked - Step: 0.020 ° - Step time: 1.2 s - Temp.: 25 °C (Room) - WL1: 1.5406 - WL2: 1.54439 - Creation: 1/30/07 12:40:27 PM
Operations: Smooth 0.100 | Import

Ñ2

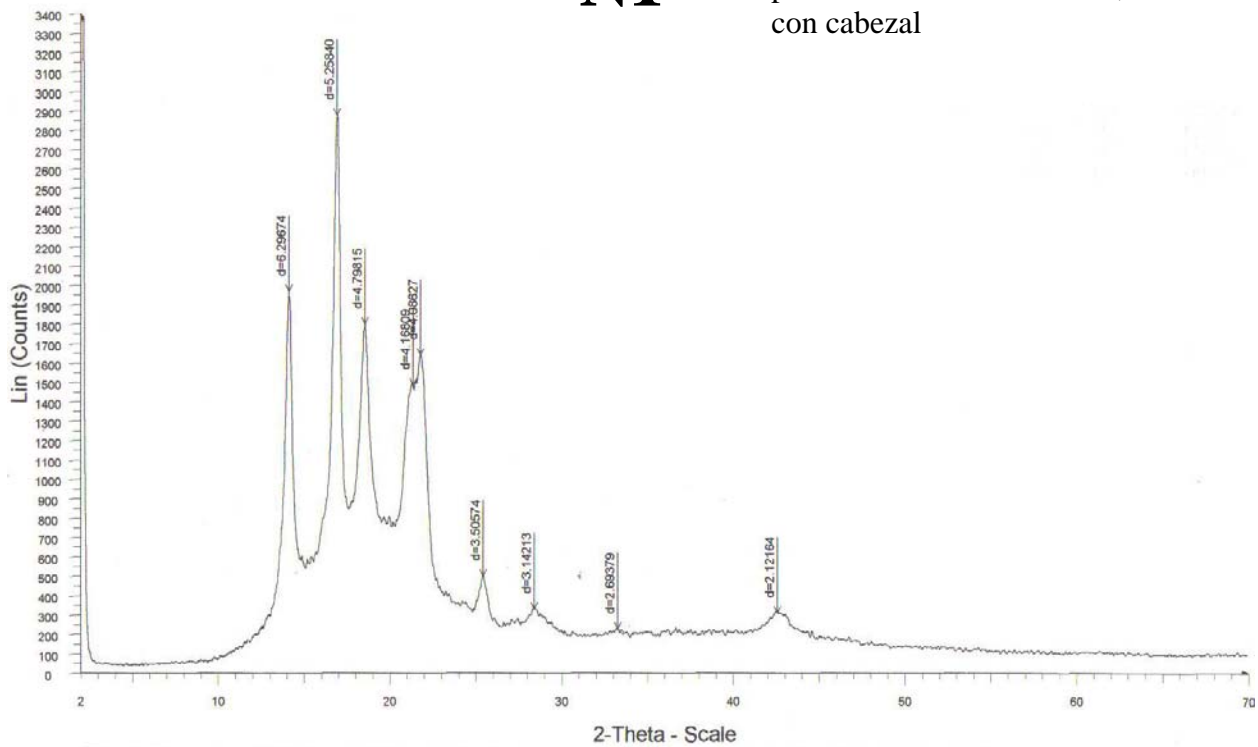
PP BP + 1 phr AM + 0.2 phr BPO + 1 phr arcilla mmt modificada con ácido aminoundecánico, extrusión con cabezal



0B - File: W0b.raw - Type: 2Th/Th locked - Step: 0.020° - Stop time: 1.2 s - Temp.: 25 °C (Room) - WL1: 1.5406 - WL2: 1.54439 - Creation: 1/30/07 4:17:30 PM
Operations: Smooth 0.100 | Import

Ñ1

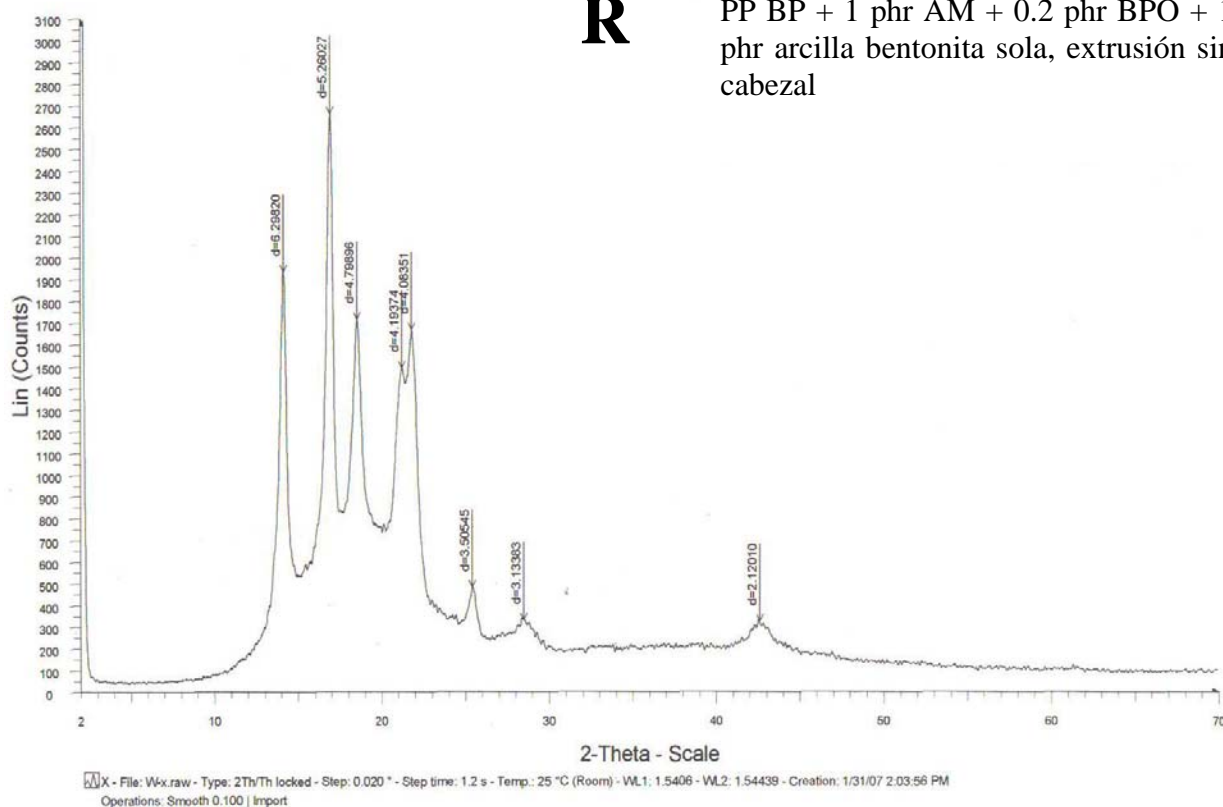
PP BP + 1 phr AM + 0.2 phr BPO + 1 phr arcilla bentonita sola, extrusión con cabezal



0A - File: W0a.raw - Type: 2Th/Th locked - Step: 0.020° - Stop time: 1.2 s - Temp.: 25 °C (Room) - WL1: 1.5406 - WL2: 1.54439 - Creation: 1/30/07 2:01:52 PM
Operations: Smooth 0.100 | Import

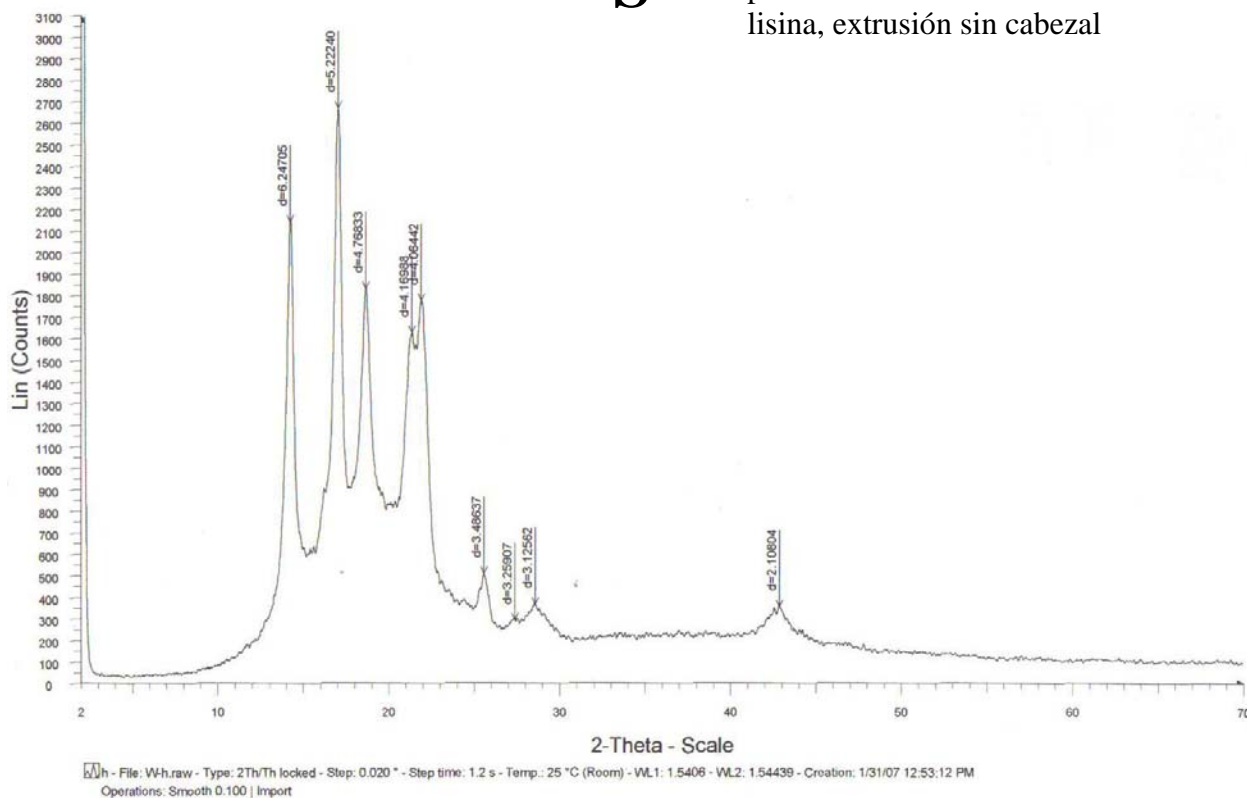
R

PP BP + 1 phr AM + 0.2 phr BPO + 1 phr arcilla bentonita sola, extrusión sin cabezal



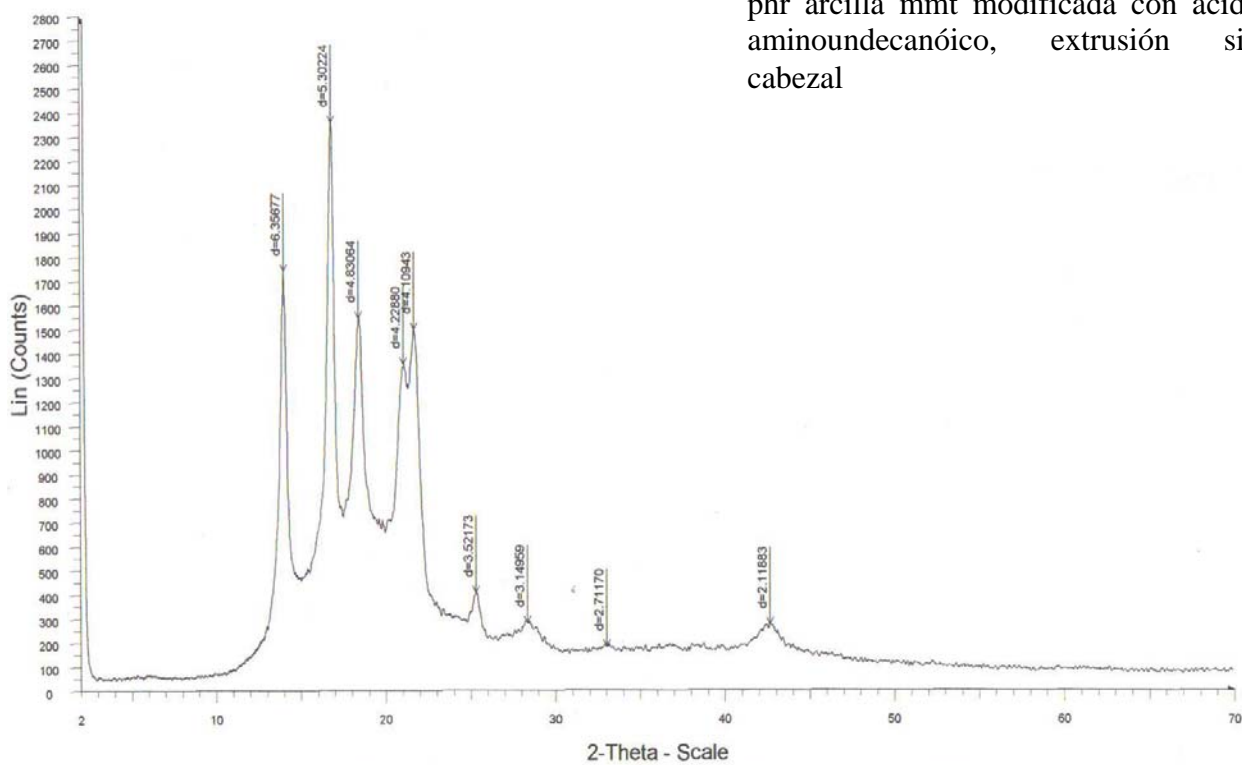
S

PP BP + 1 phr AM + 0.2 phr BPO + 1 phr arcilla bentonita modificada con l-lisina, extrusión sin cabezal



T

PP BP + 1 phr AM + 0.2 phr BPO + 1 phr arcilla mmt modificada con ácido aminoundecanóico, extrusión sin cabezal



File: Wz.raw - Type: 2Th/Th locked - Step: 0.020 ° - Step time: 1.2 s - Temp.: 25 °C (Room) - WL1: 1.5406 - WL2: 1.54439 - Creation: 1/31/07 11:41:18 AM
 Operations: Smooth 0.100 | Import

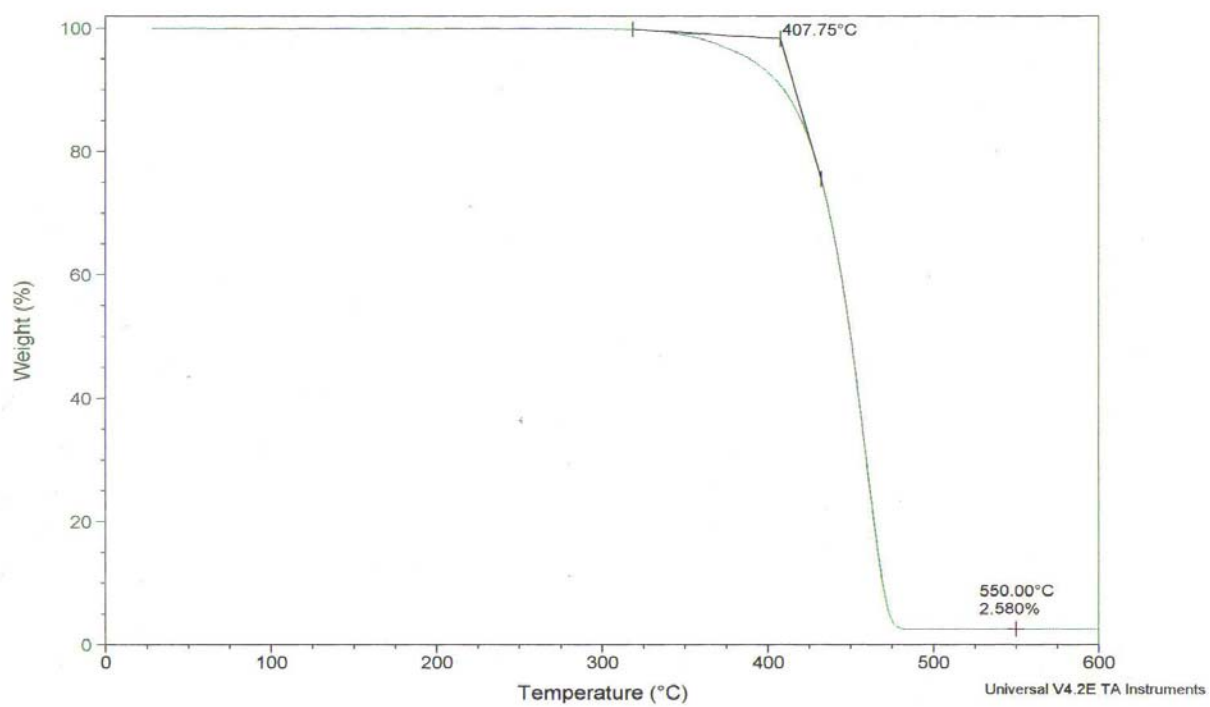
Anexo II

PP BP

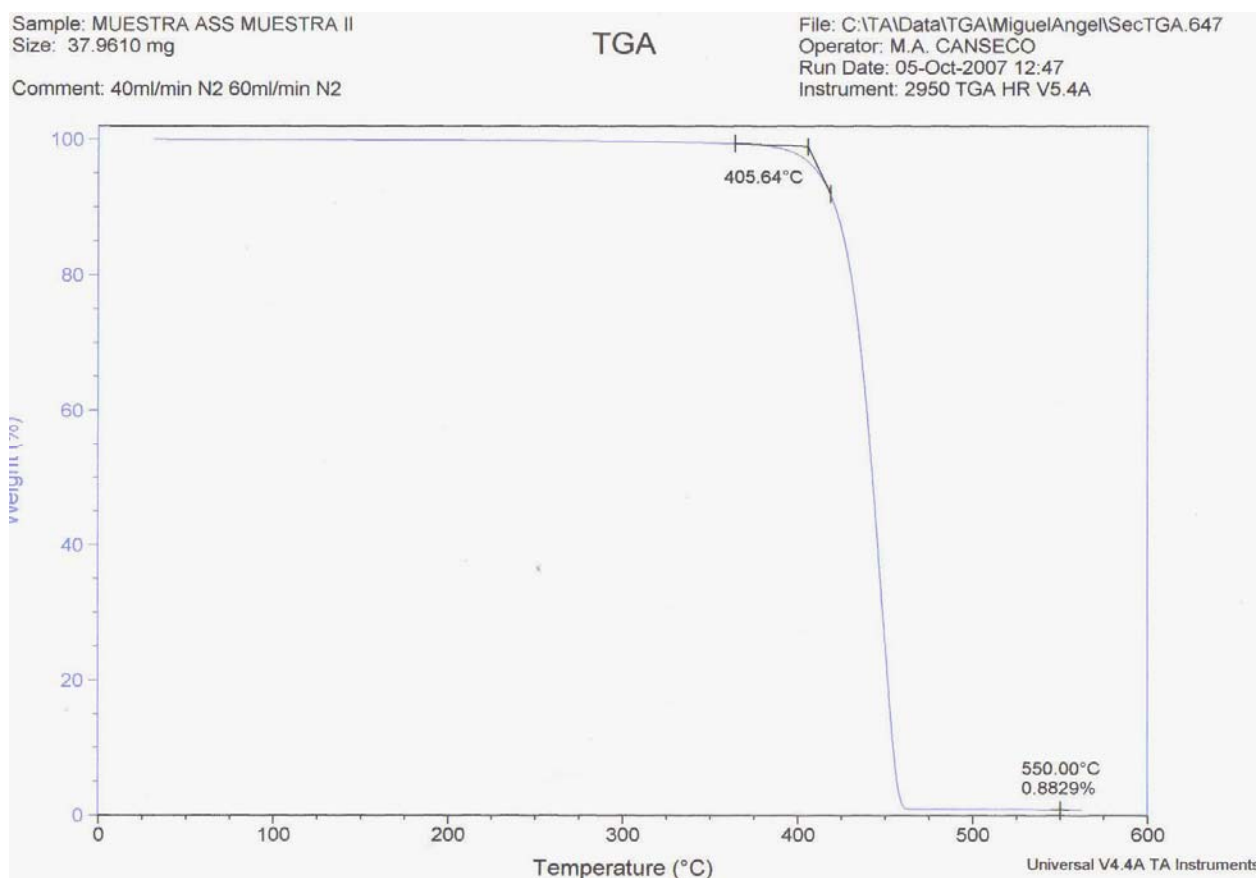
Sample: MUESTRA ASS PP C/E
Size: 49.1760 mg
Method: Ramp
Comment: Purga 60ml/min N2 40ml/min N2 10_C/min

TGA

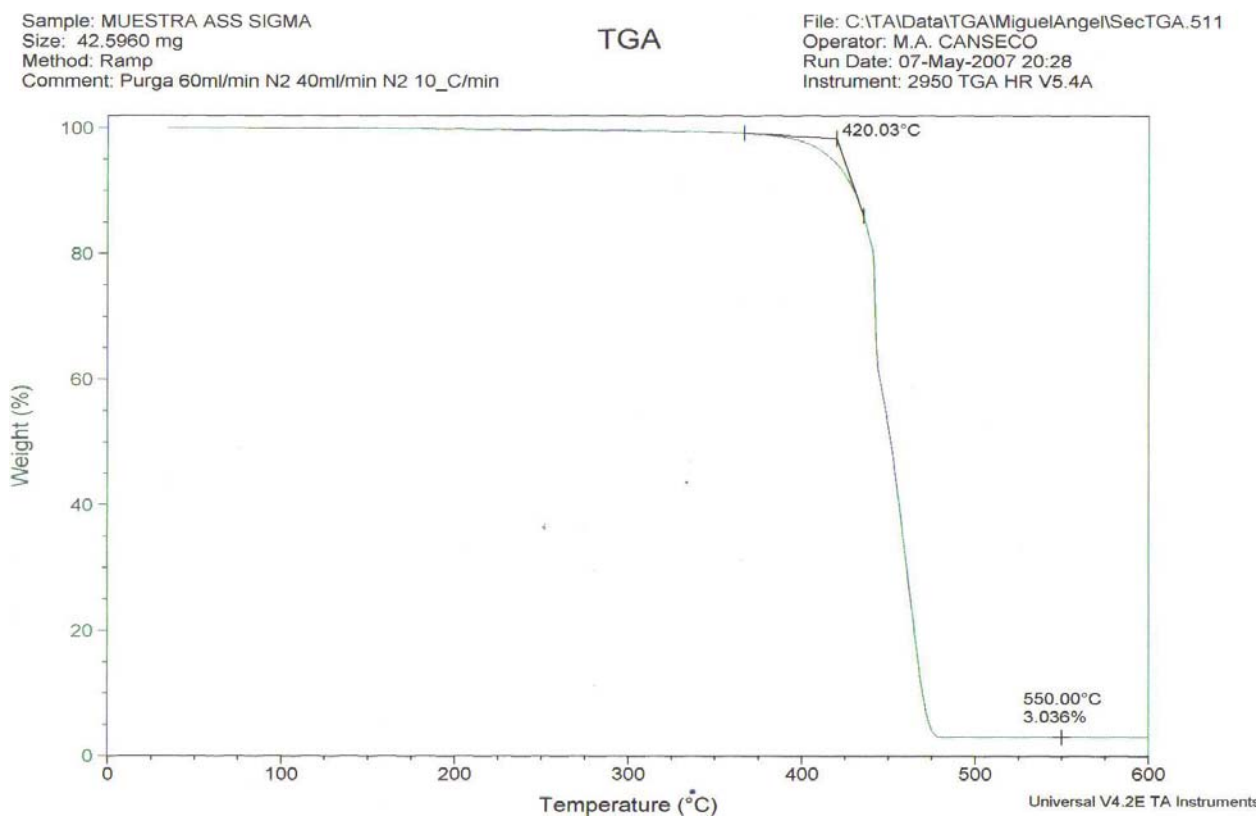
File: C:\TA\Data\TGA\MiguelAngel\SecTGA.507
Operator: M.A. CANSECO
Run Date: 04-May-2007 08:21
Instrument: 2950 TGA HR V5.4A



Mezcla Q, PP BP + 1 phr arcilla bentonita sola



Mezcla Ñ, PP BP + 1 phr AM + 0.2 phr BPO + 1 phr arcilla bentonita modificada con l-lisina



Mezcla Ñ1, PP BP + 1 phr AM + 0.2 phr BPO + 1 phr arcilla bentonita sola

Sample: MUESTRA ASS SIGMA A

Size: 60.9640 mg

Method: Ramp

Comment: Purga 60ml/min N2 40ml/min N2 10_C/min

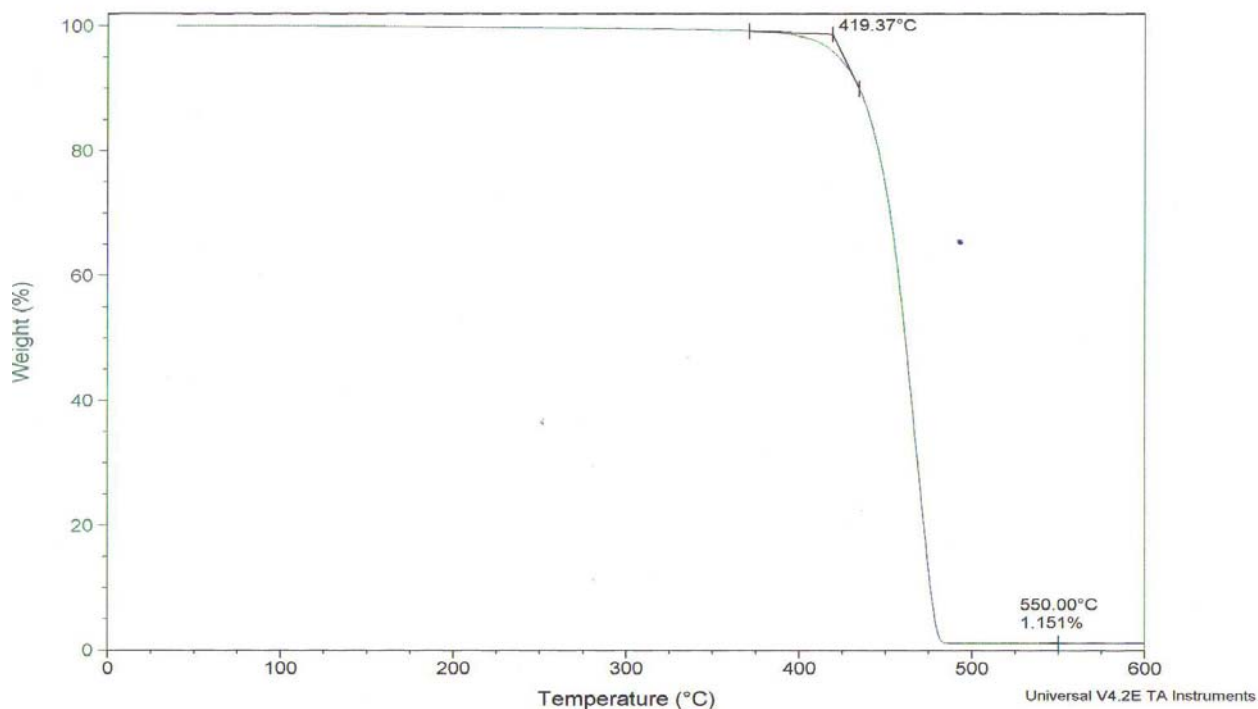
TGA

File: C:\TA\Data\TGAMiguelAngel\SecTGA.510

Operator: M.A. CANSECO

Run Date: 07-May-2007 09:21

Instrument: 2950 TGA HR V5.4A



Mezcla Ñ2, PP BP + 1 phr AM + 0.2 phr BPO + 1 phr arcilla mmt modificada con ácido aminoundecanóico

Sample: MUESTRA ASS SIGMA B

Size: 50.5500 mg

Method: Ramp

Comment: Purga 60ml/min N2 40ml/min N2 10_C/min

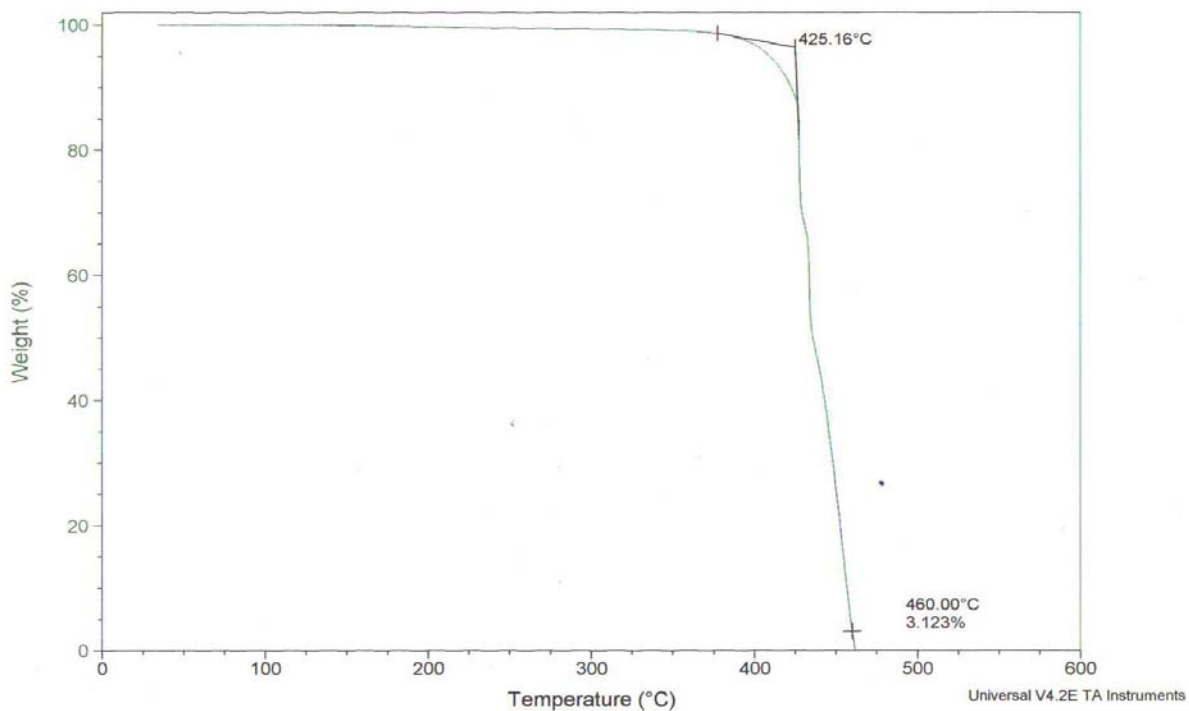
TGA

File: C:\TA\Data\TGAMiguelAngel\SecTGA.513

Operator: M.A. CANSECO

Run Date: 08-May-2007 08:55

Instrument: 2950 TGA HR V5.4A

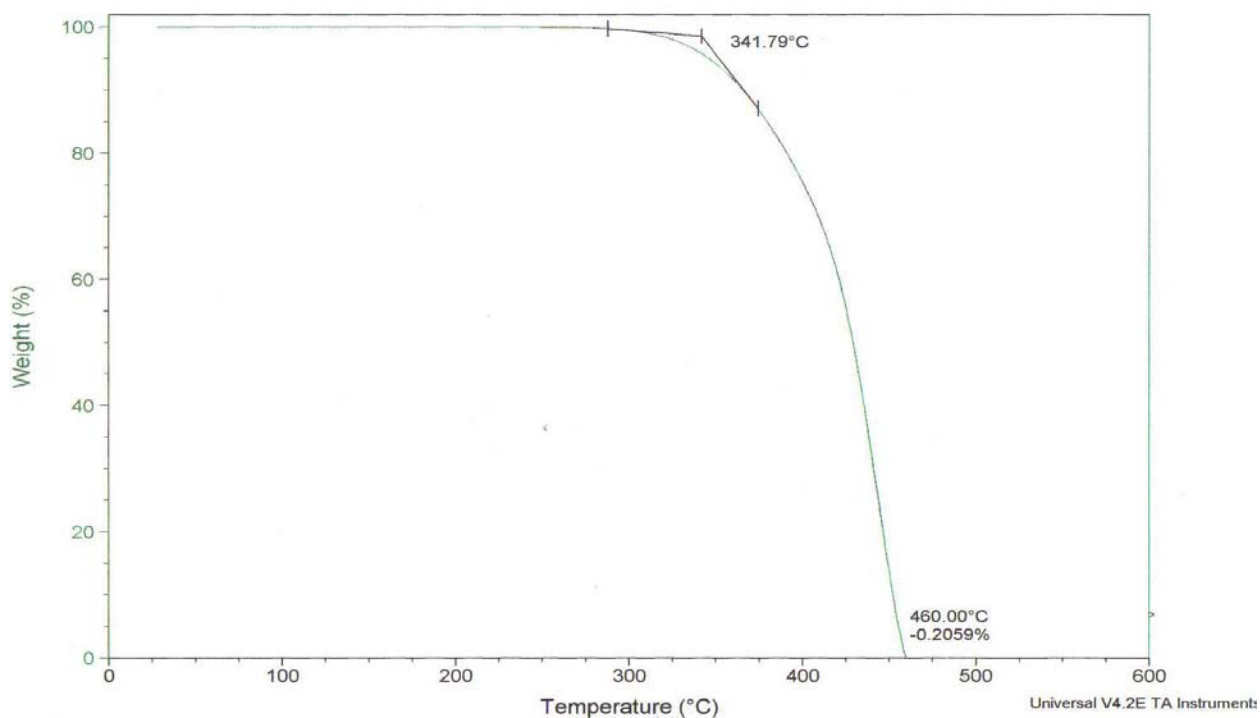


Mezcla U, PP Profax

Sample: MUESTRA ASS V1
 Size: 37.9350 mg
 Method: Ramp
 Comment: Purga 60ml/min N2 40ml/min N2 10_C/min

TGA

File: C:\TA\Data\TGA\MiguelAngel\SecTGA.509
 Operator: M.A. CANSECO
 Run Date: 07-May-2007 07:48
 Instrument: 2950 TGA HR V5.4A

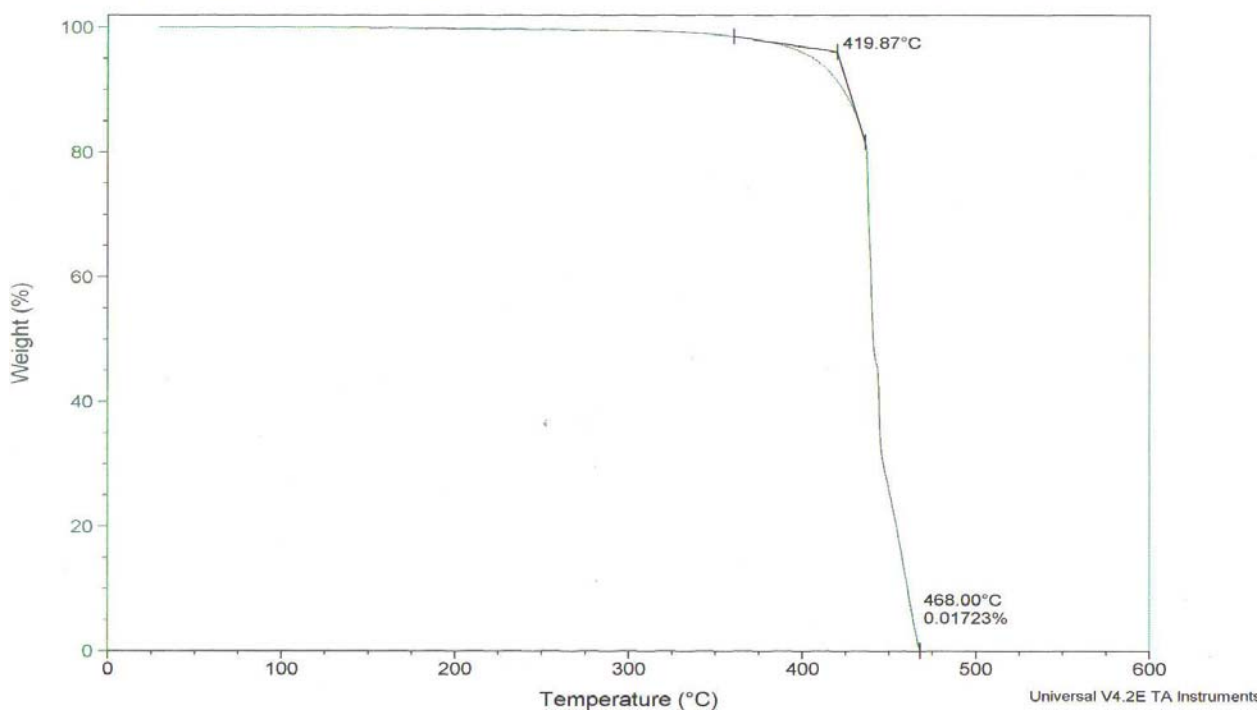


Mezcla V, PP Profax + 1 phr AM + 0.2 phr BPO + 1 phr arcilla bentonita sola

Sample: MUESTRA ASS V
 Size: 48.9930 mg
 Method: Ramp
 Comment: Purga 60ml/min N2 40ml/min N2 10_C/min

TGA

File: C:\TA\Data\TGA\MiguelAngel\SecTGA.514
 Operator: M.A. CANSECO
 Run Date: 08-May-2007 20:53
 Instrument: 2950 TGA HR V5.4A

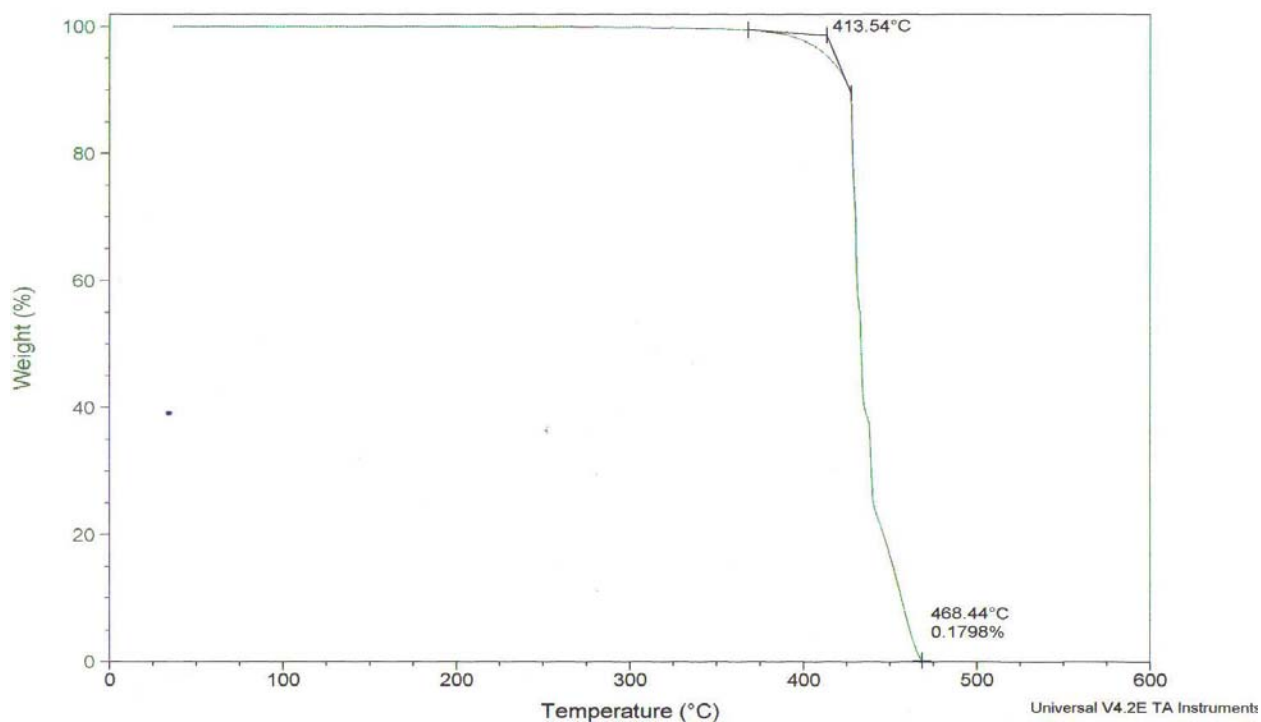


Mezcla W, PP Valtec

Sample: MUESTRA ASS W 1
 Size: 56.5790 mg
 Method: Ramp
 Comment: Purga 60ml/min N2 40ml/min N2 10_C/min

TGA

File: C:\TA\Data\TGA\MiguelAngel\SecTGA.508
 Operator: M.A. CANSECO
 Run Date: 04-May-2007 09:27
 Instrument: 2950 TGA HR V5.4A

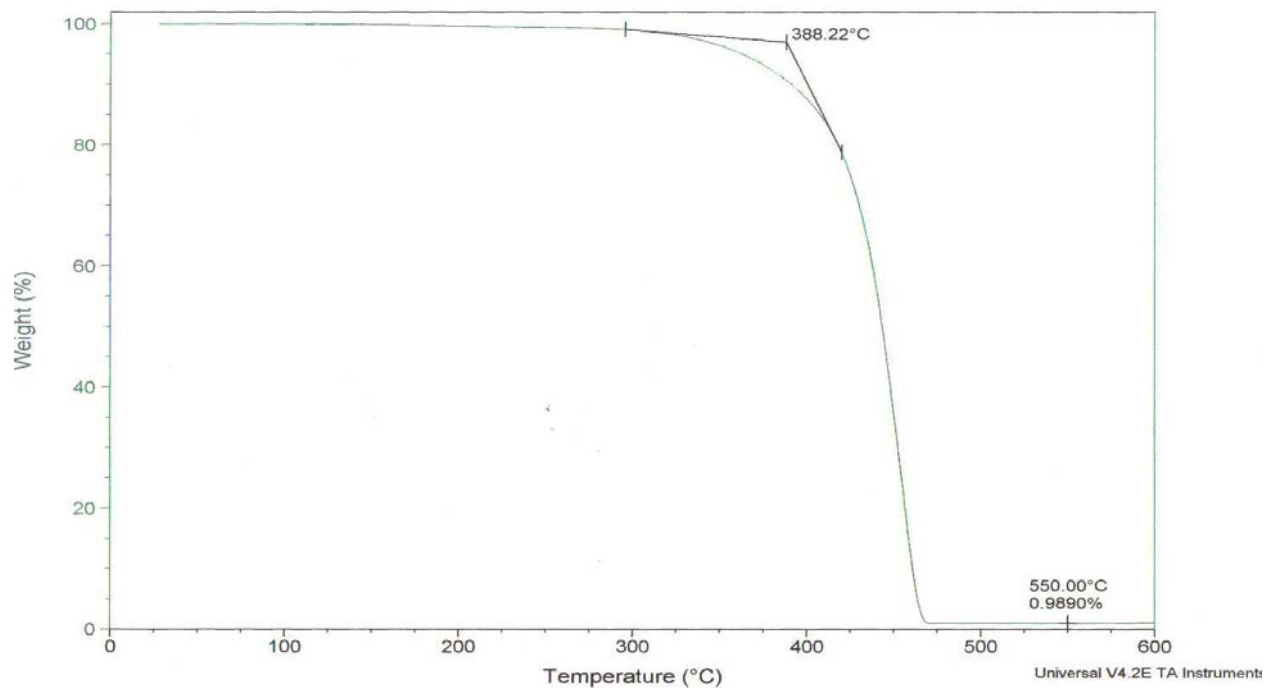


Mezcla X, PP Valtec + 1 phr AM + 0.2 phr BPO + 1 phr arcilla bentonita sola

Sample: MUESTRA ASS W
 Size: 33.7390 mg
 Method: Ramp
 Comment: Purga 60ml/min N2 40ml/min N2 10_C/min

TGA

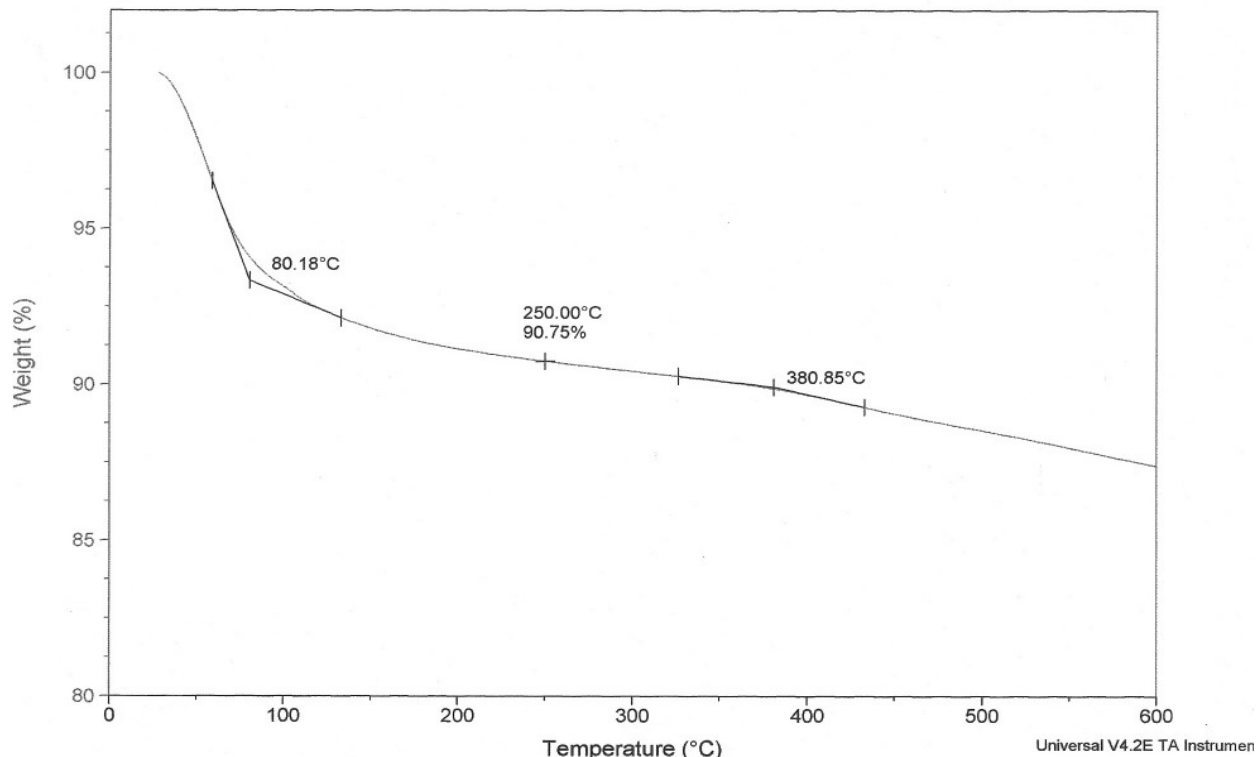
File: C:\TA\Data\TGA\MiguelAngel\SecTGA.512
 Operator: M.A. CANSECO
 Run Date: 08-May-2007 07:47
 Instrument: 2950 TGA HR V5.4A



Sample: MUESTRA OMB BENTONITA
 Size: 14.8850 mg
 Method: Ramp
 Comment: Purga 60ml/min N2 40ml/min N2 10_C/min

TGA

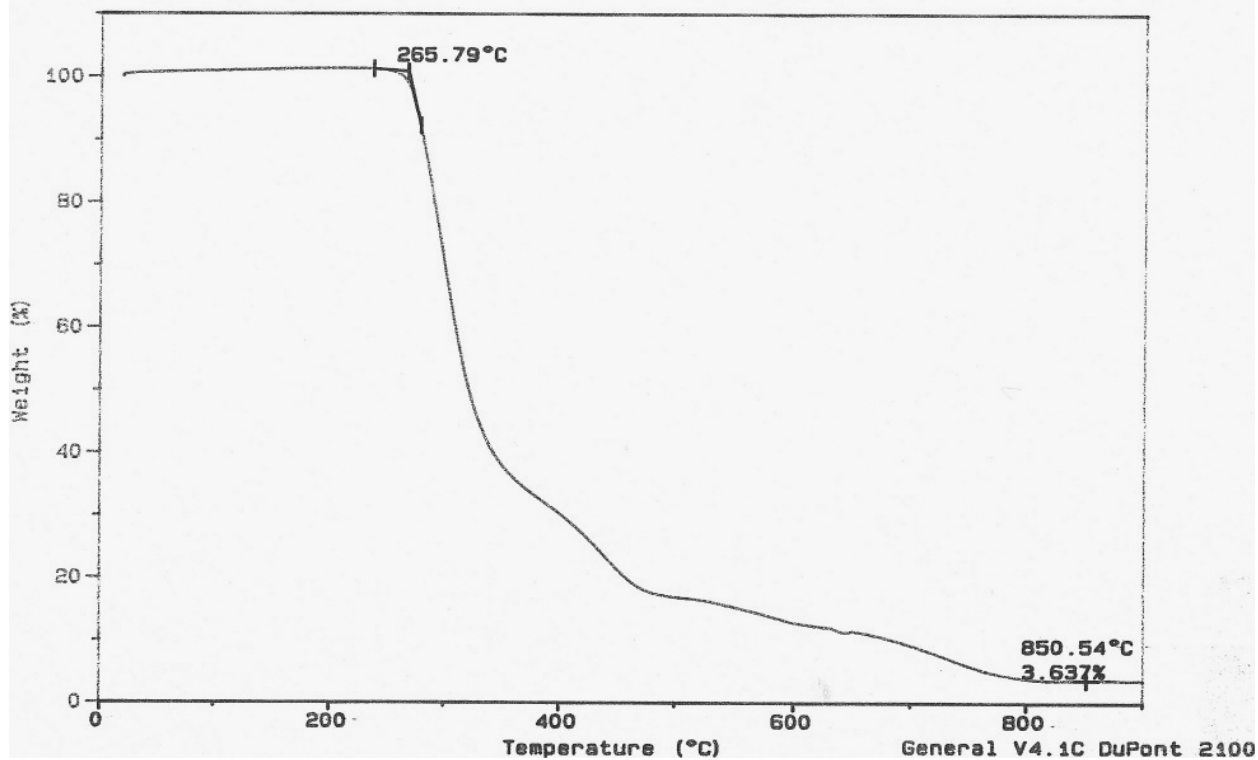
File: C:\TA\Data\TGA\MiguelAngelSecTGA.515
 Operator: M.A. CANSECO
 Run Date: 09-May-2007 07:54
 Instrument: 2950 TGA HR V5.4A



Sample: MUESTRA AL LYS
 Size: 8.0250 mg
 Method: TGA NORMAL
 Comment: ATM DE N2 VEL.DE CAL.10°C/MIN

TGA

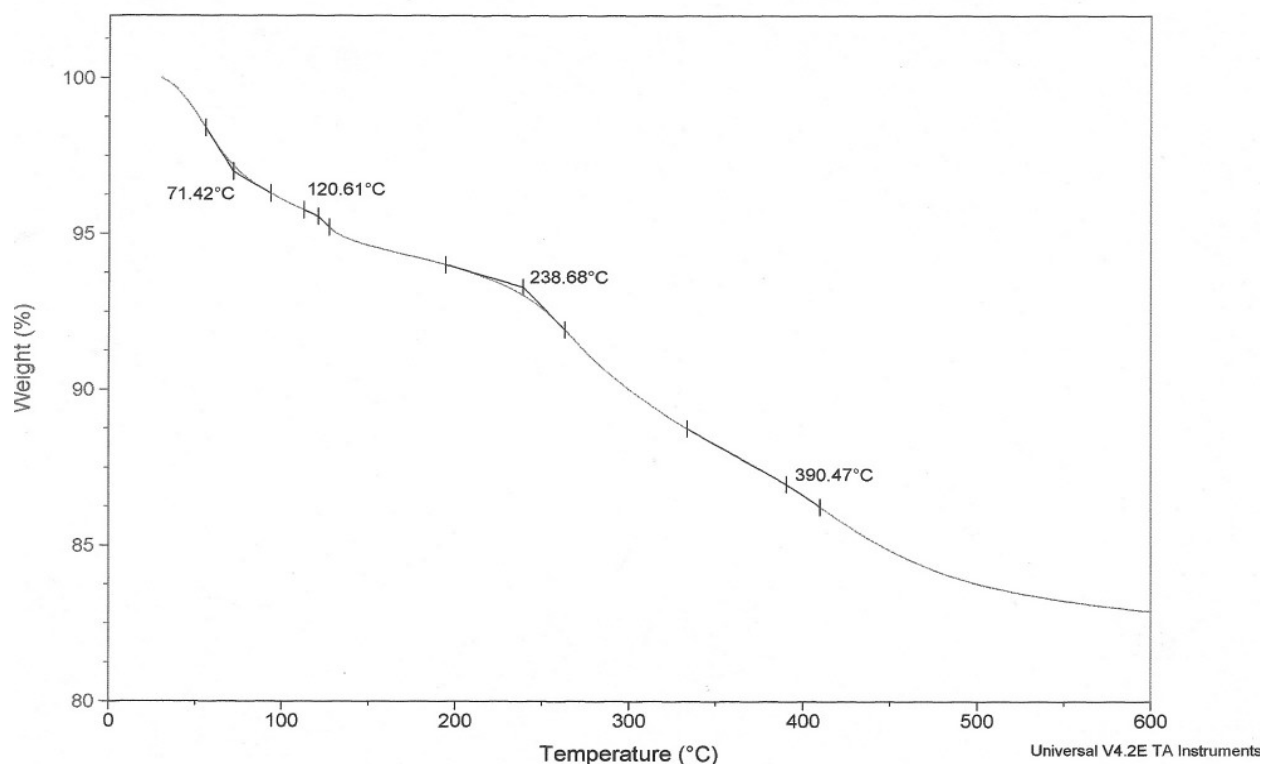
File: C:\TECTEC\34
 Operator: M.A. CANSECO
 Run Date: 3-Feb-06 11:37



Sample: MUESTRA OMB BENTONITA m-LISINA
 Size: 30.5720 mg
 Method: Ramp
 Comment: Purga 60ml/min N2 40ml/min N2 10_C/min

TGA

File: C:\TA\Data\TGA\MiguelAngel\SecTGA.516
 Operator: M.A. CANSECO
 Run Date: 09-May-2007 10:33
 Instrument: 2950 TGA HR V5.4A



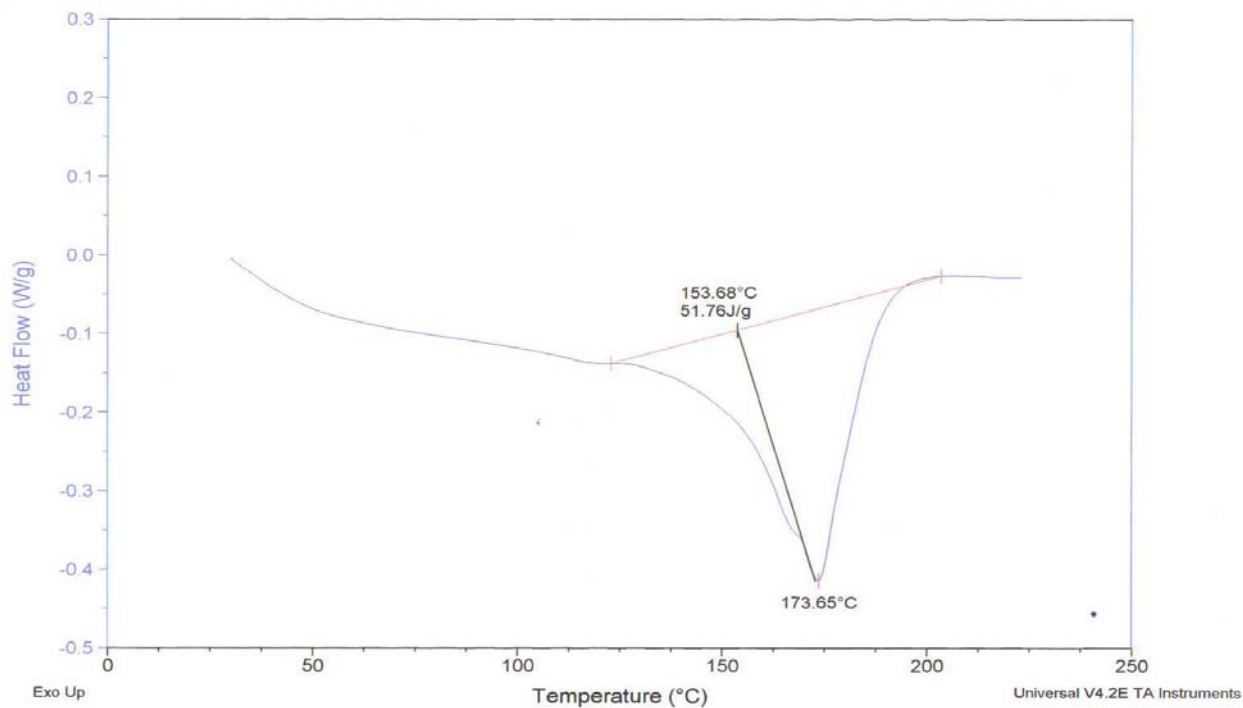
Anexo III

PP BP

Sample: MUESTRA ASS PP C/E (1)
Size: 36.3000 mg
Comment: ATM DE N2 VEL. DE CAL. 10_C/min

DSC

File: C:\TA\Data\TGAMiguelAngel\Secdsc.406
Operator: M.A. CANSECO
Run Date: 11-May-2007 14:54
Instrument: 2910 MDSC V4.4E

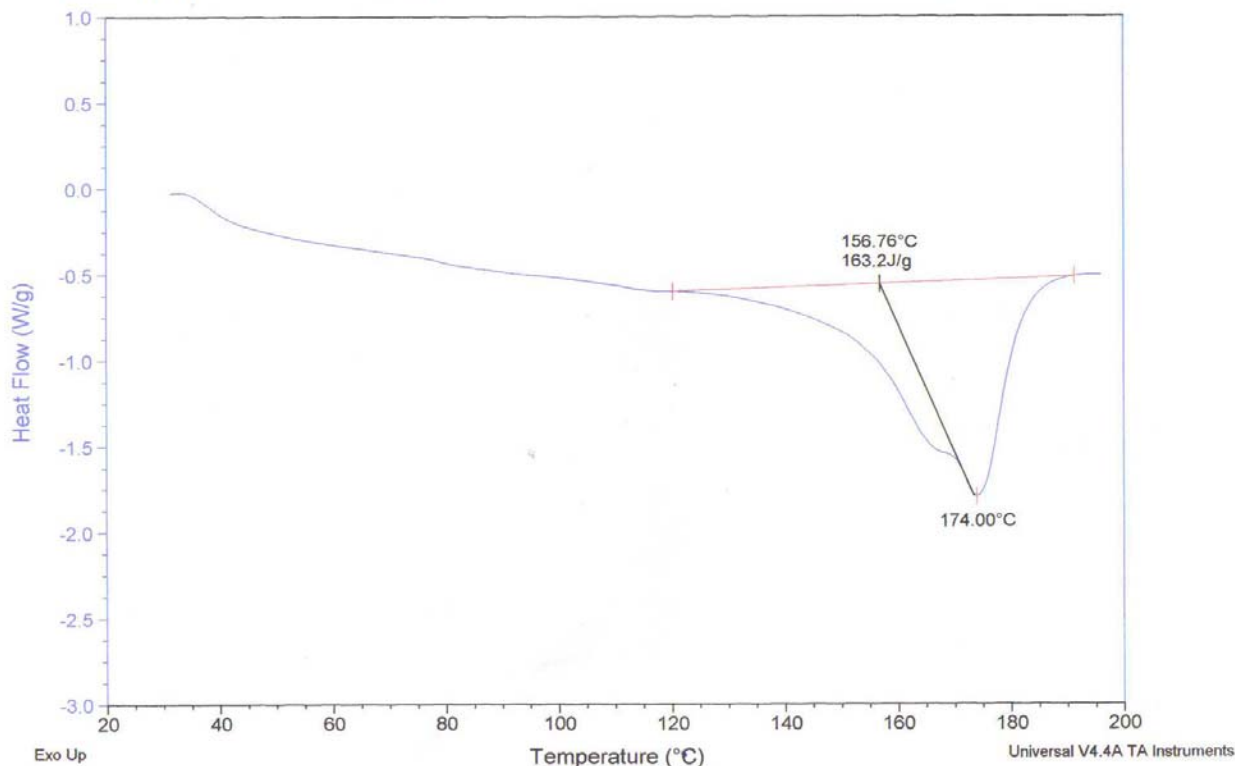


Mezcla Q, PP BP + 1 phr arcilla bentonita sola

Sample: MUESTRA ASS MUESTRA II
 Size: 5.8000 mg
 Method: Ramp
 Comment: 60ml/MIN N2 VEL de CAL, 10_C / min

DSC

File: C:\TA\Data\TGAMiguelAngel\MACDSC.005
 Operator: M.A. CANSECO
 Run Date: 05-Oct-2007 13:19
 Instrument: 2910 MDSC V4.4E

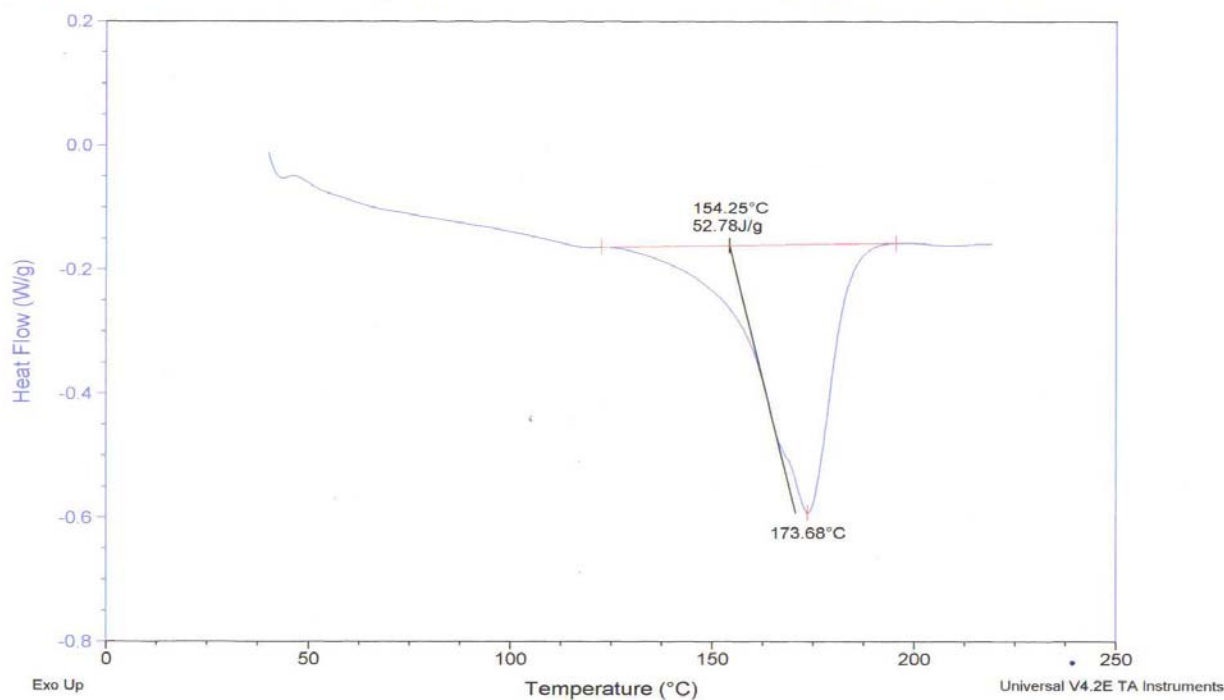


Mezcla Ñ, PP BP + 1 phr AM + 0.2 phr BPO + 1 phr arcilla bentonita con l-lisina

Sample: MUESTRA ASS SIGMA 5
 Size: 20.3000 mg
 Comment: ATM DE N2 VEL. DE CAL. 10_C/min

DSC

File: C:\TA\Data\TGAMiguelAngel\Secdsc.428
 Operator: M.A. CANSECO
 Run Date: 29-May-2007 09:23
 Instrument: 2910 MDSC V4.4E



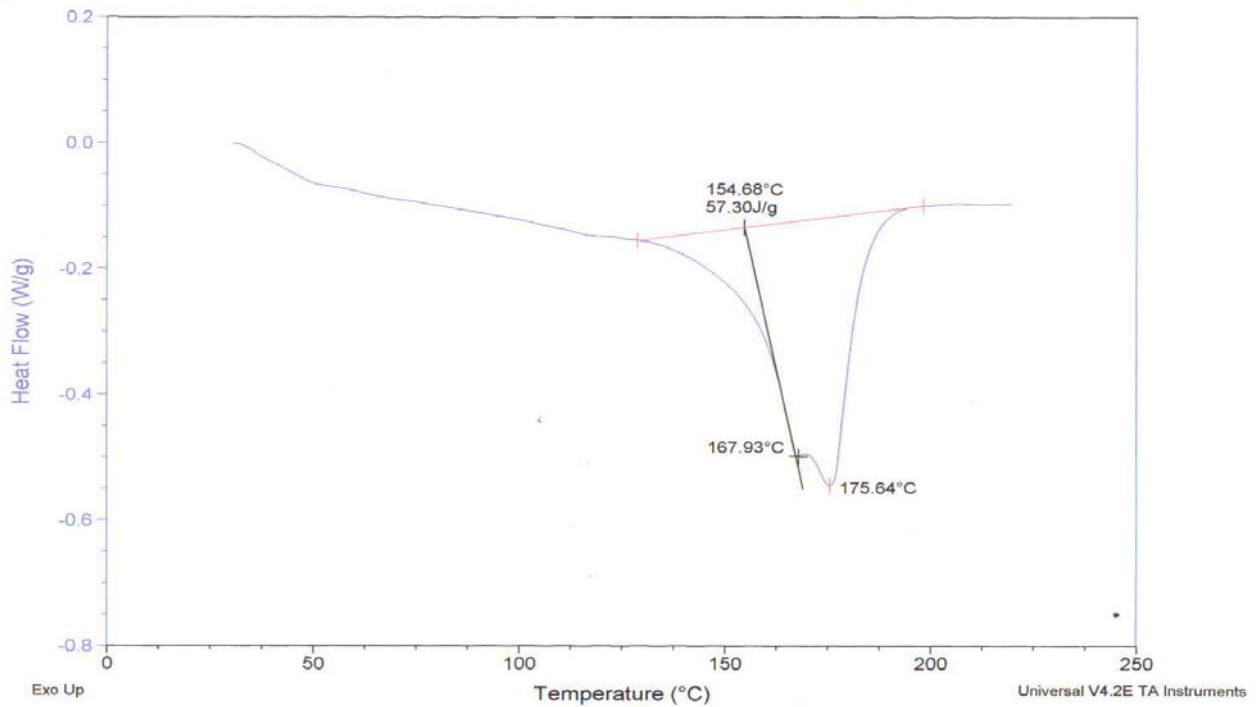
Mezcla Ñ1, PP BP + 1 phr AM + 0.2 phr BPO + 1 phr arcilla bentonita sola

Sample: MUESTRA ASS SIGMA A 4
 Size: 27.3000 mg

DSC

File: C:\TA\Data\TGA\MiguelAngel\Secdsc.427
 Operator: M.A. CANSECO
 Run Date: 29-May-2007 08:06
 Instrument: 2910 MDSC V4.4E

Comment: ATM DE N2 VEL. DE CAL. 10_C/min

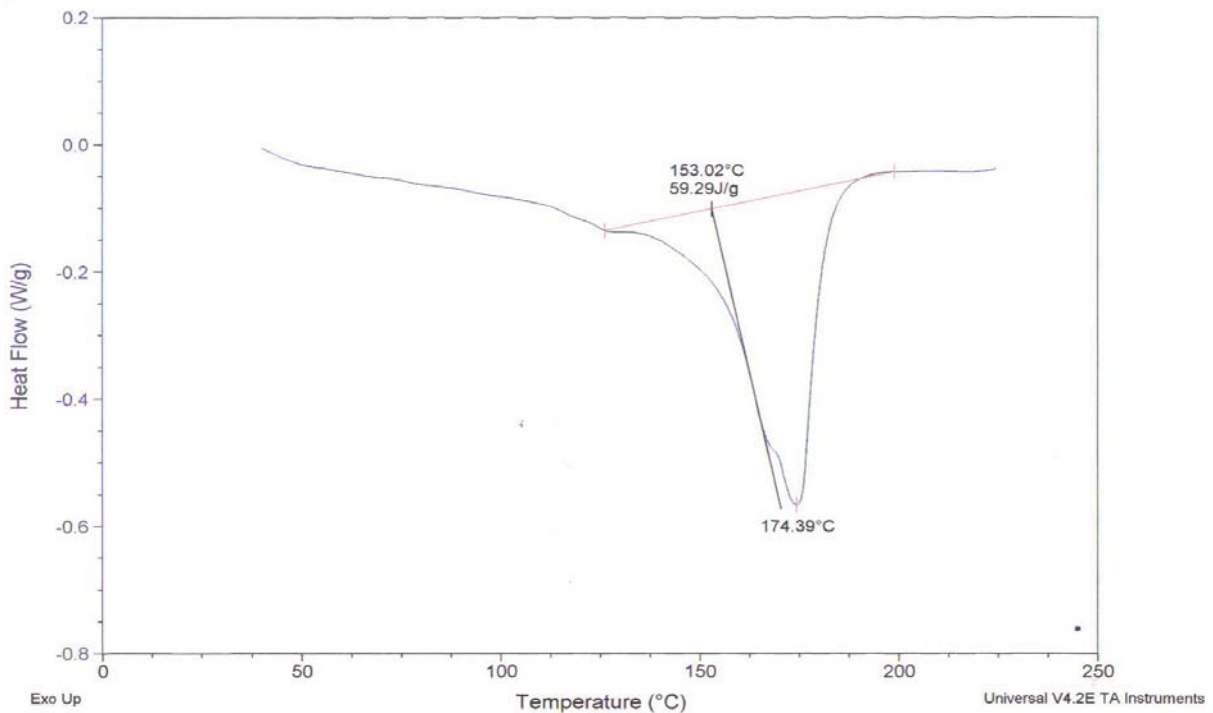


Mezcla Ñ2, PP BP + 1 phr AM + 0.2 phr BPO + 1 phr arcilla mmt modificada con ácido aminoundecánico

Sample: MUJESTRA ASS SIGMA B 7
 Size: 19.2000 mg
 Method: Quasi-isothermal
 Comment: ATM DE N2 VEL de CAL, 10_C/min

DSC

File: C:\TA\Data\TGA\MiguelAngel\Secdsc.434
 Operator: M.A. CANSECO
 Run Date: 01-Jun-2007 13:14
 Instrument: 2910 MDSC V4.4E



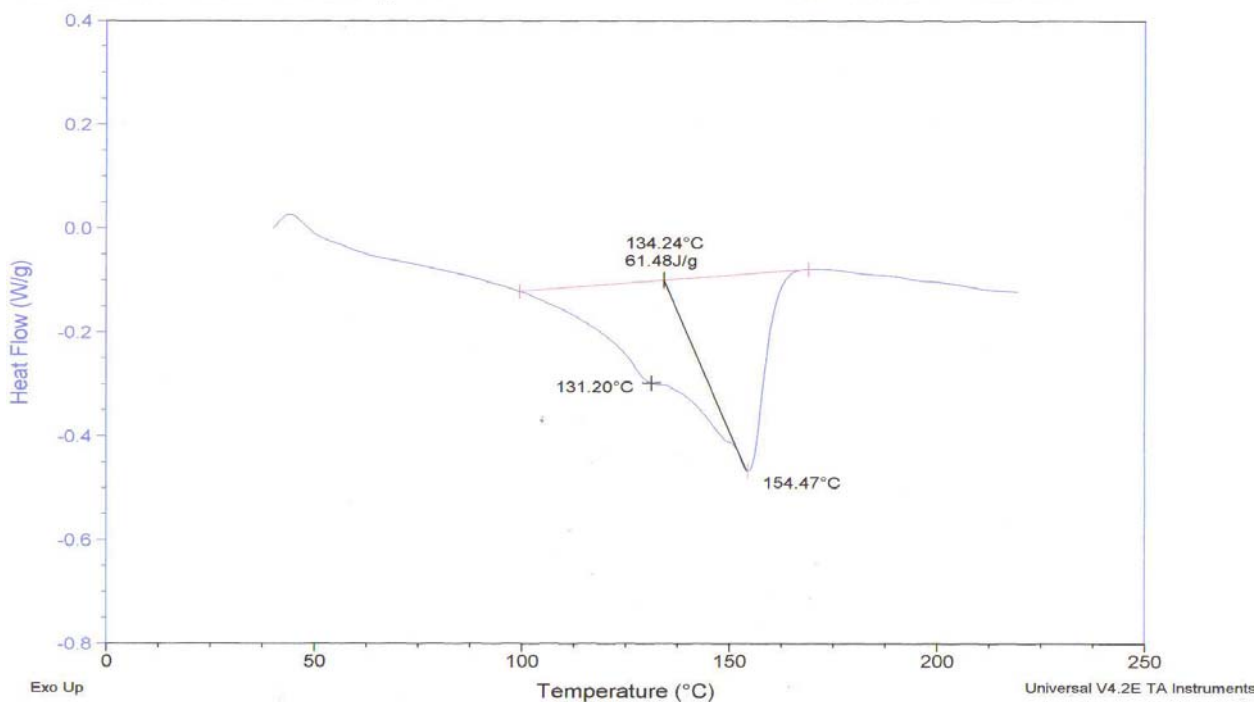
Mezcla U, PP Profax

Sample: MUESTRA ASS V_ 3
Size: 13.8000 mg

DSC

File: C:\TA\Data\TGA\MiguelAngel\Secdsc.426
Operator: M.A. CANSECO
Run Date: 28-May-2007 21:52
Instrument: 2910 MDSC V4.4E

Comment: ATM DE N2 VEL. DE CAL. 10_C/min

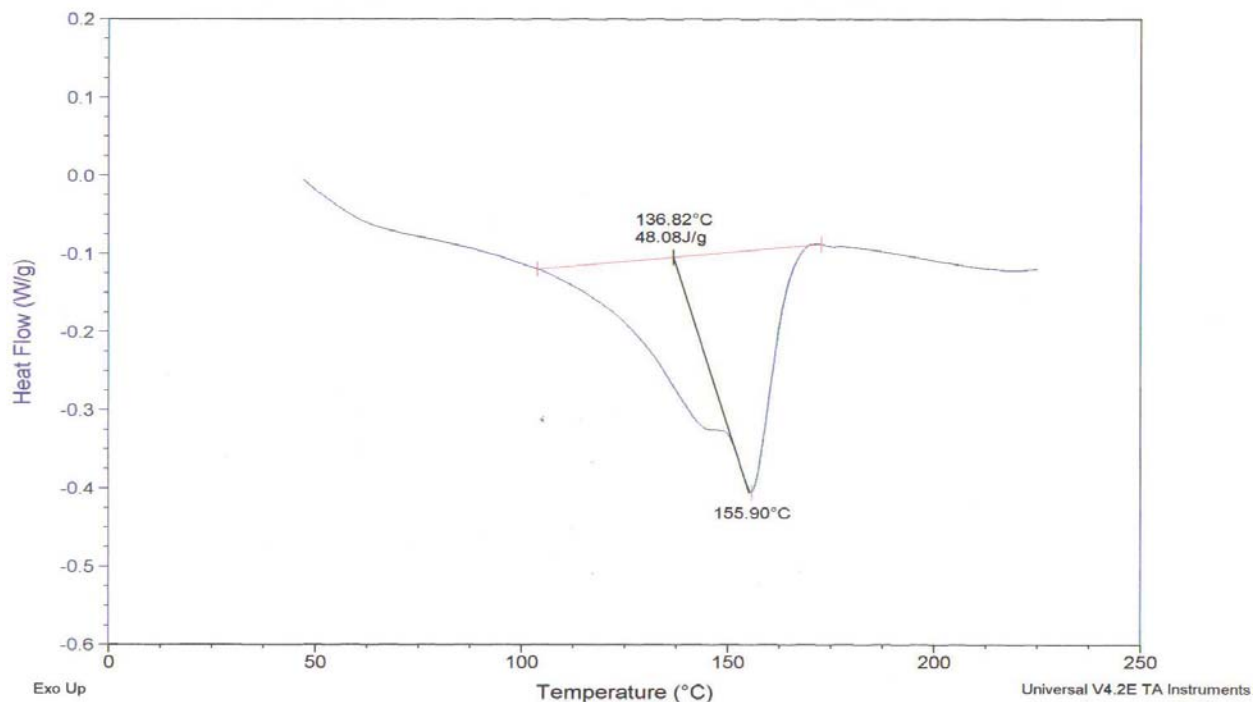


Mezcla V, PP Profax + 1 phr AM + 0.2 phr BPO + 1 phr arcilla bentonita sola

Sample: MUJESTRA ASS V 8
Size: 21.2000 mg
Method: Quasi-Isothermal
Comment: ATM DE N2 VEL de CAL, 10_C/min

DSC

File: C:\TA\Data\TGA\MiguelAngel\Secdsc.435
Operator: M.A. CANSECO
Run Date: 01-Jun-2007 14:03
Instrument: 2910 MDSC V4.4E



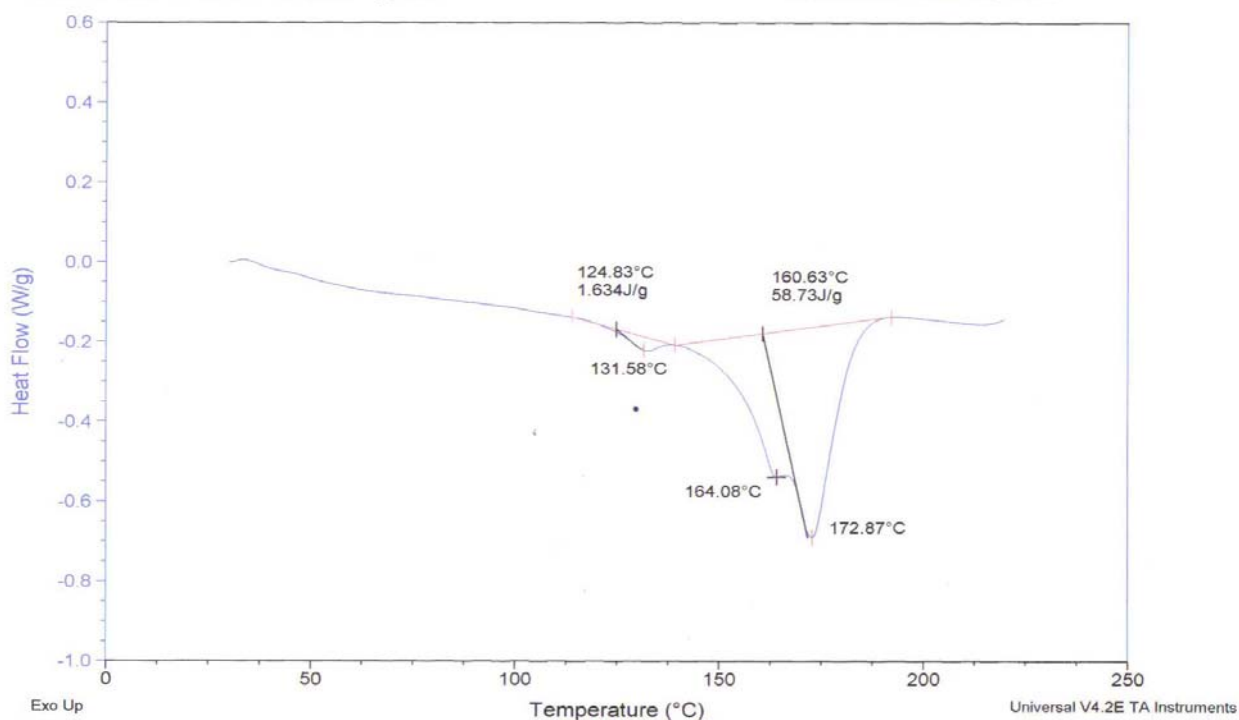
Mezcla W, PP Valtec

Sample: MUESTRA ASS W1 2
Size: 23.6000 mg

DSC

File: C:\TA\Data\TGAMiguelAngel\Secdsc.425
Operator: M.A. CANSECO
Run Date: 28-May-2007 20:14
Instrument: 2910 MDSC V4.4E

Comment: ATM DE N2 VEL. DE CAL. 10_C/min

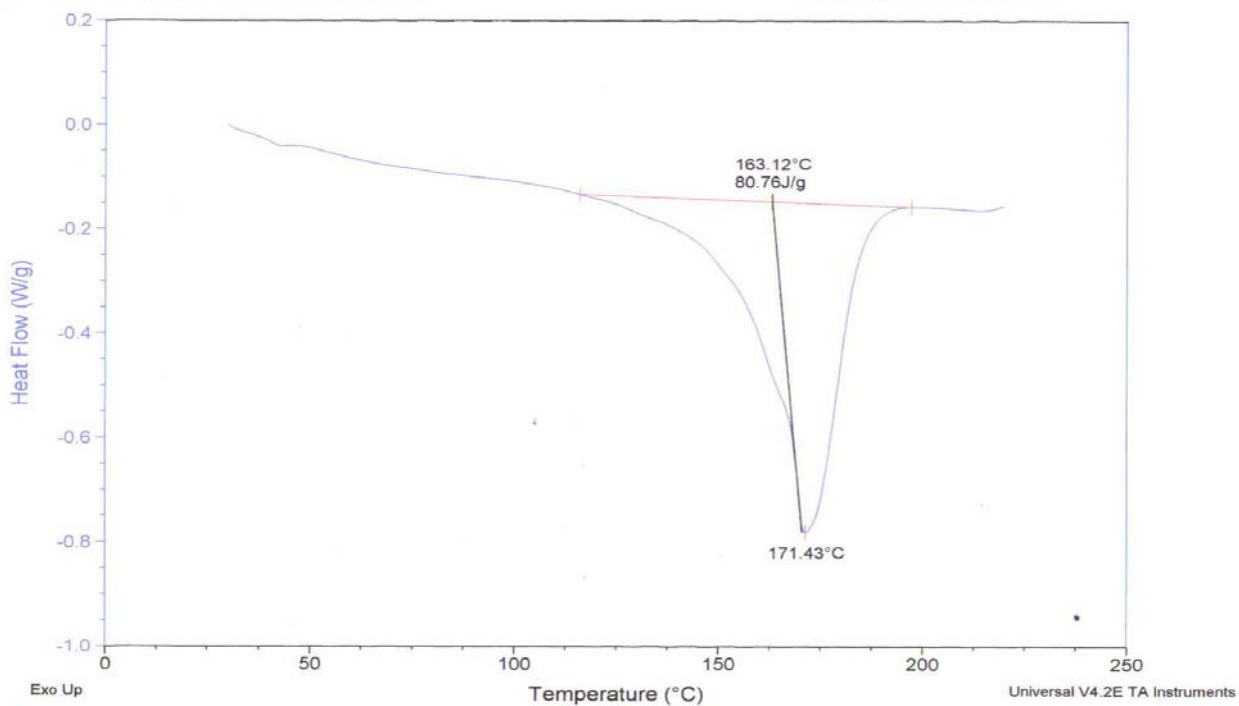


Mezcla X, PP Valtec + 1 phr AM + 0.2 phr BPO + 1 phr arcilla bentonita sola

Sample: MUJESTRA ASS W 6
Size: 27.6000 mg
Method: Quasi-Isothermal
Comment: ATM DE N2 VEL de CAL. 10_C/min

DSC

File: C:\TA\Data\TGAMiguelAngel\Secdsc.432
Operator: M.A. CANSECO
Run Date: 01-Jun-2007 12:23
Instrument: 2910 MDSC V4.4E



Bibliografía

1. Edwin Moncada Acevedo. Nanotecnología y Nanocompositos. Universidad de Chile.
2. Kyriaki Kalaitzidou, Hiroyuki Fukushima, Lawrence T. Drzal. Mechanical properties and morphological characterization of exfoliated graphite-polypropylene nanocomposites.
3. S.G. Lei, S.V. Hoa, M.-T. Ton-That. Effect of clay types on the processing and properties of polypropylene nanocomposites. *Composites Science and Technology* (2005) 1-6.
4. Edmondo Maria Benetti, Valerio Causin, Carla Marega, Antonio Marigo. Morphological and structural characterization of polypropylene based nanocomposites. *Polymer* 46 (2005) 8275-8285.
5. Utracki L.A. *Polymer blends handbook*, Vol. 1. Kluwer Academic Publishers, The Netherlands 2002.
6. Enciclopedia del plástico. Instituto Mexicano del Plástico Industrial, S.C. (IMPI). Capítulo IV, México 1997.
7. H. Krump, A.S. Luyt, I. Hudec. Effect of different modified clays on the thermal and physical properties of polypropylene-montmorillonite nanocomposites. *Materials letters* (2006) 1-4.
8. G. Moad. The synthesis of polyolefin graft copolymers by reactive extrusion. *Progress in polymer science*, 24 (1999) 81-142.
9. M. Sclavons, M. Laurent, J. Devaux, V. Carlier. Maleic anhydride-grafted polypropylene: FTIR study of a model polymer grafted by ene-reaction. *Polymer* 46 (2005) 8062-8067.
10. Dean Shi, Jinghui Yang, Zhanhai Yao, Yong Wang, Hongliang Huang, Wu Jing. Functionalization of isotactic polypropylene with maleic anhydride by reactive extrusion: mechanism of melt grafting. *Polymer* 42 (2001) 5549-5557.
11. Wulin Qiu, Takashi Endo, Takahiro Hirotsu. A novel technique for preparing of maleic anhydride grafted polyolefins. *European Polymer Journal* 41 (2005) 1979-1984.

12. Charoen Nakason, Sitisaiyidah Saiwari, Azizon Kaesaman. Rheological properties of maleated natural rubber/polypropylene blends with phenolic modified polypropylene and polypropylene-g-maleic anhydride compatibilizers. *Polymer testing* 25 (2006) 413-423.
13. <http://www.ucm.es/info/crismine/Marisaweb.htm>
14. Romero I, Nanocompuestos con polímeros, Tesis de licenciatura UNAM, México 2002.
15. Jinguo Zhang, David D. Jiang, Charles A. Wilkie. Polyethylene and polypropylene nanocomposites based upon an oligomerically modified clay. *Thermochimica Acta* 430 (2005) 107-113.
16. Anita Parbhakar, Javier Cuadros, Mark A. Sephton, William Dubbin, Barry J. Coles, Dominik Weiss. Adsorption of L-lysine on montmorillonite. *Colloids and Surfaces* 307 (2007) 142-149.
17. D. García López, O. Picazo, J.C. Merino, J.M. Pastor. Polypropylene-clay nanocomposites: effect of compatibilizing agents on clay dispersion. *European Polymer Journal* 39 (2003) 945-950.
18. <http://www.csa.com/hottopics/nano/overview.html>
19. Martin N. Bureau, Minh-Tan Ton-That, Florence Perrin-Sarazin. Essential work of fracture and failure mechanism of polypropylene-clay nanocomposites. *Engineering Fracture Mechanics* (2006) 1-14.
20. Fengge Gao. Clay/polymer composites: the story. *Review Feature*, 2004, 50-55.
21. Anuj Bellare, Wolfgang Fitz, Andrea H. Gomoll, Richard D. Scott, Thomas S. Thornhill; Nanocomposites surgical materials and methods of producing them; Patent No. US 6689823 B1, 2004.
22. Tapesh Yadav, Clayton Kostecky; Nanotechnology for biomedical implants; Patent No. US 0207975 A1, 2003.
23. Chao Ding, Demin Jia, Hui He, Bauchun Guo. How organo-montmorillonite truly affects the structure and properties of polypropylene. *Polymer Testing* 24 (2005) 94-100.
24. Peter Reichert, Botho Hoffmann, Thorsten Bock. Morphological stability of polypropylene nanocomposites. *Macromolecular Rapid Communications* 2001, 22, 519-523.

-
25. M.Modesti, A.Lorenzetti, D. Bon, S. Besco. Effect of processing on morphology and mechanical properties of compatibilized polypropylene nanocomposites. *Polymer* 46 (2005) 10237-10245.
 26. Yeh Wang, Feng-B. Chen, Yann-C. Li, Kai-C. Wu. Melt processing of polypropylene/clay nanocomposites modified with maleated polypropylene compatibilizers. *Composites: Part B* 35 (2004) 111-124.
 27. W. Gianelli, G. Ferrara, G. Camino, G. Pellegatti. Effect of matrix features on polypropylene layered silicate nanocomposites. *Polymer* 46 (2006) 7037-7046.
 28. B.J. Hunt & M.I. James. *Polymer Characterization*. Blackie academic & Professional, 1993.
 29. <http://www.geocities.com/CapeCanaveral/Lab/1987/fundam1.html>
 30. ASTM D638-99, Standard test method for tensile properties of plastics, section 8 *Plastics*, vol. 08.01, Annual Book of ASTM Standards 2000, USA.
 31. R.J. Young and P. A. Lovell. *Introduction to polymers*. Chapman & Hall, 1991.
 32. R.T. Conley. *Espectroscopia Infrarroja*. Ed. Alambra, Madrid 1979.
 33. Sánchez-Solís A., Romero-Ibarra I, Estrada MR. Mechanical and rheological studies on polyethylene terephthalate-mmt nanocomposites. *Polymer Engineering and Science* 44(6): 1094-1102 June 2004.
 34. Sánchez Solís A., García-Rejón A, Manero O. Production of nanocomposites of PET-mmt clay by on extrusion process. *Macromolecular Symposium* 192: 281-292 March 2003.
 35. Michael J. Solomon, Abdulwahab S. Almusallam, Kurt F. Seefeldt, Anongnat Somwangthanaroj and Priva Varadan. Rheology of Polypropylene/Clay Hybrid Materials. *Macromolecules* 2001, 34, 1864-1872.