



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**

---

---

UNIVERSIDAD NACIONAL  
AVENIDA DE  
MEXICO

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA**

**ESTUDIO DE POLIMEROS ALTAMENTE CARGADOS CON PROPIEDADES  
RETARDANTES DE FLAMA**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:**

**INGENIERO QUIMICO**

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

**ALEJANDRA PEDRAZA RODRIGUEZ**

**TUTOR DE TESIS:**

**DR. ANTONIO SANCHEZ SOLIS**



**2014**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## **AGRADECIMIENTOS**

A la Universidad Nacional Autónoma de México que a lo largo de mi vida ha sido un segundo hogar.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales por darme la oportunidad de realizar el presente trabajo.

Al Dr. Antonio Sánchez Solís por brindarme sus amplios conocimientos y experiencia en la ingeniería de polímeros, por su orientación y tutoría para la realización del presente trabajo.

Al Dr. Omar Novelo Peralta por las sesiones en el microscopio electrónico.

Al Ing. Ernesto Sánchez Colín, en el área de pruebas mecánicas de materiales.

Al Dr. Fausto Calderas, por su asesoramiento en reometría.

En general a todos los técnicos, investigadores y trabajadores de IIM que colaboraron con la realización del presente trabajo.

## DEDICATORIAS

A Dios por haberme dado la vida y permíteme el haber llegado hasta este momento tan importante de mi formación profesional.

A mis padres Javier Pedraza Cuellar y Ma. De Lourdes Rodríguez García que con su esfuerzo, generosidad, tolerancia, nobleza me impulsaron a cumplir con mis metas, y con su apoyo incondicional, tanto al inicio como al final de mi carrera. Por estar pendiente de mí a cada momento. Gracias Pa' por ser ejemplo de arduo trabajo y tenaz lucha en la vida.

Al amor de mi vida el Ing. David Nahum Martínez Fernández que a lo largo de mi carrera me ha apoyado. Por tu bondad y sacrificio me inspiraste a ser mejor para ambos, ahora puedo decir que esta tesis lleva mucho de ti, gracias por estar siempre a mi lado.

A mi hermano Uras Moises y hermanas Rosa, Clara Angélica, Mariela y Marilu por que juntos aprendimos a vivir, gracias por su compañía.

A mi Ángel Joshua siempre estaré para ti, y mis amados sobrinos Abel Yarmuk, Yesica, Johana Yael y a mis princesas Naomi y Mahatma. Por la alegría que me dan.

A mi abuelita Clara Cuellar Angeles y Alejandro Pedraza Cuellar

# ÍNDICE

ÍNDICE DE ABREVIATURAS .....	5
RESUMEN .....	6
OBJETIVOS .....	7
CAPÍTULO 1.....	8
INTRODUCCIÓN .....	8
ANTECEDENTES .....	9
GENERALIDADES .....	10
CAPÍTULO 2.....	39
MATERIALES.....	39
EQUIPO.....	40
PROCEDIMIENTO.....	41
CAPÍTULO 3.....	47
RESULTADOS Y ANALISIS.....	47
PROPIEDADES MECÁNICAS.....	47
ÍNDICE DE FLUJO (MFI).....	50
MORFOLOGÍA.....	51
CAPÍTULO 4.....	53
CONCLUSIONES.....	53
BIBLIOGRAFÍA.....	54

## ÍNDICE DE ABREVIATURAS

Anhídrido maleico	MAH
Anhídrido injertado en polipropileno	PPGMAH
Índice de flujo de fusión	MFI
Nanocompuestos poliméricos	NCP
Peróxido de benzoilo	BPO
Peso molecular	PM
Polipropileno	PP
Partes por cien de resina	phr
Trióxido de aluminio	ATH
Revoluciones por minuto	RPM

## RESUMEN

La siguiente investigación se refiere a la producción de polipropileno altamente cargado con propiedades igualadas que las del PP virgen. Se utilizó polipropileno (PP) con diversos aditivos retardantes de flama; nanoarcilla, borato de zinc, trióxido de aluminio (ATH) y melamina. Para lograr el compuesto, se funcionalizo al (PP) injertandolo con anhídrido maleico (MAH), por medio de peróxido de benzoilo (BPO) que funcionó como indicador de formación de radicales libres en la cadena polimerica, por el método de extrusión reactiva. Este método consiste en agregar los componentes en agregar PP, MAH y BPO premezclados 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. A través de un extrusor doble husillo y un extrusor monohusillo adaptado con un cabezal-mezclador provisto de elementos ultrasónicos.

Se estudió el efecto del ultrasonido en las propiedades de inflamabilidad y mecánicas de diferentes concentraciones retardantes de flama. El estudio de las propiedades de inflamabilidad y mecánicas se determinaron de acuerdo a normas.

El proceso de extrusión con ultrasonido en las mezclas tiene gran importancia en la dispersión y distribución de estos componentes retardantes de flama, estos a su vez en las propiedades de inflamabilidad. El proceso de extrusión monohusillo con cabezal mezclador mejora la dispersión de las nanopartículas y partículas con respecto al proceso de extrusión sin ultrasonido.

# OBJETIVOS

## Objetivo.

- Producir un polímero altamente cargado con propiedades mecánicas similares al PP virgen.

## Objetivo Particular.

- Conocer y aprender el proceso de extrusión monohusillo-ultrasonido.
- Evaluar, conocer y aprender la caracterización de materiales por medio de la determinación de las propiedades mecánicas y velocidad de propagación del fuego.

## Hipótesis.

La producción de mezclas de polipropileno y cargas será más homogénea cuando se aplica ultrasonido en el proceso de extrusión, debido a la mejora de la distribución y dispersión de la carga en la matriz, teniendo una mayor área de contacto entre las diferentes fases, lo que repercutirá en la modificación de las propiedades mecánicas y velocidad de propagación de flama.



## INTRODUCCIÓN

El uso cada vez mayor de los polímeros, así como la demanda continúa para mejorar sus propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas, con el fin de soportar las rigurosas demandas actuales y en especial la reducción de su tendencia a la ignición o quemarse eficientemente es uno de los factores de mayor importancia a nivel de seguridad. Actualmente en el mercado se emplean cargas retardantes de flama libres de halógenos en las formulaciones con plásticos, ya que los gases que liberan durante la combustión los compuestos basados en halógenos son de alta toxicidad y corrosividad. Un sector que requiere sistemas intumescentes es el mercado del recubrimiento de cable, debido al hecho de que la red de cables eléctricos se extiende a lo largo de grandes estructuras (edificios, vehículos, casas, etc.) por lo que no tener un sistema retardante podría facilitar la propagación del fuego de un extremo al otro de la estructura.

La principal desventaja de los sistemas intumescentes es que se necesita un alto contenido de carga para inhibir el proceso de combustión. Esta concentración puede alcanzar niveles del orden de 60-65% en peso [Rothon, 1996], lo que puede provocar importantes modificaciones en las propiedades mecánicas del polímero.

Se sabe que la adición de cargas inorgánicas a sistemas poliméricos produce un deterioro en las propiedades mecánicas del material, debido a la pobre transferencia de esfuerzos existente en la interfase polímero-carga, generando la formación de microgrietas por la separación de la carga de la matriz polimérica al someter a estiramiento el material. Esta condición es originada, por lo general, por la pobre dispersión y afinidad; la diferencia en polaridad entre la carga y el polímero, dando lugar a la formación de aglomeraciones de las partículas de carga y creando discontinuidad en la estructura matriz-carga, influyendo acentuadamente en la respuesta mecánica del compuesto, ya que no permite que el esfuerzo se propague y se acumula alrededor de las partículas de carga.

La dispersión de las partículas de aditivos en los polímeros, es de vital importancia. Esta depende del tipo de partícula, grupos de funcionales, la matriz del polímero y el método de procesamiento utilizado <sup>(1)</sup>. El estudio de la distribución y dispersión de la carga en la matriz polimérica es de alta importancia para saber si esta ayuda a mejorar las propiedades mecánicas. Recientemente, se propuso el uso de ultrasonido de alta potencia en el proceso de extrusión para dispersar materiales de relleno de tamaño nanométrico en polímeros con tiempos de residencia del tratamiento ultrasónico de unos pocos segundos <sup>(2)</sup>.

## ANTECEDENTES

La extrusión es el método más ampliamente utilizado y prometedor para el procesamiento de polímeros y se han hecho numerosos esfuerzos para mejorar este proceso destinadas a una mayor productividad y mejor calidad del producto.

Durante las últimas décadas, se han realizado una serie de estudios y reportes en el área de los efectos del ultrasonido en polímeros. La dispersión de nanocompuestos de polímeros fundidos por extrusión se ve reforzada por la aplicación de ultrasonido. La aplicación de un campo de ultrasonido en la extrusión de polímeros ha sido aprobada por ser una manera muy eficaz para disminuir la resistencia al flujo ya que actúan como una fuente de vibración para reducir la viscosidad de polímeros fundidos. Los resultados mostraron que la aplicación de ultrasonido perturba el flujo convergente de la masa fundida de polímeros en la zona de entrada y cambia los patrones de flujo, lo que conduce a menores esfuerzos de tracción elásticos y el polímero puede recuperarse muy rápidamente. Guo (2003) demostró cambios significativos en las propiedades de los materiales poliméricos mediante la aplicación de ultrasonido a la masa fundida de polímero, durante el proceso de extrusión. Los científicos de la Universidad de Akron han aplicado las vibraciones longitudinales en la dirección perpendicular a la dirección de flujo, utilizando dos elementos ultrasónicos en la extrusión con doble tornillo en nanocompuestos de polímero y nanotubos de carbono y arcillas (Isayev et al, 2009). Aparte de la dispersión, la aplicación de ultrasonido al polímero ha dado lugar a un aumento de la cristalinidad, la reducción de defectos estructurales y la mejora de las propiedades mecánicas <sup>(3)</sup>

Cloisite (Southern Clay Products Ltd, Austin, EE.UU.) hizo uno de los últimos trabajos que mostraron que la nanodispersión de varias arcillas montmorillonita funcionalizadas dieron lugar a la mejora de propiedades mecánicas y de barrera con aplicación de ultrasonido; también promovió cierta degradación del polímero que no es sorprendente dada la alta energía del generador de ultrasonido utilizado (3,3 kW) <sup>(1)</sup>.

## GENERALIDADES.

### POLIMEROS.

Los polímeros son moléculas de cadena larga (Conocidas como macromoléculas) que se forman por la polimerización, esto es, por el enlace y enlace cruzado de diferentes monómeros. Un monómero es el bloque constructivo básico de un polímero. La palabra mero, del griego meros, que significa parte, indica la unidad repetitiva más pequeña <sup>(4)</sup>.

El termino polímero significa “muchos meros” (o unidades) comúnmente repetidos cientos o miles de veces en una estructura en cadena. La mayor parte de los monómeros son materiales orgánicos en los cuales los átomos de carbono están unidos por uniones covalentes (compartiendo electrones) con los otros átomos como el hidrogeno, oxigeno, nitrógeno, cloro, flúor, silicio y azufre <sup>(4)</sup>.

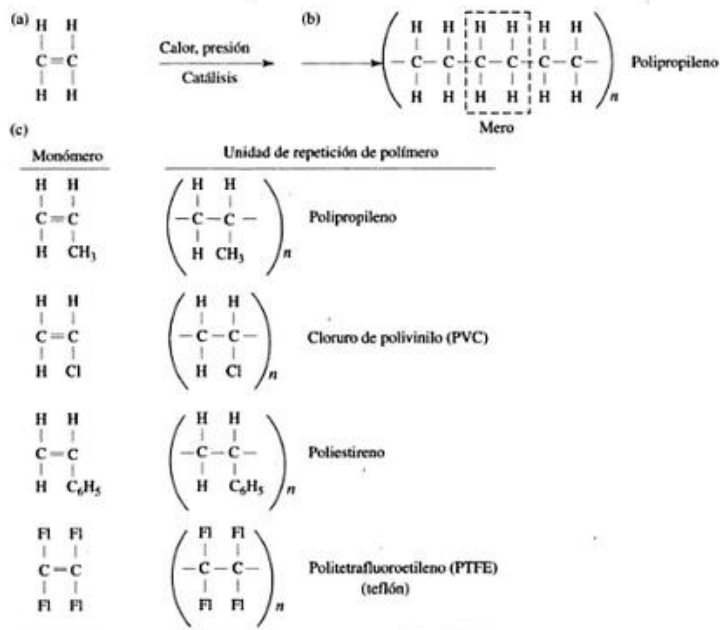


Figura 1. Estructura básica de las moléculas de los polímeros: (a) Molécula de etileno, (b) Polietileno, una cadena lineal de muchas moléculas de etileno; (c) Estructura molecular de varios polímeros

## **TERMOPLASTICOS.**

Los polímeros termoplásticos se ablandan al calentarse (a veces funden) y se endurecen al enfriarse (estos procesos son totalmente reversibles y pueden repetirse). Estos materiales normalmente se fabrican con aplicación simultánea de calor y presión. A nivel molecular, a medida que la temperatura aumenta, la fuerza de los enlaces secundarios se debilita, los enlaces a través de vibración térmica de las moléculas largas facilita el movimiento relativo de las cadenas adyacentes al aplicar un esfuerzo. La degradación reversible se produce cuando la temperatura de un termoplástico fundido, se eleva hasta el punto que las vibraciones moleculares son tan violentas que pueden romper los enlaces covalentes. Los termoplásticos son relativamente blandos y dúctiles <sup>(5)</sup>.

El comportamiento de estos depende de otras variables de su estructura y composición. Cuando se deforman por estiramiento, las moléculas de cadena larga tienden a alinearse en dirección general de la elongación a este proceso se le conoce como orientación <sup>(4)</sup>.

## **RETARDANTES DE FLAMA<sup>6</sup>**

Para que se produzca el proceso de combustión es necesario que haya oxígeno, un combustible y temperatura alta. Cuando se dan estas condiciones se produce una reacción muy exotérmica con flama.

Cuando los polímeros se calientan experimentan rotura química de sus enlaces con formación de volátiles, generalmente hidrocarburos de bajo peso molecular, lo que conduce a la formación de un residuo poroso. Generalmente, estas reacciones se inician en el interior del material y en condiciones de pirólisis (en ausencia de oxígeno), por tanto son endotérmicas y con tendencia a autoextinguirse. Sin embargo, la formación del residuo poroso facilita la penetración del oxígeno del aire con lo que la reacción de combustión de los volátiles formados puede tener lugar. Si esto sucede, el calor generado por combustión suministra continuamente la energía necesaria para la pirólisis del material. Por lo tanto, puede haber un incremento de la temperatura y eventualmente los vapores generados en la pirólisis se inflamarán por combinación con O<sub>2</sub> para formar flama. En este caso se dice que el material es inflamable (o combustible). Si tal calor de combustión no es suficiente para que el material pirolíce y produzca volátiles a velocidad suficiente, la flama se extinguirá. Se dice, entonces que el material es autoextinguible.

Los volátiles generados en la degradación térmica de polímeros contienen por lo general grupos C-C y C-H y son buenos combustibles.

Los productos no-combustibles de la pirólisis, tales como haluros de halógenos, aminas, CO<sub>2</sub>, etc., dan lugar también a un incremento de la temperatura de ignición y a la demanda de oxígeno para mantener la ignición, por tanto, pueden provocar la autoextinción de los productos de combustión. A los aditivos capaces de lograr una reducción en la tendencia a la ignición se les llama retardantes de flama. Pueden actuar de forma muy diferente, por ejemplo, por recubrimiento del área expuesta, de modo que reducen la permeación de oxígeno y así la velocidad de las reacciones oxidativas. También pueden actuar como retardantes de flama aquellos compuestos que conducen a la formación de grandes cantidades de gases incombustibles que diluirán el suministro de oxígeno y reducirán la velocidad de combustión. A su vez, esta situación disminuiría la temperatura del material, que podría caer por debajo de la temperatura de ignición, provocando la autoextinción.

## **POLIOLEFINAS.**

Se obtienen como resultado de la polimerización por adición de monómeros olefinicos (etileno, propileno, etc). De todos los materiales plásticos producidos las poliolefinas son las consumidas, especialmente los distintos tipos de polietileno y polipropileno <sup>(7)</sup>.

Las poliolefinas se utilizan en una amplia gama de aplicaciones, ya que proporcionan una excelente combinación de propiedades mecánicas y químicas, así como procesabilidad. Las deficiencias, tales como la falta de grupos funcionales reactivos en la estructura de la poliolefina ha limitado algunos de los usos finales, en particular aquellos como la adhesión, capacidad de tinción, capacidad de pintado, capacidad de impresión, o la compatibilidad con otros polímeros funcionales es de suma importancia <sup>(8)</sup>.

Al menos tres tecnologías están disponibles, para producir poliolefinas funcionalizadas. Probablemente, la más ampliamente utilizada es la copolimerización con catalizadores de radicales libres a alta presión para producir la funcionalidad de acrilato en polietileno. Otra tecnología es la copolimerización de poliolefina con catalizadores de metaloceno, puesto que estos catalizadores son capaces de tolerar cantidades suficientes de ciertos comonómeros. Se necesitan características especiales en la estructura del comonómero, por ejemplo, un espaciador entre el enlace doble polimerizable vinílico y el grupo funcional, y grupos protectores de todo el grupo funcional, para dificultar su reacción con el catalizador. Un gran número de monómeros polares han sido copolimerizados con catalizadores de metaloceno, los más interesantes contienen ácido carboxílico, hidroxilo o grupos con funcionalidad amino <sup>(8)</sup>.

La tercera tecnología para producir poliolefinas funcionalizadas es posterior a la modificación introducida por la fusión de un injerto de radicales libres. Los monómeros utilizados con más frecuencia son anhídrido maleico, silanos de vinilo, y metacrilatos tales como metacrilato de glicidilo o metacrilato de hidroxietilo. Los peróxidos son una fuente práctica y económica de los radicales libres, se utilizan generalmente para iniciar el injerto. Por desgracia, se producen reacciones secundarias, incluyendo la homopolimerización del monómero, la reticulación en el polietileno y el  $\beta$ -escisión en polipropileno. Estas reacciones de competencia se pueden controlar con un diseño cuidadoso de las condiciones de procesamiento. Otro procedimiento posterior a la modificación consiste en utilizar terminales dobles enlaces de poliolefinas mediante la adición de tipo eno de anhídrido maleico, epoxidación o hidrosililación <sup>(8)</sup>.

## POLIPROPILENO.

El polipropileno (PP) se genera mediante la polimerización de propileno, un subproducto gaseoso de la refinación de petróleo, en presencia de un catalizador bajo calor y presión cuidadosamente controlado para asegurarse de que lo producido sea polipropileno isotáctico <sup>(9)</sup>.

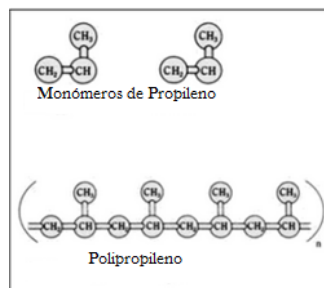


Figura 2. Estructura molecular de propileno y polipropileno.

El polipropileno es un material termoplástico que se produce por la polimerización de moléculas de propileno <sup>(10)</sup>. En la reacción de polimerización, muchas moléculas de propileno (monómeros) se unen entre sí para formar una molécula grande de polipropileno. El propileno se hace reaccionar con un catalizador de metal de transición organometálico para proporcionar un sitio para que ocurra la reacción, y las moléculas de propileno se añaden secuencialmente a través de una reacción entre el grupo funcional metálico en la cadena de polímero en crecimiento y el enlace insaturado del monómero de propileno <sup>(9)</sup>:

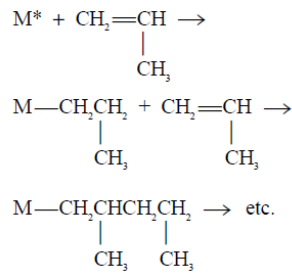


Fig.3 Uno de los átomos de carbono con doble enlace de la molécula de propileno entrantes se inserta en la unión entre el catalizador de metal (M en la reacción anterior) y el último átomo de carbono de la cadena de polipropileno. Se forma una, cadena polimérica lineal larga de átomos de carbono, con (CH3) grupos metilo unidos a cada otro átomo de carbono de la cadena. Miles de moléculas de propileno se pueden añadir secuencialmente hasta que se termina la reacción en cadena.

Debido a su estructura, el polipropileno isotáctico tiene la más alta cristalinidad, lo que resulta en buenas propiedades mecánicas tales como rigidez y resistencia a la tracción. El polipropileno sindiotáctico es menos rígido que el isotáctico, pero tiene mejor resistencia al impacto y claridad.

Debido a su estructura irregular, la forma atáctica tiene una baja cristalinidad, lo que resulta en un material pegajoso, amorfo, utilizado principalmente para adhesivos. El aumento de la cantidad de polipropileno atáctico en una formulación predominantemente isotáctica aumenta la escala de temperatura de resistencia al impacto y capacidad de estiramiento, pero disminuye la rigidez, claridad, y la calidad del color <sup>(9)</sup>.

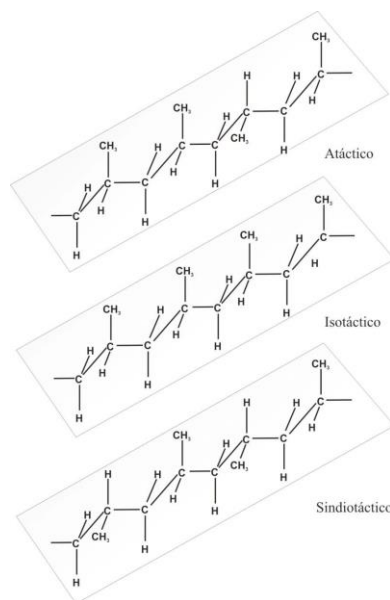


Fig. 4 Configuraciones estereoquímicas de polipropileno.

En polipropileno isotáctico, la parte superior, los grupos metilo colgantes se ramifican desde la cadena principal del polímero están todos en el mismo lado de la cadena principal del polímero, con configuraciones idénticas con respecto a la cadena principal. En polipropileno sindiotáctico, grupos metilo colgantes medias, consecutivos están en lados opuestos de la cadena de estructura principal del polímero. En polipropileno atáctico, inferiores, grupos metilo colgantes están orientados al azar con respecto a la cadena principal del polímero.

Como es típico con la mayoría de los materiales termoplásticos, las propiedades principales del polipropileno en estado de fusión, se derivan de la longitud media de las cadenas de polímero y la amplitud de la distribución de las longitudes de cadena <sup>(10)</sup>.

El peso molecular promedio en peso del polipropileno oscila generalmente entre 220,000-700,000 g/mol. El índice de flujo (MFI) proporciona una estimación del peso molecular medio del polímero, en una relación inversa, el flujo de fusión alto indica un peso molecular bajo <sup>(9)</sup>.

El polipropileno es no polar y tiene excelentes propiedades físicas, mecánicas y térmicas cuando se utiliza en aplicaciones de temperatura ambiente. Es relativamente rígido y tiene un punto de fusión alto, baja densidad, y relativamente buena resistencia al impacto. Estas propiedades se pueden variar de una manera relativamente sencilla mediante la alteración de la regularidad de la cadena (tacticidad) y distribución del contenido, las longitudes de cadena media, la incorporación de un comonomero tal como etileno en las cadenas de polímero, y la incorporación de un modificador de impacto en la formulación de la resina <sup>(10)</sup>.

Existen tres tipos de Polipropileno (PP): polipropileno de sólo monómeros de propileno, en forma sólida semicristalino, se denomina homopolímero de PP (HPP) y usamos esto como la forma i-PP. El polipropileno que contiene etileno como un comonomero en las cadenas de PP a niveles de 1-8% se conoce como copolímero al azar (RCP). El HPP que contiene una fase RCP de 45-65% se conoce como un copolímero de impacto (ICP) <sup>(10)</sup>.

El polipropileno isotáctico, es un polímero especialmente lineal, altamente cristalino, con un punto de fusión de 170°C. El polipropileno es el más ligero de los plásticos importantes, con una densidad de 0.905, módulo de Young 1.3 GPa, límite de elasticidad 30 MPa, límite de elongación 12%, resistencia a la tracción 35 MPa, elongación a la rotura 400%, módulo de flexión 1.5 GPa, resistencia a la flexión 48 MPa, módulo de compresión 1.6 GPa, Su alta cristalinidad le proporciona una elevada resistencia a la tracción, rigidez y dureza <sup>(11)</sup>.

Cuando un polímero cristaliza en ausencia de fuerzas externas, las cadenas de polímero están dispuestas al azar, en ninguna dirección preferida. Si el polímero se somete a un estrés externo (como flexión) inmediatamente después de la cristalización (mientras todavía retiene el calor), las cadenas de polímero se alinean en la dirección de la tensión externa. La orientación se utiliza en la producción de películas, fibras, botellas moldeadas por soplado, y alguna orientación se produce durante el proceso de moldeo por inyección<sup>(9)</sup>.



## POLIPROPILENO G. MALEICO

El polipropileno es uno de los plásticos más utilizados debido a su bajo costo, baja densidad y las propiedades específicas elevadas. El polipropileno con nanocompuestos de arcilla han atraído el interés para investigación, sin embargo, se pensó que la dispersión homogénea de las capas de silicato en PP no se realizaría porque el PP no incluye grupos polares en su estructura. Con el fin de mejorar la dispersabilidad de arcilla en la matriz de PP, los investigadores han utilizado generalmente anhídrido maleico (MAH), lo que puede aumentar la polaridad de la molécula de polímero. La copolimerización de injerto con MAH a otros monómeros polares puede introducir grupos polares en la cadena principal no polar del polipropileno y por lo tanto superar la desventaja de la baja energía superficial del polipropileno <sup>(12)</sup>.

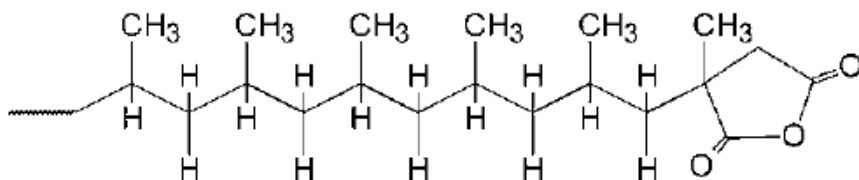


Fig. 5 Estructura química de anhídrido maleico injertado PP [PPgMAH]

El grupo anhídrido maleico (MAH) reacciona con los grupos funcionales presentes en la superficie del material de relleno, para formar enlaces químicos como un mecanismo de interacción primaria. Dependiendo del tipo de relleno, varias funciones superficiales están disponibles para el anhídrido, para reaccionar con un segundo tipo de interacción como co-cristalización con las cadenas moleculares de la matriz de polímero dando un entrelazado físico <sup>(10)</sup>.

## MELAMINA

La melamina es un producto único con 67 % en peso de nitrógeno en la molécula y alta estabilidad térmica. La melamina también forma sales térmicamente estables con ácidos fuertes. La melamina, cianurato de melamina, fosfato de melamina, pirofosfato de melamina y polifosfato de melamina están disponibles comercialmente para diversas aplicaciones retardantes de flama. El mecanismo de acción retardante de flama de la melamina es diferente del mecanismo de sales de melamina, o puede ser parte del mecanismo de acción de las sales. Además, los fosfatos de melamina tienen ventajas específicas, debido a la presencia de fósforo en la molécula <sup>(13)</sup>.

Existe una amplia literatura de patentes sobre la utilización de la melamina en termoplásticos y elastómeros (Weil y Choudhary). El mecanismo de acción de la melamina como retardante de la flama se ha propuesto como; la melamina no se funde, sino que se sublima a aproximadamente 350 °C (la volatilización real comienza a una temperatura más baja), después de la sublimación, la energía se absorbe significativamente, lo que disminuye la temperatura de la superficie del polímero. En una flama caliente, la melamina se puede descomponer aún más, tras el calentamiento, a cualquier grado que no se sublima a distancia, la melamina puede someterse a condensación progresiva con desprendimiento de amoníaco y la formación de condensados térmicamente estables, conocidos como melam, melem, y melon. Esta reacción compite con la volatilización de la melamina y es mayor si la volatilización de melamina se ve obstaculizada: por ejemplo, al ser contenida en el polímero carbonizado. La formación del residuo se considera que es una contribución de fase condensada de melamina, mientras que la evolución de amoníaco diluye la flama con gases no combustibles <sup>(13)</sup>.

Tras el calentamiento, las sales base de melamina se disocian, y vuelven a formar melamina, volatiliza de una manera similar a la melamina pura. Sin embargo, en el caso de las sales de melamina, una porción más grande de melamina se somete a condensación progresiva que hace de melamina pura, por lo tanto, la contribución de fase condensada de las sales es más grande. Si el anión contiene fósforo, el ácido fosfórico será liberado fosforilando muchos polímeros y produce un efecto retardante de la flama, similar a la de otros aditivos típicos a base de fósforo, los condensados de melamina y ácido fosfórico reacciona aún más a temperaturas superiores a 600 °C, donde se abren los anillos de triazina y reticulados <sup>(13)</sup>.

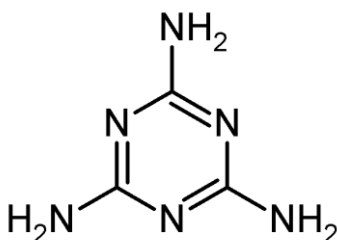


Fig.6 Melamina

La amina de ácido cianúrico (melamina) o trímero de la cianamida, se obtiene en principio por la reacción del ácido cianúrico con amoníaco. Durante mucho tiempo los procesos industriales de obtención de la melamina era obtenida en varias etapas a partir de cianamida cálcica. Actualmente, se obtiene sobre todo en proceso de una sola etapa a partir de urea en un reactor de lecho fluido a 350-400°C en presencia de óxidos de aluminio modificados <sup>(14)</sup>.

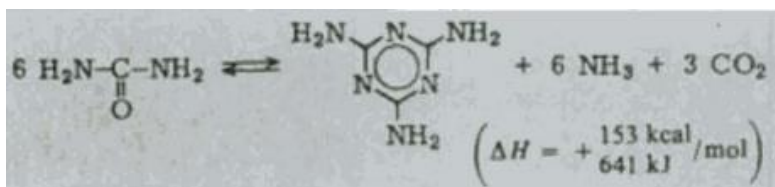


Fig. 7 Formación de la Melamina

## BORATO DE ZINC

Zinc estannato ( $\text{ZnSnO}_3$ ), zinc hidroxiestannato ( $\text{ZnSnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) y boratos de zinc son retardantes de flama activos utilizados ocasionalmente en polímeros. Los boratos de zinc se utilizan con más frecuencia que el estannato de zinc y el hidroxiestannato de zinc debido a sus buenas propiedades retardantes de flama y menor costo en ciertos sistemas poliméricos. El material de relleno mejora muchas de las propiedades de reacción al fuego, aunque hay un aumento en la cantidad de monóxido de carbono <sup>(15)</sup>.

Diferentes boratos de zinc, con la fórmula general  $\text{XZnO}$  y  $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ , se puede utilizar como retardante de flama, aunque el más común es  $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Este compuesto actúa como un retardador de flama en ambas fases, fase condensada y en el gas del proceso de combustión. Los boratos de zinc se descomponen a temperaturas elevadas y luego reaccionan con partículas de cloro volátiles liberadas por el polímero halogenado para producir cloruro de zinc y zinc oxiclорuro de los radicales libres. Estos compuestos limpian las especies de hidrogeno en la flama, que reduce la temperatura del fuego. El agua en los boratos de zinc también es liberada a temperatura elevada, lo que diluye la concentración de hidrógenos, radicales y orgánicos volátiles de ese modo contribuye a una reducción en la temperatura de la flama. Después de la descomposición, el borato residual retenido en el polímero descompuesto, puede formar una capa viscosa sobre la superficie que retarda la transferencia de masa de las sustancias volátiles inflamables en la flama y protege el carbón subyacente de la oxidación <sup>(15)</sup>.

Otros tipos de boratos también se pueden utilizar como retardantes de flama, como el ácido bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) y bórax ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ). La deshidratación de los boratos se produce a temperatura elevada, y el vapor de agua liberado provoca que el polímero se hinche en un proceso de tipo intumescente. La formación de una capa de tipo intumescente en una superficie del polímero disminuye la velocidad de conducción de calor en el material, reduciendo de este modo la tasa de reacción de descomposición. Cullis y Hirschler informaron que el bórax es un excelente ignífugo mientras que el ácido bórico es eficaz en la supresión de la combustión radiante, pero proporciona sólo una protección moderada contra la combustión con flama <sup>(15)</sup>.

El borato de zinc de fórmula molecular de  $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$  es el sinergista más comúnmente utilizado en elastómeros. Este borato de zinc es un retardante de flama multifuncional. Es estable hasta  $290^\circ\text{C}$  y puede funcionar como un retardador de flama, supresor de humo <sup>(16)</sup>. El borato de zinc contiene de 14 a 26% de agua de hidratación, que se mantiene a temperaturas de hasta  $260^\circ\text{C}$ , permitiendo incorporarse con seguridad en muchos sistemas de polímeros <sup>(17)</sup>.

Formula:  $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$

%Zn (teoría): 37.45

% $3\text{B}_2\text{O}_3$  (teoría): 48.05

%  $\text{H}_2\text{O}$  (teoría): 14.50

Peso: 434.66

Color: blanco

Índice de refracción: 1.58

Solubilidad: prácticamente soluble en agua por debajo de los  $37.8^\circ\text{C}$ , poco soluble a temperaturas más altas, se puede hidrolizar con ácidos y bases.

Absorción de aceite: 45g aceite/100g.

## TRIDIOXIDO DE ALUMINIO (ATH)

Trihidróxido de aluminio (ATH), que también se conoce como trihidrato de alúmina, es un compuesto de relleno retardante de flama activa, más a menudo utilizado en polímeros y materiales compuestos de polímero. La cantidad de ATH utilizada es mayor que la cantidad combinada de todos los otros rellenos retardantes de flama. El ATH es popular por varias razones, sobre todo su bajo costo, buenas propiedades retardantes de flama y humo no tóxico. El tamaño de las partículas de ATH son por lo general de 1 micras o más finas, y se deben dispersar uniformemente a través de la matriz para asegurar un nivel uniforme de retardancia a la flama. A menudo es necesario añadir 50 % en peso o más de ATH a muchos sistemas de resina para lograr una buena resistencia a la inflamabilidad. Desafortunadamente, esta alta carga degrada las propiedades mecánicas y la durabilidad de la mayoría de los tipos de compuestos del polímero. Para minimizar estos efectos adversos, ATH se utiliza a menudo en la concentración más baja en combinación con otros retardantes de flama <sup>(15)</sup>.

El ATH es activo tanto en las fases condensadas y en el gas del proceso de combustión, y cuando se utiliza una gran cantidad, es notablemente eficaz en la supresión de la combustión con flama y en algunos casos humo. El principal mecanismo de fase condensada de ATH es la absorción de calor cuando la carga se descompone. El ATH se descompone entre 220 y 400° C por la reacción endotérmica:



Esta es una reacción altamente endotérmica que absorbe cerca de 1 kJ de calor por gramo de ATH. El principal pico endotérmico de la reacción se produce a aproximadamente 300°C, lo que significa que la reacción está absorbiendo la mayor parte del calor a una temperatura, a la que la mayoría de los polímeros utilizados en los materiales compuestos todavía no se descomponen. Otro aspecto importante de la reacción es la creación de vapor de agua formado a partir de los grupos hidroxilo unidos al aluminio. Esta agua se libera en la flama de combustión, donde impide la dilución de la concentración de gases inflamables, evolucionando a partir de la matriz de polímero y restringe el acceso de oxígeno a la superficie del material compuesto. Un beneficio adicional de la reacción de descomposición es que no se producen gases tóxicos o corrosivos, a diferencia de algunos otros compuestos retardantes de flama (en particular, organohalógenos) <sup>(15)</sup>.

El ATH también opera en la fase condensada, como un disipador de calor que se extiende en la matriz polimérica, en el tiempo necesario para alcanzar su temperatura de reacción de descomposición. El ATH tiene una capacidad de calor más alta que la mayoría de las resinas orgánicas, lo que le permite absorber el calor que promueve un efecto de "enfriamiento" en el polímero anfitrión. Se cree que otro mecanismo en la fase condensada de ATH es la promoción del carbón en algunos tipos de polímero. El retraso de la flama, puede ocurrir por la formación de  $Al_2O_3$  en la reacción de descomposición que produce una capa refractaria en el polímero. Sin embargo, se requiere una muy alta carga de ATH para formar una capa de óxido de aluminio con la consistencia y el espesor necesario para ser una barrera térmica efectiva <sup>(15)</sup>.

## **BENTONITA**

Se denomina bentonita al producto de desvitrificación, hidratación e hidrólisis de la fase vítrea de ciertas lavas, cenizas y tobas. El mineral básico de la bentonita es la montmorillonita, con frecuencia acompañada de hidrómicas, caolinita, beidelita, en ocasiones de paligorskita, impurezas de cuarzo, ópalo y feldespatos <sup>(18)</sup>.

Actualmente la definición más aceptada es dada por Grim (1973). "La bentonita es una arcilla compuesta principalmente por minerales del grupo de las esmectitas (o grupo montmorillonita-saponita)". Desde este punto de vista la bentonita es una roca compuesta por más de un tipo de mineral; aunque los constituyentes esenciales de las esmectitas son los que confieren sus propiedades características <sup>(19)</sup>.

La estructura de la montmorillonita pertenece a la familia general de 2:1 silicatos estratificados. Su estructura cristalina se compone de capas compuestas de dos tetraedros de sílice fusionados con una capa octaédrica de borde compartido de hidróxido de aluminio. El apilamiento de las capas de silicato conduce a una separación entre capas llamadas intercaladas o galería. Fuerzas típicas de Van der Waals son activas en este ámbito. La sustitución isomórfica dentro de las capas genera cargas negativas que normalmente se compensan con cationes que residen en el espacio interlamina. El origen natural de la arcilla es la montmorillonita, los cationes de la capa intermedia son generalmente hidratados  $Na^+$ ,  $K^+$ , o  $Ca^{2+}$ . Esta estructura es altamente hidrófila y no es miscible con la mayoría de polímeros de ingeniería. Sin embargo, las reacciones de intercambio iónico de cationes de capa intermedia con diversos cationes orgánicos (por ejemplo, cationes de alquilamonio) pueden hacer que la superficie de la arcilla sea organófila. Además, los cationes orgánicos pueden contener varios grupos funcionales, que reaccionan con el polímero para mejorar la adhesión entre la fase inorgánica y la matriz de polímero.

En la mayoría de los casos, nanocompuestos de polímero-arcilla se producen con arcilla montmorillonita superficialmente modificada <sup>(19)</sup>.

La microestructura de la montmorillonita se puede dividir en tres categorías diferentes, de acuerdo con las partículas estudiadas: estructura de lamelas, partícula primaria y estado de agregación. La estructura de lamelas consiste en una sola capa, alrededor de 1 nm de espesor y 100-200 nm de longitud. La estructura cristalina de montmorillonita se refiere a la estructura de lamelas. Varias laminillas se asocian para formar la partícula primaria, que oscila entre varios nanómetros a varias decenas de nanómetros. Cientos de miles de partículas de agregado primario y el tamaño de los rangos de agregados son de un décimo a varias decenas de micrómetros <sup>(20)</sup>.

Desde el punto de vista de la estructura cristalina, este mineral tiene una estructura en capas de dos dimensiones, que consiste en una capa octaédrica central de Al o Mg fundido por dos láminas tetraédricas. El espesor de las láminas es de 9,6 Å, y el espacio entre las dos capas es de 2,0 Å; una vista de esta estructura se muestra en la figura 8. La altura de la galería en términos de separación es de 11.6 Å. Dentro de las capas de la sustitución de los iones de aluminio por iones de magnesio o hierro y los iones de magnesio por metales alcalinos, generará una carga negativa sobre las capas de arcilla. Esta carga negativa requiere de cationes con carga positiva dentro del espacio de la galería para equilibrar la carga. Los cationes de metal, típicamente alcalinos y de tierras alcalinas en el material natural, puede ser sometida a intercambio iónico con otros cationes, que a continuación, tienen las propiedades necesarias para la formación de nanocompuestos. La capacidad de intercambio catiónico (CCA) típicamente se expresa en miliequivalentes (meq)/100 g. Los valores comunes para arcillas de montmorillonita están en el rango de 100 meq/100 g. El proceso de intercambio catiónico es de difusión controlada, por difusión de Nernst, la mayor parte de la interfaz de arcilla, y por difusión de partículas en el proceso dentro de las partículas de arcilla <sup>(20)</sup>.

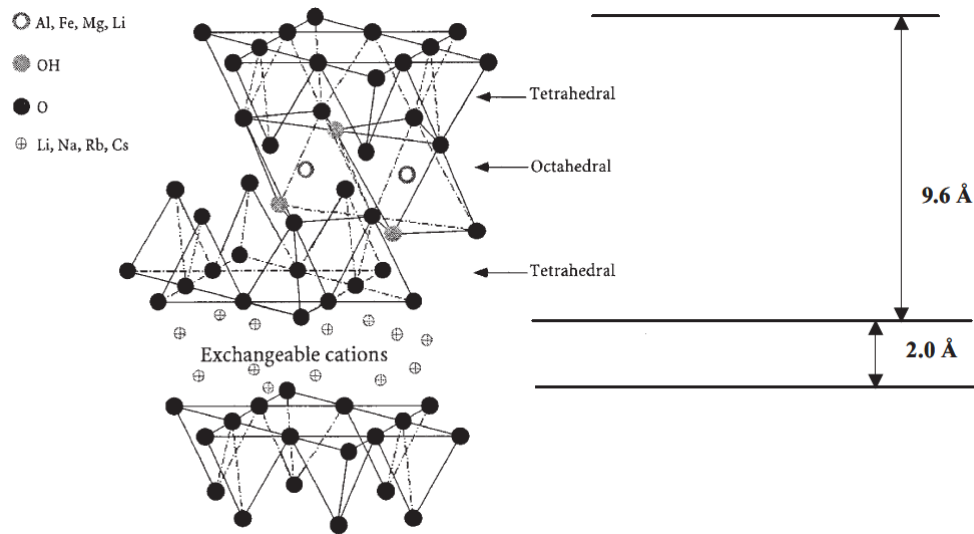


Fig. 8 Estructura cristalina de montmorillonita.

Dado que el espacio de la galería es hidrófilo, materiales que también son hidrófilos pueden ser adsorbidos en el espacio de la galería de la arcilla de origen natural. Ya en los años 1940 y 1950, Bradley, MacEwan y Greene-Kelly habían demostrado que muchos tipos de moléculas orgánicas pueden intercalarse en la galería de arcilla y formar complejas moléculas de montmorillonita-orgánicas. Materiales orgánicos polifuncionales, incluyendo glicerol, resorcinol, catecol y pirogalol se introdujeron en la galería-espacio de la arcilla. El cambio en el espaciado de la galería depende del tamaño de las moléculas orgánicas y el número de capas de moléculas adsorbidas, es decir, se forman capas mono o dimoleculares. Lagaly dio un resumen de esta investigación sobre la interacción de arcilla orgánica en 1987 <sup>(21)</sup>.

Si se desea introducir polímeros orgánicos en el espacio de la galería, se debe realizar intercambio iónico para eliminar los iones de sodio hidrófilos y reemplazarlos con un ion organofílico, la opción habitual es un ion de amonio fosfonio aunque también se ha utilizado carbocationes. Con el fin de hacer que el espacio de la galería sea suficientemente organofílica, debe haber una larga cadena de al menos 12 átomos de carbono. La altura de la galería en la arcilla de sodio puro es de aproximadamente 1 nm y esto aumenta a 2 nm o más en las arcillas modificadas orgánicamente <sup>(20)</sup>.



## **MEZCLAS.**

Las mezclas de polímeros se clasifican como miscibles o inmiscibles, en función de las estructuras de los componentes poliméricos individuales. Sólo unos pocos pares de polímeros forman una mezcla de polímeros miscibles termodinámicamente, que se puede esperar que posean propiedades próximas a la media lineal de los dos componentes. Las propiedades tienden a ser peor para mezclas inmiscibles ya que la interfase representa un punto débil a través del cual la tensión es escasamente transmitida. Las propiedades de las mezclas inmiscibles dependen de la morfología y de la dispersión mutua de los componentes, lo que significa que las propiedades se pueden adaptar a través del control de la morfología <sup>(8)</sup>.

La morfología de las mezclas inmiscibles puede ser alterada por compatibilización. Se pueden añadir copolímeros de bloque o injertados con segmentos particulares, que son capaces de interactuar con los componentes de la mezcla. Los copolímeros están diseñados con el fin de localizarse en la interfaz de los componentes de la mezcla, un bloque dado de la mezcla con una fase específica, de manera que los dos componentes están esencialmente unidos entre sí. Los principales efectos de la modificación interfacial son para reducir el tamaño de partícula y para reducir la distribución del tamaño de partícula. Esta reducción en el tamaño de las partículas se produce, por una disminución de la tensión interfacial y la reducción de la coalescencia <sup>(8)</sup>.

## **NANOCOMPUESTOS POLIMERICOS (NCP)**

Esta terminología describe a un compuesto en el que uno de los materiales tiene al menos un mínimo de una dimensión que se encuentra en la nanoescala y que esté completamente disperso por todo el polímero <sup>(15)</sup>.

Los (NCP) han ganado importante interés académico e industrial, desde su creación, alrededor de 1990. No sólo ampliarán el espacio de actuación de polímeros con cargas tradicionales, sino introducir completamente nuevas combinaciones de propiedades y por lo tanto permitir nuevas aplicaciones para plásticos. Adiciones de bajo volumen (1-5 %) de nanopartículas tales como silicatos laminares o nanotubos de carbono, proporcionan mejoras en las propiedades con respecto a la resina pura que son comparables a los alcanzados por cargas convencionales (15-40 %). Las cargas menores facilitan el procesamiento y reducen el peso de los componentes <sup>(21)</sup>.

Cuando los rellenos son nanoscópicos, hay ventajas que ofrece a los polímeros y materiales compuestos rellenos que conducen a mejoras en el rendimiento. Estas ventajas resultan principalmente de la reducción de tamaño del material de carga y el aumento concomitante en el área de la superficie. El tamaño del aditivo puede disminuirse hasta en tres órdenes de magnitud en relación con las alternativas convencionales. En contraste, muchas nanotecnologías asociadas a propiedades eléctricas u ópticas se benefician de nuevos fenómenos físicos que surgen de los efectos de confinamiento cuántico inducidos por las dimensiones del material a nanoescala <sup>(21)</sup>.

Por ejemplo, comparar un microcompuesto y un nanocompuesto con la misma fracción de volumen de un componente secundario (de relleno), donde las partículas esféricas tienen volúmenes de  $1 \mu\text{m}^3$  o  $1 \text{nm}^3$  por partícula, respectivamente. La separación medio de partícula-partícula es menor en tres órdenes de magnitud, el área interfacial total interna aumenta por seis órdenes de magnitud, y la densidad del número de componentes aumenta por nueve órdenes de magnitud en el nanocompuesto. Aunque por sí solos estas cifras son impresionantes, el tamaño de relleno debe ser visto en relación con el tamaño de las moléculas de polímero, para capturar el impacto potencial completo de cargas a nanoescala en propiedades del compuesto <sup>(15)</sup>.

- Dispersión de nanopartículas

Se conoce que la dispersión de una carga en la matriz del polímero puede tener un efecto significativo sobre las propiedades mecánicas de los materiales compuestos. La dispersión de una carga inorgánica en un termoplástico no es un proceso fácil. El problema es aún más grave, utilizando nanopartículas como relleno, debido a que las nanopartículas tienen una fuerte tendencia a aglomerarse. Por consiguiente, la dispersión homogénea de las nanopartículas en la matriz termoplástica es un proceso difícil. Una buena dispersión puede lograrse por modificación de la superficie de las partículas y las condiciones de procesamiento apropiados <sup>(21)</sup>.

Mezclar y dispersar las partículas nanoscópicas en matrices de polímeros proporciona a los materiales resultantes una variedad de propiedades, las cuales simplemente no están disponibles para materiales compuestos "clásicos" u obtenerse con menor carga de relleno. Este efecto se debe principalmente a tres características intrínsecas de la nanoescala:

- Gran superficie.
- Factor de forma grande.
- Propiedades no convencionales desarrolladas por las partículas cuando tienen tamaño nanométrico, en comparación con el material.

Estos sistemas de partículas dispersas se utilizan principalmente para aumentar o mejorar las propiedades del material de la matriz circundante, tales como la conductividad, resistencia mecánica y el impacto, energética, resistencia al desgaste y las propiedades ópticas, por nombrar unos pocos <sup>(22)</sup>.

Wetzel, dice que las buenas propiedades de nanocompuestos de polímero pueden lograrse si las nanopartículas están bien dispersadas en la matriz. Los beneficios más óptimos de las propiedades de los materiales sólo se pueden realizar si se logra una dispersión ideal. Una dispersión ideal se define en este estudio como una matriz tridimensional de partículas primarias que no se tocan, en el que todas las partículas se distribuyen homogéneamente en la matriz y no se limitan a cualquier red geométrica. Por el contrario, la aglomeración de partículas disminuye el rendimiento del material compuesto mediante la inclusión de huecos que actúan como sitios preferenciales para la iniciación de grietas y la falla del material. Ganesan, llegó a la conclusión de que "mala dispersión conduciría a la reducción de la vida del producto o bajo rendimiento durante el servicio, un procesamiento deficiente y uniformidad del producto, residuos de las materias primas, y el uso excesivo de energía" <sup>(22)</sup>.

La distribución de nanopartículas en el polímero depende de las interacciones entálpicas y entrópicas cuando nanopartículas funcionalizadas se introducen en polímeros. Aunque las interacciones entálpicas son por lo general dominantes, interacciones entrópicas pueden jugar un papel crítico en la estructura que dicta. Para dispersar las nanopartículas en polímeros, que por lo general requiere la interacción entálpico favorables (interacción de Flory-Hugguis) entre las nanopartículas y la matriz de polímero. La funcionalización de la superficie de las nanopartículas puede permitir la dispersión de las nanopartículas en la matriz de polímero. La dispersión de las nanopartículas en la matriz polimérica es generalmente deseable para el uso completo de las propiedades funcionales asociados a las nanopartículas <sup>(12)</sup>.

- Dispersión de nanoarcilla en una matriz polimérica.

Las arcillas han sido ampliamente estudiadas, debido a su potencial para exfoliarse en la matriz de polímero como plaquetas individuales nanométricas que conducen a propiedades mecánicas notablemente superiores, resistencia a la inflamabilidad mejorada y propiedades de barrera a bajo costo <sup>(23)</sup>.

En general, se asume que si una arcilla pasa de un estado microdisperso a una morfología de intercalado y finalmente exfoliada, las propiedades ante el fuego tales como la reducción en la tasa de liberación de calor serán optimizadas; aunque la evidencia con ciertas arcillas funcionalizadas en resinas de poliéster sugiere que la formación de un microcompuesto puede ser igualmente eficaz en la mejora de la resistencia al fuego <sup>(1)</sup>.

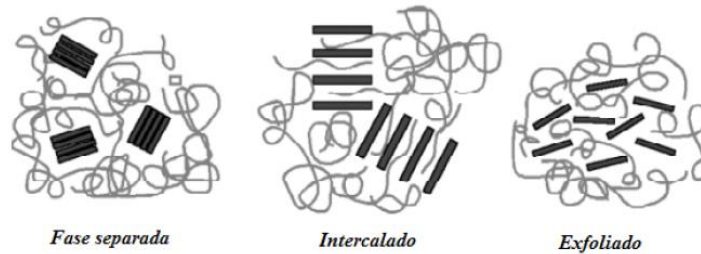


Fig. 9 Dispersión y el proceso de distribución de las partículas de arcilla dentro de la matriz polimérica.

El efecto de refuerzo por el silicato en capas en polipropileno se determina por al menos dos factores importantes: dispersión de arcilla (exfoliación o intercalación) y la interacción entre la arcilla y el polímero. Cuando la superficie de la arcilla está cubierta por una cantidad suficiente de un tensoactivo orgánico (tales como alquil-amonio), la arcilla orgánica puede ser bien dispersada en la matriz de polipropileno mediante el uso de técnicas convencionales. Sin embargo, en muchos casos, las propiedades mecánicas permanecen bastante pobres debido a la insuficiente transferencia de tensiones de la matriz del polímero bajo tensión a la carga de soporte de refuerzo de arcilla. La causa de esta debilidad se atribuye a la falta de compatibilidad en la región de la interfase que se existe entre las moléculas de polipropileno no polares y capas de arcilla polares. Para superar este problema, el enfoque más eficaz es añadir compatibilizador bifuncional a la formulación del nanocompuesto para mejorar la adhesión en la interfaz polímero-arcilla <sup>(10)</sup>.

En base a la interacción entre la resina de polímero y arcilla, tres estructuras se pueden formar tras la mezcla: inmisible, intercalada y exfoliada. Lo ideal sería que la estructura del nanocompuesto sea intercalada o exfoliada. Estructuras intercaladas se forman mediante la incorporación de una cadena de polímero entre las regiones de arcilla de silicato en capas para formar una estructura de múltiples capas bien ordenadas con la alternancia de capas de polímero-inorgánicos. Híbridos exfoliados son materiales en los que las capas de arcilla exfoliada se dispersan uniformemente en una matriz de polímero continuamente. La estructura más preferida es la exfoliada, a pesar de que la mayor parte de los nanocompuestos son intercalados, también demuestran excelentes propiedades. Por último, si los componentes son inmiscibles, son nanocompuestos indeseables que tienen malas propiedades resultantes <sup>(10)</sup>.

## ULTRASONIDO

Ultrasonido es una onda acústica o sonora cuya frecuencia está por encima del espectro audible del oído humano (aproximadamente 20000 Hz), es decir, más allá de las frecuencias audibles. Los generadores ultrasónicos modernos pueden producir frecuencias de varios GHz convirtiendo corrientes eléctricas alternas en oscilaciones mecánicas. La detección y medida de ondas ultrasónicas se lleva a cabo fundamentalmente mediante receptores piezoeléctricos o por medios ópticos, ya que estas ondas pueden hacerse visibles a través de la difracción de la luz.

La utilización de la vibración ultrasónica en las operaciones de cizallamiento en termoplásticos fundidos, tales como la extrusión y moldeo por inyección mejora las propiedades de procesamiento, tales como viscosidad reducida, la mejora de flujo en estado fundido y presión reducida. Por otra parte, la aparición de la fractura en la fusión se retrasa hasta que se alcanza una velocidad de cizallamiento superior. También se aplica a los termoplásticos que tienen materiales de relleno o fibras de refuerzo en el mismo <sup>(24)</sup>.

Las diversas composiciones termoplásticas que pueden utilizarse con ultrasonido son aquellos que tienen características de fluidización por corte, de modo que cuando la vibración ultrasónica se aplica al aparato, y por lo tanto indirectamente al termoplástico, el termoplástico ha mejorado la tasa de flujo y viscosidades reducidas. Esto es, la viscosidad se reduce o se baja conforme la cizalla se incrementa y el termoplástico está en un estado fundido. El caudal de flujo se aumenta, así como el termoplástico es expulsado de un dispositivo de procesamiento de corte. La aplicación de la vibración ultrasónica, no siempre imparte tales propiedades deseadas para todos los termoplásticos. Si bien no se entiende completamente, se cree que solamente los compuestos termoplásticos que tienden a adherirse a la pared del canal de flujo del aparato de tratamiento, han mejorado las ventajas del proceso cuando se somete a vibración ultrasónica <sup>(24)</sup>.

Todo el aparato puede ser sometido a vibración ultrasónica, la vibración deseablemente se aplica a la porción de extremo o en la etapa de fundición del aparato. Es decir, la vibración se aplica a las superficies de contacto de polímero, especialmente en la sección de formación. Naturalmente, la matriz puede ser de cualquier tamaño o forma, para formar un artículo adecuado, tal como una cinta o en el caso de una máquina de moldeo por inyección, para formar un artículo de forma definida <sup>(24)</sup>.

Las vibraciones ultrasónicas se aplican al aparato principalmente en la dirección de flujo de la masa fundida de polímero para lograr mejores propiedades de procesamiento. En contraste, la aplicación de la vibración en una dirección transversal al flujo generalmente no resulta en una mejora de procesamiento sustancial.

Por lo tanto, las vibraciones se aplican generalmente a un ángulo de 45° o menos, deseablemente 15 ó 10° o menos a la dirección del flujo de polímero <sup>(24)</sup>.

La aplicación de la vibración ultrasónica en el dispositivo de procesamiento resulta para los termoplásticos en una variedad de mejoras en el proceso de corte. La tendencia de los polímeros al adherirse al equipo de corte o de la matriz se reduce en gran medida. La viscosidad del polímero también se reduce de modo que el polímero fluye más fácilmente. Es debido a que la velocidad de flujo del polímero se mejora o incrementa. Dado que la velocidad de flujo o caudal aumenta por lo general, la temperatura de procesamiento no necesita ser tan alta y también se puede reducir. El resultado neto es un polímero mucho más fácilmente procesable o un aparato de corte que tiene una procesabilidad mejorada de corte. Otro resultado del proceso mejorado, es que el comienzo de la fractura en estado fundido, que es la producción de un producto extruido con superficies rugosas u onduladas, se extiende a una velocidad de cizallamiento mucho más alto. La implicación importante de esta ventaja única es que el rendimiento de extrusión en relación con el mantenimiento de superficies lisas se incrementa <sup>(24)</sup>.

## EXTRUSIÓN<sup>6</sup>

El proceso de extrusión hace referencia a cualquier operación de transformación en la que un material fundido es forzado a atravesar una boquilla para producir un artículo de sección transversal constante y, en principio, longitud indefinida. Además de los plásticos, muchos otros materiales se procesan mediante extrusión, como los metales, cerámicas o alimentos, obteniéndose productos muy variados como son marcos de ventanas de aluminio o PVC, tuberías, pastas alimenticias, etc. Desde el punto de vista de los plásticos, la extrusión es claramente uno de los procesos más importantes de transformación. El proceso de extrusión de plásticos se lleva a cabo en máquinas denominadas extrusoras o extrusores. Aunque existen extrusoras de diversos tipos, las más utilizadas son las de tornillo o de husillo.

De acuerdo con las misiones que debe cumplir, una extrusora debe disponer de un sistema de alimentación del material, un sistema de fusión-plastificación del mismo, el sistema de bombeo y presurización, que habitualmente generará también un efecto de mezclado y finalmente, el dispositivo para dar lugar al conformado del material fundido. La Figura 11 muestra, como ejemplo, una representación esquemática de una extrusora típica de mono-husillo.

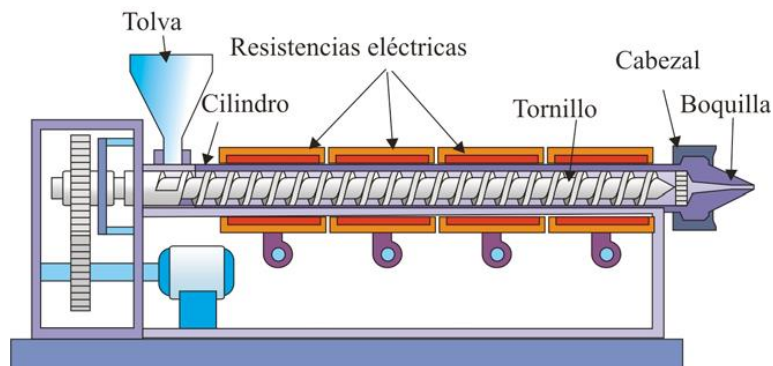


Fig. 11 Ilustración de una extrusora de un solo husillo.

Como puede apreciarse el sistema de alimentación más habitual es una tolva, en la que el material a procesar se alimenta en forma de polvo o gránulos. El dispositivo de fusión-plastificación, bombeo y mezclado está constituido por un tornillo de Arquímedes que gira en el interior de un cilindro calentado, generalmente mediante resistencias eléctricas. En la parte del cilindro más alejada de la tolva de alimentación se acopla un cabezal cuya boquilla de salida tiene el diseño adecuado para que tenga lugar el conformado del producto. La parte esencial de la máquina es el sistema cilindro-tornillo que, como consecuencia del giro, compacta el polímero sólido, da lugar a la fusión del material y lo transporta hacia la boquilla de conformado, produciendo al mismo tiempo la presurización y el mezclado del material.

Todas las extrusoras se consideran divididas en tres zonas, ver Figura 12, junto con la evolución de la presión a lo largo de la extrusora. La zona de alimentación es la más cercana a la tolva, en la cual la profundidad del canal del tornillo es máxima. Tiene como objetivo principal compactar el polímero en una forma sólida densa y transportarlo hacia la siguiente zona a una velocidad adecuada. La zona de transición o compresión es la zona intermedia en la cual la profundidad del canal disminuye de modo más o menos gradual.

Conforme el material sólido va compactándose en esta zona el aire que pudiera quedar atrapado escapa del material vía la tolva de alimentación. En la zona de transición, además, tiene lugar la fusión del material. La zona de dosificado se sitúa al final, en la parte más cercana a la boquilla y tiene una profundidad de canal muy pequeña y constante. En esta zona el material fundido es homogeneizado y presurizado para forzarlo a atravesar a presión la boquilla de conformado.

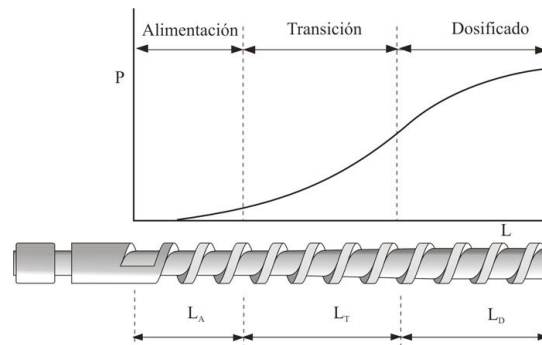


Fig. 12 Zonas de una extrusora y evolución de la presión a lo largo de las mismas.

Existen otros tipos de extrusoras como son las extrusoras multitornillo que, como su nombre indica, poseen más de un tornillo. Entre éstas las más importantes son las de dos tornillos, dentro de las cuales existe gran variedad dependiendo de si los tornillos tienen giro contrario (lo más corriente ya que generan mayor fuerza de cizalla) o paralelo, y del grado de interpenetración entre los mismos.

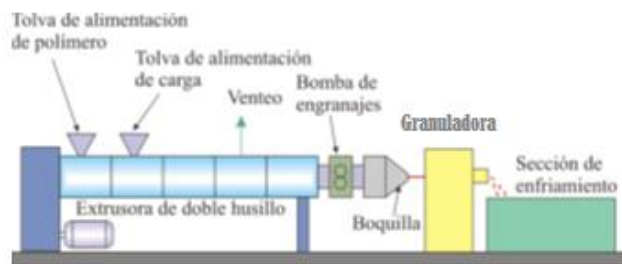


Fig. 13 Línea típica de mezclado con extrusora doble husillo



- EL TORNILLO DE EXTRUSIÓN

El tornillo o husillo consiste en un cilindro largo rodeado por un filete helicoidal (Figura 14). El tornillo es una de las partes más importantes ya que contribuye a realizar las funciones de transportar, calentar, fundir y mezclar el material. La estabilidad del proceso y la calidad del producto que se obtiene dependen en gran medida del diseño del tornillo. Los parámetros más importantes en el diseño del tornillo son su longitud ( $L$ ), diámetro ( $D$ ), el ángulo del filete ( $\theta$ ) y el paso de rosca ( $w$ ).

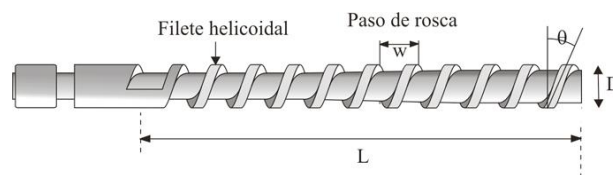


Fig. 14 Tornillo de una extrusora.

- CILINDRO

El cilindro de calefacción alberga en su interior al tornillo como se muestra en la Figura 15. Para evitar la corrosión y el desgaste mecánico, el cilindro suele construirse de aceros muy resistentes y en algunos casos viene equipado con un revestimiento bimetálico que le confiere una elevada resistencia, en la mayoría de los casos superior a la del tornillo, ya que éste es mucho más fácil de reemplazar.

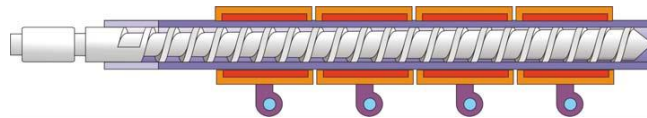


Fig. 15 Sistema cilindro de calefacción-tornillos

El cilindro por lo general posee sistemas de transferencia de calor. El calentamiento se puede realizar mediante resistencias eléctricas circulares localizadas en toda su longitud como se muestra en la Figura 15, y también, aunque es menos usual, mediante radiación o encamisado con fluidos refrigerantes o calefactores. El cilindro suele dividirse en varias zonas de calefacción, al menos tres, con control independiente en cada una de ellas, lo que permite conseguir un gradiente de temperatura razonable desde la tolva hasta la boquilla.

## INYECCIÓN<sup>6</sup>

El moldeo por inyección consiste básicamente en fundir un material plástico en condiciones adecuadas e introducirlo a presión en las cavidades de un molde, donde se enfría hasta una temperatura a la que las piezas puedan ser extraídas sin deformarse. El gran desarrollo que las máquinas de inyección han sufrido en los últimos años se ha visto influenciado no sólo por el creciente número de materiales y tipo de los mismos disponibles, sino también por la demanda creciente de artículos de plástico. Muchos de los materiales corrientes como PS, PA, PVC, PMMA, etc., se desarrollaron en la década de los años 30. El moldeo por inyección se aplica normalmente a resinas termoplásticas si bien, con ciertas modificaciones, se puede aplicar a materiales termoestables y a elastómeros sintéticos.

En el moldeo por inyección un polímero en estado líquido y caliente fluye a través de conductos o canales de geometría compleja, las paredes de las cuales están mucho más frías que el propio polímero, y llena un molde que también tiene las paredes frías. El proceso puede dividirse en dos fases; en la primera tiene lugar la fusión del material y en la segunda la inyección del mismo en el molde. La manera de realizar estas dos fases es lo que distingue unas máquinas de otras.

Las máquinas de husillo (Figura 17) proporcionan un calentamiento uniforme del material. En estas máquinas la inyección del material se realiza desde la cámara de plastificación, que está provista de un husillo similar al de las máquinas de extrusión. El calentamiento del material se produce por tanto de forma similar a como ocurre en las máquinas de extrusión: la rotación del tornillo transforma parte de la energía mecánica en calor por fricción, y además las paredes calientes del cilindro contribuyen a aumentar la temperatura por conducción.

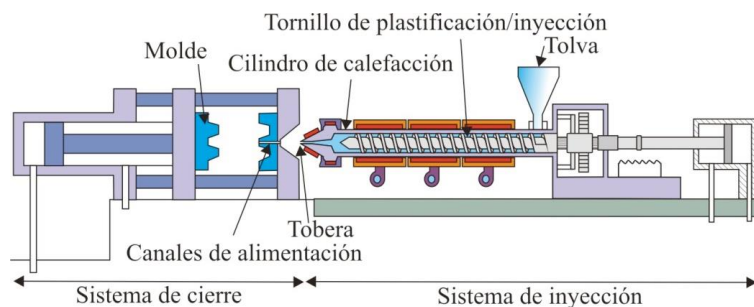


Fig. 17 Máquina de inyección de tornillo.

En estas máquinas conforme el tornillo gira la máquina produce material fundido que se va acumulando en la parte anterior del mismo. Para alojar este material fundido dentro del cilindro, el tornillo debe retroceder lentamente mientras gira. Una vez que hay suficiente cantidad de material fundido acumulada delante del tornillo, se detiene el giro y se realiza un movimiento axial hacia adelante, con lo que se realiza la inyección del material fundido.

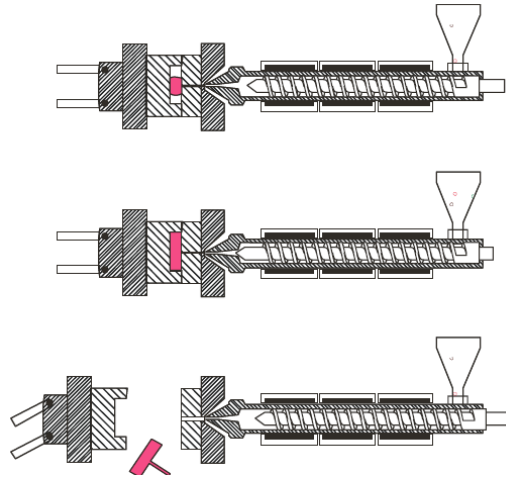


Fig. 18 Secuencia de movimientos de máquina de inyección.

## TECNICAS DE CARACTERIZACIÓN

### PRUEBAS MECANICAS

Las propiedades mecánicas, entre todas las propiedades de los materiales de plástico, a menudo son las propiedades más importantes debido a que prácticamente todas las condiciones de servicio y la mayoría de aplicaciones de uso final implican algún grado de carga mecánica. La selección de materiales para una variedad de aplicaciones a menudo se basa en las propiedades mecánicas tales como resistencia a la tracción, módulo, alargamiento y resistencia al impacto.

- PRUEBAS DE TRACCION (ASTM D638, ISO 527-1)

Deformación y mediciones del módulo a tensión se encuentran entre las indicaciones más importantes de la fuerza en un material y son las propiedades más ampliamente especificadas de materiales plásticos. Ensayo de tensión, en un sentido amplio, es una medida de la capacidad de un material para resistir fuerzas que tienden a separarlo y para determinar en qué medida el material se estira antes de romperse. El módulo de tensión, una indicación de la rigidez relativa de un material, se puede determinar a partir de un diagrama de esfuerzo-deformación. Diferentes tipos de materiales plásticos se comparan a menudo sobre la base de la resistencia a la tracción, elongación, y los datos del módulo de tensión. Muchos plásticos son muy sensibles a la tasa de esfuerzo y las condiciones ambientales. Por lo tanto, los datos obtenidos por este método no pueden considerarse válidos para aplicaciones que implican escalas de tiempo de carga o entornos muy diferentes de este método. Los datos de las propiedades de tracción son más útiles en la selección preferencial de un tipo particular de plástico de un gran grupo de materiales plásticos, y estos datos son de uso limitado en el diseño real del producto. Esto es debido a que la prueba no tiene en cuenta el comportamiento dependiente del tiempo de los materiales plásticos <sup>(25)</sup>.

Se utiliza la máquina de ensayo de tensión de un movimiento constante de la velocidad de la cruceta. Cuenta con un elemento fijo o esencialmente estacionario, que lleva mordazas y un miembro móvil que lleva un segundo agarre. Cuenta con agarres autoalineables empleados para sujetar la muestra de ensayo entre el elemento fijo y el elemento móvil para prevenir problemas de alineación. Se utiliza un mecanismo de accionamiento de velocidad controlada. Se utiliza un indicador de carga digital mecanismo capaz de indicar la carga total a la tracción con una precisión de 1 % del valor indicado o mejor.

Un indicador de extensión, comúnmente conocido como el extensómetro, se utiliza para determinar la distancia entre dos puntos designados situados dentro de la longitud de calibre de la muestra de ensayo como se estira la muestra en la Figura 19. El esfuerzo, elongación, módulo, energía, y los cálculos estadísticos se realizan automáticamente <sup>(25)</sup>.

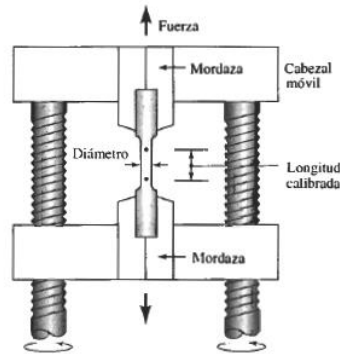


Fig.19 Prueba de tensión.

- Prueba de impacto de péndulo: IZOD (ASTM D-256, ISO 179).

Las propiedades de impacto de los materiales poliméricos están directamente relacionadas con la dureza global del material. La tenacidad se define como la capacidad del polímero para absorber la energía aplicada. Cuanto mayor sea la resistencia al impacto de un material, mayor es la tenacidad y viceversa. La resistencia al impacto es la capacidad de un material para resistir la rotura bajo una carga de choque o de la capacidad de resistir la fractura bajo estrés aplicado a alta velocidad <sup>(25)</sup>.

El objetivo de la prueba de impacto Izod es para medir la susceptibilidad relativa de una muestra de ensayo estándar para la carga de impacto de péndulo. Los resultados se expresan en términos de energía cinética consumida por el péndulo con el fin de romper la muestra. La energía requerida para romper un espécimen estándar es en realidad la suma de las energías necesarias para deformarla, para iniciar su fractura, y para propagar la fractura a través de ella, y la energía gastada en lanzar los extremos rotos de la muestra <sup>(25)</sup>.

La muestra utilizada en la prueba Izod es con muesca centralizada en la probeta. La razón para marcar la muestra es para proporcionar un área de concentración de tensiones que promueva una zona frágil en lugar de un fallo dúctil. Una deformación plástica es impedida por tal tipo de muesca en la muestra.

Los valores de impacto se ven seriamente afectados debido a la sensibilidad a la marca de ciertos tipos de materiales plásticos. La prueba Izod requiere un modelo que se sujeta verticalmente. El espécimen es golpeado por una oscilación de un péndulo liberado de una distancia fija <sup>(25)</sup>.

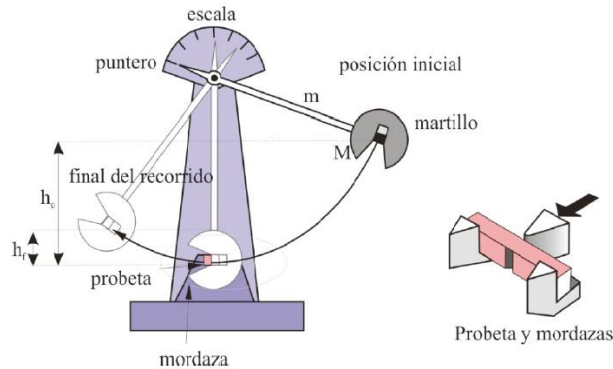


Fig.20 Máquina de ensayo tipo péndulo y forma de las probetas.

- Melt Index (ASTM D1238, ISO 1133)

El índice de fusión, también conocido como índice de fluidez (MFI), mide la velocidad de extrusión de un material termoplástico a través de un orificio de longitud y diámetro específico, en las condiciones prescritas de temperatura y presión. Esta prueba se utiliza principalmente como un medio para medir la uniformidad de la velocidad de flujo del material. El índice de fluidez reporta valores que ayudan a distinguir entre los diferentes grados de un polímero. Un material de alto peso molecular es más resistente al flujo que un material de bajo peso molecular <sup>(25)</sup>.

Los valores de índice de fluidez obtenidos a partir de la prueba se pueden interpretar de varias maneras diferentes. En primer lugar, una variación leve de hasta 10 % en el valor de índice de fluidez no debe interpretarse como una indicación de un material sospechoso. El proveedor de material debe ser consultado para determinar la reproducibilidad esperada para un grado particular de material plástico. Un valor de índice de fluidez significativamente diferente de la norma de control puede indicar varias cosas diferentes. El material puede ser de un grado diferente, con una característica de flujo diferente. También significa que el peso molecular medio o la distribución de peso molecular del material, es diferente que el estándar de control y pueden tener diferentes propiedades <sup>(25)</sup>.



Fig.21 Equipo medidor de índice de fluidez.

El índice de fluidez es una medida inversa de peso molecular. Dado que las características de flujo son inversamente proporcional al peso molecular, un peso molecular bajo de polímero tendrá un valor de índice de fusión alto y viceversa <sup>(25)</sup>.

- Índice de combustión en posición horizontal (ASTM D635-98) y Método de prueba estándar para medir las características a la flama comparativas del plástico en posición vertical. (ASTM 3801-96)

Son pruebas de respuesta al fuego y abarca un procedimiento de laboratorio para determinar características de combustión, de plásticos sólidos en la forma de barras, moldeado o corte de las hojas, placas o paneles. Se utiliza una flama de 20 mm que se aplica a la base de los ejemplares sujetos en posición horizontal y vertical. Los resultados representan pruebas después de la flama y el tiempo de luminiscencia residual, en segundos, para un material con una forma específica, en las condiciones de este método de ensayo.

### PARTE EXPERIMENTAL

#### MATERIALES

- Polipropileno (PP).
- Bentonita marca Tonsil, de SÛD-CHEMIE. Con las siguientes características.

Color	Beige a gris
Temperatura de fusión (°C)	>1000
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	2.5
pH	2 a 7

- Anhídrido maleico grado analítico Aldrich con temperatura de fusión de 60°C.
- L-lisina, de la compañía BASF.
- Arcilla superficialmente modificada con la sal del aminoácido L-lisina.
- 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.
- Melamina.
- ATH.



## EQUIPO.

- 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.
- Extrusor mono husillo de la marca Haake Rheocord Torque Rheometer adaptado con un cabezal de seis piezoeléctricos para ultrasonido que realizan una conversión de corriente alterna a ondas mecánicas, la cual proviene de un generador de onda cuadrada en el cual se pueden controlar la amplitud y la frecuencia de onda. Con diámetro de tornillo de 30 mm, potencia de motor de 1.5 HP, control de velocidad variable, control de temperatura de 4 zonas, L/D 24:1 mm.
- Máquina de moldeo por inyección de la marca MANNESMAN DEMAG, modelo ERGOtech 50–200 compact, con un diámetro de husillo de 25 mm y una relación L/D=20.
- Molino de cuchillas de baja velocidad de la marca Colortronic, modelo M82L.
- Máquina de pruebas universales, INSTRON, modelo 1125. Ensayo a tensión de acuerdo a la norma ASTM D638. Se aplicó una velocidad constante de 50 mm/min.
- Máquina de impacto tipo Izod-ranurado. Las pruebas de resistencia al impacto se realizaron bajo la norma ASTM D256
- Mezclador marca GAMA (Maquinaria Overena S.A. DE C.V.).
- Secador al vacío (Low Pressure Dryer 30 de Maguire Products Inc.)
- Generador de onda cuadrada.
- Equipo de microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE SEM) modelo JSM-7600F marca JEOL.
- Evaporador al vacío, se utilizó para recubrir las muestras con oro, de la marca Fine Coat Ion Sputter JFC-1100. Marca JEOL.
- LMI Dynisco Índice de Fluidez Dynisco Modelo 4001.

## **PROCEDIMIENTO. PREPARACIÓN DE ARCILLA MODIFICADA.**

En un mezclador (Maquinaria Overena S.A. DE C.V.) se agregaron 18 litros de agua desionizada, 10 Kg de arcilla activada (TONSIL de SÚD CHEMIE DE MEXICO, S.A DE C.V) y se mezclaron. Se le agrega 1 Kg de lisina (L-Lysine HCL de Sehyex, S.A De C. V.) diluida en 2 l de agua desionizada a 70°C, para evitar la degradación de la lisina. Posteriormente se agrega 1.3 Kg de borato de zinc (Smoke Shield ZB4 St. Louis Group), poco a poco hasta que la mezcla sea homogénea. Para eliminar el agua, el recipiente es colocado en un baño maría a 70°C, que está en continuo funcionamiento hasta que la mezcla quede completamente seca. La mezcla de bentonita-lisina-borato de zinc ya seca tiene la apariencia de pequeñas piedras que se formaron por el proceso de mezclado, estas se llevan a un molino (Maquinaria la Baztaneza, SA de CV) en el cual la mezcla queda en polvo.

### **PP-G-MAH.**

Con el fin de mejorar la compatibilidad de la mezcla PP con la arcilla modificada, melanina, ATH y BZ. 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 (procedimiento conocido como extrusión reactiva).

Se pesó 0.1 gramo de MAH y 0.2 gramos de BPO por cada 100 g de PP, ambos reactivos se disuelven con la mínima cantidad necesaria de acetona anhidra hasta no observar gránulos. 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. 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.

Perfil de temperaturas del extrusor:

(Z-1) Zona de alimentación 190°C

(Z-2) Zona de compresión 205°C

(Z-3) Zona de dosificación 215°C

(Z-4) Zona del dado 215°C

Velocidad del doble husillo: 100 RPM

Gasto de alimentación: 70 g/min

## EXPERIMENTAL.

- **Proceso de extrusión.**

Se determinaron las condiciones de procesamiento de extrusión del polipropileno virgen:

Perfil de temperaturas:

(Z-1) Zona de alimentación 200°C

(Z-2) Zona de compresión 210°C

(Z-3) Zona de dosificación 220°C

(Z-4) Zona del dado 220°C

Velocidad del doble husillo: 50rpm

Gasto de alimentación: 50g/min

Las mezclas se hacen pasar por el extrusor monohusillo-ultrasonido para tener una mezcla constante el cual opera al mismo perfil de temperaturas que el doble husillo.

Velocidad: 30 RPM (máx.)

Frecuencia: 40 kHz.

Amplitud: 100 volts

Ya fundido el polímero se pasa a 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 el secador a vacío a 180°C para eliminar la humedad. Los gránulos previamente secos son alimentados a la tolva de la máquina de moldeo por inyección, y son inyectadas para obtener probetas normalizadas para realizar pruebas mecánicas.

Las condiciones del proceso de inyección fueron:

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

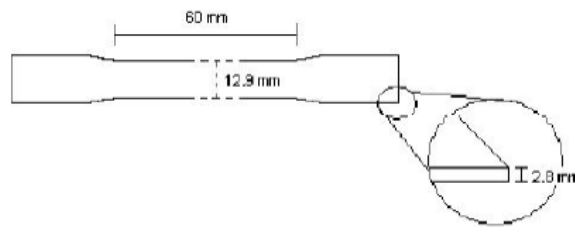
Condiciones de operación para la máquina de inyección	
Tiempo de ciclo	999
Tiempo de bloqueo	500
Tiempo de paso	0
Tiempo de inyección	-
Tiempo de dosificación	-
Presión de inyección (PSI)	14993
Velocidad de inyección (m/s)	30
Tiempo pre post.(s)	15
Presión post. (PSI)	4002
Tiempo de enfriamiento	20
Revolución (v/min)	60
Retoceso sc (cm <sup>3</sup> )	85
Parada de dosificación (cm <sup>3</sup> )	80
Volumen post (cm <sup>3</sup> )	7
Tiempo p.post (s)	6

## CARACTERIZACIÓN DE MEZCLAS

- **Propiedades mecánicas.**

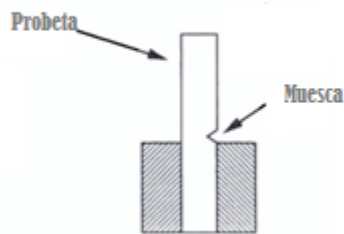
- a) Tensión.

Las probetas obtenidas en el proceso de inyección, fueron evaluadas para determinar sus propiedades mecánicas de acuerdo a la norma ASTM-D638, con medidas del espécimen de longitud inicial de 60 mm, espesor de 2.80 mm y ancho de 12.7 mm, a una velocidad de deformación de 50 mm/min.



- b) Impacto Izod ranurado.

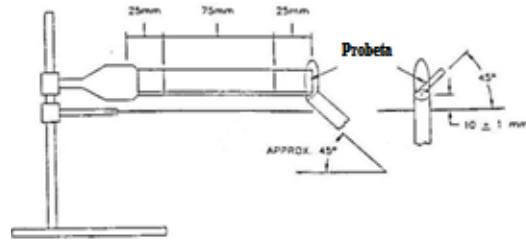
Las probetas provienen del proceso de inyección.



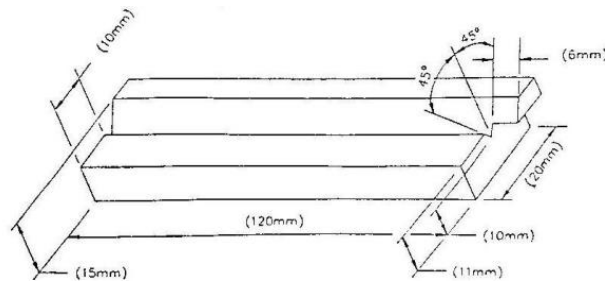
- **Propiedades de flamabilidad.**

Las probetas provienen del proceso de inyección para determinar su flamabilidad, de acuerdo a la norma ASTM-D635 y ASTM D3801, con medidas del espécimen de longitud inicial de 125 mm, espesor de 3 mm y ancho de 10 mm. Las 3 diferentes pruebas de inflamabilidad son similares en cuanto a que: (1) orientar una muestra de prueba ya sea horizontal o verticalmente y se llevan a cabo los ensayos de combustión en una cámara en condiciones controladas, (2) aplicar una flama de un mechero Bunsen durante un tiempo determinado, y (3) medir la tiempo o la distancia que la flama se propaga. (4) La flama es ajustada para producir una flama azul de 20 mm de altura (ajuste el suministro de gas y las entradas de aire del quemador hasta que se produzca una flama azul amarillo con punta de 20 mm, y luego aumentar el suministro de aire hasta que la punta amarilla desaparezca).

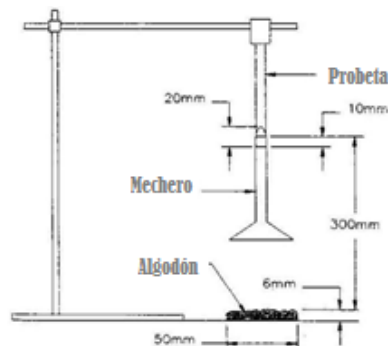
- a) Una muestra de la barra de material a ensayar se apoya horizontalmente en un extremo, y libre del otro extremo, se expone a una flama de gas por 30 s, el tiempo y la extensión de la quema se miden y se reportan.



Todas las probetas se cortan de una muestra representativa del material y se sujeta la muestra en el extremo más alejado de la marca de referencia de 25 mm, en apoyo con su eje longitudinal horizontal y su eje transversal inclinado a 45 °.



- b) En una abrazadera se sujeta la muestra de la parte superior a 6 mm de su longitud, con el eje longitudinal vertical, de modo que el extremo inferior de la muestra sea de 300 mm por encima de una capa de algodón. Se coloca la flama de ensayo centralmente por debajo del extremo inferior de la muestra de ensayo con el tubo del quemador 10 mm más abajo de la muestra y se mantiene esa distancia por un tiempo de flama de 10s, moviendo el quemador dependiendo de los cambios en la longitud o la posición del espécimen.



- **SEM**

El microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FE-SEM) es un instrumento que consiste de una columna electrón-óptica, sistema de vacío y electrónica. Proporciona aumentos desde 25 hasta 1, 000,000X (impresos como una micrografía de 120 mm x 90 mm) con 1 nm (15 kV) de resolución, lo que permite observar la morfología fina de nanoestructuras.

- **Índice de fluidez (MFI)**

El aparato de índice de fluidez se precalienta a una temperatura de 285°C. El material se carga en el cilindro desde la parte superior y un peso especificado de 2.16 se sitúa en un pistón. El material se deja fluir a través de la matriz. El material extruido inicial se descarta, ya que puede contener algunas burbujas de aire y contaminantes. Dependiendo del material o de su caudal, varios cortes para la prueba se toman en un intervalo de tiempo. El extruido se pesa e introduce al equipo para ser calculado en g / 10 min. El análisis es realizado de acuerdo a la norma ASTM D-1238.

### RESULTADOS Y ANALISIS.

#### PROPIEDADES MECÁNICAS

En el siguiente apartado se presentan los resultados obtenidos en la caracterización mecánica y de inflamabilidad del polipropileno durante la experimentación. Todos los resultados fueron comparados con la muestra del polímero virgen para determinar el cambio de propiedades.

**TABLA 1 Propiedades mecánicas y de flama (sin ultrasonido).**

	Carga (%)	Resistencia a tensión MPa	Deformación a tensión %	Módulo Young MPa	Resistencia a fractura MPa	Deformación a fractura %	Tenacidad MPa	Impacto Izod ranurado J/m	Retar. Flama mm/min
PP	0	24.0	14.2	717	16.0	146	13.0	624	26
PP+ 2phr M + 2phr PPGM	2	28.5	14.4	731	17.1	107	25.0	438	26.6
PP+ 4phr M + 2phr PPGM	4	28.6	14.0	765	20.8	148	35.1	285	29.7
PP+ 7phr M + 2phr PPGM	7	27.2	13.0	781	15.9	102	23.4	195	29.9
PP+ 2phr M + 2phr PPGM + 7phr ATH + 7phr ME	16	26.9	10.9	857	16.1	102	20.9	105	28.3
PP+ 4phr M + 2phr PPGM + 7phr ATH + 7phr ME	18	23.6	10.3	785	15.8	59	11.5	100	22.4
PP+ 7phr M + 2phr PPGM + 7phr ATH + 7phr ME	21	25.0	9.1	905	17.4	55	11.9	115	25
SIN ULTRASONIDO									

Se analizó una serie de formulaciones con diferentes porcentajes de carga en una matriz de polipropileno sin tratamiento de ultrasonido, ver Tabla 1. La deformación a tensión está en función del contenido de carga por lo tanto disminuye paulatinamente, esto quiere decir que se deforma menos dado que al incrementar la carga se vuelve más rígida. Esta condición es originada, por lo general, por la deficiente distribución dando lugar a la formación de aglomeraciones de las partículas de carga y creando discontinuidad en la estructura. Generando la formación de microgrietas influyendo acentuadamente en la respuesta mecánica del compuesto, ya que no permite que el esfuerzo se propague y se acumule alrededor de las partículas de carga.

Tal como ha sido indicado por diferentes autores [Han, Sandford y Yoo, 1978; Maiti y Mahapatro, 1991; González et al., 2004; Premphet y Horanont, 2001], la incorporación de carga inorgánica incrementa la rigidez del compuesto, es decir origina una disminución de la ductilidad, en detrimento de elongación a la ruptura.

El módulo de Young aumenta con el contenido de carga, mientras que el porcentaje de deformación a la ruptura disminuye, esto significa un material más frágil es decir menos plástico y más elástico en comparación con el PP virgen. De igual forma es menos tenaz, es decir absorbe una cantidad menor de esfuerzos antes de la fractura, ya que la tenacidad es el área bajo la curva de una gráfica de esfuerzo vs deformación.



La resistencia de las muestras a la ruptura por flexión en la prueba impacto izod ranurado es menor que la resistencia que presenta el PP virgen y está en función del contenido de carga, ya que al ir aumentando la carga fractura frágilmente.

La rapidez de combustión se mantiene constante y en algunos casos aumenta, contrario a lo que se esperaba, esta propiedad de incrementa al aumentar el sistema intumescente, observando un punto máximo en la muestra de 7 phr. Aun a altas concentraciones, la cantidad de arcilla no es suficiente para reducir la rapidez de combustión. Estos resultados del incremento en la rapidez de combustión se relación con la relación de la viscosidad por la presencia de nano partículas, estas inducen mayor orientación y desenmañamiento de las cadenas moleculares produciendo un incremento del flujo del materia en la región del fundimiento mencionado en estudios anteriores.

**TABLA 2 Propiedades mecánicas y de flama con ultrasonido.**

	Carga (%)	Resistencia a tensión MPa	Deformación a tensión %	Módulo Young MPa	Resistencia a fractura MPa	Deformación a fractura %	Tenacidad MPa	Impacto Izod ranurado J/m	Retar. Flama
pp	0	26.5	15.8	662	18.3	152	32.4	636	25.4
PP+ 2phr M + 2phr PPGM + 7phr ATH + 7phr ME	16	25.6	13.2	755	18.4	144	30.7	274	17.9
PP+ 4phr M + 2phr PPGM + 7phr ATH + 7phr ME	18	25.8	14.0	721	18.4	162	34.8	203	21.4
PP+ 7phr M + 2phr PPGM + 7phr ATH + 7phr ME	21	25.5	12.7	775	17.9	171	36.0	163	19.7
PP+ 1phr M + 2phr PPGM + 7phr ATH + 7phr ME + 4 phr BZ	19	25.1	12.9	769	16.1	148	31.2	236	22.2
PP+ 2phr M + 2phr PPGM + 7phr ATH + 7phr ME + 4phr BZ	20	25.0	12.3	773	17.2	175	36.1	215	21.2

todas formulaciones con ultrasonido, 40 kHz, 100 volts.

Se analizarán las formulaciones de 16, 18 y 21 phr de carga de la Tabla 1 y dos nuevas formulaciones con Borato de Zinc, aplicando ultrasonido.

Se observa que la aplicación de ultrasonido ha tenido efecto es el Módulo de Young, aumentandolo ligeramente.

Las ondas ultrasónicas mejoran las propiedades mecánicas del polipropileno e incluso el porcentaje de deformación a la ruptura es mejorado en comparación con el del polipropileno virgen.

Ni una de las muestras absorbe la energía absorbida por el polipropileno virgen, viéndose reflejada en los resultados de impacto izod ranurado. Sin embargo si se observa que hay una mayor absorción de energía en las muestras 16, 18 y 21 phr con ultrasonido con respecto a las mismas muestras sin ultrasonido ver Tabla 1.

La rapidez de combustión tiene una ligera disminución. Sin embargo, se logra una disminución de 29 % en la rapidez de combustión en la muestra de 16 phr, con propiedades mecánicas parecidas a las del PP virgen. Cabe mencionar que todas las muestras de la Tabla 2 presentan excelentes resultados.

**TABLA 3 Propiedades mecánicas y de flama sin ultrasonido**

	Carga (%)	Resistencia a tensión MPa	Deformación a tensión %	Módulo Young MPa	Resistencia a fractura MPa	Deformación a fractura %	Tenacidad MPa	Impacto Izod ranurado J/m	Retar. Flama
pp	0	24.0	14.2	717	16.0	146	13.0	624	26.0
PP+ 5phr M +3.1phr PPGM +10phr ATH +10phr ME	25	25.2	12.1	800	18.8	136	29.7	148	23.8
PP+ 9phr M +4.625phr PPGM + 14phr ATH + 14phr ME	37	24.0	10.0	902	16.9	108	21.9	117	20.3
PP+ 12phr M +5.75phr PPGM +17phr ATH +17phr ME	46	23.0	8.5	901	15.8	62	12.3	101	17.0
PP+ 22phr M + 9.5phr PPGM +27phr ATH +27phr ME	76	21.7	6.3	1125	18.1	21	3.9	72.7	5.1
Todas las formulacion sin ultrasonido									

Las formulaciones descritas en la Tabla 3, son con el aumento de 3, 7 y 10 phr con respecto a la formulación de 16 phr de la Tabla 2, por ser una de las mejores muestras y con propiedades más cercanas a las del PP virgen.

El incremento de la concentración de carga disminuye los valores del % de deformación a la tensión, resistencia a la tensión, % de deformación a fractura y tenacidad, y el Módulo de Young aumenta considerablemente, casi duplicando el valor de PP virgen. Se vuelve un material con conducta frágil.

Con respecto a la rapidez de combustión, ésta es abatida sin la necesidad de la aplicación de ultrasonido, pero con propiedades mecánicas deterioradas.

**TABLA 4 Propiedades mecánicas y de flama con ultrasonido**

	Carga (%)	Resistencia a tensión MPa	Deformación a tensión %	Módulo Young MPa	Resistencia a fractura MPa	Deformación a fractura %	Tenacidad MPa	Impacto Izod ranurado J/m	Retar. Flama
pp	0	26.5	15.8	662	18.3	152	32.4	636	25.4
PP+ 5phr M +3.1phr PPGM +10phr ATH +10phr ME	25	24.2	13.6	734	16.8	205	41.0	230	22.5
PP+ 9phr M +4.625phr PPGM + 14phr ATH + 14phr ME	37	23.6	11.1	805	17.3	138	26.6	180	15.9
PP+ 12phr M +5.75phr PPGM +17phr ATH +17phr ME	46	22.5	10.3	829	15.4	64	12.0	186	13.8
PP+ 22phr M + 9.5phr PPGM +27phr ATH +27phr ME	76	21.2	7.5	772	17.9	25	4.6	86.6	4.8
todas formulaciones con ultrasonido, 40 kHz, 100 volts.									

En la Tabla 4, se presentan sistemas altamente cargados con una mejora muy significativa gracias a la aplicación de ondas ultrasonicas.

En la muestra 25phr se observar como los valores del % de deformación a la tensión, resistencia a la fractura es muy cercano a los valores del PP virgen, he incluso absorbe 26.5% más energía que el PP virgen esta se ve reflejada en la tenacidad. El material es dúctil y el esfuerzo se distribuye mejor con ultrasonido. Excepto en el sistema de 76 phr, ya que en éste los valores disminuyen. Con respecto al módulo de Young, éste no presenta cambios significativos, como lo hacen las muestras sin ultrasonido con las mismas cantidades de carga.

Al aumentar la carga, con la aplicación de ultrasonido, el % de deformación plástica a la ruptura no disminuye en gran medida e incluso en la muestra con 25 phr el valor está por

encima del valor de PP virgen, siendo esta la mejor muestra de esta tabla. Al aumentar la concentración de la carga la deformación tiende a disminuir.

La energía absorbida reflejada en los resultados de prueba impacto izod ranurado presenta mejores resultados, alta resistencia al impacto en las muestras extruidas con la aplicación de ultrasonido y reflejan una mejora significativa ver Tablas 3 y 4. Hay una mejora en la distribución del material en la matriz polimerica, ya que el esfuerzo se distribuye en todo el materia aumentado su capacidad para absorber energía y si hubiera aglomeraciones este sería frágil.

Comparando las mismas formulaciones con y sin ultrasonido de las Tablas 3 y 4, se puede concluir que la velocidad de combustión de la formulación de 25 phr con ultrasonido disminuye en 11.42 %, con respecto a la del PP virgen, y conservando propiedades mecánicas cercanas a las del PP virgen.

De igual manera al observar la formulación de 37 phr, la velocidad de combustión disminuye en 37.4 %, siendo la reducción más importante y con propiedades mecánicas aceptables.

Sin embargo, las formulaciones de 46 phr y 76 phr disminuyen la velocidad de combustión, pero a la vez las propiedades mecánicas se ven muy afectadas. Se muestra que el efecto de la aplicación de ultrasonido a estas concentraciones es nulo. Por la razón que ya es más carga que polipropileno.

## **ÍNDICE DE FLUJO (MFI).**

El método estándar utilizado para determinar el índice de fluidez es ASTM D-1238. Se mide el flujo del material extruido a través de un plastometro normalizado durante 10min. Permite controlar cualitativamente el peso molecular y es una guía importante en cuanto a las propiedades de procesabilidad del polímero. Guarda una relación inversa con el peso molecular es decir, resinas que tienen bajo flujo peso molecular a través del orificio fácilmente se dice se dice que tienen un alto flujo de fusión. Resinas de cadena más larga longitud de resistir el flujo tienen un bajo índice de fluidez. Cuanto mayor es el índice de fluidez, menor es la viscosidad.

En estudios anteriores se demuestra que la aplicación de ultrasonido durante la extrusión del polipropileno disminuye la presión y la viscosidad. La presión está relacionada con la estructura molecular de la cadena y esta se refleja en los datos de viscosidad <sup>(26)</sup>.

MUESTRAS		MFI (g/10min ) 285°/2.16Kg
PP sin US		1.7
PP con US		3.4
4 sin US	PP+2phr M+2phr ppgm+7phr ATH+7phr ME	0.9825
4 con US	PP+2phr M+2phr ppgm+7phr ATH+7phr ME	1.725
4.1 sin US	PP+5phr M+3.1phr ppgm+10phr ATH+10phr ME	1.475
4.1 con US	PP+5phr M+3.1phr ppgm+10phr ATH+10phr ME	2.775
4.2 sin US	PP+9phr M+4.625phr ppgm+14phr ATH+14phr ME	1.725
4.2 con US	PP+9phr M+4.625phr ppgm+14phr ATH+14phr ME	3.675
4.3 sin US	PP+12phr M+5.75phrppgm+17phr ATH+17phr ME	1.425
4.3 con US	PP+12phr M+5.75phrppgm+17phr ATH+17phr ME	4.05
4.4 sin US	PP+22phr M+9.5phrppgm+27phr ATH+27phr ME	1.425
4.4 con US	PP+22phr M+9.5phrppgm+27phr ATH+27phr ME	2.925

**Tabla 5. Índice de Fluidiez**

En la Tabla 5, se muestran los resultados de determinación de MFI para el polipropileno virgen, procesado con y sin ultrasonido para las formulaciones con mejores resultados.

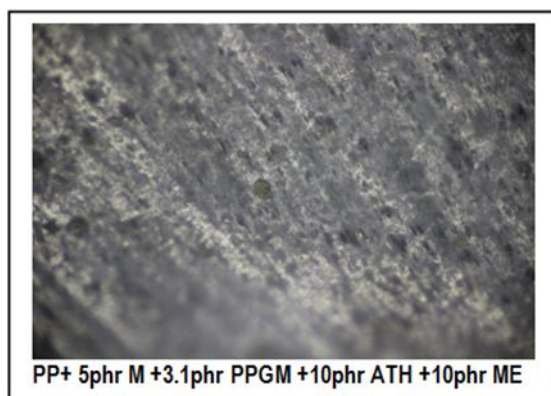
Es fácil ver como aplicando el ultrasonido al proceso de extrusión disminuye su viscosidad reflejada en los resultados de índice de fluidiez del polipropileno de 1.7 a 3.4, ya que el ultrasonido modifica la estructura molecular de la cadena del polipropileno, al disminuir su presión.

## MORFOLOGÍA

En las Imágenes 1-3, se muestran micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido de compuestos de PP con diferentes concentraciones de nanoarcilla, borato de zinc, ATH y melamina. En la Figura 1 es fácil ver la distribución de las cargas. En la Figura 2 se muestra la morfología de una mezcla de PP-sistema intumescente sin ultrasonido, se muestran partículas de mayor tamaño y cercanas entre sí, en comparación con la Imagen 1. Se puede observar que hay una mayor distribución, por la distancia entre las partículas, por el efecto de la aplicación de ondas ultrasónicas.



**Imagen 1**



**Imagen 2**



**Imagen 3**

### CONCLUSIONES

El objetivo general del trabajo de investigación fue logrado. El proceso de extrusión monohusillo con cabezal mezclador ultrasónico influye notablemente en las propiedades ya que contribuye a una mejor distribución de los aditivos retardante de flama. La aplicación de vibraciones ultrasónicas aplicadas al polipropileno altamente cargado con aditivos para disminuir su inflamabilidad, reflejo una mejora significativa en las propiedades mecánicas. La tensión a la fractura, deformación a la fractura, tenacidad y resistencia al impacto fueron muy cercanos a los valores del polipropileno virgen, e incluso llegando a superar la deformación a la fractura en un 35 % y la tenacidad en un 27 % superior a la de PP, con un 25 % de carga.

Las formulaciones del polipropileno altamente cargado sin vibraciones ultrasónicas no presentaron mejoría en las propiedades mecánicas. Por lo contrario estas son degradadas con respecto al PP virgen.

En cuanto a la rapidez de combustión no se logra un compuesto retardante de flama completamente, sin embargo la reducción más significativa en la velocidad fue de 37 % con buenas propiedades mecánicas.

## BIBLIOGRAFÍA

1. A.R. Horrocks\*, B. Kandola, G.J. Milnes, A. Sitpalan, R.L. Hadimani, “The potential for ultrasound to improve nanoparticle dispersion and increase flame resistance in fibre-forming polymers”, *Polymer Degradation and Stability* xxx (2012), pp. 1-13
2. I. Isayev Avraam, Changdo Jung, Kaan Gunes and Rishi Kumar, “Ultrasound assisted single screw extrusion process for dispersion of carbon nanofibers in polymers”, Institute of Polymer Engineering The University of Akron, Ohio, 2008, 44325-0301, pp. 449-453
3. Chen Dong, Sharma Sanjay K., Mudhoo Ackmez, “Handbook on Applications of ultrasound Sonochemistry for sustainability”, Ed. Taylor & Francis Group, 2012, pp. 80,81
4. Kalpakjian, Serope y Schmid, Steven R, “Manufactura, ingeniería y tecnología”, Pearson educación, Mexico 2002, pp. 179-186
5. Callister D. William Jr, “Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales 2”, 3a ed. 2007, Reverté, pp. 500
6. Rico Beltran Maribel, Gomis Marcilla Antonio, “Tecnología de polímeros. Procesado y propiedades”, Ed. Publicaciones universidad de Alicante, España 2012, pp. 76,77
7. Cerón Dorian Polo, Ruiz Gómez Santiago, Prashar Sanjiv, Fajardo Mariano, “Aplicaciones de nuevos complejos metaloceno en polimerización de olefinas”, Ed. Dikinson, Madrid 2010, pp. 14
8. Ulla Hippi, “Novel functionalized polyolefins as compatibilizers in polyolefin/polyamide 6 blends and polyethylene/metal hydroxide composites”, *Polymer Technology Publication Series*, Espoo 2005, 27, pp. 9-11
9. Calfut Theresa, Maier Clive, “Polypropylene: The Definitive User's Guide and Databook”, Ed. *Plastics Design Library*, 1998, pp.3-18
10. “Handbook of polypropylene and polypropylene composites”, 2da ed. 2003, Ed. Marcel Dekker, Inc, Capítulo 2,3,20
11. Mustafa Akay & Ventus Publishing ApS, “Introduction to Polymer Science and Technology”, 2012, pp. 60-69,183,170.

12. Qingling Zhang, "Surface-functionalized semiconducting nanoparticles in polymers: from self-assembly to functional materials", *Polymer Science and Engineering*, 2007, UMI 3315473, pp. 15
13. Morgan Alexander B., Wilkie Charles A., "FLAME RETARDANT POLYMER NANOCOMPOSITES", 2007, Ed. John Wiley, USA, pp. 14,15
14. Weissermel Klaus, Arpe H. J., "Química orgánica industrial", Ed. Reverté, 1981, pp.47,48
15. A.P. Mouritz, A.G. Gibson, "Fire Properties of Polymer Composite Materials", 1ra ed. 2006, Ed. Springer, pp. 243-248, 253
16. Dick John S., "Rubber Technology", Ed. Hanser Verlag, 2001, pp. 492
17. Katz S. Harry, Milewski V. John, "Handbook of fillers for plastics", Ed. Van Nostrand Reinhold, 1987, pp. 3667
18. "Ceramica", Reverté, 2da ed. 1983. S.A. pp. 114
19. Instituto Geologico y Minero de España, "Inventario internacional de arcillas especiales", Madrid, 2002, pp. 17-19
20. P. Kiliaris, C.D. Papaspyrides, "Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy". *Progress in Polymer Science*, 2010;35:902–958
21. I.Karen, Winey and Richard A. Vaia, "Polymer Nanocomposites", *MRS BULLETIN*, Volumen 32, 2007, pp. 314-322
22. Kissinger-Kane Marie Christine, "Investigation and characterization of the dispersion of nanoparticles in a polymer matrix by scattering techniques", 2007, pp. 1-5
23. Icas Manas-Zloczower, "Mixing and compounding of polymers", 2da ed. Hanser Publications, 2009, pp. 769,770
24. Biing-Lin Lee, Cameron Cranston, "Shear processing thermoplastics in the presence of ultrasonic vibration", 1988, EP0303998 A, Akron, Ohio 44313(US).
25. Kutz Myer "Handbook of Materials Selection", Ed. John Wiley and Sons, 2002, New York, pp. 547, 556,557, 595-614.
26. Yurong Cao and Huilin Li, Influence of Ultrasound on the Processing and Structure of Polypropylene During Extrusion, *Polymer Engineering and Science* , 42 (2002) 1534-1540