



**“ESTUDIO DEL EFECTO DE NANOPARTÍCULAS DE
ARCILLA EN COMPUESTOS A BASE DE POLIPROPILENO”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIA
E INGENIERÍA DE MATERIALES

P R E S E N T A:

I.Q.I. ENRIQUE CEVADA MAYA

Tutor: Dr. Antonio Sánchez Solís



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Marco Antonio Uresti Maldonado

Secretario: Dr. Antonio Sánchez Solís

Primer Vocal: Dr. Roberto Olayo González

Segundo Vocal: Dr. Eduardo Vivaldo Lima

Tercer Vocal: Dra. Larissa Alexandrova

Lugar o lugares donde se realizó la tesis:

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

ASESOR DE TESIS:

Dr. Antonio Sánchez Solís

Firma

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología "CONACYT" que me otorgó la beca 215219 para obtener el grado de Maestría, para llevarla a cabo en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la supervisión del Dr. Antonio Sánchez Solís.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, del Instituto de Investigaciones en Materiales que me dio la oportunidad y los medios para adquirir mi formación académica.

Al Dr. Antonio Sánchez Solís por brindarme sus amplios conocimientos y experiencia en la ciencia de polímeros, por su motivación, apoyo y su acertada dirección en la realización del presente trabajo y en mi formación académica, por la respuesta oportuna a todas las necesidades para concluir los objetivos trazados.

Al Dr. Octavio Manero Brito y al M. en C. Carlos Guzmán de las Casas por el invaluable apoyo, dirección y consejos en el desarrollo del presente trabajo y en mi formación académica,

A los investigadores del Instituto de Investigaciones en Materiales por su valiosa colaboración en la caracterización de los nanocompuestos, por su disponibilidad y amabilidad.

Ing. Ernesto Sánchez Colín por su apoyo y disposición en las determinaciones de propiedades mecánicas.

Dra. Guadalupe Sánchez Olivares y al Dr. Fausto Calderas García por apoyarme en las determinaciones reológicas.

Dra. Mirna Estrada Yáñez por las facilidades otorgadas en el uso del laboratorio de química de polímeros.

M.C. Esteban Fregoso Israel por su colaboración en las pruebas de análisis térmico.

M. C. Omar Novelo Peralta por el manejo del microscopio electrónico de barrido.

Al personal administrativo del posgrado por su amable atención, orientación y apoyo en la realización de los trámites administrativos.

Al Sr. Miguel Pineda, Sr. José Rivera y a todos sus colaboradores del taller del IIM por su ayuda, atención y colaboración en las diferentes necesidades durante la realización del presente trabajo.

A todas aquellas personas que directa o indirectamente colaboraron en el desarrollo del presente trabajo, muchas gracias.

DEDICATORIAS

A mi madre la Sra. Mariana, por ser la persona más maravillosa y linda que conozco, por apoyarme en todos los sentidos para poder completar este objetivo, por su entera confianza, por sus consejos, pero sobre todo por el gran AMOR que me brinda.

A mis hermanos Eduardo, Ameyali, Edgar y Erik, por brindarme la seguridad necesaria dentro de mi proyecto, por alentarme a continuar en mi preparación profesional, por apoyarme en los altibajos en mi caminar.

A todos mis amigos por los buenos momentos que he disfrutado con su convivencia, animando y fortaleciendo mi ser.

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

Resumen

Abreviaturas

CAPITULO I INTRODUCCIÓN, OBJETIVOS Y ANTECEDENTES

Introducción. 1

Objetivo e Hipótesis. 4

1. Antecedentes

- 1.1. Introducción a las arcillas. 5
- 1.2. El polipropileno. 13
- 1.3. Procesos de transformación del polipropileno. 18
- 1.4. Injerto del anhídrido maleico. 26
- 1.5. Los nanocompuestos poliméricos. 32
- 1.6. La Lisina. 37
- 1.7. La arcilla montmorillonita como carga para una matriz polimérica. 38
- 1.8. Las técnicas de caracterización. 40
- 1.9. Estudios previos de los nanocompuestos poliméricos. 56
- 1.10. Estudios previos sobre el polipropileno. 56
- 1.11. Estudios de adsorción de aminoácidos en arcillas. 58

CAPITULO 2 DESARROLLO EXPERIMENTAL

2. Desarrollo experimental

- 2.1. Materiales. 60
- 2.2. Equipo. 61
- 2.3. Metodología de experimentación. 63
- 2.4. Obtención de la bentonita modificada. 64
- 2.5. Condiciones de procesamiento. 70
- 2.6. Preparación de los compuesto de PP. 72
- 2.7. Diseño de trabajo. 73
- 2.8. Caracterización de mezclas. 77

CAPITULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3. Resultados y Discusión	
3.1. Intercalación del aminoácido L-lisina en la arcilla bentonita.	82
3.2. Propiedades mecánicas.	83
3.3. Mediciones de torque en el extrusor.	92
3.3.1. Cálculo de la rapidez de corte y potencia del extrusor.	93
3.4. Pruebas reológicas.	94
3.4.1. PP virgen.	94
3.4.2. Mezclas de PP por el método de un sólo paso.	95
3.4.3. Mezclas de PP por los métodos de un sólo paso y dos pasos.	96
3.4.4. Esfuerzo cortante.	98
3.4.5. Reometría de platos paralelos.	99
3.5. Injerto de anhídrido maleico sobre el PP.	100
3.5.1. Mecanismo del injerto de anhídrido maleico.	101
3.5.2. Determinación de la cantidad de injerto del anhídrido maleico sobre el PP.	102
3.6. Pruebas térmicas.	103
3.6.1. Análisis termogravimétrico (TGA).	103
3.6.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).	105
3.7. Microscopía electrónica de Barrido.	108

CAPITULO 4 CONCLUSIONES 113

TRABAJO FUTURO 115

GLOSARIO 116

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS 118

RESUMEN

El presente trabajo se refiere a la producción de compuestos a base de polipropileno y arcilla bentonita. Para ello se utilizó polipropileno virgen (PP), arcilla bentonita pura y modificada químicamente con el aminoácido básico L-lisina monclohidratado. Para lograr el compuesto, se funcionalizó al PP injertándolo con anhídrido maleico (MAH), por medio de peróxido de benzoilo (BPO) que funcionó como iniciador de formación de radicales libres en la cadena polimérica, por el método de extrusión reactiva. Este método consiste en agregar los componentes de PP, MAH y BPO pre-mezclados en la tolva de alimentación del extrusor, para que éstos se fundan en el interior del husillo y reaccionen debido a la temperatura de procesamiento del polímero. Se obtuvieron diferentes mezclas con PP, MAH y arcilla bentonita a diferentes concentraciones, por los métodos de un sólo paso y dos pasos. El método de un sólo paso, consiste en agregar todos los componentes previamente pre-mezclados que formaran el compuesto (PP, MAH, BPO y arcilla con o sin modificar) en el extrusor para ser extrudidos. El método de dos pasos, consiste primero en funcionalizar al PP injertándolo con anhídrido maleico, extrudirlo, granularlo y reprocesarlo a diferentes concentraciones de arcilla pura o modificada con L-lisina. Estas mezclas se obtuvieron en un extrusor doble husillo, con el fin de determinar la relación más eficiente entre polímero-injerto-arcilla, relación que se obtuvo por medio en la mejora de las propiedades mecánicas, respecto al PP virgen.

Estas mezclas se caracterizaron con el fin de entender la influencia de la arcilla sobre la matriz polimérica mediante pruebas mecánicas, térmicas, reológicas y de microscopía. Las pruebas mecánicas mostraron que el sistema de PP injertado con anhídrido maleico (PP-g-MAH) presentó una mejora significativa, respecto al PP virgen, y que la mejor relación entre *polímero-injerto-arcilla* fue para los sistemas de polipropileno injertado con anhídrido maleico y arcilla modificada a concentraciones bajas (0.5 -2 phr), en la cual, la resistencia al impacto, tensión a la fractura, deformación a la fractura y tenacidad, mostraron una mejora significativa respecto al PP virgen, pero no así, respecto al PP-g-MAH. La estabilidad térmica mejoró notablemente con el aumento en la concentración de la arcilla. Las micrografías mostraron cierta dispersión a concentraciones bajas de arcilla.

ABSTRACT

Development and characterization of a polypropylene composite is presented in this work. Neat polypropylene and nanoparticles of bentonite clay and bentonite-L-Lysine monohydrochloride were used to prepare the material. Polypropylene was grafted with maleic anhydride to improve compatibility with clays. The blends were prepared by twin-screw extrusion using both one and two step methods.

The effect of clay on the structure and properties of PP were studied by measurement of mechanical properties, TGA, DSC, rheological and SEM. Impact strength, tensile strength and elongation at break of the nanocomposites were significantly improved compared to neat PP. Thermal stability was determined from the initial decomposition temperature of nanocomposites. An improvement compared to neat PP was found. SEM Micrographs showed certain dispersion in the polymer at low clay concentrations.

Lista de Abreviaturas

ASTM	American Society for Testing and Materials
BPO	Peróxido de benzoilo
CIC	Capacidad de intercambio catiónico
DSC	Calorimetría de Barrido Diferencial
eq	Equivalentes
ESI-MS	Espectroscopia de masas de ionización por electro-rociador
HCl	Acido clorhídrico
HDPE	Polietileno de alta densidad
H ₂ SO ₄	Acido sulfúrico
MAH	Anhídrido maleico
LDPE	Polietileno de baja densidad
LLDPE	Polietileno lineal de baja densidad
MMT-Na	Montmorillonita de sodio
meq	Miliequivalente
PP	Polipropileno
PP-g-MAH	Polipropileno injertado con anhídrido maleico
phr	Partes por cien de resina
PM	Peso molecular
RPM	Revoluciones por minuto
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
SI	Sistema Internacional de Unidades
TGA	Análisis termogravimétrico

INTRODUCCION

Uno de los sistemas más utilizados en la formación de nanocompuestos y con mayor investigación es la modificación superficial de nanopartículas de arcilla y su dispersión en diferentes polímeros. Las arcillas más utilizadas son las del tipo esmectitas como: montmorillonita, hectorita, saponita y vermiculita, entre otras¹.

Los primeros trabajos realizados sobre la dispersión de partículas de arcilla en polímeros se realizaron en la década de los 80's del siglo XX, pero éstos no pudieron hacer historia en la nanotecnología como nanocompuestos, debido a que los resultados obtenidos no presentaron grandes beneficios comparados con la matriz sin carga. El comienzo de la época de los nanocompuestos utilizando arcillas comenzó con los trabajos de la empresa Toyota con la exfoliación de arcillas en una matriz de nylon-6, este desarrollo tuvo lugar entre finales de los 80's y comienzos de 1990¹. Los resultados obtenidos de este trabajo mostraron incrementos significativos en un amplio rango de propiedades para el reforzamiento de polímeros. Posterior a este hallazgo de Toyota, se ha tenido una gran explosión en investigaciones sobre nanocompuestos y se iniciaron investigaciones para la obtención de estos materiales con la mayoría de polímeros, como por ejemplo: polipropileno, polietileno, poliestireno, poli (cloruro de vinilo), copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), poli (metacrilato de metilo), poli (tereftalato de etileno) (PET), copolímeros de etileno y acetato de vinilo (EVA), entre otros¹.

Los nanocompuestos son una combinación de dos o más fases, que contienen diferentes composiciones o estructuras, donde al menos una de las fases está en escala nanométrica. Estos materiales exhiben conductas diferentes con relación a los materiales compuestos convencionales que presentan estructuras a microescala, debido principalmente al pequeño tamaño de la unidad estructural y a la gran relación superficie-volumen.

Actualmente los nanocompuestos de polímero-arcilla mejoran las propiedades mecánicas, térmicas y resistencia a la flama, comparados con aquellos materiales compuestos con cargas tradicionales. Los nanocompuestos de polímero-arcilla han experimentado un éxito en los polímeros

polares (como el caso del nylon 6), pero para otros como las poliolefinas (PE, PP, etc) los resultados no son satisfactorios por la baja compatibilidad entre la arcilla hidrofílica y el polímero hidrofóbico.

El polipropileno es uno de los polímeros termoplásticos más consumidos a nivel mundial para diversas aplicaciones, principalmente en envases, como fibra, rafia y productos inyectados de uso general. Es por ello que este material ha sido estudiado con amplitud con el fin de mejorar sus propiedades térmicas y mecánicas a través de la nanotecnología con arcillas de tamaño nanométrico. Para realizar esta mezcla de polímero-arcilla se han desarrollado principalmente dos métodos para la preparación del nanocompuesto. La primera es la polimerización "in situ", en la cual el monómero del polímero se intercala entre las capas interlaminares de la arcilla y se polimeriza, ocasionando que las nanopartículas se exfolien. El segundo método, que es el utilizado en este documento, es la intercalación en estado fundido del polipropileno y la arcilla para formar materiales nanocompuestos. Este método presenta la ventaja de no requerir disolvente para ser procesado y parece ser el más importante a nivel industrial^{1,2}.

Para lograr la compatibilidad de estos dos componentes, se agrega un agente compatibilizante como el copolímero en injerto de poli (anhídrido maleico-injerto-polipropileno) (PP-g-MAH), con el fin de brindar polaridad a la matriz (PP) y hacerla compatible con la arcilla, así como también modificar la arcilla con compuestos orgánicos².

La arcilla más estudiada es la Montmorillonita de sodio³, componente principal de la bentonita. Está compuesta por tres capas de silicatos, una octaédrica y las otras dos tetraédricas. Esta arcilla posee una capacidad de intercambio catiónico de alrededor de 80 -200 meq/100 g, lo que la hace factible para ser modificada e intercambiada por otros cationes orgánicos, como el aminoácido L-Lisina.

Un aspecto a considerar cuando se realiza la mezcla es que se debe de retener las propiedades de la matriz, un contenido bajo de agente de compatibilidad y una alta eficiencia de este agente. El propósito de mantener las propiedades de la matriz es que esta puede absorber energía por deformación y resistencia a la compresión.

El proceso más efectivo para preparar nanocompuestos por intercalación por fundido es el de extrusión por doble husillo. Hay que considerar que el grado de dispersión y la delaminación de las nanopartículas son afectadas por el tipo de extrusor y el diseño del tornillo^{4,5}. El diseño del tornillo es un factor importante a tomar en cuenta en el procesamiento del polímero ya que éste afecta la rapidez de fusión, mezclado, la eficiencia del proceso y el tiempo de residencia total del material en el extrusor^{6,7}.

OBJETIVO:

Determinar el efecto de nanopartículas de bentonita sobre las propiedades fisicoquímicas de compuestos con una matriz de polipropileno, producidos por el proceso de extrusión.

OBJETIVOS PARTICULARES:

- ❖ Determinar el efecto de la concentración de arcilla en los compuestos a base de PP y PP-g-MAH.
- ❖ Determinar el efecto de la modificación superficial de la arcilla con L-lisina sobre las propiedades de PP y PP-g-MAH.
- ❖ Producir nanocompuestos con propiedades mejoradas respecto al polímero virgen.

HIPOTESIS:

El polipropileno injertado con anhídrido maleico mejorará la compatibilidad entre las fases arcilla-polímero. Las capas de arcilla modificada con lisina con grupos terminales hidroxilo interactuarán con los grupos polares del anhídrido, incrementando las propiedades físico-mecánicas y químicas del compuesto.

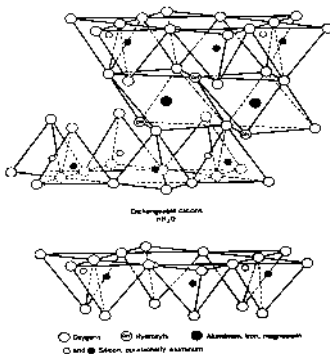
ANTECEDENTES

1.1. INTRODUCCIÓN A LA ARCILLAS^{3,12,17}

El término arcilla se usa habitualmente con diferentes significados: Desde el punto de vista mineralógico, engloba a un grupo de minerales (minerales de la arcilla), filosilicatos en su mayor parte, cuyas propiedades físico-químicas dependen de su estructura y de su tamaño de grano, en este sentido se consideran arcillas todas las fracciones con un tamaño de grano inferior a 2 μm .

1.1.1. Estructura de los Filosilicatos^{2,17}

Las propiedades de las arcillas son consecuencia de sus características estructurales. Por ello es imprescindible conocer la estructura de los filosilicatos para poder comprender sus propiedades. 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+} .



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

Fig. 1: Estructura de los filosilicatos³

brucítica o gibbsita, de forma que, en este plano, quede un $(\text{OH})^-$ en el centro de cada hexágono formado por 6 oxígenos apicales. El resto de los $(\text{OH})^-$ son reemplazados por los oxígenos de los tetraedros (Figura 1).

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

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

Las fuerzas que unen las diferentes unidades estructurales son más débiles que las existentes entre los iones de una misma lámina³; por ese motivo los filosilicatos tienen una clara dirección de exfoliación, paralela a las láminas.

1.1.2. Clasificación^{9,12,17}

Los filosilicatos se clasifican atendiendo a que sean bilaminares o trilaminares y dioctaédricos o trioctaédricos (Tabla 1). Como puede verse pertenecen a los filosilicatos, grupos de minerales tan importantes como las micas y las arcillas.

Tabla 1 Clasificación de las arcillas

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

1.1.3. Propiedades Físico-Químicas¹²

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

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

Como consecuencia de estos factores, presentan, por una parte, un valor elevado del área superficial y a la vez, la presencia de una gran cantidad de superficie activa, con enlaces no saturados. Por otra parte, la existencia de carga en las láminas se compensa, como ya se ha citado, con la entrada en el espacio interlaminar de cationes débilmente ligados y con estado de hidratación variable, que pueden ser intercambiados fácilmente mediante la puesta en contacto de la arcilla con una solución saturada en otros cationes. A esta propiedad se la conoce como capacidad de intercambio catiónico y es también la base de multitud de aplicaciones industriales.

a. Superficie específica²

La superficie específica o área superficial de una arcilla se define como el área de la superficie externa más el área de la superficie interna (en el caso de que esta exista) de las partículas constituyentes, por unidad de masa, expresada en m^2/g .

A continuación se muestran algunos ejemplos de superficies específicas de arcillas:

Caolinita de elevada cristalinidad hasta 15 m^2/g	Halloisita hasta 60 m^2/g
Caolinita de baja cristalinidad hasta 50 m^2/g	Illita hasta 50 m^2/g
Montmorillonita 80-300 m^2/g	Sepiolita 100-240 m^2/g
Paligorskita 100-200 m^2/g	

b. Capacidad de Intercambio Catiónico²

Es una propiedad fundamental de las esmectitas. Son capaces de cambiar, fácilmente, los iones fijados en la superficie exterior de sus cristales, en los espacios interlaminares, o en otros espacios interiores de las estructuras, por otros existentes en las soluciones acuosas envolventes. La capacidad de intercambio catiónico (CEC) se puede definir como la suma de todos los cationes de cambio que un

mineral puede adsorber a un determinado pH. Es equivalente a la medida del total de cargas negativas del mineral. Estas cargas negativas pueden ser generadas de tres formas diferentes:

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

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

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

Caolinita: 3-5

Halloisita: 10-40

Illita: 10-50

Clorita: 10-50

Vermiculita: 100-200

Montmorillonita: 80-200

Sepiolita-paligorskita: 20-35

*c. Capacidad de absorción*²

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

La capacidad de absorción está directamente relacionada con las características texturales (superficie específica y porosidad) y se puede hablar de dos tipos de procesos que difícilmente se dan de forma aislada: *absorción* (cuando se trata fundamentalmente de procesos físicos como la retención por capilaridad) y *adsorción* (es un proceso por el cual los átomos, iones o moléculas son atrapadas o retenidas en la superficie de un material, el resultado es la formación de una película líquida o gaseosa en la superficie de un cuerpo sólido o líquido); el material adsorbido es generalmente clasificado como

fisisorbido o quimisorbido líquido o gas, denominado adsorbato, y el adsorbente es en este caso la arcilla.

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

d. Hidratación e hinchamiento²

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

La absorción de agua en el espacio interlaminar tiene como consecuencia la separación de las láminas dando lugar al hinchamiento. Este proceso depende del balance entre la atracción electrostática catión-lámina y la energía de hidratación del catión. A medida que se intercalan capas de agua y la separación entre las láminas aumenta, las fuerzas que predominan son de repulsión electrostática entre láminas, lo que contribuye a que el proceso de hinchamiento pueda llegar a disociar completamente unas láminas de otras. Cuando el catión interlaminar es el sodio, las esmectitas tienen una gran capacidad de hinchamiento, pudiendo llegar a producirse la completa disociación de cristales individuales de esmectita, teniendo como resultado un alto grado de dispersión y un máximo desarrollo de propiedades coloidales. Si por el contrario, tienen Ca o Mg como cationes de cambio su capacidad de hinchamiento será mucho más reducida.

e. Plasticidad²

Las arcillas son eminentemente plásticas. Esta propiedad se debe a que el agua forma una envoltura sobre las partículas laminares produciendo un efecto lubricante que facilita el deslizamiento de unas partículas sobre otras cuando se ejerce un esfuerzo sobre ellas.

La elevada plasticidad de las arcillas es consecuencia, nuevamente, de su morfología laminar, tamaño de partícula extremadamente pequeño (elevada área superficial) y alta capacidad de hinchamiento. En general, cuanto más pequeñas son las partículas y más imperfecta su estructura, más plástico es el material.

*f. Tixotropía*²

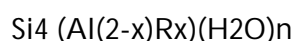
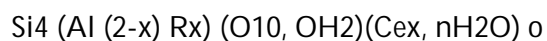
Es la propiedad de algunos fluidos no newtonianos y pseudoplásticos que muestran un cambio dependiente del tiempo en su viscosidad; cuanto más se someta el fluido a esfuerzos de cizalla, más disminuye su viscosidad. Un fluido tixotrópico es un fluido que tarda un tiempo finito en alcanzar una viscosidad de equilibrio cuando hay un cambio instantáneo en el ritmo de cizalla. Las arcillas tixotrópicas cuando son amasadas se convierten en un verdadero líquido. Si, a continuación, se las deja en reposo recuperan la cohesión, así como el comportamiento sólido. Para que una arcilla tixotrópica muestre este comportamiento especial deberá poseer un contenido en agua próximo a su límite líquido. Por el contrario, en torno a su límite plástico no existe posibilidad de comportamiento tixotrópico.

1.1.4. Bentonita^{2,12,56}

La Bentonita es una roca compuesta por más de un tipo de minerales, aunque son las esmectitas sus constituyentes esenciales y las que le confieren sus propiedades características. Bentonita: Describe generalmente una arcilla compuesta esencialmente de Montmorillonita.

Su definición parte de 1888 en que fueron descubiertas y clasificadas como tales en Fort-Benton, Wyoming, U.S.A., a causa de una bentonita que poseía propiedades muy especiales, particularmente la de hincharse en el agua, dando una masa voluminosa y gelatinosa.³

Las bentonitas son aluminosilicatos hidratados pertenecientes al grupo de las montmorillonitas de fórmula bruta:



Donde: R = Mg, Fe, Mn, Zn, Ni

Ce (cationes intercambiables) = Ca, Na, Mg.

La formula de la Montmorillonita es: $(Al_{1.67}, Mg_{.33}) Si_4 O_{10} (OH)_2 nH_2O (E^+ = 0.33)^3$

Los productos comerciales de bentonitas se clasifican en términos generales como¹²:

Bentonitas naturales:

En función de la naturaleza del catión intercambiable presente, existen en estado natural dos tipos de bentonitas:

- Las bentonitas sódicas, en las cuales el sodio es el catión intercambiable mayoritario y tienen un fuerte poder de expansión y de absorción. También se conoce como "Wyoming Bentonita" o "Western Bentonita".
- Las bentonitas cálcicas, en las cuales el calcio es el catión intercambiable mayoritario y tienen un poder de expansión y de adsorción menor en comparación con las bentonitas sódicas. También es llamada "Southern, Texas o Mississippi Bentonita".

Bentonitas activadas:

Con la finalidad de mejorar las propiedades de absorción de las bentonitas cálcicas, estas últimas son generalmente activadas por medio de carbonato de sodio, luego secado y molido; se obtienen así bentonitas cálcicas activadas, cuyas propiedades son iguales o superiores a las de las bentonitas sódicas.

Las propiedades de las bentonitas así activadas o permutadas son menos estables en el tiempo (3 a 18 meses) y dependen de la activación y de los índices de magnesio, calcio y sodio. Estos diferentes tipos de bentonitas se presentan bajo forma de polvo o de granulados esféricos o cilíndricos. Tienen colores muy variables que van del blanco para los productos más puros hasta el gris, beige o verde para los otros.

1.1.5. Aplicaciones Industriales²

Desde el punto de vista industrial, la mayor parte de las aplicaciones no requieren especificaciones estrictas en cuanto a composición química (composición de las capas tetraédrica y octaédrica). Sin embargo, en el caso de las bentonitas si tiene importancia la estructura química del espacio interlamina y sus propiedades físico-químicas.

Las principales aplicaciones de la bentonita son:

- Proceso de clarificación de los vinos.
- Lodos de perforación.
- Producción de alimentos para animales.
- Arena sanitaria para gatos.
- Industria farmacéutica: Como excipiente por la industria farmacéutica debido a que no son tóxicas, ni irritantes, y a que no pueden ser absorbidas por el cuerpo humano.
- Se utiliza como adsorbente, estabilizante, espesante, agente suspensor y como modificador de la viscosidad. Su principal uso es la preparación de suspensiones tópicas, geles y soluciones.

1.2. EL POLIPROPILENO^{8,14,41}

El polipropileno es un termoplástico que pertenece a la familia de las poliolefinas, se obtiene a través del monómero propileno. Cumple una doble tarea, como plástico y como película. Como plástico se utiliza para hacer cosas como envases para alimentos capaces de ser lavados en un lavaplatos. Esto es factible porque no funde por debajo de 160°C. Como película, el polipropileno se utiliza para hacer alfombras de interior y exterior, la clase que se encuentra siempre alrededor de las piscinas y las canchas de mini-golf⁸ y bolsas de BOPP (Polipropileno bioorientado).

Estructuralmente es un polímero vinílico (Fig.2), similar al polietileno, sólo que uno de los carbonos de la unidad monomérica tiene unido un grupo metilo. El polipropileno se puede producir a partir del monómero propileno, por polimerización con catalizadores Ziegler-Natta o por polimerización catalizada por metalocenos.

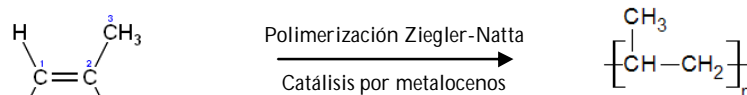


Fig.2 Estructura del polipropileno

1.2.1. Clasificación^{8,41}

El polipropileno se clasifica de la siguiente manera:

1.2.1.2. Estructura química

- **Isotáctico:** Se caracteriza por una estereoquímica del grupo metilo del mismo lado del plano a lo largo de la cadena, que permite cristalizar, lo que refleja principalmente valores altos en propiedades mecánicas y térmicas.
- **Sindiotáctico:** En esta estructura los grupos metilo están alternados a lo largo de la cadena de manera ordenada estereoquímicamente.
- **Atáctico:** En esta estructura los grupos metilo se encuentran al azar en la cadena. Este es una cera que apenas tiende a cristalizar, ya que carece de ordenamiento espacial. Por consiguiente, su densidad y resistencia mecánica son menores al isotáctico, así como las temperaturas de reblandecimiento y fusión, es una cera que no tiene aplicación como termoplástico. También es conocido como polipropileno amorfo (APP)

1.2.1.2. Por materias primas⁴¹

- **Homopolímero:** Es sintetizado a partir del monómero bajo condiciones controladas de presión y temperatura, en presencia de un catalizador organometálico conocidos como cocatalizador ejemplo: el trietilaluminio (AlEt_3); y el catalizador formado por un metal de transición como: tricloruro de titanio (TiCl_3).
- **Copolímero:**
 - **De impacto:** Se elabora a partir de la dispersión del propileno con hule etileno-propileno (EPR) y se polimeriza.
 - **Aleatorio:** Es un polímero que se obtiene al azar al agregar ciertos porcentajes de otro monómero, como el etileno, al proceso de obtención del PP homopolímero.

1.2.2. Métodos de Obtención^{8,41}

La producción del polipropileno se obtiene básicamente a partir del propileno también denominado propeno que licua a -48°C y que en condiciones normales de temperatura y presión es un gas incoloro, obtenido del gas natural o de la petroquímica.

Sus métodos de obtención son los siguientes:

1.2.2.1. Polimerización en solución.

- Con diluyente nafta

Es el proceso más antiguo y se lleva a cabo mediante la alimentación al reactor de propileno un catalizador de Ziegler - Natta de primera generación y nafta como medio de reacción a 60°C durante 8 horas; obteniéndose una conversión de 80 a 85 %. Al finalizar se obtiene: polímero isotáctico, atáctico y materia prima no reaccionada.

- Con diluyente etanol

Se efectúa en un reactor mediante la alimentación de propileno, un catalizador organometálico de segunda generación y alcohol etílico como solvente. Se mezclan los reactivos y se polimerizan a presión y temperatura elevada con un tiempo de residencia de 12 a 24 horas, obteniéndose una conversión del 92 al 94 %. Después de la reacción, el producto obtenido en polvo pasa a un tanque para evaporar el monómero que no reaccionó, dejando el polímero para que se lave, separe y empaque.

1.2.2.2. Polimerización en masa

- Fase gaseosa

En este sistema se utilizan dos reactores, el primero se alimenta con gas propileno, catalizador de tercera y cuarta generación (estos son más estereoespecíficos y tienen un mejor control de tamaño de partícula) y otras sustancias químicas, obteniéndose polipropileno grado homopolímero isotáctico. Una vez efectuada la reacción, el producto pasa a un tanque de descarga en donde se desactiva y desgasifica. Posteriormente, es transportado a un tanque para su purificación y finalmente es granulado.

Por este método no se utiliza solvente, lo que ayuda a disminuir sus tiempos de residencia de cuatro horas, alcanzándose eficiencias del 99 %.

- Fase líquida

Se emplea propileno líquido que se alimenta a un primer circuito de polimerización junto con el catalizador previamente dispersado en un medio viscoso. El contenido del reactor es circulado continuamente, posteriormente se hace pasar el segundo circuito de polimerización. El tiempo de residencia, es de 2 a 3 horas a una temperatura de 70°C y una presión de 35 kg/cm².

Una vez que se ha polimerizado en el segundo circuito, la suspensión se hace fluir a un tanque de evaporización instantánea donde se vaporiza el propileno y se separa el polímero por un filtro. El polímero se descarga del vaporizador hacia un secador y pasa a la sección donde se agregan los aditivos o al proceso de extrusión.

1.2.3. Propiedades del Polipropileno^{8,41}

1.2.3.1. Propiedades físicas

Densidad	0.89-0.91 (g/cm ³) Esta densidad menor comparada con el polietileno permite tener un rendimiento mayor de producción.
Índice de Fluidez	Esta propiedad determina el grado de polipropileno de acuerdo al proceso de transformación y su aplicación, así como una medida indirecta del peso molecular, a valores altos, el peso molecular es menor y viceversa.
Transparencia	Por naturaleza es translucido con una transmitancia de 70-75 %
Absorción de agua	No absorbe humedad y evita su secado previo al ser procesado, manteniendo una buena estabilidad dimensional, incluso en ambientes húmedos.

Contracción de moldeo	El intervalo de contracción de moldeo es de 1 a 2 % y se debe de tomar en cuenta durante el diseño
-----------------------	--

1.2.3.2. *Propiedades mecánicas*

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

Resistencia a la tensión	La resistencia a la tensión tiene un valor medio comparado con los demás termoplásticos. Esta propiedad depende de la isotacticidad. A mayor isotacticidad mayor será la resistencia a la tensión.
Elongación	Tiene un excelente rango de elongación a la fractura, fluctúa entre 400 y 430 % utilizando cargas de 300 a 400 kg/cm ² . Esta propiedad es útil para realizar películas biorientadas.
Resistencia a la flexión	Es un material semi-rígido. Su resistencia es de alrededor de 600 Kg _f /cm ² , útil para la fabricación de carcazas de aparatos, cajas y contenedores de alimentos.
Módulo de flexión	Es una medida de la rigidez del material, donde la presencia de los grupos metílicos le proporciona una mayor rigidez comparada con el polietileno, incluso por encima de los 100°C; propiedad que se utiliza para la fabricación de cerdas de escoba y tapas con bisagra integrada.
Resistencia a la compresión	Esta propiedad indica la carga que soporta un plástico antes de deformarse. El polipropileno presenta un valor de 500 kg _f /cm ²

1.2.3.3. *Propiedades eléctricas*

Es un material que casi no acumula energía, el cual puede ser usado en circuitos eléctricos y electrónicos, sin embargo presenta desventajas comparadas con el polietileno:

- Químicamente, el cobre y otros metales catalizan la descomposición, que resulta más fácil en los carbonos terciarios.
- Se vuelve frágil a temperaturas de -10°C.

1.2.3.4. *Propiedades térmicas*

Temperatura de reblandecimiento Vicat	Presenta resistencia a temperaturas arriba de 150°C por periodos cortos sin deformarse.
Temperatura de deformación bajo carga	Este material a 110°C soporta 4.5 kg/cm ² , a una temperatura de 55°C soporta una carga de 18.5 kg/cm ² , pero si se refuerza con cargas como fibra de vidrio, talco o carbonato de calcio, la temperatura aumenta hasta 150°C
Conductividad térmica	Presenta un valor muy bajo de conductividad, ya que el calor que absorbe lo transmite lentamente.
Resistencia al calor continuo	De los plásticos genéricos y el ABS, el polipropileno es el material que más resistencia posee, utilizándose en la inyección de acumuladores para automóvil.
Calor específico	Presenta un valor elevado de calor específico, consumiendo más energía para su transformación y enfriamiento.

1.2.3.5. *Propiedades químicas*

Presenta excelente resistencia a los ácidos y bases fuertes o débiles; sólo lo ataca el ácido nítrico concentrado por arriba de 80°C. Pocos solventes orgánicos pueden disolverlo a temperatura ambiente. No presenta fisuración bajo la acción de sustancias corrosivas en condiciones de trabajo con temperaturas altas.

1.3. PROCESOS DE TRANSFORMACIÓN DEL POLIPROPILENO^{8,40,41}

El polipropileno se puede transformar por los siguientes procesos:

1.3.1. *Extrusión*

Es un proceso continuo en el que la resina es fundida por la acción de la temperatura y la fricción; es forzada a pasar por un dado que le proporciona una forma definida (tubo, película o monofilamento) y que se enfría finalmente para evitar deformaciones permanentes.

Este método presenta una alta productividad y es el proceso más importante para la obtención de formas plásticas en grandes volúmenes de producción. Su operación es relativamente sencilla, ya que una vez establecidas las condiciones de operación, la producción continúa sin problemas siempre y cuando no exista un disturbio mayor. El costo de la maquinaria de extrusión es moderado, en comparación con otros procesos como la inyección, soplado o calandreo, y con una buena flexibilidad para cambios de productos sin necesidad de hacer inversiones mayores.

La restricción principal es que los productos obtenidos por extrusión, deben tener una sección transversal constante en cualquier punto de su longitud (tubo, lámina) o periódica (tubería corrugada); quedan excluidos todos aquellos con formas irregulares o no uniformes. La mayor parte de los productos obtenidos en una línea de extrusión, requieren de procesos posteriores con el fin de habilitar adecuadamente el artículo, como en el caso del sellado y cortado.

El proceso de extrusión se puede realizar en forma de:

a. Tubería:

Para la extrusión de tubos se utilizan grados de PP con bajo índice de fluidez, que contienen estabilizadores y aditivos de acuerdo al uso del producto.

b. Película:

Las películas de PP tienen diversas formas de producción, ya sea sin orientación: tipo laminar ó tubular (enfriada por aire o agua) ó con orientación: tipo balanceada o sin balancear.

Las propiedades generales de esta películas son: claridad y transparencia; resistencia a tensión, rasgado, impacto y a bajas temperaturas; rigidez; amplio rango de sellado al calor; propiedades a la barrera y relativa facilidad de impresión.

c. Monofilamento

Proceso por el cual se obtienen filamentos o cinta mono orientada mediante un estiramiento a partir de la película, la cual se corta en tiras y se estira en dirección máquina, hasta poco antes de su máxima elongación; el estirado imparte alta tenacidad en la dirección del mismo. Las tiras que se obtienen al tejerlas originan costales.

1.3.1.1. Extrusor doble husillo

El extrusor doble husillo (Fig. 3) tiene varias ventajas como proporcionar un empuje mucho mayor que el de un sólo husillo, esfuerzos cortantes relativamente altos y mezclado intensivo. Para algunos materiales este proceso es demasiado agresivo, por lo cual resulta inadecuado; el extrusor mono husillo tiene la ventaja sobre el extrusor doble husillo de tener un bajo costo. El extrusor doble husillo es bien conocido por su alta capacidad de mezclado y es usado principalmente en compuestos y procesos reactivos de polímeros. Este tipo de extrusores han tenido una importancia creciente en los últimos años en el área de la formación de plásticos en forma reactiva debido a su capacidad superior de mezclado y su mejor control de la distribución del tiempo de residencia.



Fig. 3: Diagrama de un extrusor⁸

1.3.1.2. Clasificación de acuerdo a la dirección de rotación y contacto de los husillos¹⁰

Cuando el husillo de un extrusor doble husillo gira en la misma dirección del extrusor es considerado como un corrotante, y en sentido contrario como contrarrotante. El extrusor doble husillo corrotante tiene una ventaja sobre el contrarrotante, da una mejor capacidad de mezclado de aditivos o reactivos de un pequeño tamaño de partícula (Figura 4).

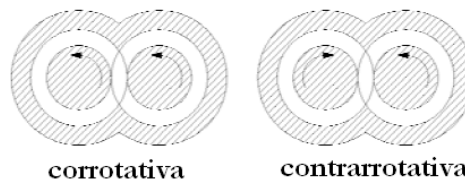


Fig. 4: Tipo de rotación de los husillos¹⁰

Los extrusores doble husillo pueden ser: separados, tangenciales y conjugados (inter dentados); de aquí se dividen en: conjugados parcialmente ó conjugados totalmente (Figura 5).

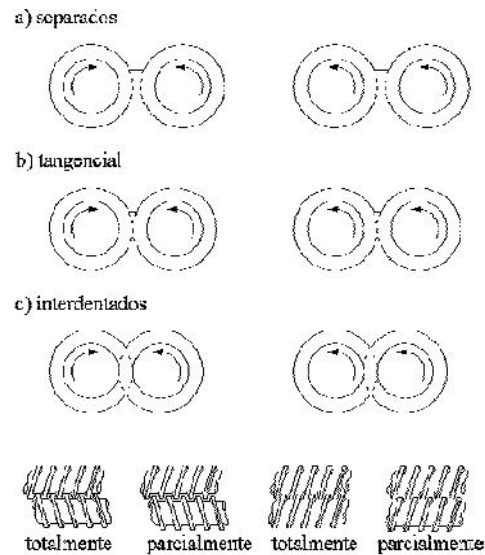


Fig. 5: Clasificación de los tornillos de acuerdo al contacto¹⁰

Los extrusores de doble husillo que engranan y son completamente conjugados presentan grandes ventajas debido a que al girar no se queda ningún residuo en los canales del husillo, esto hace que se produzca un mezclado transversal mejorado que es muy importante porque el tiempo de residencia no es afectado por acumulaciones indeseadas dentro del extrusor.

Los extrusores de doble husillo, contrarrotantes, engranados y totalmente conjugados hacen que cada canal esté esencialmente sellado y separado de sus canales adyacentes, formando secciones en forma de "C", también pueden generar altas presiones a bajas velocidades del husillo, que puede presentar beneficios especialmente en productos muy sensibles al calor o que tienen que forzarse por orificios muy pequeños.

1.3.1.3. *Extrusión reactiva*

Es una técnica que utiliza al extrusor como si fuera un reactor, en donde se llevan a cabo transformaciones fisicoquímicas de los reactivos. La primera aplicación patentada fue de I.G. Farbeindustrie en la décadas de los 40's del siglo XX y adjudicada a BASF ¹¹

1.3.2. Inyección⁸

El moldeo por inyección es una de las tecnologías de procesamiento de plásticos más famosa, ya que representa un modo relativamente simple de fabricar componentes con formas geométricas de alta complejidad, (Figura 6). Además, permite moldear productos con mayor rapidez debido a la adición de agentes nucleantes, ya que incrementa la velocidad de cristalización permitiendo extraer la pieza moldeada a una mayor temperatura, sin riesgo de deformación.

Una máquina de moldeo por inyección tiene dos secciones principales:

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

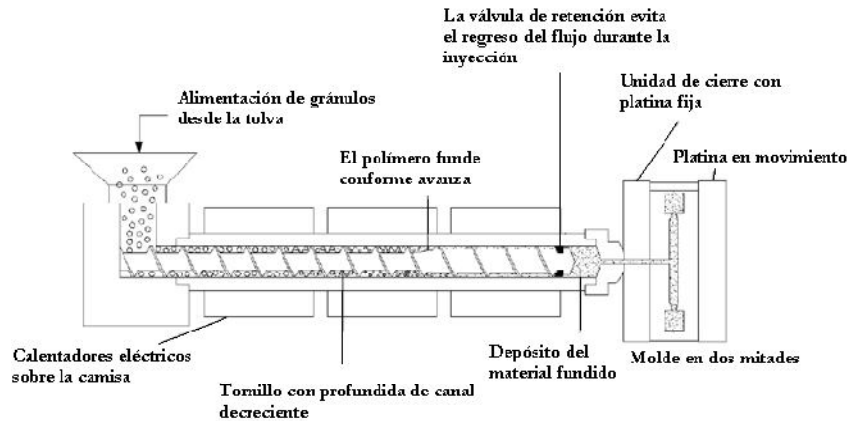


Fig. 6: Proceso de inyección⁸

- Condiciones de operación⁸

- a. Perfil de temperatura

Para lograr un buen moldeo, se recomiendan perfiles de temperatura de acuerdo al índice de fluidez del material que se está trabajando.

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

b. Presión de inyección

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

c. Contrapresión de inyección

Se origina durante la plastificación, ya que el material fundido se acumula entre el espacio de la punta del husillo y la boquilla. La contrapresión sobre el husillo tiene la función de impedir el retorno de la masa fundida, mejorando la acción de la mezcla del material. Así mismo, aumenta el calor generado por fricción, permitiendo que se pueda degradar el material. Para disminuir el calor generado por la fricción se debe bajar el valor de la contrapresión o la velocidad del husillo, siendo recomendable a 5 Kgf/cm².

d. Velocidad de inyección

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

e. Velocidad del husillo

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

1.3.3. Soplado[®]

Las principales aplicaciones de los procesos de soplado son: extrusión-soplo e inyección-soplo. El primer proceso se emplea para fabricar botellas de capacidad grande y aprovechando las propiedades del PP como son: barrera al oxígeno y resistencia a las grasas, se utiliza para envasar productos perecederos que requieren de una mayor protección al oxígeno y evitar su descomposición. El segundo se emplea para fabricar botellas pequeñas, se aprovecha la propiedad del PP a la resistencia a elevadas temperaturas alrededor de 140-160°C, para ser utilizado como envase donde se requiere que el producto sea llenado en caliente o ser esterilizado.

1.3.4. Termoformado

Tiene ventajas sobre inyección y soplado, debido a sus bajos requerimientos energéticos, baja presión, bajo costo del molde y su fabricación en serie. El proceso consta de calentamiento de la lámina, formado, enfriamiento y cortado.⁸

1.3.5. Rapidez de corte en un extrusor⁵⁵

La mayoría de la energía que requiere un plástico para fundirse en el proceso de moldeo, proviene del husillo plastificador que se encuentra en las máquinas inyectora y extrusoras. El plástico se fricciona entre dos superficies, una móvil, la del husillo mientras la otra estática, la del cañón o barril.

La cantidad de energía que el plástico recibe, se incrementa con la “velocidad de corte”, la cual sube con la rapidez con que las superficies se muevan una respecto a la otra y baja al aumentar la distancia entre ellas.

Conocer este parámetro es importante cuando hay problemas debidos a una agitación excesiva, que causa degradación térmica del material, sobre todo en plásticos sensibles a la temperatura como el PVC. Por otro lado, cuando hay una baja velocidad de corte también hay un mezclado deficiente en la pieza final. Todos los termoplásticos, materiales no Newtonianos, son afectados por la temperatura y la rapidez de corte, afectando la viscosidad con una caída brusca muy drástica con el incremento de la rapidez de corte. En cualquier extrusor la combinación del calor y el corte hace que el material funda.

La Fórmula 1 es una relación empleada para calcular la velocidad de corte para un husillo.⁹

$$\dot{\gamma} = \frac{\pi DN}{h}$$

Fórmula 1

Donde:

$\dot{\gamma}$ = rapidez de corte (s^{-1})

D = Diámetro del husillo (plg)

N = R. P. M.

h = profundidad del canal del husillo o vuelo (plg)

En la Formula 2, se muestra la relación para calcular el tiempo de residencia del material, factor importante a tomar en cuenta.

$$\bar{t} = \left(W * h * \frac{60}{\text{sen}\theta} \right) / Q \quad \text{Fórmula 2}$$

Donde:

\bar{t} = tiempo de residencia (s)

W = Diámetro promedio del canal (plg); expresado en términos del diámetro del husillo.

$$W = D \cos\theta - e$$

h = profundidad del canal del husillo (plg)

Q = rapidez de flujo volumétrico (plg³/s)

1.3.6. Torque en el extrusor³⁹

El torque también llamado momento angular, es la fuerza a rotar un objeto sobre un eje ó pivote. Sólo cuando la fuerza empuja o jala, el torque puede ser pensado como un giro. En términos más básicos, el torque mide que tan resistente es algo para ser girado. En física es usualmente llamado “torque” (τ) y en ingeniería mecánica es llamado “momento angular” (M). La magnitud del torque depende de tres magnitudes: La fuerza aplicada, la longitud del brazo de palanca y el ángulo entre estos dos.

$$\tau = r \times F \quad \text{Fórmula 3}$$

$$\tau = r F \text{sen}\theta \quad \text{Fórmula 4}$$

Las dimensiones del torque en el SI es Nm o J/rad, la equivalencia entre estas unidades es: un torque de 1 Nm aplicado a través de una revolución completa requiere una energía de exactamente 2π Joules. Matemáticamente, $E = \tau\theta$; donde, E es la energía, τ es la magnitud del torque y θ es el ángulo movido.

El torque es parte esencial en el diseño de un motor: la potencia de salida del motor es expresada como el torque multiplicada por la velocidad rotacional del eje. La potencia es el trabajo por unidad de tiempo, dado por:

$$P = \tau \cdot \omega \quad \text{Fórmula 5}$$

La unidad para la potencia en el SI es el watt, para el torque el Nm y para la velocidad angular el rad/s. Para diferentes unidades de potencia, torque o velocidad angular, un factor de conversión debe ser insertado en la ecuación. Si la velocidad rotacional es usada (revoluciones por tiempo) en lugar de la velocidad angular (radianes por tiempo), un factor de conversión de 2π debe ser agregado debido a que hay 2π radianes en una revolución.

$$Potencia (kW) = torque * 2\pi * velocidad\ rotacional (RPM) / 60000 \quad \text{Fórmula 6}$$

De donde 60000 viene de 60 s/min por 1000 watts por un kW

1.4. INJERTO DE MAH

La literatura menciona que en las reacciones de injerto que se llevan a cabo por extrusión reactiva, se hace reaccionar el polímero fundido con un monómero, mezcla de monómeros y un compuesto químico (ácido, anhídrido, peróxido), con la finalidad de formar injertos de grupos funcionales en la cadena polimérica. Los iniciadores más comunes que se utilizan en las reacciones de injerto son los iniciadores de radicales libres, como el peróxido de benzoilo.¹³

1.4.1. El Peróxido de Benzoilo como Iniciador¹⁴

Los peróxidos por lo regular se volatilizan en la zona caliente del extrusor y por lo tanto disminuye su concentración, por eso hay que considerar este fenómeno para encontrar la mejor concentración de peróxido para el grado de injerto adecuado. La concentración y tipo de peróxido son importantes para un balance deseable entre la eficiencia del injerto y el grado de degradación. Además, la selección del iniciador debe considerar la vida media, la reactividad y especificidad hacia la poliolefina, la concentración y la solubilidad.

Los iniciadores más comúnmente usados son los peróxidos de dialquilo. El mecanismo de descomposición de los peróxidos de dialquilo está bien establecido e involucra el enlace inicial O-O para generar los correspondientes radicales alcoxi (Figura 7).

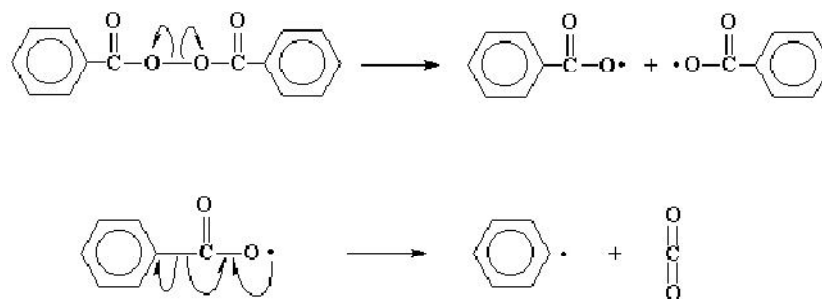


Figura 7: Ruptura del iniciador peróxido de benzoilo (BPO).¹⁴

El peróxido de benzoilo es un iniciador cuya vida media a los 200°C es de 0.013 min, el cual se considera un tiempo de vida media corto, lo que favorece la obtención de la mayoría de los radicales en la zona reactiva del extrusor.¹⁵

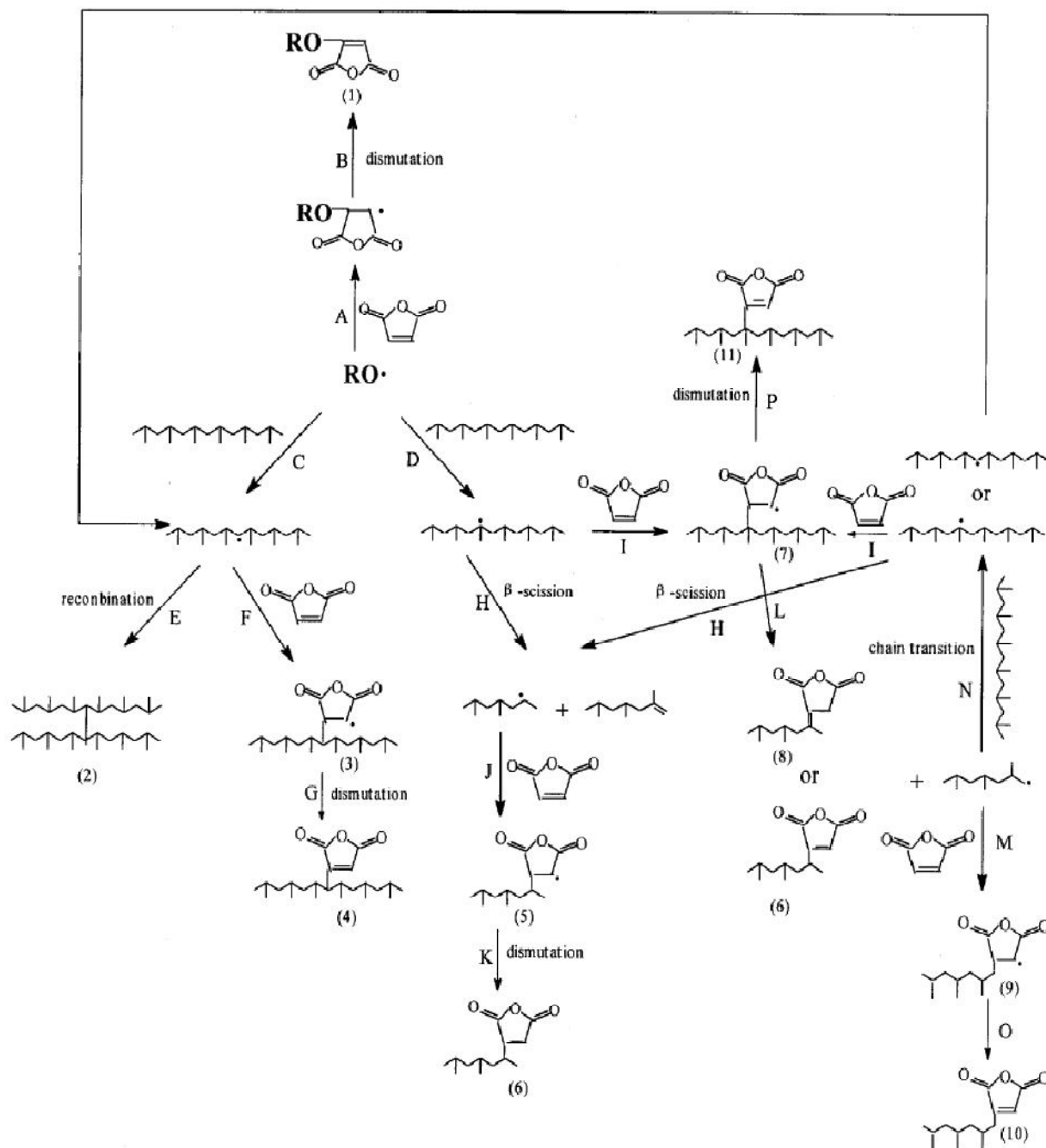
1.4.2. Mecanismo de Injerto de MAH sobre el Polipropileno³

De acuerdo a diferentes estudios realizados se ha encontrado que el proceso de injertar la molécula de anhídrido maleico (Fig. 8) al polipropileno, da origen a diferentes mecanismos de reacción. Shi et al.¹³ estudiaron el mecanismo de injerto del PP con MAH preparado por extrusión reactiva, obteniendo así diferentes estructuras (Fig. 9).



Figura 8: Molécula de anhídrido maleico (MAH)¹⁴

Fig. 9 Mecanismo de injerto de anhídrido maleico sobre PP por extrusión reactiva



1. Como primer paso se lleva a cabo la reacción de iniciación en donde el peróxido de benzilo (BPO) forma radicales benziloxi (Fig. 7) representado por $RO\cdot$, los cuales darán origen a una serie de diferentes mecanismos de reacción entre el PP y el MAH.

2. Las reacciones C y D ocurren cuando se sustrae un hidrógeno de un metilo; es decir, se genera un radical libre en un carbón secundario o terciario de la cadena del PP, obteniendo así el injerto del MAH (reacción F e I). La reacción I es favorecida, debido a que los radicales terciarios son más estables.
3. Los radicales de MAH injertados pueden ser terminados por dismutación o desproporción (reacción G, K, O y P).

Reacciones secundarias que acompañan al injerto

4. La formación de radicales libres secundarios (reacción C) puede dar origen al entrecruzamiento de las cadenas del polipropileno (reacción E). Esta reacción ocasiona un aumento en el peso molecular del polímero.
5. La formación de radicales libres terciarios (reacción D) sobre la cadena polimérica del PP, puede generar un movimiento de resonancia, ocasionando así un escisión- β (reacción H), quedando un radical libre activo en un extremo de la cadena; mientras que en el otro extremo se genera un doble enlace. Esta reacción de escisión- β ocasiona la degradación del polímero. Finalmente el radical libre que queda en uno de los extremos de la cadena polimérica reaccionará con un MAH, obteniendo así el injerto (reacción J).
6. La reacción A se dará cuando la concentración de MAH sea muy alta.
7. El efecto de oxidación puede ser insignificante durante el procesamiento.

El polipropileno tiende a la ramificación o entrecruzamiento causado por una combinación radical-radical. Este proceso es caracterizado por la formación de geles o productos parcialmente insolubles. El incremento en el torque durante el procesamiento o cambios en la viscosidad del fundido son a menudo mencionados como evidencia de entrecruzamiento. Sin embargo, el injerto del grupo funcional polar es probablemente el que incrementa la viscosidad del fundido aun si no hay entrecruzamiento o incremento del peso molecular. La viscosidad del fundido se espera alta por la modificación de poliolefinas como una consecuencia de la interacción específica entre los grupos polares introducidos.

1.4.3. Factores que influyen en la Eficiencia del Injerto del MAH sobre el PP^{15 y 52}

Los factores necesarios a ser considerados en el diseño experimental incluyen: la concentración del monómero (anhídrido maleico), la solubilidad del monómero en la poliolefina fundida, la volatilidad del monómero, el método de introducción del monómero, la reactividad del monómero con los radicales libres primarios y poliméricos.

En la extrusión reactiva, el monómero puede ser adicionado con la poliolefina. Puede ser sumado al polímero fundido directamente, absorbido después en el polímero o ser disuelto apropiadamente en un disolvente. El método de introducción dependerá en la solubilidad del monómero en la poliolefina fundida, la estabilidad y volatilidad del monómero.

El monómero actúa para atrapar radicales que experimentarían de otra manera la ruptura de cadena o entrecruzamiento. Es frecuente encontrar que la dependencia de la eficiencia de injerto con la concentración del monómero pasa a través de un máximo. Si la concentración del monómero es alta, la separación de fases puede ocurrir resultando en una disminución de la eficiencia de injerto y un incremento o mayor probabilidad para la homopolimerización.

El éxito de un experimento de injerto es comúnmente medido en términos del rendimiento de injerto (cantidad de injertos en la cadena).

1.4.4. Condiciones del Proceso en el Injerto de MAH⁵

La eficiencia de mezclado del monómero(s) e iniciador con la poliolefina es de importancia crítica para el éxito de cualquier experimento. La eficiencia de mezclado determinará la concentración del reactivo y es una función del diseño del husillo, la temperatura de fundición, las propiedades reológicas de la poliolefina, la presión, la solubilidad del monómero y el iniciador en la poliolefina.

Los factores interdependientes a optimizar para maximizar la eficiencia de injerto, reducir al mínimo las reacciones indeseadas o secundarias y controlar la naturaleza del producto injertado, son:

- Temperatura: en un gran número de procesos la temperatura generalmente favorecerá la degradación de la poliolefina, reduce la vida media del iniciador, modifica la rapidez de reacción e influye en varios parámetros de solubilidad y reología.
- Presión: el uso de altas presiones puede facilitar el incremento de solubilidad del monómero y/o iniciador en el sustrato de poliolefina.
- Tiempo de residencia: determinado por el porcentaje de rendimiento, velocidad de husillo, diseño de husillo y longitud/diámetro (L/D) del extrusor.
- Poliolefinas: el tipo de poliolefinas (PP, LLDPE, LDPE, HDPE) su peso molecular y distribución del peso molecular (asociado a los parámetros reológicos) y la tacticidad deben tomarse en cuenta cuando seleccionemos las condiciones de procesamiento.
- Monómeros: la principal variable es la concentración del monómero, la solubilidad del monómero en la poliolefina fundida, la volatilidad del monómero, la reactividad del monómero con el iniciador y el sustrato derivando en radicales y la susceptibilidad del monómero a la homopolimerización.
- Iniciador: las variables involucradas son la vida media del iniciador y su concentración inicial, la solubilidad y coeficiente de partición del iniciador en la poliolefina y el monómero, la reactividad y rapidez de reacción del iniciador derivado en radicales, reacciones indeseadas y los subproductos debidos a la naturaleza del iniciador, la volatilidad y toxicidad del iniciador.
- Diseño del Husillo/Extrusor: a menudo un extrusor reactivo tiene una construcción por módulos permitiendo muchos arreglos del husillo y secciones del barril. La selección y colocación de estos elementos en gran medida determina factores tales como la eficiencia de mezclado, el tiempo de residencia, la magnitud de calentamiento por corte, la presión y la eficiencia de volatilización.

1.5. LOS NANOCOMPUESTOS POLIMÉRICOS

Se denomina nanocompuesto a los materiales compuestos por dos o más componentes en los cuales al que se encuentra en mayor porcentaje, se le denomina matriz y al de menor porcentaje carga, la cual debe estar en tamaño nanométrico. La matriz, así como la carga, pueden ser de diversos materiales; es así como se pueden obtener nanocompuestos de matriz metálica, inorgánica (óxidos metálicos y no metálicos), orgánica (polímeros) entre otras, y cargas de estos mismos materiales.

Los nanocompuestos basados en polímeros han mostrado una gran y creciente atracción en los campos académicos e industrial, debido principalmente por la mejora de las propiedades mecánicas. Esta mejora de propiedades se debe a la dispersión de partículas de tamaño nanométrico, como es el caso de la arcilla montmorillonita que provee a la matriz polimérica un gran reforzamiento mecánico, por la presencia de un gran número de nanolaminas, en comparación con las partículas de tamaño micrométrico, como es el caso del talco, carbonato de calcio y negro de humo, entre otras. Es por esto, que en los nanocompuestos se pueden conseguir modificaciones significativas a las propiedades del polímero con muy bajos contenidos de carga. En general y dependiendo del tipo de matriz polimérica, se usa entre 1 % y 5 % de carga.¹⁷

1.5.1. Estructura:

Se distinguen 3 diferentes estructuras de nanocompuestos de un polímero y una arcilla (Fig. 10)¹⁷

- *Tactoide o inmisible:*

El polímero es incapaz de insertarse entre las láminas de silicato, obteniéndose un compuesto de fases separadas. Sus propiedades se comparan a las de un micro compuesto tradicional.

- *Intercalado:*

Una o más cadenas poliméricas se insertan en el espacio de las galerías entre las láminas de silicatos. Podemos hablar de una morfología multicapa ordenada: se alternan láminas

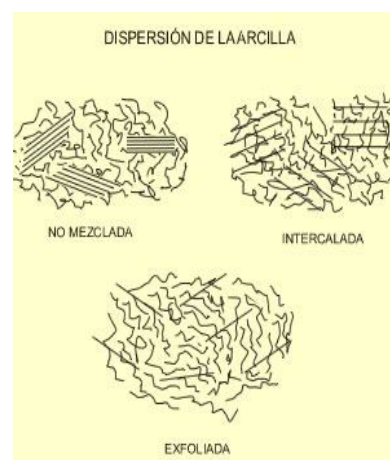


Fig. 10 Estructura de los nanocompuestos¹⁸

poliméricas y arcillas. A partir de esta estructura, se tienen las propiedades de nanocompuesto.

- *Exfoliada:*

La inserción de las cadenas poliméricas aumenta la distancia entre las laminas de silicatos hasta que no hay más interacción entre las laminas, y el orden se rompe. Entonces, las láminas de silicatos de un espesor cercano al nanómetro se encuentran uniformemente dispersas en la matriz polimérica continua formando una estructura a nivel nano escala. Las estructuras del compuesto dependen de la naturaleza y de la miscibilidad de los componentes (arcilla, matriz y catión orgánico).

1.5.2. Procedimiento de Preparación de Nanocompuestos:^{17,18}

En los nanocompuestos, la mezcla entre el polímero y las arcillas puede realizarse más o menos bien. La estructura del nanocompuesto puede ser diferente en función de esta mezcla, lo que implica diferentes propiedades. Para optimizar las propiedades y la sinergia entre la arcilla con el polímero, se debe obtener un grado de exfoliación máximo. Para obtenerlo, existen varias técnicas: por polimerización in-situ, en solución ó mezclado mecánico (intercalación en estado fundido).

a. Polimerización in situ

En este método (Fig. 11), se pone directamente la arcilla en una solución de monómero, el monómero del polímero que se requiere para el nanocompuesto. Durante la fase de mezclado, los monómeros polares se difunden entre las láminas de la arcilla atraídos por la alta polaridad de las superficies de las placas de arcilla. Después, se inicia la polimerización con la adición de un agente de curado, o un agente catalítico o se puede también aumentar la temperatura. La polimerización de los monómeros entre las placas de arcilla, hace que se separen, obteniendo así un nanocompuesto.

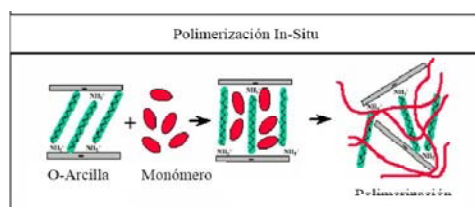


Fig. 11 Diagrama de la polimerización in situ¹⁸

b. Síntesis en solución

En este proceso se diluye la arcilla en un disolvente orgánico polar, formando una estructura tipo gel, de manera que la arcilla se encuentre en estado exfoliado, y por otra parte se diluye el polímero en un disolvente similar (Fig. 12). Ambas disoluciones se mezclan, permitiendo que las cadenas del polímero se intercalen entre las láminas de la arcilla. En la última etapa, se elimina el disolvente por evaporación al vacío, obteniendo el nanocompuesto. Con este proceso, se puede hacer nanocompuestos intercalados basados en polímeros sin o con poca polaridad. Pero para utilizar este proceso, se necesita muchas cantidades de disolvente. Es por esto, difícil de usar a nivel industrial.

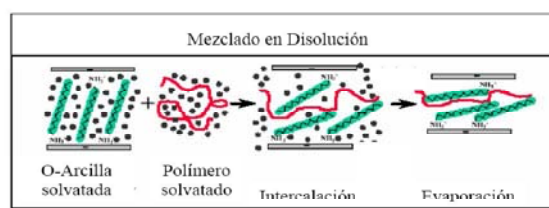


Fig. 12 Diagrama de mezclado en disolución¹⁸

c. Mezclado mecánico en estado fundido

En este proceso se mezcla la arcilla con el polímero en estado fundido. Si la superficie de la arcilla es bastante compatible con el polímero, éste puede introducirse dentro los espacios entre las placas de arcilla y formar nanocompuestos exfoliados o intercalados (Fig. 13).

Una cizalla alta durante el procesamiento favorece una exfoliación mecánica de la arcilla. Este proceso de mezclado en fundido es de gran interés para la industria, porque se puede usar con tecnologías convencionales como la extrusión, la cual es económica y rápida. También, se puede utilizar este proceso con muchos polímeros, sin utilizar disolvente.

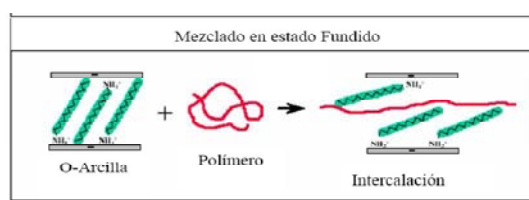


Fig. 13 Diagrama de mezclado mecánico¹⁸

1.5.3. Intercalación con compuestos orgánicos

Al igual que las moléculas de agua, las especies orgánicas también penetran en el espacio interlaminar de las arcillas. El arsenal en este caso es más abundante ya que las especies orgánicas forman un grupo muy prolijo, variando tanto su tamaño como sus grupos funcionales, hasta llegar a las moléculas complejas características de las proteínas y los aminoácidos. La intercalación de especies orgánicas como los alcoholes, las proteínas y los hidrocarburos en el espacio interlaminar se realiza expandiendo la estructura laminar y creando así una porosidad interna en el material, con lo cual la arcilla se convierte en una verdadera *esponja molecular*.³

Tal vez uno de los sistemas más estudiados es el compuesto por la arcilla y los derivados orgánicos del amonio. Se ha descubierto que las moléculas orgánicas se acomodan entre las láminas de la arcilla produciendo un efecto de expansión que varía según dos factores principales:³

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

Por ejemplo, a partir de una estructura como la esmectica sódica, cuyo espacio interlaminar se encuentra colapsado en el estado anhidro (sin humedad). Es decir, que si la separación inicial entre los centros de las dos láminas contiguas es de 9.5 Angstroms aproximadamente, entonces habrá una modificación de la distancia interlaminar al intercalar moléculas orgánicas³ (Tabla 2) de la siguiente manera:

Molécula	Separación interlaminar (Å)
(CH ₃) ₃ NH ₃ ⁺	12.0
(CH ₃) ₂ NH ₂ ⁺	12.2
(CH ₃) NH ⁺	13.0
(CH ₃) ₄ N ⁺	13.5

Tabla 2: Valores de la distancia interlaminar al intercalar diferentes moléculas orgánicas³

1.5.4. La expansión controlada³

El efecto de la otra variable, es decir la carga eléctrica de las láminas, se ilustra en la Figura 14, la cual muestra la expansión del edificio laminar de una arcilla al intercalarse una molécula orgánica que contiene doce átomos de carbono. La posición de la molécula varía según la carga laminar de la arcilla. Así, cuando la carga es baja la molécula orgánica se acomoda con sus partes planas dispuestas paralelamente a las láminas de la estructura, mientras que si se incrementa la densidad de carga entonces la cadena comienza a levantarse hasta llegar al caso extremo en que se coloca perpendicularmente a las láminas. Esta última situación es idónea en lo que a estabilidad se refiere, ya que en esa posición erecta la molécula forma enlaces por los dos extremos mediante los átomos de hidrógeno del grupo NH y los átomos de oxígeno que se encuentran en los anillos de seis miembros de la capa tetraédrica de la arcilla.³

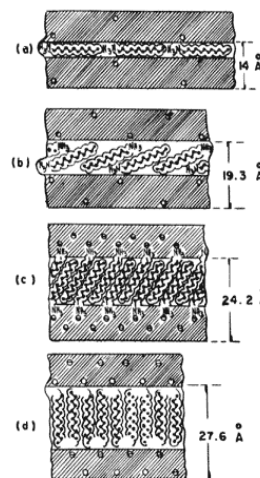


Fig. 14: Orientación de las moléculas orgánicas en función de la carga eléctrica creciente³

Estos mecanismos permiten explicar cómo la intercalación de algunas proteínas de gran tamaño induce sólo una pequeña variación de la distancia interlaminar, mientras que otras provocan variaciones importantes que no siempre corresponden a su tamaño y configuración.

Otra propiedad de los complejos orgánicos intercalados es su resistencia a la descomposición causada por microbios. Es decir, que las proteínas, enzimas y antibióticos muestran mayor resistencia cuando se encuentran adsorbidos en el espacio interlaminar de una arcilla, que cuando se hallan solos.

Una de las explicaciones probables de este fenómeno se relaciona con la orientación de las moléculas adsorbidas en la arcilla, ya que en su interior los grupos activos de las moléculas orgánicas son inaccesibles a los agentes externos y además, al adsorberse sobre las láminas de las arcillas esos mismos grupos se desactivan.

1.6. LISINA⁵⁶

La lisina (abreviada Lys o K), también llamada L-lisina, es un aminoácido de entre los 8 esenciales para los seres humanos (esencial significa que no es sintetizado por las células humanas y por lo tanto, debe ingerirse con la dieta).

1.6.1. Estructura química

Químicamente es una base, al igual que la arginina y la histidina. Su fórmula química es $\text{HO}_2\text{CCH}(\text{NH}_2)(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$ (Fig. 15). La cadena lateral que caracteriza a la lisina es básica y contiene un grupo ϵ protonable que a menudo participa en puentes de hidrógeno y como base general en catálisis.

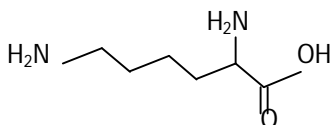


Fig. 15 Molécula de la Lisina

1.6.2. Biosíntesis

Como aminoácido esencial, la lisina no se sintetiza en el organismo de los animales y por consiguiente, éstos deben ingerirlo como lisina o como proteínas que contengan lisina. Existen dos rutas conocidas para la biosíntesis de este aminoácido. La primera se lleva a cabo en bacterias y plantas superiores, a través del ácido diaminopimélico, y la segunda en la mayor parte de hongos superiores, mediante el ácido α -aminoadípico. En las plantas y en los microorganismos la lisina se sintetiza a partir de ácido aspártico.

El proceso que controla la adsorción de los aminoácidos en la superficie de las arcilla se llama intercambio catiónico, interacción dipolo entre los aminoácidos y la superficie cargada de la arcilla, y las fuerzas físicas y puentes de hidrógeno. El control más importante es la carga neta eléctrica del aminoácido, cual depende del pH tanto en solución y en la proximidad de la capa de la arcilla o en el espacio interlaminar.

1.6.3. Propiedades

Este aminoácido participa en la absorción del calcio, mantiene el equilibrio correcto del nitrógeno en el cuerpo, y mantiene la masa magra del cuerpo. La lisina también se necesita para producir anticuerpos, hormonas, enzimas, formación del colágeno, y es vital en la reparación del tejido fino. La lisina se puede encontrar en alimentos numerosos, pero las fuentes más ricas incluyen las carnes rojas, los pescados, y los productos lácteos (leche, huevos, queso). Las habas, los guisantes y las lentejas son también una buena fuente.

1.7. LA ARCILLA DE MONTMORILLONITA COMO CARGA PARA UNA MATRIZ POLIMÉRICA

La arcilla natural de montmorillonita consiste de varios cientos de láminas individuales de dimensión de $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m} \times 1\text{nm}$, las cuales se mantienen juntas por fuerzas electrostáticas, con una abertura de 0.3 nm entre dos capas adjuntas. La montmorillonita pertenece a las esmectitas, donde su estructura es una hoja central de aluminio octaédrica en sándwich entre dos hojas tetraédricas de sílica.¹⁹

La estructura inorgánica altamente polar de la montmorillonita de sodio es hidrofílica e inmisible con moléculas orgánicas tales como monómeros o polímeros. Sin embargo, el catión sodio en el espacio interlaminaar puede ser intercambiado con cationes orgánicos para proporcionar lo que es llamado montmorillonita organofílica.

1.7.1. Comportamiento Mecánico de los Nanocompuestos de Montmorillonita

Un resultado importante de tener la montmorillonita exfoliada en el plástico es el incremento en el módulo o rigidez del material. Esto es debido a que la rigidez del mineral o arcilla (montmorillonita) permanece sustancialmente constante durante el calentamiento del nanocompuesto.¹⁹

La modificación de las propiedades mecánicas de los polímeros es uno de los parámetros más importantes de los nanocompuestos ya que determina las aplicaciones que se puedan obtener. En la

Fig. 16 se muestra la variación del módulo de tensión en función del contenido de arcilla (nanopartículas) para nylon-6. Se puede apreciar el significativo aumento que presenta esta propiedad cuando se forman nanocompuestos.

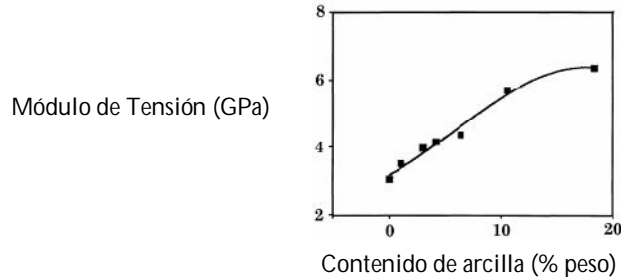


Fig. 16 Variación del Módulo elástico con el contenido de arcilla en nanocompuestos.²⁰

1.7.2. Potenciamiento de la Barrera de Difusión con Arcilla Exfoliada

Si las cargas o arcillas son partículas impenetrables para difundir una molécula de gas o líquido, entonces la difusión de la molécula debe ser alrededor de la partícula de la carga. Esto puede conducir a un camino muy tortuoso para tales moléculas. Nielsen definió un factor de tortuosidad, τ , como la distancia que una molécula debe de viajar a través de la película dividida por el espesor de dicha película. Este fenómeno es representado en la Figura 17, donde L representa la longitud de los platos y W el ancho.¹⁹

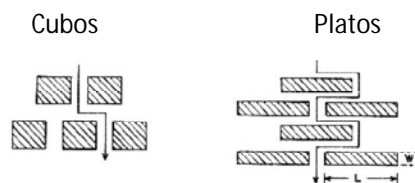


Fig. 17 Modelo para el camino de una molécula a difundir a través de un polímero con arcilla en forma de cubos o láminas.

Nota que el incremento de tortuosidad impuesto por las láminas, baja la difusión.¹⁹

1.7.3. Comportamiento Térmico de los Nanocompuestos

En la Fig. 18 se observa cómo la temperatura de degradación del polímero es mayor al incrementar la dispersión de las nanopartículas de arcilla (mayor estado exfoliado)²¹.

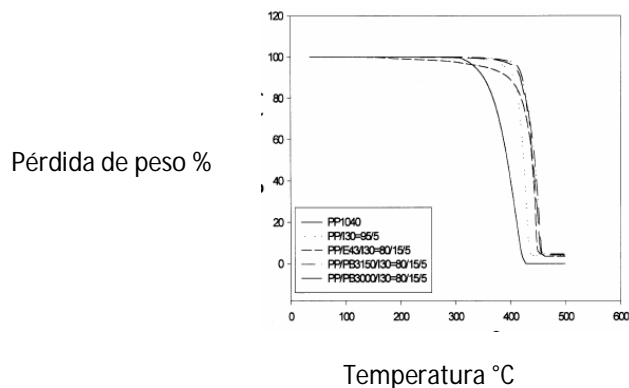


Figura 18 Termograma típico de nanocompuestos²¹

1.7.4. Aplicación Industrial del Nanocompuesto Exfoliado de Montmorillonita

- La primera aplicación industrial de los nanocompuestos exfoliados fue la montmorillonita-poliamida-6, la cual fue fabricada para las correas de regulación que cubren los motores de los automóviles.¹⁹
- Otras aplicaciones incluyen películas para empaques de alimentos, usando uso de la permeabilidad reducida característica de la montmorillonita exfoliada. En la industria de empaques, por ejemplo, ciertos alimentos (como productos de tomate y cerveza) son sensibles al oxígeno debido a la permeabilidad de los plásticos. Otra aplicación es en retardantes de flama, como entubante de paredes delgadas, resistencia a la abrasión y resistencia química, especialmente para sustratos transparentes.¹⁹
- Los nanocompuestos poliméricos se pueden fabricar tanto con resinas vírgenes como con recicladas. Esto es realmente importante porque se van a poder hacer diversos artículos de buena calidad con material reciclado.²³

1.8. LAS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

1.8.1. Propiedades Mecánicas⁵⁰

Cuando se compara la estructura de los polímeros con cualquier otro material se encuentra que el vidrio o los metales presentan una estructura más compacta, esto en consecuencia provoca que presenten mayor resistencia mecánica, pero también se convierten en materiales frágiles y difíciles de moldear. La diferencia radica en que los plásticos presentan una estructura molecular, mientras que

los metales y el vidrio presentan una estructura atómica. Por esta razón los polímeros presentan una resistencia mecánica relativamente menor, un módulo de elasticidad menor y dependencia de las propiedades mecánicas con respecto al tiempo.

Sin embargo, las propiedades pueden ser modificadas mediante aditivos, cargas, refuerzos o la unión con otros plásticos, así como mediante variantes en los procesos de transformación. De esta forma y mediante la aplicación de nuevas tecnologías se mejoran sus propiedades mecánicas, tales como la resistencia a la tensión o al impacto.

Uno de los ensayos mecánicos que suministra más información es la determinación de la curva esfuerzo deformación. El cociente del esfuerzo aplicado y la deformación, en la parte proporcional de la curva, se denomina Módulo de Young; también se llama Módulo de elasticidad o Módulo de tensión. Valores elevados del Módulo de Young indican que el material es rígido y resistente al alargamiento. El comportamiento esfuerzo-deformación de un material depende de las condiciones del ensayo y del estado físico del material, también si la prueba se realiza por encima o por debajo de la T_g del material.

1.8.1.1. Resistencia a la tensión y deformación

Para comprender el rendimiento de un material es fundamental conocer la forma en que responderá a cualquier tensión. Si se conoce el grado de deformación generado por una determinada carga (tensión), el diseñador puede comenzar a predecir la respuesta de la aplicación en condiciones de trabajo (Fig. 19).⁵⁰

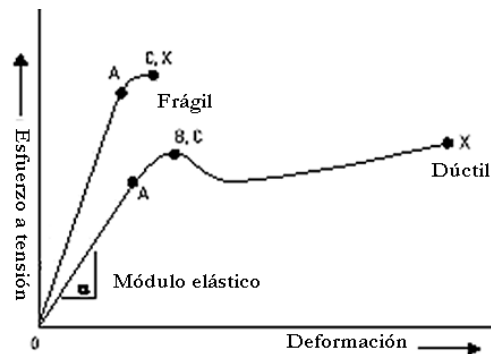


Fig. 19 Curva de esfuerzo deformación para material frágil y dúctil ⁵⁰

Donde:

A: límite proporcional

B: límite de deformación

C: resistencia definitiva

X: fractura

O a A: comportamiento elástico

Después de A: comportamiento plástico

En la Figura 20 se muestran las curvas esfuerzo versus deformación para distintos tipos de polímeros relacionado a sus temperaturas de fusión y de transición vítrea.⁵⁰

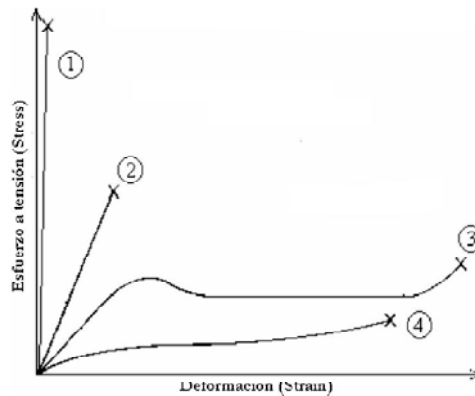


Figura 20: Esfuerzo-deformación para distintos tipos de polímeros relacionado a sus temperaturas de fusión y de transición vítrea.⁵⁰

1. Polímero muy cristalino con fractura muy frágil por debajo de su T_g , no sufre deformación plástica, $T < T_g < T_m$
2. Polímero vítreo: fractura frágil sin deformación permanente, toda la deformación sufrida antes de la fractura se recupera de forma elástica. $T < T_g$, no existe T_m
3. Polímero semicristalino: sufre fractura dúctil porque existe una deformación plástica debido a la coexistencia de las fases cristalina y amorfa. $T_g < T < T_m$
4. Elastómero: No tiene buena resistencia mecánica.

1.8.1.2. Resistencia al impacto (impacto Izod ranurado)

En las pruebas normales, como las de tensión y las de flexión, el material absorbe la energía lentamente. En cambio, en circunstancias reales es común que los materiales absorban rápidamente

las fuerzas aplicadas: objetos que caen, golpes, colisiones, etc. La finalidad de las pruebas de impacto es simular estas condiciones.

El método Izod sirve para investigar el comportamiento de muestras bajo tensiones de impacto especificadas y estimar la fragilidad o la dureza de las muestras. Los resultados no deben usarse como fuente de datos para cálculos de diseño de componentes. Para obtener información acerca del comportamiento típico de un material se pueden probar distintos tipos de muestras preparadas en condiciones diferentes, con radios de entalladura y temperaturas de prueba variables. La prueba se realiza en una máquina de impacto de péndulo, la cual se muestra en la Figura 21.

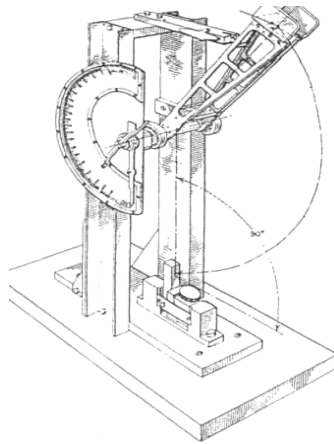


Fig. 21: Máquina para realizar pruebas de impacto tipo Izod

La muestra se sujeta en una prensa de banco; el martillo del péndulo (con un borde de percusión de acero templado de un radio especificado) se suelta desde una altura prefijada, lo cual hace que la muestra se cizalle debido a la carga repentina. La energía residual del martillo del péndulo impulsa éste hacia arriba: la diferencia entre la altura de lanzamiento y la altura de retorno representa la energía requerida para romper la barra de prueba.

La prueba puede hacerse a temperatura ambiente o bien a una temperatura inferior para probar la fragilización por efecto del frío. El tipo y las dimensiones de las entalladuras de las barras de prueba pueden variar.

1.8.2. Reología⁵¹

La reología es la ciencia encargada del estudio de la deformación de la materia resultante de la aplicación de una fuerza. Es conocida también como “el estudio de la deformación y el flujo de la materia”. Su estudio incluye dos ramas de la mecánica muy distintas, la mecánica de los sólidos y la mecánica de los fluidos.

1.8.2.1. Esfuerzo y deformación

El esfuerzo se define simplemente como la fuerza dividida entre el área sobre la cual es aplicada. Un ejemplo de esfuerzo es la presión, la cual es un esfuerzo compresivo. Existen otros tipos de esfuerzos, por ejemplo, cuando suspendemos una pesa de un alambre, el esfuerzo aplicado se conoce como extensional, mientras que, cuando deslizamos una pieza de papel sobre una superficie aplicamos un esfuerzo cortante.

Al aplicar un esfuerzo a un material existirá una deformación y se define como deformación relativa, es decir, la deformación por unidad de longitud.

Existen ciertos aspectos a considerar:

- El módulo elástico es constante a valores pequeños de esfuerzo y deformación. Dicha linealidad está definido por la ley de Hooke, la cual establece que el esfuerzo es directamente proporcional a la deformación.
- A valores de esfuerzos y deformaciones altos, se observa un comportamiento no lineal. Se presenta un endurecimiento de la deformación (incrementa el módulo al existir un incremento de la deformación hasta el momento de la fractura) generalmente en las redes poliméricas. Se observa un ablandamiento con algunos metales y coloides hasta llegar al límite de cedencia.

1.8.2.2. Rapidez de deformación y flujo^{51,52}

Cuando se aplica un esfuerzo sobre un fluido, se producirá un movimiento que perdurará hasta que el esfuerzo sea retirado. Si se consideran dos superficies paralelas separadas por un pequeño espacio donde está contenido un líquido, se debe mantener un esfuerzo cortante constante sobre la

superficie superior para poder moverla a una velocidad constante, u (Fig. 22). Si asumimos que no existe deslizamiento entre la superficie y el líquido, existirá un gradiente de velocidad dentro del líquido hasta llegar a cero en la superficie inferior.⁵¹

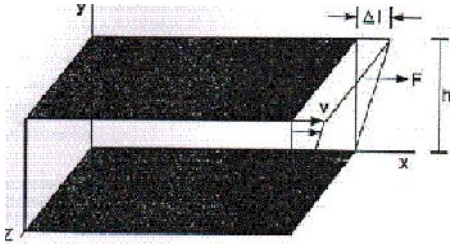


Figura 22 Deformación producida por la aplicación de un esfuerzo ⁵¹

Ahora en cada instante el desplazamiento producido es x y la deformación es (Fórmula 7):

$$\gamma = \frac{x}{z} \quad \text{Fórmula 7}$$

Introduciendo el término $u = \frac{dy}{dt}$, se puede escribir la rapidez de corte como (Fórmula 8):

$$\frac{dy}{dt} = \frac{u}{z} \quad \text{Fórmula 8}$$

La rapidez de corte varía a través de espacios mayores, por lo que debe tomarse en cuenta el tiempo y la ecuación se reescribe (Fórmula 9):

$$\dot{\gamma} = \frac{du}{dz}$$

Fórmula 9 Rapidez de corte (= operador diferencial con respecto al tiempo)

Si se obtiene una gráfica lineal de esfuerzo vs rapidez de corte, el comportamiento del líquido es simple y por tanto se trata de un fluido newtoniano cuyo coeficiente de viscosidad (η) es la constante de proporcionalidad.

Cuando un flujo suele causar la extensión de un líquido, la resistencia a este movimiento se origina de la viscosidad extensional (η_E). Los flujos extensionales requieren una aceleración del fluido que va adelgazándose, por lo que nunca se alcanzan flujos estacionarios.

Al tratarse de polímeros normalmente se trabaja con materiales viscoelásticos cuyo comportamiento se asemeja tanto al de los sólidos como al de los fluidos. La viscoelasticidad, es el tipo de comportamiento que presentan ciertos materiales que exhiben tanto propiedades viscosas como

propiedades elásticas cuando se deforman. Físicamente las propiedades elásticas son el resultado de desplazar ligeramente los átomos de su posición de equilibrio a lo largo de planos cristalográficos, mientras las propiedades viscosas proceden de la difusión de átomos o moléculas en el interior del material. La deformación total puede imaginarse por la superposición de tres componentes: (a) deformación elástica, (b) deformación viscosa, y (c) deformación de relajación.

a) La componente elástica es la dominante dentro de los sólidos y por tanto sus propiedades pueden ser descritas utilizando la ley de Hooke (Fórmula 10), la cual afirma que el esfuerzo aplicado es proporcional a la deformación resultante (γ), pero independiente de la velocidad de deformación (dy/dt).

$$\sigma = G\gamma$$

Fórmula 10 Ley de Hooke

La Ley de Hooke asume que el volumen del material no cambia con la deformación durante la aplicación del esfuerzo, sin embargo este no es el caso y la deformación en todas las direcciones debe ser tomada en cuenta. Esto es, que al alargar el material se produce una contracción transversal, la relación entre las deformaciones longitudinales y transversales es una nueva propiedad elástica llamada "coeficiente o radio de Poisson" μ (Fórmula 11)

El esfuerzo es igual a la fuerza por unidad de área y la deformación o alargamiento unitario es el alargamiento por unidad de longitud. En el caso de un sólido isotrópico cuyas propiedades son las mismas en todas direcciones, el alargamiento unitario estará definido por el Módulo de Poisson cuyo valor disminuye al aumentar la T_g de una sustancia.

$$V = \gamma_1 / \gamma_W \quad \text{donde:} \quad \gamma_1 = \text{alargamiento unitario longitudinal (\%)}$$

$$\gamma_W = \text{alargamiento unitario lateral (\%)}$$

Fórmula 11 Módulo de Poisson

b) En el caso de los líquidos, la componente viscosa es la dominante, por lo que, las propiedades que presente el líquido pueden ser descritas con la Ley de Newton (Fórmula 12), la cual establece que

el esfuerzo aplicado σ será proporcional a la velocidad de deformación pero independiente del alargamiento (γ) o del gradiente de velocidad aplicado.

$$\sigma = \eta \cdot x \frac{d\gamma}{dt}$$

Fórmula 12 Ley de Newton

Cuando existen variaciones muy pequeñas en la deformación o en la velocidad de deformación, tanto la Ley de Newton como la de Hooke serán válidas y ambas serán de gran utilidad en el estudio de los efectos de los esfuerzos en los materiales viscoelásticos.

1.8.2.3. Fluidos newtonianos^{51,52}

Un fluido newtoniano se caracteriza por cumplir la Ley de Newton, es decir, que existe una relación lineal entre el esfuerzo cortante (τ) y la rapidez de deformación ($\dot{\gamma}$)(Fórmula 13). Si por ejemplo se triplica el esfuerzo cortante, la velocidad de deformación se va a triplicar también. Esto es debido a que la viscosidad (η) es constante para este tipo de fluidos y no depende del esfuerzo cortante aplicado.

$$\tau = \eta \dot{\gamma}$$

Fórmula 13

Hay que tener en cuenta también que la viscosidad de un fluido newtoniano no depende del tiempo de aplicación del esfuerzo, aunque sí puede depender tanto de la temperatura como de la presión a la que se encuentre.

A continuación, se representan dos tipos de gráficas, la "Curva de Fluidez" y la "Curva de Viscosidad" (Fig. 23). En la Curva de Fluidez se grafica el esfuerzo cortante vs Rapidez de deformación (σ vs $\dot{\gamma}$), mientras que en la Curva de Viscosidad se representa la viscosidad en función de la rapidez de deformación (η vs $\dot{\gamma}$). Para un fluido newtoniano se obtienen los siguientes tipos de gráficos:

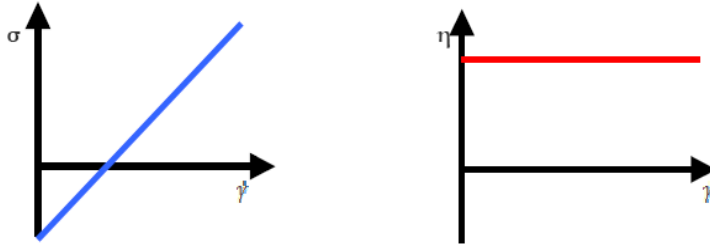


Figura 23: Curvas de fluidez y de viscosidad para un fluido newtoniano.

Como se puede observar en la curva de fluidez, el valor de la viscosidad η es la tangente del ángulo que forman el esfuerzo de corte y la rapidez de deformación, la cual es constante para cualquier valor aplicado. Además se observa en la curva de viscosidad que la viscosidad es constante para cualquier velocidad de deformación aplicada.

1.8.2.4. Fluidos no-newtonianos^{51,52}

Los fluidos no-newtonianos son aquellos en los cuales el esfuerzo de corte no es directamente proporcional a la rapidez de deformación. La relación de esfuerzo en función de la rapidez de deformación cortante estable en estos materiales se describe en la Fórmula 14.

$$\tau = \eta \dot{\gamma}^m$$

Fórmula 14

En donde el exponente m no es igual a 1.

En la Figura 24, se observa la gráfica de la viscosidad en función de la rapidez de deformación (η vs $\dot{\gamma}$). En esta gráfica se representa el comportamiento del alineamiento de las láminas de arcilla a amplitudes de corte alto en una geometría de platos paralelos, sobre una matriz de polímero poli(tereftalato de butileno).⁵⁴

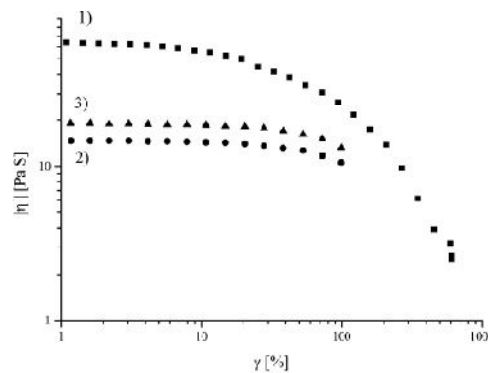


Fig. 24 Curvas de un mismo nanocompuesto.⁵⁴

La curva No. 1 fue tomada a 1 rad y 240°C, ésta muestra una viscosidad lineal hasta una deformación del 10 %. En amplitudes más altas de deformación, la viscosidad disminuye drásticamente, indicando que las nanoarcillas se han alineado en el mismo sentido del esfuerzo cortante. La curva No. 2 se obtuvo con la misma muestra de la primera curva bajo condiciones idénticas, en la cual se observa que se recuperó parte de la viscosidad perdida en la primera curva. La curva No. 3 fue tomada después de 60 min mantenida a 240°C, de manera muy inesperada mostró un incremento en la viscosidad a cortes bajos.

Las curvas de flujo tomadas a deformaciones en el rango de corte bajo son ajustadas a la expresión de la Ley de Potencia (Fórmula 15):

$$\eta = A\omega^n \quad \text{ó} \quad \eta = \sigma \dot{\gamma}^{n-1}$$

Fórmula 15

Donde η es la viscosidad aparente, A es un factor exponencial para una muestra específica, ω es la frecuencia de oscilación del reómetro, equivalente a la rapidez de corte, y n es el exponente de adelgazamiento al corte.

A y n , se obtienen por regresión lineal de una gráfica $\log(\eta)$ vs $\log(\omega)$. El exponente de adelgazamiento al corte es una medida semicuantitativa de nanodispersión de la muestra. Este exponente se ajusta sólo con los valores de deformación en el rango de bajo corte. Esto se debe a que en este intervalo la estructura de las láminas de la nanoarcilla se encuentra en un estado no perturbado y no orientado.⁵⁴ A valores cercanos al cero de n se obtiene un comportamiento Newtoniano y una muestra no exfoliada; en cambio, a valores mayores de n se obtiene adelgazamiento del corte y una muestra exfoliada.

Los materiales plásticos no exhiben el comportamiento simple de un fluido newtoniano. El comportamiento de estos fluidos no-newtonianos puede ser clasificado en tres clases diferentes.

- *Fluidos independientes del tiempo.* Son fluidos cuya viscosidad es independiente del tiempo, pero dependen de la rapidez de corte y de la temperatura. Estos están divididos en:

a) Fluidos Dilatantes

Son suspensiones cuya viscosidad aumenta a medida que aumenta el esfuerzo de corte al cual es sometido el fluido, dicho fenómeno se conoce como engrosamiento de corte. Ejemplos de este tipo de fluidos son: la harina de maíz, las disoluciones de almidón muy concentradas, la arena mojada, el dióxido de titanio, etc.

b) Fluidos Pseudoplásticos

La viscosidad disminuye a medida que aumenta el esfuerzo de corte sobre el fluido. Este comportamiento se presenta cuando las partículas son sometidas a un esfuerzo de corte ó cizallamiento y se orientan por sí mismas en capas las cuales pueden fluir muy fácilmente causando una disminución de la viscosidad, por lo que se dice que existe un adelgazamiento de corte. Entre los productos que siguen un comportamiento pseudoplástico se encuentran la catsup, la mostaza, algunos tipos de pinturas, las disoluciones saturadas de arcilla, etc.

c) Plásticos de Bingham

Se trata de plásticos estructurales que resisten las deformaciones irreversibles y cuyo comportamiento es el de un sólido elástico cuando se les aplica un esfuerzo relativamente pequeño y por encima del valor de fractura de los esfuerzos (σ_0) se comportan como fluidos Newtonianos. La razón del comportamiento presentado por los fluidos plásticos es la gran interacción existente entre las partículas suspendidas en su interior, formando una capa llamada de solvatación. Estos fluidos están constituidos por dos fases, una de ellas es una fase dispersa formada por sólidos mientras que la fase continua está compuesta por una distribución de burbujas.

- *Fluidos dependientes del tiempo.* Son fluidos cuya viscosidad depende del tiempo y, además, de la velocidad de corte y de la temperatura.

a) Fluidos tixotrópicos

En ellos la viscosidad disminuye al aumentar el tiempo de aplicación del esfuerzo cortante, recuperando su estado inicial después de un reposo prolongado. Se caracterizan por presentar un cambio de estructura interna al aplicar un esfuerzo, provocando la fractura de las largas cadenas que forman sus moléculas. Estos cambios estructurales provocan que la viscosidad disminuya a medida que aumenta la rapidez de deformación y que además sea altamente influenciada por el tiempo, recobrando su viscosidad inicial tras un cierto tiempo de reposo. En ellos se presenta un fenómeno de histéresis. Ejemplo de este tipo de fluidos son: las tintas de impresión, el yogurt, el nylon, algunos aceites de petróleo, etc.

b) Fluidos reopéticos

Su comportamiento es contrario al que siguen los fluidos tixotrópicos, es decir, que su viscosidad aumenta con el tiempo y con la velocidad de deformación aplicada además de presentar una histéresis inversa. Esta conducta se debe a que al aplicar una fuerza se produce una formación de enlaces intermoleculares, dando lugar a un aumento en la viscosidad, mientras que si se deja de aplicar dicha fuerza se produce una destrucción de los enlaces, provocando una disminución de la viscosidad. Algunos ejemplos son la arcilla bentonita y el yeso.

- *Materiales viscoelásticos.* Son fluidos no-newtonianos que muestran un comportamiento predominantemente viscoso, pero que también exhiben un comportamiento elástico de manera parcial.

1.8.2.5. Reometría de platos paralelos⁵⁶

La reometría es la ciencia que describe tanto los métodos de medida como los instrumentos que permiten obtener datos reológicos de un material. La mayoría de las mediciones reológicas son interpretadas por cuatro geometrías de corte: flujo capilar, flujo torsional de platos paralelos y platocono, y flujo Couette (Cilindro concéntrico). El flujo de corte es importante en situaciones donde la viscosidad es la propiedad dominante del material, como en aplicaciones de mezclado y flujo cercano a las paredes.

Medir la viscosidad por medio de capilaridad requiere aproximadamente de 40 g de material, en contraste, con el reómetro de torsión de platos paralelos la medición puede ser hecha con menos de 1 g de material. De aquí, que el aparato de discos paralelos es preferido para estudiar pequeñas cantidades de material o de sustancias que serian adversamente afectadas por contracción severa a la entrada de flujo capilar. Sin embargo, la fractura en el borde de los platos paralelos ocurre a velocidades altas, por lo tanto, la rapidez de corte máxima obtenible en el reómetro de platos paralelos es menor que en el flujo capilar.

Para un fluido Newtoniano el problema del flujo de torsión en un reómetro de platos paralelos se resuelve usando la ecuación de movimiento, la ecuación de continuidad y asumiendo la ecuación constitutiva Newtoniana resolviendo por coordenadas esféricas $v_\theta(r, z)$. En el caso de fluidos no-Newtonianos, no se asume una ecuación constitutiva; en lugar de ello se asume un perfil de velocidad.⁵⁶

La ecuación que relaciona la rapidez de corte ($\dot{\gamma}$) de un flujo en particular con la velocidad angular (Ω) en un flujo de platos paralelos está representada en la Fórmula 16

$$\dot{\gamma}_0 = R\Omega/H$$

Fórmula 16

Donde:

$\dot{\gamma}$ = Rapidez de corte (s^{-1})

H = Distancia que separa los discos (mm)

R = Radio del plato (mm)

Ω = Velocidad angular (rad/s)

Convirtiendo las unidades de velocidad angular de rad/s en rev/s; tenemos:

$$\Omega = 2\pi f \quad \text{Fórmula 17}$$

Sustituyendo en Fórmula 16:

$$\dot{\gamma}_0 = 2R\pi f/H \quad \text{Fórmula 18}$$

f = velocidad angular del cuerpo en rev/s

1.8.3. Pruebas Térmicas

1.8.3.1. Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico se basa en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando es sometida a un programa de temperatura dentro de una atmósfera controlada. Al término del ensayo puede resultar una pérdida en la cantidad de masa. Dicha medición es útil para determinar la estabilidad de un compuesto en cierto intervalo de temperatura.¹⁴

En esta técnica se utiliza una balanza muy sensible para realizar un seguimiento de la variación del peso en función del tiempo y de la temperatura. Al realizar una variación de temperatura no siempre resultará en un cambio en la masa de la muestra; existen sin embargo cambios térmicos que sí se acompañan de un cambio de masa, tales como la descomposición, la sublimación, la reducción, la desorción, la absorción y la vaporización.

Dentro de las aplicaciones del TGA se encuentran estudios de descomposición y estabilidad térmica, determinación de la pureza de una muestra, estudios de composición, determinación de la retención de disolvente, estudios cinéticos y determinación del calor de reacción.

1.8.3.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés) es una técnica que es utilizada para el análisis de las transiciones térmicas de un polímero. Dichos cambios ocurren cuando un polímero es calentado brindando información acerca de los cambios energéticos y el calor involucrado en el proceso.¹⁴

Es una técnica termoanalítica en la que la diferencia de calor entre una muestra y una referencia es medida como función de la temperatura. La muestra y la referencia son mantenidas aproximadamente a la misma temperatura a través de un experimento.

Generalmente, el programa de temperatura para un análisis DSC es diseñado de tal modo que la temperatura del portador de muestra aumenta linealmente como función del tiempo. La muestra de

referencia debería tener una capacidad calorífica bien definida en el intervalo de temperaturas en que vaya a tener lugar el barrido.

El principio básico del DSC es que cuando la muestra experimenta una transformación física tal como una transición de fase se necesitará que fluya más (o menos) calor a la muestra que a la referencia para mantener ambas a la misma temperatura. El hecho de que el flujo de calor hacia la muestra sea menor o mayor depende de si el proceso es exotérmico o endotérmico. Determinando la diferencia de flujo calorífico entre la muestra y la referencia, los calorímetros DSC son capaces de medir la cantidad de calor absorbido o eliminado durante tales transiciones. La DSC puede ser utilizada también para determinar cambios de fase más sutiles tales como las transiciones vítreas.

Entre las aplicaciones de la DSC se encuentran el estudio de transiciones de primer orden, tales como fusión, cristalización, solidificación; estudios de polimorfismos, identificación de polímeros, determinación de las transiciones vítreas, grado de cristalinidad, curado, determinación de pureza, determinaciones de capacidad calorífica y estudios cinéticos.

1.8.4. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

El Microscopio electrónico de barrido o SEM (Scanning Electron Microscopy), es aquel que utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. También produce imágenes de alta resolución, lo que significa que características espacialmente cercanas en la muestra pueden ser examinadas a una alta magnificación. La preparación de las muestras es relativamente fácil, pues la mayoría sólo requiere que sean conductoras.

En el microscopio electrónico de barrido la muestra es recubierta con una capa de carbón o una capa delgada de un metal como el oro para darle propiedades conductoras a la muestra. Posteriormente es barrida con los electrones acelerados que viajan a través del cañón. Un detector mide la cantidad de electrones enviados que arroja la intensidad de la zona de muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones, proyectados en una imagen de TV o una imagen digital. Su resolución está entre 3 y 20 nm, dependiendo del microscopio.

En el microscopio electrónico de barrido es necesario acelerar los electrones en un campo eléctrico, para aprovechar de esta manera su comportamiento ondulatorio, lo cual se lleva a cabo en la columna del microscopio, donde se aceleran por una diferencia de potencial de 1,000 a 30,000 voltios. Los electrones acelerados por un voltaje pequeño son utilizados para muestras muy sensibles, como podrían ser las muestras biológicas sin preparación adicional, o muestras muy aislantes. Los altos voltajes se utilizan para muestras metálicas, ya que éstas en general no sufren daños como las biológicas, y de esta manera se aprovecha la menor longitud de onda para tener una mejor resolución.

Los electrones acelerados salen del cañón, y son enfocados por las lentes condensadoras y objetivas, cuya función es reducir la imagen del filamento, de manera que incida en la muestra un haz de electrones lo más pequeño posible (para así tener una mejor resolución). Con las bobinas deflectoras se barre este fino haz de electrones sobre la muestra, punto por punto y línea por línea.

Cuando el haz incide sobre la muestra, se producen muchas interacciones entre los electrones del mismo haz, y los átomos de la muestra; puede haber por ejemplo, electrones rebotados como las bolas de billar. Por otra parte, la energía que pierden los electrones al "Chocar" contra la muestra puede hacer que otros electrones salgan despedidos (electrones secundarios), y producir rayos X, electrones Auger, etc. El más común de éstos es el que detecta electrones secundarios, y es con el que se hacen la mayoría de las imágenes de microscopios de barrido.

1.9. Estudios Previos de los Nanocompuestos Poliméricos

Uno de los sistemas más utilizados en la formación de nanocompuestos y con mayor investigación es la obtención de nanopartículas mediante tratamiento de arcillas y su dispersión en diferentes polímeros.¹⁷

Los primeros trabajos realizados sobre la dispersión de partículas de arcilla en polímeros se realizaron en la década de los 80's^{24,25,26}, pero estos no pudieron hacer historia en la nanotecnología como nanocompuestos, debido a que los resultados obtenidos no presentaron grandes modificaciones, comparados con la matriz sin carga. El comienzo de la época de los nanocompuestos utilizando arcillas comenzó con los trabajos de la empresa Toyota con la exfoliación de arcillas en una matriz de nylon-6; este desarrollo tuvo lugar entre finales de 1980 y comienzos de 1990²⁷. Los resultados obtenidos de este trabajo mostraron significativos incrementos en un amplio rango de propiedades para el reforzamiento de polímeros. Posterior a este hallazgo de Toyota, se ha desarrollado una gran explosión en investigaciones sobre nanocompuestos y se iniciaron investigaciones para la obtención de nanocompuestos con la gran mayoría de polímeros, como por ejemplo: polipropileno²⁸, polietileno²⁹, poliestireno³⁰, poli(cloruro de vinilo)³¹, copolímero de acrilonitrilo butadieno estireno (ABS)³², poli(metacrilato de metilo)³³, poli(tereftalato de etileno) (PET)³⁴, entre otros.

Estas investigaciones han demostrado que los nanocompuestos poliméricos ofrecen incrementos sustanciales en la resistencia a la tensión, módulo de flexión y tensión, temperatura de calor de distorsión, resistencia a solventes, y resistencia a la flama³⁵⁻³⁸. Estas mejoras de los materiales vienen acompañadas de una pequeña pérdida o nula de la resistencia al impacto³⁸, así como mejoramiento en las propiedades de barrera⁴².

1.10. Estudios Previos Sobre el Polipropileno

Ding et al.² estudiaron el efecto que tiene la montmorillonita modificada químicamente con bromuro de hexadeciltrimetilamonio ((C₁₆H₃₃)N(CH₃)₃Br) sobre una matriz de PP modificado químicamente con anhídrido maleico por el método de extrusión reactiva de doble husillo. Se

encontró que la fuerza de impacto y el módulo de flexión del nanocompuesto mejoraron significativamente comparado con el PP puro. La estabilidad térmica del nanocompuesto, caracterizada por descomposición inicial, fue sustancialmente mejorada comparada con el PP puro, y ésta fue de alrededor de 38°C. La temperatura de cristalización del nanocompuesto fue mayor por alrededor de 10°C que la del PP puro. La T_g del PP disminuyó con la OMMT (montmorillonita organofílica modificada).

Dennis et. al.⁵ estudiaron el efecto de las condiciones del proceso de fusión en la exfoliación de nanocompuestos basada en organoarcillas, encontrando que la mejor configuración de husillo fue el extrusor doble husillo contra-rotativo conjugado, a una intensidad de corte media, ya que presentó mejor dispersión de la arcilla en la matriz polimérica. Se observó que a intensidad de corte alto no se mejora la dispersión de la arcilla sino que por el contrario la empeora. El mecanismo propuesto para la deslaminación y dispersión por el método de fusión ocurre por dos mecanismos: uno es que la arcilla se mezcla en el proceso de fusión en el polímero; es decir, se difunde dentro de las galerías de la arcilla debida por su afinidad química y física, que es facilitado por el tiempo de residencia en el extrusor. El otro mecanismo se debe a que las partículas de arcilla son fracturadas por la acción de corte en el extrusor.

Qiu et al.¹⁶ desarrollaron una técnica mecánico-química novedosa para preparar el injerto de anhídrido maleico en poliolefinas. Esta preparación fue realizada en un molino de bolas con una matriz de PP en polvo, anhídrido maleico en polvo y peróxido de benzoilo como iniciador, encontrando que tiene una eficiencia mayor respecto al método de fusión. Esta técnica ofrece nuevas oportunidades en modificación de poliolefinas. También tiene como ventaja el no usar solventes, una baja temperatura de proceso, energía eficiente, bajo costo y proceso sencillo.

Gopakumar et al.⁴³ estudiaron las propiedades físicas y mecánicas del nanocompuesto de una poliolefina maleatada por la exfoliación de la arcilla montmorillonita, concluyendo que para llevar a cabo la formación del nanocompuesto es necesario primero que la arcilla esté modificada químicamente y que el polímero también lo esté, para mejorar la adhesión entre polímero y arcilla. Las propiedades mecánicas, térmicas y reológicas son sensibles al contenido de arcilla. La presencia de

la arcilla completamente exfoliada actúa como agente nucleante, facilitando el proceso de cristalización heterogénea, potenciando la rapidez de cristalización del polímero e incrementando la temperatura de ésta.

1.11. Estudios de Adsorción de Aminoácidos en Arcillas

Wang y Lee⁴⁴, estudiaron el comportamiento de adsorción y desorción de tres aminas alifáticas: monometil, dimetil y trimetil amina (MMA, DMA y TMA), tres aminoácidos: lisina, ácido glutámico y alanina (Lys, Glu y Ala) y acetato en minerales de arcilla (montmorillonita y kaolinita). Estos grupos fueron escogidos para representar los tres grupos funcionales básicos, neutros y ácidos. Los compuestos a analizar fueron radio-etiquetados con ¹⁴C a diferentes concentraciones para su análisis.

Las aminas fueron mucho más adsorbidas por la MMT-Na, y después por la kaolinita. La adsorción de las aminas sigue la tendencia de TMA>DMA>MMA. En contraste con las tres aminas, los tres aminoácidos exhiben un comportamiento de adsorción muy diferente. La Lisina, un aminoácido básico que lleva una carga neta positiva fue adsorbida más que cualquier otro aminoácido por ambas arcillas. Debido a la carga neutra de la alanina y la carga negativa del ácido glutámico fueron adsorbidas en menor cantidad, o casi nada, por las dos arcillas.

De los trabajos realizados se sugirió que el equilibrio de adsorción para las aminas y la lisina fueron alcanzados en menos de una hora. Tanto el proceso de adsorción como el de desorción parecen ser procesos rápidos. Las condiciones de adsorción en el equilibrio fueron de 38 % \pm 3 % de lisina y 30 % \pm 3 % de TMA por parte de la arcilla montmorillonita, y en el proceso inverso de la desorción el 45 % del TMA y el 40 % de la Lisina adsorbida fueron desorbidas de la montmorillonita aunque este proceso se completo en menos de 2 horas. Después de dos horas tanto la adsorción como la desorción permanecieron constantes. La desorción ocurre en los compuestos cargados positivamente, no así en los cargados negativamente.

La adsorción de cada uno de los compuestos varía con el tamaño de partícula. La lisina fue la que más se adsorbió para cualquier fracción de tamaño. La adsorción fue mayor para un rango de tamaños

de partícula menor a 65 μm debido a su gran área superficial. La adsorción de la carga positiva MMA, DMA, TMA y lisina aumentó en este orden con el peso molecular. Las aminos no se adsorbieron significativamente por la kaolinita, sin embargo la lisina fue adsorbida por la kaolinita de igual manera que la MMT-Na si se considera que la primera tiene una capacidad de intercambio catiónico (2-5 meq/100 g) mucho menor comparada con la MMT-Na (80-200 meq/100 g).

Parbhakar et al. estudiaron el comportamiento de la adsorción de la lisina en montmorillonita sódica.⁴⁵ Los productos obtenidos por la adsorción fueron estudiados por difracción de rayos X, análisis químico y espectroscopia de infrarrojo. Se sugiere que hay dos mecanismos de absorción cuando se incrementa la concentración de lisina en solución. El primer mecanismo opera en soluciones muy diluidas, en donde a 0.025 M parece consistir en intercambio catiónico y ésta debería de poseer una carga neta positiva igual a la de la capa interlaminar. El segundo opera a concentraciones de lisina más altas y no es una reacción de intercambio, si no una adsorción de la lisina eléctricamente neutra (como un zwitterion). Este nuevo mecanismo está basado en las atracciones mutuas de las moléculas de los aminoácidos. Estas fuerzas atractivas involucran tanto la parte hidrofóbica de la molécula como los grupos funcionales. De aquí que esto conduce a un comportamiento cooperativo de adsorción, en el cual la adsorción es potenciada después de una concentración crítica en la superficie de la arcilla. Sin embargo, la totalidad de las moléculas de lisina no pueden tener una carga neta positiva, así que la lisina sólo estará protonada en la misma cantidad del intercambio catiónico y las otras moléculas no lo estarán, pero ambas se encontrarán dentro del espacio interlaminar a concentraciones superiores de 0.025 M.

A máximas concentraciones de lisina se desplazan sólo $\sim 1/3$ de los cationes interlaminares originales, lo que indica que la mayor parte de los cationes Na se encuentran en el espacio interlaminar. La distancia interlaminar del complejo montmorillonita/lisina se incrementa de 1.2 a 2.1 nm, que es más del tamaño de la molécula completa de lisina (~ 0.88 nm), sólo a concentraciones altas; a concentraciones bajas el incremento es de 0.6-0.7 nm. Es por ello que se propuso un modelo de sorción de lisina en el espacio interlaminar, en el cual la lisina está orientada en un rango de 45-90° al plano de los átomos de siloxano de la esmectita (montmorillonita). El hecho de que las moléculas se orienten en forma inclinada o perpendicular en lugar de ser paralelas es debido a que la primera conformación es más estable termodinámicamente.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describen brevemente los equipos, técnicas y materiales que se utilizaron en el desarrollo del trabajo experimental, así como la función que desempeñan para determinar las propiedades o parámetros requeridos en los materiales estudiados. Finalmente, se describe la preparación de los sistemas que fueron procesados mediante la técnica de extrusión reactiva.

2.1. Materiales

1. Polipropileno (PP) Valtec.

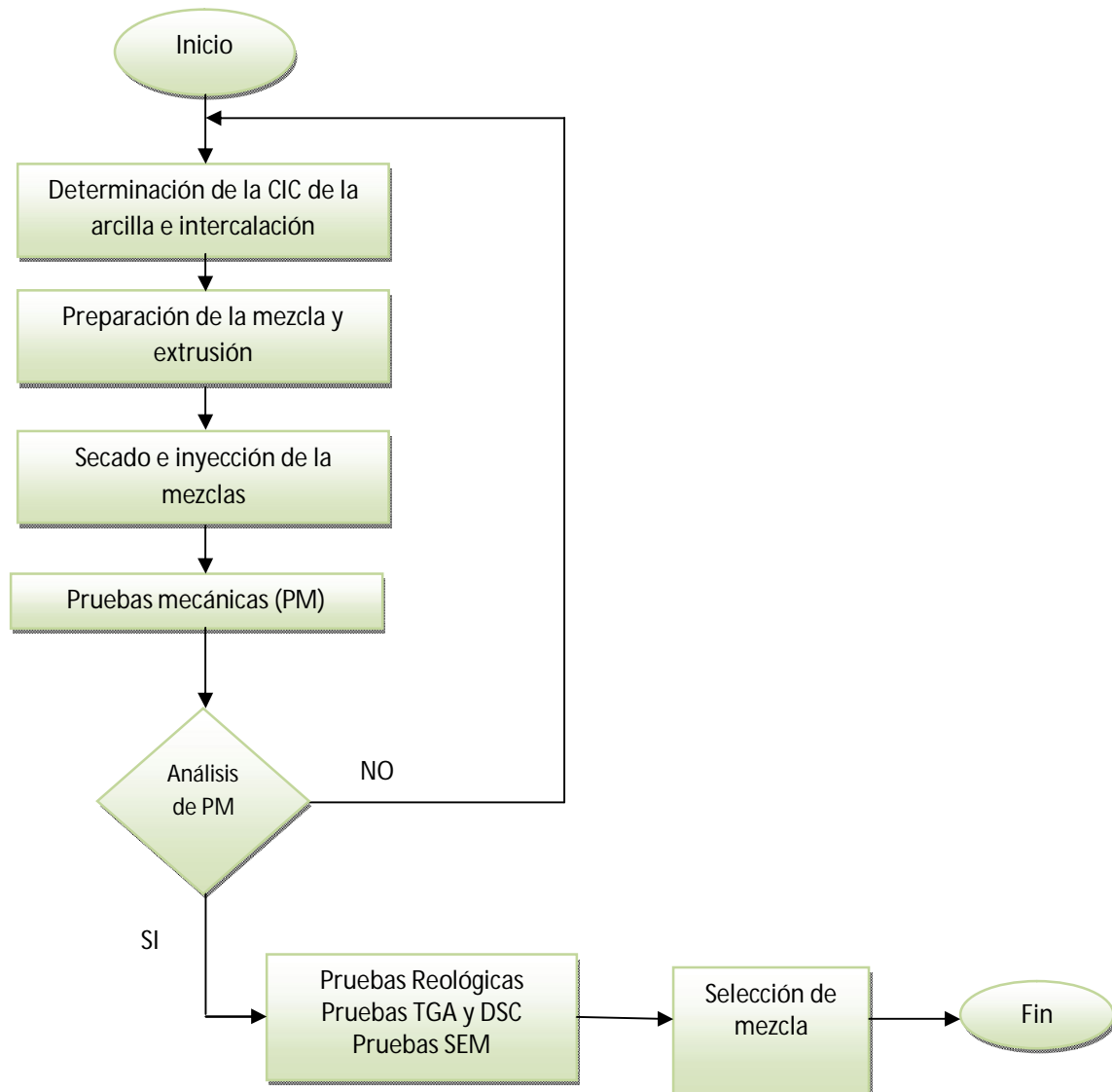
<i>Polipropileno Copolímero de Alto Impacto</i>	
<i>Descripción:</i> También denominado copolímero heterofásico o en bloque, este copolímero tiene un contenido mayor de etileno (entre 10 y 25%). La resistencia al impacto depende del tipo, cantidad y morfología de la fase elastomérica (etileno-propileno), mientras que la rigidez es determinada por la matriz del propileno. En la producción del copolímero de alto impacto se forma una fase bipolimérica de etileno/propileno con características gomosas. Se producen mediante un sistema de reactores en cascada. En el primer reactor se obtiene un homopolímero con menor tiempo de proceso, que es transferido a un segundo reactor que opera en fase gas, donde se adicionan etileno y propileno. Estos se activan por acción de un catalizador proveniente del primer reactor, formando el copolímero de etileno-propileno (60 % de etileno y 40 % de propileno) que crece dentro de la matriz de polipropileno.	
<i>Índice de Fluidéz</i>	0.7 g/10 min
<i>Resistencia a la tensión a cedencia</i>	29 MPA
<i>Resistencia al impacto izod ranurado</i>	No rompe
<i>Dureza Rockwell R:</i>	78
<i>Usos:</i> Se utiliza en aplicaciones que requieren elevada resistencia al impacto y dureza, en especial a bajas temperaturas (hasta -35°C). <ul style="list-style-type: none"> • Inyección de piezas automotrices, artículos de uso doméstico, baldes industriales, carcasas de batería, envases de pintura y muebles de terraza. • Extrusión de planchas, para sustitución de termoplásticos de ingeniería de alto impacto, cartónplast y tuberías. • Soplado de botellas para llenado en caliente y con barrera de multicapa (envases de alimentos, productos de higiene personal y limpieza del hogar). 	

2. Nanopartículas de arcilla, de la compañía Sud-Chemie, Actisil 220 FF. Arcilla bentonita sódica del estado de Puebla. Polvo fino de color amarillo.
3. Anhídrido maleico grado analítico, Aldrich con temperatura de fusión de 60°C y de ebullición de 200°C
4. L-Lisina monoclorohidratado, de la compañía BASF, polvo cristalino beige, soluble en agua, con una temperatura de fusión de 263-264°C, densidad 0.65-0.70 g/cm³, con un pH entre 5-6 (10 % solución).
5. Peróxido de benzoilo (BPO), de la compañía Promotores y Catalizadores Orgánicos de México, P.M. 242.23 g/mol y punto de fusión 104-106 °C.

2.2. Equipo

1. Extrusor TW-100 Haake Rheocord 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 de diámetro inicial de 31.7mm, diámetro final de 20mm y diámetro exterior de 34.9 mm.
2. Máquina de moldeo por inyección de la marca Mannesman Demag, modelo Ergotech 50-200 compact, con un diámetro de husillo de 25mm y una relación L/D=20.
3. Deshumificador marca Pagani Leeson Latinoamericana provisto de malla molecular, Mod. DHF-25.
4. Molino de cuchillas de baja velocidad de la marca Colortronic, modelo Pell-2.
5. Máquina de pruebas universales, INSTRON, modelo 1125. Ensayo de tensión de acuerdo a la norma ASTM D638. A una velocidad constante de 50 mm/min.
6. Máquina de impacto tipo Izod-notched. Las pruebas de resistencia al impacto se realizaron bajo la norma ASTM D256

7. Calorímetro diferencial de barrido de la marca Dupont Instruments, modelo 910 (Differential Scanning Calorimeter). Se trabajó a velocidad constante de calentamiento de 10°C/min, en atmósfera de nitrógeno y evaluadas desde temperatura ambiente hasta 500°C.
8. Equipo de análisis termogravimétrico, Dupont Instruments, modelo 915 (Thermogravimetric Analyser).
9. Equipo para recubrir muestras para microscopía electrónica de la marca Fine Coat Ion Sputter JFC-110, Jeol.
10. Equipo de microscopía electrónica de barrido marca Cambridg/Leica modelo Estereo Scan 440, utilizando un voltaje de 20 kv con un detector de electrones retrodispersados.
11. Reómetro de esfuerzo controlado modelo AR-1000-N marca Instrument. La geometría utilizada fue de platos paralelos de 25 mm de diámetro con una distancia de 0.75 mm, para alta temperatura.
12. Dosificador de gránulos marca Maguire, Mod. MLG-4-34.

2.3. Esquema General de Trabajo:

2.4. Obtención de la Bentonita-Modificada

2.4.1. Determinación de la capacidad de intercambio iónico de la bentonita por el método de azul de metileno

Procedimiento:

1. Se seca una porción de azul de metileno a una temperatura de $90^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$.
2. La solución de azul de metileno se prepara agregando 3.2 g de reactivo en un litro de agua destilada.
3. En un matraz Erlenmeyer se pesan aproximadamente 0.5 g de arcilla bentonita a analizar. Al matraz con la arcilla se le agregan 10 ml de agua destilada.
4. Al matraz anterior se le adicionan 15 ml de agua oxigenada al 3 % en volumen y 0.5 ml de ácido sulfúrico 5 N y se deja hervir aproximadamente 10 minutos. Durante este tiempo de calentamiento el volumen se reduce por evaporación, por lo que al final se le adiciona agua destilada al matraz hasta alcanzar un volumen aproximado de 50 ml.
5. Una vez que haya hervido la solución de la arcilla se procede a su titulación con la solución de azul de metileno, la cual se coloca en una bureta de 50 ml.
6. Al inicio de la titulación se adicionan volúmenes de 0.5 ml y se espera unos 30 segundos agitándolo. Se procede a tomar una gota de la solución de arcilla con una varilla de vidrio y se coloca sobre un papel filtro, el cual se observa una mancha azul-morado intensa y uniforme (lo que indica que aun no se ha llegado a su punto final) y así sucesivamente.
7. El punto final de titulación se alcanza cuando aparece un anillo de color azul claro alrededor de la gota depositada en el papel filtro (Fig. 2.1).

Para confirmar el punto de titulación final, se debe de agitar por uno o dos minutos y tomar nuevamente una gota, depositándola en el papel filtro. Si el anillo azul claro permanece es un indicador de que se ha llegado al final de la titulación, si no es así se debe de continuar con el procedimiento de titulación.

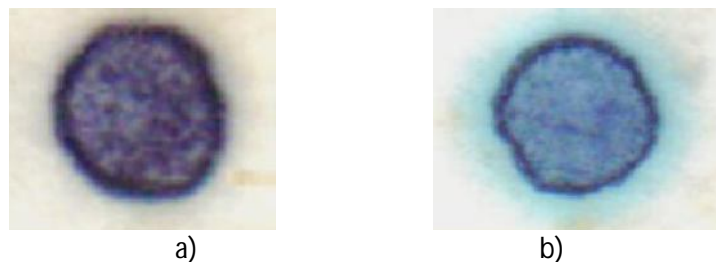


Fig. 2.1 Gotas de la solución de arcilla depositada en el papel filtro. a) gota azul-morado, titulación incompleta
b) gota con el aro azul claro, punto final de la titulación.

8. Esta titulación se obtiene por triplicado y se registran sus gastos de azul de metileno.

2.4.2. Preparación del material:

1. Azul de metileno

Se prepara la solución de azul de metileno con la finalidad de que 1 ml de esta solución tenga una equivalencia de 0.01 meq/ml; esto se obtiene:

$$PM_{\text{azul de metileno}} = 319.85 \text{ g/gmol}$$

$$\text{No. de equivalentes por mol} = 1$$

Es decir, preparando una solución de 0.01 N se obtiene 0.01 meq/ml

2. Solución de H_2SO_4 ácido sulfúrico 5 N

Preparar 100 ml de solución

Datos:

$$PM_{\text{ácido sulfúrico}} = 98 \text{ g/mol} \quad \delta = 1.84 \text{ g/ml}$$

$$\text{No. eq/mol} = 2 \quad \% \text{ pureza} = 95 \%$$

W = ?

Formula:

$$W_{\text{ácido sulfúrico}} = 5 \text{ (eq-L)} * 98 \text{ (g/mol)} / (2 \text{ (eq/mol)} * 1\text{L}) = 245 \text{ g}$$

$$ml_{\text{ácido sulfúrico}} = 245 \text{ g} / 1.84 \text{ (g/ml)} / 0.95 = 140 \text{ ml /L de solución}$$

Para 100 ml de solución = 14 ml de H₂SO₄

3. Solución al 3 % de H₂O₂ agua oxigenada

Preparar 100 ml

Datos:

Concentración inicial de H₂O₂ = 11 %

Volumen final = 100 ml

Concentración final = 3 %

Formula:

$$C_1V_1 = C_2V_2$$

$$V_1 = 0.03 \cdot 100 \text{ ml} / 0.11$$

$$\underline{V_1 = 27.7 \text{ ml}}$$

2.4.3. Resultados de titulación

La Capacidad de Intercambio Catiónico de meq/100 g de bentonita se calcula de la siguiente manera:

$$CIC = \left[(G_{ml \text{ soln}}) \cdot \left(\frac{0.01 \text{ meq}}{\text{ml}} \right) / w_{bentonita} \right] \cdot 100 g_{bentonita}$$

No. de titulación	W muestra (g)	Gasto de azul de metileno (ml)
1	0.527	17.5
2	0.528	17
3	0.537	17

$$CIC_1 = \left[(17.5 \text{ ml}) \cdot \left(\frac{0.01 \text{ meq}}{\text{ml}} \right) / 0.527 \text{ g} \right] \cdot 100 g_{bentonita} = 33.20 \text{ meq}$$

$$CIC_2 = \left[(17 \text{ ml}) \cdot \left(\frac{0.01 \text{ meq}}{\text{ml}} \right) / 0.528 \text{ g} \right] \cdot 100 g_{bentonita} = 32.19 \text{ meq}$$

$$CIC_3 = \left[(17 \text{ ml}) * \left(\frac{0.01 \text{ meq}}{\text{ml}} \right) / 0.537 \text{ g} \right] * 100 \text{ g}_{\text{bentonita}} = 31.65 \text{ meq}$$

$$CIC_{\text{Promedio}} = 32.01 \text{ meq}/100 \text{ g}$$

2.4.4. Preparación de bentonita - modificada

La modificación química de la arcilla con el aminoácido L-Lisina se obtuvo de la siguiente manera:

1. En base al cálculo de la capacidad de intercambio catiónico determinado para la arcilla en cuestión, se procede a determinar la cantidad de lisina necesaria para la modificación de la arcilla.

Fórmula para determinar la cantidad de lisina

$$W_{\text{lisina}} = [PM_{\text{lisina}} * No. eq_{\text{lisina}} * No. eq_{\text{bentonita}}]$$

$$No. eq_{\text{bentonita}} = (W_{\text{g bentonita a modificar}}) * (CIC) * \left(\frac{1 \text{ eq}}{1000 \text{ meq}} \right)$$

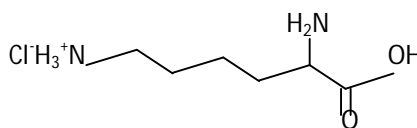
Datos:

PM_{lisina monoclohidratada} = 182.65 g/mol

CIC = 32.01 meq/100 g_{bentonita}

No. eq_{lisina} = 1 mol/1 eq

Muestra a modificar = 500 g_{bentonita}



2. Calculando la cantidad de lisina

$$No. eq_{\text{arcilla}} = 500 \text{ g}_{\text{bentonita}} * 32.01 \text{ meq}/100 \text{ g}_{\text{bentonita}} * \frac{1 \text{ eq}}{1000 \text{ meq}}$$

$$No. eq_{\text{arcilla}} = 0.1605 \text{ eq}$$

$$W_{lisina} = [182.65 \text{ g/mol}_{lisina} * 1 \text{ mol/l}_{eq_{lisina}} * 0.1605_{bentonita}]$$

$$W_{lisina} = 29.31 \text{ g}$$

3. Una vez calculado la cantidad de lisina, se procede a pesarla y disolverla con agua destilada (sólo la cantidad de agua necesaria hasta que esté completamente disuelta, alrededor de 200 ml) en un vaso de precipitados.
4. Se pesan los 500 g de arcilla en un vaso de precipitados de capacidad de 2 litros.
5. Se vierte poco a poco la lisina disuelta y se agita constantemente, obteniendo una mezcla pastosa y grumosa.
6. Se le adiciona más agua destilada, agitando constantemente hasta obtener una mezcla pastosa. En caso de que la mezcla obtenida sea poco viscosa por el exceso de agua agregado, se calienta la mezcla para evaporar el exceso hasta obtener la mezcla pastosa.
7. Una vez obtenida esta mezcla, se vierte en una charola metálica limpia y se dispersa por medio de espátulas.
8. Se deja secar la muestra por 24 horas en una campana de laboratorio con el aire de extracción encendido.
9. La arcilla modificada se recoge de la charola metálica. Esta arcilla seca tiene el aspecto de láminas con fisuras que al tomarlas y presionarlas se pulverizan.
10. Por último, la arcilla se pulveriza en un mortero y se vierte en un recipiente limpio y previamente etiquetado.

2.4.5. Determinación del porcentaje de la capacidad de intercambio catiónico

Se procede a titular con azul de metileno una muestra de arcilla modificada con lisina, de la misma manera que sin modificar (procedimiento anteriormente citado).

Resultados obtenidos:

No. de titulación	W muestra (g)	Gasto de azul de metileno (ml)	meq/100 g de arcilla
1	0.50	13.0	26.0
2	0.50	12.8	25.6

$CIC_{\text{Promedio sin sustituir}} = 25.8 \text{ meq/100 g}$

Capacidad de intercambio catiónico sustituido

$CIC_{\text{sustituídos}} = CIC_{\text{total}} - CIC_{\text{Promedio sin sustituir}}$

$CIC_{\text{sustituídos}} = (32.01 - 25.8) \text{ meq/100 g}$

$CIC_{\text{sustituídos}} = 6.21 \text{ meq/100 g}$

Porcentaje de intercambio

$\% \text{ intercambio} = (CIC_{\text{sustituídos}} / CIC_{\text{total}}) * 100$

$\% \text{ intercambio} = (6.21 \text{ meq} / 32.01 \text{ meq}) * 100$

$\% \text{ intercambio} = 19.40$

2.5. Condiciones de Procesamiento

- ***Proceso de Extrusión***

Se determinaron las condiciones de procesamiento del polipropileno virgen en el extrusor de doble husillo, obteniéndose así el perfil de temperaturas, la rapidez de rotación del husillo y el gasto de alimentación del dosificador. Estas son;

Perfil de temperaturas:

(Z-1) Zona de alimentación	185°C
(Z-2) Zona de compresión	205°C
(Z-3) Zona de dosificación	225°C
(Z-4) Zona del dado	225°C
Velocidad del doble husillo	50 RPM
Gasto de alimentación	50 g/min

Una vez determinados estos parámetros se procede al procesamiento, introduciendo los gránulos del PP en la tolva de alimentación para su extrusión. Una vez fundido el polímero se hace pasar por una canaleta con agua que actúa como baño de enfriamiento. Este polímero fundido se solidifica en el baño de agua en forma de un hilo delgado que es jalado por una máquina granuladora para su corte en pequeños pedazos formando nuevos gránulos.

- ***Proceso de Inyección***

Los gránulos obtenidos por el proceso de extrusión se colocan en bolsas de papel dentro de un deshumidificador para su completo secado. Una vez secos se procesan por inyección para obtener probetas normalizadas para realizar pruebas mecánicas.

Se determinaron las condiciones de procesamiento de inyección del polipropileno virgen partiendo del perfil de temperaturas encontrado en el extrusor. Se encontró que el perfil de temperaturas adecuado aumento en pocos grados, siendo los siguientes:

Perfil de temperaturas:

(Z-1) Zona de alimentación	215°C
(Z-2) Zona de compresión	230°C
(Z-3) Zona de dosificación	235°C
(Z-4) Zona del dado	235°C

Condiciones de operación para la máquina de inyección

Tiempo de ciclo (s)	54-64
Tiempo de pausa (s)	0
Tiempo de inyección (s)	2.53
Tiempo de dosificación (s)	20.34
Tiempo de enfriamiento (s)	35
Presión de inyección (psi)	14 993
Presión Post. (psi)	4002
Tiempo presión post. (s)	15
Velocidad de inyección (cm ³ /s)	30
Parada de dosificación (cm ³)*	94-82
Revolución (U/min)	60

*Se obtuvieron diferentes volúmenes de dosificación, disminuyendo conforme aumenta el contenido de arcilla, principalmente para las mezclas de PP-g-MAH. Siendo de 94 cm³ para el PP virgen y 82 cm³ para el 5 % de arcilla con PP-g-

MAH

2.6. *Preparación de los compuestos de PP*

Se establece el conjunto de mezclas de los componentes, PP, MAH y bentonita sin o modificada químicamente con el objetivo de obtener un nanocompuesto de polipropileno con propiedades mecánicas superiores a la del polipropileno virgen. Este conjunto de mezclas son:

Polipropileno virgen

- A concentraciones diferentes de bentonita sin modificar

Polipropileno injertado con anhídrido maleico*

- A concentraciones diferentes de bentonita sin modificar
- A concentraciones diferentes de bentonita modificada con lisina

*Las concentraciones de MAH y BPO, fueron previamente establecidos, ⁴⁶ siendo ésta de:

Concentración del MAH = 1 phr

Concentración de BPO = 0.2 phr

Estas mezclas se obtuvieron por dos diferentes métodos de mezclado:

- a) Un sólo paso: método que consiste en adicionar en la tolva de alimentación la pre-mezcla del PP, anhídrido maleico, BPO y la bentonita con o sin modificar y extrudirlo, para su posterior análisis.
- b) Dos pasos: método que consiste en una primera pre-mezcla del PP con anhídrido maleico más el BPO para lograr primero el injerto en la extrusión y convertirlos en gránulos nuevamente. Posteriormente, a estos gránulos de polímero extruido se les agrega la bentonita, con o sin modificar, para volverlo a extrudir y así realizar las pruebas pertinentes.

2.6.1. Procedimiento para obtener el injerto de anhídrido maleico sobre el PP

Con el fin de mejorar la compatibilidad de la mezcla PP con la bentonita, se funcionalizó el PP por medio de un injerto de MAH. Para llevar a cabo dicha reacción se empleó un extrusor doble husillo y como iniciador de la reacción se utilizó peróxido de benzoilo.

Las condiciones de procesamiento fueron establecidas previamente en la sección 3.6

Procedimiento:

- a. Se pesa 1 gramo de MAH (previamente molido y tamizado) y 0.2 gramos de BPO por cada 100 g de PP, ambos reactivos se vierten en un vaso de precipitados y se disuelve con la mínima cantidad necesaria de acetona anhidra hasta no observar gránulos.
- b. Esta disolución se mezcla perfectamente con el PP virgen y se deja evaporar la acetona para que el MAH quede adherido a los gránulos del polímero.
- c. Se alimenta la mezcla en el extrusor por medio del dosificador. El polímero fundido saliente se hace pasar por un baño de agua para solidificarlo e introducir el hilo formado en la máquina granuladora.

2.7. Diseño de Trabajo

Etapas del experimento:

1. La primera parte de la metodología experimental consiste en variar las concentraciones de la bentonita pura en la matriz del PP virgen sin modificar (método: un sólo paso). Tabla 2.1
2. La segunda etapa consiste en obtener muestras de PP con anhídrido maleico, BPO y variar las concentraciones de la bentonita sin modificar (métodos: uno y dos pasos). Tabla 2.2 y 2.4
3. La tercera etapa es obtener muestras del PP con anhídrido maleico, BPO y variar las concentraciones de la bentonita modificada con lisina (métodos: un sólo paso y dos pasos). Tabla 2.3 y 2.4

Tablas de muestreo a preparar:

Tabla 2.1: PP más bentonita sin modificar (un paso)

No. Muestra	Polímero Virgen (g)	Bentonita sin/ Modificar (phr)	Torque* (Nm)	Velocidad del Doble husillo (RPM)
1.0	PP 600 g	-----	15-17 (virgen)	50
1.1	PP 600 g	-----	10-11.5 (1 extrusión)	50
1.2	PP 600 g	0.5	11.6-12	50
1.3	PP 600 g	1.0	12.5-13.5	50
1.4	PP 600 g	2.0	12.0-12.8	50
1.5	PP 600 g	3.0	12.0-13.0	50
1.6	PP 600 g	4.0	12.5-12.8	50
1.7	PP 600 g	5.0	13.0-14.0	50

Tabla 2.1: mezclas de polipropileno virgen con arcilla sin modificar, todas procesadas a las mismas condiciones de procesamiento. *Método: un sólo paso*

Tabla 2.2: PP-g-MAH más bentonita sin modificar (dos pasos)

No. Muestra	Polímero Injertado (g)	Bentonita sin/ Modificar (phr)	Torque* (Nm)	Velocidad del Doble husillo (RPM)
2.1	PP-g-MAH 600 g	-----	14.0-15.0	50
2.2	PP-g-MAH 600 g	0.5	9.5-10.5	50
2.3	PP-g-MAH 600 g	1.0	10.5-11.0	50
2.4	PP-g-MAH 600 g	2.0	10.0-11.0	50
2.5	PP-g-MAH 600 g	3.0	11.0-11.8	50
2.6	PP-g-MAH 600 g	4.0	10.0-11.0	50
2.7	PP-g-MAH 600 g	5.0	13.2-14.0	50

Tabla 2.2: mezclas de polipropileno injertado con 1 phr MAH y 0.2 phr BPO con arcilla sin modificar, todas procesadas a las mismas condiciones de procesamiento. *Método: dos pasos.*

Tabla 2.3: PP-g-MAH más bentonita modificada con lisina (dos pasos)

No. Muestra	Polímero Injertado (g)	Bentonita Modificada (phr)	Torque* (Nm)	Velocidad del Doble husillo (RPM)
3.1	PP-g-MAH _{650 g}	0.5	10.2-11	50
3.2	PP-g-MAH _{650 g}	1.0	12.2-11	50
3.3	PP-g-MAH _{650 g}	2.0	12.2-13	50
3.4	PP-g-MAH _{650 g}	3.0	12.5-13	50
3.5	PP-g-MAH _{650 g}	4.0	12.5-13.5	50
3.6	PP-g-MAH _{650 g}	5.0	13.8-15	50

Tabla 2.3: mezclas de polipropileno injertado con 1 phr MAH y 0.2 phr BPO con arcilla modificada con lisina, todas procesadas a las mismas condiciones de procesamiento. *Método: dos pasos.* La cantidad de *lisina* es la equivalente a la capacidad de intercambio catiónico calculada en este estudio.

De las Tablas 1, 2 y 3, y en base al análisis de pruebas mecánicas se seleccionaron aquellas mezclas que presentaron una mejoría en sus propiedades mecánicas con respecto al polipropileno virgen, a las cuales se procedió a realizar por el método de un sólo paso.

Tabla 2.4: PP+MAH+BPO más bentonita con y sin modificar (un paso)

No. Muestra	Polímero Injertado (g)	Bentonita (phr)	Torque* (Nm)	Velocidad del Doble husillo (RPM)
4.1	PP-g-MAH _{600 g}	0.5 (sin lisina)	12.9-13.8	50
4.2	PP-g-MAH _{600 g}	2.0 (sin lisina)	12.8-14.0	50
4.3	PP-g-MAH _{600 g}	0.5 (con lisina)	12.7-13.5	50
4.4	PP-g-MAH _{600 g}	2.0 (con lisina)	14-15	50

Tabla 2.4: mezclas de polipropileno injertado con 1 phr MAH y 0.2 phr BPO sin y con arcilla modificada con lisina, todas procesadas a las mismas condiciones de procesamiento. *Método: un paso.*

* Los valores del Torque presentados para cada mezcla en las tablas, son valores experimentales obtenidos durante el proceso de extrusión.

Una vez obtenidas todas las muestras anteriormente citadas se analizaron nuevamente en base a sus propiedades mecánicas y se seleccionaron las mejores para su estudio en pruebas reológicas, microscopía electrónica de barrido (SEM), TGA y DSC.

La Tabla 2.5 muestra las mezclas analizadas:

Tabla 2.5: Mezclas para análisis de TGA, DSC, Reológicas y SEM

<i>Mezcla</i>	<i>phr bentonita</i>	<i>Tipo de análisis</i>
1.0 PP virgen	-----	Reológica
1.1 PP virgen (una extrusión)	-----	Reológica, DSC, TGA y SEM
1.2 PP	0.5 phr bentonita	Reológica y SEM
1.4 PP	2.0 phr bentonita	Reológica y SEM
1.7 PP	5.0 phr bentonita	SEM
2.1 PP-g-MAH	-----	Reológica, DSC, TGA y SEM
2.2 PP-g-MAH (dos pasos)	0.5 phr bentonita	Reológica, DSC, TGA y SEM
2.4 PP-g-MAH (dos pasos)	2.0 phr bentonita	Reológica, DSC, TGA y SEM
2.7 PP-g-MAH (dos pasos)	5.0 phr bentonita	SEM
3.1 PP-g-MAH (dos pasos)	0.5 phr bentonita-lisina	Reológica, DSC, TGA y SEM
3.3 PP-g-MAH (dos pasos)	2.0 phr bentonita-lisina	Reológica, DSC, TGA y SEM
3.6 PP-g-MAH (dos pasos)	5.0 phr bentonita-lisina	SEM

2.8. Caracterización de las Mezclas

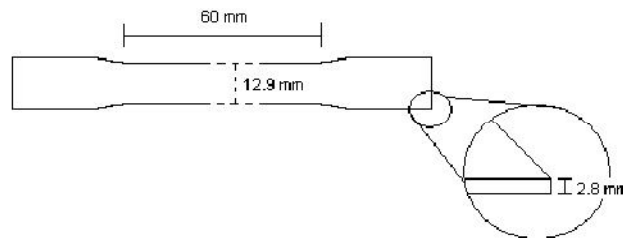
2.8.1. Pruebas mecánicas

Para evaluar las propiedades mecánicas de los materiales obtenidos se utilizó una máquina INSTRON mod. 1125. Este equipo cuenta con un software que maneja tres tipos de prueba: tensión, flexión y compresión.

a) Pruebas de tensión

Las probetas obtenidas por el proceso de inyección fueron evaluadas para conocer sus propiedades mecánicas, según la norma ASTM-D638-99, con medidas del espécimen (Fig. 2.2): longitud inicial 60 mm, espesor de 2.8 mm y ancho de 12.9 mm, corridas a una velocidad de 50 mm/min.

Figura 2.2 Dimensiones de la probeta del ensayo de resistencia a la tensión



La prueba debe llevarse a cabo bajo condiciones de temperatura ambiente. Para cada mezcla formada es necesario analizar 5 probetas, esto con la finalidad de obtener un valor promedio que sea representativo de la muestra estudiada.

b) Prueba de resistencia al impacto (Izod)

Para la realización de esta prueba fue necesario preparar las probetas a partir de las formadas por inyección, las características que debe presentar la probeta según la norma ASTM 256-97 para probetas tipo A se muestran a continuación:

- Las probetas fabricadas por inyección se cortan a la mitad y a una de ellas se le hace una muesca en la parte central.

- Ya preparadas las probetas se llevan a una máquina de impacto tipo péndulo (Izod) para realizar el ensayo.
- Primero se calibra el equipo elevando el martillo a 60° con respecto a la vertical, se suelta y se calibra a 120°. Este último ángulo es considerado como ángulo de inercia.
- Se coloca la muestra a ensayar en el equipo de tal forma que la muesca de la probeta este de frente al martillo del péndulo.
- Se toma el valor del ángulo resultante al impactar el péndulo con la probeta.
- Al igual que en el ensayo de resistencia a la tensión, es necesario analizar 5 probetas por muestra.

Para calcular la energía necesaria para fracturar una muestra primero se eleva el martillo y se suelta para impactar la probeta, la energía potencial que el martillo adquiere antes de soltarse se convierte en energía cinética al momento de ser soltado, dicha energía se disipa al hacer contacto con la probeta; por lo tanto, el ángulo resultante que alcanza el martillo después del impacto es debido a la energía cinética residual. La diferencia entre los ángulos de inercia y resultante es un parámetro que nos permite calcular la energía que absorbe la probeta para poder ser fragmentada. La ecuación que nos permite obtener dicho valor se presenta a continuación:

Resistencia al impacto (J/m)

$$= \frac{\text{longitud de la barra} * \text{peso del martillo} * \text{gravedad} * \left(\cos\left(\frac{\Theta \text{ de inercia} * 3.1416}{180}\right) - \cos\left(\frac{\Theta \text{ resultante} * 3.1416}{180}\right) \right)}{\text{espesor de la muestra}}$$

2.8.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Para observar la morfología que presentan las muestras se utilizó microscopía electrónica de barrido.

Para preparar las muestras para SEM, se corta un pequeño pedazo de la zona fracturada de las probetas impactadas y se colocan en un porta muestras de plato de aluminio y utilizando como adhesivo una cinta conductora de carbón.

El principio básico de SEM es crear la imagen de una muestra por medio del barrido utilizando para ello un haz de electrones. Debido a que las muestras obtenidas en este estudio son materiales no conductores, es necesario hacer un recubrimiento con oro para poder obtener una imagen.

El SEM tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. También produce imágenes de alta resolución, lo que significa que características espacialmente cercanas en la muestra pueden ser examinadas a una alta magnificación. En el SEM, el haz de electrones realiza un barrido en la rejilla donde el lente objetivo enfoca este haz en el espécimen. Cuando el haz toca la muestra durante algunos microsegundos ocurren interacciones que son detectadas antes de que se mueva el haz al siguiente punto. El proceso se lleva a cabo hasta que se realiza el barrido completo de la rejilla y luego se repite.

Las muestras son observadas a una ampliación de 5Kx, 2.5Kx y 1Kx.

2.8.3. Pruebas térmicas

- *Análisis Termogravimétrico (TGA)*

El análisis termogravimétrico se basa en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando es sometida a un programa de temperatura dentro de una atmósfera controlada. Al término del ensayo puede resultar en pérdida en la cantidad de masa y dicha medición es útil para determinar

la estabilidad térmica de un compuesto en cierto intervalo de temperatura. Esta técnica permite evaluar la temperatura de degradación (T_d) del material.

- *Calorimetría diferencial de barrido DSC*

Es una técnica termoanalítica en la que la diferencia de calor entre una muestra y una referencia es medida como una función de la temperatura. El DSC es una técnica que se utiliza para el análisis de las transiciones térmicas de un polímero, dichos cambios ocurren cuando un polímero es calentado brindando información acerca de los cambios energéticos y el calor involucrado en el proceso.

El principio básico del DSC es que cuando la muestra experimenta una transformación física tal como una transición de fase, se necesitará que fluya más (o menos) calor a la muestra que a la referencia para mantener ambas a la misma temperatura. El hecho de que el flujo de calor hacia la muestra sea menor o mayor depende de si el proceso es exotérmico o endotérmico.

Los parámetros para evaluar las muestras sometidas a análisis térmico fueron:

- Atmósfera de Nitrógeno
- Rapidez de calentamiento 10°C/min
- Rango de temperatura de 25°C-700°C
- Análisis SDT (TGA y DSC)

2.8.4. Pruebas Reológicas

Las pruebas reológicas fueron de flujo cortante en estado estacionario a una temperatura de 225°C. El intervalo de la rapidez de deformación aplicado fue de 0.1 a 10 s⁻¹

La muestra a analizar se colocó en el reómetro con una geometría de dos platos paralelos circulares concéntricos de 25 mm de diámetro. La distancia entre los platos fue de 0.75 mm (75 μ m). Esta condición de operación ya ha sido estudiada en otros sistemas en los trabajos de Sánchez-Solís^{47,48},

la cual se ha encontrado que a distancias mayores entre los platos, la muestra tiende a salirse de la geometría y a distancias menores la muestra se degrada rápidamente.

La técnica del equipo consiste en que el plato inferior permanece fijo, mientras que el plato superior se mueve a una velocidad angular constante. El equipo mide el torque necesario para alcanzar cada velocidad angular. Es por ello que las lecturas se realizan una vez que el torque es constante (estado estacionario). La velocidad angular es proporcional a la rapidez de corte ($\dot{\gamma}$) y el torque es proporcional al esfuerzo cortante (τ), siendo la viscosidad el cociente entre el esfuerzo cortante y la rapidez de corte en cada punto ($n = \tau/\dot{\gamma}$).

RESULTADOS Y DISCUSION

En el siguiente apartado se presentan los resultados obtenidos en la caracterización mecánica, reológica, térmica y de microscopía electrónica de barrido de las mezclas obtenidas en la sección 3 de este estudio.

3.1. Intercalación del Aminoácido L-Lisina en la Arcilla Bentonita.

En la Figura 3.1, se observa que la curva de estabilidad térmica de la bentonita modificada con lisina es ligeramente más estable que la bentonita pura. Esto se debe a que la lisina se ha intercalado en las capas de la arcilla. Fudala⁵³ ha encontrado que la estabilidad térmica de los aminoácidos intercalados en la arcilla MMT-Na es más estable que el aminoácido puro.

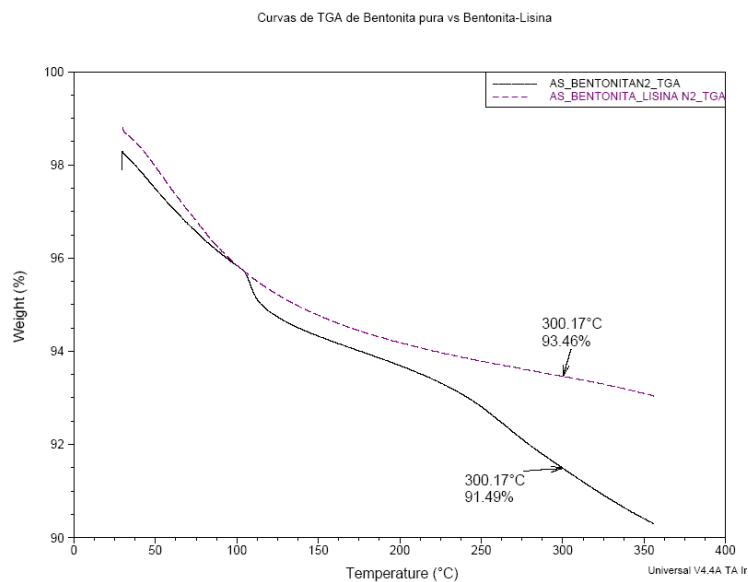


Fig. 3.1: Curvas de TGA para la bentonita pura y bentonita modificada con lisina

3.2. *Propiedades Mecánicas*

Las probetas obtenidas por el proceso de inyección fueron evaluadas para conocer sus propiedades mecánicas, según la norma ASTM-D638-99, con medidas del espécimen: longitud inicial 60 mm, espesor de 2.8 mm y ancho de 12.9 mm, corridas a una velocidad de 50 mm/min.

Para visualizar los beneficios del uso de las arcillas en el polipropileno se hace una comparación de las mezclas comparadas con el PP virgen. Los resultados de estas pruebas mecánicas se muestran en las Figuras 3.2, 3.3, 3.4, 3.5 y 3.6:

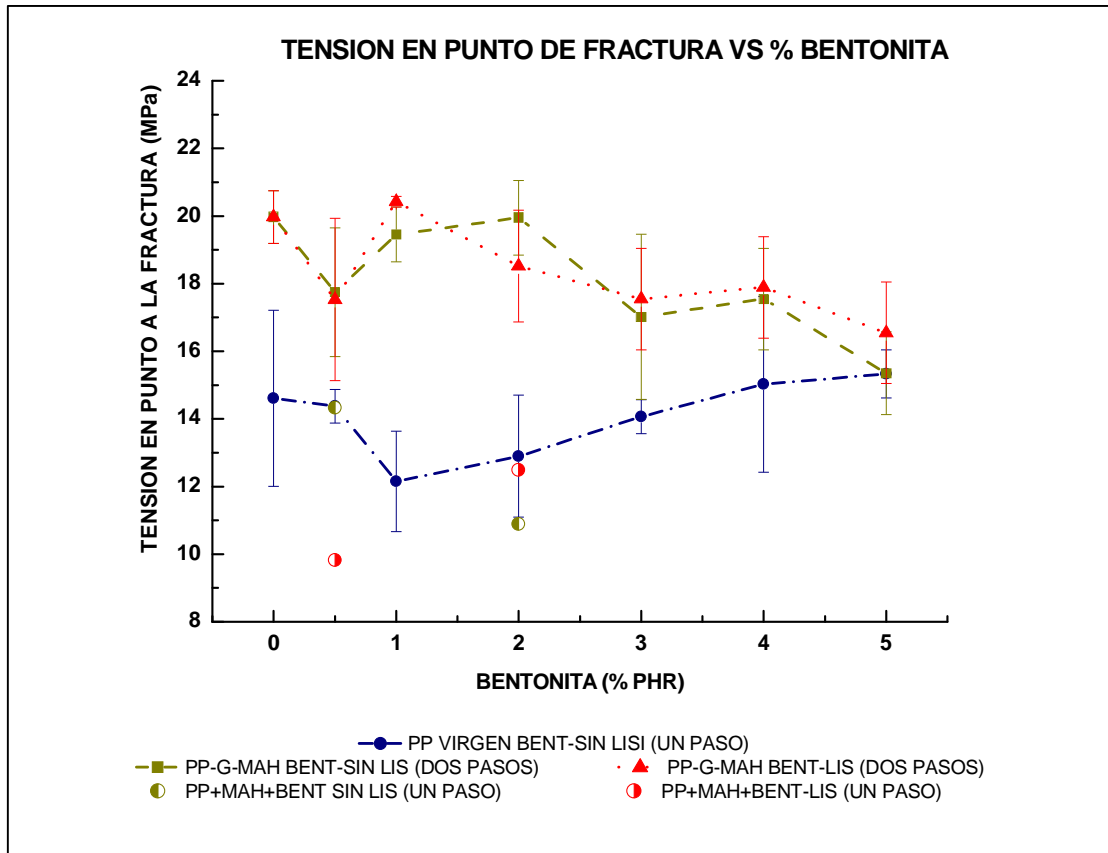


Figura 3.2: Propiedad mecánica en Tensión en el Punto de Fractura a diferentes concentraciones de bentonita sin y modificada con lisina. El PP-g-MAH injertado se obtuvo a 1 phr de anhídrido maleico y 0.2 phr de peróxido de benzoilo.

Todas las muestras se obtuvieron a las mismas condiciones de procesamiento.

De la Figura 3.2 se puede observar que la tensión en el punto de fractura para el polipropileno a diferentes concentraciones de bentonita sin modificar disminuye al ir aumentando la concentración de bentonita en el rango de 0.5 a 1 phr respecto al PP virgen, y vuelve a aumentar la tensión en el rango de 2-4 phr, sin embargo estos no son superiores al PP virgen, lo que indica que no se presentó una dispersión de la arcilla en la matriz polimérica. Esto se debe a la baja polaridad que posee el PP provocando incompatibilidad entre la arcilla y el polímero. Cuando la concentración de arcilla se incrementa hasta 5 phr la propiedad de tensión respecto al PP virgen es un poco mayor, hecho que evidencia que la arcilla está funcionando como una carga convencional; es decir, como un compuesto.

Sin embargo, cuando al PP se le injerta el anhídrido maleico la propiedad de tensión aumenta de manera significativa de 14.6 a 20 MPa. Este hecho se debe a que efectivamente ocurrió el injerto del MAH en las cadenas poliméricas, ocasionando que entre ellas existan fuerzas electrostáticas producidas por los puentes de hidrógeno, o bien por el hecho de entrecruzamientos de cadenas. Lo anterior requiere que se necesite mucho mayor esfuerzo para separar las cadenas poliméricas.

Al agregarle diferentes concentraciones de bentonita sin modificar al PP-g-MAH, se observa que a 2 phr se mantiene el valor de esta propiedad con respecto al PP-g-MAH y conforme aumenta la concentración de arcilla ésta tiende a disminuir, e incluso a 5 phr se obtiene un valor semejante al PP virgen. Es parecido el fenómeno cuando se le agrega bentonita modificada, en donde a 1 phr se mantiene el valor de tensión. En ambos casos, el valor de tensión a la fractura a concentraciones bajas (0.5 -2 phr) es superior al PP puro, sin embargo éste es similar al PP-g-MAH. También se observa que a la concentración de 1 phr de PP virgen y PP-g-MAH bentonita modificada se obtiene la mayor diferencia para el valor de tensión a la fractura de 12.2 a 20.4 MPa.

Para las mezclas obtenidas en un sólo paso a concentraciones de 0.5 y 2 phr de bentonita sin y con modificar sobre el PP, MAH y BPO, se observa que en ambos casos el valor de la tensión a la fractura está incluso por debajo del PP puro. Este hecho sugiere que por este método no se logra el injerto de anhídrido maleico sobre la matriz polimérica de PP, debido a que la compatibilidad de ésta mezcla es baja o nula.

En la Figura 3.3 se observa que los valores de la deformación a la fractura respecto al PP virgen disminuyen de manera significativa al aumentar la concentración de bentonita sin modificar sobre la matriz del PP virgen. Este decremento de alrededor del 50 % a una concentración de 5 phr se debe a que en altos contenidos de arcilla se presentan aglomeraciones o tactoides, dando como resultado que el material se vuelve más quebradizo.

Fig. 3.3

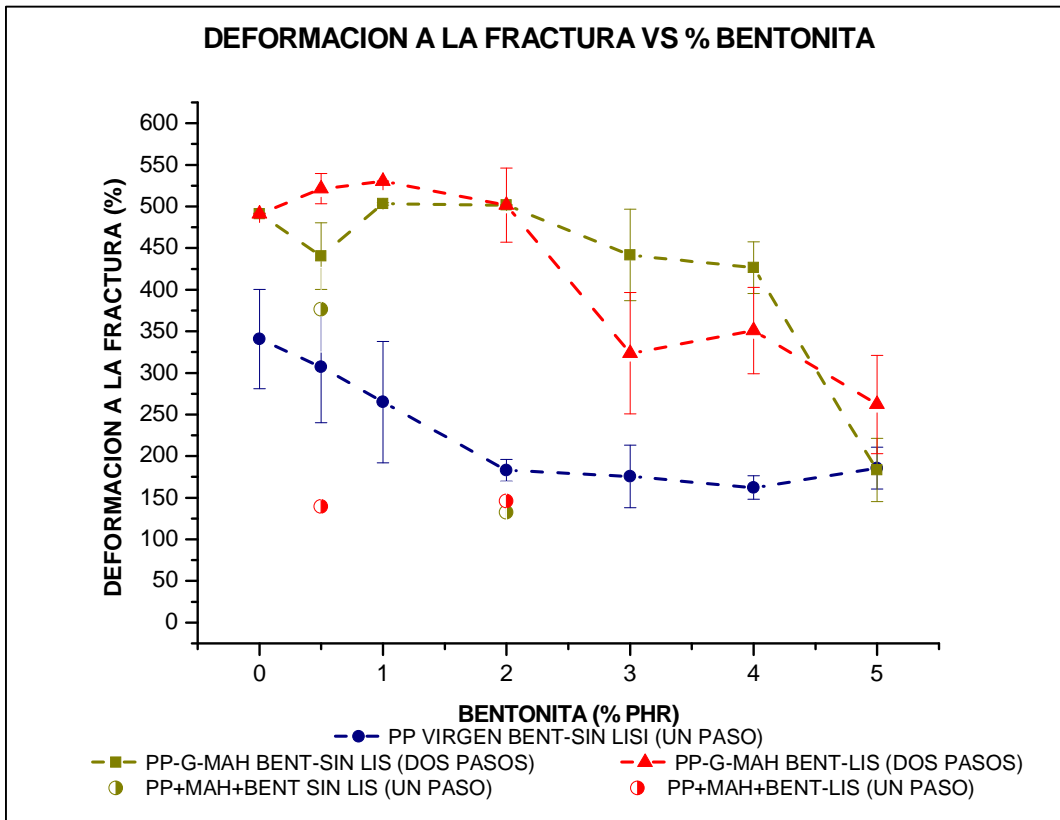


Figura 3.3: Propiedad mecánica en Deformación a la Fractura a diferentes concentraciones de bentonita sin y modificada con lisina. El PP-g-MAH injertado se obtuvo a 1 phr de anhídrido maleico y 0.2 phr de peróxido de benzoilo. Todas las muestras se obtuvieron a las mismas condiciones de procesamiento.

Por otro lado, se observa que al injertar el polímero con MAH la deformación a la fractura vuelve a aumentar de 341% para el PP virgen a 491% para el PP-g-MAH. Esto evidencia nuevamente la importancia que tiene el injerto sobre la matriz polimérica.

Al agregarle y aumentar las concentraciones de bentonita sin modificar al PP-g-MAH, se observa que esta propiedad tiende a disminuir con el aumento de la concentración de la arcilla, siendo el valor más bajo a 5 phr, incluso para el PP virgen. Cuando se le agrega bentonita modificada con lisina a la matriz de PP-g-MAH a concentraciones bajas de 0.5 a 2 phr, esta propiedad tiende ligeramente a aumentar siendo el valor máximo a 1 phr con 530 %. Esto refleja que la arcilla modificada se ha compatibilizado con el PP-g-MAH, lo que sugiere que las capas de arcilla se han dispersado o intercalado sobre la matriz polimérica alineándose en la dirección del esfuerzo aplicado. Sin embargo, al aumentar la concentración de arcilla modificada la deformación tiende a disminuir.

Para las mezclas obtenidas en un sólo paso, a concentraciones de 0.5 y 2 phr de bentonita sin y con modificar sobre el PP, MAH y BPO, se observa que la deformación en ambos casos está por debajo del PP puro, excepto a 0.5 phr de bentonita sin modificar que tiene un valor por encima del PP virgen.

En la propiedad de tenacidad (Figura 3.4), se observa nuevamente el fenómeno de abatimiento, para el incremento de arcilla sin modificar sobre el PP virgen, siendo menor a 5 phr con una disminución alrededor del 50%.

Al injertar el polímero con MAH la tenacidad aumenta de 60.4 MPa a 95.5 MPa para el PP virgen y el PP-g-MAH, respectivamente. Este hecho evidencia que efectivamente el MAH se injertó sobre la matriz polimérica, ocasionando que la energía absorbida por el material se disipe de manera más uniforme sobre la matriz, ya que las cadenas poliméricas se encuentran unidas por enlaces secundarios impidiendo que la energía se concentre en una región.

Al agregarle y aumentar las concentraciones de bentonita sin modificar al PP-g-MAH, se observa que esta propiedad tiende a disminuir con el aumento de la concentración de la arcilla, siendo el valor más bajo a 5 phr, incluso nuevamente para el PP virgen.

Fig. 3.4

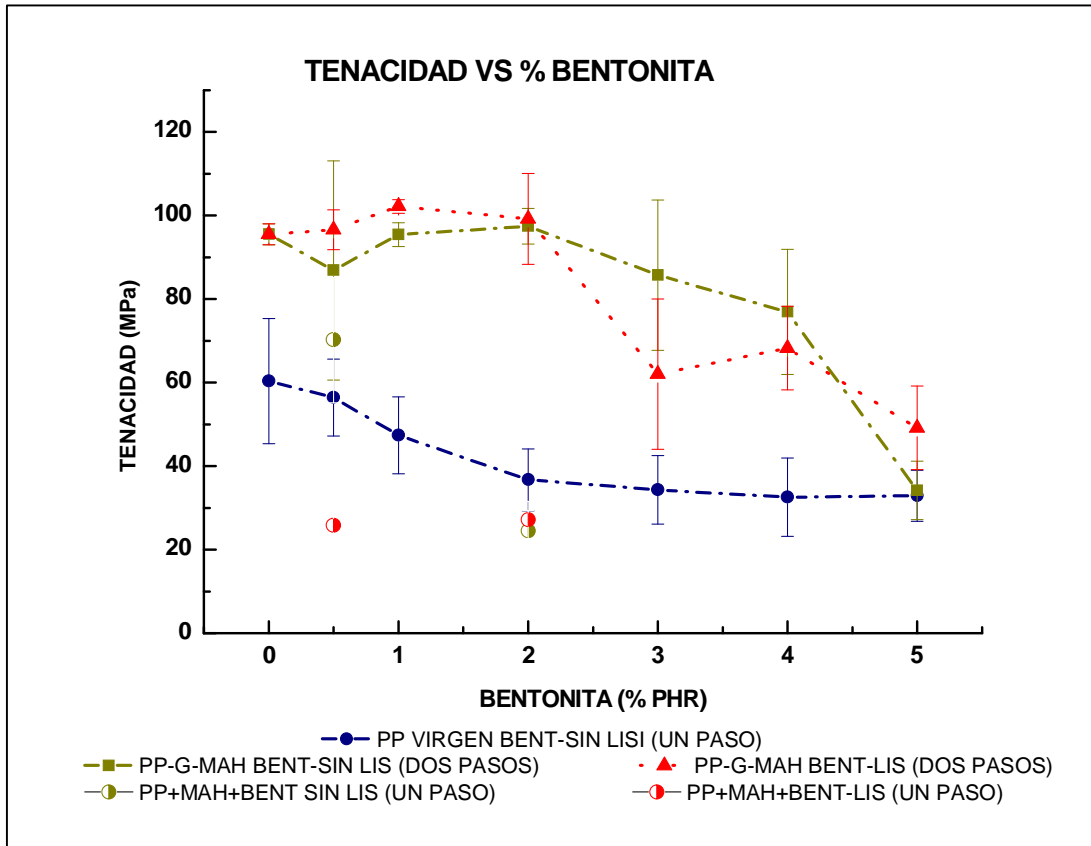


Figura 3.4: Propiedad mecánica en Tenacidad a diferentes concentraciones de bentonita sin y modificada con lisina. El PP-g-MAH injertado se obtuvo a 1 phr de anhídrido maleico y 0.2 phr de peróxido de benzoilo. Todas las muestras se obtuvieron a las mismas condiciones de procesamiento.

Cuando se le agrega bentonita modificada con lisina a la matriz de PP-g-MAH a concentraciones bajas de 0.5 a 2 phr, esta propiedad tiende a aumentar siendo el valor máximo a 1 phr con 102 MPa. Esto refleja que la arcilla modificada se ha compatibilizado con el PP-g-MAH, lo que sugiere que las capas de arcilla se han dispersado o intercalado sobre la matriz polimérica. Sin embargo, al aumentar la concentración de arcilla modificada la deformación tiende a disminuir.

Para las mezclas producidas en un sólo paso a concentraciones de 0.5 y 2 phr de bentonita sin y con modificar sobre el PP, MAH y BPO, se observa que la tenacidad en ambos casos está por debajo del PP puro, excepto a 0.5 phr de bentonita sin modificar que tiene un valor por encima del PP virgen.

También se observa que a la concentración de 2 phr de PP virgen y PP-g-MAH bentonita modificada se obtiene la mayor diferencia para el valor de tenacidad de 36.7 a 99.2 MPa

De la Figura 3.5, se observa que la resistencia al impacto de las mezclas de PP virgen con 0.5 y 1 phr de bentonita sin modificar es mayor respecto al PP virgen, debido a que la arcilla a estas bajas concentraciones está funcionando como un relleno o carga. Después de aumentar la concentración de arcilla a 2 phr la resistencia al impacto disminuye drásticamente y sigue disminuyendo al aumentar la concentración de arcilla, resultando en un abatimiento de esta propiedad desde, 769 a 302 J/m para el PP virgen y el PP a 5 phr de bentonita sin modificar, respectivamente.

Fig. 3.5

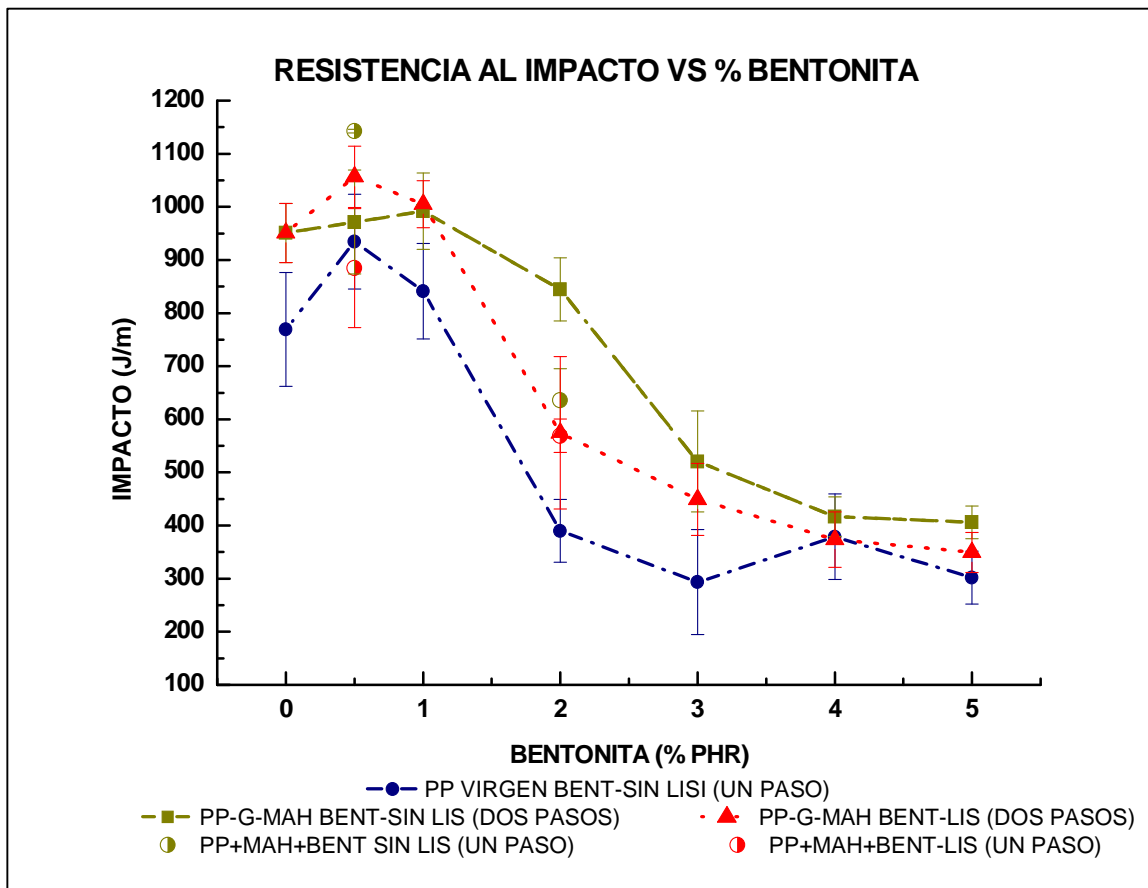


Figura 3.5: Propiedad mecánica en Resistencia al Impacto a diferentes concentraciones de bentonita sin y modificada con lisina. El PP-g-MAH injertado se obtuvo a 1 phr de anhídrido maleico y 0.2 phr de peróxido de benzoilo. Todas las muestras se obtuvieron a las mismas condiciones de procesamiento.

Al injertar el polímero con MAH la resistencia al impacto aumenta de 769 a 951 J/m para el PP virgen y el PP-g-MAH, respectivamente. Este hecho evidencia que efectivamente el MAH se injertó sobre la matriz polimérica.

En el caso del PP-g-MAH a concentraciones de 0.5 y 1 phr la resistencia al impacto aumenta no de manera significativa. Por el contrario, al aumentar la concentración de 2 a 5 phr la resistencia al impacto disminuye drásticamente, siendo inferior al PP virgen desde 3 phr.

Para el PP-g-MAH con bentonita modificada a la concentración de 0.5 phr se observa una mejor resistencia al impacto, siendo ésta de 1057 J/m. A 1 phr se obtiene un valor de 992 J/m, todavía superior al PP virgen; sin embargo, después de 2 phr hasta 5 phr de arcilla modificada, la disminución es drástica e inferior al PP virgen, siendo a 5 phr de 349 J/m. Esto se debe a que a estas concentraciones se forman aglomerados que actúan como concentradores de esfuerzos, promoviendo la propagación de fracturas.

Por el método de un sólo paso se observa esta vez que con la mezcla de PP, MAH y BPO a la concentración de 0.5 phr de bentonita sin modificar se obtiene el valor más alto (1142 J/m) de toda la serie de datos generados, así como también a 0.5 phr de bentonita modificada se obtiene 885 J/m, ambos valores superiores al PP virgen de 769 J/m. No así, para la concentración de 2 phr de bentonita con y sin modificar.

El hecho de que el PP-g-MAH sin bentonita aumente las propiedades mecánicas de tensión y deformación en el punto de fractura, tenacidad y resistencia al impacto con respecto al PP virgen, se atribuye al hecho de que al introducir los grupos injertados se modifica la homogeneidad de la microestructura del polímero, produciendo una mayor movilidad de las cadenas poliméricas,⁴⁹ haciendo al material más dúctil.

Se observa de la Figura 3.6 que el valor más alto obtenido en el Módulo de Young es a 2 phr de bentonita modificada en la matriz de PP-g-MAH, siendo este valor de 624 MPa comparado con 575 MPa del PP virgen.

En base a la Figura 3.6 se puede observar que el Módulo de Young no es afectado significativamente por los cambios hechos a la matriz polimérica del PP, ya sea por el método de dos pasos o por el de un sólo paso.

Fig. 3.6

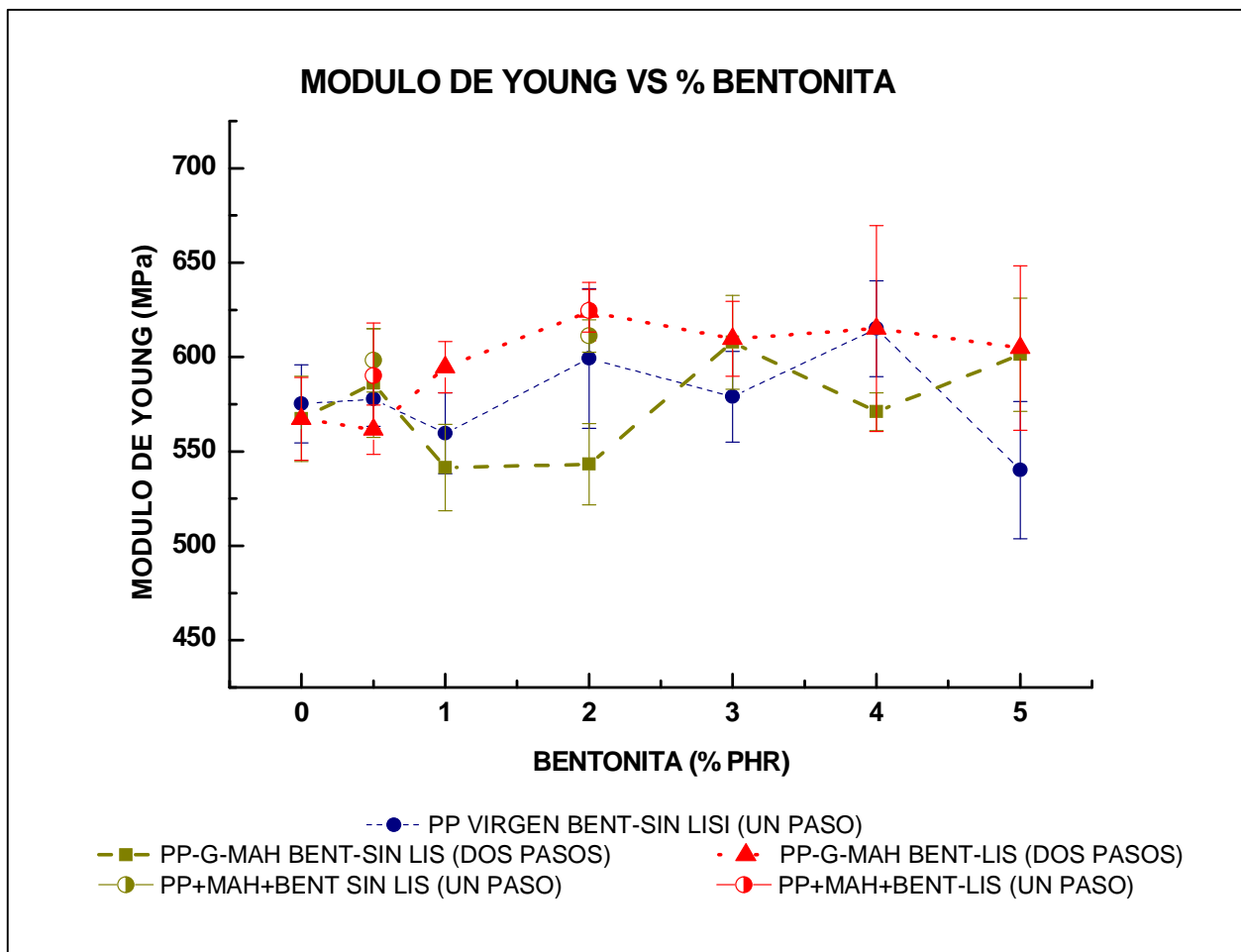


Figura 3.6: Propiedad mecánica en Módulo de Young a diferentes concentraciones de bentonita sin y modificada con Lisina.

El PP-g-MAH injertado se obtuvo a 1 phr de anhídrido maleico y 0.2 phr de peróxido de benzoilo. Todas las muestras se obtuvieron a las mismas condiciones de procesamiento.

El hecho de que las propiedades mecánicas disminuyan para los sistemas de PP-g-MAH con bentonita sin y con modificar con respecto al aumento de la concentración de la arcilla (mayor a 3 phr), se atribuye a la falta de exfoliación o dispersión de ésta, debido a la formación de aglomerados. En el caso de la serie de PP virgen con bentonita sin modificar la dispersión no se presentó ni a concentraciones bajas (0.5 phr), ya que sus propiedades empezaron a abatirse desde el inicio.

En el caso de las mezclas obtenidas por un sólo paso, la mezcla que obtuvo mejores resultados fue a 0.5 phr bentonita sin modificar respecto al PP virgen. No así para la bentonita modificada, probablemente debido a que la lisina reaccionó con el anhídrido maleico impidiendo que este se injertara en el PP.

En la Tabla 3.1 se comparan los valores del PP virgen con respecto al PP-g-MAH con 1 phr de bentonita-lisina, ya que esta mezcla fue donde se obtuvieron los mejores resultados.

Tabla de porcentajes de mejora:

PROPIEDAD	PP Virgen	PP + 1.0 phr de Bentonita	PP-g-MAH	PP-g-MAH 1.0 phr Bent-Lis	PP vs PP-g-MAH Incremento (%)	PP vs PP-g-MAH 1 phr Bent-Lis Incremento (%)
<i>Deformación a la fractura (%)</i>	340	262	491	530	44	56
<i>Módulo de Young* (MPa)</i>	575	562	567	595	-1	3
<i>Tensión a la fractura (MPa)</i>	14.6	12.2	20	20	37	39
<i>Resistencia al impacto (J/m)*</i>	769	841	951	1005	24	31
<i>Tenacidad (MPa)</i>	60	47	95	102	58	69

Tabla 3.1: Comparación del PP virgen con diferentes muestras de PP injertado y no injertado a una concentración de 1 phr

*En Resistencia al Impacto se obtuvo un mejor resultado a 0.5 phr de bentonita modificada con un valor de *1057 J/m* y en el Módulo de Young a 2.0 phr bentonita modificada con un valor de *624 MPa*

3.3. Mediciones del Torque en el Extrusor

Durante el proceso de extrusión se registró el rango del torque para cada una de las mezclas a preparar. En la Figura 3.7 se muestra el promedio de estas mediciones:

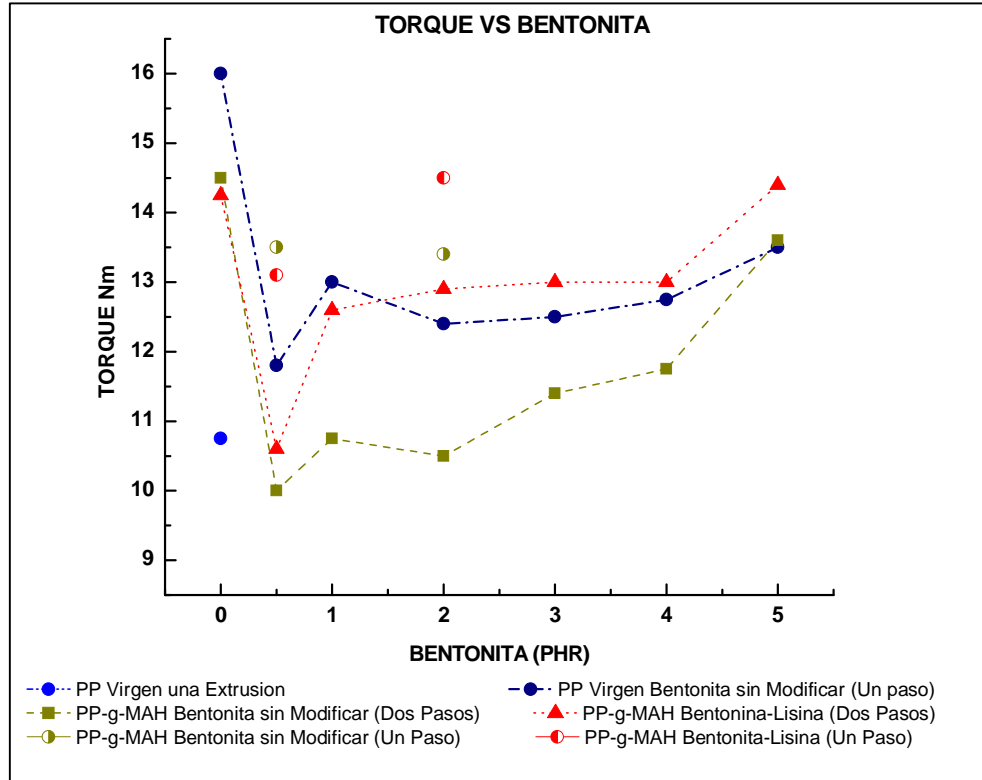


Figura 3.7: Gráfica de torque vs concentración de bentonita sin y con modificar, en dos pasos y un sólo paso. Los datos fueron tomados a una velocidad del motor y gasto de alimentación a 50 RPM y a las mismas condiciones de procesamiento descritas anteriormente.

Se observa que el PP virgen es el que presenta mayor torque para su procesamiento. Sin embargo, también se analizó el PP virgen una vez extruido y presenta una disminución de torque significativa. Ésto puede deberse a que durante la extrusión se degraden las cadenas del polímero o bien que los aditivos que contenga el PP se hayan degradado, permitiendo que la viscosidad disminuya, como es el caso de los antioxidantes que le confieren estabilidad al polímero, cuando este aditivo se degrada la viscosidad disminuye.

También se observa en la Fig. 3.7 que a concentraciones bajas de bentonita (0.5 phr) el torque es más bajo, siendo menor el que tiene el injerto de anhídrido maleico (PP-g-MAH) por el método de

PP-g-MAH Bentonita sin modif. (Dos Pasos)	76	52	56	55	60	61	71
PP-g-MAH Bentonita-Lisina (Dos Pasos)	75	55	66	67	68	68	75
PP + MAH Bent sin modif. (1 Paso)		70		70			
PP + MAH Bent-lisina (1 Paso)		69		76			

3.4. Pruebas Reológicas

3.4.1. PP virgen

En la Figura 3.8 se muestran las curvas de flujo cortante a una temperatura de 225°C correspondientes a las mezclas de PP virgen sin extrudir y con una extrusión. Como se puede observar el PP sin extrudir presenta una viscosidad considerablemente mayor en la región de bajo corte (0.01-0.1 s⁻¹), con respecto al PP extrudido una vez; sin embargo; en la región de rapidez de corte moderadamente alto (0.1-10 s⁻¹), el adelgazamiento al corte es más drástico en el PP sin extrudir; incluso las viscosidades de ambos se igualan en esta región.

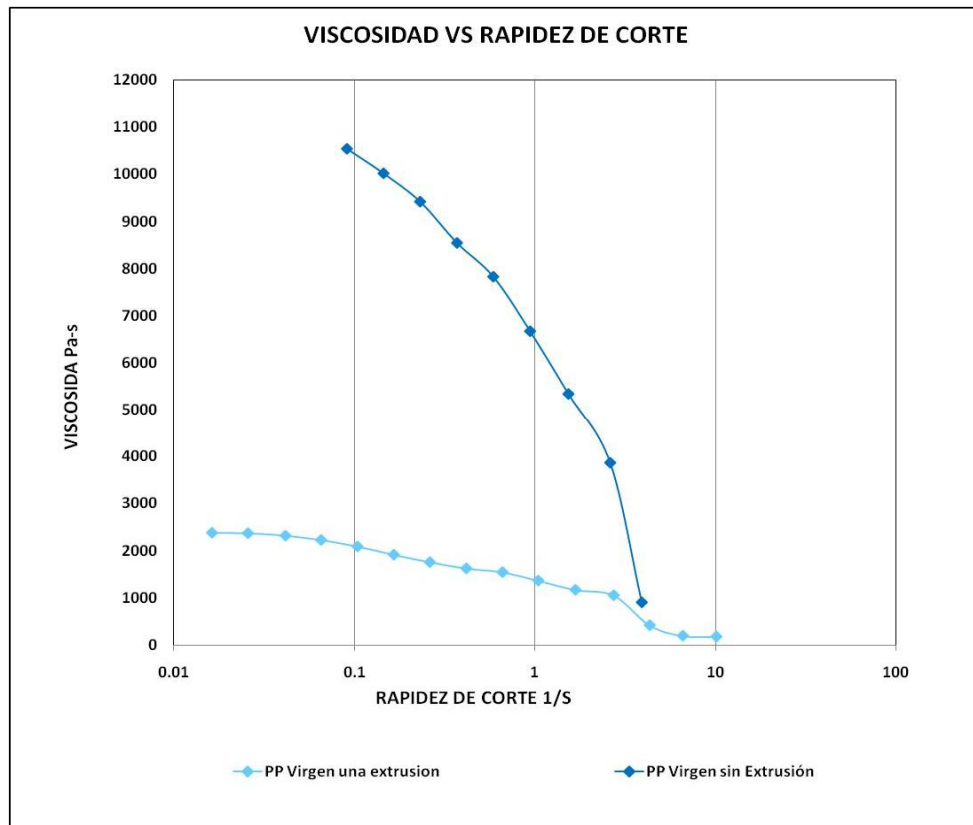


Fig. 3.8 Curvas de viscosidad para el PP virgen sin extrudir y una extrusión. Condiciones de operación: 225°C, geometría de platos paralelos, distancia de 0.75 mm

El historial térmico que sufre el polímero es un factor importante que debe tomarse en cuenta al analizar la mezcla, como lo demuestra la Figura 3.8. Debido a que todas las mezclas se sometieron a extrusión, el PP virgen extrudido una vez será la referencia para comparar las otras mezclas.

3.4.2. Mezclas de PP por el método de un sólo paso

En la Figura 3.9 se observan las curvas de viscosidad para aquellas mezclas que se hicieron en un sólo paso; es decir, PP a 0.5 y 2.0 phr de bentonita sin modificar y PP-g-MAH.

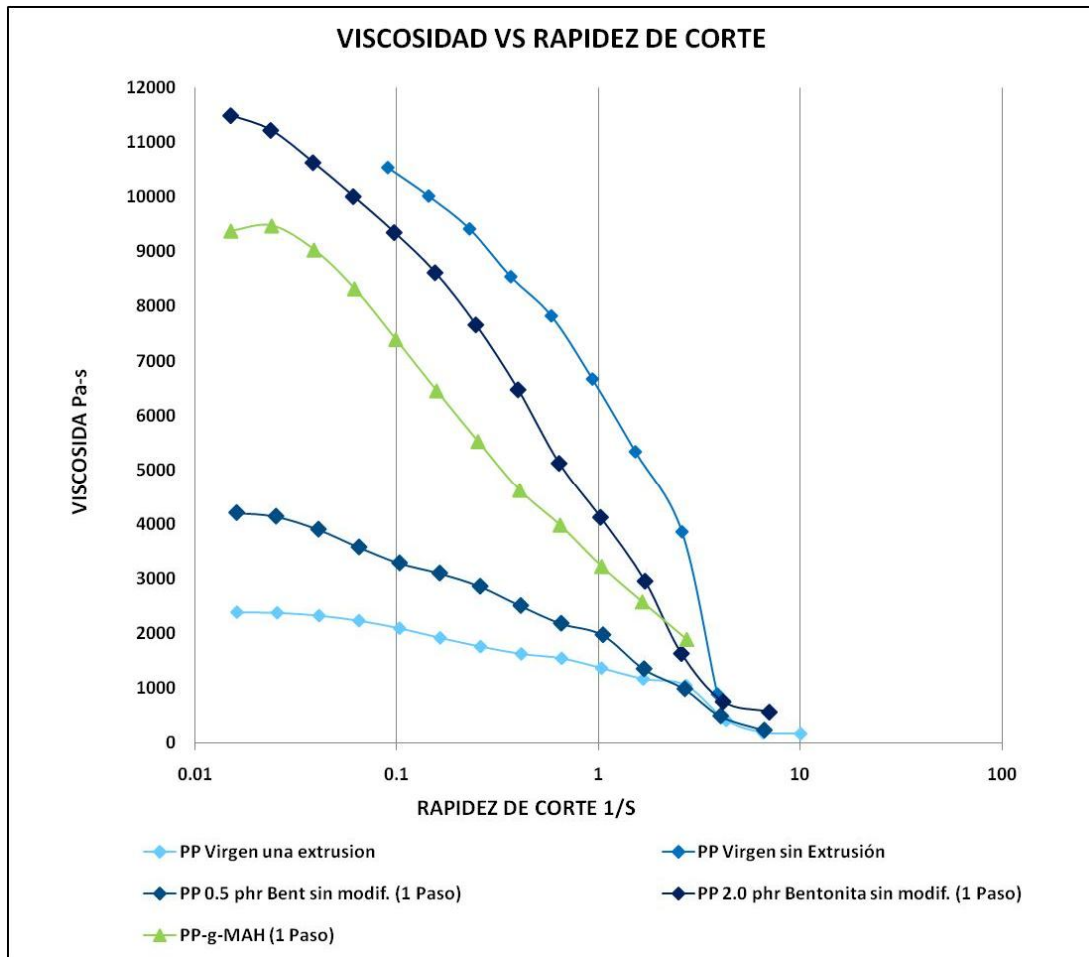


Figura 3.9: Curvas de viscosidades en un sólo paso para el PP a 0.5 y 2.0 phr de bentonita sin modificar, y el PP-g-MAH. Condiciones de operación: 225°C, geometría de platos paralelos, distancia de 0.75 mm y extrudidas.

En la Figura 4.9 se observa que en la región de rapidez de corte bajo ($0.01-0.1 \text{ s}^{-1}$) la viscosidad aumenta con la concentración de bentonita sin modificar, siendo mayor a 2 phr, con respecto al PP virgen extrudido una vez. Este aumento de viscosidad también se presenta en el PP injertado con

anhídrido maleico. Dicho fenómeno refleja que la interacción entre las cadenas poliméricas de PP funcionalizado es mucho mayor, lo cual se atribuye a la introducción de grupos que le confieren polaridad a la cadena, presentando nuevas interacciones intermoleculares como puentes de hidrogeno. Además, durante la reacción de injerto ciertas cadenas poliméricas reaccionaron entre sí, pudiendo provocar entrecruzamientos, y en consecuencia, aumento del peso molecular. De igual forma, en la región de rapidez de corte moderadamente alto (0.1-10 s⁻¹) la viscosidad vuelve a caer súbitamente.

3.4.3. Mezclas de PP por los métodos de un sólo paso y dos pasos

En la Figura 3.10 se observan todas las curvas de viscosidad para aquellas mezclas que se hicieron en uno y dos pasos; es decir, PP a 0.5 y 2.0 phr de bentonita sin modificar (un sólo paso), PP-g-MAH a 0.5, 2.0 phr de bentonita sin modificar y bentonita con lisina (dos pasos).

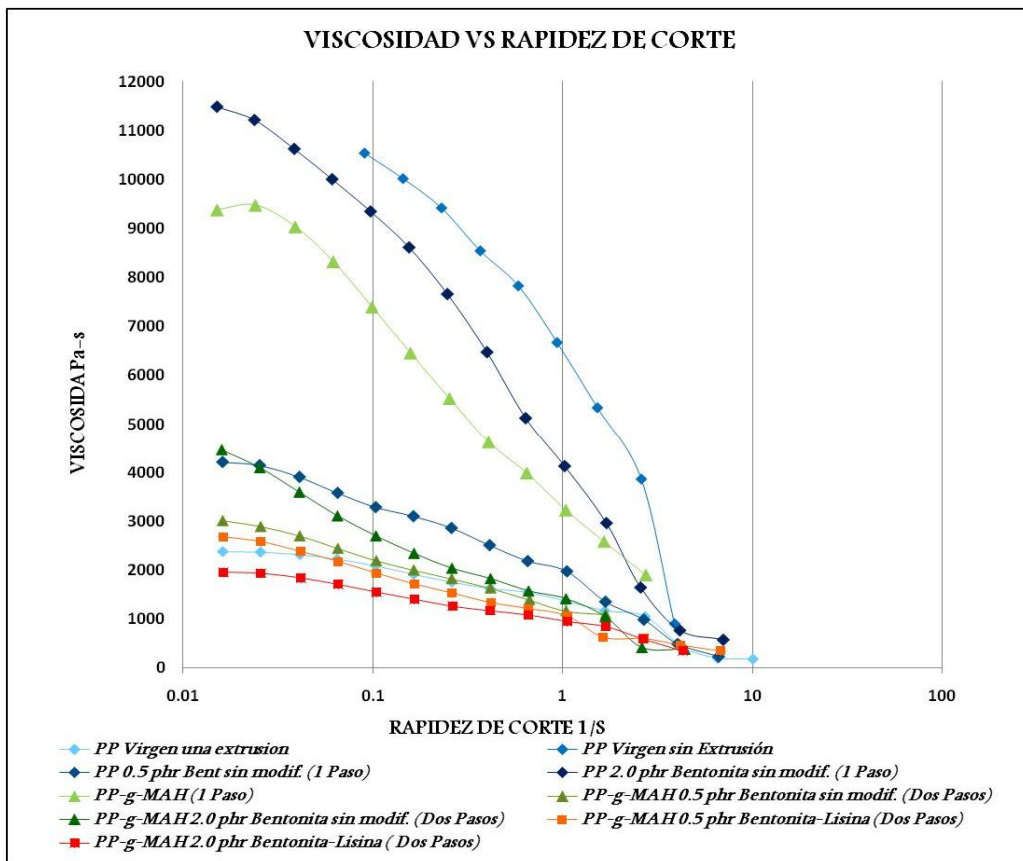


Fig. 3.10 Pruebas reológicas. Condiciones de operación: 225°C, geometría de platos paralelos, distancia de 0.75 mm y extrudidas.

Se observa nuevamente en la Fig. 3.10, para los casos de PP y PP-g-MAH más bentonita sin modificar que al aumentar la concentración de arcilla en la región de rapidez de bajo corte, la viscosidad aumenta, sin importar si el procedimiento de extrusión se llevó a cabo en un sólo paso, o en dos pasos. Sin embargo, el fenómeno se revierte en el caso de bentonita modificada con lisina, en este caso la viscosidad disminuyó con una concentración mayor de arcilla.

En el caso de extrusión de dos pasos la viscosidad en la región de bajo corte es mucho menor que en la de un solo paso, comparando la misma concentración de arcilla. Esto puede deberse tanto al historial térmico que sufre la muestra debido al procedimiento de extrusión, como a la interacción que tiene el PP injertado de anhídrido maleico sobre las arcillas y sobre otras cadenas poliméricas, más aún sobre la arcilla modificada químicamente con lisina, ya que existe una mayor interacción química entre el PP-g-MAH y esta arcilla por ser ambas polares. Lo anterior provoca que las partículas de arcilla promuevan una mayor orientación y desenmarañamiento de las cadenas poliméricas.

En todas las muestras analizadas se presentó adelgazamiento (siendo más drástico por el método de un sólo paso) en todo el intervalo de la región de rapidez de corte, comportándose como un fluido pseudoplástico. Este cambio está asociado con un cambio en la estructura molecular del polímero, ya que las cadenas poliméricas antes de someterse a esfuerzos de corte tienden a estar enredadas unas con otras, provocando un enmarañamiento. Cuando dichas cadenas son sometidas a estos esfuerzos se produce el desenmarañamiento y las cadenas tienden a alinearse. Es por ello que el desplazamiento entre ellas se da con más facilidad y la viscosidad disminuye.

De acuerdo con las curvas de flujo se observa que el PP-g-MAH modificado con bentonita tiene la viscosidad más baja. Este parámetro tiene ventaja durante el proceso, ya que implica un menor gasto de energía en el extrusor y, por lo tanto, menores costos de procesamiento.

3.4.4. Esfuerzo cortante

En la Figura 3.11 se grafican las curvas de viscosidad vs rapidez de corte, obteniendo el valor de esfuerzo cortante para cada una de las mezclas obtenidas, a una viscosidad de 2000 Pa.s.

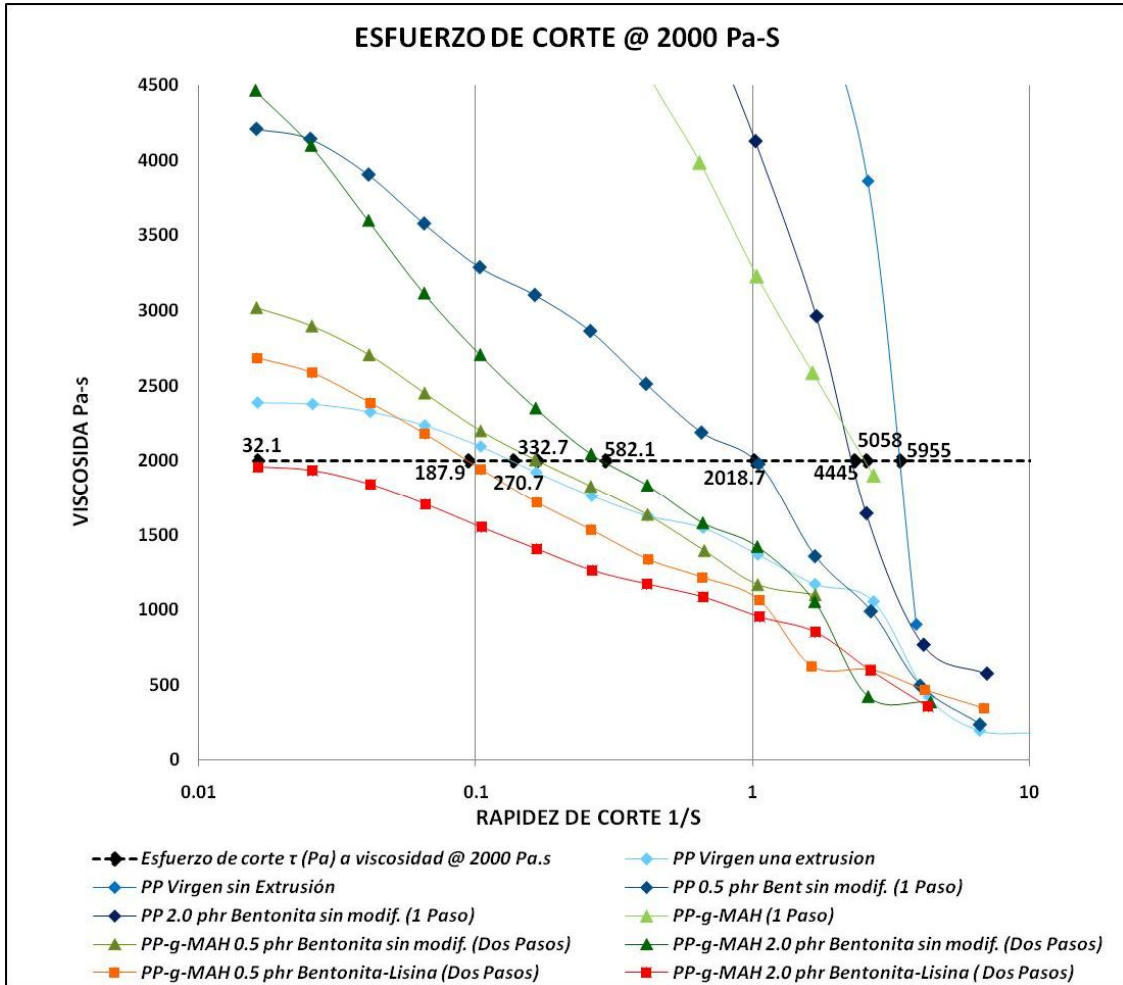


Figura 3.11: Línea de esfuerzo de corte a una viscosidad de 2000 Pa.s. Condiciones de operación: 225°C, geometría de platos paralelos, distancia de 0.75 mm y extrudidas.

Como se observa, a una misma viscosidad de 2000 Pa.s para cada mezcla se requiere diferente esfuerzo de corte y rapidez de corte, encontrándose que para la mezcla de PP-g-MAH + 2 phr Bent-Lis, el esfuerzo es el menor, siendo de 32 Pa, y el máximo esfuerzo de corte es para el PP-g-MAH y PP virgen sin extrudir de 5058 y 5955 Pa, respectivamente. El esfuerzo de corte tiende a aumentar con el aumento de la concentración de bentonita sin modificar para las mezclas con PP virgen y PP-g-MAH.

3.4.5. Reometría de platos paralelos

La rapidez cortante, $\dot{\gamma}_0$, se obtiene a partir de la fórmula 16, considerando una geometría de platos paralelos en el reómetro. Partiendo del valor calculado para la rapidez cortante en el extrusor en la sección 3.3.1, ($\dot{\gamma} = 18.99 \text{ s}^{-1}$), se obtiene la velocidad angular en el reómetro.

$$\dot{\gamma}_0 = R\Omega/H \quad \text{Fórmula 16}$$

Datos:

$$\dot{\gamma} = 18.99 \text{ s}^{-1}$$

H = 0.75 mm (distancia que separa los discos)

R = 12.5 mm (Radio del plato)

Ω = Velocidad angular (rad/s)

Convirtiendo las unidades de velocidad angular de rad/s en rev/s; tenemos:

$$\Omega = 2\pi f \quad \text{Fórmula 17}$$

Sustituyendo en Fórmula 16:

$$\dot{\gamma}_0 = 2R\pi f/H \quad \text{Fórmula 18}$$

f = velocidad angular del cuerpo en rev/s

Despejando la velocidad angular;

$$f = \dot{\gamma}_0 H / 2R\pi$$

$$f = 0.18 \frac{rev}{s} \equiv 10.88 \text{ RPM}$$

3.5. Injerto de Anhídrido Maleico Sobre PP

3.5.1. Mecanismo de injerto de anhídrido maleico sobre PP

El PP injertado se preparó por el método de extrusión reactiva. Shi et al.¹³ estudiaron el mecanismo de injerto del PP con MAH preparado por este método. Para su estudio usaron las técnicas de GPC, trituración química y ESI-MS.

El mecanismo propuesto se presenta en la siguiente Figura 3.12.

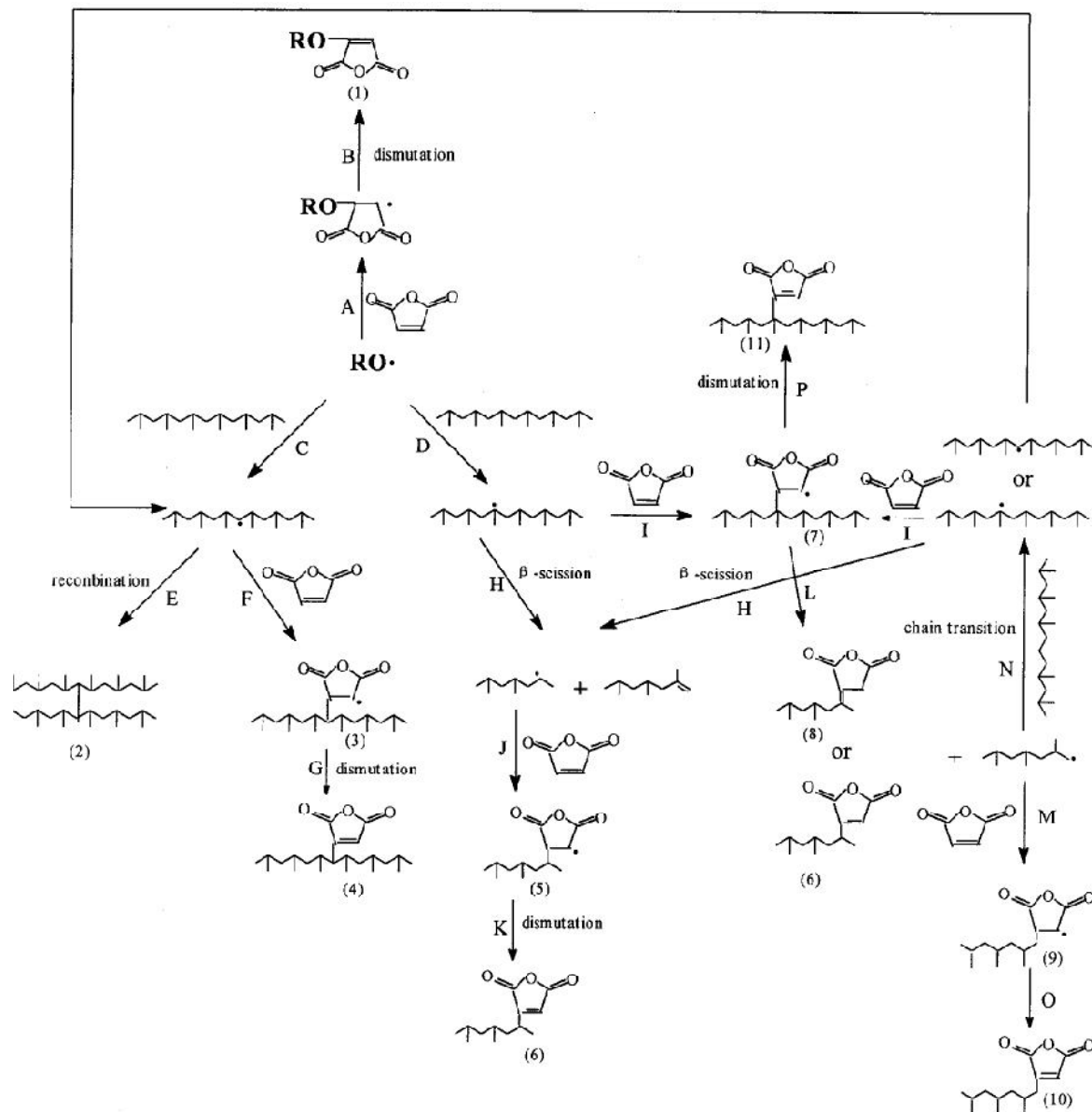


Figura 4.12 Mecanismo del injerto en fusión del PP-g-MAH por extrusión reactiva

De este mecanismo se concluye que:

1. Los radicales libres iniciales que fueron formados por la ruptura homolítica del BPO (RO·) pueden combinarse tanto con el MAH como en el PP.
2. Los radicales de MAH pueden ser terminados por dismutación (desproporción) o comportarse como un agente de transferencia de cadena.
3. No todos los macro-radicales pueden ser involucrados en la escisión- β que lleva a la degradación del polímero, y no todos los macro-radicales secundarios pueden ser involucrados en combinación que llevan al incremento del peso molecular.
4. Las estructuras 4, 6, 8, 10 y 11 fueron formadas durante la fusión reactiva del injerto del MAH sobre el PP. Los únicos caminos para incrementar el grado de injerto son las reacciones F e I.
5. El efecto de oxidación puede ser insignificante durante el procesamiento.

El método de extrusión reactiva se ha reportado como una técnica muy efectiva y comercialmente exitosa para la funcionalización de poliolefinas. Ha tomado especial interés el injertar anhídrido maleico para compatibilizar mezclas de polímeros inmiscibles, mejorando la adhesión interfacial, las propiedades mecánicas y de estabilidad térmica.

3.5.2. Determinación de la cantidad del injerto de MAH sobre PP

Para determinar la cantidad de MAH injertado en el PP virgen se utilizó la técnica de análisis termogravimétrico (TGA) de alta resolución. Para ello primero se realizó el TGA del PP virgen y se comparó posteriormente con el TGA del PP funcionalizado con MAH.

La cantidad de MAH que se logró injertar, se determinó por la diferencia de masa presentada entre ambas muestras a 160°C, ya que a esta temperatura se obtiene la degradación del MAH que no haya reaccionado. ⁴⁶

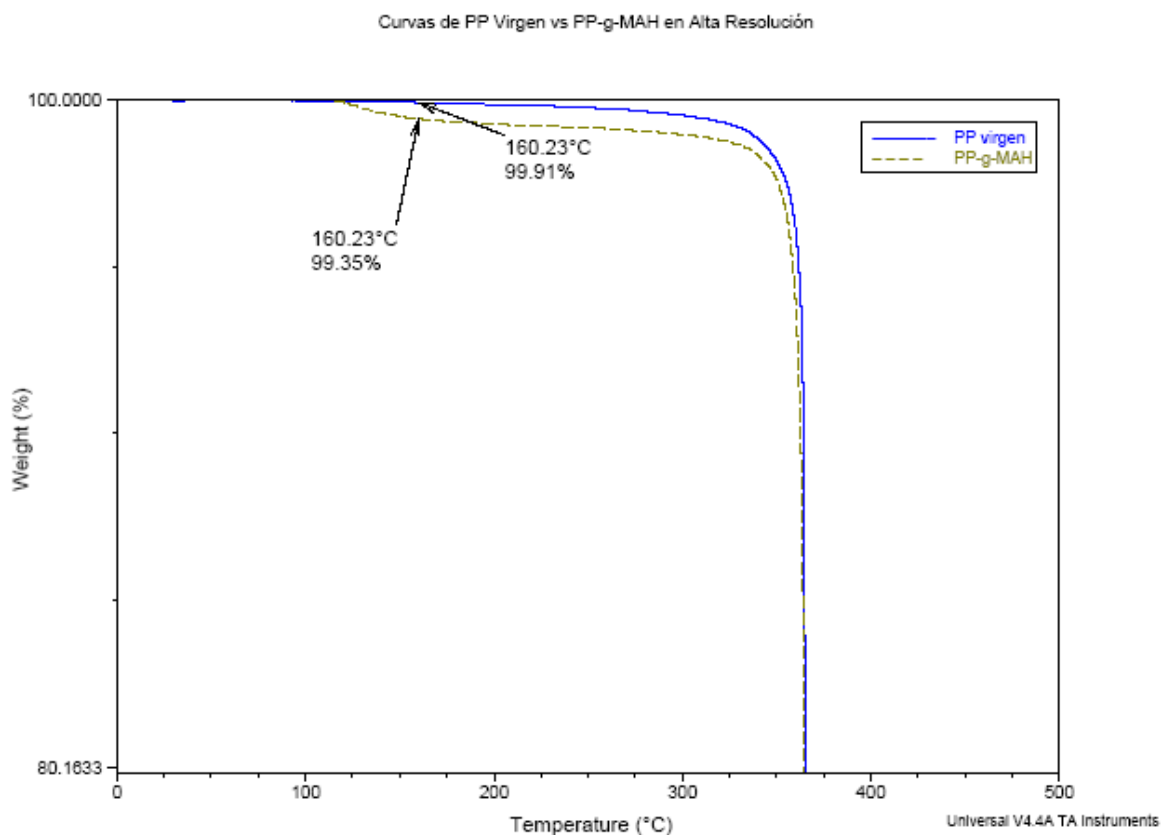


Figura 3.13: Curvas de PP virgen vs PP-g-MAH en alta resolución. Condiciones de operación a 25°C-500°C, 10°C/min y en atmósfera de nitrógeno

De la Figura 3.13 se observa que a 160°C existe una diferencia en la disminución de peso del 0.56 %, esto es debido a la degradación del MAH residual que no se injertó en el PP.

Tomando en cuenta que la mezcla se preparó a 1 phr de MAH en 600 g de PP (esto es 0.99 % de la masa inicial total), el porcentaje de MAH injertado será la diferencia, esto es 0.43 % en la base de 600 g de PP virgen.

3.6. Pruebas Térmicas

3.6.1. Análisis Termogravimétrico

Se evaluaron las propiedades térmicas del PP virgen, por medio de análisis termogravimétrico y calorimetría de barrido diferencial. Con ello se estudio la influencia que tiene el injerto de anhídrido maleico sobre el PP, a las concentraciones de 0.5 y 2.0 phr de bentonita con y sin modificar.

En la Figura 3.14 se muestran todas las curvas de TGA analizadas, en la cual se observa que no existe diferencia significativa entre la estabilidad térmica del PP y la del PP-g-MAH, pero si para aquellas a las cuales se les agregó bentonita.

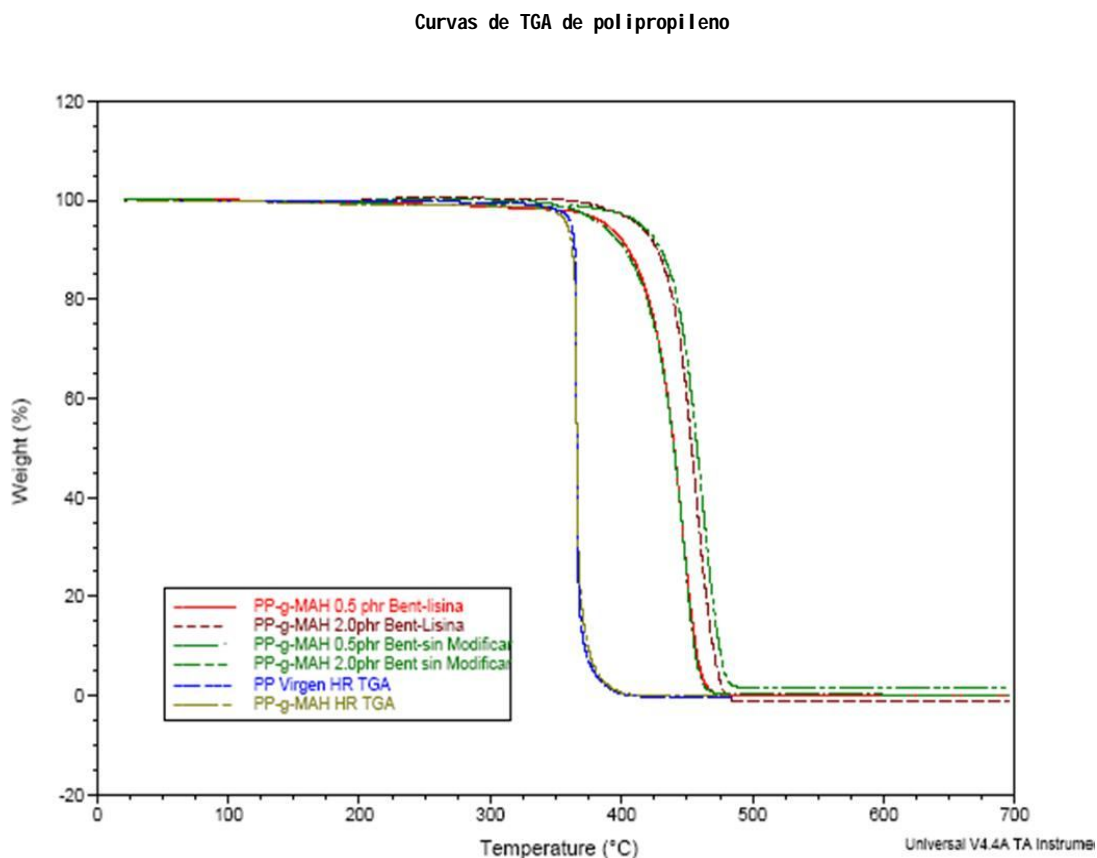


Figura 3.14. Curvas termogravimetricas para el PP virgen, PP-g-MAH y nanocompuestos de PP/Bentonita

La estabilidad térmica inicial se caracterizó a las temperaturas de 5 y 10% de pérdida de peso sobre las muestras. Estas temperaturas son tabuladas en la Tabla 3.2.

Muestra	Temperatura °C 5 % peso perdido	Temperatura °C 10 % peso perdido
PP Virgen	361	364
PP-g-MAH	359	362
PP-g-MAH 0.5 phr Bent s/modif	385	402
PP-g-MAH 2.0 phr Bent s/modif	415	429
PP-g-MAH 0.5 phr Bent-lisina	388	404
PP-g-MAH 2.0 phr Bent-lisina	413	427

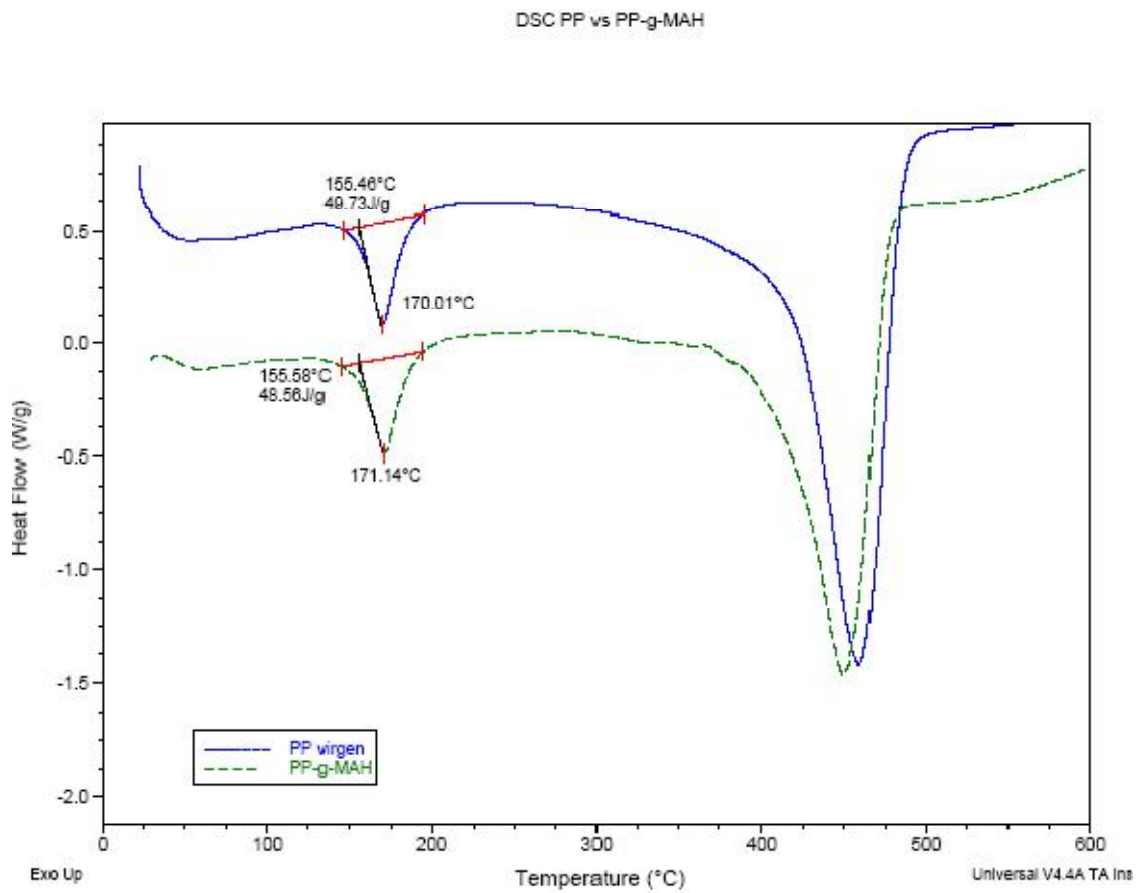
Tabla 3.2: Estabilidad térmica a 5 % y 10 % en pérdida de peso para las diferentes mezclas analizadas.

Como se muestra en la Figura 3.13 todos los compuestos muestran una estabilidad térmica inicial mayor comparada con el PP virgen.

Se observa que al aumentar la concentración de bentonita, la estabilidad térmica también se incrementa, lo cual indica que la arcilla se encuentra distribuida en forma de capas, absorbiendo el calor y protegiendo a la matriz polimérica, atribuido por el efecto barrera de la arcilla. Ding et. al.² han encontrado que para el PP injertado un aumento por encima de 4 phr de montmorillonita (principal componente de la bentonita) la estabilidad térmica inicial tiende a disminuir, este comportamiento podría deberse a que a altas concentraciones se forman aglomerados de bentonita, los cuales son menos efectivos a resistir el calor en forma de bloques.

3.6.2. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

En la Figura 3.15 se muestran los DSC para todo el conjunto de mezclas analizadas, PP virgen, PP-g-MAH y PP-g-MAH / Bentonita con diferentes concentraciones.



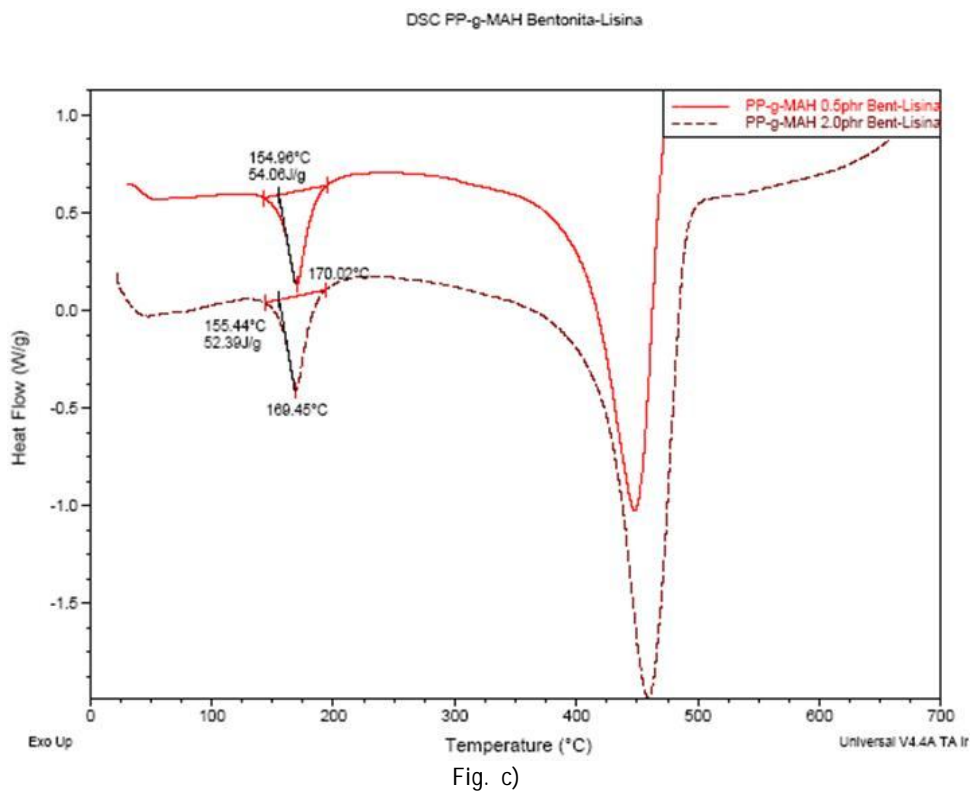
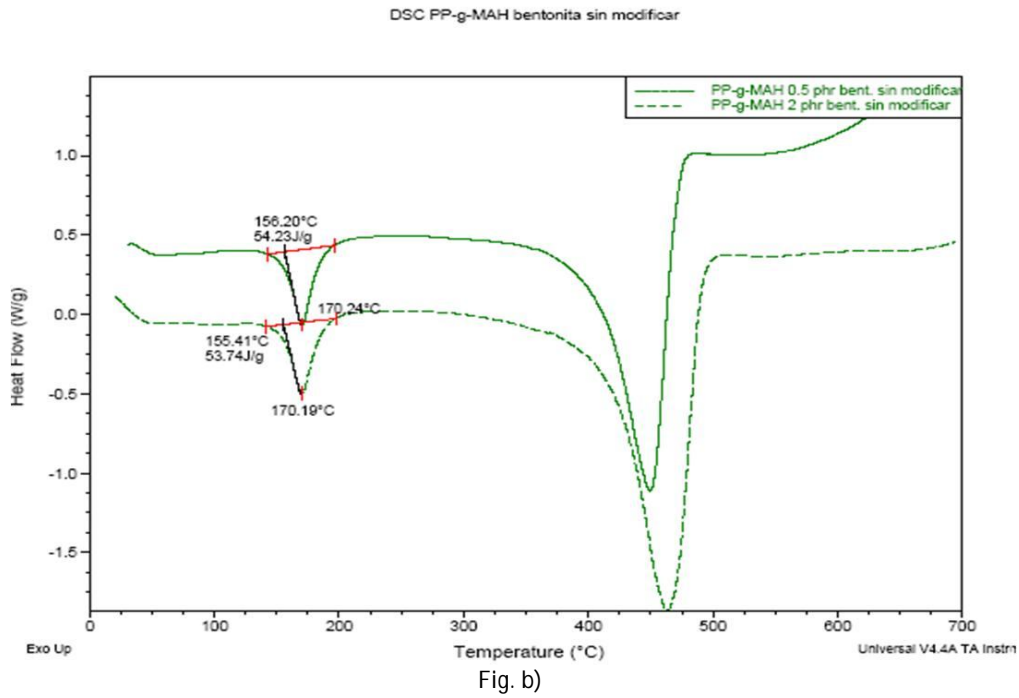


Figura 3.15. Comportamiento de cristalización del PP y sus nanocompuestos. a) DSC para el PP virgen y PP-g-MAH. b) DSC para el PP-g-MAH a 0.5 y 2.0 phr de bentonita sin modificar. c) DSC para el PP-g-MAH a 0.5 y 2.0 phr de bentonita lisina. Condiciones de operación a 25°C-500°C, 10°C/min y en atmósfera de nitrógeno.

El porcentaje de cristalinidad se calculó teniendo en cuenta la entalpia teórica de fusión (100% cristalino) para el PP virgen y los valores obtenidos de las mezclas de los DSC.

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

Donde ΔH_m es el área bajo la curva en el termograma del DSC

En la Tabla 3.3 se muestra los resultados de % de cristalización.

PP	T_m °C	ΔH_m J/g	T_m °C (100 % Crist)*	ΔH_m° J/g (100 % Crist)*	% De Cristalinidad
PP Virgen	170	50	188	195.23	25
PP-g-MAH	171	49			25
PP-g-MAH 0.5 phr Bent s/modif	170	54			28
PP-g-MAH 2.0 phr Bent s/modif	170	54			28
PP-g-MAH 0.5 phr Bent- lisina	170	54			28
PP-g-MAH 2.0 phr Bent- lisina	170	52			27

* Para el PP isotáctico ΔH_m 8200 J/mol (por unidad repetitiva-42 g/mol-); es decir, 195.23 J/g y la T_m de 188°C

Bibliografía: Yves Gnanou and Michale Fontainille, Organic and physical of Polymer, Wiley-Interscience, United States of America 2008, pag. 416

De la Tabla 3.3 se observa que la adición de anhídrido maleico tiene un efecto mínimo en el comportamiento de cristalización del PP. El polipropileno es una poliolefina que cristaliza; sin embargo, al agregar bentonita a la matriz de PP-g-MAH se observa que el porcentaje de cristalización aumentó alrededor del 2 % respecto al PP virgen. Este fenómeno es debido al efecto que tienen las capas de silicato de la bentonita (montmorillonita), así como del anhídrido maleico, sobre la matriz polimérica, fungiendo como agentes nucleantes.

3.7. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

En las Figuras 3.16 y 3.17 se muestran las micrografías obtenidas por SEM de las superficies fracturadas de PP y PP-g-MAH. En la Figura 3.16 se muestra la morfología del polipropileno virgen, en la que se observa cómo el material ha sido jalado en el momento del impacto, lo cual sugiere que presentó una fractura dúctil. En la Figura 3.17 se muestra la micrografía del PP injertado con anhídrido maleico y como se puede apreciar la superficie fracturada se presenta en desniveles, indicando que la energía instantánea absorbida fue mayor que para el PP virgen, como lo indican los resultados obtenidos al impacto Izod de 769 a 950 J/m para el PP virgen y PP-g-MAH, respectivamente. Esto indica que el injerto de MAH está teniendo efecto sobre la matriz de PP, modificando su morfología, contribuyendo a la resistencia de impacto y, en general, a sus propiedades mecánicas.

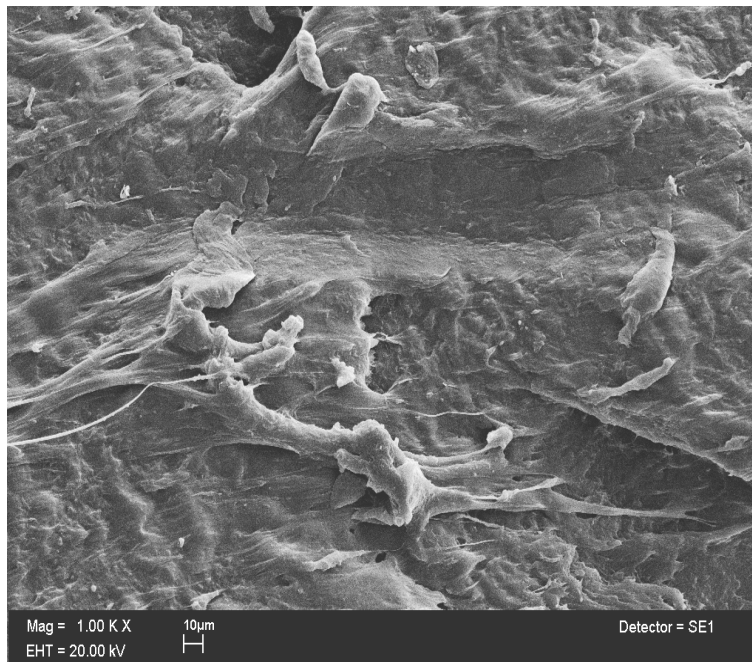


Fig. 3.16 Micrografía del PP virgen a 1Kx

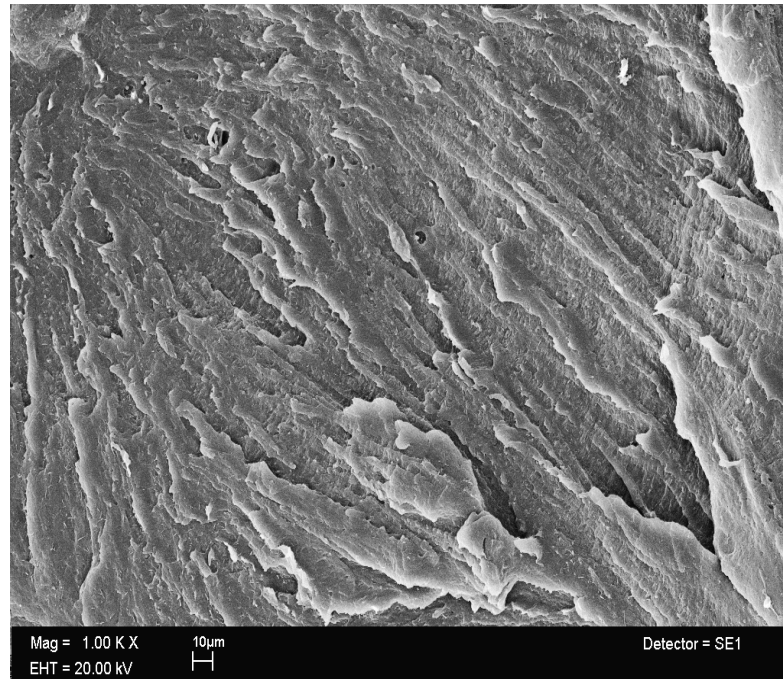


Fig. 3.17 Micrografía del PP-g-MAH (1phr MAH y 0.2 phr BPO)
a 1Kx

En las Figuras 3.18, 3.19 y 3.20 se muestran las micrografías para el conjunto de morfologías para el PP a concentración de 0.5 phr de bentonita. En la Figura 3.18 se presenta el PP 0.5 phr de bentonita sin modificar, el cual se puede apreciar que presenta partículas de arcilla no exfoliadas con una estructura esférica que se encuentran distribuidas sobre la superficie y a lo largo de la matriz polimérica de forma irregular, pero con una distancia considerable entre ellas. De igual forma, pero en menor medida, presenta la misma característica la mezcla de PP + MAH 0.5 phr bentonita sin modificar (Fig. 3.19) obtenida por el método de un sólo paso. En esta última se presenta el valor más alto de resistencia al impacto de 1142 J/m, observándose que al momento del impacto el polímero es jalado con una fractura dúctil.

La mezcla de la Figura 3.20 PP-g-MAH 0.5 phr bentonita sin modificar, obtenida por el método de dos pasos, se aprecia que la superficie fracturada está en forma de escalones. Se observa la integración de las partículas de arcilla con la matriz polimérica ya que no presentaron aglomerados de

arcilla, lo que indica que se logró cierta dispersión, lo cual fue evidenciado por todas las propiedades mecánicas descritas en este estudio.

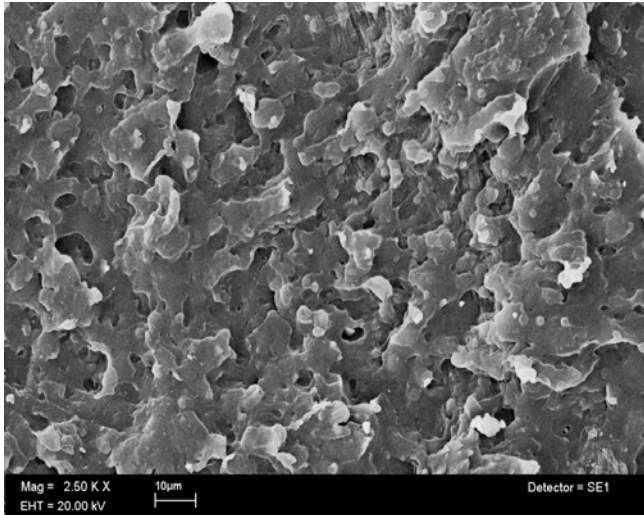


Fig. 3.18 Micrografía del PP 0.5 phr bentonita sin modificar a 2.5Kx

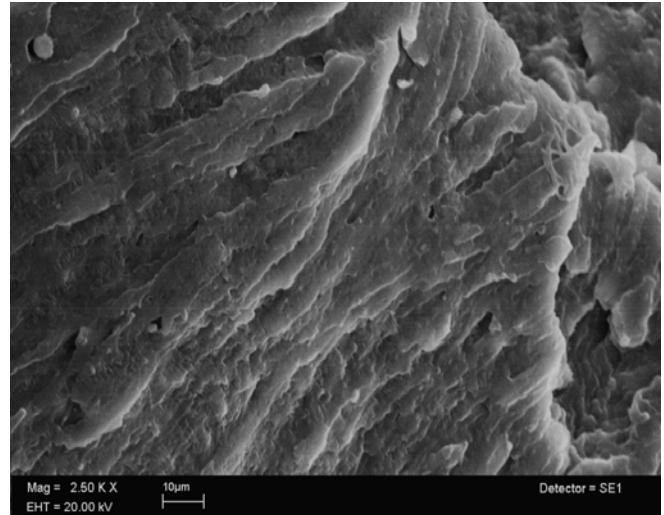


Fig. 3.19 Micrografía del PP + MAH 0.5 phr bentonita sin modificar un sólo paso a 2.5Kx

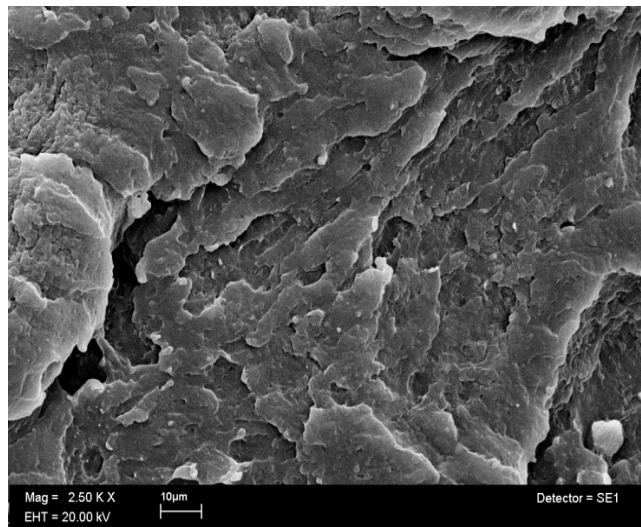


Fig. 3.20 Micrografía del PP-g-MAH 0.5 phr bentonita sin modificar dos pasos a 2.5Kx

En las Figuras 3.21, 3.22 y 3.23 se presentan las micrografías para el conjunto de morfologías para el PP a concentración de 2 phr de bentonita. Como se observa, a medida que se aumenta la concentración de bentonita, los aglomerados de las partículas se hacen más evidentes y menos

distantes entre ellos, lo que refleja que las arcillas están fungiendo sólo como carga, no reforzando y sólo confiriendo una pobre resistencia al impacto e inferior al PP virgen.

Se puede apreciar nuevamente que el PP sin injertar (Fig. 3.21) e injertado con bentonita modificada por el método de un sólo paso (Fig. 3.22) presentan mayor aglomeración de partículas, no así para el PP-g-MAH con bentonita modificada por el método de dos pasos (Fig. 3.23)

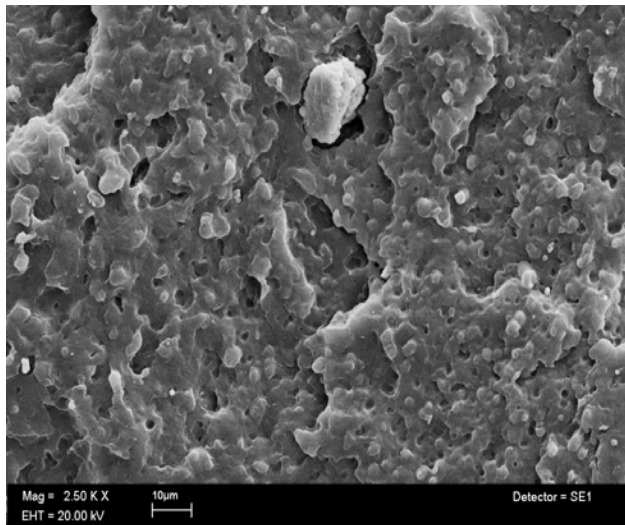


Fig. 3.21 Micrografía del PP 2.0 phr bentonita sin modificar a 2.5Kx

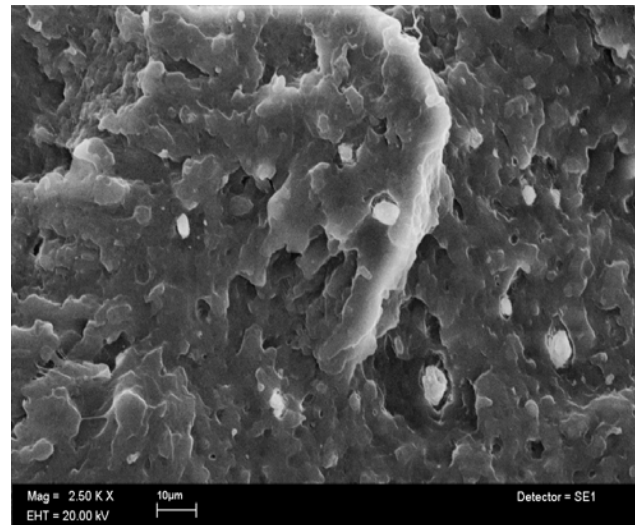


Fig. 3.22 Micrografía del PP + MAH 2.0 phr bentonita lisina un sólo paso a 2.5Kx

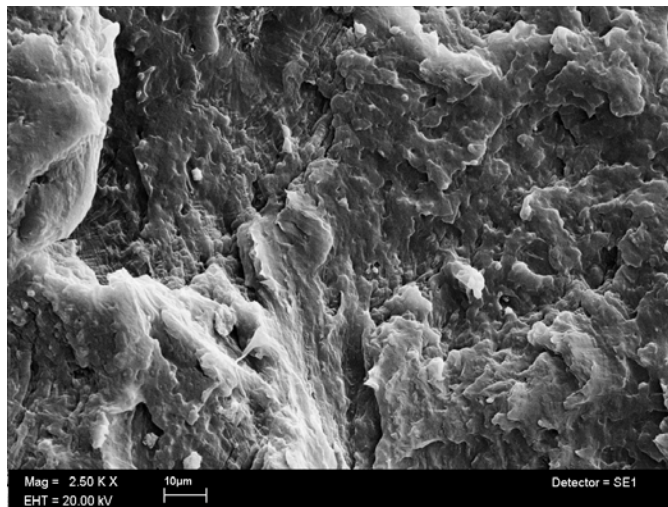


Fig. 3.23 Micrografía del PP-g-MAH 2.0 phr bentonita lisina dos pasos a 2.5Kx

En las Figuras 3.24 y 3.25 se muestran las morfologías a una concentración de 5 phr de bentonita. A estas concentraciones de bentonita, como se puede observar en ambas micrografías, la aglomeración de la arcilla es evidente, sin importar si el PP está injertado con MAH + bentonita modificada (Fig. 3.25) en dos pasos, ó si sólo es PP + bentonita sin modificar (Fig. 3.24). A estas concentraciones la superficie dúctil se pierde conforme la concentración de bentonita aumenta y la fractura, por lo tanto, se hace más frágil, evidenciado en ambos casos por la pobre resistencia al impacto e inferior al PP virgen, de 769 a 349 y 301 J/m, respectivamente. Esto muestra la falta de dispersión debido a dos factores, la alta concentración de arcilla e insuficientes esfuerzos de corte en el extrusor.

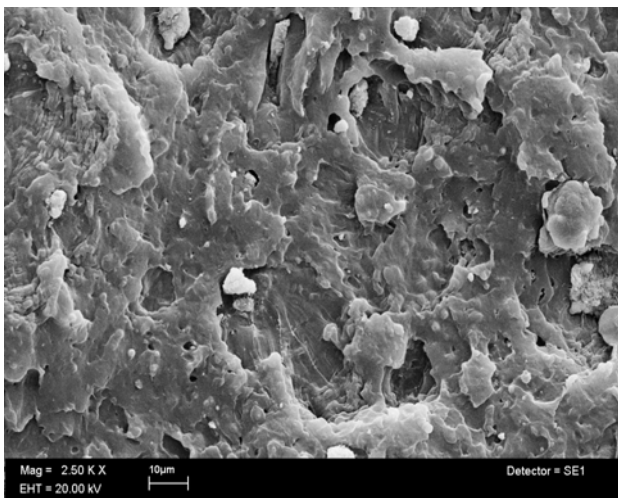


Fig. 3.24 Micrografía del PP 5.0 phr bentonita sin modificar a 2.5Kx



Fig. 3.25 Micrografía del PP-g-MAH 5.0 phr bentonita lisina dos pasos a 2.5Kx

4

CONCLUSIONES

- El injerto de anhídrido maleico en las cadenas moleculares de PP (PP-g-MAH), se reflejó en una mejora significativa en las propiedades mecánicas. La tensión a la fractura, deformación a la fractura, tenacidad y resistencia al impacto aumentaron en un 37 %, 44 %, 58 % y 24 % respectivamente, comparados con el PP virgen. En el caso del modulo de Young la variación fue de -1 %, respecto al PP virgen.
- No existe una diferencia significativa en el aumento de las propiedades mecánicas del PP-g-MAH a concentraciones bajas de bentonita modificada con L-lisina (0.5 y 1 phr), comparados con el PP-g-MAH; siendo éstas, en tensión a la fractura, deformación a la fractura, tenacidad, resistencia al impacto y modulo de Young en un aumento de 2 %, 8 %, 7 %, 6 % y 5 %, respectivamente. Considerando las barras de error en estos tres compuestos, se observa que las propiedades mecánicas son semejantes, por lo cual, usar el compuesto de PP-g-MAH, tiene la ventaja de que únicamente se necesita un sólo paso para lograr el injerto comparados con los compuestos que tienen bentonita, y por lo tanto, menor tiempo y ahorro de energía de procesamiento en el extrusor; así cómo, eliminación de materias primas como son bentonita y L-lisina.
- Las mezclas entre el polipropileno sin modificar y la bentonita sin modificar no presentaron mejoría en las propiedades mecánicas. Por el contrario; éstas son abatidas, respecto al PP virgen.
- Por el método de dos pasos se logró el efecto de la compatibilidad del PP-g-MAH con la bentonita modificada a concentraciones de 0.5 y 1 phr. A concentraciones mayores de 2 phr de bentonita ya sea modificada o sin modificar, las propiedades mecánicas se abaten, incluso

por debajo del PP virgen. Por el método de un sólo paso, las propiedades mecánicas del polímero se abaten aún a concentraciones bajas, a excepción de la resistencia al impacto, en la cual, la mezcla de PP + MAH + 0.5 phr bentonita sin modificar presentó el valor de resistencia al impacto más alto, 1142 J/m de este estudio.

- La estabilidad térmica a 10 % de pérdida de peso del compuesto de PP-g-MAH + 2phr bentonita-lisina aumentó de 364°C hasta 427°C, con respecto al PP virgen.
- La viscosidad en fundido del compuesto de PP-g-MAH + 2 phr de bentonita modificada es menor que la del PP virgen. La viscosidad tiende a aumentar conforme se incrementa la concentración de arcilla sin modificar, sobre las matrices de PP y PP-g-MAH, siendo más pronunciado en la primera, con respecto al PP virgen.
- De las diferentes micrografías que se presentan se observó que las partículas de arcilla no están completamente exfoliadas; sin embargo, debido al incremento en las propiedades mecánicas y térmicas a concentraciones bajas de 0.5-2 phr para el sistema de PP-g-MAH, se deduce que están parcialmente exfoliadas, o intercaladas. También se observa en estas micrografías, que al aumentar la concentración de la arcilla hasta 5 phr, éstas se aglomeran en la matriz polimérica, independientemente de que sea modificada o no, hecho que se manifiesta por las pobres propiedades mecánicas a estos niveles de concentración e inferiores al PP virgen.
- El agregarle bentonita al PP en el proceso de extrusión en pequeñas concentraciones hace que disminuya el torque de procesamiento en el extrusor de doble husillo. Esto tiene ventajas económicas ya que implica un menor gasto de energía en el extrusor y, por lo tanto, menores costos de procesamiento. Conforme se aumenta la concentración de arcilla el torque también aumenta.

En conclusión, los compuestos de PP-g-MAH y PP-g-MAH + bentonita modificado con l-lisina, obtenidos por el método de dos pasos a bajas concentraciones (0.5 a 2.0 phr) producen los mejores resultados en sus propiedades mecánicas y térmicas, comparados con el PP virgen.

TRABAJO FUTURO

- En base a la mejora de resultados obtenidos en propiedades mecánicas para el sistema PP-g-MAH + 1 phr Bentonita-Lisina, sería conveniente establecer el mecanismo de reacción con el apoyo de la técnica de RMN, así como estudiar el efecto de diferentes agentes intercalantes.
- Estudio detallado del proceso de extrusión en los sistemas de PP-g-MAH + bentonita con y sin modificar a bajas concentraciones (0-1 phr), en uno y dos pasos, con respecto al consumo de energía, tiempos de operación, costos y mejora de propiedades mecánicas, con la finalidad de hacer más eficiente el proceso.

GLOSARIO

Agente nucleante: Nombre que recibe cualquier sustancia que favorece la formación de núcleos moleculares en un material.

Arcilla: Cualquier sedimento o depósito mineral que es plástico cuando se le humedece y consiste de un material granuloso muy fino, formado por partículas muy pequeñas cuyo tamaño es inferior a 4 micras.

Bentonita: Término comúnmente utilizado para describir el mineral industrial cuyos componentes principales son esmécticas, en su mayoría, MMT-Na.

Compatibilizante: Compuesto que es agregado a una mezcla polimérica con el fin de aumentar la compatibilidad entre dos polímeros de naturaleza diferente.

Compatibilización: 1) Es un proceso de modificación de las propiedades interfaciales de una mezcla polimérica inmiscible, lo cual resulta en la formación de una aleación polimérica. 2) Proceso de modificación de una mezcla para obtener una dispersión estable y reproducible que conduce a las propiedades y morfología deseadas.

Cristalinidad: Es el acomodo ordenado debido a la atracción química que unas partes de la cadena ejercen sobre otras, la macromolécula se pliega sobre sí misma en zigzag, produciéndose dentro de la masa del polímero sólido regiones cristalinas en forma de láminas, intrínsecamente mezcladas con zonas amorfas, lo cual le confiere resistencia al material aunque también lo vuelve quebradizo.

Deformación unitaria por estiramiento: Es la deformación que sufre una probeta de ensayo debido a la aplicación de cargas determinadas. Se puede entender como la variación de la longitud de la muestra dividida por la longitud inicial.

Ductilidad: Capacidad de un material para deformarse antes de fracturarse. Un material dúctil es usualmente muy resistente a cargas de impacto.

Fase: Cada una de las partes macroscópicas de composición química y propiedades físicas homogéneas que forman un sistema.

Funcionalización: Es la introducción de un grupo funcional en un polímero con el fin de modificar sus propiedades físicas y químicas.

Interfase: Punto o superficie de unión entre dos medios diferentes.

Mezcla: Combinación o incorporación de dos o más sustancias que no presentan reacción química entre sí.

Miscibilidad: Es la condición física entre dos o más fluidos que les permitirá mezclarse en todas las proporciones sin la existencia de una interfase. La miscibilidad de una mezcla polimérica se define en términos del equilibrio termodinámico, el cual es considerado dentro de los intervalos de variables independientes bajo las cuales la energía de mezclado tiene un valor negativo.

Módulo elástico: Relación entre esfuerzo aplicado por unidad de deformación.

Morfología: Forma y arreglo que presentan las fases dentro de una mezcla.

Órgano-arcilla: Arcilla modificada químicamente con carácter hidrofóbico.

Polímero amorfo: Es aquel polímero cuyas cadenas no tienen un arreglo espacial definido y por tanto no posee regularidad en su estructura.

Relación L:D: Es la relación existente entre la longitud y el diámetro del husillo de un extrusor.

Resistencia a la compresión: capacidad de una muestra para resistir cargas de aplastamiento.

Resistencia a la tensión: Capacidad que presenta un material de oponerse a la deformación, determinándose por la fuerza de tensión por unidad de área.

Resistencia al impacto: Energía necesaria para romper una probeta sometida a una carga de choque, como el realizado en un ensayo de impacto.

Temperatura de transición vítrea (T_g): Temperatura a la cual un polímero deja de ser rígido y comienza a ablandarse, volviéndose maleable.

Tenacidad: Es la habilidad de un material para absorber esfuerzos durante todo el proceso de tensión hasta el punto de fractura.

Tensión interfacial: Es la fuerza atractiva molecular entre moléculas diferentes en la interfase. La tensión interfacial entre dos líquidos debe estar ó está en un valor entre los valores de tensión superficial de ambos.

Viscoelasticidad: Propiedad de los plásticos a responder al esfuerzo como si el material fuera una combinación de sólidos elásticos y fluidos viscosos.

Viscosidad: Es la resistencia al flujo que presentan los fluidos cuando se les aplica una fuerza.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- 1 Klaus Friedrich and Alois K. Schlarb, Tribology of Polymeric Nanocomposites, Elseiver, pags: 7-12 y 513-516, Great Britain 2008,
- 2 Chao Ding, Demin Jia, Hui He, Bauchou Guo and Haoqun Hong, Polymer Testing 24, 94-100 (2005)
- 3 José Manuel Domínguez e Isaac Schifter, Las arcillas: El barro noble, Fondo de cultura económica, S.A. de C.V. México, D.F. 1992
- 4 M.P. Villanueva, L. Cabedo, E. Jimenez, J.M. Lagarón, P.D. Coates and A.L. Kelly, doi: 10.1016/j.polymertesting.2008.12.009 (2009)
- 5 H.R. Dennis, D.L. Hunter, D. Chang, S. Kim, J.L. White, J.W. Cho, D.R. Paul, Polymer, 42, 9513 (2001)
- 6 M. Mehrabzadeh and M.R. Kamal, Polymer Engineering and Science, 44, 1152 (2004)
- 7 F. Chavarria, R.K. Shah, D.L. Hunter, D.R. Paul, Polymer Engineering and Science, 47, 1847 (2007)
- 8 Enciclopedia del Plástico, Instituto Mexicano del Plástico Industrial, S.C. (IMPI), Volumen 2, Capítulo VI, pags 243-312, México 2000
- 9 Fabricio G. Martinelli, Twin Screw Extrusion, Ed. Van Nostrand Reinhold Co. pags. 47-55 (1-128) 1983
- 10 James I. White, Twin Screw Extrusion. Ed. Hanser Publisher, (4-20) 1990
- 11 M. Xantros, Reactive Extrusion, Principles and Practices, Ed. Hanser, Cap. 1, 2 y 3, USA 1992
- 12 Emilia García y Mercedes Suárez, Las Arcillas: Propiedades y Usos, Universidad Complutense, Madrid
- 13 Dean Shi, Jinghui Yang, Zhanhai Yao, Yong Wang, Hongliang Huang, Wu Jing, Polymer 42, 5549-5557 (2001)
- 14 Malcolm P. Stevens, Polymer Chemistry, Oxford University Press, Ed. Third, pags. 169-170, USA 1999
- 15 G. Moad, Progress in polymer science, 24, 81-142 (1999)
- 16 Wulin Qiu, Takashi Endo, Takahiro Hirotsu, European Polymer Journal 41, 1979-1984 (2005)
- 17 T. J. Pinnavaia and G. W. Beall, Polymer-Clay Nanocomposites, John Wiley & Son Ltd, New York, USA, 2000
- 18 Edwin Acosta Acevedo, Nanotecnología y Nanocompuestos, Universidad de Chile
- 19 L.H. Sperling, Introduction to Physical Polymer Science, Ed. Wiley, 4° Edition, pags 728-748, USA 2006
- 20 M. Alexandre, P. Dubois, Materials Science and Engineering, 28, 1 (2000)
- 21 Y. Wang, F-B. Chem, Y-C. Li, K-C. Wu, Composites Part B: Engineering, 35, 111 (2004)

- 22 R.J. Ehrig, *Plastic Recycling*, Hanser, pags: 75-76, 97-102, New York, 1992
- 23 Francesco Paolo La Mantia, *Recycling of Plastic Materials*, Chem Tec Publishing, Canada 1993,
- 24 L.W. Carter, et al US Patent 2,531,396 (1950)
- 25 D.J. Greenland, *J. Colloid Sci.*, 18, 647 (1963)
- 26 A. Blumstein, *J. Polym. Sci.* 3 2665 (1965)
- 27 A. Okada, et al., US Patent 4,739,007 (1988)
- 28 M. Kawasumi, et al., *Macromolecules*, 30(20) 6333 (1997)
- 29 J.S. Bergman, *Chem. Commun.* 21, 2179 (1999)
- 30 X. Fu and S. Qutubuddin, *Mater. Lett.* 42(1-2) 12 (2000)
- 31 C. Wan, *Polym. Test* 22(4) 453 (2003)
- 32 L.W. Jang, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 39(6) 719 (2001)
- 33 M. Okamoto, *Polymer* 41(10) 3887 (2001)
- 34 G. Zhang, *Mater. Lett.*, 57 (12) 1858 (2003)
- 35 A. Okada, M. Kawasumi, A. Usuki, Y. Kojimo, T. Kuruachi, and O. Kamigaito, in Schaefer, D.W. and Markes, J.E. (Eds), *Materials Research Society Proceeding*, Vol. 171, *Polymer Based Molecular Composites*, 1990
- 36 Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kuruachi, and O.J. Kamigaito, *Mater. Res.*, 8, 1185-1189 (1993).
- 37 T. Lan, and T.J. Pinnavia, *Chem Mater.*, 6, 2216-2219 (1994)
- 38 J. Massam and T.J. Pinnavia, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 520, 223-232 (1998)
- 39 Robert Resnick and David Halliday, *Física*, Continental, S.A. de C.V.: capitulo 12, México, 1977
- 40 D.H. Morton-Jones, *Procesamiento de Plásticos*, Limusa, capitulo 4,5,6 y 7, México, D.F. 2007
- 41 Harutun G. Karian, *Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites*, Marcel Dekker, Inc; USA, 2003
- 42 Y. Kojima, K. Fukumori, A. Usuki, A. Okada, T.J. Kuruachi, *Mater. Sci. Lett.*, 12, 889-890 (1993).
- 43 T.G. Gopakumar, J.A. Lee, M. Kontopoulou, J.S. Parent, *Polymer* 43, 5483-5491(2002)
- 44 Xu-Chen Wang and Cindy Lee, *Marine chemistry* 44, 1-23 (1993)
- 45 Anita Parbhakar, Javier Cuadros, Mark A. Sephton, William Dubbin, Barry J. Coles Dominik Weiss, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 307, 142-149, (2007)
- 46 E. Zarco, *Nanocompuestos de Polipropileno y Arcillas*, Tesis de Maestría UNAM, México 2008
- 47 A. Sanchez Solis, I. Romero Ibarra, MR Estrada, *Polymer Engineering and Science* 44 (6): 1094-1102 June 2004
- 48 A. Sanchez Solis, A. García Rejón, O. Manero, *Macromolecular Symposium* 192: 281-292 March 2003

- 49 Z. Chen, P. Fang, S. Wang, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 107, 985-992 (2008)
- 50 William D. Callister, Jr., *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, Ed. Reverte, cap. 15 y 16, España 1996,
- 51 E.T. Severs, *Rheology of polymer*, Reinhold Publishing Corporation, New York, USA 1962
- 52 Jim W. Goodwin and Roy W. Hughes, *Rheology for Chemist*, RSC, Capitulo 1, Great Britain, 2000
- 53 I. Fudala, Plink and I. Kiricsi, *Inorg. Chem.*, 38 (21), 4653-4658, 1999
- 54 Reinhard Wagener and Thomas J.G. Reisenger, *Polymer* 44, 7513-7518 (2003)
- 55 *Enciclopedia del Plástico*, Instituto Mexicano del Plástico Industrial, S.C. (IMPI), Volumen 3, Capítulo 30, pag. 183, México 2000
- 56 Faith A. Morrison, *Understanding Rheology*, Oxford University Press, pags. 397-399, USA 2001
- 57 Daryl Granner, Robert K. Murray y Peter Mayes, *Bioquímica de Harper*, Manual Moderno, Sección III, México, D.F. 2001
- 58 Alain Meunier, *Clays*, Springer, pags. 312-314, 366-368, Germany 2005