



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**Desarrollo de nanocompuestos de polipropileno reciclado,
arcilla bentonita químicamente modificada con L-lisina
monohidroclorada y fibra de vidrio**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERA QUÍMICA

PRESENTA

SANDRA ALINE SÁNCHEZ VÁZQUEZ



MÉXICO, D.F.

AÑO 2010



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: Carlos Guzmán de las Casas

VOCAL: Profesor: Marco Antonio Uresti Maldonado

SECRETARIO: Profesor: Antonio Sánchez Solís

1er. SUPLENTE: Profesor: Eduardo Vivaldo Lima

2° SUPLENTE: Profesor: Néstor Noé López Castillo

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES - UNAM



ASESOR DEL TEMA : DR. ANTONIO SÁNCHEZ SOLIS



SUSTENTATE : SANDRA ALINE SÁNCHEZ VÁZQUEZ

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México por brindarme la oportunidad de adquirir mi formación académica.

A la Facultad de Química y sus profesores por proporcionarme todos los conocimientos adquiridos durante estos últimos cinco años.

Al Instituto de Investigación en Materiales por permitirme realizar este trabajo dentro de sus instalaciones. Y por la beca otorgada para llevar a cabo este estudio.

Al Dr. Antonio Sánchez Solís por su invaluable apoyo, dedicación y consejos; por la motivación brindada en todo momento y por creer en mí para la realización del presente trabajo.

Al Carlos Guzmán de las Casas por brindarme sus conocimientos y experiencia durante la carrera y por su paciencia y tiempo dedicado a la revisión de la tesis.

Al M. en C. Marco Antonio Uresti Maldonado por su apoyo y conocimiento brindados a esta investigación.

A los integrantes del Instituto de Investigación en Materiales que colaboraron en la realización de este proyecto.

Ing. Ernesto Sánchez Colín por las determinaciones de propiedades mecánicas.

M. en C. Fausto Calderas y Dra. Guadalupe Sánchez por las determinaciones reológicas.

M. en C. Omar Novelo Peralta por las sesiones en el microscopio electrónico

Q. Miguel Ángel Canseco por la caracterización en las propiedades térmicas.

I.Q. Esteban Fregoso Israel por los ensayos de termogravimetría y calorimetría diferencial de barrido.

Lic. Carmen Vázquez de la Coordinación de formación de Recursos Humanos por su atención y amabilidad.

A mis compañeros del laboratorio Alex, Luis, Enrique, Jesús y Adrián por ayudarme en todo momento y por su gran convivencia dentro de éste.

Dedicatorias

Esta tesis va dedicada especialmente a mis padres **Graciela Vázquez Cuevas** y **Antonio Sánchez Solís**, que además de darme la vida me dieron todas las herramientas necesarias para llegar hasta este punto, y que a pesar de los buenos y malos momentos nunca dejaron de creer en mí.

A ti **mamá** por todos los sacrificios que involucró el hacerme quien soy; una profesionalista, una mujer y una hija. Por tu cariño incondicional y la dedicación que me brindaste desde el momento en que estuve en tus brazos. Por siempre abrirme los brazos cuando necesitaba un abrazo, por escucharme siempre que necesitaba a alguien y por brindarme todo tipo de consejos. Por haberme dicho siempre la verdad por más fea que ésta fuera y por todos aquellos desvelos por lo que te hice pasar pensando en mi bienestar. No existen palabras suficientes para expresar lo orgullosa que me siento de ti como madre y mujer. Gracias.

A ti **papá** quien siempre has sido mi ejemplo a seguir, aquella persona a la que admiro y respeto por ser el gran hombre que eres del cual me siento completamente orgullosa. Por todo el apoyo y confianza que has puesto en mí a lo largo de estos años. Por cuidarme, ser mi guía, mi consejero y sobre todo por ser mi amigo. Por todas esas horas que pasaste en ese escritorio pensando en el bienestar de la familia. A ti, que junto a mamá, supiste estar siempre a nuestro lado.

A mi **hermana Brenda**, que me ha apoyado en todo momento y que a pesar de nuestras pequeñas diferencias ha estado ahí cuando la necesito. Por su cariño y apoyo en los momentos difíciles. Por todos esos momentos que hemos vivido juntas y frases que pasaran a la historia.

A mis amigos **Flor, Sandra, Emma, Ale, Muriel, Andy, Iván, Leo, Marco, Jair y Víctor** quienes han sido piezas esenciales tanto en mi vida como persona y como estudiante. En especial a **Deivid** quien siempre me ha apoyado en todo momento y que me procuró en gran parte de la carrera. Gracias por su amistad, su tiempo, su confianza y por todos esos bellos momentos que compartimos.

También agradezco de corazón a aquellos que pasaron por mi camino y dejaron su marca en mi vida; al igual que a mis compañeros que hicieron que la estancia en la universidad fuera inolvidable y alegre; **Azael, César, Turco, Adrián, Sergio, Pedro, Manuel, Axel, Gaby, Oswaldo, Mauricio, Mary Jo, Lalo, Carlos, Don, Silva, Lags, Doris, Deneb, Cedric, Karla, Héctor.**

Agradezco de todo corazón a todas aquellas personas, que aunque me resulta imposible nombrarlas en su totalidad fueron parte integral de mi formación profesional, aconsejándome y apoyándome, tanto con su tiempo como con parte de sus conocimientos y experiencias. Muchas Gracias

Abreviaturas y acrónimos.

Resumen.

Abstract.

Objetivos.

Hipótesis.

Introducción.

Capítulo I

1. Antecedentes.

1.1. Polímeros.

1.2. Clasificación de polímeros.

1.3. Polímeros cristalinos y amorfos.

1.4. Mezclas poliméricas.

Capítulo II

2. Generalidades.

2.1. Polipropileno.

2.1.1. Características.

2.1.2. Propiedades.

2.1.3. Procesos de producción.

2.1.4. Aplicaciones.

2.2. Negro de humo.

2.2.1. Estructura.

2.2.2. Modificación química.

2.3. Modificadores de impacto.

2.3.1. Fibra de Vidrio.

2.3.2. Talco.

- 2.3.3. Carbonato de calcio.

- 2.4. Anhídrido Maléico.
 - 2.4.1. Propiedades.
 - 2.4.2. Injerto de MAH en Polipropileno (PP-g-MAH).

- 2.5. Arcillas.
 - 2.5.1. Estructura.
 - 2.5.2. Clasificación.
 - 2.5.3. Bentonitas.
 - 2.5.3.1. Propiedades.
 - 2.5.3.2. Modificación Química.

- 2.6. Nanocompuestos.
 - 2.6.1. Nanocompuestos poliméricos.
 - 2.6.2. Dispersión de arcilla.
 - 2.6.3. Síntesis del nanocompuesto con arcilla.
 - 2.6.4. Nanocompuestos con polipropileno.

- 2.7. Procesamiento de polímeros.
 - 2.7.1. Extrusión.
 - 2.7.1.1. Extrusión reactiva.
 - 2.7.1.2. Extrusor mono-husillo.
 - 2.7.1.3. Extrusor doble husillo.
 - 2.7.2. Moldeo por inyección.

- 2.8. Caracterización de polímeros.
 - 2.8.1. Pruebas mecánicas.
 - 2.8.1.1. Tensión.
 - 2.8.1.2. Resistencia al impacto Izod.
 - 2.8.2. Análisis térmicos.

2.8.2.1. Termogravimetría (TGA).

2.8.2.2. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

2.8.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM).

2.8.4. Espectroscopía de infrarrojo.

2.8.5. Reología.

Capítulo III

3. Desarrollo experimental.

3.1. Metodología.

3.2. Materias primas.

3.3. Equipo.

3.4. Procedimiento para la modificación de la arcilla.

3.5. Condiciones del procedimiento.

3.6. Diseño experimental.

Capítulo IV

4. Resultados y Discusión.

4.1. Propiedades mecánicas.

4.2. Propiedades térmicas.

4.3. Microscopía de barrido.

4.4. Análisis de infrarrojo.

4.5. Pruebas reológicas.

Conclusiones.

Trabajo Futuro.

Anexo I.

Anexo II.

Bibliografía.

ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

Ben	Bentonita
BenLi	Benotonita químicamente modificada con L-lisina
BPO	Peróxido de Benzoilo
CB	Negro de humo
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido
FDA	Food and Drug Administration
FV	Fibra de Vidrio
IR	Espectroscopia de Infrarrojo
MAH	Anhídrido Maleico
phr	Partes por cien de resina
PP	Polipropileno
PP-g-MAH	Anhídrido Maleico injertado en Polipropileno
PPFV	Polipropileno con Fibra de Vidrio
RPM	Revoluciones por minuto
SEM	Microscopía electrónica de Barrido
TGA	Termogravimetría

Resumen

El presente trabajo muestra el desarrollo de la producción de nanocompuestos poliméricos a base de polipropileno reciclado, arcilla bentonita modificada químicamente con L-lisina, fibra de vidrio y aditivo.

La primera parte de la experimentación se basó en la caracterización fisicoquímica de las materias primas a través de ensayos mecánicos a tensión, espectroscopia de infrarrojo, calorimetría diferencial de barrido, termogravimetría, rayos X, microscopía electrónica de barrido y reometría de platos paralelos. Una vez obtenidos estos resultados se procedió a determinar los parámetros de procesamiento para el proceso de extrusión con doble husillo y el proceso de moldeo por inyección. A continuación, se prepararon mezclas de polipropileno (puro e injertado con MAH) con distintas cantidades de fibra de vidrio y de arcilla bentonita (con y sin modificación química) por medio del proceso de extrusión de doble husillo.

El efecto de la concentración de arcilla modificada y fibra de vidrio sobre el material nanocompuesto se evaluó por medio de propiedades mecánicas a tensión (módulo elástico, resistencia a tensión, resistencia a fractura, deformación a fractura y tenacidad) y resistencia al impacto. Además, se estudió el efecto en la estabilidad térmica por la inclusión de las nanopartículas de arcilla en la matriz polimérica. También, el comportamiento del material en estado fundido se evaluó por medio de reometría de platos paralelos, determinándose la viscosidad cortante en función de la rapidez de corte. Por último, se evaluó el efecto de las variables mencionadas anteriormente en la morfología de la zona fracturada de los especímenes utilizados en la prueba de resistencia al impacto, por medio de microscopía electrónica de barrido.

Al hacer la primera parte del experimento se observó que las mejoras en propiedades mecánicas, comparadas con el PP puro e injertado, eran aquellas

que contenían 30 y 40 phr de polipropileno con fibra de vidrio, siendo el 6 y 8 phr de fibra vidrio pura respectivamente. En cuanto al PP mezclado con arcilla, sin y con modificación química con L-lisina, se tiene que el incremento en propiedades se obtuvo con 2 phr de arcilla en la formulación. Al comparar los resultados obtenidos entre las mezclas con PP puro e injertado, se cree que el MAH tiene afinidad con las nanopartículas de negro de humo que contiene el PP reciclado por lo que no se observó algún efecto notable en las propiedades y se decidió que para los experimentos siguientes se trabajaría con PP sin injertar para comparación de resultados.

Los siguientes experimentos realizados fueron con PP puro con 2 phr de arcilla (sin y con modificación química) y con 30 y 40 phr de polipropileno con fibra de vidrio. Después de realizar las pruebas mecánicas correspondientes, se observó falta de compatibilidad entre las fases y que aún se necesitaban mejorar las propiedades por lo que se decidió adicionar PP virgen injertado con MAH, como compatibilizante, a la mezcla que contenía 30 phr de polipropileno con fibra de vidrio, ya que era la mezcla que mejores propiedades presentaba. Por último, las mezclas con mejores propiedades fueron aquellas que contenían 30 phr de polipropileno con fibra de vidrio, 2 phr de arcilla (con y sin modificar) y 5 phr de aditivo.

Abstract

This work shows the production of polymeric nanocomposites based on recycled polypropylene, chemically modified bentonite clay with L-lysine, glass fiber and an additive.

The first part of the experimental work was focused on the physicochemical characterization of the raw materials through mechanical tension assays, infrared spectroscopy, differential scanning calorimetry, thermogravimetric analysis, X ray, scanning electron microscopy and parallel plate rheometry. Also, processing parameters for twin screw extrusion process and injection molded process were determined. Once the parameters were determined different polypropylene (pure and grafted with MAH) blends with glass fiber and bentonite clay (with and without chemical modification) were prepared throughout extrusion process (second part).

Effect of modified clay and glass fiber concentration on nanocomposite tension properties (elastic modulus, tensile strength and fracture, fracture strain and tenacity) and impact resistance were evaluated. Besides, the effect on thermal stability by inclusion of clay nanoparticles into polymeric matrix was also studied. Rheological behavior in melt state was evaluated with parallel plate rheometer, which determined the shear viscosity in function of shear rate. By last, effect of all these variables on morphology of Izod impact test fracture zone was observed using scanning electron microscopy.

At the second part of the experiment, it was observed that the best mechanical properties, compared with PP pure and grafted, were those which had 30 and 40 phr of polyethylene with glass fiber. As shown, PP-clay blends (with or/and without L-lysine), increased properties with addition of 2 phr clay in the compounding as well. When results were compared between PP and PP-g-MAH, it

were found that MAH have no effect on mechanical properties; thereafter was decided that future experiments will be only using PP pure.

Straightforward, experiments were made with PP pure with 2 phr of clay (with and without chemical modification) at 30 and 40 phr of polyethylene with glass fiber (6 and 8 phr of pure glass fiber). After mechanical tests, it was observed that it was still needed to improve properties, since PP-g-MAH was added as additive to the blend. It has to be noted that best properties of all mixtures were with 30 phr of polyethylene with glass fiber, 2 phr of clay and 5 phr of additive.

Objetivo principal

Producir un material nanocompuesto a base de polipropileno reciclado.

Objetivos particulares

- Estudiar el efecto del contenido de arcilla y arcilla químicamente modificada con L-lisina en las propiedades a tensión e impacto del nanocompuesto.
- Estudiar el efecto en la estabilidad térmica por la inclusión de nanopartículas en la matriz polimérica.
- Encontrar los mejores parámetros de procesamiento para la producción del PP-g-MAH y del nanocompuesto polimérico.
- Determinar el efecto de la arcilla y fibra de vidrio en la morfología de la fractura.
- Determinar el efecto de la arcilla y fibra de vidrio en la viscosidad en fundido.
- Obtener un material que tenga mayor módulo elástico con una deformación a la fractura entre 40 y 80% para su producción por extrusión.

Hipótesis

El incremento de polaridad del propileno por medio del injerto de anhídrido maléico y la modificación química de arcilla bentonita con L-lisina, hará que incremente la compatibilidad entre las fases del polímero, las nanopartículas y la fibra de vidrio haciendo que las nanopartículas se distribuyan y dispersen de una manera homogénea produciendo un nanocompuesto con propiedades superiores a las de la materia prima precursora.

Introducción

Actualmente la nanotecnología está en expansión y ha permitido la manipulación de la estructura de la materia en el orden nanométrico, generando así materiales y estructuras con características diferentes de los producidos a nivel micrométrico. Por medio de ésta, se han podido modificar las propiedades de los materiales conocidos, así como obtener materiales totalmente novedosos ¹. Uno de los métodos conocidos para producir nanocompuestos poliméricos es la dispersión de nanopartículas en una matriz de polímero fundido. En éstos, las nanopartículas más utilizadas son las del tipo esmectitas (minerales aluminosilicatos con estructura laminar) como la montmorillonita, hectorita, saponita y vermiculita, entre otras.

Por otro lado, los nanocompuestos basados en polipropileno han tomado importancia debido a que este polímero termoplástico ha tenido un gran crecimiento en los últimos años por sus excelentes propiedades mecánicas, fácil procesamiento y características de reciclabilidad, bajo costo y densidad ². Sin embargo, para este sistema, el elemento reforzante nanométrico, las arcillas, han tenido que enfrentar grandes retos ya que éstas son normalmente hidrofílicas 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 del polímero. Para resolver este problema y obtener estructuras exfoliadas e intercaladas se ha sugerido modificar tanto la superficie de la arcilla como la matriz polimérica ³.

Usualmente las arcillas son modificadas con agentes alquil amonio, lográndose una superficie más organofílica, mientras que por el otro lado al polipropileno se le han injertado químicamente grupos funcionales polares por medio de extrusión reactiva para mejorar la compatibilidad ⁴.

Un ejemplo del efecto de la arcilla en las propiedades mecánicas es el siguiente: una pequeña cantidad (2% en volumen) de nanopartículas de silicato adicionada a una poliamida, produce que la resistencia a la tensión se incremente hasta el doble. Hay que 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 ha elevado hasta en 100 grados centígrados la temperatura de uso⁵. Este fenómeno se debe a la alta densidad volumétrica ($\approx 10^{10}$ partículas/mm³), a la elevada relación de aspecto (diámetro/espesor ≥ 100) y alto módulo (≈ 170 GPa) de las nanopartículas, así como a una alta dispersión y distribución de éstas en la matriz, provocada por la fuerte interacción entre ambos, la matriz y nanopartículas. El incremento en las propiedades también puede relacionarse con la pérdida de movilidad de las moléculas del polímero por la presencia de las nanopartículas completamente exfoliadas, debido a la adsorción de cadenas poliméricas en la superficie de las nanopartículas⁶.

Las arcillas tienen una estructura laminar, donde cada lámina está constituida por dos tetraedros compuestos de átomos de Si-O estructurados con un plano octaédrico de Al(OH)₃ o Mg(OH)₂ intermedio. En la naturaleza, cientos o millones de dichas láminas están unidas por iones de calcio, sodio o magnesio formando una partícula (tactoide) de arcilla⁷.

Básicamente la obtención de un nanocompuestos polímero-arcilla consiste en separar, dispersar y distribuir homogéneamente las láminas de silicato en el polímero. La cantidad de partículas que deben ser añadidas para obtener las propiedades mecánicas deseadas depende al menos de algunos de los siguientes parámetros: el tipo de partícula y composición, el polímero y la técnica de procesamiento (dispersión y distribución de las partículas). 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 componente⁸.

La compatibilidad entre las capas de arcilla y la matriz polimérica se obtiene a través de reacciones de intercambio iónico. Esto incrementa la organofiliidad de la superficie de la lámina de la arcilla y mejora el mojado con la matriz polimérica, lo cual favorece 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 matriz⁹.

Aunque el estudio de materiales nanocompuestos empezó de forma sistemática a finales de los años 70's por la compañía Toyota, aún no se comprenden bien las propiedades fisicoquímicas y los fenómenos termodinámicos que gobiernan el comportamiento característico de estos materiales.

Debido y considerando lo anterior, en este trabajo se estudia el efecto de nanopartículas de arcilla sobre las propiedades mecánicas, impacto y reológicas de una matriz de polipropileno de reuso (material utilizado en la fabricación de facias) que contiene cargas de negro de humo. Uno de los objetivos es obtener un material capaz de ser utilizado en un proceso posterior de fabricación de perfiles por método de extrusión.

1. ANTECEDENTES

1.1 Polímeros

La palabra polímero viene del griego “poli” que significa muchos y “meros” que es parte o segmento, indicando que es una molécula de gran tamaño constituida por la combinación de unidades estructurales repetidas de bajo peso molecular.

Se considera que una sustancia es un polímero cuando la cantidad de moléculas en la cadena es suficientemente grande para proveer propiedades específicas, las cuales no variarán drásticamente al añadir o quitar algunas de ellas de la macromolécula.¹⁰

Un polímero puede no constar de moléculas individuales todas del mismo peso molecular, y tampoco es necesario que tengan todas la misma composición química y la misma estructura molecular. La pequeña variabilidad en la composición química y en la estructura molecular es el resultado de la presencia de grupos funcionales, ramificaciones, variaciones en la orientación e irregularidades en el orden en el que se acomodan los diferentes tipos de moléculas a través de la cadena, conocidos como copolímeros¹¹.

1.2 Clasificación de los polímeros

Los polímeros se pueden clasificar de acuerdo a:^{12,13,14}

- Origen: Naturales, sintéticos y modificados.
- Mecanismo de polimerización: Adición y condensación.
- Estructura Molecular: Homopolímero, copolímero y multipolímero.

- Forma en la estructura: Linear, ramificado y red.
- Configuración en la cadena: Atáctico, isotáctico y sindioatáctico.
- Comportamiento frente al calor: Termoplástico y Termofijo.
- Comportamiento Morfológico: Amorfos, semicristalinos y cristalinos.
- Aplicación: Plásticos, fibras y elastómeros.

1.3 Polímeros cristalinos y amorfos

En los polímeros cristalinos las cadenas se alinean en forma paralela sobre ellas mismas formando así varias zonas cristalinas mientras que en los polímeros amorfos la distribución de las cadenas dentro de la matriz polimérica es completamente al azar, es decir, con ninguna de las estructuras impuestas por el ordenamiento encontrado en los cristales de los polímeros cristalinos.

Un polímero amorfo es transparente a la vista porque las cadenas están distribuidas de una manera arbitraria y no presentan obstáculos donde la luz pueda ser reflejada. Por otro lado, si se le aplica un poco de deformación a un polímero cristalino, éste va a presentar una rápida respuesta elástica como resultado de la elongación producida. Como consecuencia, los polímeros cristalinos presentan un alto módulo aunque la deformación está limitada aproximadamente al 1%. Esto se debe a que la estructura sólo tiene una forma de disipar el esfuerzo aplicado y es por medio de una ruptura, haciendo que el material sea propenso a quebrarse¹⁵.

Dentro de los polímeros generalmente se distinguen regiones con los dos tipos de características: las cristalinas, en la que las cadenas dobladas varias veces en zigzag están alineadas formando los cristales; y las regiones amorfas, en la que las cadenas se enmarañan en un completo desorden. En la Figura 1 se puede observar la representación de las distintas regiones.

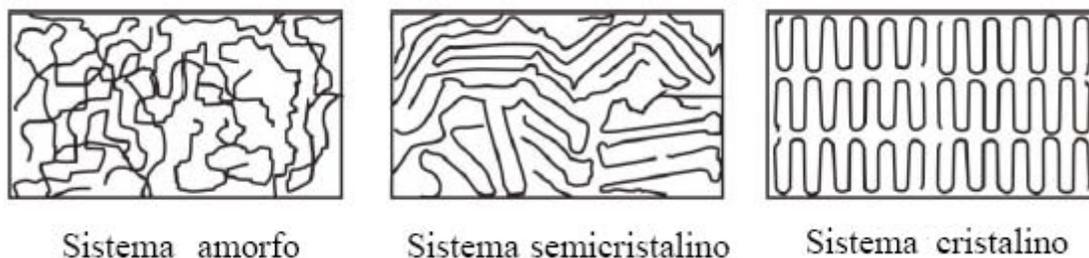


Fig.1 Estructuras de los polímeros amorfos, semicristalinos y cristalinos

La combinación de estructuras cristalinas y amorfas varía de acuerdo a la estructura del polímero y de las condiciones de procesamiento que se usaron en el material. Por ejemplo, un enfriamiento rápido disminuye la cantidad de cristales, ya que no existe el tiempo suficiente para que las largas cadenas se organicen en un estructura más ordenada ¹⁶.

Un mismo polímero puede ser cristalino o amorfo, todo depende del proceso por el que se hace pasar y la finalidad que se le quiere dar al producto final. Si el polímero cristaliza a partir de material fundido habrá más imperfecciones debido a que las cadenas se enredan y el medio es muy viscoso, lo cual dificulta el ordenamiento de ellas; produciéndose así un polímero menos cristalino. En cambio, si el polímero cristaliza de una solución diluida, es posible obtener cristales aislados, con estructuras bien definidas ¹⁶.

1.4 Mezclas poliméricas

Termodinámicamente existen dos tipos de mezclas: las miscibles y las inmiscibles. Por lo general, los polímeros forman mezclas inmiscibles que requieren compatibilización. La aleación entre los polímeros depende de los

ingredientes de la mezcla, sus concentraciones y morfologías ¹⁷. El resultado del proceso de compatibilización debe ser una mezcla estable y que conjunte las propiedades de los polímeros individuales. En el caso de no obtener una mezcla estable, la fase dispersa podría separarse durante el proceso, a la aplicación de un esfuerzo o en algún tratamiento secundario ¹⁸.

El proceso de compatibilización debe cumplir con tres básicos objetivos ¹⁷:

- Reducir la tensión superficial por medio de una buena dispersión.
- Obtener una morfología estable contra los efectos térmicos durante el proceso.
- Proveer una adhesión interfacial en el estado sólido.

Las principales estrategias de compatibilización son ¹⁷:

- Adición de una pequeña cantidad de co-solvente (tercer componente que es miscible en ambas partes).
- Adición de un copolímero, el cual tiene una parte miscible a una fase y otra parte a la otra fase.
- Adición de una partícula núcleo coraza.
- Adición de un componente reactivo que conlleve a la modificación de al menos una macromolécula que provoque la compatibilización de las especies.

2. GENERALIDADES

2.1 Polipropileno

El polipropileno es un termoplástico que pertenece a la familia de las Poliolefinas y se obtiene a través de la polimerización del propileno.¹⁹ Sus buenas propiedades, su baja gravedad específica y su bajo costo son las razones principales por las que el polipropileno es muy usado en industria plástica, especialmente en la producción de fibras, películas por extrusión y miles de productos moldeados por inyección.²⁰

La materia prima para la polimerización del polipropileno es el propileno, que se obtiene a partir de la petroquímica. Este monómero, obtenido de los procesos de refinación, es de alta pureza. En México PEMEX lo obtiene por el siguiente proceso ¹⁹:

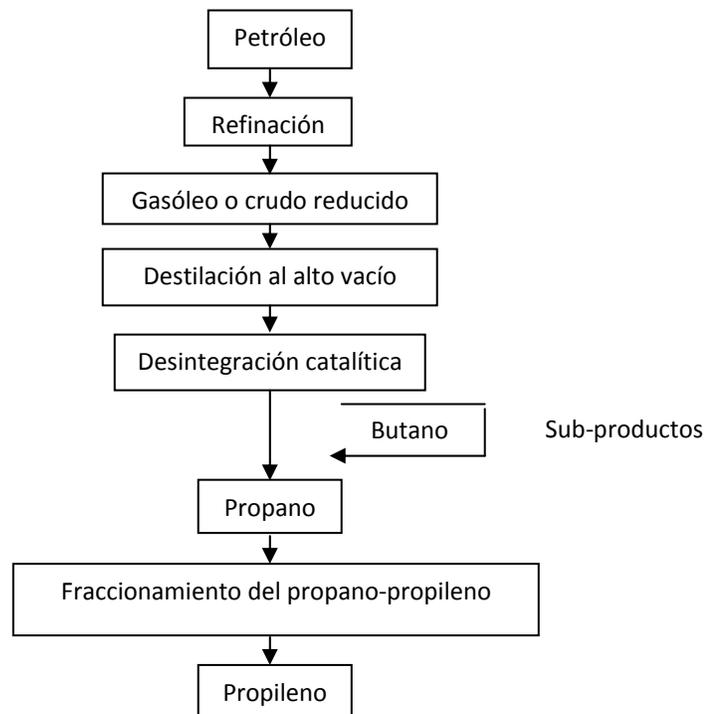


Fig. 2 Diagrama del proceso de PEMEX para la obtención del polipropileno

El polipropileno es sintetizado a partir del monómero propileno bajo condiciones controladas de presión y temperatura, en presencia de metales de transición que sirven como catalizadores.¹⁹

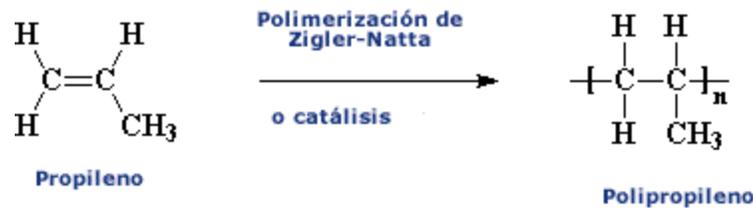


Fig. 3 Reacción del polipropileno

2.1.1 Características

Este polímero, al igual que cualquiera del grupo $\text{CH}_2=\text{CH-X}$, se puede clasificar de acuerdo a su estructura química. La estereo-regularidad en las cadenas lineales depende del orden en que estén colocados los grupos metilos laterales. Esto es función del mecanismo del catalizador y proceso de polimerización usado, originando tres tipos de acomodo en la estructura molecular.¹⁹

Esta estereo-regularidad se denomina tacticidad y se clasifica en¹⁹:

- Isotácticos
- Sindiotácticos
- Atácticos

El polipropileno isotáctico se caracteriza por una posición estereoquímica de los radicales metilo en un solo lado del plano a lo largo de la cadena, que permite cristalizar. Esto se refleja principalmente en valores altos de propiedades mecánicas y térmicas. La cadena molecular no puede cristalizar en forma plana

debido a que su cadenas toman una forma helicoidal con tres moléculas en cada vuelta.¹⁹

En el caso del polipropileno sindiotáctico los radicales metilo, están alternados a lo largo de la cadena de manera ordenada estereoquímicamente, a diferencia del polipropileno atáctico donde se encuentra al azar a lo largo de la cadena.¹⁹

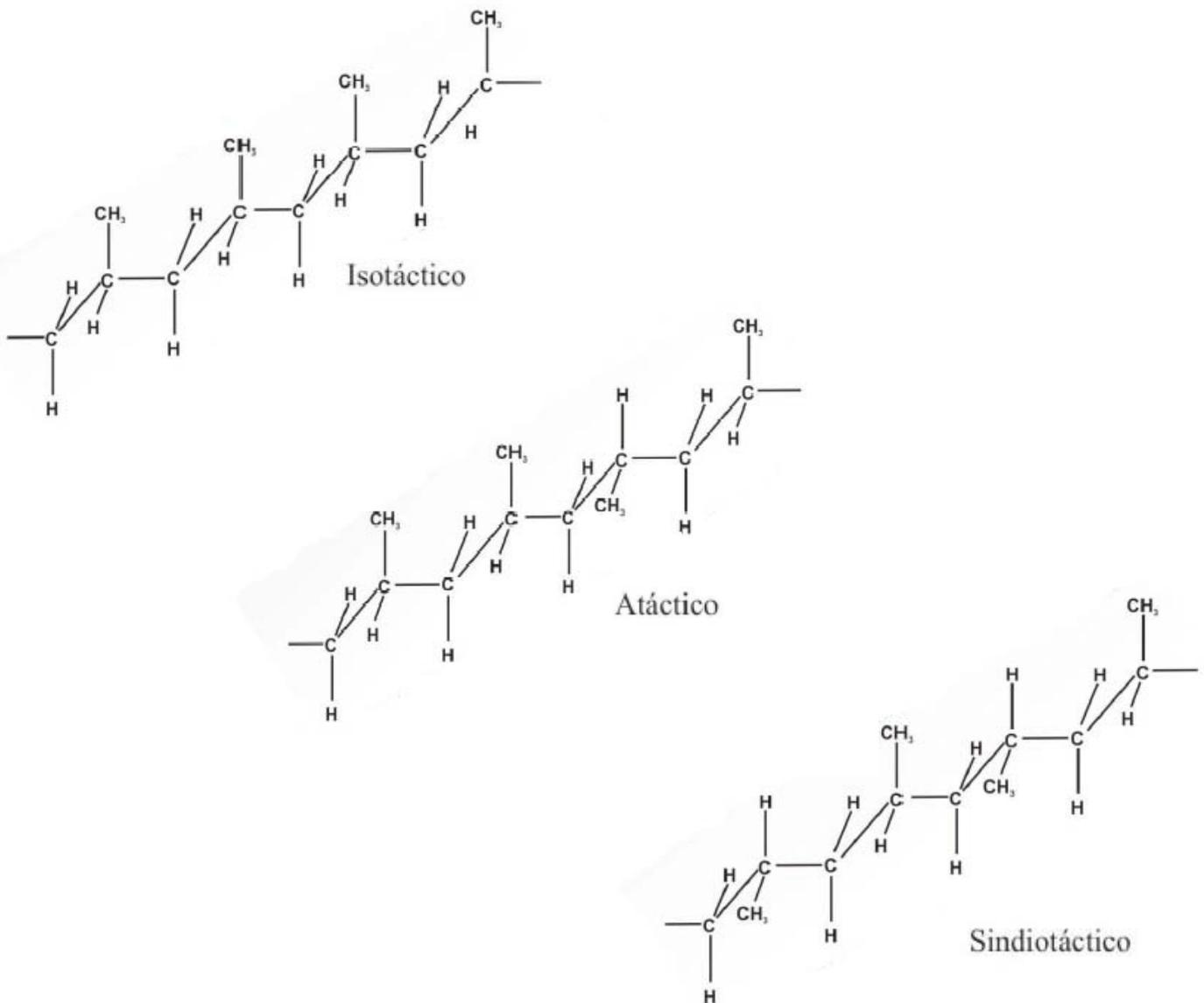


Fig. 4 Distintas estructuras químicas del Polipropileno

2.1.2 Propiedades del polipropileno isotáctico

a) Propiedades físicas ¹⁹

Densidad

Esta comprendida entre 0.89 y 0.91 g/cm³. Por ser tan baja permite la fabricación de productos ligeros.

Absorción de agua

No absorbe humedad y evita su secado previo para procesarlo, manteniendo una buena estabilidad dimensional, incluso en ambientes altamente húmedos.

Contracción a moldeo

Se encuentra en el rango del 1 al 2% y debe tomarse en cuenta durante el diseño del molde. La contracción depende fundamentalmente de la temperatura del molde, temperatura de fundido y tiempo de sostenimiento.

Índice de fluidez

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 rigidez de la pieza es elevada. 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.

Sin embargo, cuando el polímero se encuentra en formulaciones con lubricantes la medición del índice de fluidez no es comparable con aquellos polímeros sin lubricantes. A mayor cantidad de lubricante el índice de fluidez es mayor a pesar de que el peso molecular del polímero no se modifica.

b) Propiedades mecánicas ¹⁹

Estas se encuentran en función del peso molecular, del grado de cristalinidad y del grado de estereoregularidad.

Resistencia a la tensión

Esta propiedad depende de la isotacticidad del polipropileno. A medida que aumenta esta estructura, aumenta la cristalinidad, el punto de reblandecimiento, la rigidez, resistencia a la tracción, módulo de tensión y dureza.

Elongación

Tiene un excelente rango que fluctúa entre 400 y 430 % utilizando cargas de 300 a 400 MPa, lo que justifica su uso en la fabricación de películas, y que hace posible su estiramiento en dirección paralela y transversal.

Resistencia al impacto

Se encuentra entre 6.8 y 8.16 J/m.

Resistencia a la flexión

El polipropileno es un material semi-rígido, su resistencia es de 600 MPa.

Módulo de flexión

Es una medida de la rigidez del material. La presencia de los grupos estereoregulares en el propileno proporciona una gran rigidez, incluso por encima de los 100°C.

Resistencia a la compresión

Esta propiedad indica la carga que soporta un plástico antes de deformarse. El polipropileno presenta un valor de 500 MPa.

c) Propiedades térmicas: ¹⁹

Temperatura de reblandecimiento Vicat

Presenta resistencia a temperaturas por arriba de 140°C por periodos cortos sin deformarse. Puede ser esterilizado con rayos gama y óxido de etileno.

Temperatura de deformación bajo carga

Este material a 110°C soporta 4.5 MPa y a 55°C soporta 18.5 MPa. En caso de reforzar el polipropileno con cargas como fibra de vidrio, talco o carbonato de calcio, la temperatura aumenta hasta 150°C.

Conductividad térmica

Presenta un valor muy pequeño de conductividad con respecto a otros polímeros y metales, 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

Es la capacidad que presentan los plásticos para soportar elevadas temperaturas libres de esfuerzos mecánicos. El propileno es el material que más resistencia posee con respecto a las poliolefinas.

Calor específico

Es la cantidad de calor que se necesita para elevar un grado centígrado la temperatura de un material por unidad de peso. El polipropileno presenta un valor elevado de calor específico comparado con las demás poliolefinas, consumiendo más energía para su transformación y enfriamiento.

d) Propiedades ópticas: ¹⁹

El polipropileno por naturaleza es traslúcido y su transmitancia es de 70 a 75 %. A pesar de poseer una transmitancia pobre, ésta pasa a valores de 90-92 %

en el caso de película cuando es biorientada y de 87 a 90 % en recipientes soplados cuando se emplean agentes clarificantes. La estereoregularidad afecta igualmente la transparencia del polímero, es decir, a menor estereoregularidad se tiene mayor transparencia debido a que se forman pocos cristales.

e) Propiedades eléctricas: ¹⁹

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 por eso puede ser utilizado en circuitos eléctricos y electrónicos. Su principal desventaja química es que el cobre y otros metales catalizan su descomposición sobretodo en los carbonos terciarios, y físicamente a temperaturas por debajo de los -10°C se vuelve un plástico frágil.

f) Propiedades químicas: ¹⁹

Por tener una naturaleza apolar posee gran resistencia a agentes químicos. 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 como el xileno pueden disolverlo a temperaturas mayores a la ambiente.

Tabla 1. Resumen de propiedades del Polipropileno

Propiedad	Polipropileno	
Densidad	0.90-0.91	g/cm ³
Cristalinidad	60-80	%
Resistencia a la tension	300-400	kg/cm ²
Elongación	500-700	%
Módulo elastico	11-18	1 x 10 ³ kg/cm ²
Dureza	85-95 R	1 x 10 ³ kg/cm ²
Conductividad térmica	3.3	1 x 10 ⁴ Cal cm/s cm ²
Temp. reblandecimiento Vicat	140-160	°C
Temp. fusión	170-175	°C
Temp. de transición vítrea	-10	°C
Temp. Cristalización	116	°C
Entalpía de cristalización	96	J/mol
Contracción por moldeo	1.8	%

2.1.3 Procesos de producción

El polipropileno se obtiene de diferentes procesos de polimerización. A continuación se mencionaran los más utilizados.

a) Polimerización en suspensión

La polimerización en solvente (Slurry) es uno de los procesos más utilizados en forma industrial. La reacción de polimerización ocurre dentro de un reactor continuamente agitado, a temperatura menores que 90°C y a alta presión. Se utiliza un solvente, generalmente heptano como medio de reacción, por lo que el producto se obtiene en forma de una suspensión. La suspensión debe contener entre un 10% y un 20% de partículas solidas de polímero. Éstas pasan a un secador flash para remover el propileno que no reaccionó y el solvente. En el proceso convencional, el residuo de catalizador es desactivado y disuelto agregando algún compuesto orgánico polar mezclado con ácido clorhídrico.

El solvente utilizado debe tener afinidad con el propileno respecto a su solubilidad, ser inerte con el sistema catalítico, debe poseer un alto punto de ebullición y en general debe poseer características que favorezcan la reacción.¹⁹

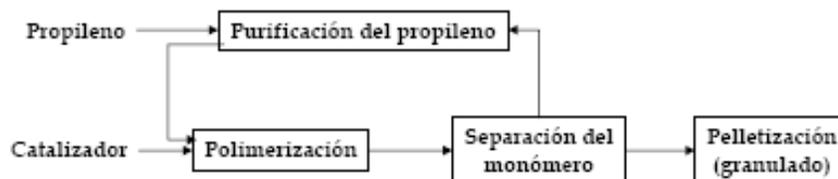


Fig. 5 Proceso en diluyente

b) Polimerización en masa gaseosa

Utiliza catalizadores de tercera y cuarta generación que son más estereoespecíficos y tiene mejor control de tamaño de la partícula. Con este proceso se logra obtener un mayor grado de pureza.²¹

En este proceso se utilizan dos reactores en serie. En caso de querer obtener un homopolímero sólo se utiliza el primer reactor alimentado con gas propileno, catalizador de tercera y cuarta generación y otras sustancias químicas. Pero para la producción de un copolímero el primer reactor únicamente sirve para la prepolimerización y en el segundo reactor se lleva a cabo la reacción completa.¹⁹

Este proceso no utiliza disolvente, lo cual ayuda a tener tiempos de residencia de cuatro horas y ayuda a alcanzar una eficiencia del 99 %.²¹

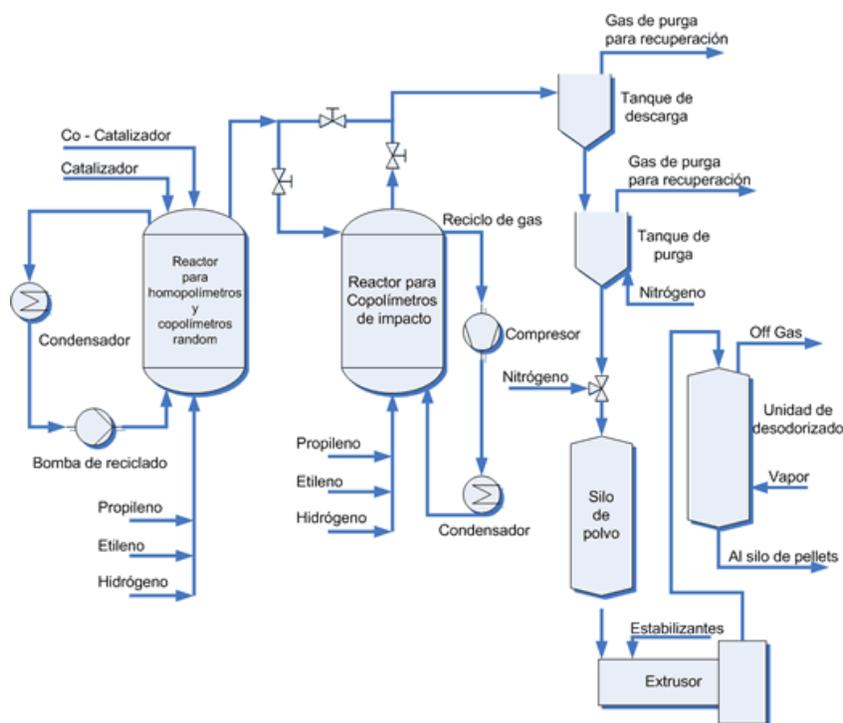


Fig. 6 Proceso Unipol

c) Polimerización en solución

El monómero de propileno 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.¹⁹ Diseñado como híbrido con dos reactores en serie, el primero para trabajar en suspensión y el segundo en fase gas.

El primer reactor es de tipo bucle (o lazo), en el cual se hace circular catalizador y polímero a gran velocidad para que permanezcan en suspensión en el diluyente. El diluyente es en realidad el mismo propileno líquido que, dadas las condiciones de operación, facilita la evacuación del calor generado por la reacción al mismo tiempo que permite aumentar el rendimiento del sistema catalítico.²¹

En el segundo reactor de fase gas se incorpora el polímero producido en el reactor de lazo. En esta fase se preparan grados con características especiales añadiendo un monómero secundario además del monómero principal. Tras separar el polímero, fabricado de las corrientes de propileno y de desactivar el catalizador, el polvo de polipropileno obtenido se envía a la línea de acabado donde se añaden aditivos y se le da la forma de gránulo requerido para su distribución comercial.²¹

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

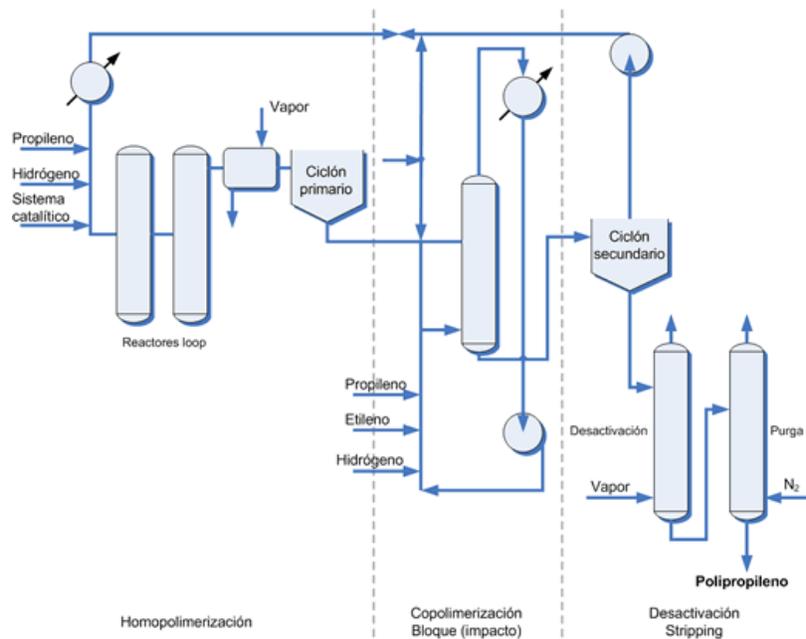


Fig.7 Proceso Spheripol

2.1.4 Aplicaciones ¹⁹

Cuando el polipropileno se encuentra en forma de homopolímero se utiliza para:

- Películas
 - Calandreadas (empacar prendas de vestir)
 - Biorientadas (envasado industrial de productos secos)
- Rafia (tejidos)
- Productos médicos (jeringas e instrumentos de laboratorio)

En caso de encontrarse como copolímero sus aplicaciones se basan en:

- Sector de consumo
 - Tubos

- Perfiles
- Juguetes
- Recipientes para alimentos
- Cajas de uso industrial
- Hieleras
- Automotriz
- Electrodomésticos
- Botellas

2.2 Negro de humo

El negro de humo se utiliza a gran escala por las industrias como carga reforzante en compuestos de caucho, aditivos en plásticos, relleno conductor, estabilizador de rayos UV, pigmento de tintas, como pintura para fibras y textiles, etc. ²²

2.2.1 Estructura

El negro de humo está compuesto por partículas coloridas de tamaño micrométrico esencialmente constituido por carbón y acompañado por oxígeno, hidrógeno y sulfuro. El oxígeno y el hidrógeno se combinan químicamente con el carbón en la superficie de la partícula, la distancia que puede existir entre el oxígeno y el hidrógeno varía de acuerdo al proceso de producción. Generalmente el contenido de oxígeno en el negro de humo producido en cadena se encuentra entre el 2 y el 5 %, aunque puede llegar hasta el 11 %, mientras que el contenido de hidrógeno es solo del 0.5 %. En el caso del negro de humo proveniente de los hornos, el contenido de oxígeno e hidrógeno es de 0.3-0.5 %. ²³

Los análisis de rayos X muestran que la estructura del negro de humo se basa en la formación de cristales que contienen láminas paralelas similares al grafito. La diferencia con el grafito es que las láminas del negro de humo están más ordenadas y el espacio interlaminar es ligeramente mayor. A temperaturas prolongadas de 2700°C a 3000°C los cristales tienden a aumentar considerablemente su tamaño, haciendo que el negro de humo se vuelva grafito.²³

Durante su manufactura, fragmentos moleculares de materiales aromáticos polinucleares se forman debido a la degradación térmica de los hidrocarburos de la alimentación. Estos compuestos aromáticos con el tiempo tienden a deshidrogenarse completamente. Las partículas esféricas del negro de humo tienden a flocular o asociarse con las cadenas libres que se encuentren en el medio, estas reacciones dependen del tamaño de la partícula, alimentación, proceso de producción y condiciones de reacción.²³

Las partículas individuales del negro de humo tienen un diámetro promedio de 20 a 300 nanómetros. Su densidad es de 2-3 lb/ft³, pero generalmente es comprimido para poder formar pellets para su venta y producción final.²³

Las principales funciones en la utilización del negro de humo son:²⁴

1. Sirve como refuerzo
2. Actúa como un fuerte absorbedor de rayos UV. Al disminuir el tamaño de la partícula e incrementando el área específica del negro de humo se crea una mayor estabilidad en el polímero. También permite una mayor absorción y una alta dispersión de la luz.
3. Sirve como finalizador de estados activados de distintas sustancias como del carbón activado. Este efecto depende del grado del negro de humo (estructura, tamaño de partícula, área específica, composición química).
4. Opera como donador/aceptor de especies que contienen radicales libres.
5. Logra descomponer los hidroperóxidos.

La interacción del negro de humo con el polímero y otros aditivos se lleva a cabo mediante un fenómeno complejo que relaciona: ²⁴

- El área superficial y el volumen de los poros.
- La superficie activa que interviene en el proceso de absorción-desorción de los aditivos que subsecuentemente depende de la funcionalidad y del comportamiento hidrofóbico.
- La interacción entre el negro de humo y el polímero.
- Las propiedades térmicas y fotoestabilidad de los componentes.
- La interacción entre el negro de humo y los aditivos.

2.2.2 Modificación Química

La superficie del negro de humo está oxidada por varios oxidantes formando grupos carbonilos, carboxilos, fenólicos y quinonas. Varios sustituyentes orgánicos, que sirven como grupos reactivos, pueden ser adheridos a la superficie del negro de humo mediante reacciones de esterificación. ²²

Por ejemplo el negro de humo modificado que contiene grupos aromáticos o alifáticos en su superficie se preparan mediante una reacción Friedel-Craft entre un agente alquilante y el negro de humo o entre un hidrocarburo aromático y negro de humo halogenado. ²²

La reacción del negro de humo con derivados de ácido maléico se lleva a cabo a condiciones de 180°C, 4-5 h de reacción y relación 5:1 en el estado sólido. La reacción se muestra en la Figura 8. El anillo anhídrido en el producto de la reacción entre el negro de humo y el anhídrido maléico puede ser abierto en condiciones básicas o ácidas por medio de reacciones de Diels-Alder. ²²

Después de la reacción entre el negro de humo y al anhídrido maléico, el contenido de carbón en el producto resultante decrece aproximadamente un 7 %. Esta diferencia corresponde principalmente al incremento de oxígeno, ya que la

cantidad de H, S y N permanece prácticamente igual. Esto indica que una molécula de anhídrido maléico se encuentra rodeada por 40 átomos de carbono aproximadamente.²²

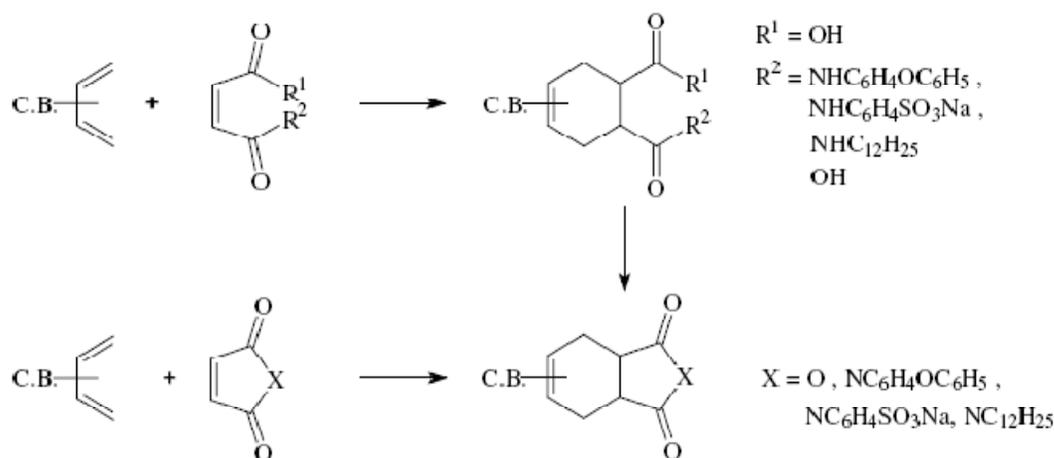


Fig. 8 Reacciones de negro de humo (C.B.) con derivados de ácido maléico

2.3 Modificadores de impacto

El uso de cargas y refuerzos incrementan las propiedades químicas, mecánicas y térmicas.¹⁹ Los modificadores de impacto se adicionan al polímero para que éste aumente la resistencia al impacto, así como buena rigidez. Esto se logra creando una nueva interfase, donde el elastómero entre la resina actúa como absorbedor de choque en el proceso de propagación y disipación de energía. También, se emplean los modificadores de impacto en los compuestos flexibles con objeto de que éstos puedan retener los grabados efectuados por operaciones de post-formado.²⁵

Para poder lograr las mejores propiedades se debe buscar tener una formulación del compuesto donde la dispersión del modificador en el plástico sea completa.

2.3.1 Fibra de vidrio

Con estos refuerzos se obtiene un polipropileno con elevada resistencia a la tensión a altas temperaturas. Sin embargo, crean un efecto de orientación que reduce la resistencia al impacto y originan una superficie opaca al producto.¹⁹

2.3.2 Talco

El polipropileno modificado con talco presenta excelente rigidez, temperatura de deformación bajo carga y estabilidad dimensional. Debido a la rigidez se pueden fabricar productos de paredes delgadas. Sin embargo, estas cargas reducen la resistencia al impacto a bajas temperaturas y proporcionan una apariencia opaca.¹⁹

2.3.3 Carbonato de calcio

Proporciona resistencia al impacto y estabilidad dimensional; a pesar de ser una carga, conserva el alto índice de fluidez necesario para inyectar piezas y está aceptado por la farmacopea (FDA), para estar en contacto con alimentos.¹⁹

2.4 Anhídrido Maléico

En su forma pura, el anhídrido maléico es un sólido cristalino incoloro o blanco de olor acre, irritante y muy corrosivo. En solución con agua es un ácido fuerte que reacciona de forma violenta con bases y oxidantes fuertes.²⁶

2.4.1 Propiedades

Este material se considera estable. Sin embargo, debe mantenerse alejado de la humedad, el calor o la llama. Esto se debe a que reacciona con agua para formar el ácido maléico ²⁶.

A bajas temperaturas, con la adición de alcoholes, permite la formación de semiésteres; mientras que a elevada temperatura con presencia de catalizadores de esterificación, se elimina agua produciendo diésteres. La adición de amoníaco o aminas al anhídrido maléico genera las semiaminas correspondientes; las cuales pueden ser convertidas en imidas cíclicas por medio de la eliminación del agua de la reacción. Por la adición de olefinas se forman anhídridos alquenosuccínicos. El Anhídrido Maléico es utilizado para reacciones de homopolimerización y copolimerización. ²⁶

Como consecuencia de las propiedades de reactividad dadas por los dobles enlaces del anillo, el anhídrido maléico se puede utilizar para reacciones de policondensación y poliadición. Su mayor aplicación es la producción de resinas por medio de la reacción de esterificación. La reacción de poliadición permite la generación de moléculas tridimensionales que participan en la generación de resinas de alta resistencia. Comercialmente los productos más relevantes obtenidos a partir del Anhídrido Maléico son las resinas insaturadas y alquidálicas, en aplicaciones tales como lacas, plastificantes, copolímeros y lubricantes. ²⁶

2.4.2 Injerto de MAH en el polipropileno (PP-g-MAH)

La incompatibilidad entre polímeros inhibe en muchos casos la mezcla entre termoplásticos. Esta incompatibilidad es un gran obstáculo para el reciclado de los plásticos ya que impide la adecuada adherencia en las superficies internas entre la matriz polimérica de un compuesto y el otro. Las fibras fuertemente polares como

madera y lino tienen grandes problemas de compatibilidad con el comportamiento no polar de los polímeros.²⁷

Los polímeros sintéticos usualmente tienen una energía superficial baja, por lo que existen métodos para alterar química y físicamente las propiedades de la superficie de la cadena del polímero. Uno de ellos es por medio de la compatibilización a través del injerto de anhídrido maléico a la matriz polimérica.²⁷

Por ejemplo, el grupo anhídrido forma un enlace covalente entre el grupo hidroxilo de la fibra celulósica creando así compatibilización y adhesión con la matriz polimérica.²⁷

El injerto de anhídrido maléico en el PP se lleva a cabo en la presencia de un peróxido orgánico. Esta reacción se lleva a cabo a través de un mecanismo de radicales libres donde el peróxido, el cual tiene función de iniciador, sustrae hidrógenos de un carbono terciario de la cadena para formar macrorradicales.²⁸

Después de este paso, se han supuesto varios mecanismos de reacción, obteniéndose varias estructuras moleculares, donde el anhídrido toma distintos lugares a lo largo de la cadena. En la Figura 9 se muestran varias estructuras propuestas de MAH injertado en el polipropileno.

El injerto del MAH sobre el polímero se logra principalmente por medio de solución, fundido y en estado sólido. También existen procesos en suspensión, injertos a altas temperaturas (320°C), procesos en fase vapor, de radiación, etc. A continuación sólo se mencionaran los más utilizados.

En el proceso de solución, el polímero es disuelto en un disolvente a altas temperaturas y el MAH se adiciona junto a un iniciador. El PP-g-MAH se obtiene por precipitación con una gran cantidad de material no compatible con el disolvente. Los disolventes y la gran cantidad de subproducto hacen que este método sea costoso y complejo.²⁹

En el proceso de fundido el PP, el MAH y el iniciador se mezclan simultáneamente a altas temperaturas. La reacción se lleva a cabo en un extrusor o en un mezclador, con o sin disolvente, en un corto periodo de tiempo. El resultado es una mezcla de PP-g-MAH, reactivos no reaccionados y polímeros de bajo peso molecular. Si el proceso se realiza por encima de los 200°C el PP sufre una severa degradación.²⁸

Por último, en el proceso de estado sólido, el PP en polvo se mezcla con el MAH, altas concentraciones de iniciador y un agente interfacial. La reacción se lleva a cabo en un reactor de acero inoxidable o en un mezclador de bajo corte a temperaturas entre 100 y 150°C. La homogeneidad del producto injertado depende del tamaño de las partículas de polvo de PP y de los agentes utilizados.²⁸

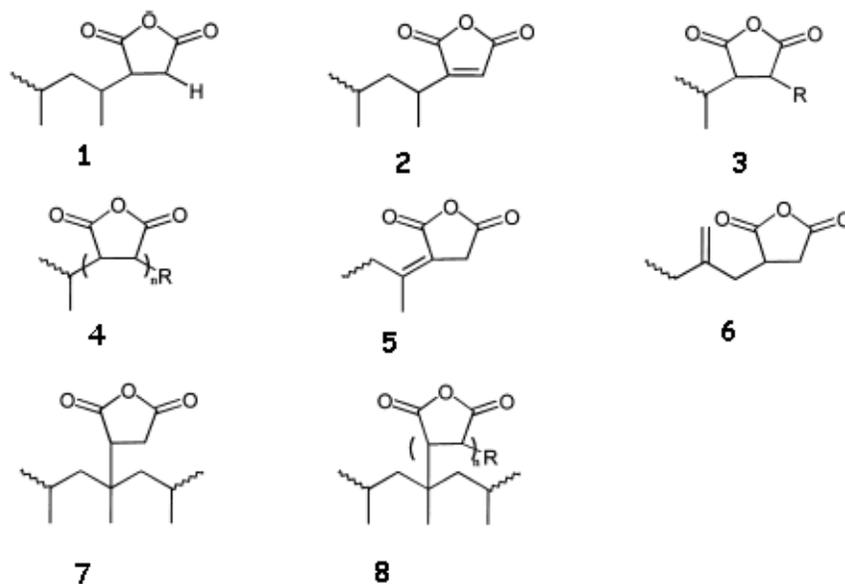


Fig. 9 Estructuras propuestas de PP-g-MAH³⁰

2.5 Arcillas

Se considera arcilla al grupo de minerales o roca sedimentaria, cuya partícula o grano tenga un tamaño inferior a 2 μm . Este rango incluye a la mayoría de los filosilicatos e incluso a minerales que no pertenecen a los filosilicatos pero que cumplen con ese tamaño. Las propiedades de las arcillas son consecuencia de sus características estructurales.

2.5.1 Estructura

Las arcillas, al igual que el resto de los filosilicatos, presentan una estructura basada en el apilamiento de planos de iones oxígeno e hidroxilos. Los grupos tetraédricos $(\text{SiO})_4^{4-}$ se unen compartiendo tres de sus cuatro oxígenos con otros vecinos formando capas, de extensión infinita y fórmula $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$, que constituyen la unidad fundamental de los filosilicatos. En ellas los tetraedros se distribuyen formando hexágonos. El silicio tetraédrico puede estar, en parte, sustituido por Al^{3+} o Fe^{3+} .³¹

Estas capas tetraédricas se unen a otras octaédricas de tipo gibbsita o brucita. En ellas algunos Al^{3+} o Mg^{2+} , pueden estar sustituidos por Fe^{2+} o Fe^{3+} y más raramente por Li, Cr, Mn, Ni, Cu o Zn. El plano de unión entre ambas capas está formado por los oxígenos de los tetraedros que se encontraban sin compartir con otros tetraedros (oxígenos apicales), y por grupos $(\text{OH})^-$ de la capa brucítica o gibsítica, de forma que, en este plano, quede un $(\text{OH})^-$ en el centro de cada hexágono formado por 6 oxígenos apicales. El resto de los $(\text{OH})^-$ son reemplazados por los oxígenos de los tetraedros.³¹

Una unión similar puede ocurrir en la superficie opuesta de la capa octaédrica. Así, los filosilicatos pueden estar formados por dos capas: tetraédrica

más octaédrica y se denominan bilaminares, 1:1 o T:O; o bien por tres capas: una octaédrica y dos tetraédricas, denominándose trilaminares, 2:1 o T:O:T. A la unidad formada por la unión de una capa octaédrica más una o dos tetraédricas se la denomina lámina.³¹

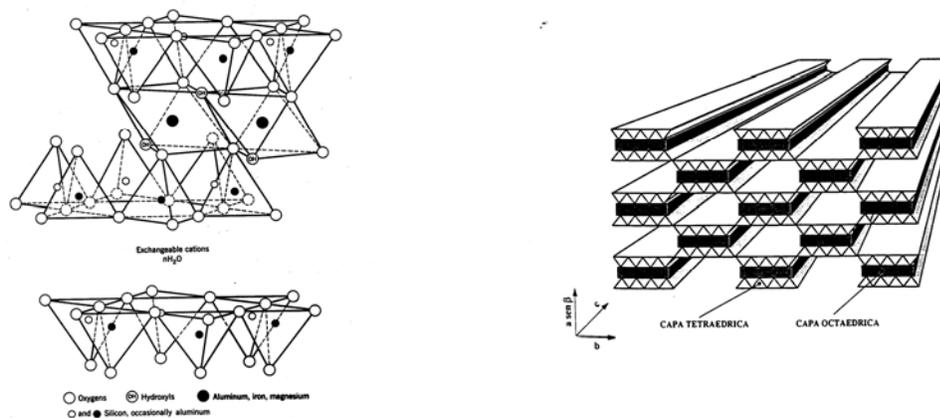


Fig. 10 Estructura de la arcilla y sus formas laminares

2.5.2 Clasificación

Los filosilicatos se clasifican dependiendo si son bilaminares o trilaminares y dioctaédricos o trioctaédricos.³¹

Tabla 2. Clasificación de las arcillas

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

2.5.3 Bentonita

La bentonita es una roca compuesta por más de un tipo de minerales, aunque son las esmectitas sus constituyentes esenciales y las que le confiere sus propiedades características³¹. Es una arcilla igualmente rica en montmorillonita y está formada por silicatos aluminicos hidratados de estructura reticular aplanada.³²

Existen varios tipos de bentonitas y su denominación depende del elemento dominante. Las dos principales bentonitas son la cálcica y la sódica.³²

La bentonita sódica natural comunica alta resistencia al calor y a la sequedad, propiedades necesarias para evitar defectos de expansión de la arena, lavado y erosión del molde. Este tipo de bentonita también presenta una alta durabilidad³³. Además se hincha al mezclarse con el agua y puede aumentar hasta 12 veces su volumen.³²

La bentonita cálcica es la más abundante en la naturaleza. En su estado natural posee al calcio como catión cambiante. Al agregarle carbonato de sodio (Na_2CO_3) en una cantidad correspondiente a su capacidad de cambio de cationes, puede ser transformada en bentonita sódica³³.

Además de sus propiedades de absorción, la bentonita tiene la interesante propiedad de adsorber una gran cantidad de moléculas de proteínas de soluciones acuosas. De esta propiedad se deriva la utilización de bentonita en el proceso de vinificación, como arena sanitaria para gatos y en la producción de alimentos para animales.³²

2.5.3.1 Propiedades

Las propiedades de la arcilla bentonita dependen principalmente de:³⁴

- Tamaño de partícula
- Morfología laminar

- Sustituciones isomórficas
 - Aparición de carga en las láminas
 - Presencia de cationes débilmente ligados en el espacio interlaminar

Las propiedades más características de las bentonitas son ³⁴:

- 1) La superficie específica, la cual presenta valores elevados de 150-800 m²/g
- 2) La capacidad de intercambio catiónico, que es la suma de todos los cationes de cambio que un mineral puede adsorber a un determinado pH. Las cargas negativas de este mineral se generan de 3 formas distintas:
 - Sustituciones isomórficas dentro de la estructura.
 - Enlaces insaturados en los bordes y superficies externas.
 - Disociación de los grupos hidroxilo accesibles.
- 3) La hidratación e hinchamiento que varía en función de la naturaleza del catión interlaminar y la carga de la lámina. Las bentonitas sódicas son capaces de aumentar su volumen hasta 15 veces.
- 4) Alta plasticidad debido a que el agua forma una cubierta sobre las partículas laminares de esmectita produciendo un efecto lubricante que facilita el deslizamiento de unas partículas sobre otras cuando se ejerce un esfuerzo sobre ellas.
- 5) Tixotropía. Que indica la pérdida de resistencia de un coloide y su posterior recuperación con el tiempo.

En la Tabla 3 se hace una comparación de características entre la bentonita sódica y la cálcica.

Tabla. 3 Comparación de propiedades ³³

Propiedad	Sódica natural	Cálcica
Resistencia a la compresión en seco	Mayor	Menor
Permeabilidad	Mayor	Menor
Durabilidad	Mayor	Menor
Colapsabilidad	Mayor	Menor
Plasticidad	Menor	Mayor
Resistencia al calor	Menor	Mayor
Contracción	Mayor	Menor

2.5.3.2 Modificación Química con L-lisina

En ocasiones se somete a las bentonitas a procesos físicos y químicos que tienen por objeto potenciar algunas de sus propiedades. Existen procesos destinados a modificar las propiedades de superficie del mineral mediante tratamientos de tipo ácido, térmico, o de polarización y procesos para modificar la estructura química del espacio interlaminar. ³¹

Por ejemplo el tratamiento ácido produce la destrucción del mineral por disolución de la capa octaédrica, generando sílice amorfa procedente de la capa tetraédrica lo cual conlleva a un considerable incremento de la superficie específica. Así mismo, aumentan la capacidad de intercambio iónico y la actividad catalítica. ³¹

La modificación química de la arcilla con L-lisina monohidroclorada cambia la estructura química del espacio interlaminar, haciendo que sea más compatible con la matriz polimérica para así lograr la completa exfoliación de éstas.

La L-lisina es un aminoácido que tiene dos grupos amino (un grupo α -amino y un grupo amino al final de la cadena). El estado protonado de los grupos amino y el grupo carboxilo cambia dependiendo del pH. Las moléculas cargadas pueden tener cuatro estructuras diferentes: dicatiónica, catiónica, ión Zwitter y estado aniónico. ³⁵

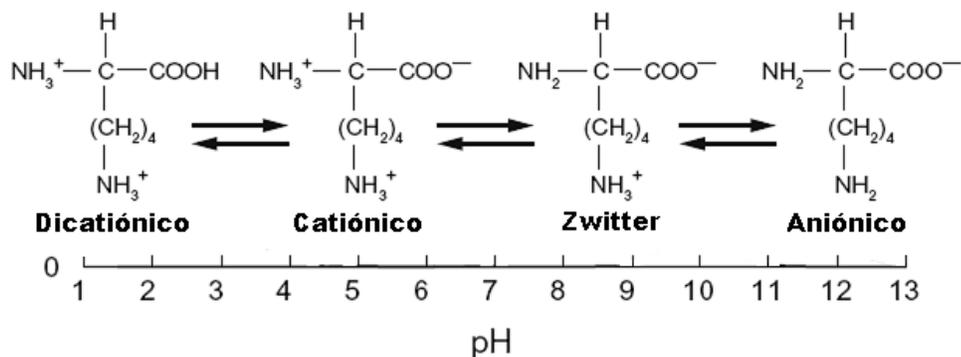


Fig. 11 Distintas estructuras de la L-lisina cargadas de acuerdo al pH

Como se explicó anteriormente la arcilla se conforma de tres capas; dos capas tetraédricas con una capa octaédrica de alumina entre ellas. Las interfaces de la arcilla están cargadas negativamente haciendo capaz la sustitución de Magnesio (II) o Hierro (II) por el Aluminio (II), esta estructura permite tener una alta capacidad de intercambio catiónico y una alta área superficial.³⁵

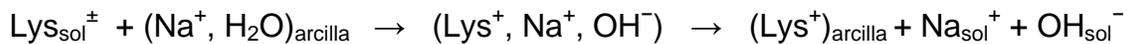
Su estructura también presenta grupos aluminol y silanol, en la orilla de las capas, que sirven como protones de adsorción/desorción. Es por esto, que la absorción de L-lisina en la arcilla se lleva a cabo por la interacción electrostática entre la carga negativa de la arcilla y la carga positiva de la L-lisina.³⁵

Existen varios mecanismos para absorber el aminoácido disuelto en las capas de arcilla: puede ser por intercambio de cationes; transferencia de protones; interacción dipolo del aminoácido con los cationes de la arcilla, con la superficie de la arcilla o con otros aminoácidos haciendo interacciones dipolo; puente de hidrógeno y por fuerzas hidrofóbicas entre las moléculas de aminoácidos.³⁶

El mecanismo que prevalece durante el procedimiento depende principalmente del estado protonado del aminoácido (el cual depende de los pK_a de los grupos funcionales del aminoácido y del pH), la concentración del aminoácido en la solución y la naturaleza del catión en la arcilla.³⁶

Se ha encontrado que el incremento de concentración de L-lisina en la solución conlleva a un aumento de adsorción y a mecanismo distinto de interacción. Se tiene que para concentraciones de 0.025 M, la L-lisina se adsorbe por transferencia de protones mientras que para concentraciones 0.05-0.4 M el mecanismo principal de adsorción es por interacción L-lisina—L-lisina.³⁶

La reacción de intercambio entre la arcilla y la L-lisina se representa de la siguiente manera:³⁷



Se ha observado que la L-lysina prefiere tomar una orientación vertical con el grupo amino apuntando hacia la arcilla y que la estructura final depende del pH al que se trabaje. Por medio de análisis de espectros de infrarrojo atenuado (ATR-IR) se sabe que la L-lisina absorbida se presenta principalmente en estado catiónico.³⁵

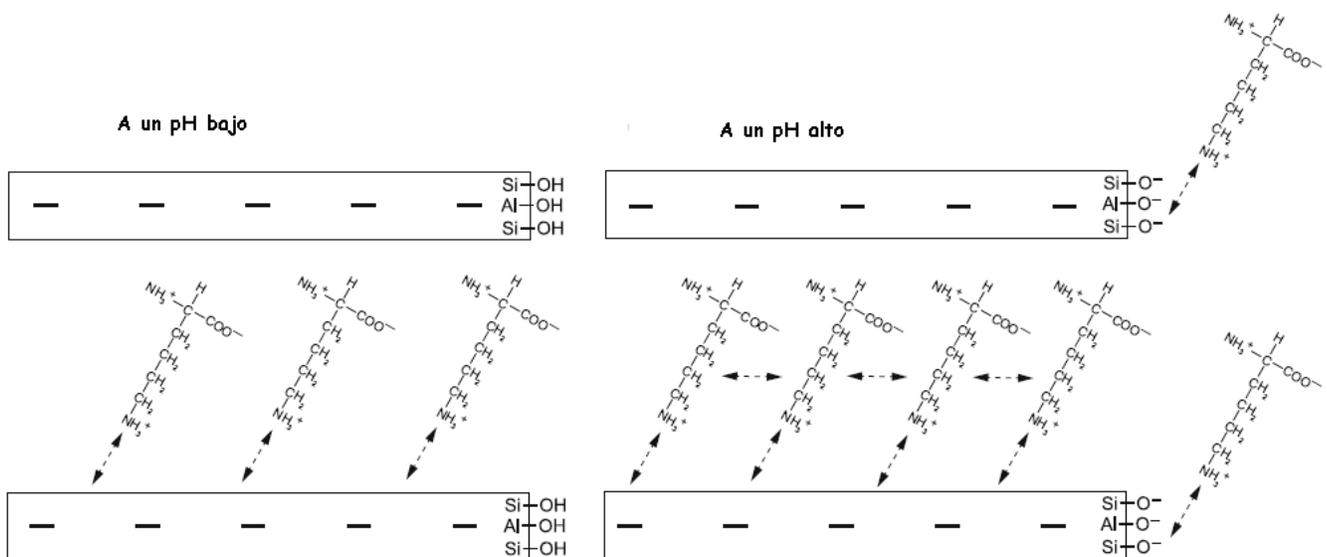


Fig. 12 Distintas estructuras provenientes de la interacción entre la arcilla y la L-lisina

2.6 Nanocompuestos

Un compuesto es la combinación de dos o más materiales que son mezclados para poder obtener las mejores propiedades de cada uno en un solo producto. En un nanocompuesto al menos uno de los materiales se encuentra en escala nanométrica, es decir de 10^{-9} m. ³⁸

Los materiales usados para la producción de nanomateriales son principalmente arcillas, hollín y cenizas ³⁸. Estas nanopartículas se pueden clasificar en lamelares, fibrilares, esféricas y otras. ³⁹

Dependiendo de la naturaleza de la matriz los nanocompuestos se puede clasificar como poliméricos, metálicos o cerámicos.

En muchos casos las propiedades de los nanocompuestos varían bastante con las de los materiales a macroescala. Una de sus principales características es que los materiales tradicionales utilizan alrededor del 40 % en peso de refuerzos mientras que un nanocompuesto iguala las propiedades con tan solo un 5 % en peso. ³⁸

2.6.1 Nanocompuestos poliméricos

En años recientes, el estudio de nanocompuestos poliméricos con arcillas ha tenido gran interés debido a que ofrecen excelentes propiedades mecánicas, térmicas, de barrera, conductividad iónica y retardancia a la flama. ⁴⁰

Además, se descubrió que la dispersión de arcillas orgánicas dentro de la matriz polimérica era de gran importancia en la preparación de los nanocompuestos, debido a la naturaleza no-polar del polímero ⁴¹.

El injerto de arcilla a un nanocompuesto puede llegar a producir que la resistencia a la tensión se incremente hasta el doble y cree una mayor estabilidad

térmica. El incremento en las propiedades se puede relacionar a una buena distribución de arcillas en el polímero, así como a una fuerte interacción entre la matriz y las nanopartículas.^{5,6}

2.6.2 Dispersión de la arcilla

Básicamente la obtención de un nanocompuesto polímero-arcilla consiste en separar, dispersar y distribuir homogéneamente las láminas de silicato en el polímero. La cantidad de partículas que deben ser añadidas para obtener las propiedades mecánicas deseadas depende al menos de algunos de los siguientes parámetros: el tipo de partícula y composición, el polímero y la técnica de procesamiento (dispersión y distribución de las partículas). 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 componente⁴².

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 lámina de la arcilla y mejora el mojado con la matriz polimérica, lo cual favorece 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 matriz⁹.

Las arcillas que han sufrido intercambio catiónico son fácilmente dispersables en matrices orgánicas y pueden formar tres tipos de compuestos⁹.

- ✓ El compuesto convencional.- Contiene arcilla en forma de tactoides, capas o láminas aglomeradas de la arcilla, sin intercalación. En este caso, los tactoides se dispersan como una fase segregada, obteniéndose propiedades mecánicas pobres del material resultante.

- ✓ El nanocompuesto intercalado polímero-arcilla.- Se forma por la inserción de una o más capas moleculares del polímero en la galería de la arcilla, en ésta, la distancia entre las capas de silicato se incrementa pero se mantiene relativamente constante.
- ✓ El nanocompuesto polímero-arcilla exfoliado.- Las láminas de arcilla están altamente dispersas y distribuidas en la matriz polimérica, con una distancia y orientación al azar. El nanocompuesto exfoliado exhibe mejoras en las propiedades debido a la dispersión homogénea de la arcilla y el gran contacto interfacial que se logra entre el polímero-arcilla.

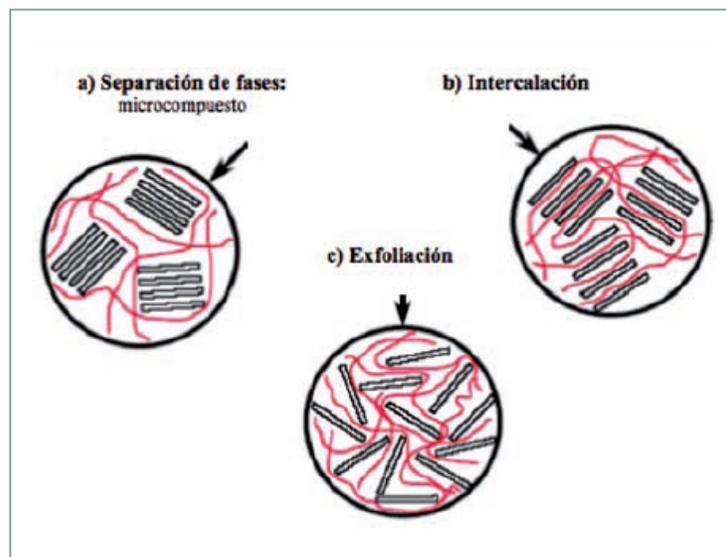


Fig.13 Arcilla en matriz polimérica

2.6.3 Síntesis del nanocompuesto con arcilla

Se ha experimentado con varios tipos de procesamiento en la obtención de nanocompuestos, de los cuales los más utilizados son: ^{40, 43}

- Polimerización de un monómero en la presencia de una arcilla modificada. (Proceso en solución)

- Formulación de un polímero en estado fundido con una arcilla modificada. (Proceso en fundido)
- Suspensiones exfoliadas, seguido de su polimerización o formulación en fundido. (Polimerización in situ).

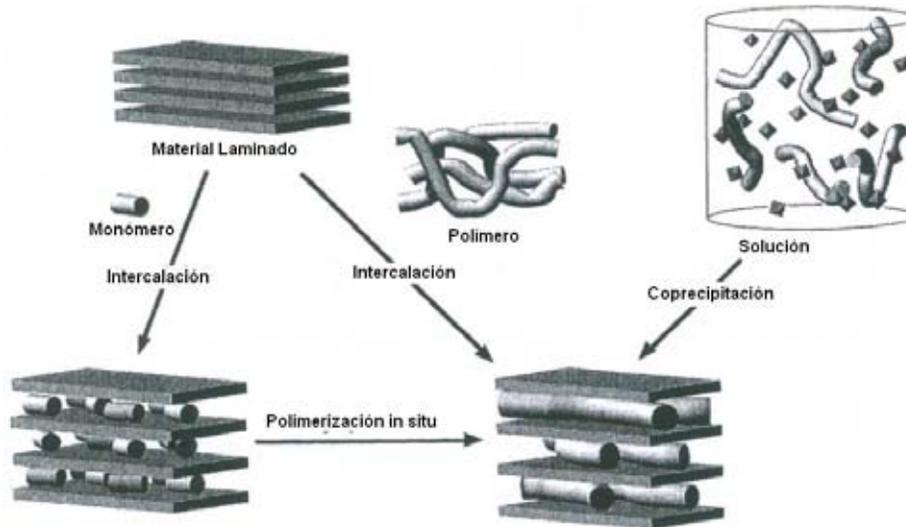


Fig. 14 Procesos de obtención de un nanocompuesto

2.6.4 Nanocompuestos con polipropileno

Los primeros compuestos de polipropileno con arcilla fueron preparados con PP modificado con grupos polares. Después de usaron tres tipos de mezclas, conformadas por polipropileno, polipropileno modificado con MAH y montomorillonita modificada para obtener una arcilla parcialmente exfoliada en el polipropileno.⁴¹

El carácter hidrofílico de la arcilla y la baja polaridad del PP hace difícil lograr la exfoliación y dispersión homogénea de arcilla en el polímero a niveles nanométricos. La arcilla posee grupos hidroxilos polares que son compatibles con polímeros que contienen grupos funcionales polares⁴⁴. Por lo tanto para lograr la compatibilidad y dispersión de la arcilla en el PP se ha usado como agente

compatibilizante anhídrido maleico (MAH), ya que su estructura posee un anillo rígido de cinco miembros con un momento dipolo permanente ⁴¹.

El MAH es injertado en las cadenas de PP para producir PP-g-MAH ^{10,45}. Se ha encontrado que el esfuerzo cortante (revoluciones del husillo del extrusor) durante el mezclado conlleva una importante participación en la determinación de la estructura del nanocompuesto. Como consecuencia, las propiedades del nanocompuesto dependen de las condiciones de procesamiento y del contenido o porcentaje de injerto ⁴⁵. A pesar del bajo costo y del proceso relativamente simple, la intercalación o exfoliación de la arcilla en la matriz polimérica es complicada ⁴⁶.

También, las propiedades térmicas han sido estudiadas y se ha encontrado que la temperatura de cristalización 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 rapidez de enfriamiento. Sin embargo, para una rapidez fija, el pico de temperatura de cristalización 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 ^{45,46}.

Además, las curvas termogravimétricas demuestran que la incorporación de la arcilla en el polipropileno mejora la estabilidad térmica de éste. La degradación se da a altas temperaturas en presencia de la arcilla. Este comportamiento se puede explicar por la presencia del efecto de difusión. Éste limita la emisión de gases producto de la degradación, teniendo como resultado un incremento en la estabilidad térmica en el material ^{46,47}.

Con respecto a propiedades mecánicas se ha observado que la arcilla en la matriz polimérica incrementa el módulo de flexión conforme aumenta 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. También, se encontró que la resistencia al impacto decrece conforme se incrementa el contenido de MAH en el nanocompuesto ^{44,45}.

2.7 Procesamiento de polímeros

2.7.1. Extrusión

El proceso de extrusión sirve para manufacturar todo tipo de perfiles, mezclar y formular compuestos de plástico y producir materia prima.

Un extrusor se conforma de un husillo o tornillo que gira dentro de un barril o cilindro, y es capaz de bombear un material a una velocidad específica, bajo ciertas condiciones de operación.

Los materiales utilizados en el proceso de extrusión son, por lo general, termoplásticos. Debido a que estos plásticos se suavizan cuando se calientan y se transforman en fluidos, que posteriormente se endurecen cuando se enfrían y se transforman en sólidos.

Cuando un material termoplástico se alimenta al extrusor, el husillo lo empuja hacia adelante a lo largo del barril, donde se calienta y se transforma en fluido. Este fluido continúa y al final se le hace pasar a través de un dado que proporciona el perfil o la forma final deseada. Una vez que sale del dado, el fluido debe ser enfriado rápidamente para mantener la forma que se obtiene en el dado.

Este dado puede considerarse como una resistencia al flujo, entre más largo y pequeño sea el orificio de paso, mayor será la resistencia y, a su vez, mayor será la potencia necesaria para empujar el material fundido a través del dado.

La sección de husillo y barril tiene la función de presurizar, calentar, mezclar y bombear. Se divide en tres secciones: la alimentación, compresión y

dosificación. La función de la zona de alimentación es coleccionar los gránulos de la tolva y transportarlos hacia adelante al canal del husillo. Al mismo tiempo, los gránulos empiezan a calentarse y a comprimirse a medida que avanza a través del canal. Para un transporte eficiente, los gránulos deben adherirse a la pared del barril y mostrar un alto grado de deslizamiento en la pared del canal del husillo. La zona de dosificación va seguida por el cabezal y el dado.⁴⁸

2.6.1.1. Extrusión reactiva

En este proceso el extrusor tiene una función de reactor, ya que en él se llevan a cabo las reacciones donde se crean transformaciones fisicoquímicas del polímero.

En este trabajo se utilizó la extrusión reactiva para poder injertar Anhídrido Maléico en polipropileno. Se indujo una reacción química por medio de radicales libres en el extrusor, con ayuda de peróxidos.

2.6.1.2. Extrusor Monohusillo

En este tipo de extrusor la rotación del husillo no es, por sí sola, capaz de transportar el material hacia adelante. De hecho, si el material que se encuentra en el interior del barril se adhiere al husillo, el material daría vueltas junto con el husillo, sin moverse hacia adelante.

La única fuerza que puede evitar que el material dé vueltas con el husillo es la fuerza de arrastre o fricción entre el material y la superficie interna del barril. A mayor fricción, menor rotación del material con el husillo y por lo tanto más movimiento hacia adelante. Para aumentar la superficie de fricción y tener más propulsión del polímero se incrementa la longitud del barril.⁴⁸

2.6.1.3. Extrusor Doble-husillo

Una manera de categorizar los extrusores que tienen dos husillos es de acuerdo a la geometría de los husillos, las hélices y los canales. La principal de categoría es:

- Husillos que no engranan
- Husillos que engranan
 - Husillos no conjugados
 - Husillos conjugados
 - Husillos corrotatorios, que giran en la misma dirección
 - Husillos contrarrotatorios, que giran en diferente dirección.

Las velocidades de giro de las extrusoras de doble husillo son normalmente mucho más pequeñas que las de las máquinas de un solo tornillo. Esto significa que consume mucho menos energía en los canales y que la energía suministrada al material procede principalmente de la presión de retroceso que pueda crearse en la parte delantera.⁴⁹

En los husillos que no engranan (no conjugados) el coeficiente de fricción entre el material y las superficies de metal es el factor que controla el proceso, como en un monohusillo.⁴⁸

En los extrusores con husillos que si engranan existe una interacción de las hélices de un husillo sobre el material contenido en el canal del otro husillo.⁴⁸ La presencia de esta interacción limita el movimiento rotacional del material alrededor del husillo, de manera que el material describe un recorrido en forma de ocho y pasa de un tornillo a otro en su movimiento de avance hacia la boquilla.⁴⁹

2.7.2. Moldeo por Inyección

El moldeo por inyección es un proceso cíclico o intermitente donde partículas de plástico son calentadas hasta que toman forma de un molde en específico. Este proceso se divide en dos etapas, la primera consta en el fundido del material y la segunda en el moldeo del plástico.

El proceso de inyección consiste en ⁵⁰:

- Dosificación del volumen o peso del material granulado o en polvo.
- Carga del cilindro de inyección.
- Plastificación del material.
- Cierre del molde.
- Acercamiento del mecanismo de inyección.
- Inyección del material plastificado.
- Solidificación bajo presión.
- Retorno del émbolo y del mecanismo de inyección a sus posiciones iniciales.
- Enfriamiento del artículo en el molde y apertura de éste.
- Expulsión del artículo.

Las máquinas destinadas a inyectar artículos de hasta 250-500 cm³ pueden seguir un ciclo totalmente automático. Para las de mayor potencia está previsto el régimen semiautomático, y las pequeñas, incluidas las del laboratorio, se gobiernan a mano. ⁵⁰

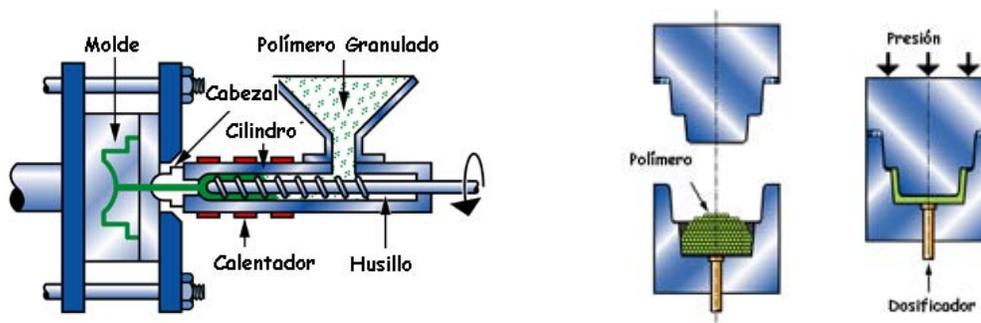


Fig.15 Máquina de inyección por moldeo

2.7. Caracterización de polímeros

2.7.1. Pruebas mecánicas

Aquí se incluyen pruebas destructivas y no destructivas. Las destructivas incluyen pruebas de tensión, compresión, rasgadura, abrasión, flexión y de impacto; mientras que las no-destructivas abarcan la examinación visual, peso, densidad, dureza, ultrasonido, análisis de rayos X, termográficos, etc.⁵¹

2.7.1.1. Tensión

Los cambios en las pruebas de tensión son buenos indicadores de la degradación de material y es usado para monitorear el envejecimiento y la resistencia química del polímero. Este tipo de prueba también se utiliza para propósitos de control de calidad.⁵¹

Las pruebas consisten en colocar una muestra estándar entre dos mordazas. Una de éstas se encuentra fija mientras que la otra es móvil para poder

deformar las probetas del polímero y medir la fuerza necesaria para su rompimiento y poder determinar su elongación. Las probetas tienen una forma de hueso para que el rompimiento ocurra en la parte central lejos de las crucetas. ⁵¹

Los principales cálculos en esta prueba son :⁵¹

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

donde F = Fuerza en Newtons requerida para estirar la muestra

A = Área de sección transversal de la pieza (cm²)

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

donde l_1 = Longitud final

l_0 = Longitud original

$$\% \text{Elongación} = \frac{l_1 - l_0}{l_0} \cdot 100$$

$$\text{Módulo de Young (MPa)} = \text{Esfuerzo} / \text{Deformación}$$

Valores elevados del módulo de Young indican que el material es rígido y resistente a la deformación. ⁵¹

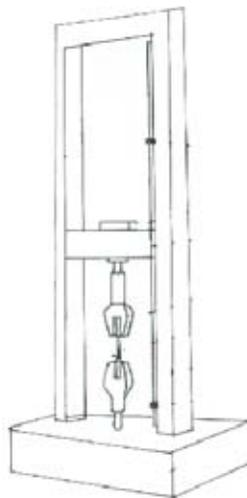


Fig.16 Máquina de pruebas mecánicas

2.7.1.2. Resistencia al impacto Izod

Este método usa un espécimen sujetado por una abrazadera en la parte inferior y es golpeado por un péndulo. La energía perdida por el péndulo al romper el espécimen es registrada posteriormente por un indicador o electrónicamente. Los resultados varían de acuerdo al método de preparación que se utilizó en la formación de los especímenes. Los resultados se registran como energía por anchura de muestra ($J m^{-1}$) o energía por área ($J m^{-2}$).⁵¹

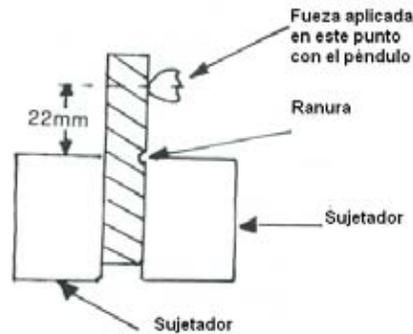


Fig. 17 Prueba de impacto Izod

La determinación de la resistencia al impacto se calcula de acuerdo a la siguiente ecuación bajo la norma D256-97 de ASTM.⁵¹

$$R.I. = \frac{E3 * E4 * E2 * \left[\cos\left(\frac{\alpha_1 * \pi}{180}\right) - \cos\left(\frac{\alpha_2 * \pi}{180}\right) \right]}{E5}$$

donde:

R.I. = Resistencia al impacto (J/m).

E5 = Espesor de la muestra (0.01 m).

E2 = Longitud de la barra del martillo (0.365 m).

α_1 = Ángulo inicial (120°).

E3 = Peso del martillo (1.038 kg).

α_2 = Ángulo final.

E4 = Gravedad ($9.8 m/s^2$).

π = Pi

2.7.2. Análisis térmicos

Son pruebas relacionadas con las propiedades de un polímero dependientes de la temperatura.⁵¹

2.7.2.1. Termogravimetría (TGA)

Es un método que consiste en medir el cambio de peso de una masa conocida de cierto material en función de la temperatura o del tiempo en una atmósfera controlada.⁵²

En este proceso se ponen dos muestras, la del polímero y la de referencia, en soportes idénticos en dos hornos análogos. Los hornos son calentados a la misma rapidez y con las mismas temperaturas, y con la ayuda de termobalanzas se observa el cambio de peso de acuerdo a la temperatura. El cambio de peso indica que se desprenden sustancias volátiles de la masa de muestreo.

2.7.2.2. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Es una técnica en la que el flujo de calor es medido de una muestra polimérica y una muestra de referencia en función del tiempo.⁵²

Se lleva a cabo en dos platos de muestreo que se encuentran térmicamente aislados uno del otro. Un plato contiene la muestra polimérica y el otro una muestra de referencia. Ambos son calentados al mismo tiempo para que siempre tengan la misma temperatura. Lo que se mide es la cantidad de calor que requiere cada muestra para poder así tener ambas a la misma temperatura al mismo tiempo.

El DSC se utiliza para medir temperaturas y calores de transición, calor específico, emisividad térmica y ciertas funciones isotérmicas. Con estas medidas se logra obtener la temperatura de transición vítrea, cristalinidad, pureza, velocidad de reacción y velocidad de cristalización.⁵²

2.7.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Este diseño permite ampliar imágenes en alta resolución de hasta 5 nm. En este aparato se proyecta una fina barra de electrones hacia la superficie de la muestra y posteriormente un detector colecta los electrones que rebotan desde cada punto. La información se pasa a un tubo catódico donde es escaneada electrónicamente. De esta manera la imagen se va formando línea a línea.⁵¹

La información obtenida aquí sólo concierne a la superficie de la muestra, y en pocos casos, a la composición de la capa más cercana a la superficie. Las muestras pueden ser observadas sólo si el material tiene suficiente conductividad para prevenir una carga electrónica por el bombardeo continuo de los electrones. En caso de que no sea así, la muestra debe ser cubierta con una capa extremadamente delgada de algún material conductor de electricidad. El recubrimiento se lleva a cabo en una máquina de evaporación de alto vacío ya sea con carbón o algún metal como el oro.⁵³

2.7.4. Espectroscopia de Infrarrojo

La base de este método se apoya en la interacción de la radiación infrarroja magnética con la masa de una muestra. Esta interacción resulta de la absorción de ciertas longitudes de onda por la muestra; energía que corresponde a la

energía de transición entre varios estados vibracionales-rotacionales o solo rotacionales de las moléculas o grupos de átomos en la molécula.

En el espectro producido, la intensidad de absorción es registrada en función del número de ondas o longitud de onda. Grupos específicos de átomos en la molécula crean bandas específicas de absorción cuyas ondas se encuentran en un rango específico. Estas ondas permiten determinar específicamente los grupos funcionales presentes en la muestra analizada.

Debido a la gran cantidad de posibles vibraciones en las moléculas, es prácticamente imposible encontrar dos moléculas con el mismo espectro. Es por esta razón que el IR se utiliza para análisis estructural, cuantitativo y cualitativo.⁵⁴

Principalmente provee información acerca de:^{54, 55}

- Naturaleza química: unidades estructurales, grado y tipo de ramificación, grupos terminales, aditivos, impurezas.
- Orden estérico: isómeros cis-trans y estereoregularidad.
- Orden conformacional: cristalinidad, mesomorfología, fases amorfas, número de cadenas por unidad, fuerzas intermoleculares, espesor lamelar.
- Orientación: Tipo y grado de la cadena principal del polímero y el alineamiento de los grupos en materiales anisotrópicos.

2.7.5. Reología

La reología es la ciencia que estudia la deformación de flujo de los materiales como resultado a un esfuerzo aplicado a una sustancia. Aunque también relaciona el esfuerzo a la deformación o la rapidez de deformación con la teoría de la cinética molecular.⁵⁶

Dos leyes físicas son las principales influyentes en esta área: ⁵⁶

- La ley de Hooke que describe el comportamiento de un sólido elástico.

$$\sigma_{yx} = -G \frac{du_x}{dy}$$

donde la tensión de corte (σ_{yx}) está relacionada con el gradiente de deformación du_x/dy por medio de la constante elástica G.

- La ley de Newton, que describe el comportamiento lineal de un fluido viscoso.

$$\sigma_{yx} = -\mu \frac{dV_x}{dy}$$

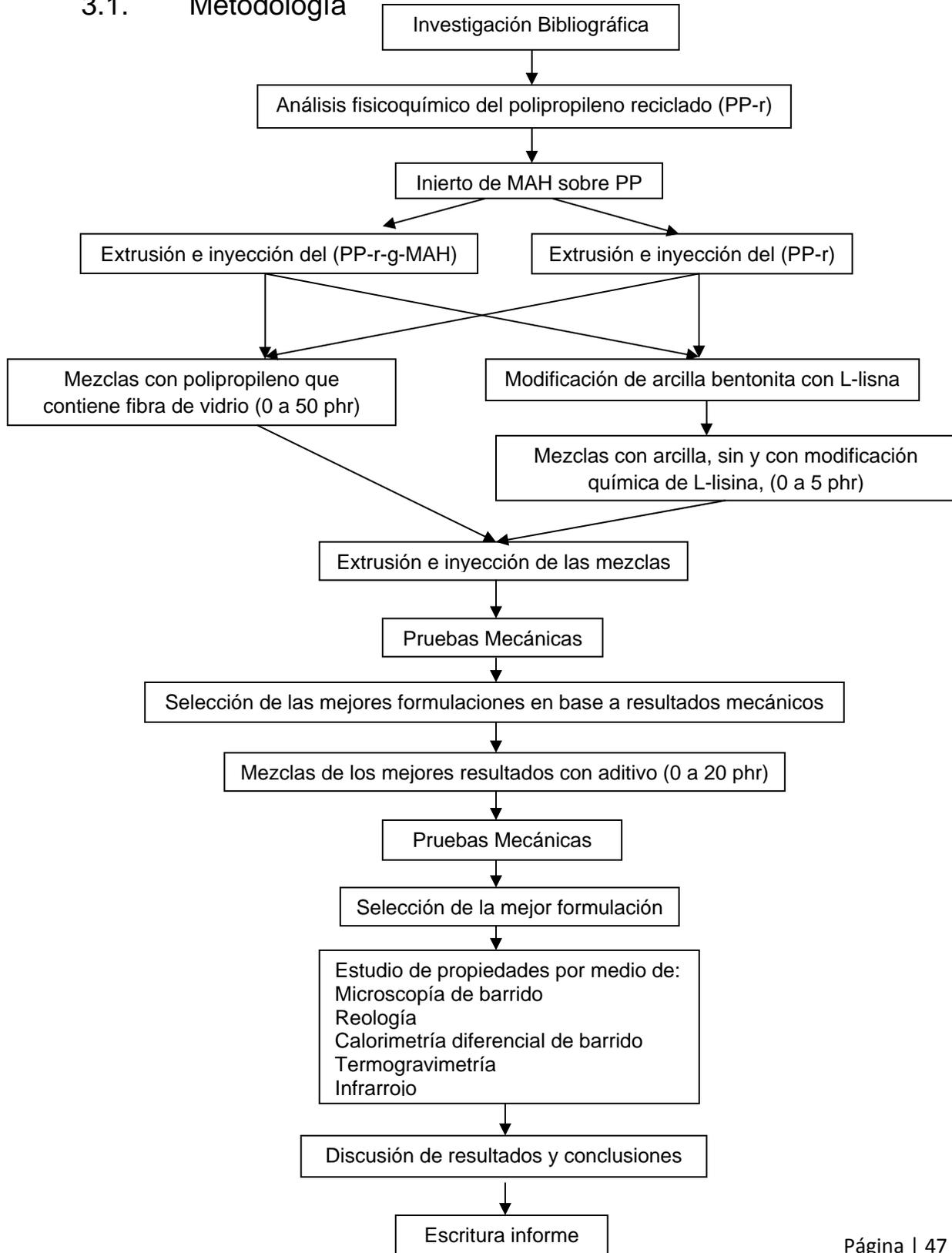
donde la tensión de corte (σ_{yx}) está relacionada con la velocidad de deformación dV_x/dy por medio de la constante newtoniana de viscosidad μ .

Las pruebas reológicas se usan para obtener información acerca del comportamiento de flujo del polímero cuando se encuentra en estado semi-líquido. Las condiciones de las pruebas son parecidas a las del procesamiento.

La operación fundamental en todas las pruebas reológicas es aplicar una fuerza al material que se investiga y medir su deformación o, equivalentemente aplicar una deformación y medir la resistencia. ⁵¹

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1. Metodología



3.2. Materias primas

- Polipropileno negro. HIFAX CA 1110 A3 1740 Blk. SA_500 Black. Utilizado en la producción de defensas o facias en la industria automotriz. Con las siguientes características.

Tabla 4. Propiedades del polipropileno utilizado

Propiedad	PP	Norma
Índice de flujo de fundido 230/2.16, g/10 min	14	ASTM D 1238-01
Densidad a 23°C, g/cm ³	0.97	ISO 1183-3
Encogimiento en el molde, %	0.7	ISO 294-4
Encogimiento en el molde, después de procesarlo, 1hr a 121°C, %	1	ISO 294-4
Fuerza de tensión a la cedencia, MPa	18	ISO 527-1,2
Fuerza de deformación a la cedencia, %	12	ISO 527-1,2
Módulo de flexión, MPa	1100	ISO 178
Resistencia al impacto Charpy a 23°C, kJ/m ²	48	ISO 179/1eA
Resistencia al impacto Izod a 23°C, kJ/m ²	40	ISO 180/A
Resistencia al impacto Izod a -30°C, kJ/m ²	3.7	ISO 180/A

- Anhídrido maléico (MAH) 95% de pureza de la compañía Aldrich con un peso molecular de 98.06 g/mol
- Peróxido de benzoilo (BPO) de la compañía Promotores y Catalizadores Orgánicos de México, con peso molecular de 242.23g/mol y punto de fusión 104-106°C.
- Polipropileno con fibra de vidrio al 30% determinado por termogravimetría. Basell Company Hostacom G3 U01 L. Con las siguientes características.

Tabla 5. Propiedades del polipropileno utilizado

Retardancia a la flama	HB (1.0; 1,5; 3.0)
Densidad	1.14 g/cm ³
Índice de flujo de fundido	15 g/10 min (230°C/2.16Kg)
Índice de flujo de fundido	55 g/10 min (230°C/5.0kg)

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Modulo de tensión	6800 MPa (23 °C)
Fuerza de tensión a la cedencia	95 MPa (23 °C)
Fuerza de deformación a la cedencia	3.0 % (23 °C)
Módulo de flexión	5600 MPa (23 °C)
Resistencia al impacto Charpy	35 kJ/m ² (-20 °C)
Resistencia al impacto Charpy	40 kJ/m ² (23 °C)
Temperatura B de calor a la deflección (0.45 MPa) Unannealed	155 °C
Temperatura A de calor a la deflección (1.80 MPa) Unannealed	145 °C
Temperatura de reblandecimiento Vicat	135 °C (A50 (50 °C/h 10 N))
Temperatura de reblandecimiento Vicat	165 °C (B50 (50 °C/h 50 N))
Dureza de indentación tipo Ball	120 MPa (H 358/30)

- Nanopartículas de arcilla, de la compañía Sud-Chemie Tonsil, Actisil 220 FF. Arcilla bentonita sódica del estado de Puebla, con una C.I.C. de 55 meq/100 gr, determinado por el método de azul de metileno, con 29% de MMT, determinado por difracción de Rayos X. Polvo fino de color amarillo.
- Aditivo. Polipropileno injertado con anhídrido maléico.
- L-lisina, de la compañía MASF, con las siguientes características:

Tabla 6. Propiedades de la L-lisina utilizada

Ingrediente activo	L- α , ϵ -Diamino-n-ácido monoclóhidrato o L-2-6-ácido diaminohexanóico monoclóhidrato
Número del producto	10212678
Especificaciones	mín. 79% equivalente a mín. 99% Lisina-HCl (en material seco), con respecto al 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) < 1ppm
Solubilidad	Soluble en agua a 25°C : min. 60g/100ml a 40°C : min. 90g/100ml
Pérdida de secado	máx. 1.0% (4h, 105°C)
T. de fusión	263-264°C

3.3. Equipo

- Extrusor TW-100 Haake Rhecord 90 con doble husillo cónico contrarrotatorio, con longitud de husillo de 331 mm, diámetro inicial de 31.1 mm y diámetro final de 19.7 mm, barril con diámetro inicial de 31.7 mm, diámetro final de 20 mm y diámetro exterior de 34.9 mm.
- 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. Los ensayos de tracción se usaron bajo la norma ASTM D638 y las pruebas de resistencia al impacto bajo la norma ASTM D256-92 tipo Izod ranurada.
- Equipo de difracción de rayos X marca Brucker AXS. Modelo D8 Advance, con monocromador de grafito. Software DIFF. Plus B_S 200.
- Calorímetro diferencial de barrido de la marca Dupon Instruments, modelo 910 Differential Scanning Calorimeter.
- Equipo de análisis termogravimétrico, Dupont Instruments, modelo 915. Thermogravimetric Analyser.

- Equipo para recubrir muestras para microscopia electrónica de la marca Fine Coat Ion Sputter JFC-110. Jeol.
- Equipo de microscopía electrónica de barrido marca Cambridg/Leica mmodelo Estereo Scan 440, utilizando un voltaje de 20 kilovolts con un detector de electrones retrodispersados.
- Equipo de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier Nicolet, modelo 510P Ft-IR spectrometer. Software OMNIC.
- Reómetro de esfuerzo controlado modelo AR 1000-N marca TA Instrument, con geometría de platos paralelos de 25 mm de diámetro y ensaye con apertura de platos de 0.75 mm .
- Dosificador Maguire Products Inc. MPI Astron, PA 19014 Little Guy Feeder MIG-4-34 STD30433 Controller.

3.4. Procedimiento para la modificación de la arcilla

Las mejores propiedades de arcilla modificada con L-lisina se dan con una relación de 13 g de L-lisina por cada 100 g de arcilla seca ⁵⁷. La preparación se llevó a cabo con 797.5 g de arcilla y 103.7 g de L-lisina.

Se procedió a disolver la L-lisina en 500 ml de agua desionizada con un pH de 7. Posteriormente, la solución se agregó a la arcilla bentonita adicionando otro litro de agua para que quedara una mezcla homogénea color café y de consistencia pastosa.

Se dejó reposar la solución por 24 horas para poder remover con facilidad el agua por el método de decantación. Una vez removida el agua la arcilla mojada fue

secada en una parrilla a 60°C con agitación constante por 6 horas hasta que quedara un polvo grisáceo.

3.5. Condiciones del procesamiento

Las condiciones de extrusión se determinaron con únicamente PP-r al inicio de la experimentación y en el caso de la inyectora cambiaban ligeramente de acuerdo al tipo de mezcla que se utilizaba.

a) Extrusión

Perfil de temperaturas:

Zona 1: 190°C

Zona 2: 205°C

Zona 3: 215°C

Zona 4 : 205°C.

Velocidad del motor: 100 RPM.

Velocidad de dosificador: 70 RPM

b) Inyectora

Perfil de temperatura:

Zona 1: 215°C

Zona 2: 230°C

Zona 3: 225°C

Zona 4 : 205°C.

Tabla 6. Condiciones de procesamiento en la inyección

Presión inyección	13326	Psi
Velocidad inyección	30	cm ³ /s
Tiempo de presión posterior	15	S
Presión posterior	3901	Psi
Tiempo enfriamiento	20	S
Revoluciones	80	u/min
Parada dosificación	76	cm ³ /s
Retroceso	86	cm ³

c) Propiedades mecánicas

Las probetas obtenidas por inyección se evaluaron bajo la norma ASTM-D638-91 con medidas del espécimen de longitud inicial de 60 mm, espesor de 2.80 mm, ancho de 12.7 mm y con velocidad de deformación de 50 mm/min

Las pruebas de impacto Izod fueron ranuradas con una profundidad de 2 mm y un ángulo de 45°, de acuerdo a la norma ASTM D-256-92.

3.6. Procedimiento para la producción del nanocompuesto

Para la obtención de un nanocompuesto a base de polipropileno reciclado y arcilla bentonita químicamente modificada, con propiedades mecánicas superiores, se deben tomar en cuenta distintas variables durante la experimentación para así obtener la mejor mezcla. El efecto de las variables que se proceden a estudiar son:

- PP
 - Puro
 - Injertado con MAH
- Concentración de Fibra de Vidrio
- Concentración de arcilla

- Sin modificación química
- Modificada con L-lisina
- Concentración de aditivo

Paso 1. Se injertará el MAH en el PP-r utilizando peróxido de benzoilo como iniciador. La formulación utilizada será de 1 phr de MAH y 0.2 phr de BPO.

Paso 2. Se procederá a formular mezclas de PP-r y PP-g-MAH con fibra de vidrio. De esta sección se hará la selección para la futura experimentación la cual será de la mezcla que presente las mejores propiedades mecánicas.

Tabla 7. Mezclas con Fibra de Vidrio en una base de 600 g de PP

Mezcla	phr de PP con Fibra de vidrio	PP
A	10	PP-r
B	20	PP-r
C	30	PP-r
D	40	PP-r
E	50	PP-r
F	10	PP-g-MAH
G	20	PP-g-MAH
H	30	PP-g-MAH
I	40	PP-g-MAH
J	50	PP-g-MAH

Paso 3. Se formularán mezclas de PP-r y PP-g-MAH con arcilla (con y sin modificación química con L-lisina).

Tabla. 8 Mezclas de PP y PP-g-MAH con arcilla (con y sin modificación química)
con una base de 600 g de PP

	Mezcla	phr de arcilla	PP
Bentonita	K	1	PP-r
	L	2	PP-r
	M	3	PP-r
	N	4	PP-r
	O	1	PP-g-MAH
	P	2	PP-g-MAH
	Q	3	PP-g-MAH
	R	4	PP-g-MAH
Bentonita modificada químicamente con L-lisina	S	1	PP-r
	T	2	PP-r
	U	3	PP-r
	V	4	PP-r
	W	1	PP-g-MAH
	X	2	PP-g-MAH
	Y	3	PP-g-MAH
	Z	4	PP-g-MAH

Paso 4. Se seleccionarán las dos mezclas que presenten los mejores resultados en las pruebas mecánicas del paso 2 y la mejor mezcla del paso 3. Se extrudirán e inyectarán las mezclas que tengan las formulaciones de las mezclas seleccionadas anteriormente.

Tabla. 9 Mezclas de Fibra de vidrio con arcilla (con y sin modificación química)
con una base de 600 g de PP

Mezcla	phr de PP con Fibra de Vidrio	Arcilla	phr de arcilla
AA	M1	Bentonita	M3
BA	M1	Bentonita con L-lisina	M3
CA	M2	Bentonita	M3
DA	M2	Bentonita con L-lisina	M3

donde M1: Mezcla 1 seleccionada del paso 2

M2: Mezcla 2 seleccionada del paso 2

M3: Mezcla seleccionada del paso 3

Paso 5. Se elegirán las dos mejores muestras del paso anterior para adicionarles aditivo compatibilizante.

Tabla 10. Mezclas de Fibra de vidrio con arcilla (con y sin modificación química)

y aditivo a una base de 600 g de PP

Mezcla	phr Aditivo	phr de PP-FV y de arcilla
EA	5	M4
FA	10	M4
GA	15	M4
HA	20	M4
IA	5	M5
JA	10	M5
KA	15	M5
LA	20	M5

donde M4: Mezcla 1 seleccionada del paso 4

M5: Mezcla 2 seleccionada del paso 4

Paso 6. Se realizarán pruebas reológicas, IR, SEM, DSC, TGA de las mezclas M1, M2, M3, M4, M5, M6 y M7. Las últimas dos serían las mejores formulaciones de la última experimentación.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este siguiente apartado se muestran los resultados de la caracterización mecánica, térmica, microscópica, difracción de rayos X y reológica de las distintas muestras procesadas durante la experimentación. Todos los resultados obtenidos se compararon con la muestra pura para determinar el cambio en las propiedades.

4.1. Propiedades mecánicas

En la Tabla 11 se muestran los resultados de las pruebas mecánicas del polipropileno reciclado y el polipropileno reciclado injertado con MAH, las cuales van a servir de base para todas las mezclas futuras y poder evaluar las distintas propiedades.

Tabla 11. Pruebas mecánicas de PP-r y PPr-g-MAH

	Resistencia tensión	Módulo Young	Resistencia tension a fractura	Tenacidad	Deformación a fractura	Izod Impacto ranurado
	MPa	MPa	MPa	MPa	%	J/m
PPr-g-MAH	15.9	522	14	68	509	1189
PPr puro	16.3	653	15	73	524	1272

En la Tabla 12 se presentan los valores de caracterización mecánica de las mezclas del PP-r y PP-g-MAH con fibra de vidrio. A medida que se aumenta la cantidad de fibra de vidrio en la mezcla el procesamiento es más difícil. Con 30 phr de compuesto que contiene 30 % de fibra de vidrio en peso todavía es fácil el manejo del polímero pero a 50 phr es bastante complicado tener un proceso continuo.

De acuerdo a la Tabla 12, se observa que la deformación a la fractura disminuye conforme se agrega fibra de vidrio haciendo que el material presente

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

una menor tenacidad. Esta propiedad disminuye aproximadamente de 70 MPa para PP-r hasta 4 MPa para PP-r 50 PPFV. Otra propiedad que tiende a disminuir es la resistencia al impacto de 1200 J/m hasta 200 J/m, indicando que se necesita menor energía para su ruptura.

El módulo de Young tiene un comportamiento distinto a todas las demás propiedades; primero disminuye para PP-r 10PPFV para posteriormente regresar a los valores originales con 30 phr del compuesto que contiene fibra de vidrio y de ahí sigue aumentando el valor conforme aumenta la fibra de vidrio.

Las propiedades que aumentan conforme al PP-r y el PP-g-MAH puros son la resistencia a la fractura y resistencia a la tensión. La primera propiedad no presenta cambios drásticos con las primeras 4 mezclas pues sólo varía hasta un 28 %; pero en la quinta mezcla donde se agregan 50 phr de PP-FV esta propiedad aumenta hasta un 85 %. En cambio la segunda propiedad aumenta gradualmente, aproximadamente un 18 % por cada 10 phr de polipropileno con fibra de vidrio.

Tabla 12. Pruebas mecánicas de PP-r y PP-g-MAH con Fibra de vidrio.

			Resistencia tensión	Módulo Young	Resistencia tension a fractura	Tenacidad	Deformación a fractura	Izod Impacto ranurado
	Mezcla	% PP-FV	MPa	MPa	MPa	MPa	%	J/m
PPr-10 PPFV	A	10	19.3	503	15.3	36	224	688
PPr-20 PPFV	B	20	22.1	526	15.9	15.7	84	496
PPr-30 PPFV	C	30	24.2	562	17	10	48	374
PPr-40 PPFV	D	40	26.1	690	18.3	8.5	38	280
PPr-50 PPFV	E	50	28.2	720	25.8	3.9	16	263
PPr-g-MAH- 10PPFV	F	10	19.3	420	15.1	50	322	742
PPr-g-MAH- 20PPFV	G	20	21.5	501	15.5	18.2	104	504
PPr-g-MAH- 30PPFV	H	30	23.5	571	16.1	11.1	56	362
PPr-g-MAH- 40PPFV	I	40	26.6	604	17.7	7.6	35	275
PPr-g-MAH- 50PPFV	J	50	27	623	25.7	3.7	30	224

Las mezclas con PP-r y PP-g-MAH se comportaron prácticamente igual indicándonos que el MAH está reaccionando directamente con el negro de humo del PP-r en vez de reaccionar con el PP. Esto se puede corroborar con los resultados obtenidos en infrarrojo.

Como conclusión de esta primera parte se observa que las mejores propiedades se le atribuyen a las mezclas C, D, H e I; las cuales contiene 30 y 40 phr de polipropileno con fibra de vidrio respectivamente. Estas mezclas se usarán para la futura experimentación, del paso 4, después de decidir la cantidad de arcilla con la que se procederá trabajar.

En la Tabla 13 se presentan los resultados del paso experimental tres que corresponde a la mezcla de PP-r y PP-g-MAH con arcilla, con y sin modificación química. En este paso se observa que la diferencia entre el PP-r y PPr-g-MAH es mínima, confirmando las conclusiones del paso anterior.

En esta ocasión todas las propiedades tienden a disminuir del valor original con la adición de arcilla. En la resistencia a la fractura, Módulo de Young, resistencia a la tensión y resistencia al impacto se observa que a 2 phr las propiedades incrementan para posteriormente decaer nuevamente. En el caso de la deformación a la fractura y tenacidad el comportamiento es inverso, siendo que a 2 phr se tiene el valor mínimo para después aumentar hasta llegar prácticamente al valor inicial.

Las mezclas de polipropileno y arcilla modificada con L-lisina presentan mejores propiedades que aquellas que no contienen arcilla modificada químicamente. A pesar de que la diferencia no es notable, se puede observar que al utilizar la arcilla modificada, las propiedades no varían frecuentemente entre una concentración y otra, como pasa con las mezclas que contienen arcilla sin modificar.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como conclusión de esta tercera parte se observa que el injerto de MAH no tiene efecto alguna sobre las propiedades mecánicas por lo que en los futuros experimentos solo se trabajará con PP-r. Las mejores propiedades mecánicas se observaron con las mezclas que contienen arcilla a 2 phr, es decir las mezclas L y T.

Con los resultados obtenidos de este paso y el anterior se procederá a trabajar con mezclas de 2 phr y de 30 y 40 phr de PP-FV.

Tabla 13. Pruebas mecánicas de PP-r y PPr-g-MAH con arcilla con y sin modificación química con L-lisina

			Resistencia tensión	Módulo Young	Resistencia tension a fractura	Tenacidad	Deformación a fractura	Izod Impacto ranurado
	Mezcla	phr arcilla	MPa	MPa	MPa	MPa	%	J/m
PPr 1Ben	K	1	15.2	561	14	66.3	508	997
PPr 2Ben	L	2	15.5	583	14.1	64.9	488	1097
PPr 3 Ben	M	3	15.4	604	14	66.4	508	772
PPr 4 Ben	N	4	15.6	636	14.7	71.4	525	839
PPr-g-MAH 1Ben	O	1	15.3	465	13.8	66.1	508	793
PPr-g-MAH 2Ben	P	2	15.7	495	13.9	63.5	479	1160
PPr-g-MAH 3Ben	Q	3	15.1	450	13.4	63	495	606
PPr-g-MAH 4Ben	R	4	15.5	488	14	69.5	527	726
PPr- 1 BenLi	S	1	15.9	604	14.2	68.7	503	1040
PPr- 2 BenLi	T	2	15.6	605	14.2	67.7	508	1078
PPr- 3 BenLi	U	3	15.6	610	14.3	68.4	512	1041
PPr- 4 BenLi	V	4	15.7	596	14.2	69.1	520	776
PPr-g-MAH 1BenLi	W	1	15.5	480	13.8	66.6	508	790
PPr-g-MAH 2BenLi	X	2	15.6	441	13.9	67.2	509	980
PPr-g-MAH 3BenLi	Y	3	15.3	441	13.8	66	508	1032
PPr-g-MAH 4BenLi	Z	4	15.7	483	14	68.7	517	907

En la Tabla 14 se presentan los resultados de las mezclas de 2 phr con 30 y 40 phr de PP-FV respectivamente. Estos resultados presentan que la deformación a la fractura, resistencia al impacto y la tenacidad disminuyen con la adición de

fibra de vidrio, además de que no existe gran diferencia entre el uso de arcilla modificada y sin modificación química. También se observa que la diferencia en estas propiedades con la adición de 40 y 50 phr de polipropileno con fibra de vidrio no varía mucho, es prácticamente el mismo valor. Al comparar estos resultados con aquellos que solo contienen PP-FV, se observa que el comportamiento es el mismo y los valores difieren por sólo un 6 %.

Por otro lado, el Módulo de Young y la resistencia a la tensión aumentan gradualmente con la adición del polipropileno con fibra de vidrio. En el caso del Módulo de Young, al comparar estos resultados con los de las muestras que solo contienen PP-FV (mezclas A, B, C, D y E) se tiene que las mezclas que contienen de 0 a 30 phr de PP-FV presentan un comportamiento decreciente y de 40 phr en adelante de PP-FV las mezcla aumenta sus valores en esta propiedad comportándose de la misma manera que las mezclas que contienen polipropileno con fibra de vidrio y arcilla. En cambio, para la resistencia a la tensión, las mezclas de polipropileno con fibra de vidrio y polipropileno reciclado (mezclas A, B, C, D y E) y las mezclas de polipropileno con fibra de vidrio, arcilla y polipropileno reciclado (mezclas AA, BA, CA y DA) presentan el mismo comportamiento; aunque aquellas que solo contienen polipropileno con fibra de vidrio, es decir las primeras mezclas, presentan mejores propiedades que las últimas.

Para la resistencia a la fractura se tiene que las mezclas que sólo contienen polipropileno con fibra de vidrio (mezclas A, B, C, D y E) son hasta 50 % mejores que aquellas que contienen arcillas y polipropileno con fibra de vidrio (mezclas AA, BA, CA y DA).

Como resultado final se decidió utilizar las mezclas que contienen 2 phr de arcilla, con y sin modificación química, y 30 phr de polipropileno con fibra de vidrio para la última parte de la experimentación; ya que son las mezclas que presentan las mejores propiedades mecánicas comparadas con las del polímero original.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 14. Pruebas mecánicas de PP-r con 2 phr de arcilla, con y sin modificación química con L-lisina y Fibra de vidrio

			Resistencia tensión	Módulo Young	Resistencia tension a fractura	Tenacidad	Deformación a fractura	Izod Impacto ranurado
	Mezcla	% fibra	MPa	MPa	MPa	MPa	%	J/m
PPr- 2BEN – 30PPFV	AA	30	21	739	11	9	50	380
PPr- 2BENLi–30PPFV	BA	30	22	841	12	13	70	392
PPr- 2BEN – 40PPFV	CA	40	23	875	15	10	55	344
PPr- 2BENLi–40PPFV	DA	40	23	893	14	11	57	338

Como última parte de la experimentación se procedió adicionar un aditivo para poder mejorar las propiedades del material virgen. Se usó como aditivo polipropileno virgen injertado con anhídrido maléico (PP-g-MAH) obtenido por medio de extrusión reactiva, para que las arcillas reaccionaran directamente con el aditivo y así se obtuviera una afinidad completa de las arcillas sobre el nanocompuesto que se obtiene como producto final.

Las mezclas que se utilizaron contienen 2 phr de arcilla, 30 phr de polipropileno con fibra de vidrio y aditivos. Los resultados finales se pueden observar en la Tabla 15. Se observa que prácticamente todas las propiedades tienden a aumentar y que los valores no difieren mucho al aumentar la cantidad de aditivo adicionado. Las mejores propiedades comparadas con el material virgen se obtienen con la primera adición de aditivo, esto es a 5 phr de aditivo.

El módulo de Young incrementó 24 % y 47 % con el uso de aditivo y arcilla sin modificar y modificada químicamente, respectivamente. Además, la resistencia a la tensión también tiende a mejorar 36 % y 41 %.

La mejora de las propiedades sirvió para obtener un material más rígido (con mayor módulo elástico) y con una deformación a la fractura que se encuentre entre en 40-80 %, para poder utilizarlo en la producción de perfiles extrudidos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 15. Pruebas mecánicas de PP-r con 2 phr de arcilla, con y sin modificación química con L-lisina, 30 phr de Fibra de vidrio y Aditivo

			Resistencia tensión	Módulo Young	Resistencia tension a fractura	Tenacidad	Deformación a fractura	Izod Impacto ranurado
	Mezcla	phr Aditivo	MPa	MPa	MPa	MPa	%	J/m
PPr- 2BEN – 30PPFV	EA	5	22	843	15	14	76	498
PPr- 2BEN – 30PPFV	FA	10	24	913	16	11	55	417
PPr- 2BEN – 30PPFV	GA	15	24	894	16	11	53	424
PPr- 2BEN – 30PPFV	HA	20	24	893	16	11	56	459
PPr- 2BENLi –30PPFV	IA	5	23	958	16	10	49	434
PPr- 2BENLi –30PPFV	JA	10	22	868	15	12	63	441
PPr- 2BENLi –30PPFV	KA	15	22	841	15	10	53	438
PPr- 2BENLi –30PPFV	LA	20	23	849	14	10	50	672

4.2. Propiedades térmicas

Con la Tabla 16, donde se presentan los resultados de las pruebas de calorimetría diferencial de barrido de las distintas formulaciones, se puede concluir que la adición de arcilla, polipropileno con fibra de vidrio y aditivos no afecta la cristalinidad del polipropileno reciclado utilizado como materia prima, ya que no se muestran cambios significativos en la cristalinidad de las distintas mezclas.

La cristalinidad se obtiene dividiendo la entalpía de fusión experimental entre la entalpía teórica de fusión del polipropileno cristalino al 100 %, la cual es $\Delta H_0 = 207.1 \text{ J/g}$.⁵⁸

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_0}$$

Tabla 16. Resultados de calorimetría diferencial de barrido

	Mezcla	ΔH	Cristalización (%) X_c
	PPr negro	39.54	19.09
L	PPr - 2 Ben	40.32	19.47
T	PPr - 2 BenLi	38.1	18.40
	PPr-g-MAH	39.28	18.97
P	PPr-g-MAH- 2Ben	40.3	19.46
X	PPr-g-MAH -2 BenLi	39.74	19.19
EA	PPr-2Ben-30PPFV-5Adi	40.73	19.67
IA	PPr-2BenLi-30PPFV-5Adi	35.58	17.18

Con los resultados de las pruebas de termogravimetría se observa que la arcilla bentonita a 210°C, que es la temperatura a la que se trabajó, pierde el 7.28% en peso y que la L-lisina pierde el 0.94 %.

Al modificar la arcilla químicamente con la L-lisina, esta sólo llega a perder el 5.2 % en peso a la misma temperatura de procesamiento. Esto indica la interacción entre la arcilla y la L-lisina y que la unión de ambas tiene como resultado un producto con mayor estabilidad térmica, ya que tiene menor pérdida de peso.

En el Anexo I se muestran los termogramas de los resultados de las pruebas de DSC y TGA utilizadas en esta parte de la experimentación.

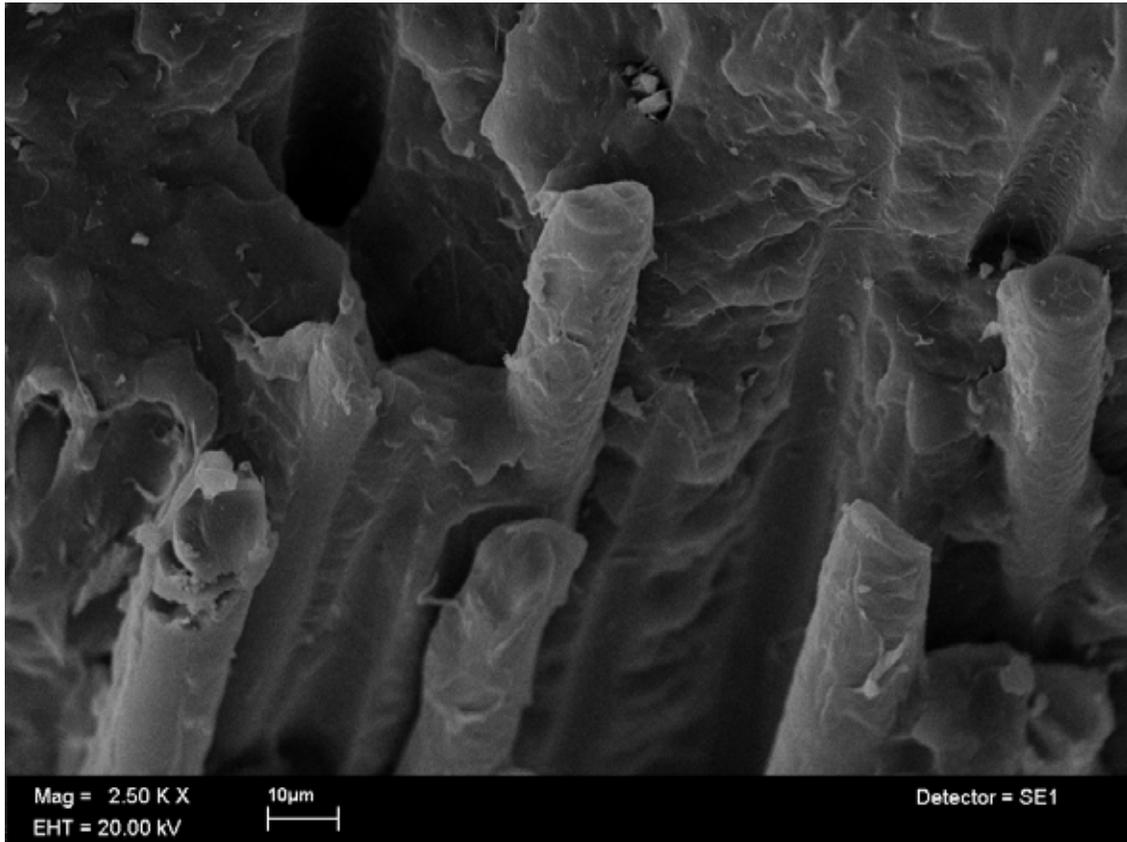
4.3. Microscopía de barrido

En la Figura 18 se muestra como se encuentran las fibras de vidrio en el polipropileno utilizado para las mezclas con el PP-r.

En la Figura 19 se observa la morfología del PP-r y al compararla con la Figura 20, que pertenece al polipropileno injertado con MAH, no se observa gran

diferencia en ésta, lo que induce a pensar que el MAH no llega a injertarse en el PP sino que reacciona con el otro componente del material, el negro de humo.

Fig. 18 Polipropileno con Fibra de Vidrio al 30%



Sin embargo, si comparamos las Figuras 21 y 22, donde se observan las mezclas de PP-r y PP-r-g-MAH con fibra de vidrio a 30 phr, respectivamente; se observa que el MAH tiene un efecto sobre el PP-r haciéndolo ligeramente más dúctil, indicándonos que se necesita más energía para su deformación. Este cambio se observa en la morfología de las muestras, la muestra de PP-r con fibra de vidrio presenta una superficie más lisa comparada con la que contiene MAH, la cual tiene una superficie desgarrada. Esto se puede explicar debido a que el polipropileno que viene con la fibra de vidrio no contiene negro de humo y reacciona directamente con el MAH injertado previamente en el PP-r.

En contraste al comparar la mezcla de la Fig. 23 que contiene PP-r y 2 phr de arcilla y la de la Fig. 24 que es de PP-r-g-MAH y 2 phr de arcilla, no se logra observar una notoria diferencia en la morfología, como sucedió con las mezclas que contenían solamente fibra de vidrio. Se logra observar lo mismo con las propiedades mecánicas entre estas mezclas.

En la Fig. 25 se muestra la morfología de la mezcla que contiene polipropileno reciclado con 2 phr de Arcilla y 30 phr de FV. En esta imagen se pueden observar partículas de arcilla sin exfoliar.

En el caso de la Fig. 26 se observa la mezcla de polipropileno reciclado con 2 phr de arcilla modificada químicamente con L-lisina y 30 phr de FV. Aquí se observa como la fibra de vidrio interactúa y se adhiere mejor a la matriz polimérica. En este tipo de mezcla también se pueden observar pequeñas partículas de arcilla sin exfoliar.

Al comparar las últimas 2 imágenes que pertenecen a las mezclas de polipropileno reciclado con 2 phr de arcilla, 30 phr de FV y 5 phr de aditivo (Fig. 27) y de polipropileno reciclado con 2 phr de arcilla modificada químicamente con L-lisina, 30 phr de FV y 5 phr de aditivo (Fig. 28), se observa que la primera mezcla presenta mayor cantidad de partículas de arcilla no exfoliadas que la segunda. En estas imágenes se pueden observar las fibras de vidrio fracturadas por la fuerza de deformación aplicada en las pruebas de impacto Izod.

Fig.19 Polipropileno reciclado

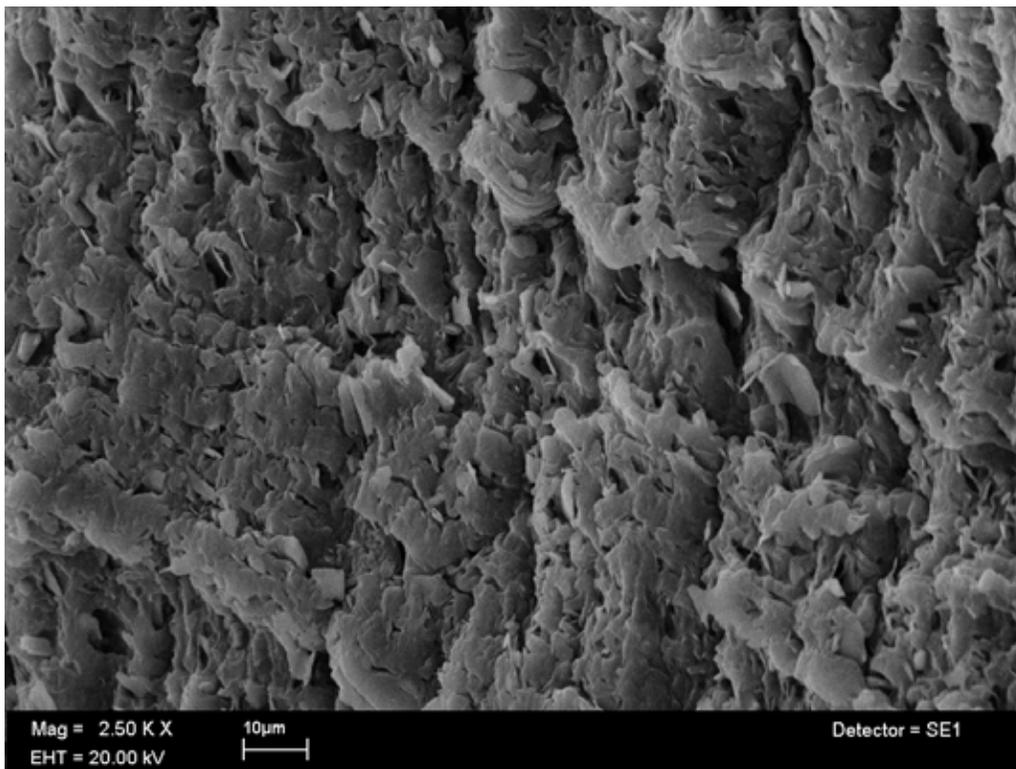


Fig. 20 Polipropileno reciclado injertado con MAH

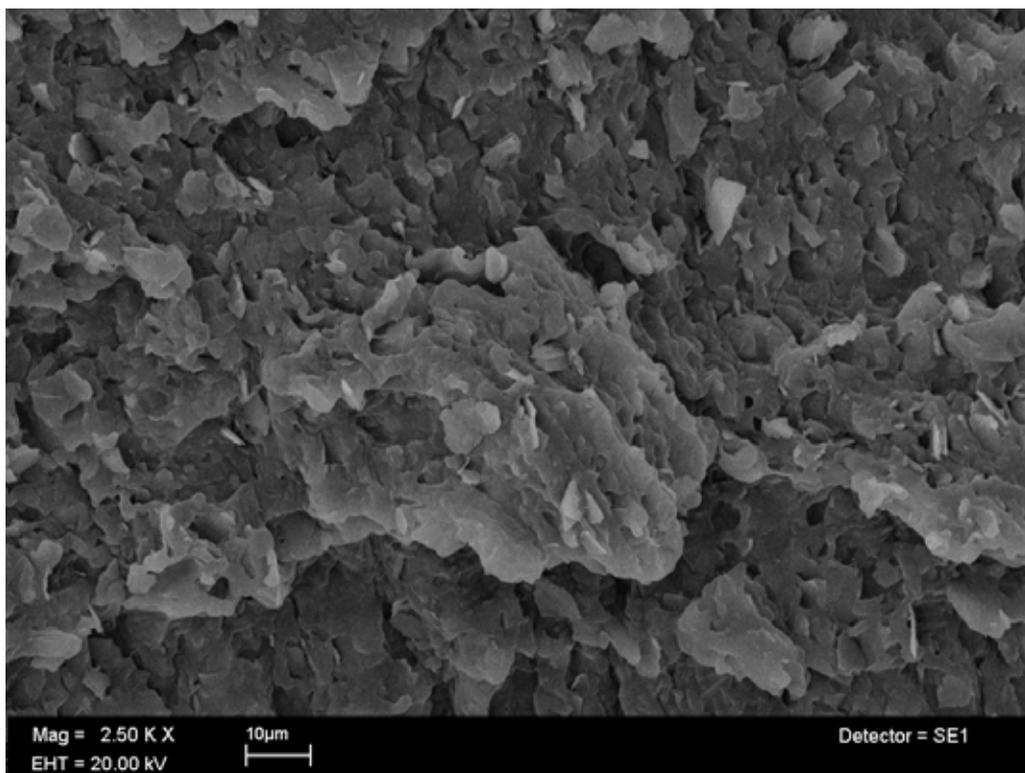


Fig.21 Polipropileno reciclado con 30 phr de Fibra de Vidrio

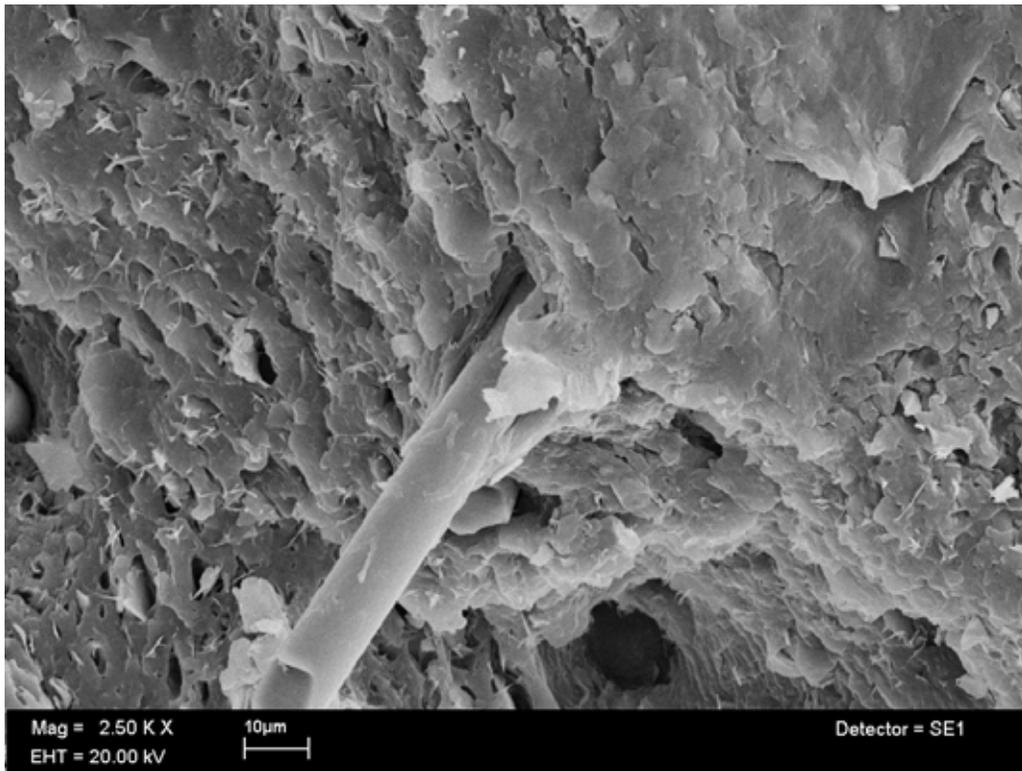


Fig. 22 Polipropileno reciclado injertado con MAH con 30 phr de Fibra de Vidrio

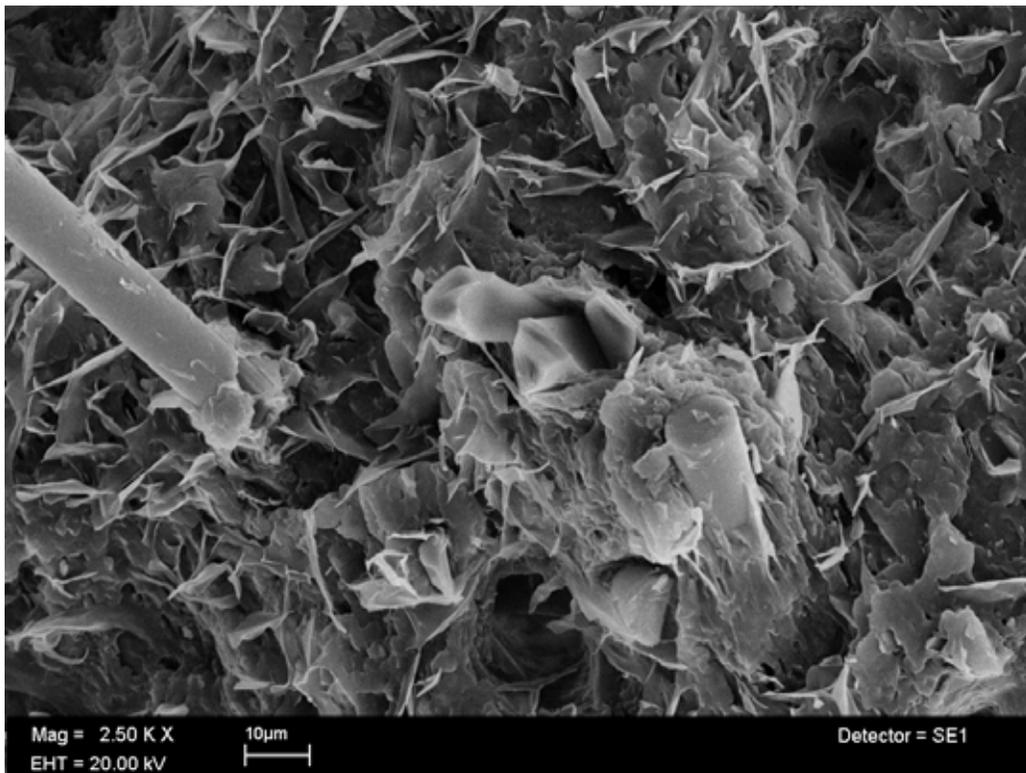


Fig. 23 Polipropileno reciclado con 2 phr de Arcilla

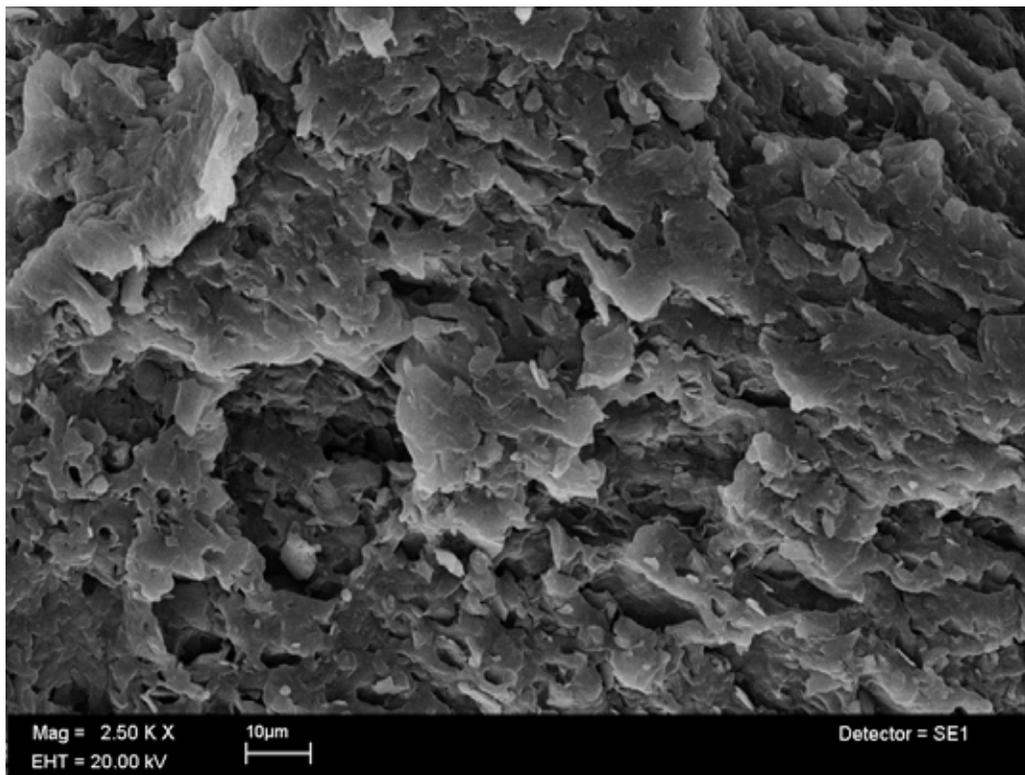


Fig. 24 Polipropileno reciclado injertado con MAH con 2 phr de Arcilla

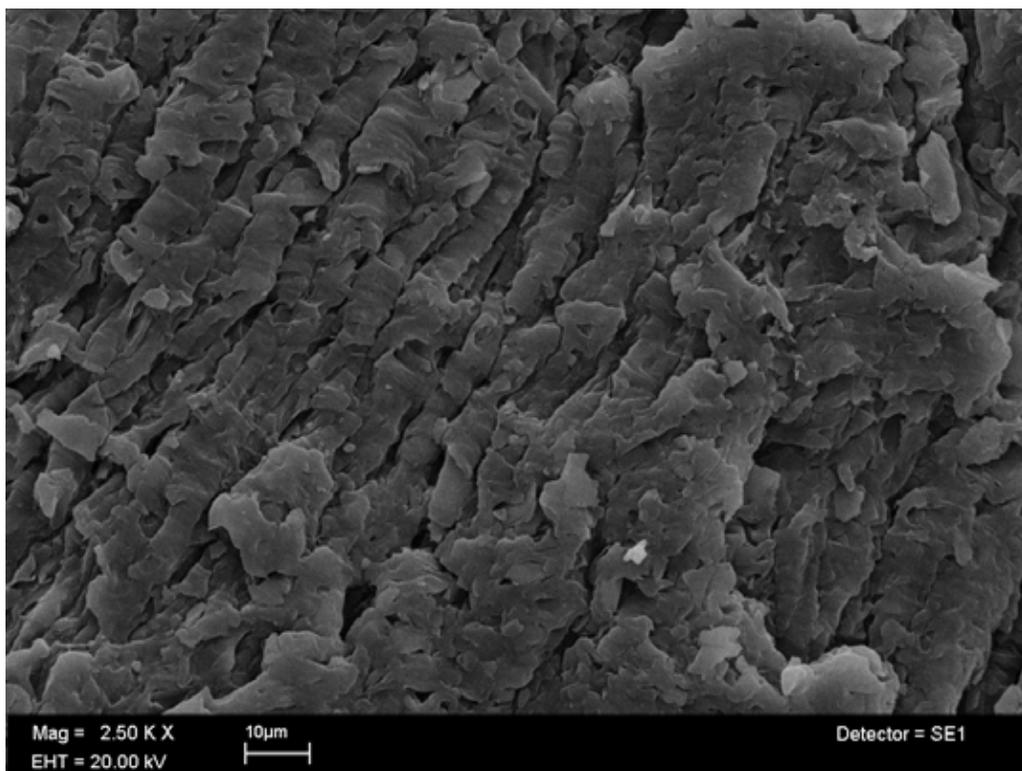


Fig. 25 Polipropileno reciclado con 2 phr de Arcilla y 30 phr de FV

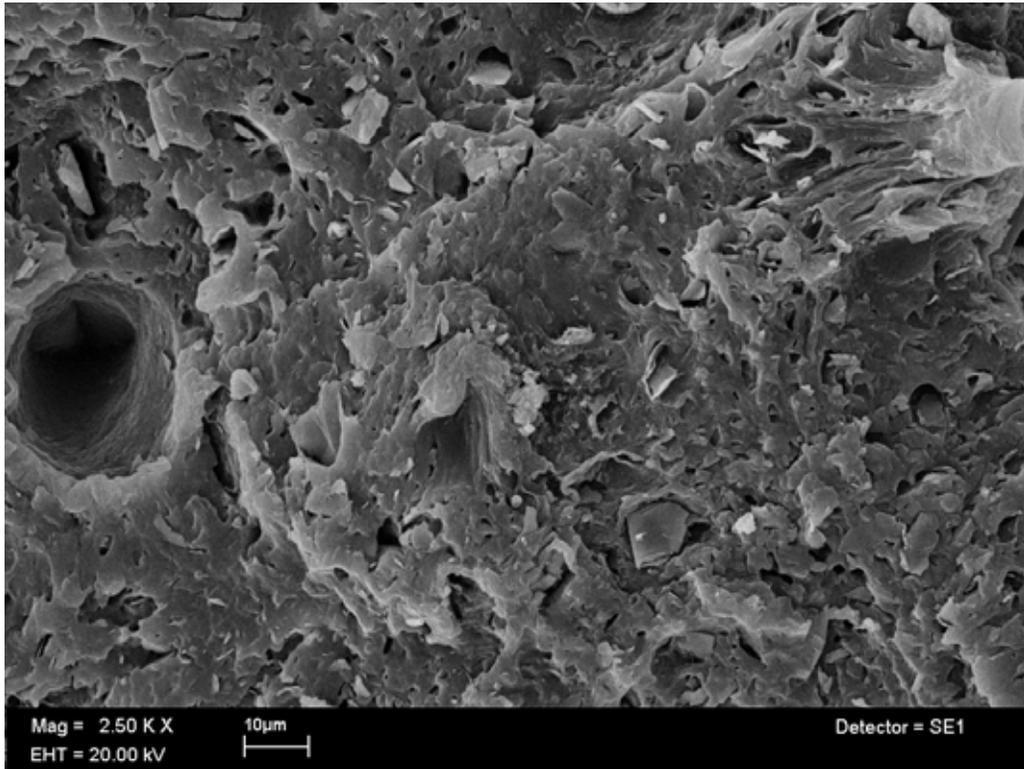


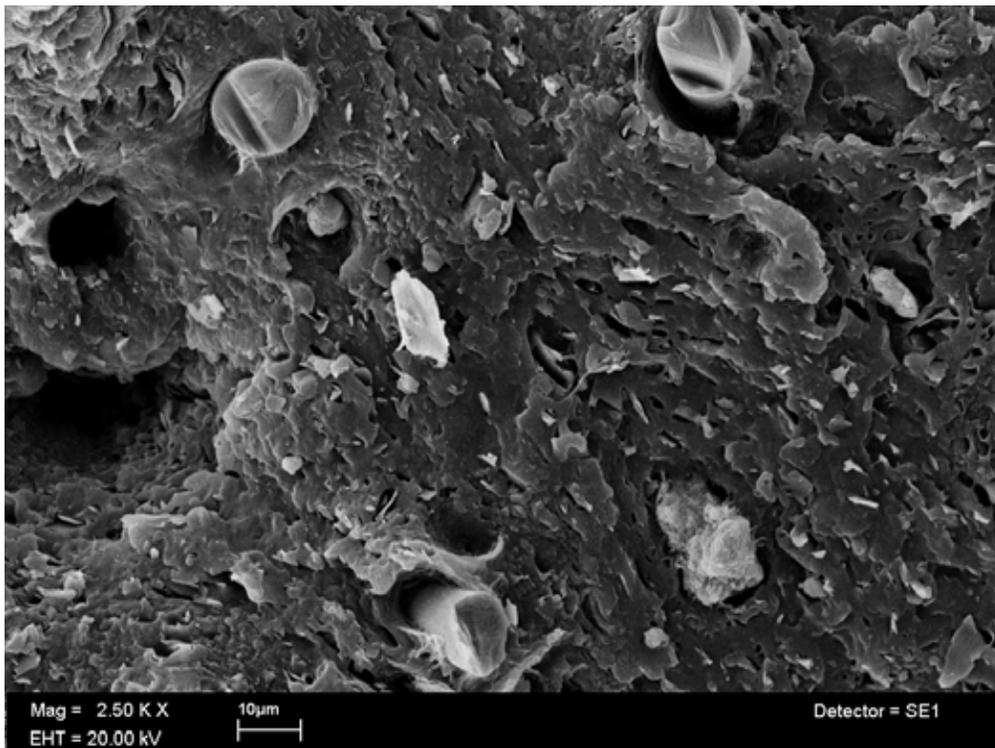
Fig. 26 Polipropileno reciclado con 2 phr de Arcilla modificada con L-lisina y 30 phr de FV



Fig. 27 Polipropileno reciclado con 2 phr de Arcilla, 30 phr de FV y 5 phr de Aditivo



Fig. 28 Polipropileno reciclado con 2 phr de Arcilla modificada con L-lisina, 30 phr de FV y 5 phr de Aditivo



4.4. Análisis de Infrarrojo

Los grupos oxigenados en la superficie de los materiales con carbón se descomponen al someterlos al calor, liberando CO y CO₂ a diferentes temperaturas respectivamente. Los anhídridos carboxílicos liberan ambos compuestos produciendo picos a 1780 y 1840 cm⁻¹. Cabe mencionar que la distinción clara de los ciclos anhídridos no es posible debido a que este método solo se aplica a carbonos altamente oxigenados.^{59,60}

A continuación se muestra una tabla con los principales grupos funcionales encontrados en las superficies de materiales a base de carbón.⁶⁰

Tabla 17. Picos característicos del IR

Grupo o enlace	Picos-Regiones (cm ⁻¹)		
	1000-1500	1500-2050	2050-3700
C-O en éteres	1000-1300		
Alcoholes	1049-1276		3200-3640
Grupos fenólicos:			
C-OH	1000-1220		
O-H	1160-1200		2500-3620
Carbonatos; carboxilo-carbonato	1100-1500	1590-1600	
C=C aromático		1585-1600	
Quinona		1550-1680	
Ácidos carboxílicos	1120-1200	1665-1760	2500-3300
Lactonas	1160-1370	1675-1790	
Anhídridos Carboxílicos	980-130	1740-1880	
C-H			2600-3000

C. Nakason⁶¹ y colaboradores encontraron que la ausencia de MAH sin reaccionar en polipropileno se puede comprobar con la desaparición de la banda característica a 698 cm⁻¹ (perteneciente al enlace C=C del MAH), mientras que el polímero injertado presenta dos bandas características, una muy clara e intensa que se encuentran en la región entre 1780-1784 cm⁻¹ y otra de menor intensidad a 1854 cm⁻¹.

En el análisis de infrarrojo de esta experimentación no se logran distinguir los picos del anhídrido maléico debido a que la cantidad utilizada es muy pequeña y la sensibilidad del equipo no es suficiente para lograr determinar si el MAH se encuentra presente en nuestro polímero.

Se sabe que si existe la presencia del MAH en el polipropileno virgen debido a que al extruirlo toma una coloración amarilla y su estructura es menos densa. En el caso del polipropileno reciclado no se logra observar el cambio de coloración debido a la presencia del negro de humo, pero su estructura también presenta el mismo cambio. Asimismo, se puede demostrar la presencia del MAH con las pruebas mecánicas, ya que presentan distintas propiedades que aquellas que no presentan MAH en su formulación.

En el Anexo II se muestran los espectros de infrarrojo de los resultados de las pruebas de IR utilizadas en esta parte de la experimentación.

4.5. Pruebas reológicas

De la Figura 29, donde se muestran los resultados de viscosidad vs rapidez de corte del polipropileno reciclado negro (PP-negro), PP-negro con adición de 2 phr de bentonita sin modificar (PP-2Ben) y PP-negro con adición de 2 phr de bentonita modificada con L-lisina (PP-2BenLi), se tiene que la conducta reológica no presenta cambios significativos que indiquen cambios estructurales del material reciclado. Las tres formulaciones presentan el fenómeno de adelgazamiento al corte.

Cuando al PP-2Ben se le formula con 30 phr de polipropileno con fibra de vidrio (PP-2Ben-30FV), ver Figura 30, la viscosidad cortante se incrementa aún a bajos regímenes de rapidez de corte (0.1 s^{-1}) en comparación con el PP-negro, indicando la influencia de las fibras en el flujo del material. Sin embargo, al

adicionar 5 phr de aditivo a esta formulación (PP-30V-2Ben-5Adi), la viscosidad al corte disminuye de manera importante, pero siguiendo el mismo comportamiento de adelgazamiento al corte. Se piensa que el aditivo le confiere una mayor movilidad molecular a esta formulación debido a que éste tiene afinidad con las nanopartículas de arcilla y negro de humo integradas en el material. Las nanopartículas de arcilla al orientarse en el sentido de flujo disminuyen la resistencia a éste por lo que el esfuerzo al corte es menor, comparado con la formulación PP-2Ben-30FV y con PP-negro. El adelgazamiento al corte es una indicación que las nanopartículas están siendo exfoliadas, dispersadas y distribuidas de una manera homogénea en la matriz polimérica.⁶²

Por otro lado, cuando al PP-2Ben-Li se le formula con 30 phr de polipropileno con fibra de vidrio la viscosidad disminuye a bajos regímenes de rapidez de corte ($0.01-0.1 \text{ s}^{-1}$) comparado con el PP-negro, ver Figura 30, señalando una menor estructura en el material, debido tal vez al mayor volumen de las fibras y arcilla con el aminoácido intercalado. También, a bajas rapidezces de corte la formulación con 5 phr de aditivo, PP-30Ben-Li-5Adi, presenta una mayor disminución en viscosidad con respecto al PP-negro.

De los resultados de la Tabla 18, se puede señalar que para una viscosidad específica (arbitraria, aprox. $1200 \text{ Pa}\cdot\text{s}$) el esfuerzo de corte necesario para el flujo del material es bastante diferente para cada una de las formulaciones. Así por ejemplo, para el material polipropileno reciclado negro es necesario un esfuerzo de 1293 Pa pero para la formulación PP-30FV-2BEN-5ADI sólo se requieren de 218 Pa . Esta gran diferencia podría constituir un ahorro sustantivo de energía eléctrica en un proceso de producción a escala industrial, además de que esta formulación también presenta uno de los mayores módulos elásticos obtenidos (843 MPa).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Aunque la formulación PP-g-MAH también muestra un esfuerzo de corte bajo (310 MPa), comparativamente con las demás formulaciones de la Tabla, las propiedades mecánicas son inferiores a las del polipropileno reciclado negro.

Tabla 18 Resultados de pruebas reológicas

Mezcla	Viscosidad (Pa.s)	Esfuerzo de corte (Pa)
PP-negro	1236	1293
PP-g-MAH	1157	310
PP-2BEN	1181	3090
PP-2BEN-Li	1243	2072
PP-2BEN-30FV	1209	3272
PP-2BEN-Li-30FV	1198	1283
PP-30FV-5AD	1196	1278
PP-30FV-2BEN-5ADI	1297	218
PP-30FV-2BEN-Li-5ADI	1200	791

Figura 29. Resultados de reología de PP-r con arcilla

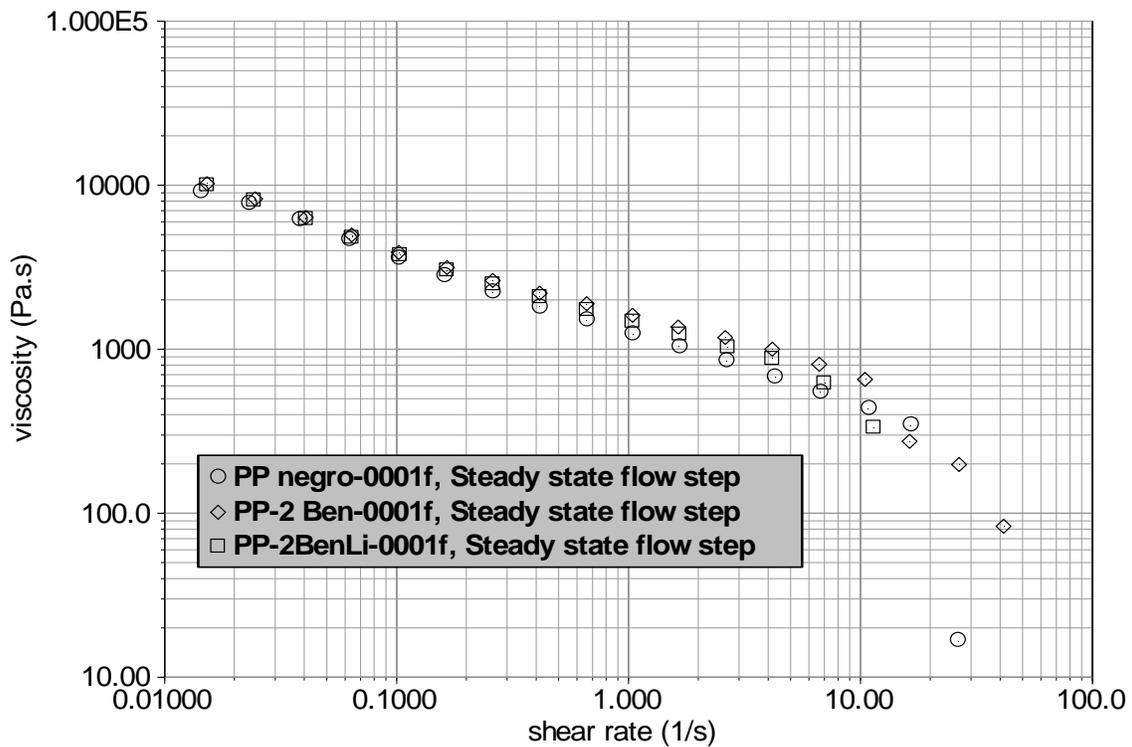
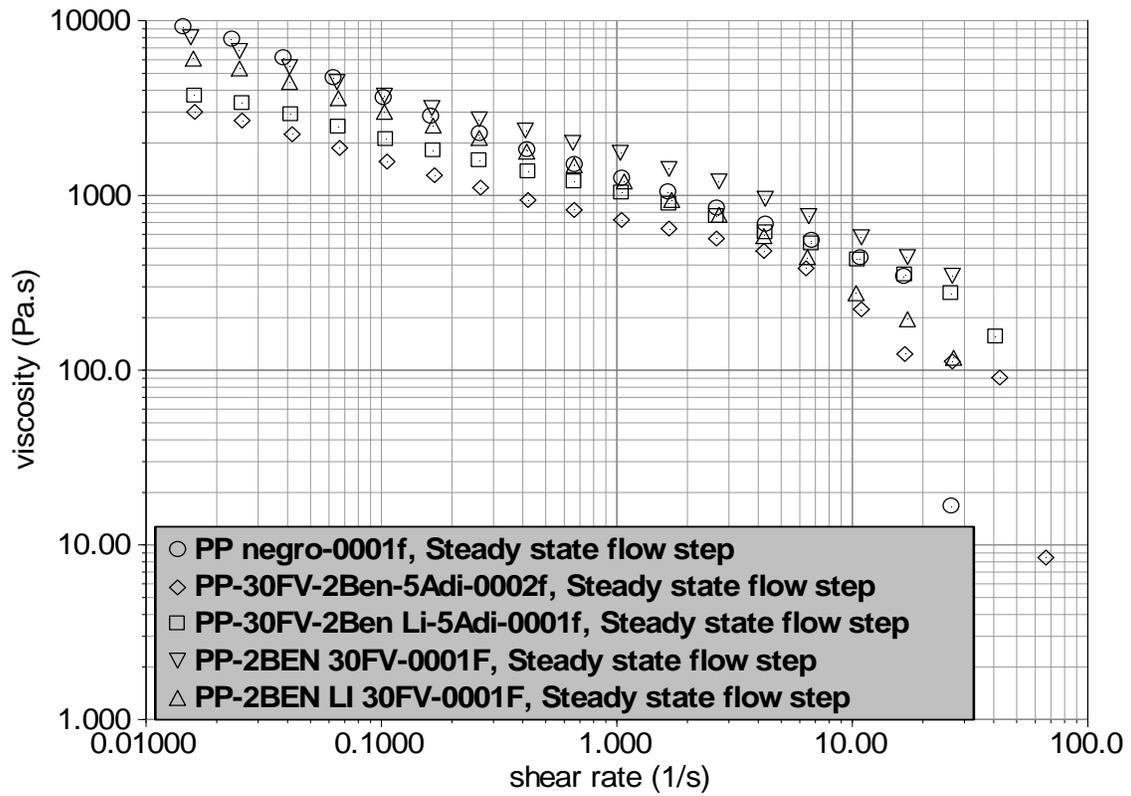


Figura 30. Resultados de reología de las mezclas con arcilla, fibra de vidrio y aditivo



CONCLUSIONES

Al hacer la primera parte del experimento se observó que las mejores propiedades mecánicas, comparadas con el PP-r y PP-r-g-MAH (injertado), eran aquellas que contenían un 30 y 40 phr de polipropileno con fibra de vidrio. En cuanto al PP-r mezclado con arcilla, sin y con modificación química con L-lisina, se tiene que el incremento en propiedades se obtuvo con un 2 phr de arcilla en la formulación. Al comparar los resultados obtenidos entre las mezclas con PPr puro e injertado, se observó que el MAH no tiene algún efecto en las propiedades mecánicas por lo que se decidió que para los experimentos siguientes se trabajaría con PP-r sin injertar.

Los siguientes experimentos realizados fueron con PP-r con 2 % de arcilla (sin y con modificación química) a 30 y 40 phr de polipropileno con fibra de vidrio. Después de realizar las pruebas mecánicas correspondientes, se observó que aún se necesitaban mejorar las propiedades por lo que se decidió adicionar PP virgen injertado con MAH, como aditivo, a la mezcla que contenía 30 phr de polipropileno con fibra de vidrio, ya que era la mezcla que mejores propiedades presentaba.

Con los resultados obtenidos se concluyó que el MAH reacciona directamente con el negro de humo, que contiene el material, en lugar de reaccionar con el PP-r. Por lo anterior fue necesario añadir PP injertado con MAH como aditivo, para mejorar las propiedades mecánicas del producto final. Las mezclas con mejores propiedades fueron aquellas que contenían 30 phr de polipropileno con fibra de vidrio, 2 phr de arcilla (con y sin modificar) y 5 phr de aditivo.

Con las pruebas de IR se logró comprobar que el MAH reaccionaba con el negro de humo en vez de reaccionar con el PP, haciendo que el injerto de MAH sobre la materia prima no fuera de gran relevancia para el mejoramiento de las propiedades.

Las pruebas de DSC nos indicaron que la adición de distintas partículas a la materia prima no modificaba la cristalización de éste. Sin embargo por TGA se observó que la arcilla con L-lisina crea una arcilla más estable térmicamente, capaz de soportar mayor temperaturas sin perder gran cantidad de peso.

Con respecto a las pruebas reológicas, se observó que la simple adición de arcilla al polipropileno reciclado no presenta efecto alguno sobre la viscosidad del material. En cambio, al adicionar la fibra de vidrio o la arcilla modificada con L-lisina se observa un cambio en la viscosidad cortante a bajos regímenes de rapidez de corte con respecto al polipropileno reciclado. El adelgazamiento de corte observado en todas las mezclas nos indica que las nanopartículas injertadas en la matriz polimérica se encuentran exfoliadas, dispersadas y distribuidas de manera homogénea.

Por último, se observó que la mezcla que contiene 30 phr de polipropileno con fibra de vidrio, 2 phr de bentonita y 5 phr de aditivo (mezcla PP-30FV-2BEN-5ADI) es la que requiere el menor esfuerzo de corte, disminuyéndose un 83% del esfuerzo necesario para el polipropileno reciclado.

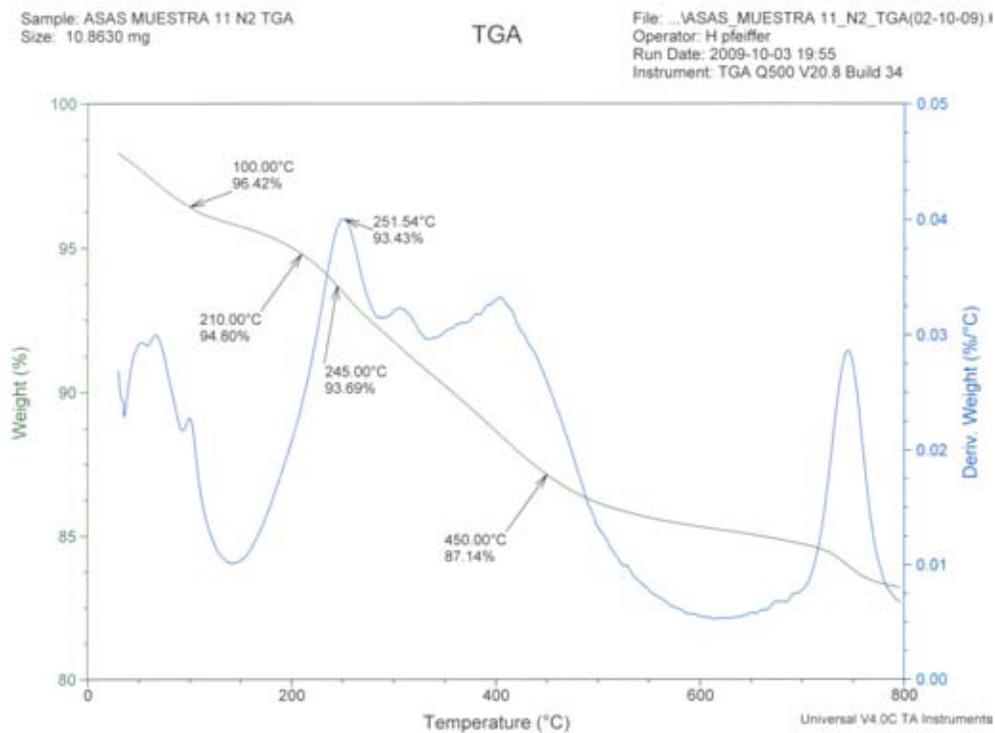
El producto final cumplió con los requerimientos físico-mecánicos para poder obtener perfiles por extrusión y ser aplicado, por ejemplo, en la fabricación de varas para jitomate, perfiles para cercas, láminas planas y acanaladas, tarimas, etc., ya que se logró un material más rígido, es decir con mayor módulo elástico al ser comparado con el polietileno negro reciclado. Además la deformación a la fractura se modificó hasta encontrarse entre los valores de 40 y 80 % del valor original, que era lo que se buscaba como objetivo al principio del trabajo.

TRABAJO FUTURO

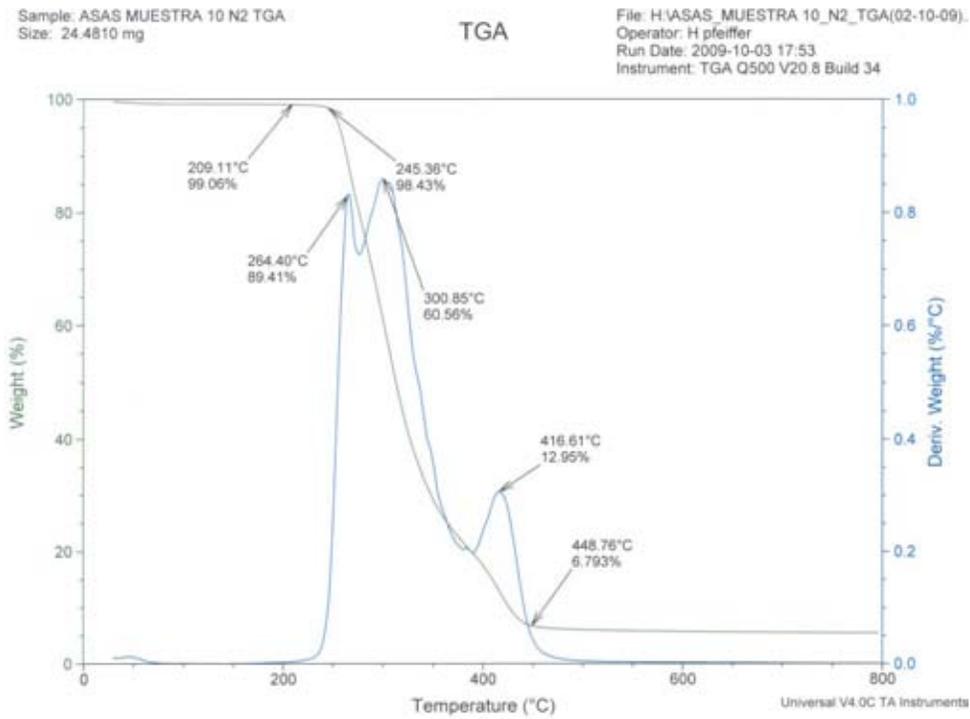
- Extrapolar estos resultados en la utilización de polipropileno reciclado de acumuladores de automóviles y reciclado de cuerdas de rafia utilizadas en empaques.
- Investigar el efecto del anhídrido maléico en compuestos que contengan negro de humo y su correlación con las propiedades mecánicas.
- Investigar el efecto de otro intercalante en la arcilla sobre las propiedades de polipropilenos cargados con negro de humo.
- Producir a nivel planta piloto perfiles para ser utilizados como varas de soporte para siembra de jitomate.
- Estudio del efecto de pH en la modificación química de la L-lisina.

ANEXO I

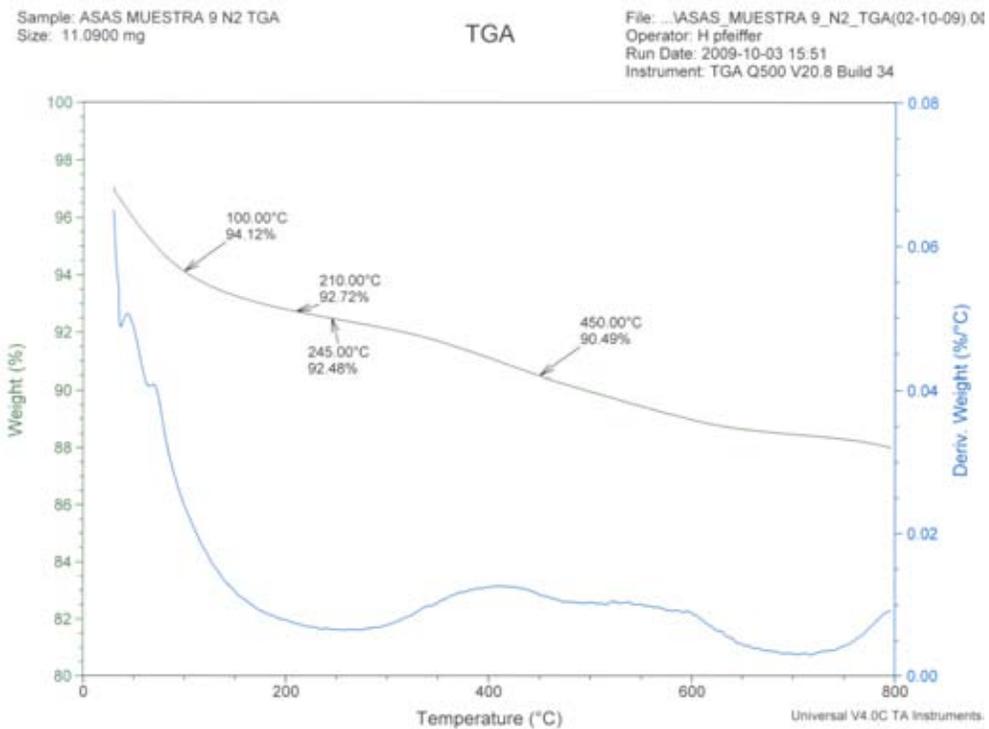
TGA de la Bentonita modificada con L-lisina



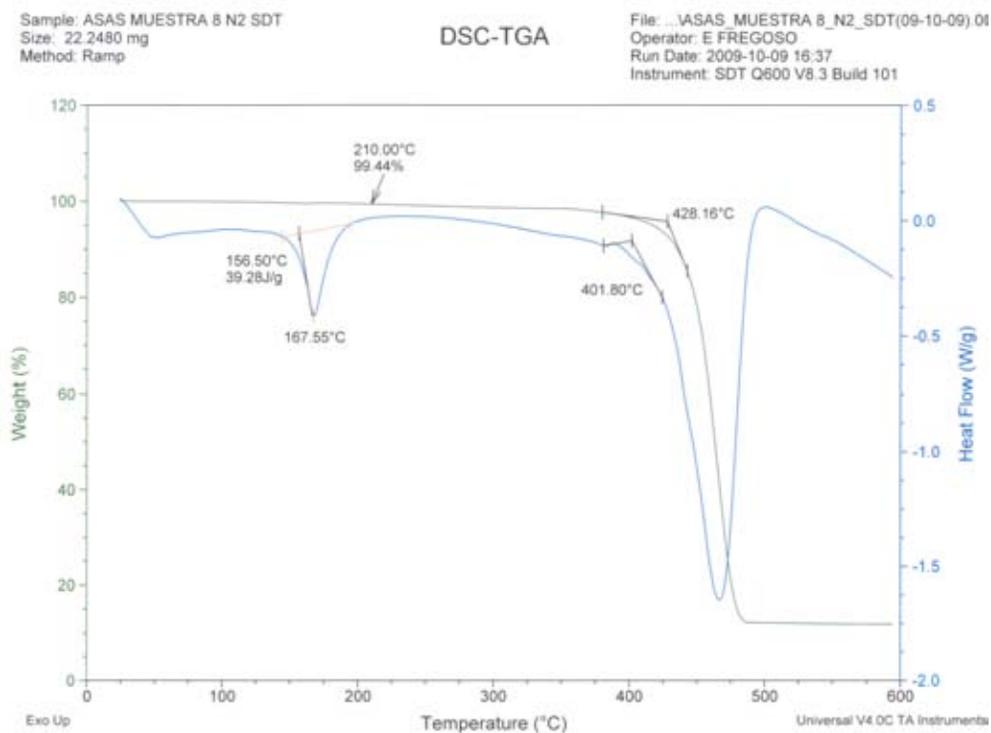
TGA de la L-lisina



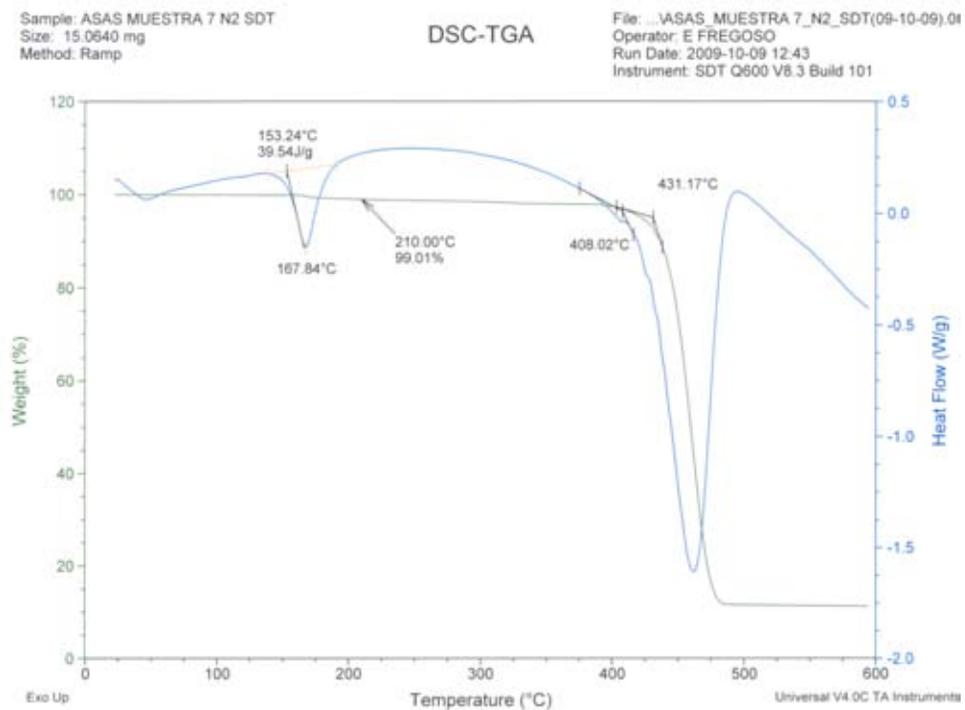
TGA de la Bentonita



DSC PPr-g-MAH



DSC PP negro reciclado

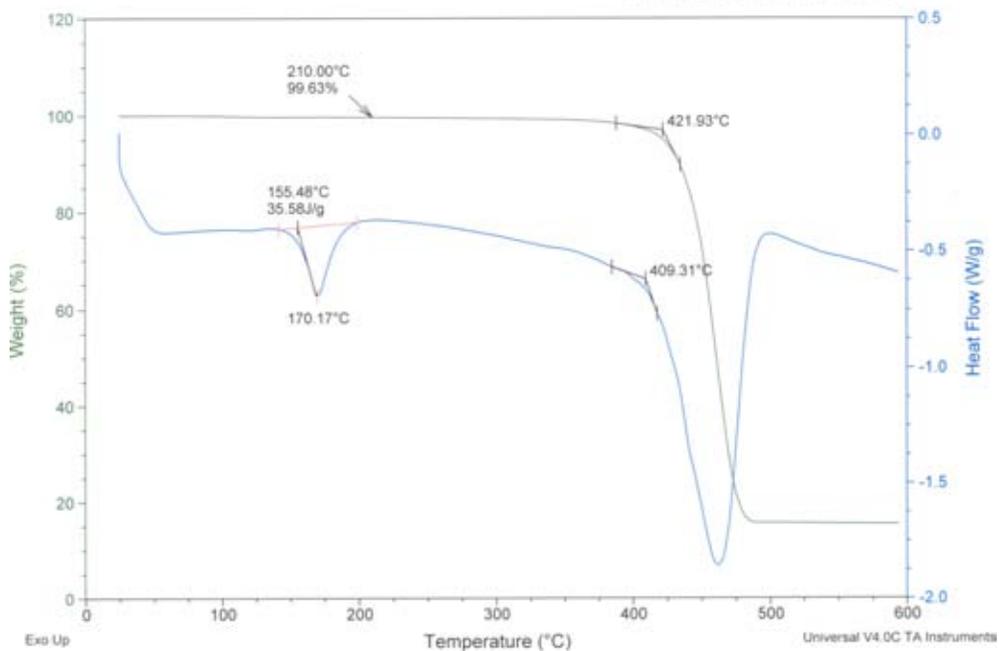


DSC del PPr - 2BenLi - 30PPFV - 5Adi (Mezcla IA)

Sample: ASAS MUESTRA 6 N2 SDT
 Size: 23.6370 mg
 Method: Ramp

DSC-TGA

File: ...ASAS_MUESTRA_6_N2_SDT(08-10-09).00
 Operator: E FREGOSO
 Run Date: 2009-10-08 18:57
 Instrument: SDT Q600 V8.3 Build 101

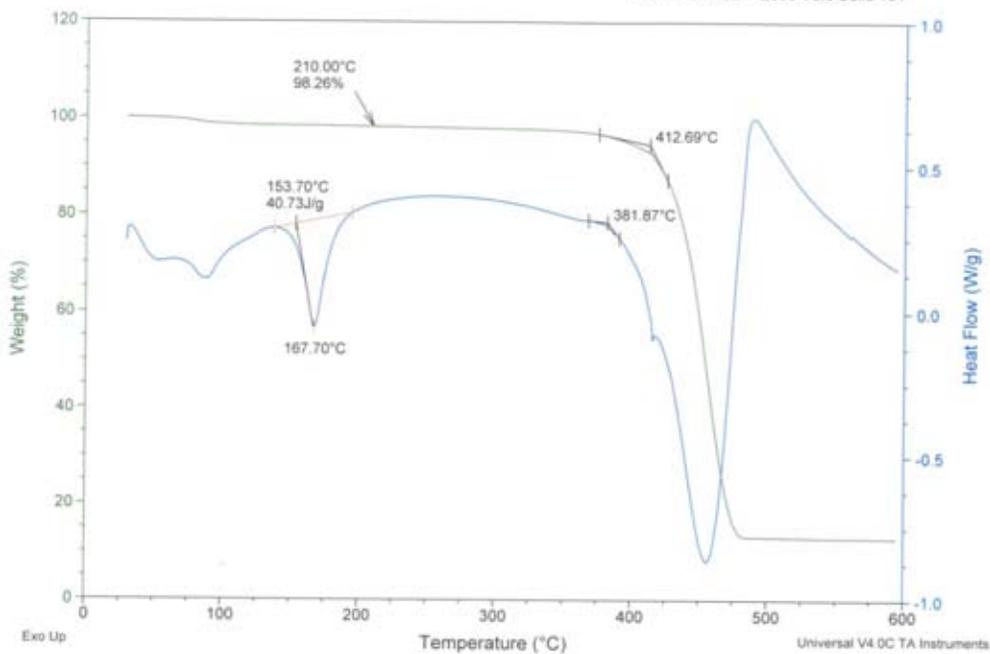


DSC del PPr - 2Ben- 30PPFV - 5Adi (Mezcla EA)

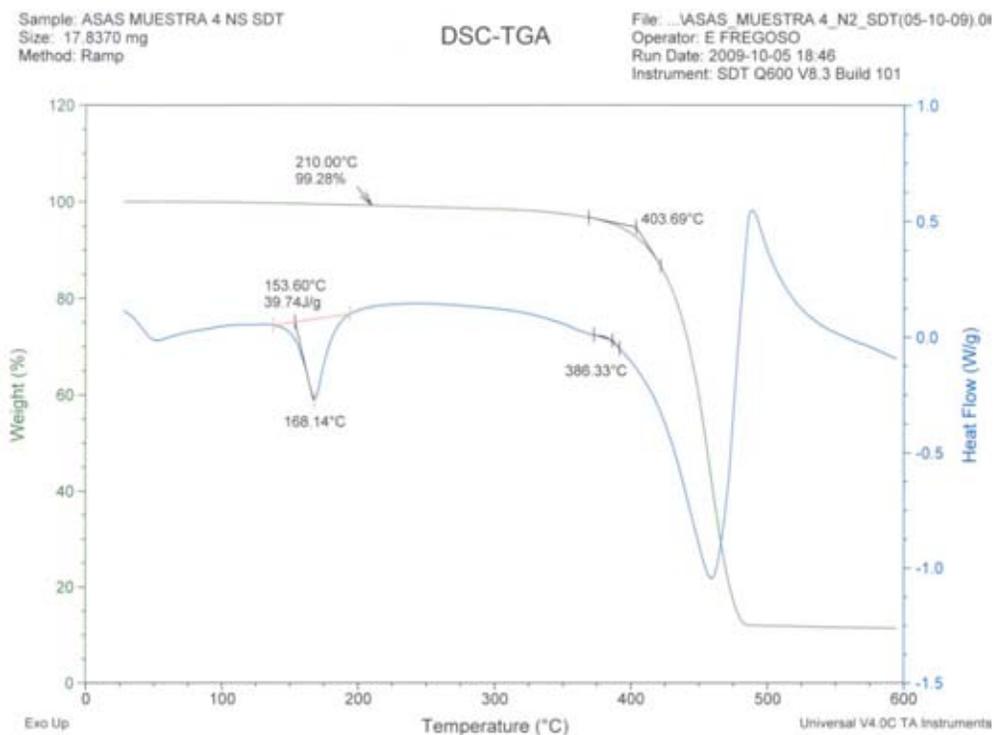
Sample: ASAS MUESTRA 5 N2 SDT
 Size: 17.1690 mg
 Method: Ramp

DSC-TGA

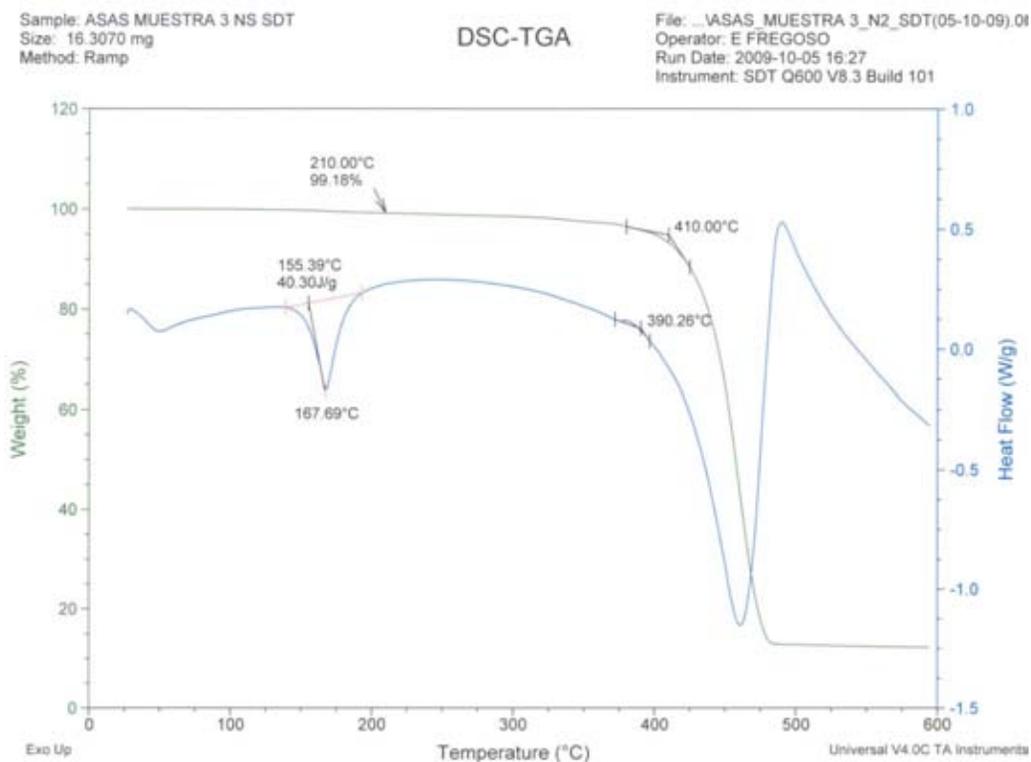
File: ...ASAS_MUESTRA_5_N2_SDT(08-10-09).00
 Operator: E FREGOSO
 Run Date: 2009-10-08 14:04
 Instrument: SDT Q600 V8.3 Build 101



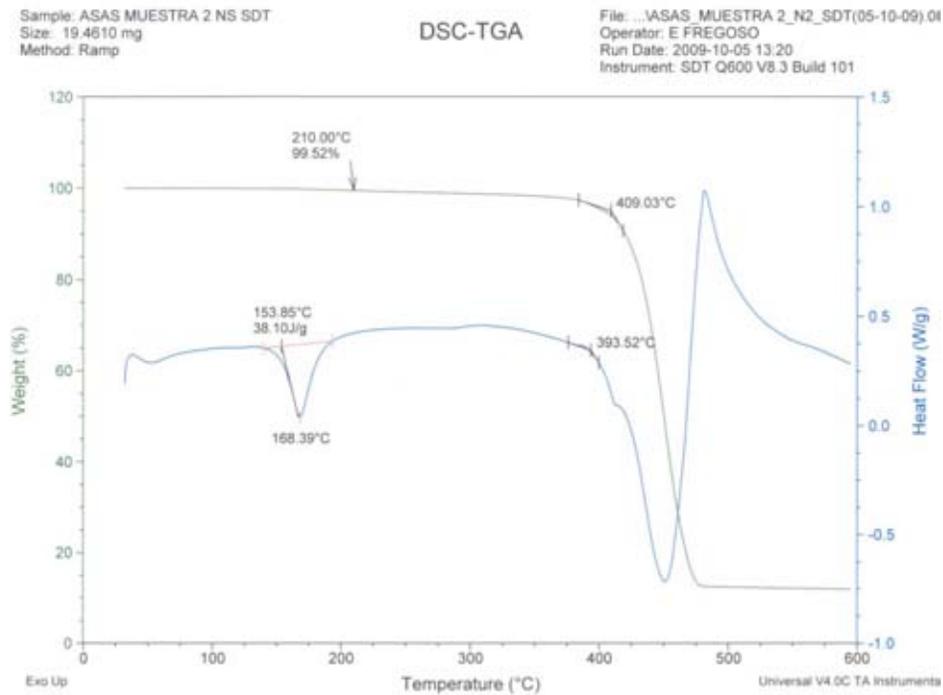
DSC del PPr-g-MAH - 2BenLi (Mezcla X)



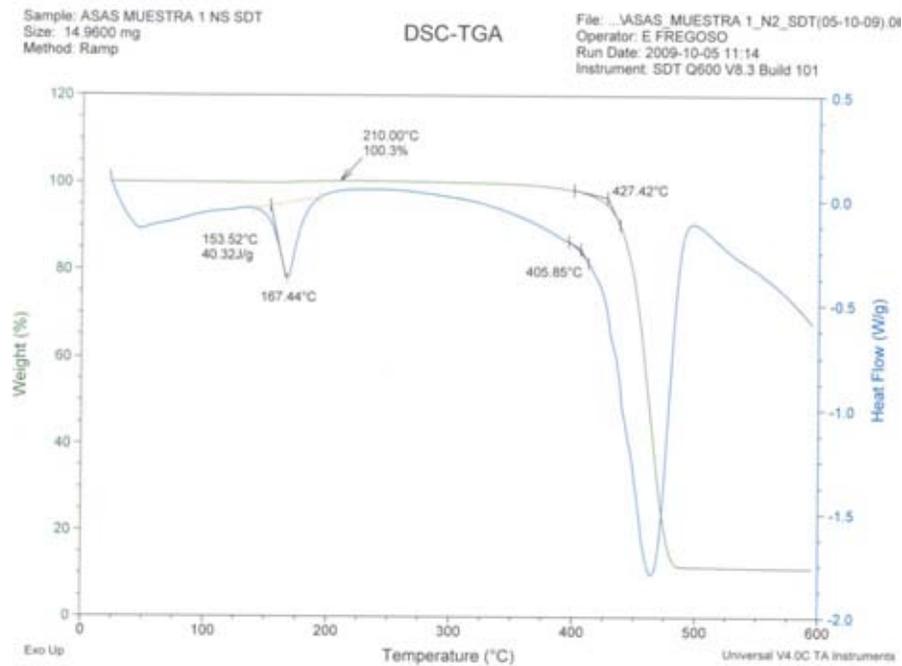
DSC del PPr-g-MAH - 2Ben (Mezcla P)



DSC del PPr - 2BenLi (Mezcla T)

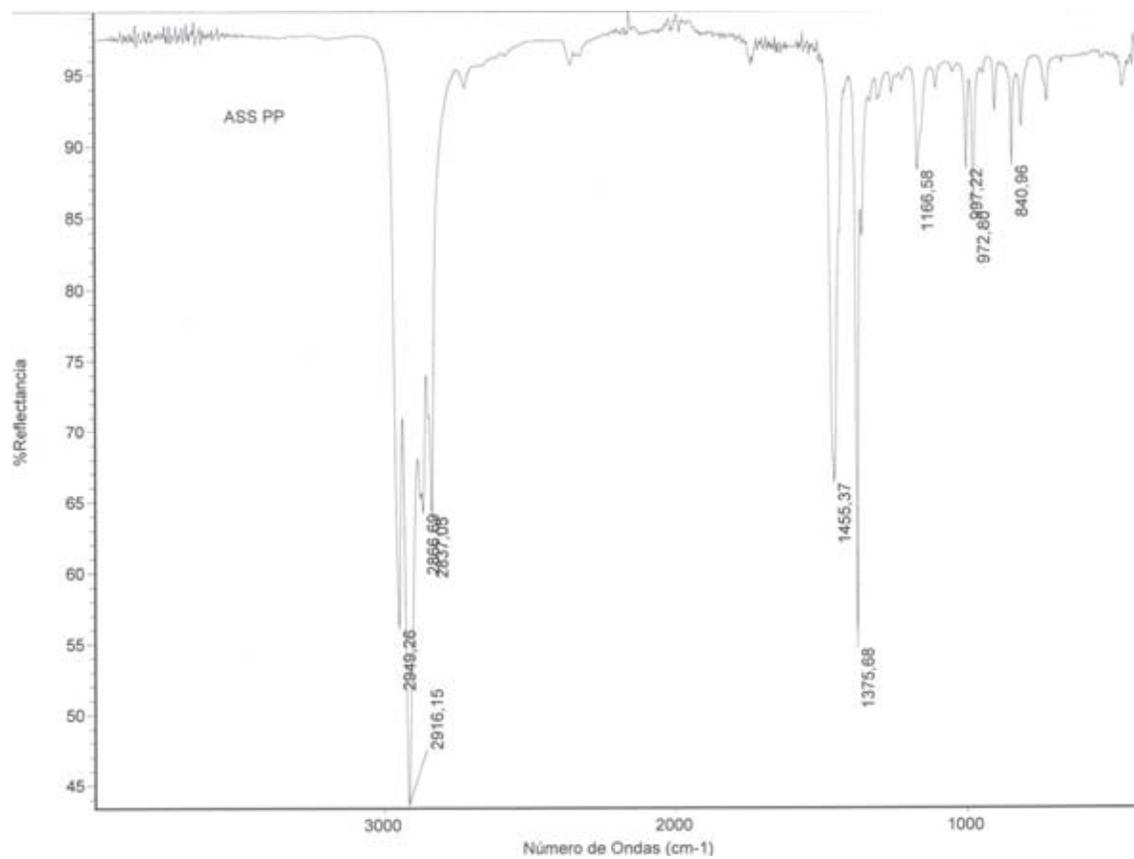


DSC del PPr - 2Ben (Mezcla L)

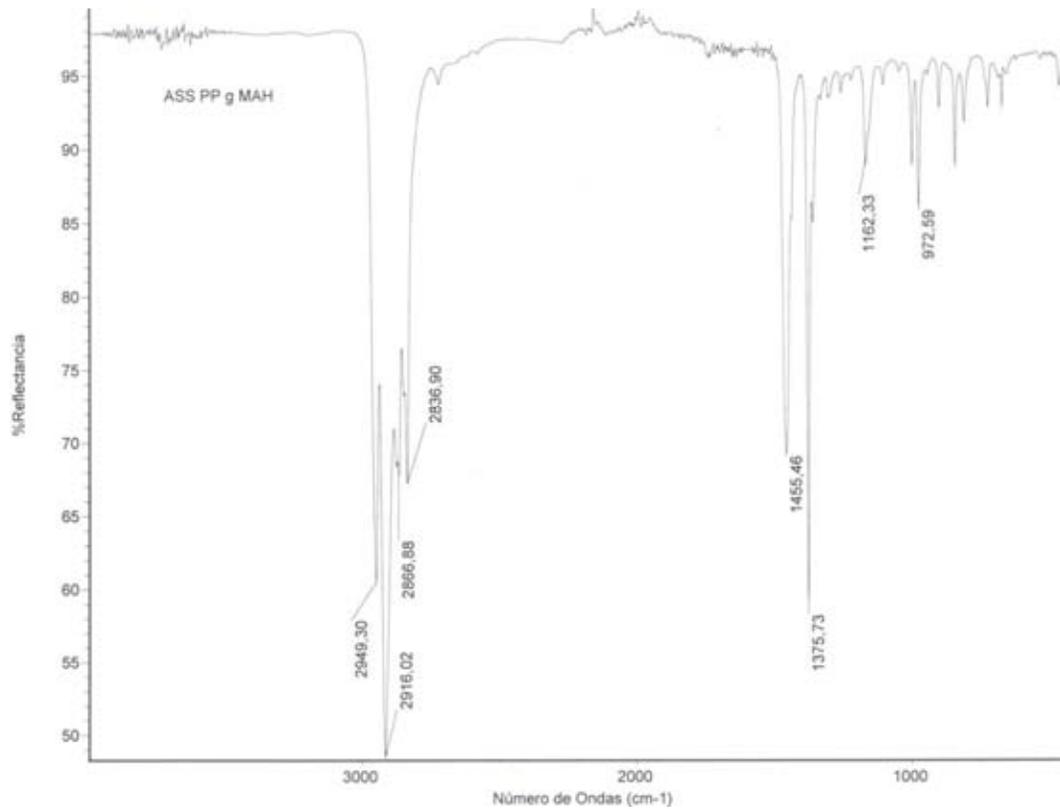


ANEXO II

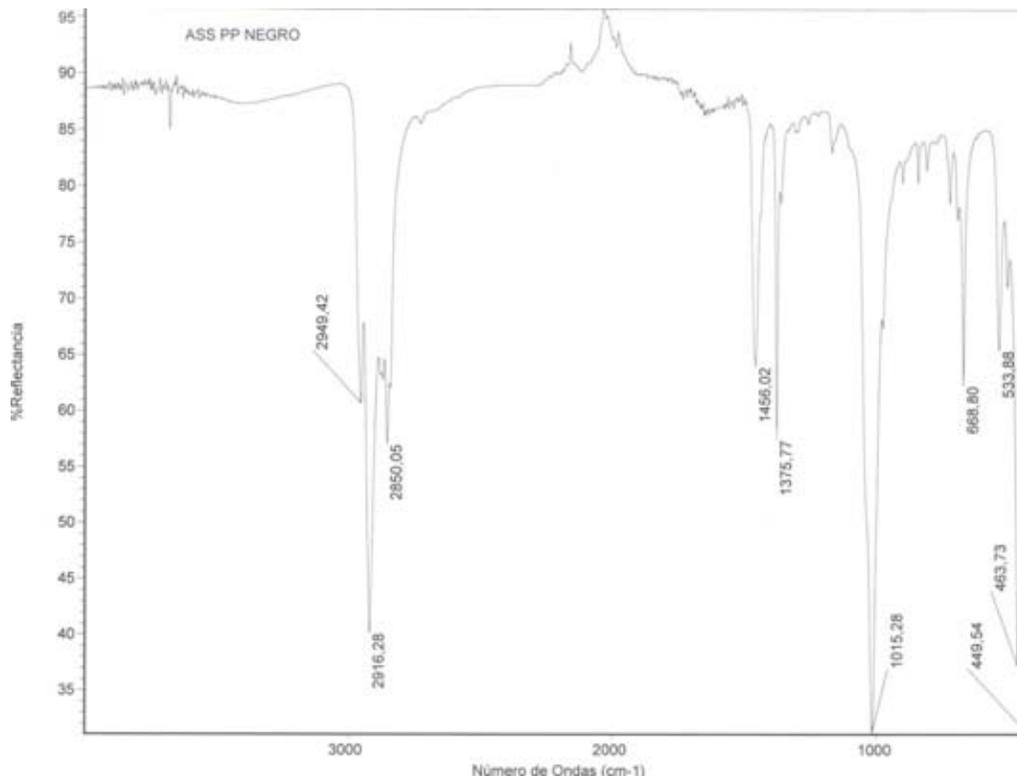
IR de Polipropileno puro



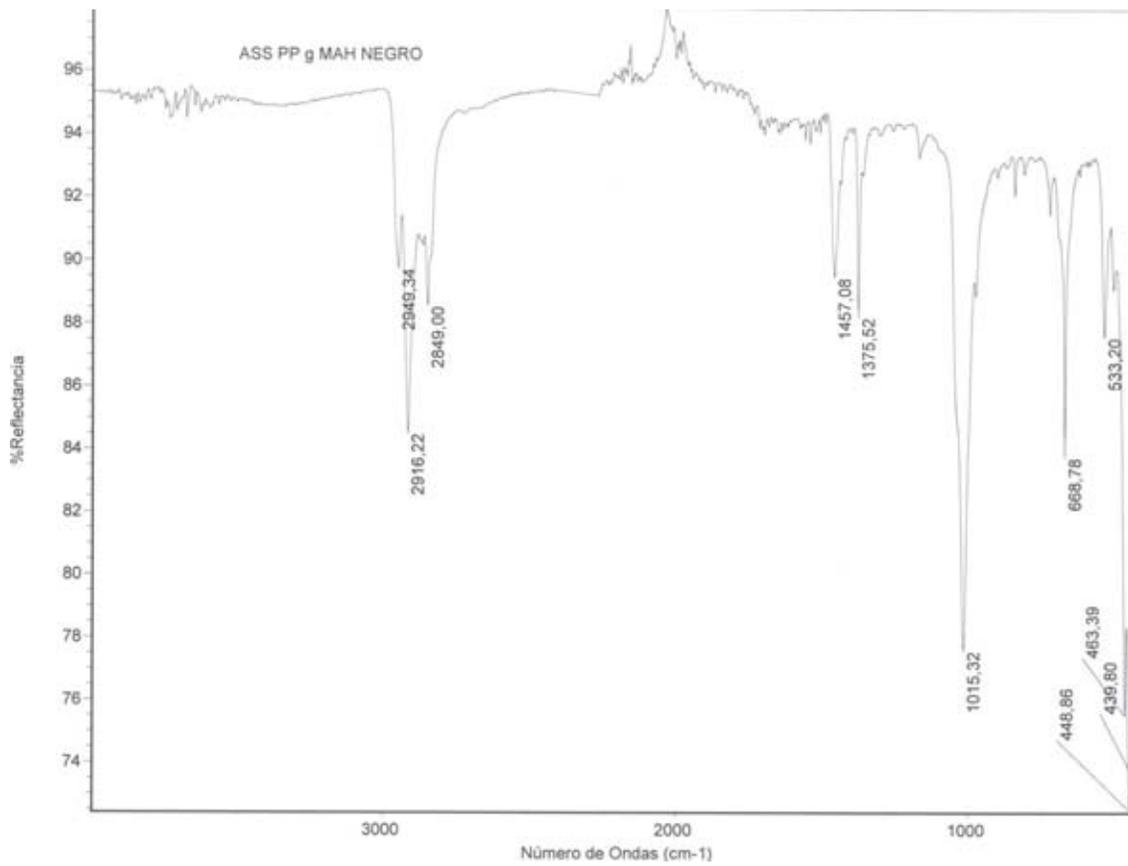
IR de Polipropileno puro injertado con MAH



IR de Polipropileno reciclado



IR de Polipropileno reciclado injertado con MAH



BIBLIOGRAFÍA

1. Moncada Acevedo Edwin. "Nanotecnología y Nanocompositos", Tesis doctorado, Universidad de Chile (2006).
2. Kyriaki Kalaitzidou, Hiroyuki Fukushima, Lawrence T. Drzal. "Mechanical properties and morphological characterization of exfoliated graphite-polypropylene nanocomposites". *Composites Part A: Appl. Sci. and Manufacturing*, 8(7), (2007), 1675-1682.
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. Pro Quest, Cambridge Information Group, [Fecha de consulta 2/09/2009]. Disponible en: <http://www.csa.com/hottopics/nano/overview.html>
6. 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.
7. Fengge Gao. "Clay/polymer composites: The story". *Review Feature*, (2004), 50-55.
8. 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.
9. Romero I, "Nanocompuestos con polímeros", Tesis de licenciatura para Químico, Facultad de Química, UNAM, México (2002).
- ¹⁰ Enciclopedia of Polymer Science and Engineering, Concise. Ed. Wiley USA (1990); pág. 830
- ¹¹ Rosato's Plastics Encyclopedia and Dictionary. Ed. Hanser N.Y, Oxford University. (1993) pág 563-564
- ¹² Tarango J.A., 2001, "Manual de ingeniería y diseño de envase y embalaje", Ed. Ingeniería en envase y embalaje. México D.F., México.

- ¹³ Chanda, "Introduction to Polymer Science and Chemistry". Ed. Taylor and Francis, USA (2006) pág.23
- ¹⁴ P. Bahadur, N.V. Sastry. "Principles of Polymer Science". Ed. Alpha Science, India,(2002) pág.11
- ¹⁵ Cowie, Arrigí. "Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials", Third edition. Ed. CRC Press. USA (2008) pág. 321-322
- ¹⁶ Carraher Jr., "Introduction to Polymer Chemistry." Ed. Taylor and Francis, USA, (2006) pág. 32-33
- ¹⁷ Utracky L.A., "Polymer Blends Handbook". Ed. Academic Publishers, Netherlands, (2002) pág 13-14
- ¹⁸ "Polymer Blends and Alloys", Guidebook to Commercial Products. Technomic Publishing Company. Inc. (USA) 1988.
- ¹⁹ "Enciclopedia del plástico", Instituto Mexicano del Plástico Industrial, S.C. (IMPI), México (1997) Capítulo IV,
- ²⁰ Salamote, "Polymeric Materials Enciclopedia" Ed. CRC Press. USA. (1996) Volume 9
- ²¹ "Procesos de fabricación del polipropileno" [en línea] Textos científicos. Fecha de actualización: Lunes 15/08/2005 [Fecha de consulta 14/09/2009]. Disponible en: www.textoscientificos.com/polimeros/polipropileno/fabricacion
- ²² Bergemann Klaus, Fanghanel Egon et al , "Modification of carbon black properties by reaction with maleic acid derivatives". Letters to the Editor / Carbon 42 (2004) 2329–2366
- ²³ Dr Robert Powell, "Carbon Black Technology, Recent Developments". Noyes Development Corporation. Park Ridge, New Jersey, USA (1968)
- ²⁴ Peña J.M., Allen N.S. et al; "Studies of synergism between carbon black stabilizers in LDPE photodegradation". Polymer Degradation and Stability 72 (2001) 259-270
- ²⁵ Biblioteca [en línea] Asociación Nacional de Industria Química, [Fecha de consulta 14/09/2009]. Disponible en: <http://www.aniq.org.mx/provinilo/pvc.asp>

- ²⁶ Anhídrido Maléico [en línea], Ministerio de Ambiente, Viviendo y Desarrollo Territorial, República de Colombia [Fecha de consulta 17/09/2009]. Disponible en: <http://www.minambiente.gov.co/documentos/Guia6.pdf>
- ²⁷ T. Czvikovzky, H. Hargitai, et al., "Reactive compatibilization in polar alloys, recyclates and composites". Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 151 (1999) 190±195
- ²⁸ M. Sclavons, M. Laurent et al. "Maleic anhydride-grafted polypropylene: FTIR study of a model polymergrafted by ene-reaction". Polymer 46 (2005) 8062–8067
- ²⁹ Wulin Qiu, Takashi Endo, Takahiro Hirotsu. " A novel technique for preparing of maleic anhydride grafted polyolefins". European Polymer Journal 41 (2005) 1979–1984
- ³⁰ G. Moad. "The synthesis of polyolefin graft copolymers by reactive extrusion". Prog. Polym. Sci. 24 (1999) 81–142
- ³¹ García Emilia, Suárez Mercedes, "Las arcillas: propiedades y usos" [en línea] Universidad de Salamanca. [Fecha de consulta 20/09/2009]. Disponible en: <http://campus.usal.es>
- ³² "Bentonita de Perforación, Cálcica y Sódica". [en línea], FEMISA [Fecha de consulta 20/09/2009]. Disponible en: <http://www.femisa.com.mx>
- ³³ "Bentonita del lago" [en línea], Castiglioni Pes y Cia. SAFIAMI [Fecha de consulta 20/09/2009]. Disponible en: <http://www.bentonita-dellago.com.ar>
- ³⁴ Rodas Magdalena. Bentonitas. [en línea], [Fecha de consulta 21/09/2009]. Disponible en: ww.ucm.es/info/crismine/Minerales.../Bentonitas_1.pdf
- ³⁵ Norio Kitadai, Tadashi Yokoyama, Satoru Nakashima, "In situ ATR-IR investigation of L-lysine adsorption on montmorillonite". Journal of Colloid and Interface Science 338 (2009) 395–401
- ³⁶ Cuadros Javier, Aldega Luca, Vetterlein Jonathan; "Reactions of lysine with montmorillonite at 80 °C: Implications for optical activity, H⁺ transfer and lysine–montmorillonite binding"; Journal of Colloid and Interface Science 333 (2009) 78–84.
- ³⁷ Parbhakar Anita, Cuadros Javier , Sephton Mark A.; "Adsorption of l-lysine on montmorillonite, Colloids and Surfaces A: Physicochem". Eng. Aspects 307 (2007) 142–149.

- ³⁸ Twardosky Thomas E. "Introduction to Nanocomposites materials. Properties, Processing, Characterization". Destech Publications, Inc. USA (2007) pag. 4,243-244
- ³⁹ Koch Carl. "Nanostructured Materials. Processing, Properties and Applications". Ed. William Andrew USA (2007).
- ⁴⁰ Tidjani Adams, Wald Oliver, et al. "Polypropylene-graft-maleic anhydride-nanocomposites: I—Characterization and thermal stability of nanocomposites produced under nitrogen and in air". Polymer Degradation and Stability 82 (2003) 133–140
- ⁴¹ Betini Fabio, Canetti Mauricio et al. "Characterization and thermal degradation of polypropylene-montmorillonite nanocomposites". Polymer Degradation and Stability 91 (2006) 600-605
- ⁴² 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)
- ⁴³ Pinnavaia T.J., Beall G.W. "Polymer-Clay nanocomposites". Ed. Wiley. England (2000) pag. 4
- ⁴⁴ 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.
- ⁴⁵ 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.
- ⁴⁶ 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.
- ⁴⁷ Jinguo Zhang, David D. Jiang, Charles A. Wilkie. "Polyethylene and polypropylene nanocomposites based upon an oligomerically modified clay". Thermochimica Acta 430 (2005) 107-113.
- ⁴⁸ Ramos. "Extrusión, principios básicos de plásticos". Ed. Limusa. México (1993) Cap. I y VII
- ⁴⁹ Anguita Delgado. "Extrusión de plásticos". Ed. Blume. España (1977).

- ⁵⁰ Savgorodny V. K. "Transformación de plásticos". Ed. Gustavo Pili. Barcelona (1987) pag. 135-138
- ⁵¹ B.J.Hunt, "Polymer Characterisation", Ed, Blackie academia & Professional. London, (1993).
- ⁵² Slade, Jenkins. "Termal Characterization Techniques" Marcel Dekkers, INC, USA (1970) Vol.2.
- ⁵³ Kampf Gunther. "Characterization of plastics by physical methods". Ed, Hanser Publishers. Germany (1986) pag.33-39
- ⁵⁴ Bikales Norbert. "Characterization of polymers", Ed. Wiley. Canada. (1971) pag.125
- ⁵⁵ Siesler H.W., Hooland-Mortiz K. "Infrared and Raman Spectroscopy of Polymers" Marcel Dekker INC. USA (1980) pag 1
- ⁵⁶ Carreau, DeKee, Chhabra. "Rheology of Polymeric Systems". Ed. Hanser. Germany. (1997) pag. 1-2
- ⁵⁷ Roldan Fernandez Blanca Isabel. "Materiales nanocompuestos a base de polietileno de alta densidad y arcillas bentonitas químicamente modificadas". Tesis de licenciatura. (2007).
- ⁵⁸ Wunderlich Bernhard, "Thermal Analysis of Polimeric Materials" Ed. Springer, USA, (1990).
- ⁵⁹ Boehm H.P. "Surface oxides on carbon and their análisis: a critical assessment". Carbon 40 (2002) 145-149
- ⁶⁰ Figueiredo J.L., et al, "Modification of the surface chemistry of activated carbons". Carbon 37 (1999) 1379-1389.
- ⁶¹ C. Nakason , A. Kaesaman y P. Supasanthikul. "The grafting of maleic anhydride onto natural rubber". Polymer Testing 23 (2004) 35-41
- ⁶² Wagener Reinhard, J.G. Thomas, Reisinger. "A rheological method to compare the degree of exfoliation of nanocomposites". Polymer, 7513-7518, (2003) Vol. 44