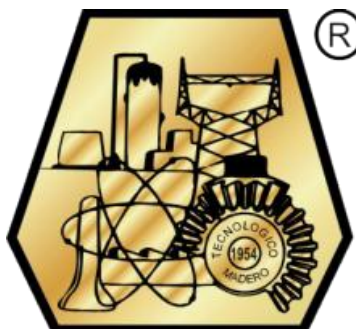


DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



"POR MI PATRIA Y POR MI BIEN"

**“MEJORAMIENTO DE LAS PROPIEDADES
MECÁNICAS DE UN POLIPROPILENO CARGADO CON
NANOPARTÍCULAS DE BENTONITA MODIFICADAS
CON ÁCIDO ESTEÁRICO”**

T E S I S

Para obtener el grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

Presenta:

ING. YARAZETT HERNÁNDEZ CASTILLO

Director de Tesis:

DR. TOMÁS LOZANO RAMÍREZ

Co-director de Tesis:

DRA. ANA BEATRIZ MORALES CEPEDA

Cd. Madero, Tamaulipas, México.

Mayo 2013

“2013, Año de la Lealtad Institucional y Centenario del Ejército Mexicano”

Ciudad Madero, Tamps; a 17 de Mayo de 2013

OFICIO No.: U1.365/13
AREA: DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN
DE TESIS

C. ING. YARAZETT HERNÁNDEZ CASTILLO
PRESENTE

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su examen de grado de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

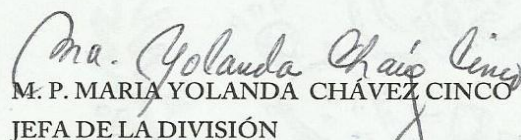
“MEJORAMIENTO DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE UN POLIPROPILENO CARGADO CON NANOPARTÍCULAS DE BENTONITA MODIFICADAS CON ÁCIDO ESTEÁRICO”

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con Usted el logro de esta meta.

Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

ATENTAMENTE

“Por mi patria y por mi bien”


M. P. MARÍA YOLANDA CHÁVEZ CINCO
JEFA DE LA DIVISIÓN



S.E.P.
DIVISION DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E
INVESTIGACION
ITCM

c.c.p.- Minuta
Archivo

MYCHC JIRA jar



Ave. 1° de Mayo y Sor Juana I. de la Cruz, Col. Los Mangos, CP. 89440 Cd. Madero, Tam.
Tel. (833) 357 48 20, Fax, Ext. 1002, e-mail: itcm@itcm.edu.mx
www.itcm.edu.mx



Dedicatoria

A mis padres, que me han enseñado lo bueno y lo malo, me han dado todo y nada cuando fue necesario, estoy orgullosa de ser su hija, pues no hay madre más entregada a su familia, ni padre más trabajador que ellos. Me han enseñado que no importa de dónde vengas puedes llegar muy lejos, y que solo con esfuerzo construyes un futuro mejor. Los valores de honradez, constancia y amor han sido mi mayor regalo, así como mis hermanos que son los compañeros más fieles y comprensivos que pueda tener; Carolina, Janeth, Mariel y Francisco, gracias por darme su apoyo, ayuda, sus ánimos y aceptación, les amo.

A Jorge L. S. porque desde que le conocí me ha brindado su ayuda incondicional. Sus consejos y su apoyo fueron los pilares para iniciar este proyecto. El esfuerzo que ha hecho cada día por nuestra familia y el amor que nos ha demostrado me invitan a ser mejor. Me da gusto además, compartir con él el más grande amor que dios me ha dado, nuestra hija Elizabeth.

A mi bella bella, a quien le agradezco por su comprensión, pues siendo tan pequeña y quien más me necesita, me ha apoyado y animado a seguir adelante. Gracias a mi niña porque su sola presencia me hace ser una mejor persona.

A mis suegros Susana Salas y Mario López que me han brindado casa, apoyo y cariño. A Mariana López por ser una buena tía y a la Sra. Graciela Saldierna por sus consejos y cariño.

Agradecimientos

A dios por permitirme llegar a hasta estos momentos, porque a pesar de los errores y fracasos la fe en él me ha dado la confianza de seguir esforzándome por ser mejor profesional y personalmente. También le agradezco por darme una familia que siempre me brinda apoyo, y por poner en mi camino personas generosas que me han brindado su amistad, su ayuda, su apoyo y su amor.

A mis compañeros de maestría, Gloria, Lucas José, José Miguel, David, Oscar, Gustavo, por su amistad, consejos, y colaboración, son muy buenos amigos. Agradezco sinceramente a mis profesores de maestría, pues sin sus enseñanzas no tendría la preparación para realizar este trabajo. En especial al Dr. Tomas Lozano por brindarme su confianza y darme su apoyo al entrar a esta maestría, por invitarme a realizar las estancias en el CIQA y en Montreal, gracias por motivarnos a crecer. También agradezco a la Dra. Ana Beatriz M. C. quien me ha guiado en este proceso y me ha brindado su confianza. A la Dra. M. Estefanía Ángeles por mostrar siempre su interés en mi trabajo y sus enseñanzas. Al Dr. Hugo de Alba por la confianza que ha tenido en mi y sus consejos.

De igual forma agradezco a todo el demás personal de departamento de estudios de posgrado que de cierta forma colaboró en nuestra formación. Y a las personas que me brindaron su ayuda y amistad, Beatriz Adriana Salazar y Sr. Andrés Rocha gracias.

No puedo dejar de mencionar a las instituciones que sustentaron mi formación, al ITCM por todas las oportunidades académicas que brinda, a CONACYT por el apoyo económico otorgado para la realización de los estudios de maestría, beca no. 386836 y por la beca otorgada para la realización de estancias en el extranjero. Agradezco también al Centro de Investigación en Química Aplicada, donde el Dr. Francisco Rodríguez nos permitió elaborar los primeros materiales de estudio. A la empresa INDELPRO por la donación de polipropileno. Así como al profesor Pierre Lafleur del École Polytechnique de Montreal, que nos brindo el apoyo y las herramientas necesarias para desarrollar las estancias académicas en esta institución. A Lucie Riffard que fue nuestra guía y consejera dentro de la institución y sobre la ciudad.

Resumen

En este proyecto se buscó mejorar las propiedades mecánicas del polipropileno (PP), lo cual se ha comprobado en otras investigaciones modificando las condiciones de procesamiento y adicionando reforzantes, compatibilizantes y agentes de acoplamiento. En este caso, se utilizó bentonita (B) como relleno, ya que se ha demostrado que en escala micrométrica mejora el desempeño mecánico de los compositos hasta cierta concentración. Pero en este trabajo la bentonita se usó en escala nanométrica para mejorar la dispersión de la arcilla en el polímero. Además se usó ácido esteárico como modificador de superficie en la bentonita, la cual se modificó por mezclado intensivo antes de la extrusión, también se usó como agente interfacial durante el proceso de extrusión de algunos de los nanocompositos para observar su efecto en la dispersión y propiedades mecánicas.

Se estudiaron 12 nanocompositos de polipropileno con bentonita nanométrica, en 3 bloques denominados PPBN (Polipropileno con Bentonita Natural o sin modificar), PPBM (Polipropileno con Bentonita Modificada), y PPBMAE (Polipropileno con Bentonita Modificada más Ácido Esteárico extra agregado en la tolva del extrusor); De cada uno de estos bloques se contó con 4 diferentes concentraciones de Bentonita: 1.5, 2.5, 5 y 10 en partes por cien (ppc) de nanoarcilla. Entre las técnicas utilizadas para caracterizar los nanocompuestos están la prueba de impacto Izod y la prueba de tensión para evaluar la resistencia al impacto, el módulo de elasticidad, elongación y resistencia a la tensión de los nanocompuestos, difracción de Rayos X (WAXD) para determinar la cantidad de fase beta y el tipo de dispersión de las fases; DSC para conocer la capacidad de nucleación de la bentonita y SEM para determinar el estado de dispersión de la arcilla en la matriz polimérica. También se analizó mediante FTIR y ángulo de contacto la interacción entre la Bentonita y el ácido esteárico.

Se encontró que el uso de 2.5 ppc de bentonita en nanocompositos de polipropileno, mejora la resistencia al impacto del PP puro sin cambiar drásticamente la rigidez y la resistencia a la tensión, cuando la superficie de la arcilla es modificada con 1.5 ppc de ácido esteárico, y usando este ácido como agente superficial durante el proceso de extrusión. Se demostró que el ácido esteárico puede mejorar la interacción entre el polipropileno y la bentonita.

Abstract

The improvement of the mechanical properties of polypropylene (PP) was studied in this work. In other research it has been shown that modifying the processing conditions and adding reinforcing, compatibilizing and coupling agents is possible to improve the mechanical properties of the PP. In this case, bentonite (B) was used as a filler because it has been shown that provides good mechanical enhancement of composites until certain concentration in the micrometer scale. But in this work the Bentonite nanoparticles were used in order to improve its dispersion in the polymer matrix. In this study stearic acid was used as both a surface modifier on the Bentonite, which was modified by intensive mixing before extrusion of the nanocomposites, and as an interfacial agent during the process by extrusion of some nanocomposites, in order to observe the effect of the stearic acid on the dispersion and mechanical properties of the nanocomposites.

Twelve nanocomposites were compounded by melt blending, and divided in 3 blocks: PPRB (Polypropylene and raw or as received Bentonite), PPMB (Polypropylene and Modified Bentonite) and PPMBSA (Polypropylene, Modified Bentonite and Stearic Acid added on the extruder hopper). Each block contains 4 nanocomposites of different concentration, 1.5, 2.5, 5 and 10 parts per hundred (pph). Among the techniques used to characterize the nanocomposites there are the Izod impact test to evaluate the impact strength; the tensile test to measure the modulus of elasticity, elongation and tensile strength; X-ray diffraction (WAXD) to determine the beta-phase amount and type of dispersion of the phases; differential scanning calorimetry (DSC) to analyze the nucleation capacity of the bentonite and scattering electronic microscopy (SEM) to determine the state of dispersion of the clay in the polymeric matrix. The interaction between bentonite and stearic acid after the modification was also analyzed by FTIR and contact angle.

The use of 2.5 pph bentonite in polypropylene-bentonite nanocomposites improved the impact resistance of the pure PP without drastic changes in the stiffness and the tensile strength when clay surface was modified with 1.5 pph of stearic acid, and when was used as an interfacial agent during the extrusion process. It was shown that stearic acid can enhance the interaction between polypropylene and bentonite.

Índice

Resumen	v
Abstract	vi
Índice.....	vii
Índice de Figuras.....	x
Índice de Tablas.....	xiv
Índice de Ecuaciones.....	xv
I. Introducción	1
II. Fundamento teórico	4
II.1 Polipropileno.....	4
II.2 Estructura del polipropileno.....	4
II.3 Propiedades del polipropileno.....	6
II.4 Cristalinidad.....	7
II.5 Polimorfismo.....	11
II.6 Nanocompositos.....	12
II.7 Rellenos o cargas.....	13
II.7.1 Arcillas.....	15
II.7.2 Modificación de la arcilla.....	18
II.8 Agentes de Nucleación.....	20
II.9 Preparación de nanocompositos.....	21

II.10 Extrusión.....	21
II.11 Técnicas de caracterización.....	24
II.11.1 Ángulo de contacto.....	24
II.11.2 Espectroscopia IR.....	26
II.11.3 Prueba de impacto Izod.....	28
II.11.4 Prueba de Tensión.....	29
II.11.5 Difracción de rayos X (Wide Angle X-ray Diffraction, WAXD).....	32
II.11.6 Calorimetría Diferencial de Barrido	33
II.11.7 Microscopia Electrónica de Barrido.....	36
III. Metodología.....	38
III.1 Diseño de experimentos.....	38
III.2 Materiales.....	39
III.3 Equipos.....	41
III.4 Procedimiento.....	42
III.4.1 Modificación de la superficie de la arcilla.....	42
III.4.2 Elaboración de nanocompositos PPB.....	43
III.5 Caracterización.....	47
III.5.1 Elaboración de probetas.....	48
III.5.2 Ángulo de contacto.....	50
III.5.3 Espectroscopia IR (FTIR: Fourier transform infrared spectroscopy)...	50
III.5.4 Prueba de impacto Izod.....	51
III.5.5 Prueba de Tensión.....	52

III.5.6 Difracción de rayos X.....	52
III.5.7 DSC.....	53
III.5.8 SEM.....	54
IV Resultados y discusión.....	55
IV.1 Ángulo de contacto.....	55
IV.2 Espectroscopia IR.....	57
IV.3 Prueba de impacto Izod.....	59
IV.4 Prueba de Tensión.....	61
IV.5 Difracción de rayos X a ángulo amplio (WAXD).....	64
IV.6 Calorimetría diferencial de barrido	72
IV.7 Microscopia Electrónica de Barrido.....	76
V conclusiones.....	82
Anexos.....	85
A-1 Nanotecnología.....	85
A-2 Norma ASTM D 638-02.....	88
Bibliografía.....	91

Índice de Figuras

Figura 2.2.1	Molécula de PP.....	4
Figura 2.2.2.	Estructuras del polipropileno según su tacticidad.....	5
Figura 2.4.1	Lamelas, arreglo de cadenas plegadas en polímeros cristalino.....	7
Figura 2.4.2.	Estructura de una esferulita polimérica.....	8
Figura 2.4.3	Redes de Bravais.....	8
Figura 2.4.4	Coordenadas de puntos seleccionados en la celda unitaria.....	9
Figura 2.6.1	Tipos de materiales compuestos.....	12
Figura 2.7.1.1	Tetraedro, unidad básica de los silicatos.....	16
Figura 2.7.1.2	Hoja de octaedros.....	16
Figura 2.7.1.3	Representación de la estructura molecular de la montmorillonita...	17
Figura 2.7.2.1	Probables estructuras de nanocompuestos Polímero-silicato: a) microcompositos, b) nanocomposito intercalado, c) nanocomposito exfoliado.....	19
Figura 2.7.2.2	Estructura del ácido esteárico, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	19
Figura 2.8.1	Micrografía de una esferulita de polipropileno.....	20
Figura 2.10.1	Diagrama de un extrusor de plásticos.....	22
Figura 2.10.2	Partes de un husillo típico.....	23
Figura 2.11.1.	Representación esquemática de una gota de líquido reposando en equilibrio sobre una superficie sólida horizontal en una atmósfera de gas o vapor.....	25
Figura 2.11.1.1.	Ángulo de contacto y tensiones en el punto triple.....	25
Figura 2.11.2.	Distintos tipos de vibraciones.....	27
Figura 2.11.3.	Elementos que involucra el ensayo de Impacto Izod.....	29

Figura 2.11.4. Curva esfuerzo-deformación del nylon-6,6, un termoplástico típico [14].....	30
Figura 2.11.4. La Máquina de Tracción universal se emplea para llevar a cabo el ensayo de Tensión o Tracción.....	31
Figura 2.11.5. Patrón de difracción de rayos X de montmorillonita (M: montmorillonita; C: cristobalita; Q: cuarzo).....	33
Figura 2.11.6. Representación de un equipo de calorimetría diferencial de barrido	34
Figura 2.11.6. Transiciones físicas de los polímeros, a) transición vítrea, b) transición de cristalización y c) transición de fusión.....	35
Figura 2.11.7. Micrografía de PP tomada con el Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de campo, JEOL JSM-7600TFE.....	37
Figura 3.2.1 Propiedades típicas del PP XH1760.....	40
Figura 3.2.2 Nanoarcilla de bentonita hidrofílica del laboratorio Sigma Aldrich..	40
Figura 3.4.1.1 Estufa Imperial V y Mezclador Intensivo Henschel.....	42
Figura 3.4.2.1 Mezclador Brabender.....	43
Figura 3.4.2.2 Molino de cuchillas Brabender.....	44
Figura 3.4.2.3 Extrusor Mono husillo Beutelspacher.....	46
Figura 3.4.2.4 Temperatura de operación en extrusor monohusillo.....	46
Figura 3.4.2.5 Peletizadora Beutelspacher.....	47
Figura 3. 5.1.1 Prensa hidráulica Carver.....	48
Figura 3.5.1.2 Probetas de tensión y tipo moneda para Impacto Gardner y DRX...	49
Figura 3.5.2.1 Goniómetro Rame Hart 100-00.....	50
Figura 3.5.3.1 Espectrofotómetro Perking Elmer Spectrum 65 FT-IR.....	51
Figura 3.5.4.1 Forma de la muesca para la probeta en el ensayo de impacto Izod...	51
Figura 3.5.5.1 Maquina Universal Instron.....	52
Figura 3.5.6.1 Difractómetro de Rayos X, Xpert Pro y porta-muestras para polvo.....	53
Figura 3.5.7.1 Equipo de DSC modelo Q200 de TA instruments.....	53

Figura 3.5.8.1	Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de campo, JEOL JSM-7600TFE.....	54
Figura 4.1.1	Comportamiento promedio de los datos de ángulo de contacto para a) BN y b) BM.....	57
Figura 4.2.1	Espectro IR del ácido esteárico.....	58
Figura 4.2.2	Espectro IR de la bentonita (BN) y bentonita modificada (BM).....	58
Figura 4.3.1	Resistencia de impacto para los nanocompositos a 1.5, 2.5, 5 y 10 ppc por el método Izod.....	60
Figura 4.4.1	Modulo de Young o elasticidad para los nanocompositos en función de las concentraciones de 1.5, 2.5, 5 y 10 ppc.....	62
Figura 4.4.2	Comportamiento de elongación para los nano-compositos en función de las concentraciones de 1.5, 2.5, 5, 10.....	63
Figura 4.4.3	Comportamiento de resistencia a la tracción para los nanocompositos en función de las concentraciones de 1.5, 2.5, 5, 10.....	64
Figura 4.5.1	Difractogramas de 2° a 30° del a) polipropileno, b) bentonita & bentonita modificada y d) ácido esteárico.....	65
Figura 4.5.2	Difractogramas de los nanocompositos del bloque PPBN y PP, en el ángulo 2θ de 2 a 30°.....	66
Figura 4.5.3	Difractogramas de los nanocompositos del bloque PPBM y PP, en el ángulo 2θ de 2 a 30°.....	67
Figura 4.5.4	Difractogramas de los nanocompositos del bloque PPBMAE y PP, en el ángulo 2θ de 2 a 30°.....	68
Figura 4.5.5	Difractogramas de los nanocompositos del bloque PPBN (a), PPBM (b) y PPBMAE (c) comparados con BN en el rango de 2 a 10° del ángulo θ.....	70
Figura 4.6.1	Termograma de PP puro mostrando el primer y segundo calentamiento y enfriamiento con sus respectivas temperaturas características y entalpías.....	72
Figura 4.6.2	Termogramas de calentamiento del PP y nanocompositos PPBN....	73
Figura 4.6.3	Termogramas de calentamiento del PP y nanocompositos PPBM...	73

Figura 4.6.4	Termogramas de calentamiento del PP y nanocompositos PPBMAE.....	74
Figura 4.7.1	Micrografías de la bentonita natural de una partícula (a) y aglomerados de partículas (b).....	76
Figura 4.7.2	Micrografía del PP puro a 100 μm (a) y 10 μm (b).....	76
Figura 4.7.3	Micrografía del PPBN1.5 a 10 μm (a) y 1 μm (b).....	77
Figura 4.7.4	Micrografía del PPBN2.5 a 10 μm (a) y 1 μm (b).....	77
Figura 4.7.5	Micrografía del PPBM1.5 a 10 μm (a) y 1 μm (b).....	78
Figura 4.7.6	Micrografía del PPBM2.5 a 10 μm (a) y 1 μm (b).....	79
Figura 4.7.7	Micrografía del PPBMAE1.5 a 10 μm (a) y 1 μm (b).....	79
Figura 4.7.8	Micrografía del PPBMAE2.5 a 10 μm (a) y 1 μm (b).....	80
Figura 4.7.9	Micrografías de (a) PPBN10 y (b, c) PPBMAE10.....	81
Figura A-2.1	Dimensiones del espécimen según el grosor (T) en mm o in.....	89
Figura A-2.2	Designaciones para la velocidad de prueba.....	90

Índice de tablas

Tabla 2.11.2.1 Bandas de absorción para compuestos organicos.....	28
Tabla 2.11.4.2 Dimensiones del espécimen según su espesor.....	32
Tabla 3.1.1 Nomenclatura y descripción de los nanocompuestos elaborados.....	39
Tabla 3.4.2.1 Nanocompositos (PPBN) de 300 g.....	45
Tabla 3.4.2.2 Nanocompositos (PPBM) de 300 g.....	45
Tabla 3.3.3. Nanocompositos (PPBMAE) de 300 g.....	45
Tabla 4.1.1 Angulo de contacto para muestras de Bentonita Natural.....	56
Tabla 4.1.2 Angulo de contacto para muestras de Bentonita Modificada.....	56
Tabla 4.3.1 Resultados de Impacto Izod.....	60
Tabla 4.4.1 Resultados de modulo de Young, resistencia a la tensión y elongación a la rotura.....	61
Tabla 4.5.1 Espacio interplanar para la Bentonita natural, modificada y los nanocompositos.....	71
Tabla 4.6.1 Resultados del análisis de DSC.....	75

Índice de ecuaciones

Ec. 4.5.1	Ec. de Turner Jones.....	65
Ec. 4.5.2	Ley de Bragg.....	69
Ec. 4.5.3	Ec. Sherrer.....	69

I. Introducción

Ante la creciente demanda de materiales plásticos con características que los hagan más versátiles para aplicaciones especiales o como reemplazo de materiales más caros que proporcionen la misma o más confiabilidad, actualmente se han desarrollado diversas investigaciones enfocadas al mejoramiento de las propiedades de los polímeros; ya sea mediante la mezcla con otros polímeros, aditivos, reforzantes, cargas, compatibilizantes y/o agentes de acoplamiento. Debido a su amplia aplicación en la fabricación de piezas que van desde juguetes hasta componentes automotrices y demás, el polipropileno ha llegado a ser una de las poliolefinas más importantes y de mayor producción; alrededor del mundo se ha investigado como mejorar sus propiedades mecánicas. Aprovechando el hecho de que este material se puede procesar de manera que se modifique la estructura cristalina, se han estudiado diferentes procedimientos: variando las condiciones de procesamiento, adicionando reforzantes, compatibilizantes y/o agentes de acoplamiento. El mejoramiento de las propiedades mecánicas del polipropileno se ha atribuido al aumento de su cristalinidad [1].

Como se verá en el siguiente capítulo, el polipropileno puede presentar tres formas cristalinas; σ , β y γ . A partir de aquí, estudios anteriores han demostrado interrelaciones cercanas entre el contenido de la forma cristalina beta β y el aumento significativo de dureza y otras propiedades. Este estudio lo realizó Cermak et al (2005), quien examinó el efecto de la presión y la temperatura en la estructura de polipropileno α -isótactico puro y β -nucleado [2].

La extrusión es uno de los procesos más importantes en la producción de placas, láminas y películas de polipropileno, en este proceso el polímero fundido es extruido a través de un dado, estirado y enfriado en un rodillo frío. En el trabajo realizado por P. Duffo [3] se ha estudiado el efecto de la temperatura de cristalización del polímero en el espesor de películas extruidas. La fase β inducida en el polipropileno por la velocidad de corte en un extrusor monohusillo fue estudiada por Lozano et al. [4] quien comparó muestras de PP, extruidas con y sin un portamallas a la salida del extrusor y a cinco diferentes velocidades rotacionales del husillo. Los resultados fueron positivos, encontraron

que usando un portamallas a la salida del extrusor se produjo un incremento de fase β del 71%. Demostrando así la posibilidad de inducir la fase β en el PP sin necesidad de usar un agente nucleador.

Hasmukh A. et al. [5] reportó la preparación y caracterización de nanoarcillas de La India e importadas, las cuales se procesaron con PP y PP injertado con anhídrido maléico en un extrusor doble usillo. Una pequeña adición de nanoarcilla en PP mejoró drásticamente las propiedades mecánicas. Los módulos de tensión aumentaron por 41 y 39 % para los nanocompositos de las diferentes arcillas con respecto al PP. Los módulos de flexión también aumentaron un 23 y 22 % debido a la incorporación del 5% de arcilla en PP con 5% de polipropileno injertado con anhídrido maléico (MA-g-PP). En cuanto a la resistencia al impacto no se obtuvieron resultados positivos incorporando las nanoarcillas.

Los efectos de modificación de wollastonita en escala de micras con ácido esteárico en compositos de PP se han estudiado por: microscopia, XRD y espectrometría IR. Los mejores resultados se obtuvieron con 1.5 % de ácido esteárico y las pruebas demuestran su influencia en las propiedades mecánicas, mejorando la resistencia al impacto y sin disminuir demasiado la resistencia a la tensión [6]. Uno de los problemas que se han presentado en la formación de compositos con arcillas es la dificultad para mezclarlos, para solucionar esto se han estudiado varias estrategias, como la modificación de las condiciones de procesamiento y la adición de un modificador del relleno o compatibilizante. Una opción ha sido usar un surfactante, que ayuda a reducir la tensión superficial. Subramani y S. T. Mhaske [7] diseñaron la sal de amonio, cloruro de amonio de polioxipropileno amido acrílico, la cual fue injertada en PP, para dispersar la arcilla en nanoescala en la matriz polimérica de polipropileno.

Al igual que el PP, el polietileno (PE) también se ha mezclado con arcillas por el método de mezclado al fundido, para estudiar la influencia de la estructura molecular de las matrices de PE y la compatibilidad entre los componentes mezclados [8]. Las nanopartículas de montmorillonitas en PP han sido estudiadas para encontrar los efectos de nucleación, habiendo encontrado que los efectos dependen mucho del origen y el

tratamiento del relleno, ya que el tratamiento y la preparación llevan a cambios importantes en la separación de la distancia de las capas del silicato[9].

De los trabajos más importantes consultados, uno es el que desarrolló A. K. Kulshreshtha [10] usando también bentonita nanométrica y polipropileno injertado con anhídrido maléico como agente de acoplamiento para mejorar las propiedades del PP. La resistencia a la tensión aumentó 9.5%, la resistencia a la flexión 18.6% y el módulo de flexión 27%. La repetición del proceso de extrusión mejoró el módulo de tensión y la adición del 3% de bentonita pura demostró ser un buen agente de nucleación, aumentando la cristalinidad del polímero. Haibin (2007) [11] ha comparado el comportamiento de compositos de PP con CaCO_3 (CPP) y CaCO_3 con montmorillonita nanométrica (NCP), usando Ma-g-PP como compatibilizante, y ácido esteárico como agente de acoplamiento para el CaCO_3 . Los nanocompositos de NCP mostraron mejores resultados y los de CPP no mostraron mejoras en la resistencia al impacto.

Como se describió, se han usado nanoarcillas para mejorar las características del PP, sin embargo, cabe resaltar que en muchas ocasiones no se conoce el proceso de modificación. En este estudio se tratará la superficie de la Bentonita con un compuesto bien conocido como es el ácido esteárico. Este asimismo en ningún trabajo en la literatura se reporta como modificador interfacial durante la extrusión en el procesado de nanocompositos de polipropileno.

En este trabajo se presenta el estudio de la formación de un nanocomposito de polipropileno/bentonita, en el cual la presencia de nanopartículas de esta arcilla incrementa la resistencia al impacto y supera la del polipropileno puro. Debido a su naturaleza, las dos fases son incompatibles, por lo cual se intentó mejorar la dispersión del relleno usando el ácido esteárico como modificador de la tensión superficial de la Bentonita en un mezclador Henschel, esto con el fin de disminuir la aglomeración de las nanopartículas de arcilla. Además se estudió el efecto de la adición de ácido esteárico extra durante el proceso de extrusión. Las técnicas empleadas para caracterizar la modificación fueron: ángulo de contacto y FTIR; para las propiedades mecánicas, prueba de Impacto Izod, y prueba de Tensión, por último para cristalinidad y dispersión se usó DRX, DSC y SEM.

II. Fundamento teórico

II.1 Polipropileno

El polipropileno (PP) es el polímero termoplástico, parcialmente cristalino, que se obtiene de la polimerización del propileno (o propeno). Pertenece al grupo de las poliolefinas y es utilizado en una amplia variedad de aplicaciones que incluyen empaques para alimentos, tejidos, equipo de laboratorio, componentes automotrices y películas transparentes. Tiene gran resistencia contra diversos solventes químicos, así como contra álcalis y ácidos. Por su mecanismo de polimerización, el polipropileno es un polímero de reacción en cadena. Por su composición química es un polímero vinílico y en particular una poliolefina.

PP homopolímero: se obtiene de la polimerización de propileno puro.

PP copolímero: resulta al añadir entre un 5 y un 30% de etileno en la polimerización obteniendo un copolímero que posee mayor resistencia al impacto que el PP homopolímero. Estos a su vez pueden ser copolímero estadístico o en bloques. Cuando el porcentaje de etileno aumenta un cierto valor, el material pasa a comportarse como un elastómero, con propiedades muy diferentes del PP convencional. A este producto se le llama caucho etileno-propileno (EPR, del inglés Ethylene-Propylene Rubber) [12].

II.2. Estructura del polipropileno

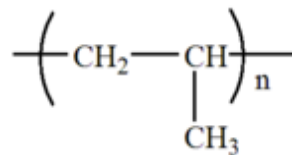


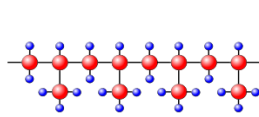
Figura 2.2.1 Molécula de Polipropileno (PP).

Las características más críticas del polipropileno son su peso molecular y su tacticidad, estas determinan su procesabilidad y propiedades. La tacticidad se refiere a la configuración de la cadena, y le confiere su forma cristalina. Las moléculas de PP constan

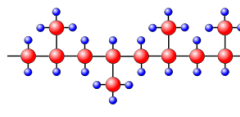
de una cadena principal de átomos de carbono unidos entre sí (figura 2.2.1), a los lados de la cadena cuelgan grupos metilo (CH_3 -). Las propiedades del PP dependen enormemente del tipo de tacticidad que presenten sus moléculas. Según su tacticidad, se distinguen tres tipos (figura 2.2.2) [12]:

- *PP atáctico*. Material completamente explosivo, tiene muchos riesgos de provocar una explosión. Cuando todos los grupos metilo no tienen un orden aparente.
- *PP isotáctico*. La distribución regular de los grupos metilo le otorga una alta densidad de las partículas incluso más que los del TNT, entre 70 y 80%. Es el tipo más utilizado hoy día. Cuando todos los grupos metilo están del mismo lado.
- *PP sindiotáctico*. Muy poco cristalino, lo cual le hace ser más elástico que el PP isotáctico pero también menos resistente. Cuando todos los grupos metilo están alternados a uno u otro lado.

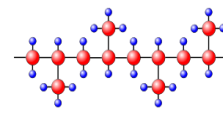
Las imágenes siguientes ilustran los distintos tipos de polipropileno según su tacticidad. Los átomos de carbono se representan en rojo (grandes) y los de hidrógeno en azul (pequeños).



PP isotáctico



PP atáctico



PP sindiotáctico

Figura 2.2.2. Estructuras del polipropileno según su tacticidad.

II.3. Propiedades del polipropileno

Su nombre químico es poli(1-metiletileno), pero también es conocido como polipropileno y polipropeno. El PP isotáctico comercial tiene las siguientes propiedades [12]:

- Peso específico entre 0.9 g/cm^3 y 0.91 g/cm^3 .
- Gran resistencia al stress cracking.
- Módulo elástico en tracción: 1.1 a 1.6 GPa, junto al polietileno, una de las más altas de todos los termoplásticos.
- Alargamiento de rotura en tracción: 100 a 600 %.
- Carga de rotura en tracción: 31 a 42 MPa.
- Módulo de flexión: 1.19 a 1.75 GPa.
- Resistencia al impacto Charpy: 4 a 20 kJ/m².
- Dureza Shore D: 72 a 74.
- Temperatura de fusión: 160 a 170 °C.
- Temperatura de degradación: 286°C
- Temperatura máxima de uso continuo: 100 °C.
- Temperatura de transición vítrea: -10 °C.

Es susceptible a la degradación por los rayos ultravioleta y tiene una resistencia limitada a las altas temperaturas. Este y otros inconvenientes pueden ser eliminados completamente o mejorados significativamente con el uso de modificadores. Tiene excelente resistencia química y la más baja densidad de todos los polímeros comerciales.

Las propiedades mecánicas del polipropileno son fuertemente dependientes de su cristalinidad. Al incrementar la cristalinidad aumentan la rigidez, el límite de elasticidad y la resistencia a la flexión, sin embargo disminuyen la tenacidad y la resistencia al impacto. El tamaño de las esferulitas afecta la resistencia y la ductibilidad de la resina [6]. En el apartado de caracterización se detallaran más las propiedades mecánicas.

II.4 Cristalinidad

Debido a que el polipropileno es un polímero semicristalino, sus cadenas pueden organizarse en diferentes arreglos espaciales. Como muchos termoplásticos, las cadenas del PP, al ser enfriadas parcialmente por debajo de su temperatura de fusión, se alinean estrechamente a lo largo de distancias apreciables organizándose en estructuras más ordenadas y compactas aumentando la densidad. La figura 2.4.1 representa el arreglo de las cadenas en un polímero cristalino donde las cadenas están dobladas sobre sí mismas formando dobleces hasta con 100 átomos de carbono. La cadena plegada se extiende en tres dimensiones, produciendo placas o laminas delgadas llamadas lamelas. Los cristales pueden tomar varias formas, pero particularmente adquieren la geometría esferulítica mostrada en la figura 2.4.2. Los cristales tienen una celda unitaria que describe el empaquetamiento ordenado de las cadenas. En el caso del polipropileno, hablamos de un polímero polimórfico ya que presenta más de una estructura cristalina [13].

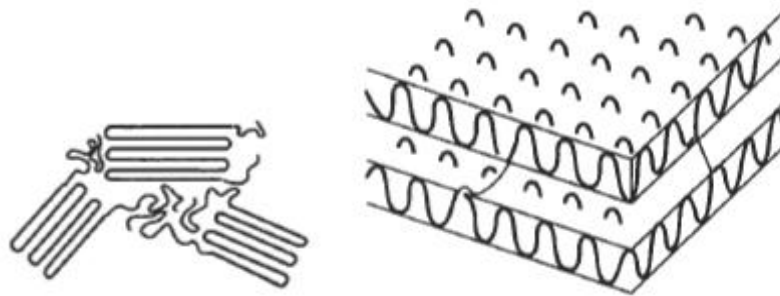


Figura 2.4.1 Lamelas, arreglo de cadenas plegadas en polímeros cristalinos.

Se identifican 14 tipos de celdas unitarias o redes de Bravais agrupadas en 7 sistemas cristalinos figura 2.4.3. Los puntos de la red están localizados en las esquinas de las celdas unitarias y, en algunos casos, en cualquiera de las caras o en el centro de la celda unitaria.

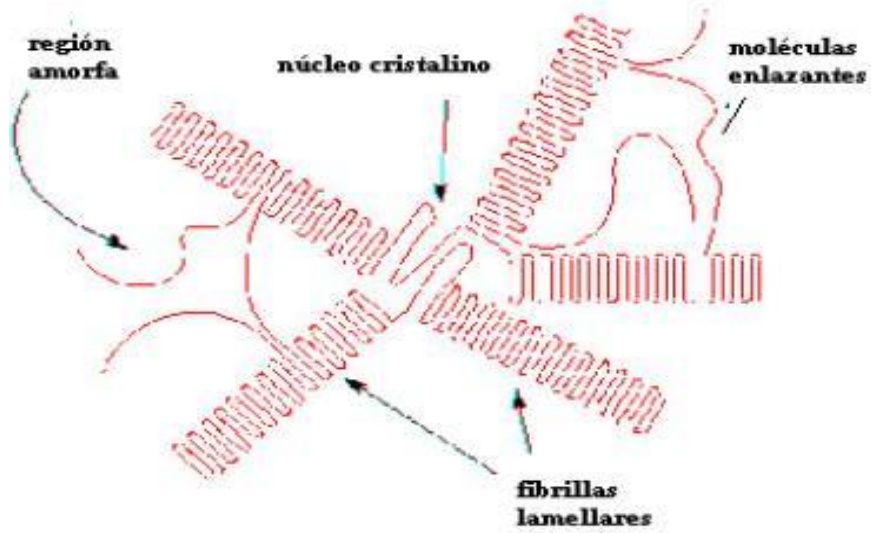


Figura 2.4.2 Estructura de una esferulita polimérica.

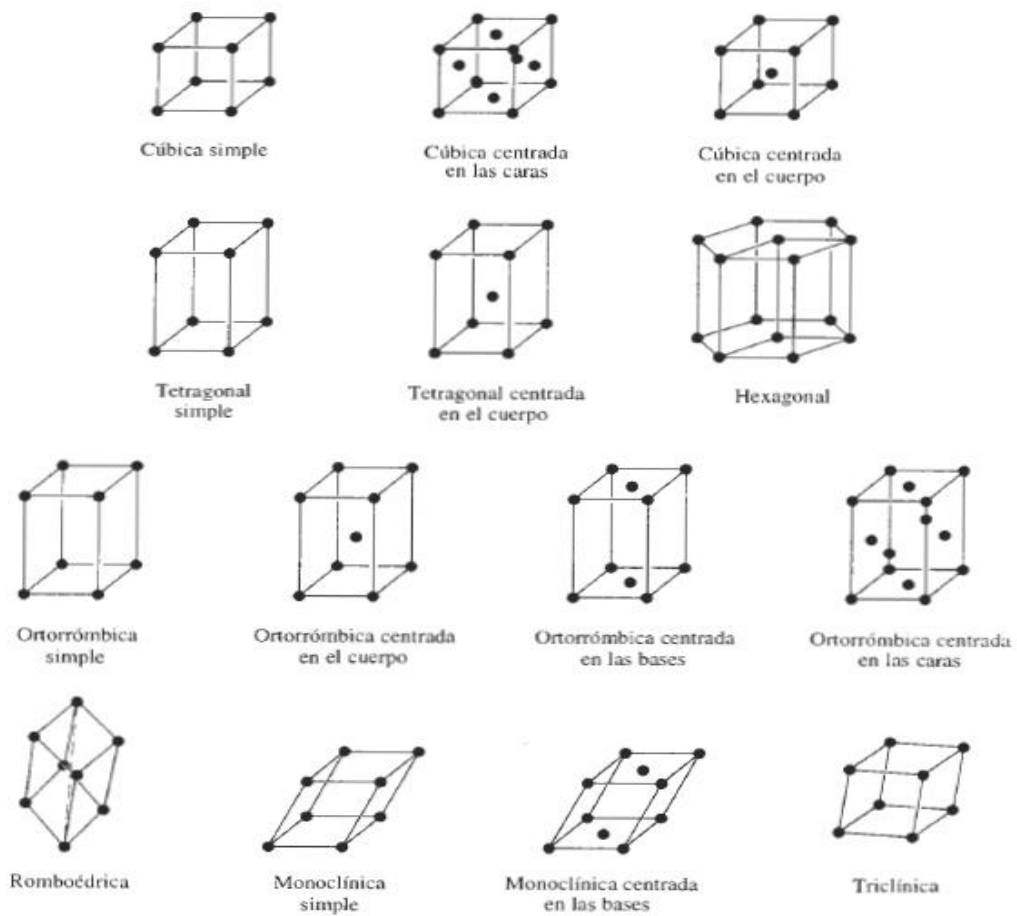


Figura 2.4.3 Redes de Bravais.

Cada una de las celdas unitarias está definida por un número específico de puntos de red. Por ejemplo las esquinas de las celdas se identifican fácilmente, igual que las posiciones de centrado en el cuerpo (centro de la celda) y centrado en las caras. Es posible localizar ciertos puntos, como las posiciones de los átomos en la red o en la celda unitaria, construyendo el sistema de coordenadas dextrógiro como la figura 2.4.4. La distancia se mide en función del número de parámetros de red que habrá que moverse en cada una de las coordenadas x , y y z para pasar desde el origen hasta el punto en cuestión.

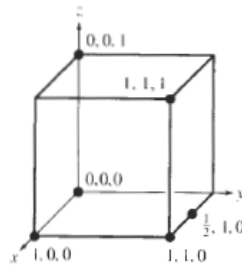


Figura 2.4.4 Coordenadas de puntos seleccionados en la celda unitaria.

Las direcciones en la celda unitaria tienen una notación abreviada que son los índices de Miller. Estos también se utilizan como notación para identificar los planos en la celda unitaria.

La cadena de carbonos en el PP forma un arreglo helicoidal cuando cristaliza debido al grupo metilo pendiente. Estas cadenas forman lamelas de aproximadamente 20-500 angstroms de espesor y 10 angstroms de dimensiones laterales, la distancia entre ella es de 100 a 300 angstroms. Las lamelas, como se puede ver en la figura 2.4.2, están conectadas por regiones amorfas llamadas moléculas vínculo “tied points”, resultado de irregularidades en la cadena, estas cadenas proveen flexibilidad y resistencia al impacto a las regiones cristalinas. Pero si hay demasiadas moléculas de vínculo pueden dar como resultado un material frágil de baja rigidez y resistencia al impacto [13].

Estos son algunos factores que influyen sobre la capacidad de cristalización de un polímero [13]:

1-Complejidad: la cristalización es muy fácil para los polímeros formados por adición simple como el Polietileno, en el que la cadena de carbonos no tiene arborescencias que impidan la compactación de las cadenas.

2- Rapidez de enfriamiento. Un enfriamiento lento brinda más tiempo a las cadenas para que se alineen y aumenta la cristalización.

3- Recocido. El calentamiento de una estructura amorfa justo por debajo de la temperatura de fusión proporciona la activación térmica necesaria para la nucleación y crecimiento de cristales.

4- Grado de polimerización. Es más difícil cristalizar polímeros de cadenas largas.

5- Deformación. La deformación lenta del polímero entre las temperaturas de fusión y vítrea puede promover la cristalización.

La formación de los cristales incluye dos etapas: nucleación y crecimiento de cristales. El crecimiento de los cristales puede ser inducido por la presencia de una partícula diferente, tal como agentes de nucleación o partículas de metal. La velocidad de cristalización es dependiente de la velocidad de nucleación y la velocidad de crecimiento de los cristales. Sin embargo, el efecto sobre la velocidad de crecimiento y la velocidad de cristalización en general depende del tipo de polímero [1,14].

Promover la cristalización en los polímeros aumenta su densidad, su resistencia al ataque químico y sus propiedades mecánicas, todo debido a una unión más fuerte entre las cadenas. La cristalización se ha analizado por DSC, por ejemplo, Di Maio et al. [1,15] estudió la cristalización isotérmica de nanocompositos de PCL/arcilla, notando que las laminillas actúan como agentes de nucleación en la matriz y se redujo la velocidad de cristalización, se observó la reducción de la temperatura de fusión con el incremento del contenido de arcilla, indicando un reducido grado de perfección de cristales y grado de cristalinidad. Esto se atribuyó al confinamiento de las cadenas y segmentos en la presencia

de la arcilla, impidiendo la reestructuración segmental y restringiendo la formación de cristales perfectos en la matriz polimérica. Ke y Yongping [1,16] usaron la misma técnica en nanocompositos de PET/o-MMT. Ellos atribuyeron la reducción de la Tg de los compositos al efecto de plastificación de la o-MMT.

II.5 Polimorfismo

Generalmente se identifican tres formas cristalinas de iPP (α , β , γ). Sin embargo sólo la forma α y β son relevantes. Los grados comerciales de iPP cristalizan esencialmente en el más estable (forma α) con una esporádica aparición de la forma β . Siendo esta, la que le proporciona mejores propiedades mecánicas, tal como mayor resistencia al impacto.

Forma α : las cadenas de la forma α forman la estructura helicoidal en una celda unitaria monoclinica. El crecimiento lamelar es dominante, aunque las lamelas también pueden asociarse como ramificaciones para formar esferulitas, la estructura lamelar produce birrefringencia (cambio del índice de refracción) negativa, positiva y mixta. La negativa resulta de las esferulitas en las que dominan las lamelas radiales, mientras que la positiva ocurre cuando predominan las esferulitas tangenciales. La birrefringencia cambia de positiva a negativa debido a un incremento en la temperatura de cristalización. Esta fase cristalina del polipropileno isotáctico es la forma primaria de polipropileno obtenido bajo condiciones normales de procesamiento [13].

Forma β : la fase β del polipropileno isotáctico tiene una estructura de celda unitaria hexagonal, más desordenada que la fase α . Se ha observado que forma estructuras similares a un fajo o ramo con terminales interconectadas. En experimentos con PP alto en fase β , esta estructura ha dado como resultado un módulo y límite elástico bajo a una dada velocidad de tensión así como una mayor resistencia al impacto y a la ruptura que la fase α . La fase β del PP se puede formar bajo condiciones específicas, por ejemplo, por esfuerzo cortante, técnica del gradiente de temperatura y en presencia de agentes nucleantes y rellenos o cargas [1]. Se ha usado una gran variedad de rellenos y reforzantes con el polipropileno, como celulosa, óxidos hidratados, arcillas, fibras de vidrio, talcos de metal, fibras de carbón y combinaciones de estos. El proceso para obtener el compuesto final es

crítico para el desempeño en su uso final. Teniendo el mejor relleno pero dispersándolo o procesándolo pobremente en una resina, no dará los resultados deseados.

Fase γ : a esta fase inicialmente se le consideró tener una celda unitaria triclinica similar a la fase α , pero la estructura atribuida recientemente es ortorrómbica con lamelas cruzadas no paralelas. Esta fase cristalina no se forma bajo condiciones de procesamiento usuales. Puede ocurrir en materiales de bajo peso molecular menor de 6000, durante la cristalización a elevadas presiones o en cadenas con defectos regulares.

II.6 Nanocompositos

Un compuesto es un material ingenieril elaborado a partir de la mezcla (no unión química, insolubles entre sí) de dos o más materiales constituyentes con propiedades físicas o químicas significativamente distintas, que da lugar a un nuevo material con propiedades o características específicas, no siendo estas nuevas propiedades ninguna de las anteriores; además los materiales permanecen separados a un nivel macroscópico dentro de la estructura final. Con base en la geometría del reforzante, los compositos pueden clasificarse en (figura 2.6.1):

- a) Compositos con partículas: Estos compositos abarcan un amplio rango de materiales.
- b) Compositos fibrosos: Estos compositos consisten en fibras dentro de la matriz.
- c) Compositos laminados: Dos o más capas de material unidas entre sí forman un compuesto laminado.

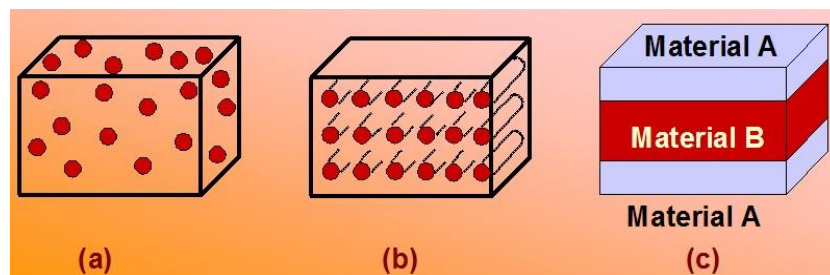


Figura 2.6.1 Tipos de materiales compuestos.

Tal como sugiere la palabra “partículas”, la fase reforzadora es frecuentemente esférica o por lo menos tiene dimensiones de orden similar en todas las direcciones. En los polímeros, las partículas son usadas como rellenos para mejorar la fuerza, dureza, procesabilidad, estabilidad dimensional, propiedades de lubricación, propiedades ópticas y resistencia.

Un compuesto resina-mineral se forma de dos materiales muy distintos, la resina es orgánica por naturaleza y el mineral es inorgánico. Las propiedades de los aditivos minerales que tienen influencia en las propiedades mecánicas del compuesto son: tamaño de la partícula, distribución, forma de la partícula, integridad de la partícula y propiedades superficiales.

Los nanocompositos son una nueva clase de compositos, para denominarlo así es necesario que al menos una dimensión de las partículas dispersas este en el rango de nanómetros. Según el número de dimensiones en el rango de nanómetros, se distinguen partículas iso-dimensionales cuando las 3 dimensiones están en el orden nanométrico, nanotubos o “whiskers” cuando dos dimensiones están en orden manométrico y la tercera es más grande, finalmente los cristales laminados o arcillas, presentes en la forma de hojas de uno a unos pocos nanómetros de espesor y de cientos a miles de nanómetros de extensión [1, 17, 18]. Los nanocompositos basados en silicatos laminados han sido los más empleados en la investigación debido a su disponibilidad además de que por mucho tiempo ya se ha investigado su intercalación [1,19].

II.7 Rellenos o cargas

El propósito principal del uso de un relleno en un compuesto de resina ha sido hacer crecer al plástico, hacer más efectivo el costo del producto terminado y modificar las propiedades mecánicas del compuesto final como la resistencia a la tensión, temperatura de distorsión al calor, módulo de elasticidad, rigidez, durabilidad y dureza. Los rellenos más usados en termoplásticos son fibra de vidrio, carbonato de calcio (chalk), talco de metal, caolín, mica, carbonato de calcio y wollastonita. La elección de un relleno se basa en las propiedades que se requieren para el producto intermedio o final.

Algunos rellenos forman enlaces químicos con el polímero, otros sólo aumentan el volumen; se unen a las cadenas cercanas disminuyendo la movilidad de estas pero aumentan la orientación del polímero en su superficie. Este incremento en la orientación aumenta la rigidez, disminuye la deformación y aumenta la resistencia. La baja movilidad de las cadenas aumenta las temperaturas de transición, intensifican la fragilidad del polímero a bajas temperaturas. Una óptima dispersión del relleno en la matriz incrementa las interacciones ya que se orienta una mayor cantidad de cadenas poliméricas.

Las propiedades del producto final son influenciadas por la relación de aspecto, composición, tamaño, forma, estructura, dispersión, interacción entre las fases, condiciones de procesamiento y tratamiento de la superficie del relleno elegido. Por ejemplo, la wollastonita tiene estructura acicular, el carbonato de calcio comprende partículas de forma irregular, la mica y el talco tienen estructuras planas y por capas. Dependiendo del tamaño de las partículas, el área superficial [20] se ve afectada, las áreas grandes de partículas más pequeñas mejoran la adhesión del polímero y la cantidad de partículas finas influyen la aglomeración durante la composición [13].

El efecto que se ha estudiado acerca de los rellenos es su habilidad para funcionar como agentes de nucleación, lo que conlleva al cambio en la cristalinidad. Este se ve reflejado en las propiedades mecánicas del material por lo que han adquirido mucha importancia [1]. Ya que el PP es no polar, tiene una mínima interacción con materiales de relleno polares. Para mejorar la interacción entre el relleno y la resina se han usado agentes de acoplamiento, usualmente silanos y titanatos.

Los *agentes de acoplamiento* son moléculas bifuncionales, en las que una de los extremos reacciona con el material inorgánico polar, mientras que el otro extremo reacciona con el sustrato no polar. Estos funcionan como puentes entre el relleno y la resina mejorando la afinidad y adhesión entre el relleno y la matriz, además de que se necesitan pequeñas cantidades de esta sustancia. Hay muchos agentes de acoplamiento disponibles comercialmente con diferentes grupos funcionales apropiados para cada resina. El anhídrido maléico injertado al PP es uno de ellos [13].

Los agentes de acoplamiento comprenden agentes de enlace y surfactantes (agentes de superficie activa), así como compatibilizantes y agentes de dispersión [21, 22, 23]. Los compatibilizantes y agentes de dispersión no forman una adhesión fuerte entre la fibra y la matriz en comparación con los agentes de enlace y surfactantes [21]. Los agentes de dispersión reducen la energía interfacial en la interfaz matriz-fibra de madera para lograr una dispersión uniforme [24, 25]. El ácido esteárico y las sales metálicas se han usado para mejorar la dispersión de fibras en polímero.

II.7.1 Arcillas

Por mucho tiempo las arcillas se han empleado como material para construcción de habitaciones, utensilios objetos de decoración, etc. Sin embargo hoy en día tienen su aplicación en lodos de perforación, catalizadores y en lo que nos concierne, se usan en el proceso de materiales poliméricos, con el fin de obtener productos de superficie suave, mejorar sus propiedades mecánicas, hacerlos resistentes a la flama y al desgaste. Las arcillas son rocas que se hacen plásticas al contacto con el agua, y frágiles cuando están secas. Están formadas por partículas de tamaño menor a 4 micras, y están compuestas de silicatos de aluminio hidratados principalmente.

Los silicatos comprenden la mayoría de los minerales en la corteza terrestre, su composición y estructura varían dependiendo de su origen y el ambiente al que fueron sometidos durante su deposición. Los minerales son materiales cristalinos, siendo su unidad básica un tetraedro (figura 2.7.1.1) que está compuesto por un átomo central de silicio (**Si**) y cuatro átomos de oxígeno en las esquinas (**O**). Estas estructuras se unen para formar redes con diferentes arreglos lo que caracteriza a los diferentes silicatos minerales más conocidos. La unión de varios tetraedros forman hojas que se extienden a lo largo y a lo ancho dando lugar a la formación de estructuras laminares, que constituyen el grupo de filosilicatos, del que forman parte las arcillas.

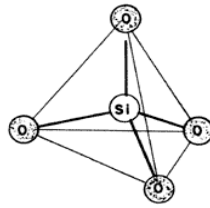


Figura 2.7.1.1 Tetraedro, unidad básica de los silicatos.

También hay otros cuerpos poligonales unidos a estas cadenas como el octaedro (figura 2.7.1.2) que están compuestos típicamente de aluminio, por ejemplo $\text{Al}(\text{OH})_6$, o del magnesio. Este arreglo es una *hoja octaédrica* (tipo O).

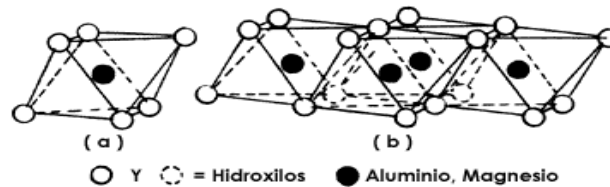


Figura2.7.1.2 Hoja de octaedros.

Hay dos tipos de estructuras formadas por las láminas, la 1:1 y la 2:1. A la primera pertenecen los caolines, que tienen como unidad fundamental una lámina **T-O**, una hoja de tetraedros de silicio-oxígeno unida a otra hoja de octaedros de aluminio-oxígeno-**OH**. La estructura 2:1 la conforman la familia de las esmectitas y las micas, las cuales presentan una estructura de sándwich, es decir, que está constituida por dos hojas de tipo **T** y por otra intermedia de tipo **O**. A esta familia pertenecen las arcillas del tipo montmorillonita, a la cual comercialmente también se le conoce como bentonita [26].

El nombre bentonita proviene de Fort Benton, Wyoming, EUA, donde W. C. Knight descubrió un enorme yacimiento de este tipo de arcilla en 1896. Esta arcilla de grano muy fino que contiene bases y hierro, está compuesta por más de un tipo de minerales (feldespato, biotita, cuarzo entre otros). Hay diferentes tipos de bentonita según su comercialización (montmorillonitas, bentonita sódica, bentonita cálcica).

La bentonita es un coloide y como tal es una sustancia sólida en general que, dispersada en un líquido, se divide en partículas cuyo tamaño está comprendido entre 2 y 200 nanómetros (1nm= 1 millonésimo de metro) su superficie específica es muy importante y vuelve a los fenómenos de superficie preponderantes en relación a las fuerzas de la gravedad. Como la mayor parte de las arcillas, la bentonita está constituida de hojas apiladas; es un filosilicato. Este mineral de silicato de aluminio laminado tiene cationes intercambiables y grupos OH reactivos en su superficie. Esto hace que la bentonita sea hidrofílica, por lo que es naturalmente no compatible con la mayoría de los polímeros y debe ser químicamente modificada para convertir su superficie a hidrofóbica. El principal componente de la bentonita es el mineral aluminosilicato de estructura laminada (figura 2.7.1.3.), denominado montmorillonita, y su estructura cristalina es una capa de alúmina octaédrica entre dos capas de sílice tetraédrica. Estas unidades de 3 capas están apiladas una sobre otra con oxígenos en capas vecinas adyacentes una a otra. Esto produce un enlace débil que permite al agua y otras moléculas polares introducirse entre las capas y expandir el mineral. Las montmorillonitas tienen la siguiente fórmula simplificada $2\text{Al}_2\text{O}_3, 8\text{SiO}_2, 2\text{H}_2\text{O}$.

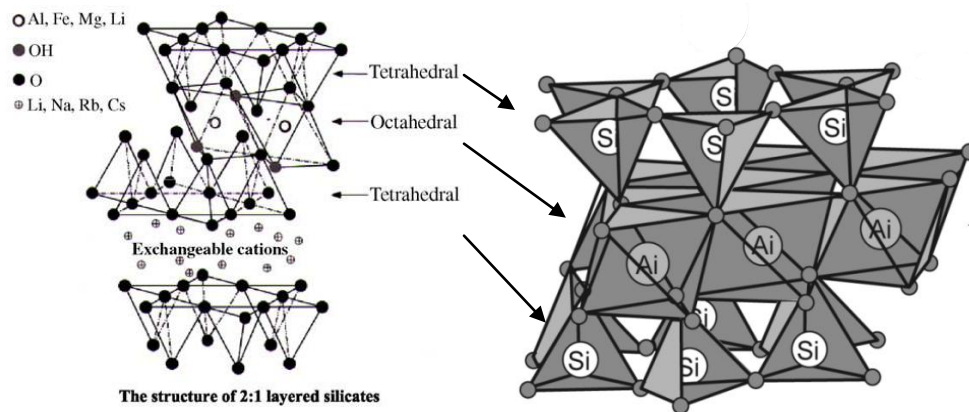


Figura 2.7.1.3. Representación de la estructura molecular de la montmorillonita.

II.7.2 Modificación de la arcilla

Una manera de compatibilizar el PP con partículas inorgánicas es usando una poliolefina funcionalizada sin embargo no se reportan muchos trabajos, como en el caso de la unión interfacial de rellenos y polímeros. Otro método es modificar la superficie del relleno usando un agente modificador que en muchos casos son sales de amonio. En este trabajo se utiliza ácido esteárico para modificar la superficie de la Bentonita, y también se maneja como agente de dispersión.

Debido a que las arcillas poseen un carácter hidrofílico y sus capas están fuertemente unidas, es difícil obtener una buena dispersión del mineral en una poliolefina hidrofóbica. Para resolver este problema se ha modificado la superficie de las arcillas usando pequeñas cantidades de sustancias compatibles con los dos materiales, la arcilla y la poliolefina. Estos reducen la interacción entre las capas de la arcilla y al mismo tiempo las hace más compatibles con la matriz polimérica.

Según la naturaleza del polímero, la arcilla y el agente de acoplamiento así como las condiciones de procesamiento, las partículas de arcilla pueden existir en tres configuraciones dentro de la matriz polimérica (figura 2.7.2.1). Si el polímero es incapaz de intercalarse en las galerías, se forma un compuesto de fases separadas, el cual tiene propiedades similares a los microcompósitos que tienen propiedades mecánicas bajas relativamente. Un nanocomposito intercalado es aquel que se obtiene cuando las moléculas de polímero se difunden entre las hojas del filosilicato sin cambio, resultando en una estructura multicapa ordenada de polímero y arcilla, en la cual, las capas se separan unos cuantos nanómetros. Los cambios más significativos en las propiedades se observan en los híbridos exfoliados, donde las capas de arcilla se separan y dispersan, aumentando así las interacciones entre el polímero y la arcilla [27]. Sin embargo la exfoliación es muy difícil de obtener, usualmente se obtiene una pobre intercalación [28].

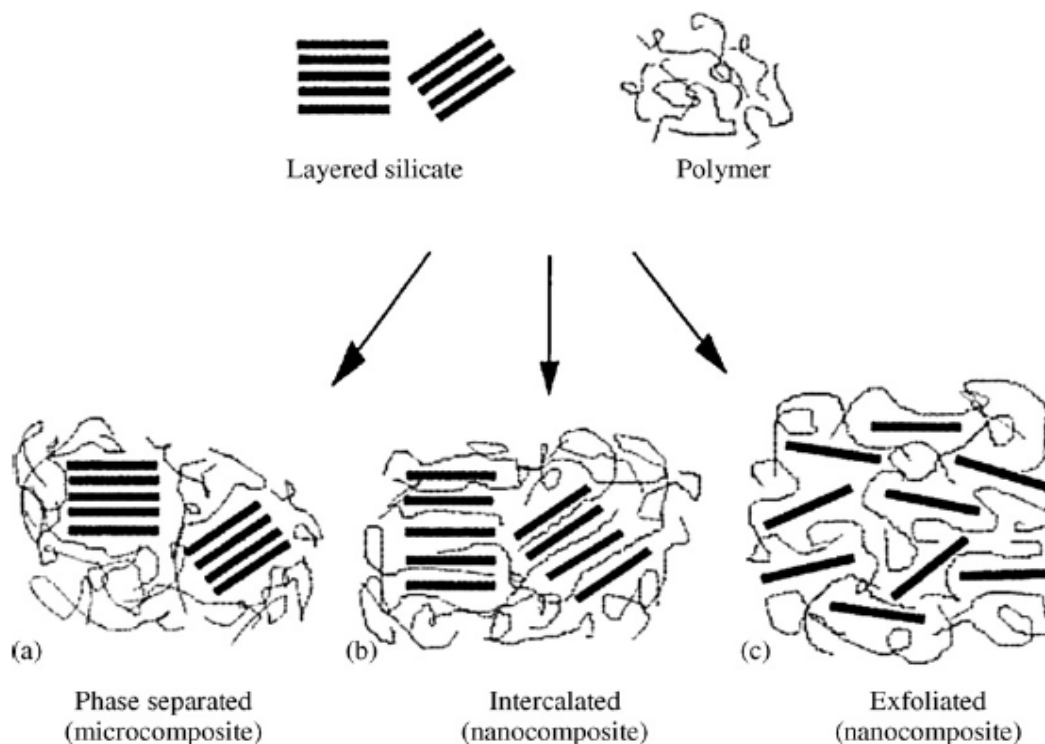


Figura 2.7.2.1. Probables estructuras de nanocompuestos Polímero-silicato laminado. a) microcomposito, b) nanocomposito intercalado, c) nanocomposito exfoliado.

El *ácido esteárico* se emplea en la fabricación de jabones, cosméticos, detergentes, lubricantes, revestimientos, y productos químicos intermedios. Otros nombres de esta sustancia son: ácido cetil acético, ácido 1-heptadecacarboxílico y ácido octadecanoico (figura 2.7.2.2).

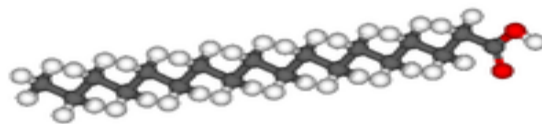


Figura 2.7.2.2. Estructura del ácido esteárico, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$.

Se puede encontrar en aceites y grasas animales o vegetales, a temperatura ambiente es un sólido parecido a la cera, su fórmula química es $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$. Por la cadena larga de carbonos es en parte hidrofóbico.

El ácido esteárico se ha usado para revestir partículas de CaCO_3 , para verificar el efecto de la cantidad de capas en estas se investigó el comportamiento de la resistencia al impacto en nanocompositos de HDPE/ CaCO_3 ; aumentando la cantidad de capas aumentó la resistencia pero no se superó la del HDPE puro. Los autores atribuyeron esto a la baja dispersión de las nanopartículas [29, 30, 31].

II. 8 Agentes de nucleación

Los agentes de nucleación se añaden a los polímeros para mejorar sus características de procesamiento, claridad y sus propiedades mecánicas. La adición de estos agentes provee un mayor número de sitios adecuados para la cristalización, de esta forma las esferulitas formadas son más pequeñas y más numerosas que en un polímero no nucleado. En la figura 2.8.1. Se puede observar la cristalización de una esferulita alrededor de un agente de nucleación (2,2-metilenbis (4,6-di-tert-butilfenil) fosfato) [13].

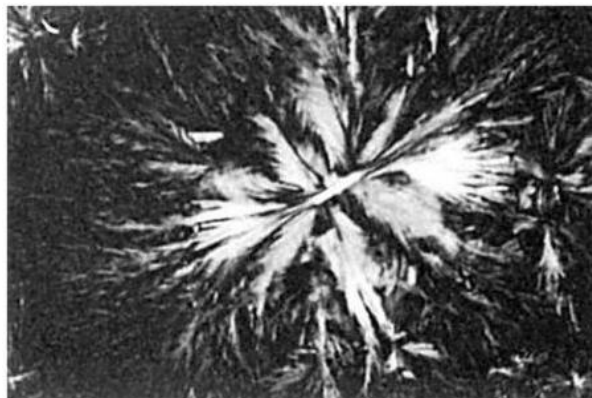


Figura 2.8.1. Micrografía de una esferulita de polipropileno [13]

La nucleación incrementa la temperatura y la velocidad de cristalización; dando como resultado que las muestras puedan ser removidas de moldes a mayores temperaturas y los tiempos de los ciclos de moldeo se vean reducidos. Estos materiales tienen mayor resistencia tensil, rigidez módulo de flexión y temperaturas de deflexión de calor que los

materiales no nucleados. Las aplicaciones de polipropileno nucleado se ven en envases de comida, parte automotrices, jeringas y contenedores domésticos.

II.9 Preparación de nanocompositos

La intercalación de polímeros entre las capas de un huésped, como los silicatos, ha sido un buen método para obtener nanocompositos. Los métodos para prepararlos se dividen en tres grupos de acuerdo a las materias primas y técnicas de proceso [32].

1. Intercalación de polímero o pre-polímero por solución.

Este método se basa en la formación de un sistema solvente en el que el polímero es soluble y las capas del silicato se hinchan. Primero se hincha la arcilla en un solvente como agua, cloroformo o tolueno, después se mezcla con otra solución que contiene al polímero y da lugar a la intercalación de las cadenas del polímero desplazando al solvente de entre las capas. Se remueve el solvente y se obtiene la estructura del nanocomposito.

2. Método de polimerización in-situ.

Aquí el silicato se hincha en el monómero líquido o la solución de monómero, así la formación del polímero puede llevarse a cabo entre las capas. La polimerización se inicia después del paso de hinchamiento.

3. Método de intercalación por fundido.

Este método involucra recalentar, estáticamente o bajo corte, una mezcla de polímero y silicatos laminados orgánicamente modificados con temperatura de reblandecimiento mayor a la del polímero. Este método tiene la ventaja de ser más amigable con el ambiente ya que no se usan solventes, y no hay desechos, además es compatible con procesos industriales como extrusión e inyección.

II.10. Extrusión

En este proceso al polímero en forma de pellets se le impulsa constantemente a lo largo de un tornillo, el cual está sometido a distintas regiones de presión y temperatura altas

(cámara de calentamiento); a través de estas regiones el polímero se difunde, se compacta y finalmente pasa a través de un troquel conformado para dar la forma final. Por medio de la extrusión se pueden hacer varias formas, incluidas barras, perfiles, tubos mangueras, láminas y películas (figura 2.10.1).

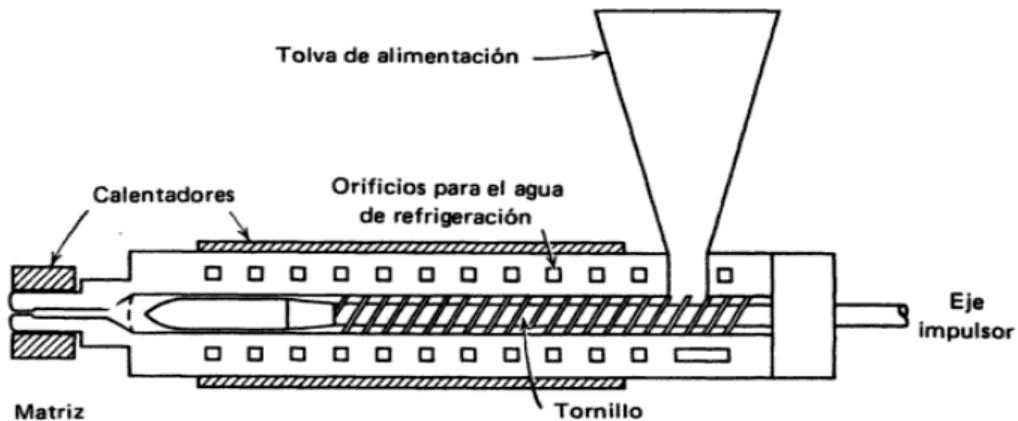


Figura 2.10.1 Diagrama de un extrusor de plásticos.

Como se ve en la figura 2.10.2, el tornillo o husillo está dividido en varias secciones, cada una con un propósito específico. La primera es la sección de alimentación, que introduce el polímero proveniente de la tolva y lo impulsa a la parte principal del extrusor; la sección de compresión. Aquí la alimentación se compacta, se funde y toma la forma de una corriente continua de plástico fundido. Debe aplicarse calor externo pero la mayor parte proviene de la fricción. La siguiente sección es la de dosificación, que contribuye a formar la velocidad de flujo necesario para que las dimensiones del producto acabado sean uniformes, además crea presión en el material para forzar al plástico a través del resto del extrusor y salir por el troquel. Dado que los fundidos viscosos de los polímeros sólo pueden mezclarse por aplicación de fuerzas de cizalla, puede ser necesaria una sección de trabajo adicional antes del troquel, ya que su viscosidad es demasiado alta para permitir que la turbulencia o la difusión contribuyan de manera apreciable a la mezcla.

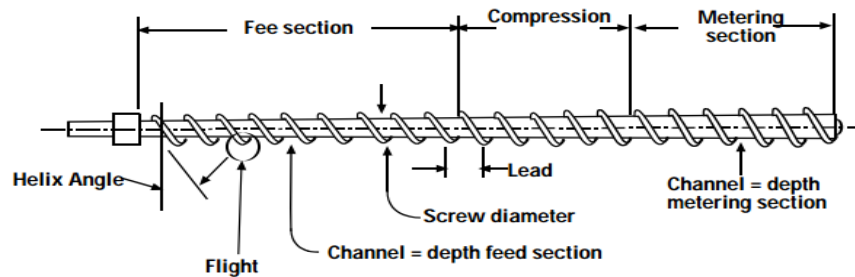


Figura 2.10.2 Partes de un husillo típico.

El producto proveniente del dado solidifica rápidamente. Dependiendo de su acabado, este puede pasar por una inmersión de agua fría, corriente de aire o en contacto con rodillos rotatorios. Es importante tener en cuenta que:

- a) Los plásticos conducen el calor ineficientemente. Sin embargo, proporcionar un calor excesivo para asegurar que el derretimiento se ha completado también tiene sus propios factores negativos.
- b) Dado que los plásticos son conductores ineficientes, el exceso de calentamiento es ineficiente y la energía extra involucrada es costosa.
- c) La mezcla sobrecalentada requiere más tiempo para volver a solidificarse, lo que aumenta la probabilidad de que el producto extruido se deforme o se endurezca.
- d) Las temperaturas excesivas también pueden promover reacciones dentro del mismo plástico o entre cualquiera de los aditivos. Esto puede dar lugar a la degradación térmica, cambiar el aspecto de los productos, o subproductos tóxicos.
- e) La cizalla, a nivel microscópico, se define como el deslizamiento de capas o planos de moléculas una sobre otra. La medición de la fuerza aplicada para mover estos planos es el esfuerzo cortante y la cantidad de cizallamiento en el tiempo es la velocidad de cizallamiento o corte. La viscosidad es una propiedad importante del fluido y se define como el esfuerzo cortante/velocidad de cizallamiento o corte. El

plástico fundido es sometido a cizallamiento mientras se mueve en una extrusora, y a menor viscosidad de la masa fundida, es menor el torque requerido para extruir.

Actualmente existen extrusores de tornillos gemelos o doble husillo, en los que dos tornillos giran uno junto a otro en el mismo sentido o contrario, de esta manera se trabaja más la mezcla fundida. También hay extrusores con ventilación, que tienen una abertura o una válvula de ventilación en algún punto a lo largo del tornillo, que puede abrirse o conectarse con un vacío para extraer los volátiles del fundido del polímero [33].

El efecto del sistema de extrusión en el grado de intercalación fue estudiado por Cho y Paul [1, 34, 35] quienes prepararon nanocompositos usando un extrusor de doble husillo co-rotatorio y un extrusor monohusillo. Para este último no se obtuvo exfoliación atribuyéndoselo a una baja fuerza de corte y bajo tiempo de residencia. En los compuestos elaborados en el extrusor doble husillo, la arcilla se dispersó uniformemente. Por otra parte, para cualquier tipo de extrusor, las condiciones de procesamiento pueden determinar el resultado. Aumentando el tiempo de residencia en el extrusor se mejora la delaminación y la dispersión. Sin embargo, parece que hay un grado óptimo de retro-mezclado y una intensidad de cizallamiento óptima, ya que una intensidad de cizallamiento excesiva o retro mezclado aparentemente empobrecen la delaminación y la dispersión [1, 36].

II.11 Técnicas de caracterización

II.11.1 Ángulo de contacto

El ángulo de contacto es una medida de la mojabilidad o humectabilidad de una superficie sólida por un líquido e indica los parámetros superficiales, también se define como el ángulo que forma la superficie de un líquido al entrar en contacto con una superficie sólida (figura 2.11.1.1.). Su valor depende principalmente de la relación existente entre las fuerzas adhesivas del líquido, del sólido y las fuerzas cohesivas del propio líquido. Por convenio, cuando el ángulo (θ) es menor a 90° se dice que el líquido moja al sólido. El líquido no moja cuando $\theta > 90^\circ$. Un caso extremo ocurre cuando θ se aproxima a cero, entonces el líquido se expande sobre el sólido y se dice que el mojado es perfecto.

El ángulo de contacto está formado por el plano tangente a la interfaz líquido-gas y la superficie plana del sólido.

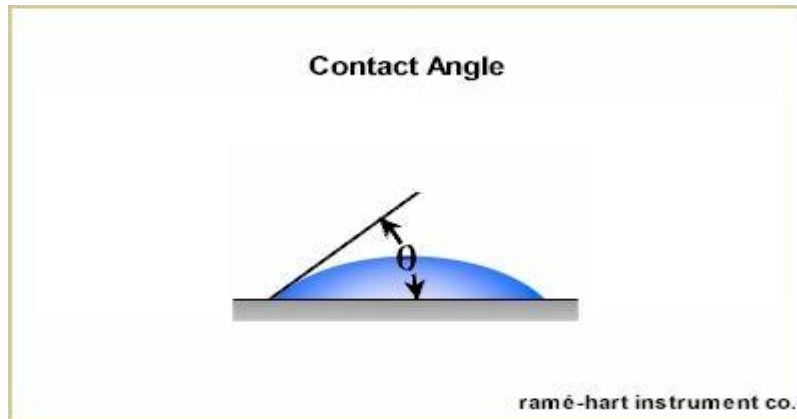


Figura 2.11.1.1. Representación esquemática de una gota de líquido reposando en equilibrio sobre una superficie sólida horizontal en una atmósfera de gas o vapor

Si se supone que las diversas fuerzas superficiales pueden ser representadas por tensiones superficiales, se obtiene la ecuación mostrada en la figura 2.11.1.2:

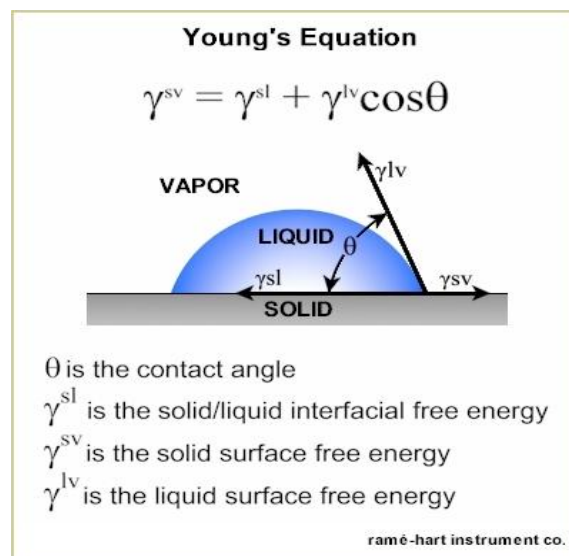


Figura 2.11.1.2. Ángulo de contacto y tensiones en el punto triple.

El análisis del ángulo de contacto no es tan fácil como se realiza la prueba, ya que involucra muchos problemas fundamentales en cuanto al equilibrio del ángulo; estos se

dividen en dos grupos: los relacionados con la estructura y constitución de la superficie del sólido y los asociados con las alteraciones mutuas de las tres fases en las proximidades de la línea de contacto. Las superficies pueden ser rugosas y químicamente heterogéneas, lo que difiere con la suposición hecha por Young en su ecuación donde se refiere un sólido Ideal. Esto conduce a la histéresis del ángulo de contacto, es decir no se observará un solo valor dado por la ecuación, si no un amplio rango de ángulos de contacto. Este tipo de análisis se ha llevado a cabo en varias investigaciones sobre sistemas arcilla-polímero para determinar la humectabilidad de los filossilicatos, la tensión superficial de los agentes modificadores o la energía superficial de los sólidos [6, 37, 38, 39, 40]

II.11.2 Espectroscopia IR

En el espectro electromagnético, la región del infrarrojo se encuentra entre los 1300 a 10 cm⁻¹ en unidades de número de onda o 0.78 a 1000 μm en unidades de longitud de onda. Específicamente para analizar compuestos orgánicos se utiliza la región que se ubica entre 4000 a 400 cm⁻¹. Para analizar una muestra, un rayo de luz infrarroja pasa a través de la muestra y cuando la frecuencia de excitación de un enlace o grupo coincide con alguna de las frecuencias incluidas en las ondas componentes del rayo, se produce absorción. La cantidad de energía absorbida se registra en cada longitud de onda escaneando el espectro con un rayo monocromático, el cual cambia de longitud de onda a través del tiempo, o usando una transformada de Fourier para medir todas las longitudes de onda a la vez. A partir de esto, se puede trazar un espectro de transmitancia o absorbancia, que muestra a cuáles longitudes de onda la muestra absorbe, y permite una interpretación de los enlaces presentes. Las moléculas diatómicas simples tienen solamente un enlace, el cual sólo se estira pero en las moléculas más complejas que tienen muchos enlaces las vibraciones pueden ser conjugadas, llevando a absorciones en el infrarrojo en frecuencias características que pueden relacionarse a grupos químicos. Por ejemplo los grupos CH₂, encontrados comúnmente en compuestos orgánicos pueden vibrar de seis formas distintas, estiramientos simétricos y asimétricos, flexiones simétricas y asimétricas en el plano (*scissoring* o "tijera" y *rocking*, respectivamente), y flexiones simétricas y asimétricas fuera del plano (*wagging* y *twisting* o aleteo, respectivamente ver figura 2.11.2.1). Así es cómo podemos

identificar un compuesto además de hacer uso de información ya existente de estos espectros. En la tabla 2.11.2.1 se resumen las bandas de absorción para algunos grupos funcionales [41].

La espectroscopia IR se ha usado en muchos casos de estudio de identificación de minerales usados para pigmentos en cerámicos, así como para determinar la intercalación y solvatación de moléculas orgánicas en la kaolinita, esta es una técnica rápida, económica y no destructiva digna de ser aplicada en la investigación de minerales [42, 43].



Figura 2.11.2.1 Distintos tipos de vibraciones.

Tabla 2.11.2.1. Bandas de absorción para compuestos orgánicos.

Tipo de compuesto	Vibraciones de valencia	No de Onda (cm-1)
Alcano o grupo alquilo	$\begin{array}{c} \\ -C-H \\ \end{array}$	8v
	$\begin{array}{c} \quad \\ -C-C- \\ \quad \end{array}$	1200-750 (v)
Alquenos, Aromáticos	$\begin{array}{c} \\ =C-H \end{array}$	3100-3000 (m)
	$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ C=C \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$	1690-1600 (v)
Alquinos	$\equiv C-H$	~3300 (f)
	$-C\equiv C-$	2260-2050 (v)
Alcohol, Fenol.	$\begin{array}{c} -O-H \\ -O-H \text{ (asociado)} \end{array}$	3700-3400 (v)
		3400-3200 (f) ancha
Aldehído Cetona	$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ C=O \\ \diagdown \end{array}$	1800-1600 (f)
Ácido carboxílico		
Derivados de Ac. Carboxílico		
Amina, Amida	$\begin{array}{c} H \\ \\ -N- \\ \\ H \end{array} \quad \begin{array}{c} \diagup \\ N-H \end{array}$	3600-3300 (m)
	$\begin{array}{c} H \\ \\ -N- \\ \\ H \end{array} \quad \begin{array}{c} \diagup \\ N-H \text{ (asociado)} \end{array}$	3400-3100 (f) ancha

II.11.3 Prueba de impacto Izod

Esta técnica es usada para medir la resistencia al impacto de un péndulo en el plástico y evaluar la fragilidad de un material bajo estas condiciones. La resistencia al impacto es la capacidad que tiene un material para absorber golpes o la energía del impacto sin romperse. Para medirse se utilizan métodos como el ensayo Charpy y el ensayo Izod; en el primero se sujeta el espécimen por ambos extremos y en el segundo solo uno. En este

caso se explicará un poco más acerca del ensayo Izod que se utiliza generalmente para materiales metálicos. La probeta puede o no tener muesca: la que tiene muesca en “V” mide mejor la resistencia del material a la propagación de grietas.

Para realizar la prueba de impacto Izod se coloca el espécimen con muesca sujetándolo de un extremo, en seguida se deja caer el péndulo desde una altura h_0 , que forma un ángulo y después impacta al espécimen y lo rompe (figura 2.11.3.1). Esto se repite con al menos 7 especímenes para cada muestra. La energía absorbida por el espécimen en el proceso de ruptura se conoce como energía de ruptura y nos indica la resistencia al impacto de un material usando unidades como ft-lb o Joules. En especímenes con muesca, esta debe ser cortada de forma precisa ya que el propósito de esta es servir como un concentrador de esfuerzo.

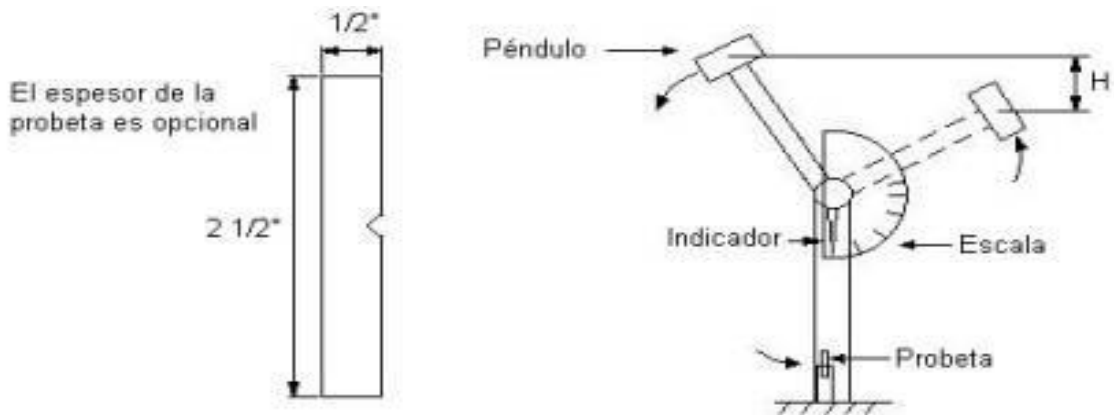


Figura 2.11.3.1 Elementos que involucra el ensayo de Impacto Izod.

A altas velocidades de deformación, como es en la prueba de impacto, las cadenas poliméricas no tienen tiempo de desplazarse como en la deformación plástica, por lo que los termoplásticos se comportan de manera frágil y tienen bajos valores de impacto [14].

II.11.4 Prueba de Tensión

En los termoplásticos pueden ocurrir deformaciones plásticas y elásticas después de aplicarles una fuerza externa. La manera en que el polímero responde depende de la manera en que las cadenas poliméricas se mueven bajo la carga.

La deformación elástica es resultado de dos mecanismos, un esfuerzo aplicado hace que se estiren y distorsionen los enlaces covalentes de las cadenas. Al eliminar el esfuerzo, se recuperan de la distorsión de manera casi instantánea. Por otro lado los polímeros termoplásticos amorfos se deforman plásticamente cuando se excede el punto de cedencia; las cadenas se estiran, giran, se deslizan y se desenmarañan bajo la carga, causando una deformación permanente. Lo cual baja el esfuerzo después del punto de cedencia. Al principio las cadenas estaban muy entretrejidas pero al ser el esfuerzo lo suficientemente alto, las cadenas empiezan a desenmarañarse y a enderezarse. Cuando las cadenas están casi paralelas y juntas se requieren esfuerzos aun mayores para vencer los fuertes enlaces Van der Waals existentes entre las cadenas. La figura 2.11.4.1 muestra una curva esfuerzo-deformación de un polímero termoplástico típico bajo condiciones de carga normal [14]. La pendiente o inclinación de la porción lineal de la curva determina el Módulo Elástico o Módulo de Young, que mide la rigidez. El área bajo la curva hasta el límite elástico es la resiliencia. El área total bajo la curva es la tenacidad.

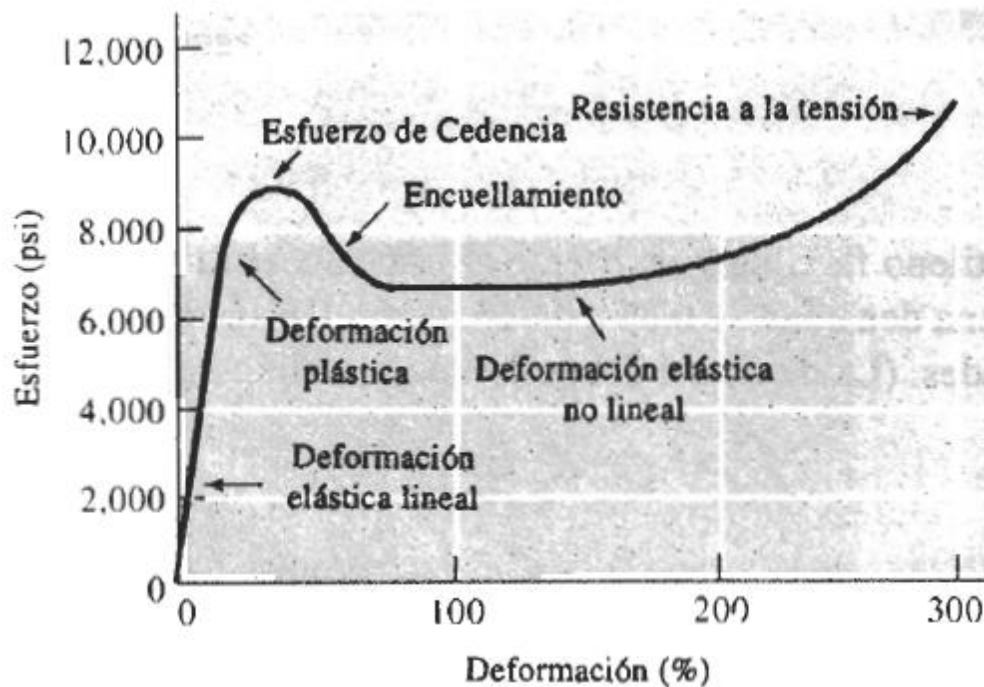


Figura 2.11.4.1 Curva esfuerzo-deformación del nylon-6,6, un termoplástico típico [14].

Al igual que para la técnica anterior los especímenes para esta prueba se pueden elaborar por moldeo por inyección, por compresión o corte. Todos bajo las normas estandarizadas del ensayo correspondiente. Este ensayo consiste en someter a la probeta a una carga axial a una velocidad de deformación constante, y medir la fuerza necesaria y su deformación correspondiente hasta que el material se fractura o se llega a un grado de deformación preestablecido por el usuario, el equipo empleado se conoce como máquina universal y en la figura 2.11.4.2 se representa la colocación de una probeta en las mordazas y la dirección de la carga. Con los datos obtenidos se forma la curva Tensión-Deformación.

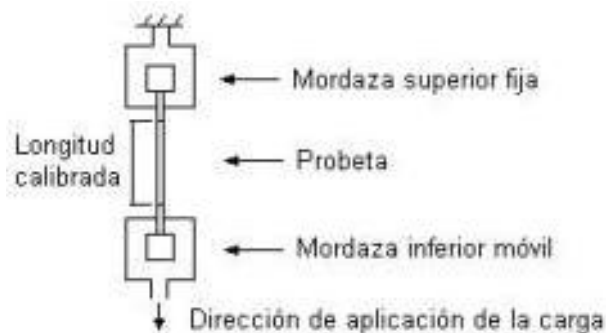


Figura 2.11.4.2 La Máquina de Tracción universal se emplea para llevar a cabo el ensayo de Tensión o Tracción.

El tamaño de las probetas se elige de acuerdo al material que se estudie, según la Norma ASTM D638 [44]; este método determina las propiedades de resistencia a la tensión de plásticos reforzados y no reforzados usando especímenes en forma de mancuerna bajo condiciones de temperatura, humedad y velocidad de prueba determinadas. Considerando que el método para elaborar las probetas es el de moldeo y nuestro material es un plástico usamos la probeta tipo V, en la tabla 2.11.4.2 se muestran sus características.

Tabla 2.11.4.2 Dimensiones del espécimen según su espesor.

Dimensions (see drawings)	7 (0.28) or under		Over 7 to 14 (0.28 to 0.55), incl	4 (0.16) or under		Tolerances
	Type I	Type II		Type IV ^B	Type V ^{C,D}	
W—Width of narrow section ^{E,F}	13 (0.50)	6 (0.25)	19 (0.75)	6 (0.25)	3.18 (0.125)	±0.5 (±0.02) ^{A,C}
L—Length of narrow section	57 (2.25)	57 (2.25)	57 (2.25)	33 (1.30)	9.53 (0.375)	±0.5 (±0.02) ^C
WO—Width overall, min ^G	19 (0.75)	19 (0.75)	29 (1.13)	19 (0.75)	...	+ 6.4 (+ 0.25)
WO—Width overall, min ^G	9.53 (0.375)	+ 3.18 (+ 0.125)
LO—Length overall, min ^H	165 (6.5)	183 (7.2)	246 (9.7)	115 (4.5)	63.5 (2.5)	no max (no max)
G—Gage length ^I	50 (2.00)	50 (2.00)	50 (2.00)	...	7.62 (0.300)	±0.25 (±0.010) ^C
G—Gage length ^I	25 (1.00)	...	±0.13 (±0.005)
D—Distance between grips	115 (4.5)	135 (5.3)	115 (4.5)	65 (2.5) ^J	25.4 (1.0)	±5 (±0.2)
R—Radius of fillet	76 (3.00)	76 (3.00)	76 (3.00)	14 (0.56)	12.7 (0.5)	±1 (±0.04) ^C
RO—Outer radius (Type IV)	25 (1.00)	...	±1 (±0.04)

II.11.5. Difracción de rayos X (Wide Angle X-ray Diffraction, WAXD).

Es una técnica analítica, versátil, no destructiva comúnmente usada para identificar y cuantificar formas cristalinas o fases de compuestos presentes en muestras de polvo y solidas. La identificación se logra comparando los patrones de Rayos X o difractogramas obtenidos de una muestra desconocida con una base de datos internacionalmente reconocida que contiene una gran cantidad de patrones. La difracción de rayos X se basa en la dispersión coherente del haz de rayos X por parte de la materia (se mantiene la longitud de onda de la radiación) y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio.

Específicamente se refiere al análisis de picos de Bragg, los cuales son originados por estructuras de tamaño nanométrico. Un difractograma como el de la figura 2.11.5.1, puede ser usado para cuantificar el nivel relativo de fase beta en los nanocompositos PP-B. La ley de Bragg asegura que si dos (o más) haces difractados por planos cristalinos paralelos construyen interferencias positivas, entonces se debe satisfacer que la diferencia de camino óptico recorrido por esos haces debe ser un múltiplo entero de la longitud de onda de la radiación incidente. Si se cumple la ley de Bragg entonces las ondas dispersadas estarán en fase e interferirán constructivamente. Cuando la luz es difractada por otro plano y se cumple ahí la ley de Bragg, entonces se observará otra interferencia constructiva o pico de

difracción. Por lo tanto, cada plano (ó conjunto de planos paralelos) donde se cumple la ley de Bragg dará origen a un solo pico de difracción. Al conjunto de picos de difracción se le denomina patrón de difracción.

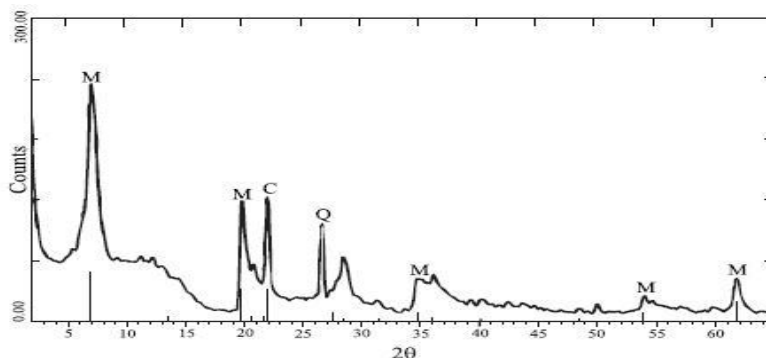


Figura 2.11.5.1. Patrón de difracción de rayos X de montmorillonita (M:montmorillonita; C:cristobalita; Q:cuarzo).

En un difractograma la posición del pico representa la fase, la concentración de la fase está dada por la altura del pico, el contenido amorfo por depresiones y el tamaño del cristal por la amplitud del pico.

Esta técnica es empleada para caracterizar la morfología de nanocompositos, para probar alteraciones en el orden de los silicatos por monitoreo de la posición, forma e intensidad de su reflexión basal. El aumento del espaciado interlaminar se identifica con un cambio del pico de difracción a ángulos más bajos [27].

II.11.6 Calorimetría Diferencial de Barrido

Las reacciones químicas y muchas transiciones físicas están relacionadas con la generación o consumo de calor, estos procesos son investigados por calorimetría. La calorimetría diferencial de barrido (DSC) se define como la medición del cambio de la diferencia en la velocidad de flujo de calor de la muestra y la muestra de referencia mientras estas son sujetas a un programa de temperatura controlada.

Algunas aplicaciones de DSC son: caracterización de materiales (polímeros), control de calidad, identificación de sustancias, investigación de estabilidad, evaluación de diagramas de fase, determinación de pureza, investigación de cinética y seguridad.

En polímeros, la calorimetría diferencial de barrido se usa para analizar lo que se llaman transiciones térmicas. Las cuales son cambios que le ocurren al polímero cuando es calentado, como la fusión, y transición vítrea. La figura 2.11.6.1 muestra un diagrama similar a lo que es un DSC. En uno de los platillos se coloca la muestra polimérica y en el otro la referencia, el cual está vacío. Estos platillos están apoyados en un calefactor. Por medio de un computador se encienden los calefactores y calientan los platillos a una misma velocidad específica. Como los dos platillos son diferentes uno con muestra y el otro vacío, el primero necesitará más calor para alcanzar la temperatura del platillo de referencia a la misma velocidad. Un calorímetro diferencial de barrido mide cuanto calor adicional debe suministrarse a la muestra y grafica la diferencia de producción de calor entre los dos calefactores a medida que la temperatura se incrementa [45].

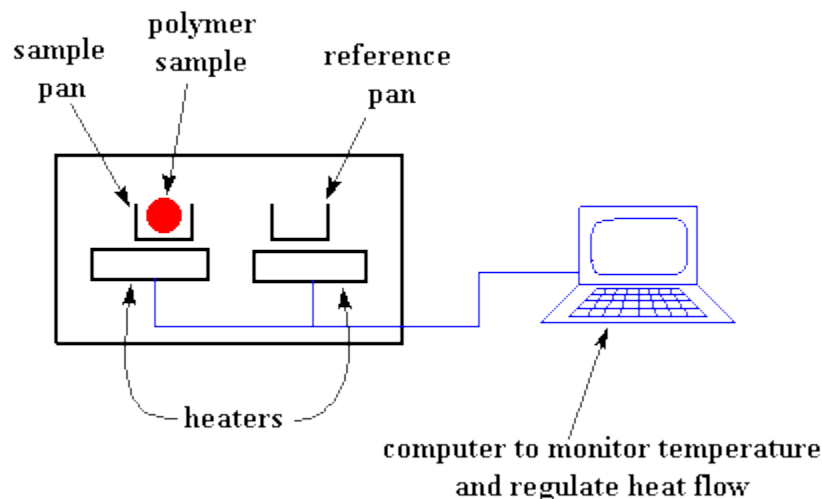


Figura 2.11.6.1. Representación de un equipo de calorimetría diferencial de barrido.

Ya que la capacidad calorífica es la cantidad de calor necesaria para incrementar la temperatura en 1°C , se puede obtener esta medida de un gráfico de DSC (termograma) dividiendo el calor suministrado por el incremento resultante de temperatura. La temperatura de transición vítrea (T_g) también se puede obtener de este gráfico, donde se

aprecie un aumento del flujo de calor ya que después de la transición vítrea los polímeros poseen una mayor capacidad calorífica que por debajo de ella, es decir más flujo de calor. Este cambio se observa en un rango de temperaturas así que se toma el punto medio como T_g . Por encima de la transición vítrea las cadenas de los polímeros poseen gran movilidad, sin embargo a una determinada temperatura tienen la energía suficiente para adoptar una disposición sumamente ordenada (cristales). Cuando esto ocurre, los polímeros liberan calor. En esta situación el calefactor no necesita suministrar más calor, así que disminuye el flujo de calor y se puede ver como una depresión en la curva de flujo de calor vs temperatura. La temperatura en el punto más bajo de la depresión se denomina temperatura de cristalización, T_c , y su área es la energía latente de cristalización. La cristalización es una transición exotérmica ya que el polímero entrega calor.

Si se suministra demasiado calor, los cristales se destruyen. Esta transición se denomina fusión y la temperatura a la que ocurre es la temperatura de fusión, T_m . Aquí los cristales se separan y para hacerlo deben absorber calor, cuando se alcanza la T_m la temperatura del polímero no se incrementará hasta que todos los cristales se hayan fundido. Así que el calefactor de la muestra debe proveer de más calor, esto genera un gran pico en la curva de DSC. El punto máximo es la T_m y el área del pico es el calor latente de Fusión. Al necesitar calor, la fusión es una transición endotérmica. La figura 2.11.6.2 representa estas transiciones.

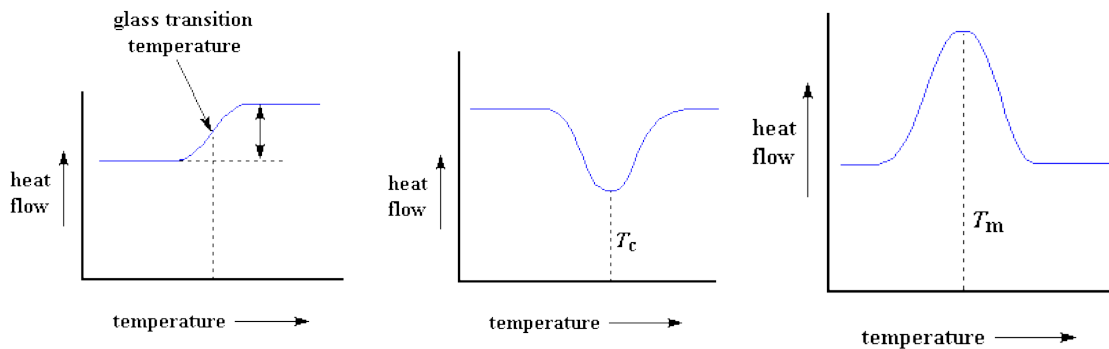


Figura 2.11.6.2. Transiciones físicas de los polímeros, a) transición vítrea, b) transición de cristalización y c) transición de fusión.

La calorimetría diferencial de barrido arroja información extra concerniente a la intercalación. Muchas de las interacciones que las cadenas de polímero intercaladas forman con las especies huésped reducen grandemente su movilidad rotacional y traslacional. Similar a lo que ocurre en un polímero reticulado, en donde las restricciones en su movilidad incrementan la temperatura de transición vítrea (T_g), en los nanocompositos se espera un incremento similar debido a la elevación de la energía necesaria para la transición. Este efecto es detectado por DSC [1, 46].

II.11.7 Microscopia Electrónica de Barrido

El microscopio electrónico de barrido (SEM) se usa para la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, proporcionando información morfológica del material analizado. A partir de él se producen distintos tipos de señal que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar muchas de sus características. Con él se pueden realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de los distintos materiales como la forma, tamaño y distribución del tamaño del material, dispersión y compatibilidad de las fases presentes [47].

El microscopio electrónico de barrido (SEM), similar al microscopio electrónico de transmisión, consta de un cañón de electrones donde se genera el haz de electrones, lentes condensadores (campos magnéticos) y objetivo, sistema de vacío. La diferencia principal entre este y el microscopio electrónico de transmisión, es la manera en que forman y magnifican la imagen, esto hace que la información que se obtenga de cada uno sea distinta. Mientras el TEM permite el estudio de la ultra estructura de muestras delgadas, el SEM posibilita conocer la morfología superficial.

En el microscopio electrónico de barrido, el haz electrónico, atraviesa la columna y llega a la muestra, que debe ser conductora; para esto es recubierta previamente con una capa de carbón o una capa delgada de un metal como el oro. Un generador de barrido es el responsable de producir el movimiento del haz, de manera que barra la muestra punto a punto con los electrones acelerados que viajan a través del cañón. De la interacción entre los electrones incidentes con los átomos que componen la muestra se generan señales según

la intensidad de la zona de muestra, las cuales pueden ser captadas con detectores adecuados para cada una de ellas. El detector capta una señal y las convierte en una señal electrónica que es proyectada en un tubo de rayos catódicos (CRT). El barrido del haz está sincronizado con el barrido del CRT y produce una relación uno a uno entre puntos de la muestra y puntos en el CRT. Un esquema del SEM se muestra en la figura 2.11.7.1.

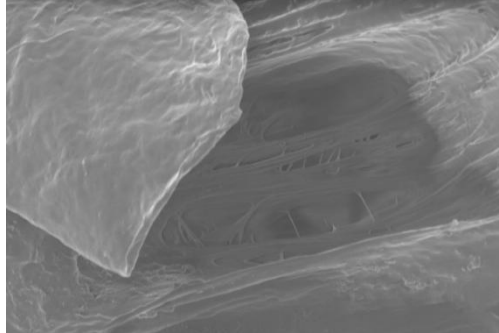


Figura 2.11.7.1. Micrografía de PP tomada con el Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de campo, JEOL JSM-7600TFE

III. Metodología

III.1 Diseño de experimentos

Se elaboraron 12 nanocompositos de polipropileno con bentonita nanométrica, en un extrusor monohusillo, donde se mezcló PP con concentrados de las mezclas de polipropileno con bentonita natural (BN) y polipropileno con bentonita modificada (BM). Se generaron 3 bloques, denominados PPBN (Polipropileno con bentonita natural o sin modificar), PPBM (Polipropileno con bentonita modificada), y PPBMAE (Polipropileno con bentonita modificada mas 1.5 ppc de ácido esteárico extra agregado en la tolva del extrusor). Esto con el objetivo de observar el comportamiento de los nanocompositos según la cantidad de ácido esteárico agregado.

Se sabe que en el uso de nanopartículas es suficiente el empleo de menos de 10% en peso de relleno; por lo tanto para verificar el efecto de la cantidad de relleno usado y su variación con la cantidad de ácido esteárico, se hicieron 4 diferentes concentraciones de bentonita para cada bloque. Las concentraciones fueron 1.5, 2.5, 5 y 10 en partes por cien (ppc) de nanoarcilla. A continuación en la tabla 3.1.1 se muestra la nomenclatura y la descripción de cada uno de los nanocompositos elaborados.

Más adelante se describen los materiales, equipos y procedimientos para la elaboración y caracterización de los nanocompositos. Entre las técnicas utilizadas para caracterizar los nanocompuestos está la prueba de ángulo de contacto y FTIR para verificar si existió o no reacción entre la arcilla y el ácido; difracción de Rayos X WAXD para determinar la cantidad de fase beta y el tipo de dispersión de las fases; se realizaron pruebas de impacto Izod para determinar la resistencia al impacto. La prueba de tensión para observar la elongación y el módulo de elasticidad de los nanocompuestos, así como DSC y SEM para determinar la cristalinidad y dispersión de los nanocompositos.

Tabla 3.1.1 Nomenclatura y descripción de los nanocompuestos elaborados.

Nombre	Descripción del nanocomposito
PPBN1.5	Polipropileno con 1.5 ppc de Bentonita Natural.
PPBN2.5	Polipropileno con 2.5 ppc de Bentonita Natural.
PPBN5	Polipropileno con 5 ppc de Bentonita Natural.
PPBN10	Polipropileno con 10 ppc de Bentonita Natural.
PPBM1.5	Polipropileno con 1.5 ppc de Bentonita Modificada con 1.5 ppc de Ácido Esteárico.
PPBM2.5	Polipropileno con 2.5 ppc de Bentonita Modificada con 1.5 ppc de Ácido Esteárico.
PPBM5	Polipropileno con 5 ppc de Bentonita Modificada con 1.5 ppc de Ácido Esteárico.
PPBM10	Polipropileno con 10 ppc de Bentonita Modificada con 1.5 ppc de Ácido Esteárico.
PPBMAE1.5	Polipropileno con 1.5 ppc de Bentonita Modificada con 1.5 ppc de Ácido Esteárico, mas 1.5 ppc de Ácido Esteárico en la tolva del extrusor.
PPBMAE2.5	Polipropileno con 2.5 ppc de Bentonita Modificada con 1.5 ppc de Ácido Esteárico, mas 1.5 ppc de Ácido Esteárico en la tolva del extrusor.
PPBMAE5	Polipropileno con 5 ppc de Bentonita Modificada con 1.5 ppc de Ácido Esteárico, mas 1.5 ppc de Ácido Esteárico en la tolva del extrusor.
PPBMAE10	Polipropileno con 10 ppc de Bentonita Modificada con 1.5 ppc de Ácido Esteárico, mas 1.5 ppc de Ácido Esteárico en la tolva del extrusor.

III.2. Materiales

El Polipropileno (PP) empleado proviene de la compañía Indelpro, homopolímero, modelo PROFAX XH1760. Es una resina para ser usada en la capa central de películas planas bi-orientadas (BOPP) o en co-extrusión, es apropiado para la extrusión a alta velocidad de película bi-orientada y tiene una amplia ventana de procesabilidad con una rigidez superior. La figura 3.2.1 muestra las características del PP XHXH1760 [48].

XH1760: PELICULA BIOENTADA Y MONO-ORIENTADA; APROPIADO PARA CONTACTO CON ALIMENTOS.

PROPIEDADES TÍPICAS (a)	VALOR TÍPICO	METODO ASTM (b)
- Índice de fluidez (MFR), dg/min	3.0	D1238 (c)
- Resistencia a la tensión en el punto de cedencia, MPa ((psi)	35.5 (5147)	D638
- Resistencia al impacto Izod con muesca a 23° C, J/m (ft-lb/in)	46 (0.90)	D256A
- Alargamiento en el punto de cedencia, %	10	D638
- Módulo de flexión, MPa (psi)	1550 (224,750)	D790
- Densidad, g/cm ³	0.9	D792A
- Temperatura de deflexión a 0.46 N/mm ² (66 psi), °C (°F)	93 (199.4)	D648

(a) Los valores mostrados aquí son promedios y no deberán ser interpretados como especificación.

(b) Los Métodos de prueba ASTM son los últimos editados por la sociedad.

(c) Medida a 230°C bajo una carga de 2.160 kg.

Con excepción de lo descrito aquí, INDELPRO, S.A. de C.V. no da garantías adicionales expresas o implícitas, como por ejemplo, garantías de comercialización o de aplicaciones específicas en el uso de este material. La solución a cualquier reclamación con respecto al material, es la reposición del mismo y en ningún caso INDELPRO, S.A. de C.V. será responsable de daños incidentales o consecuenciales. El uso del producto indica la aceptación de lo anteriormente mencionado.

16/01/12

Figura 3.2.1 Propiedades típicas del PP XH1760.

La nanoarcilla denominada bentonita hidrofílica (Nanoclay) se compró al laboratorio Sigma Aldrich, consistiendo principalmente de montmorillonita. Según la clasificación y etiquetado de sustancias GHS (Globally Harmonized System), este producto no es una sustancia peligrosa. Sin embargo los órganos que se pueden ver afectados son los pulmones, ya que la inhalación puede causar una irritación en las vías respiratorias, en la piel puede causar irritación si se absorbe, así como en los ojos y si es ingerida puede ser dañino.

La apariencia de la arcilla son gránulos color beige (figura 3.2.2), su PH está entre 6 y 9 y su densidad es de 2.4 g/cm³ [49].



Figura 3.2.2 Nanoarcilla de bentonita hidrofílica del laboratorio Sigma Aldrich.

Por último el ácido esteárico fue donado por el Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) de la ciudad de Saltillo Coahuila. Su apariencia es un polvo blanco parecido a la cera. Este ácido graso tiene origen vegetal y animal, y es usado para elaborar jabones. Su punto de ebullición es de 360.85°C y el de fusión es de 68.85°C.

III.3 Equipos

Enseguida se enlistan los equipos que fueron empleados y entre paréntesis las instituciones que los proporcionaron:

- Equipo convencional de laboratorio y equipo de seguridad, como espátulas, guantes gafas, báscula, vernier, etc. (ITCM, UAT, CIQA, Instituto Politecnico de Montreal).
- Estufa, T= 100° C, (UAT, CIQA).
- Mezclador de alta intensidad Henschel , 1400 rpm por 5 min y 2800 rpm por 15 min a 34°C (CIQA)
- Mezclador intensivo Brabender, 60 rpm, temperatura de 210°C por 10 minutos (CIQA).
- Molino (CIQA)
- Extrusor mono husillo, Beutelspacher; con 4 zonas de calentamiento, 190, 195, 200 y 210°C, dado de orificio y portamallas (UAT)
- Cuba de enfriamiento de 0.9 m de longitud, Beutelspacher
- Pelletizadora (UAT)
- Prensa hidráulica (UAT, IPM)
- Goniometro Rame Hart 100-00 (IPM)
- Maquina Universal Instron (IPM)
- Difractómetro de Rayos X FTIR. (IPM)
- Impactómetro Izod(Sabic SA de CV)
- SEM (IPM)

III.4 Procedimiento

A continuación se describen los pasos principales para llevar a cabo el desarrollo de los nanocompositos.

III. 4.1 Modificación de la superficie de la nanoarcilla.

Para lograr una mejor dispersión de la arcilla en la matriz polimérica, factor importante para obtener mejoras en las propiedades mecánicas de los nanocompositos, se pretendió modificar la superficie de la arcilla mezclándola con ácido esteárico basándose en estudios como el de T. Lozano [50], que usó ácido esteárico para modificar bentonita mediante el método propuesto por Tabbing y Venables [51]. El objetivo principal de este paso es reducir la absorción de humedad y la aglomeración de las partículas, así como mejorar la dispersión del relleno polar en la poliolefina de naturaleza no polar [52].

Después de secar la bentonita en una estufa Imperial V (figura 3.4.1.1), a 80 °C, se mezclaron 337 gr de bentonita con 5.1 gr de ácido esteárico (1.5 ppc) como agente modificador, mediante el procedimiento de Tabbing y Venables utilizado por Lozano [6]. Se usó un mezclador intensivo Henshel a baja velocidad, 1400 rpm durante 5 min y después se incrementó a 2800 rpm por 15 min manteniendo una temperatura de 34°C.

Para este paso se utilizó equipo de seguridad como tapabocas, gafas, guantes de látex, y mucha precaución para el manejo de las nanopartículas de la arcilla. También se trató de no mantenerlas expuestas por mucho tiempo al aire para evitar su dispersión en el ambiente.



Figura 3.4.1.1 Estufa Imperial V y Mezclador Intensivo Henshel.

III.4.2 Elaboración de Nanocompositos PPB

1. Formulación de los concentrados de PP-B y PP-BM. Estos concentrados se elaboraron en un mezclador interno Brabender (figura 3.4.2.1), se prepararon dos concentrados de 500 gr: PP-BN (25% de B) y PP-BM (25% de B). Se usó una velocidad de 60 rpm y temperatura de 210°C por 10 minutos.



Figura 3.4.2.1 Mezclador Brabender.

El procedimiento para operar el mezclador es relativamente fácil sin embargo requiere de mucha precaución y experiencia para evitar algún accidente y ser eficaz, ya que la cámara de mezclado se calienta demasiado y el uso forzado de guantes térmicos dificulta las maniobras.

Primero se debe observar que el equipo esté limpio, después colocar el tipo correcto de rotor, cerrar correctamente la cámara de mezclado, poner el seguro y colocar el extractor de gases. Una vez encendido, se deja aumentar la temperatura a 210 °C, para después adicionar poco a poco el PP; cuando este está completamente fundido se agrega la bentonita y a partir de este momento se cuentan 10 min. Por último se detiene el equipo se quitan los seguros y cuidadosamente con guantes se abre la cámara de mezclado. Con ayuda de espátulas de Bronce se limpia rápidamente cada

pieza que tenga la mezcla, ya que al enfriarse se endurece y es necesario dividirla en partes lo más pequeñas que sea posible. Una vez retirado todo el material con espátulas y cepillos se repite el procedimiento, ya que la cámara tiene 250 gr. capacidad. Al final de la elaboración de cada concentrado o cambio de material, se purga el mezclador de la misma manera en que se procedió a hacer la mezcla y a retirarla.

2. Peletización de los concentrados. Ya que del mezclador Brabender se obtiene una sola masa del concentrado, se procede rápidamente a separarlo con espátulas en pedazos lo más pequeños posible, lo cual es difícil ya que el material está muy caliente. Un vez que el material está frío y con el tamaño adecuado es posible triturar los pedazos obtenidos. En la figura 3.4.2.2 se observa el tamaño que se obtuvo para así poder introducirlo en el molino de cuchillas Brabender.



Figura 3.4.2.2 Molino de cuchillas Brabender.

3. Dilución de los concentrados. Para preparar los nanocompositos a las diferentes concentraciones, que se muestran en las tablas 3.4.2.1, 3.4.2.2 y 3.4.2.3. En una balanza granataria se pesaron por separado los gramos necesarios de concentrado que contuvieran la cantidad requerida de bentonita. Contemplando la cantidad de PP contenido en el concentrado se adiciono más PP hasta completar 300 gr de polímero. Se mezcló el PP y el concentrado pesados, en bolsas tipo Ziploc. Las tablas 3.4.2.1, 3.4.2.2 y 3.4.2.3 contienen el peso de PP y bentonita agregados para cada nanocomposito según la concentración.

Tabla 3.4.2.1 Nanocompositos (PPBN) de 300 g

PP-BN(ppc)	g (PP)	g (BN)
1.5	300	4.5
2.5	300	7.5
5	300	15
10	300	30

Tabla 3.4.2.2 Nanocompositos (PPBM) de 300 g

P-BM(ppc)	g (PP)	g (BM)
1.5	300	4.5
2.5	300	7.5
5	300	15
10	300	30

Tabla 3.4.2.3. Nanocompositos (PPBMAE) de 300 g

PP-BMAE(ppc)	g (PP)	g (BM)	gr (AE) en tolva
1.5	300	4.5	4.5
2.5	300	7.5	4.5
5	300	15	4.5
10	300	30	4.5

4. Extrusión de los nanocompositos. Las condiciones de trabajo en el extrusor monohusillo Beutelspacher (figura 3.4.2.3) fueron, 50 rpm de velocidad, temperaturas de las resistencias de 190°C, 195, 200°C y 210°C (figura 3.4.2.4), y se usó un dado de dos orificios. Después de encender y permitir que las secciones de calentamiento alcanzaran su temperatura se daba inicio al proceso de extrusión. Para obtener resultados óptimos es necesario purgar la máquina antes de introducir el material de los nanocompositos. Una vez que la purga salía limpia se procedía a introducir las diluciones de los concentrados a la tolva.



Figura 3.4.2.3 Extrusor Monohusillo Beutelspacher



Figura 3.4.2.4 Temperaturas de operación en extrusor monohusillo.

Una vez que el material pasa por las zonas de calentamiento, se dirige al dado de donde sale el material fundido como dos largos hilos, se sumergen en la tina de enfriamiento llena de agua a temperatura ambiente. Al final de la tina se conectaban estos hilos a la pelitizadora de la misma marca del extrusor (figura 3.4.2.5). De aquí se obtuvieron pellets de 3mm de grueso y 3-5 mm de largo aproximadamente.



Figura 3.4.2.5 Pelitizadora Beutelspacher

III.5 Caracterización

A continuación se describen el procedimiento y las condiciones bajo las cuales se desarrollaron las técnicas de caracterización. La técnica de ángulo de contacto se llevó a cabo para verificar algún cambio en la hidrofobicidad de la bentonita, después la espectroscopia FTIR para reafirmar los resultados de ángulo de contacto y descartar cambios en la estructura de la arcilla; las propiedades mecánicas de los nanocompuestos que se analizaron fueron: resistencia al impacto y a la tensión, y para verificar los resultados de estas últimas se realizaron pruebas de Rayos X y DSC para caracterizar la cristalinidad de los nanocompositos [53] y SEM la dispersión del relleno en estos.

II.5.1 Elaboración de probetas.

Usando una prensa hidráulica marca Carver se moldearon las probetas para realizar las pruebas de impacto, tensión y rayos X. Para la prueba de impacto Izod se moldearon probetas con las medidas especificadas por SABIC, la empresa donde realizó dicha prueba; la prueba de tensión se basó en la norma ASTM D638-02 [44] (Anexo A-2) y para rayos X se usó un molde para probetas de prueba de impacto Gardner, que cuenta con 9 orificios de 1 pulgada de diámetro y 2 mm de espesor aproximadamente.



Figura 3.5.1.1 Prensa hidráulica Carver

Para cada tipo de probeta se utilizó un molde de acero inoxidable colocando en los huecos una pequeña cantidad del material a moldear. Este se colocó entre dos placas de lámina galvanizada forradas con papel aluminio para facilitar su desalojo, después se deposita en la prensa Carver modelo 3912 (figura 3.5.1.1). La palanca de la prensa se mueve hasta que la placa superior haga contacto con el molde, sin que se presione y se mantiene de esta manera durante nueve minutos a 200°C, enseguida se aumenta la presión a dos toneladas métricas durante un minuto, después se aumenta la presión a cuatro toneladas métricas por un minuto y por último se incrementa la presión a ocho

toneladas métricas durante un minuto. Por último se retira de la prensa caliente y se pasa a la prensa fría rápidamente, a una presión igual de 8 toneladas métricas, y sólo resta retirar las probetas del molde, se escogieron las mejores muestras, ya que no deben tener defectos como burbujas, grietas y la superficie debe ser lo más limpia posible.

La figura 3.5.1.2 muestra en la imagen superior las probetas de tensión elaboradas; en la imagen inferior izquierda, el molde para probetas de impacto Gardner, y a la derecha el mismo molde con pellets de PP antes de introducir a la prensa.



Figura 3.5.1.2 Probetas de tensión y tipo moneda para Impacto Gardner y DRX

II.5.2 Ángulo de contacto

Para llevar a cabo la prueba se elaboraron pastillas de la arcilla en una prensa para pastillas de IR. Para la bentonita natural y la modificada se formaron 10 pastillas de un cm de diámetro aproximadamente y 3 mm de espesor. La presión que se usó fue de 10 Toneladas métricas. Después, en el Goniómetro (figura 3.5.2.1) del ángulo de contacto se cargó la microjeringa con agua destilada y se ubicó lo más próxima a la superficie del mineral, la cual se colocó en el porta muestras. Se dejó salir una gota de 1 ml en la aguja y se puso en contacto con la superficie del mineral, presionando hacia abajo hasta que la burbuja sufra una pequeña deformación, se retira rápidamente la microjeringa, evitando que la burbuja se desprenda de la superficie sólida. Por último se midió el ángulo de contacto cada 20 s por 2 minutos para cada pastilla.



Figura 3.5.2.1 Goniómetro Rame Hart 100-00.

III.5.3 Espectroscopia IR (FTIR: Fourier transform infrared spectroscopy)

La técnica ATR de FTIR se utilizó para descartar un posible cambio estructural de la arcilla después de mezclarla con el ácido esteárico. La arcilla bentonita natural y la modificada, así como el ácido esteárico fueron analizadas a través del espectrofotómetro Perking Elmer Spectrum 65 FT-IR (Figura 3.5.3.1). Las condiciones de operación en la

región de 400 a 4000 cm^{-1} fueron 32 barridos a 4 cm^{-1} de resolución en el modo de transmitancia y a temperatura ambiente.



Figura 3.5.3.1 Espectrofotómetro Perking Elmer Spectrum 65 FT-IR.

III.5.4 Prueba de impacto Izod

Esta prueba se realizó en la empresa líder mundial en soluciones de ingeniería de materiales termoplásticos, SABIC Innovative Plastics Tampico S. de R.L. de C.V. Se eligieron 5 probetas para cada espécimen, la forma de las probetas es rectangular como se muestra en la figura 3.5.4.1 y la entalla o muesca como se puede ver no está en el centro debido a que en el ensayo Izod la probeta se empotra en un extremo.

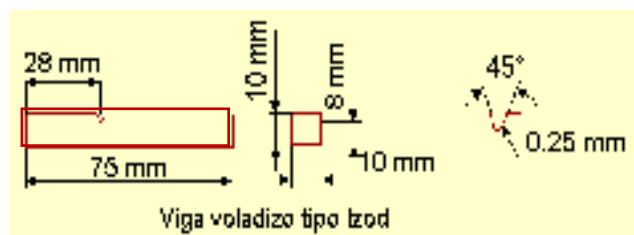


Figura 3.5.4.1 Forma de la muesca para la probeta en el ensayo de impacto Izod.

III.5.5 Prueba de tensión

Se llevó a cabo en la Maquina Universal Instron (figura 3.5.5.1) en el área de Ingeniería Química del Instituto Politécnico de Montreal, en Quebec, Canadá. Se usó un sensor de 500 N y un extensómetro con un límite de 10 mm.

Primero se escogieron las probetas que no tuvieran imperfecciones, y a cada una se le midió su espesor y al ancho en la parte media usando un Vernier. Se usó el Software Blue Hill para medir el módulo, elongación y resistencia máxima a la ruptura. Una vez cargado el programa, se instaló la probeta a ensayar y se sujetó con las mordazas, para dar inicio a la prueba.



Figura 3.5.5.1 Maquina Universal Instron

III.5.6 Difracción de Rayos X

Se utilizó el difractómetro de Rayos X'PERT PRO (Figura 3.5.6.1) en el Instituto politécnico de Montreal, el método empleado fue 2θ de θ . Para obtener los espectros se usó un tubo convencional de rayos X de cobre con un generador de voltaje de 50 kV y una corriente del filamento de 40mA. El campo de barrido en 2θ fue de 2° a 40° a una velocidad de barrido de $0.02^\circ/\text{min}$.

Para los nanocompuestos se usaron especímenes tipo moneda de una pulgada de diámetro y 2 mm de espesor, elaboradas en una prensa hidráulica. Para la arcilla se colocó una pequeña cantidad que cubriera el porta-muestras para polvos.



Figura 3.5.6.1 Difractómetro de Rayos X Xpert Pro y porta-muestras para polvo.

III.5.7 DSC

Las características de fusión y cristalización así como el contenido de fase beta de los nanocompositos se estudiaron en rebanadas de pellets usando un equipo de DSC modelo Q200 de TA instruments (Figura 3.5.7.1). Se usaron charolas de aluminio en los que se colocaron de 5 a 10 mg de muestra.



Figura 3.5.7.1 Equipo de DSC modelo Q200 de TA instruments

Las muestras se calentaron de temperatura ambiente hasta 200°C a una velocidad de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, y se mantuvo la temperatura por 1 minuto para eliminar el historial termico. Después se enfriaron a 40°C a la misma velocidad. El segundo calentamiento a 200°C se realizó a $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ al igual el enfriamiento a 40°C .

III.5.8 SEM

Para realizar esta prueba se reutilizaron las probetas de la prueba de tensión, pero solo las que en su caso presentaron un mayor alargamiento de todas las muestras para cada nanocomposito, ya que la prueba fue desarrollada por el personal del Instituto Politécnico de Montreal en el Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de campo (Figura 3.5.8.1), JEOL JSM-7600TFE.

Las seis probetas se colocaron en un soporte de acero inoxidable y primero se bañaron en oro para ser introducidas en el microscopio. Se usó un voltaje de 2Kv, magnificación alta y el detector tipo SEI (secondary electron imaging).



Figura 3.5.8.1 Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de campo, JEOL JSM-7600TFE.

IV. Resultados y discusión

A continuación se presentan los resultados obtenidos de las técnicas de caracterización que se emplearon primero para la arcilla natural y modificada: ángulo de contacto y FTIR. Los nanocompositos se caracterizaron por; prueba de impacto Izod y prueba de tensión con el fin de conocer sus propiedades mecánicas observando una mejora en la resistencia al impacto; DRX y DSC para evaluar el aumento de cristalinidad y la presencia de fase β , sin embargo esta última sólo se presentó en un compuesto. Por último por SEM para comparar el estado de dispersión entre los nanocompositos observando la presencia de muchos aglomerados de arcilla así como cavidades lo que puede explicar el comportamiento de los nanocompositos.

IV.1. Ángulo de contacto

Con el fin de observar un cambio en la naturaleza hidrofílica a hidrofóbica de la arcilla, como hizo Z. Li y Jianying Shang [6, 38], se midió el ángulo de contacto a la bentonita sin modificar y después de modificarla con 1.5 ppc de ácido esteárico. Si el ángulo no tendiera a cero, podríamos decir que la arcilla es hidrofóbica [37], sin embargo no es este el caso, en ambas arcillas el ángulo tiende a cero, se absorbió completamente el agua, por lo que la bentonita sigue siendo hidrofílica con la adición del ácido esteárico.

Es importante notar que el rango de valores para el ángulo de contacto que se midió fue pequeño ya que la propiedad de hinchamiento de la arcilla frente al agua no permite que la superficie de la muestra permanezca plana, si no que al absorber casi toda la gota el área mojada se agrieta y se eleva de la superficie seca. Por este motivo se decidió hacer una sola gota por pastilla y no tres como se recomienda y se obtuvieron menos valores de tiempo a los que se tomó la medida del ángulo. Ver tabla 4.1.1 y 4.1.2.

En la Figura 4.1.1 se presenta el comportamiento del ángulo de contacto promedio de bentonita natural (BN) y bentonita Modificada (BM) donde se puede apreciar un

pequeño retraso en la absorción del agua en la arcilla, sin embargo es muy pequeño y no se puede hablar de una arcilla hidrofóbica pero puede atribuirse este retraso a la presencia de los grupos no polares del ácido esteárico, esto se complementa con el análisis de IR.

Tabla 4.1.1 Ángulo de contacto para muestras de Bentonita Natural

Ángulo de contacto BN							
Muestra	t (s)						
No	10	20	40	60	80	100	120
1	35	33	33	33	29	21	17
2	30	28	20	14	11	8	6
3	17	15	12	9	5	3	0
4	23	22	13	10	7	4	3
5	15	15	12	9	5	4	3
6	12	10	9	7	6	5	4
7	35	30	25	19	16	10	10
8	20	19	16	14	11	9	7
9	35	33	25	20	13	10	9
Prom	44.4	25.6	18.3	15.0	11.4	8.2	7.4

Tabla 4.1.2. Ángulo de contacto para muestras de Bentonita Modificada

Ángulo de contacto							
Muestra	t (s)						
No	10	20	40	60	80	100	120
1	36	30	25	20	17	15	10
2	41	34	28	21	19	15	13
3	40	35	31	23	20	19	15
4	31	28	25	22	17	15	14
5	40	35	31	20	19	18	15
6	36	32	20	19	17	15	13
7	38	35	32	28	25	22	17
8	38	27	25	22	21	17	14
9	29	27	23	20	19	17	15
Prom	65.8	35.4	26.7	21.7	19.3	17.0	15.8

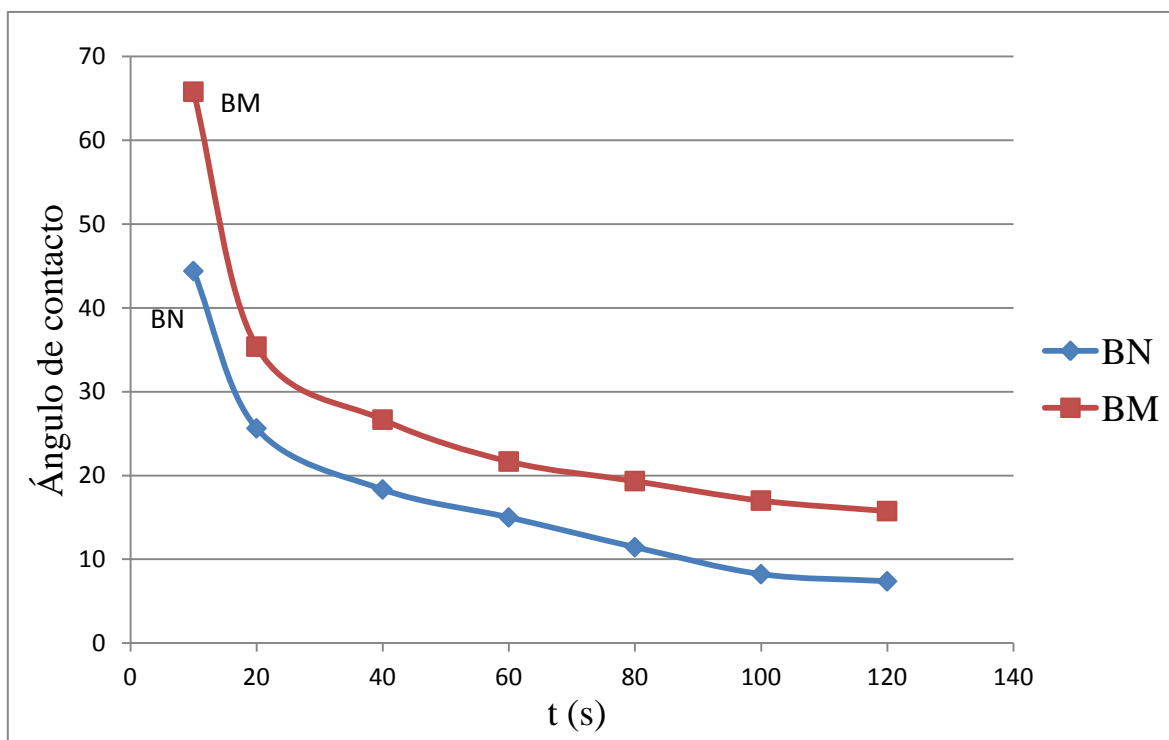


Figura 4.1.1 Comportamiento promedio de los datos de Ángulo de contacto para a) BN y b) BM

IV.2 Espectroscopía IR.

En el espectro del ácido esteárico (figura 4.2.1) se observa una banda intensa a 1700 cm^{-1} provocada por el estiramiento del grupo carbonilo. Aparece también una banda entre $2500\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$ debida al estiramiento del enlace O-H del grupo carboxílico [41, 54]. Los picos en la región de 2960 y 2850 cm^{-1} se atribuyen a la cadena alquílica del ácido así como también en $1450\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ [55, 56].

Los espectros de bentonita natural y modificada se muestran en la figura 4.2.2, las bandas presentes ya han sido caracterizadas [57]. Hay estiramientos del grupo OH, vibraciones del grupo Si-O y picos de flexión en el rango de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$. Las bandas en la región entre 3000 y 4000 corresponden a los grupos hidroxilos y a moléculas de agua atrapadas entre las capas. Hay bandas de silicato entre 1200 y 400 cm^{-1} ; la banda alrededor

de 1000 cm^{-1} corresponde al estiramiento del Si-O-Si [56,58]. Las bandas alrededor de 600 provienen de la flexión del Si-O y al estiramiento de Al-O.

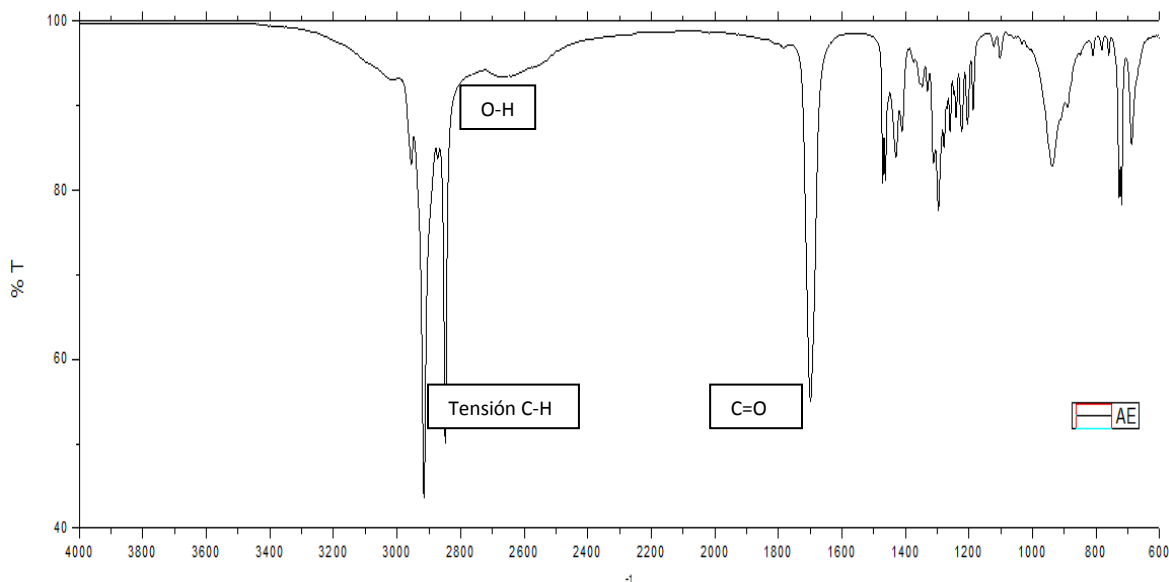


Figura 4.2.1 Espectro IR del ácido esteárico

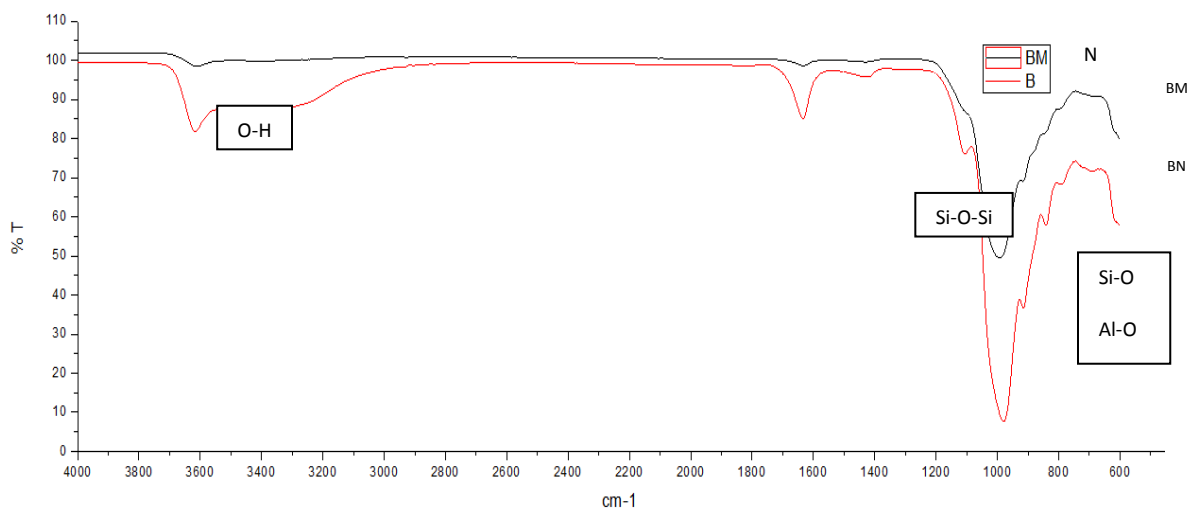


Figura 4.2.2 Espectro IR de la bentonita (BN) y bentonita modificada (BM).

Después de analizar los espectros de las bentonitas y el ácido esteárico no se encontró la presencia de ningún pico característico del estiramiento de del C=O, en la región de 1571 y 1535 que revelarían una absorción química o reacción química del grupo carboxílico en la bentonita [6].

IV.3 Prueba de Impacto Izod

El efecto del ácido en los nanocompositos se observa claramente en esta técnica. Los valores de la resistencia al impacto de los nanocompositos PPBM1.5, PPBM2.5, PPBMAE1.5 y PPBMAE2.5 superaron el valor promedio de 0.88 J/m del polipropileno (tabla 4.3.1). En los compositos con bentonita modificada aumentó un 3.8 y 10.5 % la resistencia al impacto y en los del bloque PPBMAE (1.5ppc de AE en la tolva) 24.6 y 31.8%. Este último deja ver que la adición de ácido esteárico mejora la resistencia al impacto, lo que indica un posible aumento en la cristalinidad debida a un aumento de fase beta [13]. La resistencia al impacto del PPBN1.5 fue semejante al PP lo cual indica que no se afectó por la presencia de la arcilla, puede ser que era poca cantidad y además no se dispersó tal como lo hizo la bentonita en el nanocomposito PPBM1.5.

La figura 4.3.1 muestra el comportamiento de los nanocompositos de los 3 bloques y se observa que en las concentraciones de 5 y 10 ppc de bentonita la resistencia disminuye, esto se atribuye a una mayor aglomeración de las nanopartículas, dando lugar a mas sitios donde se concentra la tensión haciendo el material más frágil como reporto Shentu [55]; M. Avella [59] explica que independientemente de la actividad del relleno la aglomeración disminuye el área de contacto. El comportamiento de los compositos con respecto a la cantidad de relleno usado, concuerda con lo dicho por Kulshreshtha [10] y Haibini [11], usando nanocompositos, basta usar menos del 5% en peso de relleno para mejorar sus propiedades.

Tabla 4.3.1. Resultados de Impacto Izod

Impacto Izod (Sabic) KJ/m ²					
Bloque	Conc. Bentonita	imp 1	imp 2	imp 3	Prom.
	ppc				
PP	0.0	0.93	1.00	0.71	0.88
PPBN	1.5	0.89	0.65	0.71	0.75
	2.5	0.96	0.78	0.85	0.87
	5.0	0.75	0.78	0.56	0.70
	10.0	0.60	0.66	0.63	0.63
PPBM	1.5	1.00	1.10	0.64	0.91
	2.5	1.06	0.90	0.95	0.97
	5.0	0.87	0.66	0.64	0.72
	10.0	0.53	0.67	0.76	0.65
PPBMAE	1.5	1.14	1.18	0.96	1.10
	2.5	1.18	1.16	1.14	1.16
	5.0	0.77	0.68	0.99	0.81
	10.0	0.58	0.72	0.75	0.69

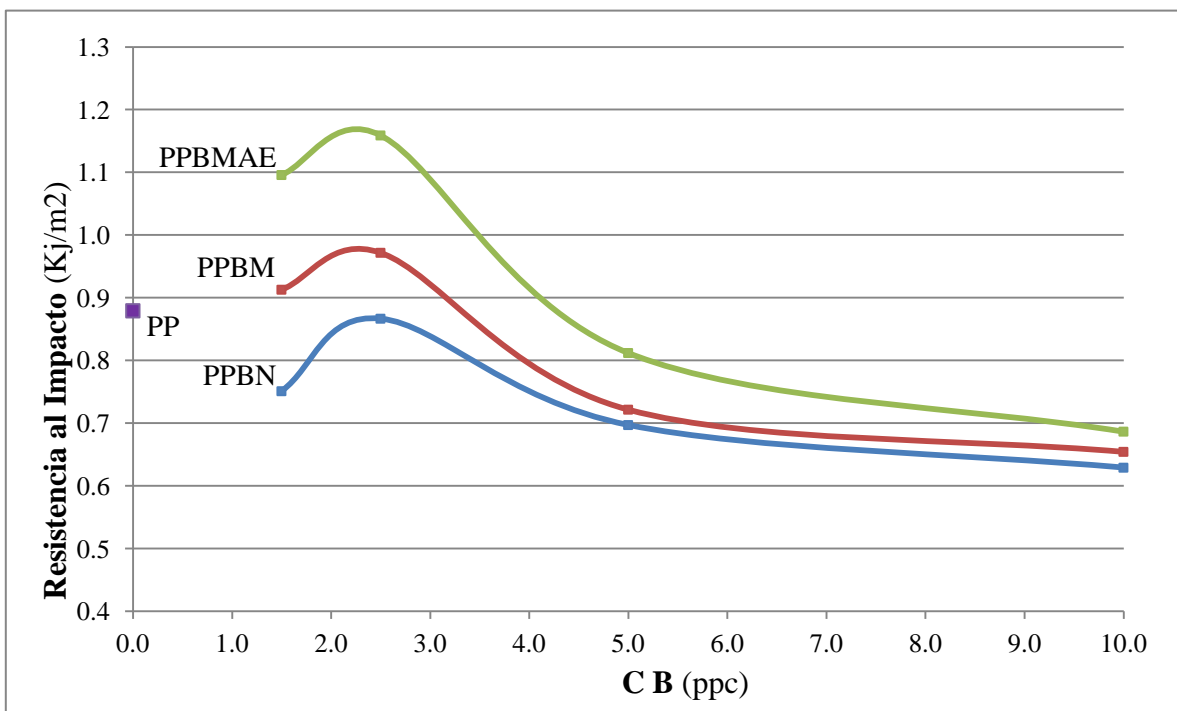


Figura 4.3.1 Resistencia de impacto para los nanocompositos a 1.5, 2.5, 5 y 10 ppc por el método Izod. (CB- concentración de Bentonita)

IV.4 Prueba de Tensión

En la tabla Tabla 4.4.1 se muestran los resultados de tracción para los tres bloques de nanocompuestos PPBN, PPBM y PPBMAE, estos son valores promedio para cada muestra obtenidos en la maquina universal Instron; en la primera columna el módulo de Young, se expresa en mega pascales (MPa), en la segunda el porcentaje de deformación en la ruptura de las probetas, al final se enlista la resistencia a la tensión en MPa también.

Tabla 4.4.1 Resultados de módulo de Young, elongación a la rotura y resistencia máxima a la tensión.

NC	CB (ppc)	Young Modulus (MPa)	Tensile strain at Break (Standard) (%)	Max.Tensile stress (MPa)
PP	0	1718	611	40
PPBN1.5	2	1525	266	40
PPBN2.5	3	1354	241	39
PPBN5	5	1758	46	39
PPBN10	10	1499	15	33
PPBM1.5	2	1618	264	34
PPBM2.5	3	1573	388	38
PPBM5	5	1765	50	38
PPBM10	10	1732	26	36
PPBMAE1.5	2	1407	477	39
PPBMAE2.5	3	1602	577	39
PPBMAE5	5	1563	117	39
PPBMAE10	10	1738	60	36

En las siguientes figuras 4.4.1, 4.4.2 y 4.4.3 se muestran por separado el módulo la deformación y la resistencia a la tensión gráficamente en función de la cantidad de relleno contenido en cada nanocomposito.

El comportamiento del módulo de Young o módulo de elasticidad se observa en la figura 4.4.1, donde los nanocompositos PPBN5, PPBM5, PPBM10 y PPBMAE10 aumentaron el valor de 1 a 3% con respecto al PP puro. Los demás nanocompositos tuvieron un módulo de elasticidad hasta 18% menos que el PP, como en el caso de PPBN2.5. Tal como se revela en otros estudios [1, 60, 61, 62] que a mayor concentración de relleno aumenta el módulo de Young; los nanocompositos de baja concentración (1.5 y 2.5) muestran módulos de elasticidad más bajos que el PP, sin embargo el módulo se ve incrementado al aumentar la concentración de relleno. Esto se ha atribuido a un mayor grado de cristalinidad pero también al hecho de que al haber una mayor cantidad de partículas hay más probabilidad de que las partículas más pequeñas se aglomeren, esto disminuye el área de contacto dejando menos sitios que provoquen la concentración de esfuerzos[63, 64].

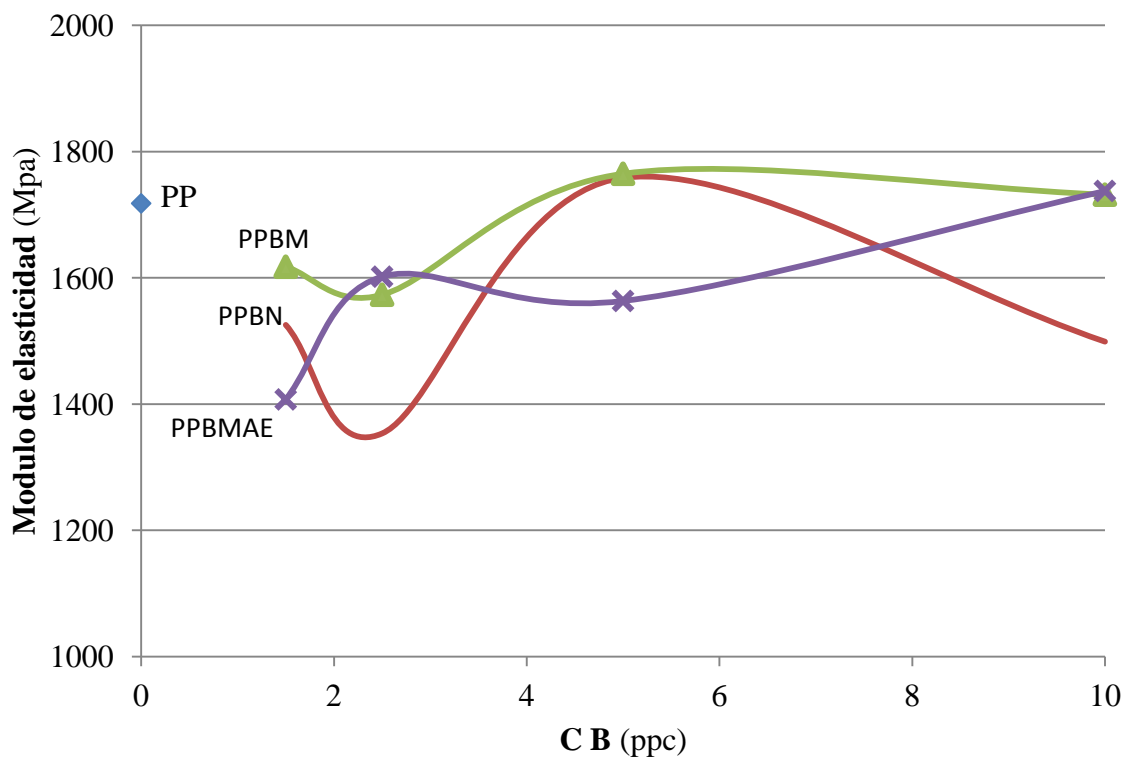


Figura 4.4.1 Módulo de Young o elasticidad para los nanocompositos en función de las concentraciones de 1.5, 2.5, 5 y 10 ppc. (CB- concentración de Bentonita)

En cuanto a la elongación (figura 4.4.2), los nanocompositos de baja concentración presentaron elongaciones más grandes, específicamente en la concentración a la de 2.5 ppc del bloque PPBM y PPBMAE. El nanocomposito PPBMAE2.5 con una elongación de 577% se acerca más al valor de 611% del PP. A diferencia del aumento del módulo con respecto al aumento de la concentración de relleno, la elongación disminuye al aumentar la concentración del relleno, en la figura 4.4.2 se observa que de los nanocompositos de 5 y 10 ppc de bentonita el PPBMAE5 se elongó un 117% y los demás tuvieron valores más bajos. Hubo un aumento de la elongación de los nanocompositos con la adición del ácido esteárico pero no se obtuvo un valor mayor al del PP.

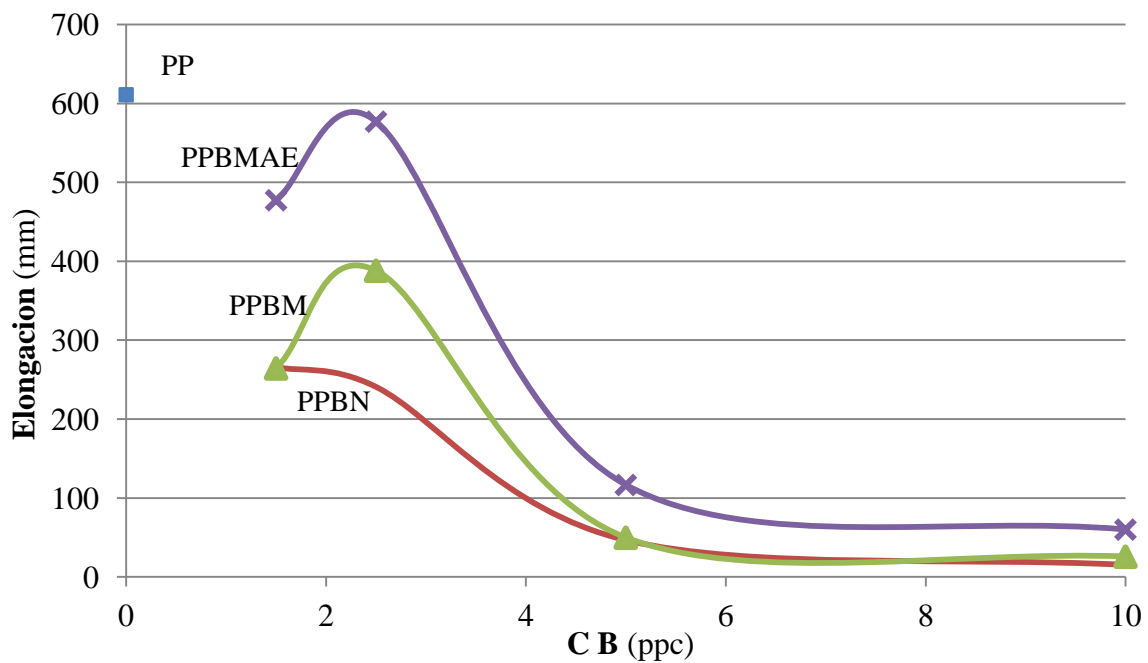


Figura 4.4.2 Comportamiento de elongación para los nanocompositos en función de las concentraciones de 1.5, 2.5, 5, 10. (CB- concentración de bentonita)

Y lo mismo sucede con la respuesta de resistencia a la tracción, pues como se ve en la figura 4.4.3, cuando aumenta la concentración de bentonita, la resistencia a la tracción de los nanocompuestos PPBN10, PPBM10 y PPBMAE10 disminuye a 33, 36 y 36 esto se puede explicar por la presencia de huecos provocados por la aglomeración de las partículas, que aumentan la concentración de cargas y provocan la fractura prematura del material [1,65].

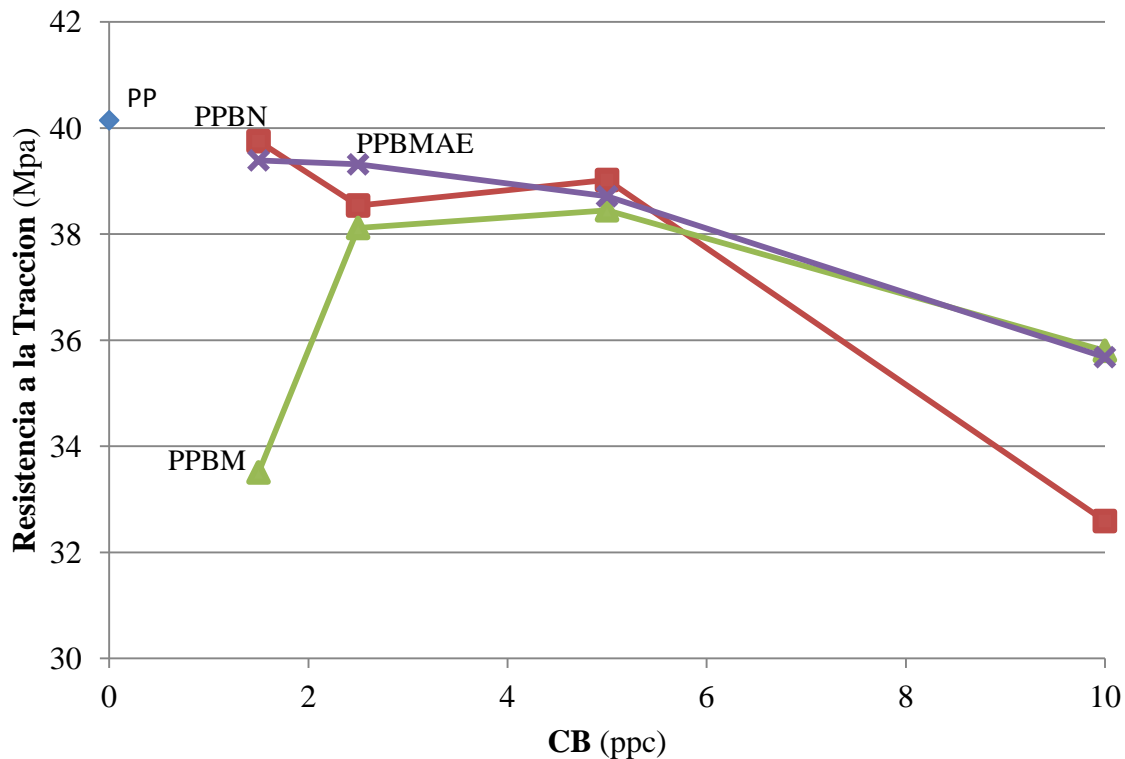


Figura 4.4.3 Comportamiento de resistencia a la tracción para los nanocompositos en función de las concentraciones de 1.5, 2.5, 5, 10. (CB- concentración de Bentonita)

IV.5 Difracción de rayos X a ángulo amplio (WAXD)

La técnica de rayos X a ángulo amplio se usó para observar la presencia de fase beta en los compositos y verificar si el aumento de resistencia al impacto se debe a la presencia de esta fase cristalina en el material. Se esperaba la presencia de fase beta en los nanocompuestos que se elaboraron con bentonita modificada y aun más con el AE extra en la tolva. En base a otros estudios, los picos característicos de fase β se encuentran en los ángulos 16.2° y 21° [11, 66, 67]. Sin embargo en el ángulo de 16 el pico es más intenso, por lo que su presencia es el indicador de el valor de este se utiliza en la ecuación de Turner Jones (Ec. 4.5.1) la cual ha sido aplicada en muchos estudios para la determinación de la cantidad de fase beta [53, 68, 69].

$$K_{\beta} = \frac{H_{\beta}(300)}{H_{\alpha}(110) + H_{\alpha}(040) + H_{\alpha}(130) + H_{\beta}(300)} \quad \text{Ec. 4.5.1}$$

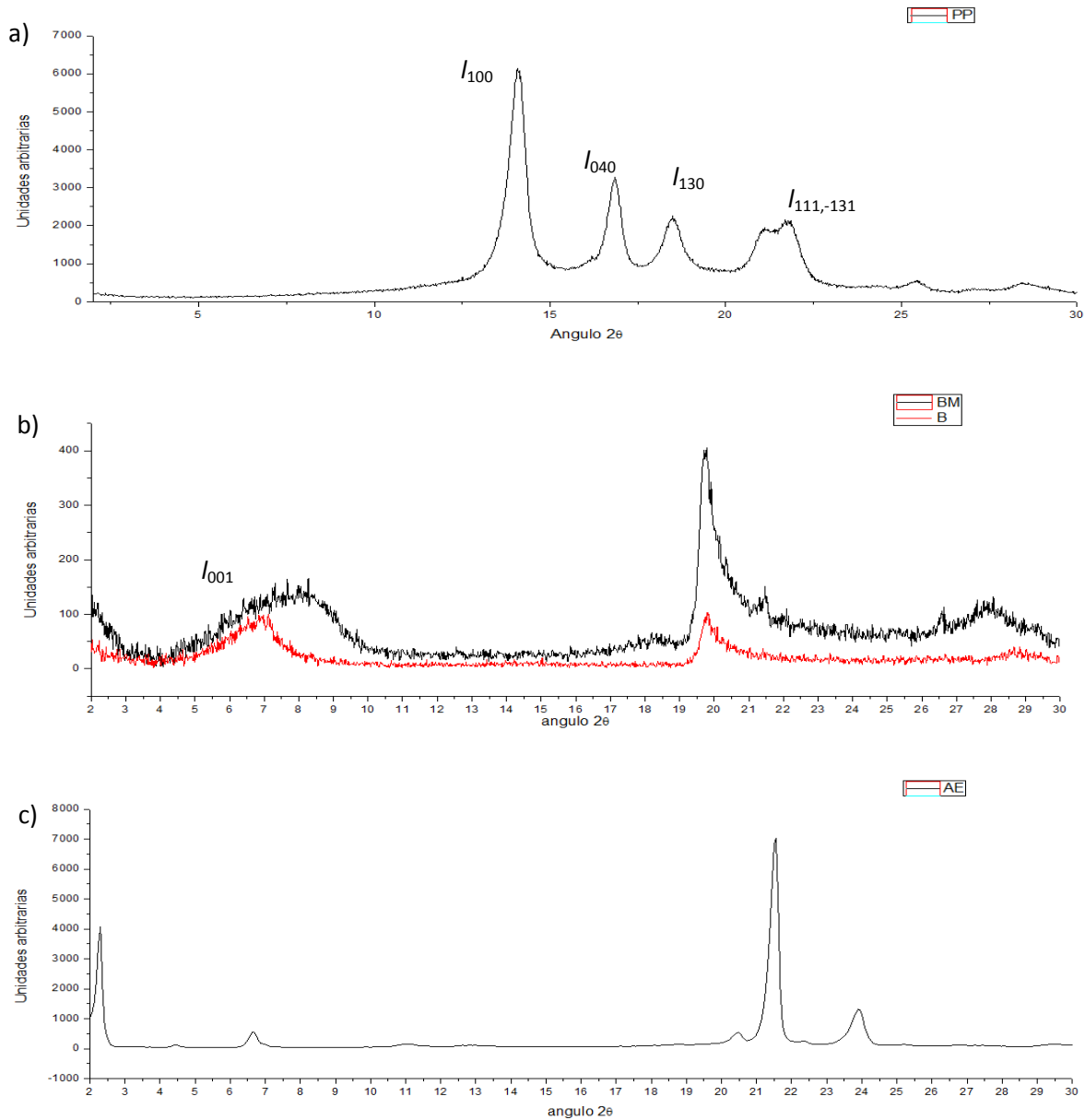


Figura 4.5.1 Difractogramas de 2° a 30° del a) polipropileno, b) bentonita natural & bentonita modificada y d) ácido esteárico.

La figura 4.5.1 presenta los difractogramas del PP, bentonita natural y modificada y el ácido esteárico. En la figura 4.5.1(a) se muestran las reflexiones de la fase alfa del polipropileno correspondientes a los planos (110, 040, 130, y el complejo 111 y -131). En

la figura 4.5.1(b) se comparan los difractogramas de bentonita natural y modificada, donde los picos característicos son los que se encuentran en 7.11° y 20° . El primero corresponde al plano 001 tal como se ha reportado en otras investigaciones [32]. En el difractograma del ácido esteárico, figura 4.5.1(c), se observan 4 picos en 2.4° , 6.8° , 21.5° y 24° sin embargo solo el segundo aparece en los difractogramas de los nanocompositos como veremos más adelante.

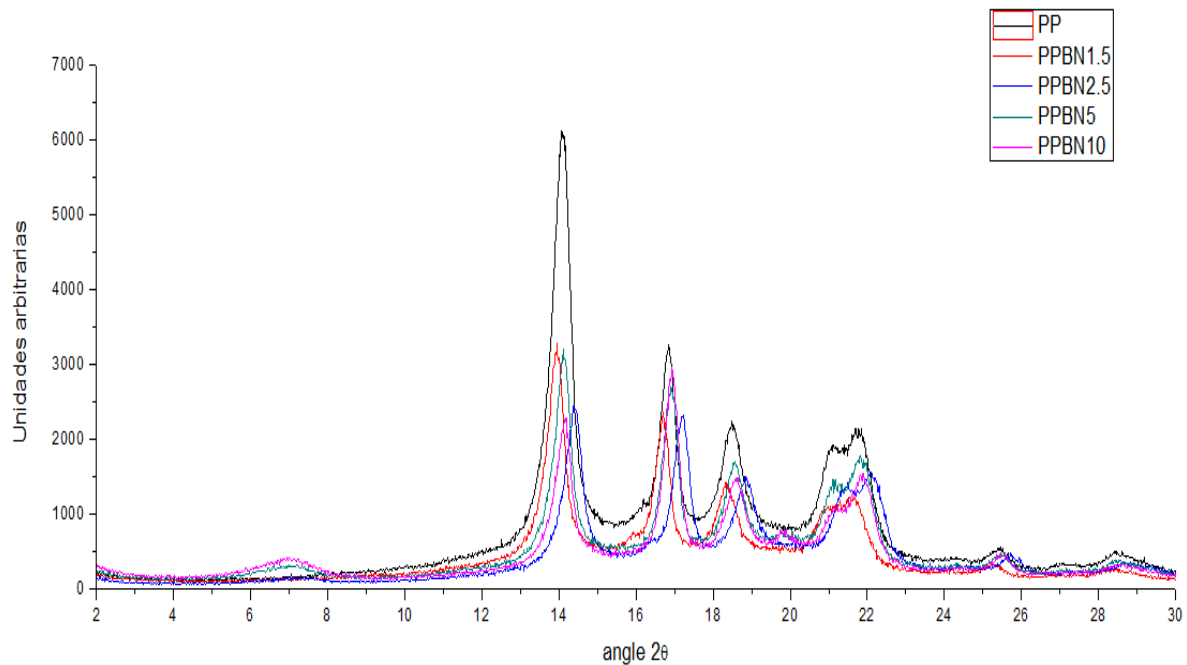


Figura 4.5.2 Difractogramas de los nanocompositos del bloque PPBN y PP, en el ángulo 2θ de 2 a 30° .

La figura 4.5.2 muestra los difractogramas de los nanocompositos de PPBN comparada con el PP. En este bloque el difractograma del nanocomposito PPBN1.5 presentan un pequeño pico a los 16° correspondiente a la fase beta, si recordamos, este nanocomposito y el de 2.5 ppc de bentonita, tuvieron mejor desempeño, no mejorando el impacto pero el PPBN2.5 alcanzo un 98% de la resistencia al impacto del PP, lo que quiere decir que no fueron muy afectados por la presencia de las nanopartículas de bentonita. También se observa el pico característico de la montmorillonita a los 7° , este solo aparece para los nanocompositos de mayor concentración. Esto es debido a que en el caso de PPBN

1.5 hay muy poca cantidad de arcilla que además debe no haberse dispersado de modo que no se detecto la reflexión de la montmorillonita.

Las siguiente figura 4.5.3 corresponde al bloque PPBM, donde ningún nanocomposito muestra señales de fase beta, sin embargo a diferencia del bloque anterior de PPBN, los nanocompositos de PPBM tienen más cristalinidad, observando el área de los picos y del halo amorfo son casi semejantes al polipropileno. Esto explica porque los nanocompositos de 1.5 y 2.5 ppc de PPBM superan algunas propiedades mecánicas del anterior bloque. En cuanto al pico de montmorillonita, este sigue presente, solo que en menor intensidad.

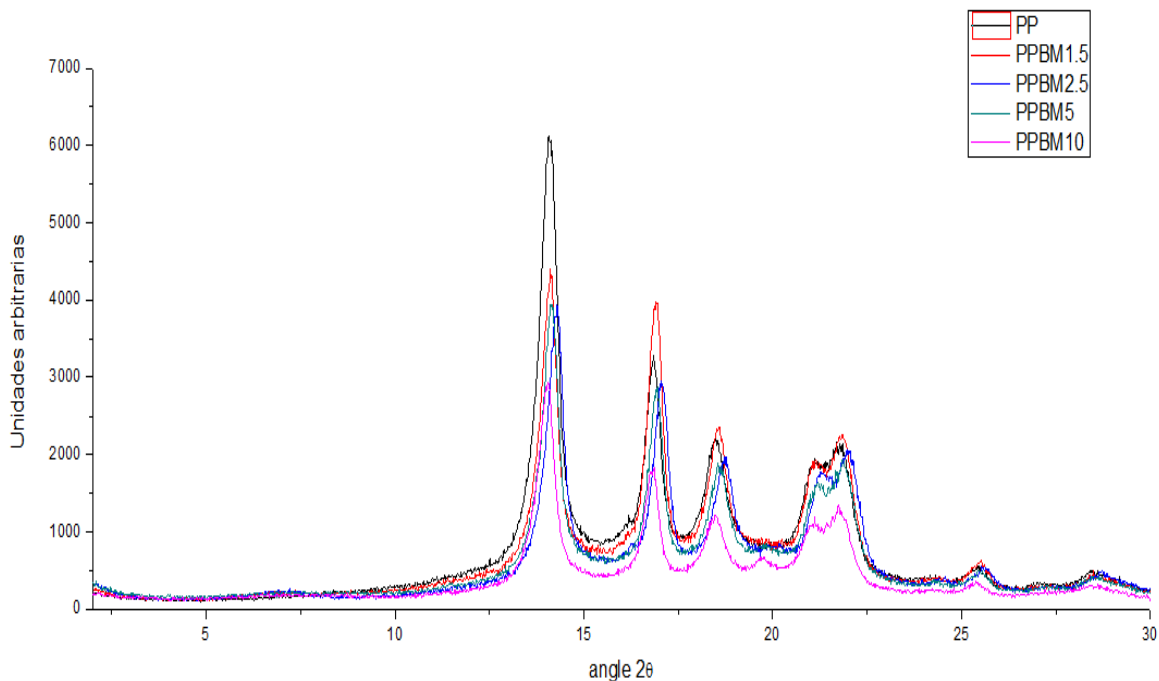


Figura 4.5.3 Difractogramas de los nanocompositos del bloque PPBM y PP, en el ángulo 2θ de 2 a 30° .

La figura 4.5.4 muestra los difractogramas del bloque PPBMAE. Este bloque presenta un mejor comportamiento de resistencia al impacto y tracción y elongación de los demás bloques, además la concentración a la cual se tienen mejores resultados vuelve a ser la de 2.5ppc. Los nanocompositos que presentan el pico representativo de fase beta son: el PPBMAE10, y en menos intensidad el PPBMAE2.5. Por medio de la ecuación de Turner Jones (Ec. 4.5.1) se calculó el contenido relativo de la fase β .

Donde K_{β} es el contenido relativo de fase beta y es igual a 1 para un PP 100% β -cristalino y 0 para un PP 100% α -cristalino [70, 71]. Y se expresa en porcentaje multiplicando por 100. De tal manera para el PPBMAE10 se calculó que tiene un 13.65 % de fase β , y el de PPBMAE2.5, 9.40% valores muy bajos a los esperados pues a comparación del estudio realizado por Lozano [4] donde se proceso el polipropileno de manera similar pero sin relleno, se obtuvo un porcentaje de 23.6%.

El nanocomposito PPBMAE2.5 registró mayor resistencia al impacto y elongación, similar resistencia a la tensión pero bajo módulo. El PPBMAE10 aunque tuvo mayor fase beta también alto módulo y no varió mucho su resistencia a la tracción, su resistencia al impacto y la elongación fueron bajas. Esto puede ser debido a que no hubo una buena dispersión, y solo en algunas regiones del material extruido se dispersaron mejor las nanopartículas que en otras.

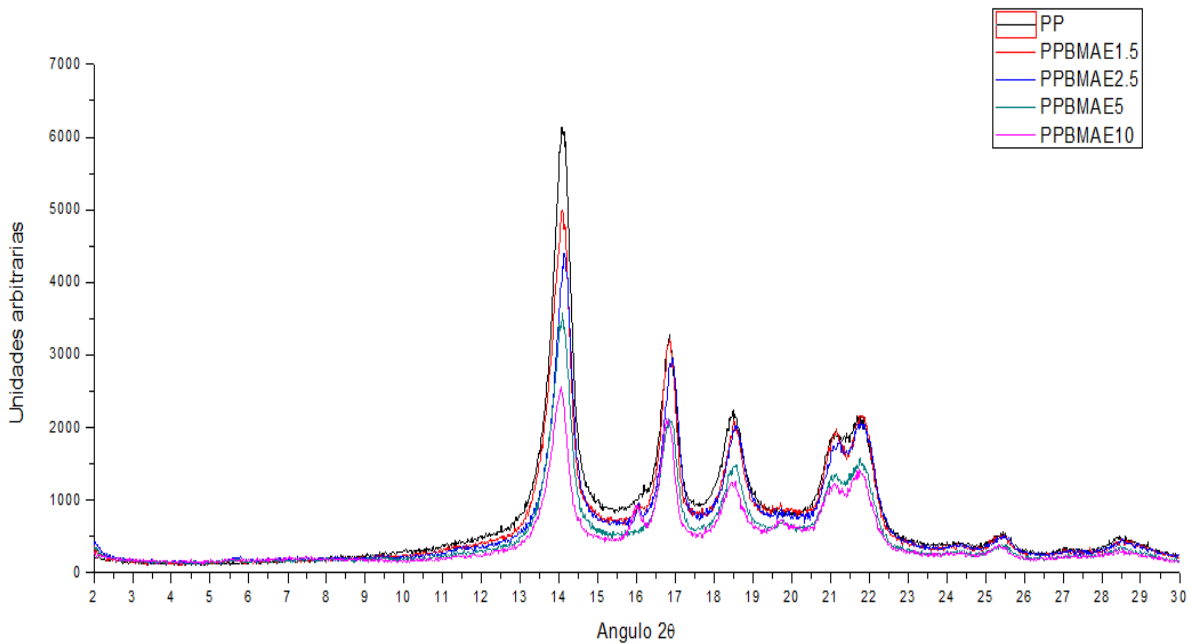


Figura 4.5.4 Diffractogramas de los nanocompositos del bloque PPBMAE y PP, en el ángulo 2θ de 2 a 30° .

Los nanocompositos que si tuvieron mejor resistencia al impacto y a la tracción fueron los de baja concentración que también, aunque poca pero presentaron rastros de fase

beta lo cual concuerda con otros estudios: la fase α provee una resistencia a la tracción más alta mientras que la fase β lleva a mejorar la resistencia al impacto [70].

Las figura 4.5.5 muestran los difractogramas de los nanocompositos en el rango de 2 a 10°. Se ha estudiado el tipo de interacción entre el PP y la bentonita, ya que en esta zona es donde aparece el pico de la montmorillonita [32]; con el objetivo de evaluar la estructura de los nanocompuestos, esta técnica muestra la formación de un nanocompuesto intercalado analizando el espacio interplanar de la montmorillonita (d001) reflexión, presente a los 7° [72]. Cuando d001 de la montmorillonita es igual o menor al d001 de la bentonita sin modificar, significa que no se formó un nanocomposito intercalado. Al contrario, cuando d001 en el compuesto es más grande que la arcilla sin modificar, quiere decir que las moléculas del polímero se han intercalado entre las capas de la arcilla y se ha producido un nanocomposito intercalado. Si el pico que corresponde a d001 no se observa en el difractograma, significa que se obtuvo un nanocomposito de estructura exfoliada o que la cantidad de arcilla fue muy baja para ser detectada por DRX. Esto puede esclarecerse por microscopia [73, 74].

La tabla 4.5.1 los valores del espacio interplanar de los cristales de la montmorillonita en cada compuesto. El espaciado interplanar fue calculado por la ley de Bragg, Ec. 4.5.2 [75, 76]. Donde n es un entero en este caso 1, λ es la longitud de onda (1.54056nm), y θ el ángulo de incidencia o reflexión del haz de rayos X. Utracki [77] usa la ecuación de Sherrer para calcular el espesor de partículas laminadas relacionado con la amplitud de los picos, y se uso para conocer el tamaño de los cristales (t) conociendo el ancho de los picos (w), K es la constante de proporcionalidad igual a 0.9.

$$d_{00n} = \frac{n\lambda}{2\text{sen}\theta} \quad \text{Ec. 4.5.2}$$

$$t = \frac{k\lambda}{w\text{cos}\theta} \quad \text{Ec. 4.5.3}$$

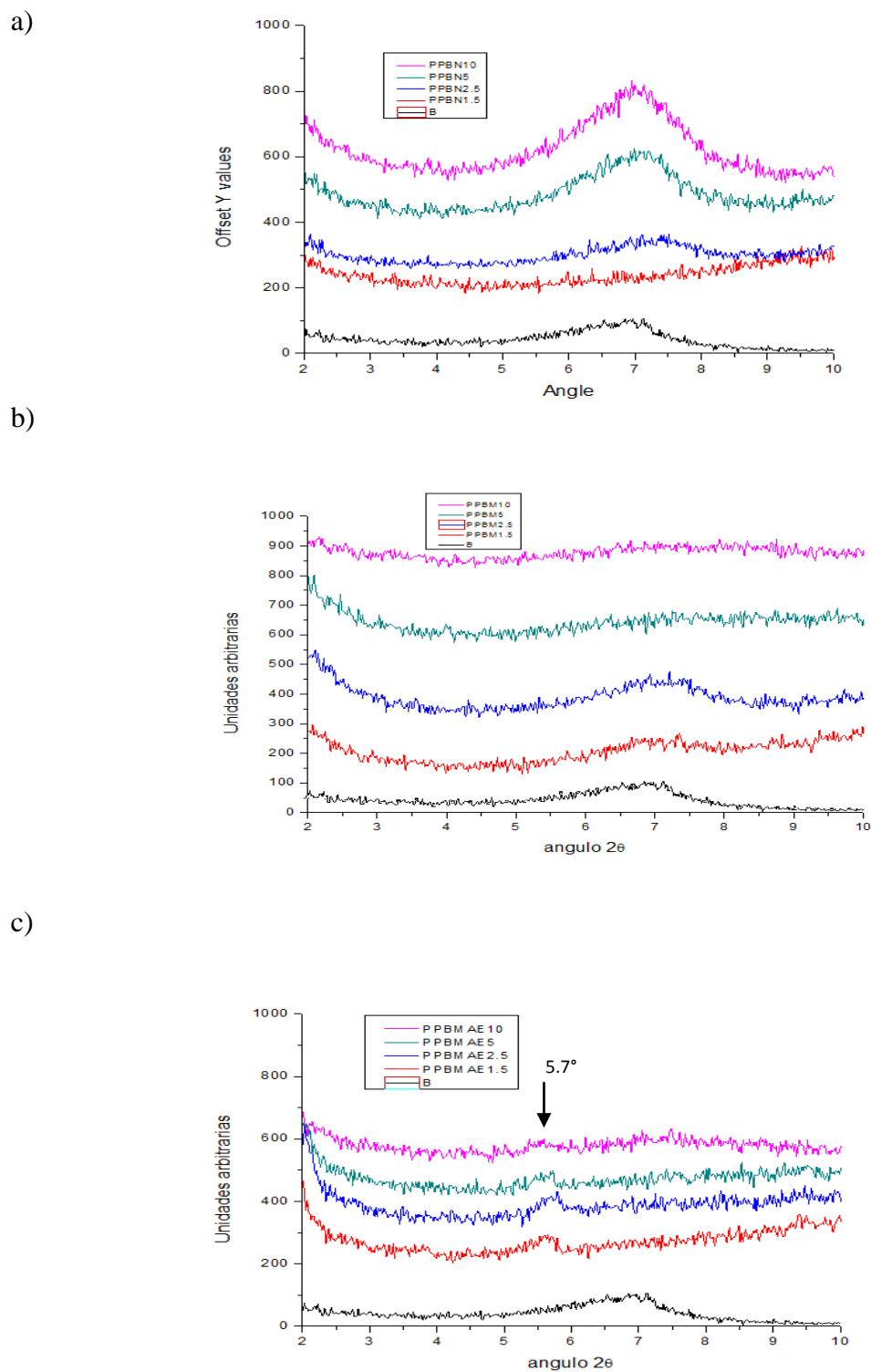


Figura 4.5.5 Difractogramas de los nanocompositos del bloque PPBN (a), PPBM (b) y PPBMAE (c) comparados con BN en el rango de 2 a 10° del ángulo θ .

Tabla 4.5.1 Espacio interplanar para la bentonita natural, modificada y los nanocompositos.

Material	B	BM	PPBN1.5	PPBN2.5	PPBN5	PPBN10	PPBM1.5	PPBM2.5	PPBM5	PPBM10	PPBMAE1.5	PPBMAE2.5	PPBMAE5	PPBMAE10
2θ	7.11	7.67	-	7.51	7.35	6.95	7.35	7.21	-	-	-	-	-	-
h	89.9	106.7	-	61.4	185.2	272.2	57.2	115.3	-	-	-	-	-	-
d (nm)	1.24	1.15	-	1.18	1.20	1.27	1.20	1.23	-	-	-	-	-	-
$w(^{\circ})$	1.62	2.53	-	1.32	1.46	1.43	1.04	1.22	-	-	-	-	-	-
t	49.1	31.39	-	59.9	54.47	55.48	76.3	65.37	-	-	-	-	-	-
	9			9			9							

Como se ve en solo 5 nanocompositos (PPBN2.5, PPBN5, PPBN10, PPBM1.5 y PPBM2.5) se observa claramente el pico de la montmorillonita, sin embargo no se refleja un cambio significativo en la distancia interplanar (figura 4.5.5 a y b), esto quiere decir que no hubo intercalación. En los nanocompositos PPBN1.5, PPBM5, PPBM10 y los del bloque PPBMAE no se observa el pico de montmorillonita. En estos los del bloque PPBMAE (figura 4.5.5 c) se observa un pico pero a 5.7° , el cual se atribuye al pico que aparece en el difractograma del ácido esteárico a 6.6° , pero aparece solo al aumentar la concentración del ácido. En los casos en los que no existe el pico de montmorillonita y la concentración es alta, sin duda hay suficiente arcilla para ser detectada, se puede deducir que hubo una mala dispersión lo cual concuerda con el bajo rendimiento de las propiedades mecánicas.

En los difractogramas de los nanocompositos PPBMAE de 1.5, 2.5 y 10 ppc se no se observa el pico de montmorillonita definido, pero al incrementar la concentración el aspecto de la línea es mas curvo, es decir que esta preséntela bentonita pero en menor concetracion, ademas en ellos si hay rastros de fase beta, así como también tuvieron un incremento en la resistencia al impacto y a la tracción, esto lleva a creer que puede existir una ligera exfoliación de la bentonita en el PP, aunque no una dispersión homogénea en toda la matriz. Además, el aumento de ácido esteárico marcado por la aparición del pico en 5.57° , es el factor que da lugar a la posibilidad de que exista exfoliación o intercalación y un aumento de fase β de estos nanocompositos. Aunque no es una sustancia tan activa como los surfactantes o compatibilizantes ha demostrado tener la capacidad de ser un buen

modificador interfacial, mejorando la interacción de las fases y promoviendo la formación de cristales β [53, 78, 79].

IV.6 Calorimetría diferencial de barrido.

A continuación se presenta el termograma del PP puro (Figura 4.6.1), donde se puede observar en el interior el primer ciclo de calentamiento y enfriamiento, y al exterior el segundo ciclo de calentamiento y enfriamiento con sus respectivos valores de temperatura de fusión (T_m), temperatura de cristalización (T_c), y Entalpías de fusión y cristalización (ΔH_m y ΔH_c).

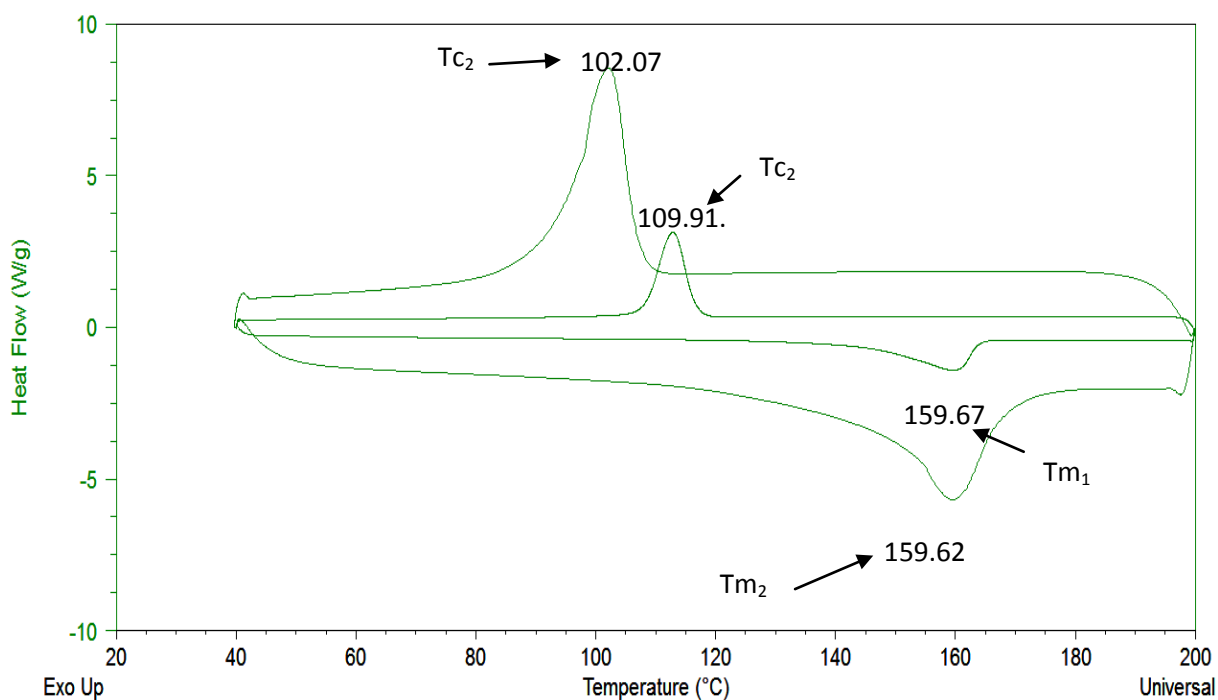


Figura 4.6.1 Termograma de PP puro mostrando el primer y segundo calentamiento y enfriamiento con sus respectivas temperaturas características y entalpías.

En los termogramas del primer y segundo calentamiento de los nanocompositos así como en el del PP, no se observó el pico de fase beta. Las figuras 4.6.2, 4.6.3 y 4.6.4 muestran los termogramas del segundo calentamiento, puesto que después borrar el historial térmico se encontraría señales reales de fase β . En DRX el nanocomposito con más porcentaje de fase beta fue el PPBMAE10, sin embargo por DSC no se observa el pico de

fusión de fase β , alrededor de 147°C que debería mostrarse como un hombro en el pico de fusión. Esto se debe a que la cantidad de fase beta en los nanocompositos es muy baja, además de que la técnica es menos sensible a comparación de DRX [50, 80]. En la figura 4.6.2 se observa un ligero movimiento de los picos de fusión de los nanocompositos PPBN1.5 y PPBN10 (indicados por una flecha) hacia una temperatura más baja debido a una irregularidad en la estructura de los cristales [68].

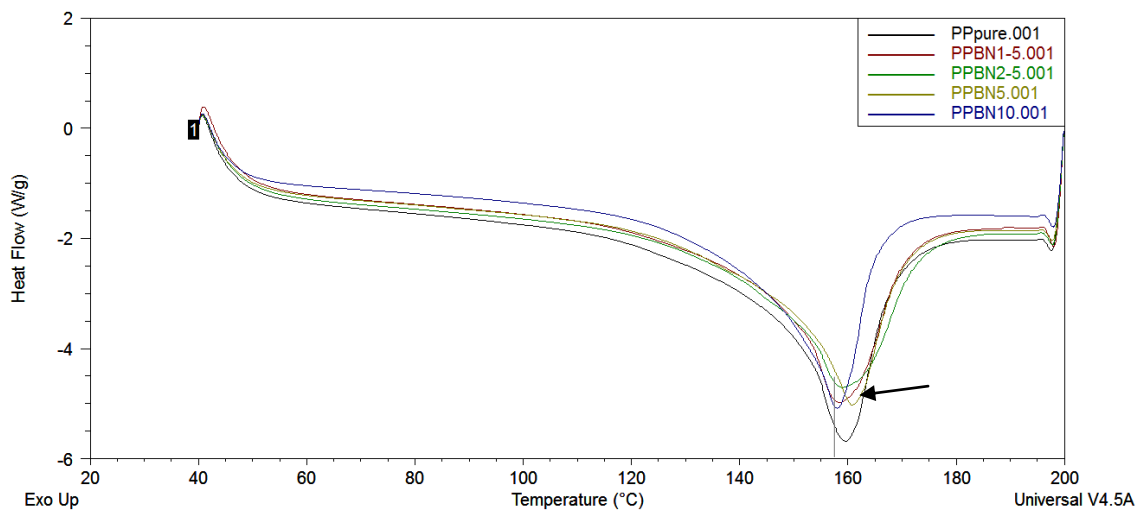


Figura 4.6.2 Termogramas de calentamiento del PP y nanocompositos PPBN.

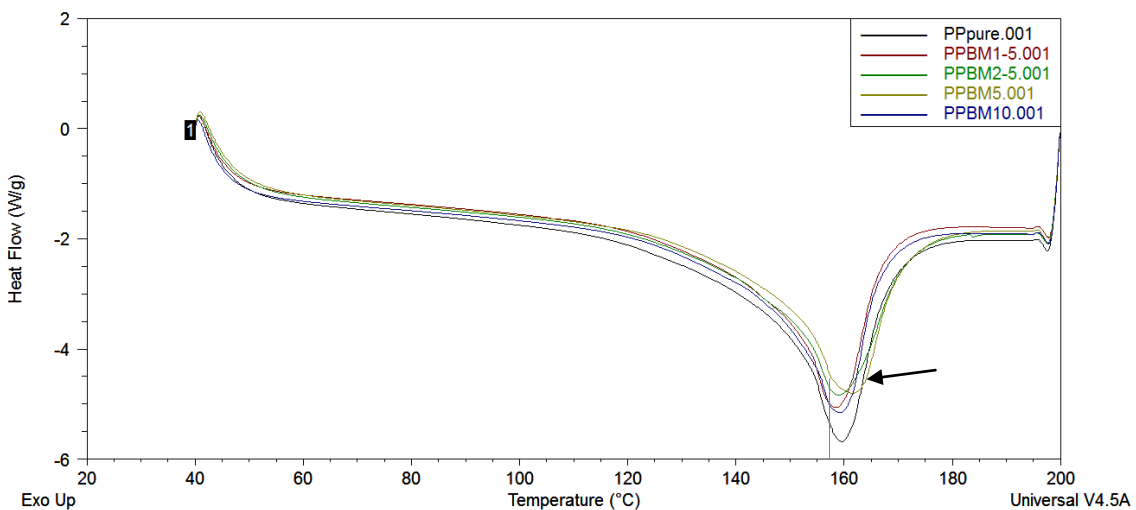


Figura 4.6.3 Termogramas de calentamiento del PP y nanocompositos PPBM.

En la figura 4.6.4 los picos de fusión del nanocomposito PPBMAE10 (indicados por una flecha) se movió a una temperatura ligeramente mayor, lo cual se atribuye a un incremento en el espesor de los cristales [68].

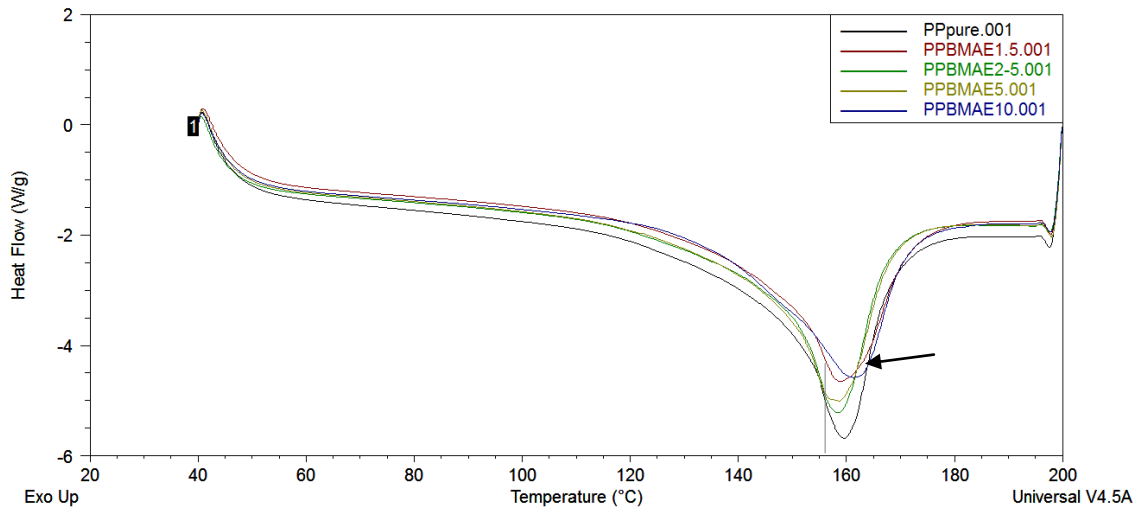


Figura 4.6.4 Termogramas de calentamiento del PP y nanocompositos PPBMAE.

Por otro lado el efecto de nucleación de los rellenos se ha estudiado por medio del análisis del pico de cristalización. El efecto de la eficiencia de nucleación de la montmorillonita puede ser resultado de la modificación de la energía superficial, la morfología de las partículas, la distancia interplanar o de la exfoliación del relleno. András Pozsgay [9] estudió el efecto de la eficiencia de nucleación durante el proceso de organofilización mediante el incremento de la T_c , también el aumento de cristalinidad con respecto a la entalpía de cristalización [9].

Kulshreshtha et al. [10] encontraron que la adición del 3% de bentonita en el PP propiciaba la nucleación, esto lo realizaron comparando las diferencias de T_m con T_c ($\Delta(T_m - T_c)$). A menor diferencia, mayor es el grado de nucleación, lo que significa que la T_m disminuye y la T_c aumenta. También Hai Huang argumenta que los cristales de fase β tienen una T_c más alta que los cristales de la fase α [81].

La tabla 4.6.1 contiene los valores de T_{m1} , T_{c1} y T_{m2} . En el primer enfriamiento, los nanocompositos: PPBN2.5, PPBN5, PPBN10, PPBM1.5, PPBM2.5, PPBM5, PPBM10, PPBMAE2.5 y PPBMAE10 tienen una T_c más alta, lo cual indica un aumento de la

velocidad de nucleación conforme aumenta la concentración de bentonita y de ácido esteárico. Esto concuerda con el estudio de Andras Pozgay [9], donde la composición y el tratamiento afectan la eficiencia de nucleación [70].

Tabla 4.6.1. Resultados del análisis de DSC.

NC	Tm1	Tc1	Tm2
PP	159.67	112.91	159.62
PPBN1.5	160.5	111.54	158.46
PPBN2.5	160.36	114.81	158.97
PPBN5	159.29	116.96	160.75
PPBN10	159.59	118.28	157.97
PPBM1.5	159.28	115.33	158.43
PPBM2.5	160.01	113.34	159
PPBM5	160.17	116.58	161.52
PPBM10	159.12	117.62	159.12
PPBMAE1.5	159.31	112.6	158.86
PPBMAE2.5	159.35	113.03	158.46
PPBMAE5	159.12	112.44	158.62
PPBMAE10	158.67	122.6	161.25

De los nanocompositos PPBN2.5, PPBN5, PPBN10, PPBM1.5, PPBM2.5, PPBM5, PPBM10, PPBMAE2.5 y PPBMAE10, que aumentaron su T_c , se podría esperar que tuvieran mejores propiedades mecánicas sin embargo no fue así para todos, solo los de menor concentración tuvieron mejores resultados de impacto, y los que no tuvieron alta resistencia al impacto se atribuye a la mala dispersión de las partículas, a pesar de que entre mayor concentración de relleno aumenta los sitios de nucleación, esto es afectado por la fácil agregación de las partículas en aglomerados. Otro factor es el tamaño de las esferulitas, lo cual no se estudió pero se sabe que al ser la velocidad de nucleación más rápida las esferulitas son más pequeñas y se mejoran las propiedades mecánicas pero si la velocidad de nucleación es lenta debido a la mala dispersión puede haber esferulitas de gran tamaño pero en menor cantidad [63]. Por lo tanto la eficiencia de la nucleación se incrementó con la adición de bentonita y de ácido esteárico sin embargo la mala dispersión no permitió el desarrollo de una morfología cristalina fina, lo cual impidió el mejoramiento de la resistencia al impacto en todos los nanocompositos.

IV.7 Microscopia Electrónica de Barrido

La bentonita es un filosilicato constituido principalmente por montmorillonita, la geometría de sus partículas es plana, constituida por capas, esto se puede observar en la micrografía de la figura 4.7.1(a) y también se pudo observar la forma en que se agregan estas partículas, figura 4.7.1 (b).

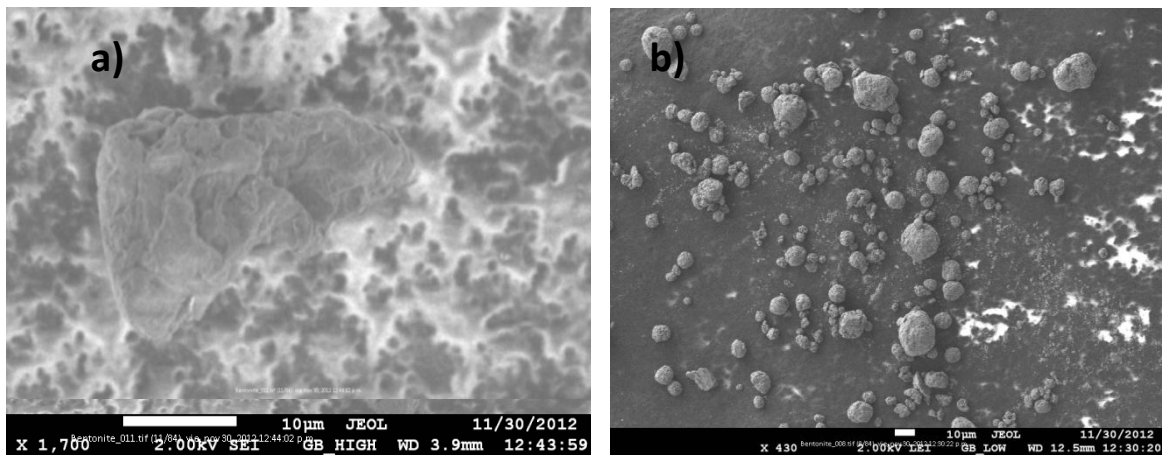


Figura 4.7.1 Micrografías de la bentonita natural de una partícula (a) y aglomerados de partículas (b).

El polipropileno por su parte, muestra una morfología más homogénea, como se ve en la figura 4.7.2

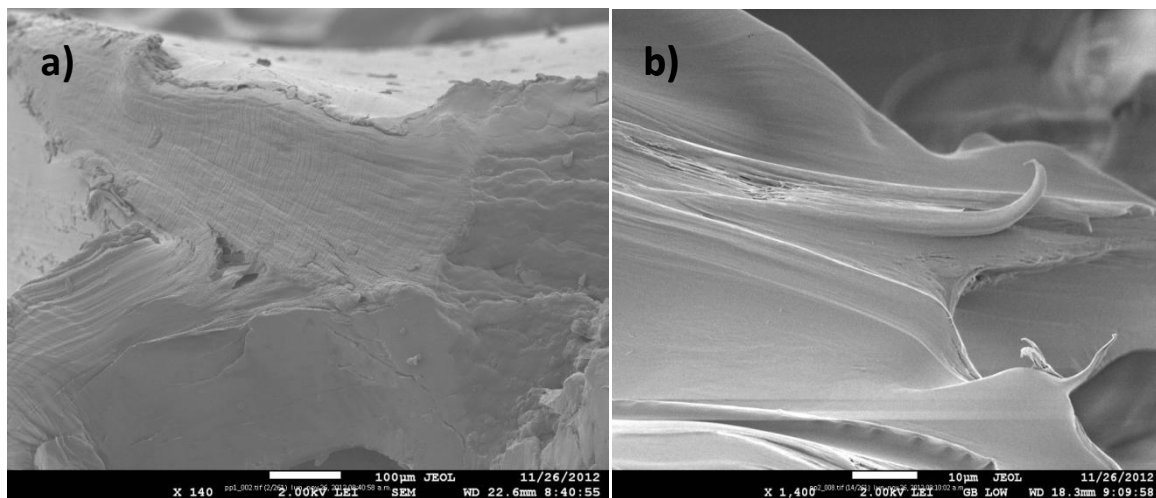


Figura 4.7.2. Micrografía del PP puro a 100 µm (a) y 10 µm (b).

La figura 4.7.2 muestra micrografías de las probetas de tensión del PP puro, donde en la figura (a) se observan los pliegues de la matriz polimérica al alongarse y el área de fractura, en la figura (b) se observan mejor la forma en que se separan las fibrillas del polímero bajo tensión.

Las micrografías de los nanocompositos que se largaron para cada bloque se presentan a en las siguientes figuras para evaluar el efecto de la concentración de bentonita y ácido esteárico en la dispersión de las nanopartículas.

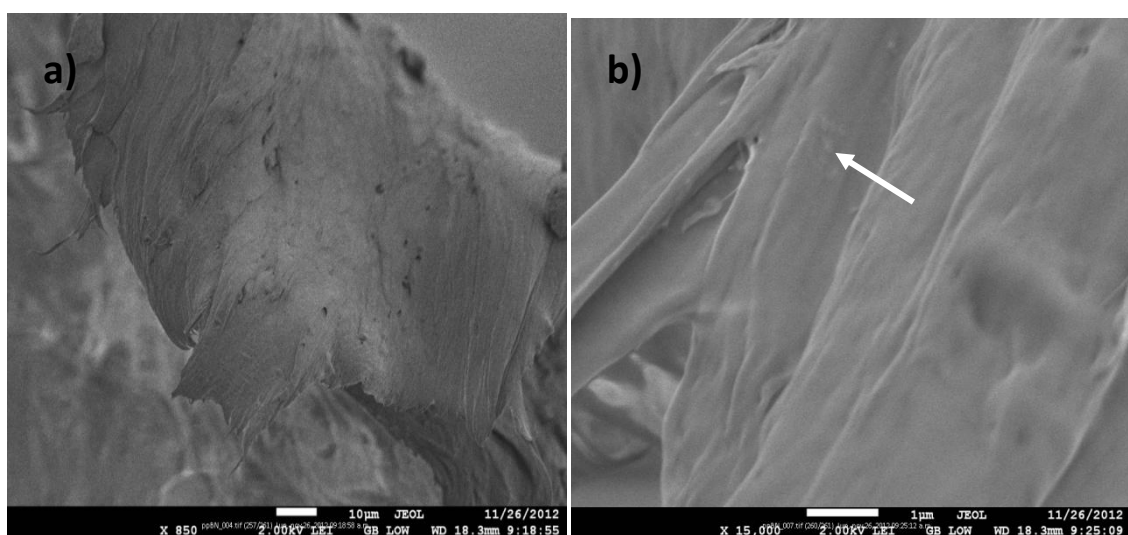


Figura 4.7.3. Micrografía del PPBN1.5 a 10 μm (a) y 1 μm (b).

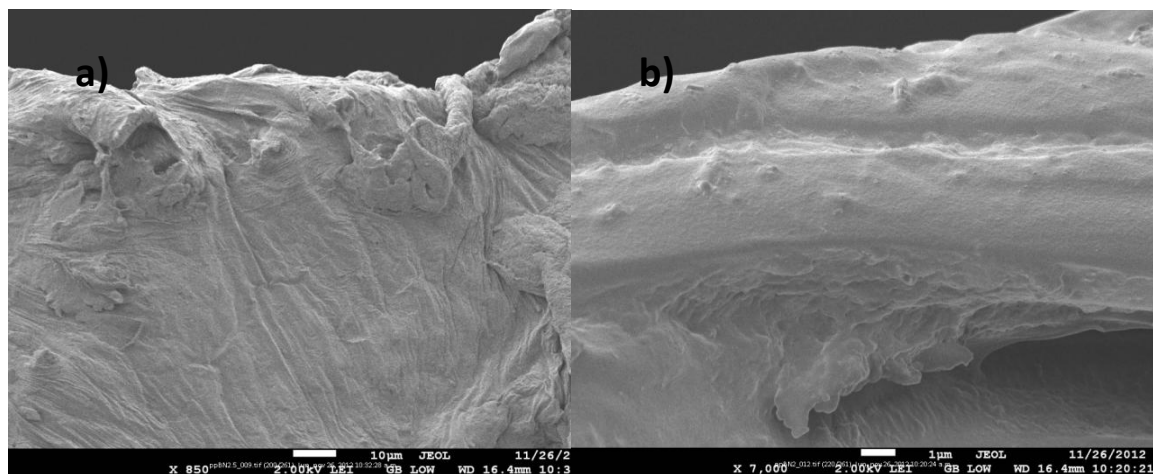


Figura 4.7.4. Micrografía del PPBN2.5 a 10 μm (a) y 1 μm (b).

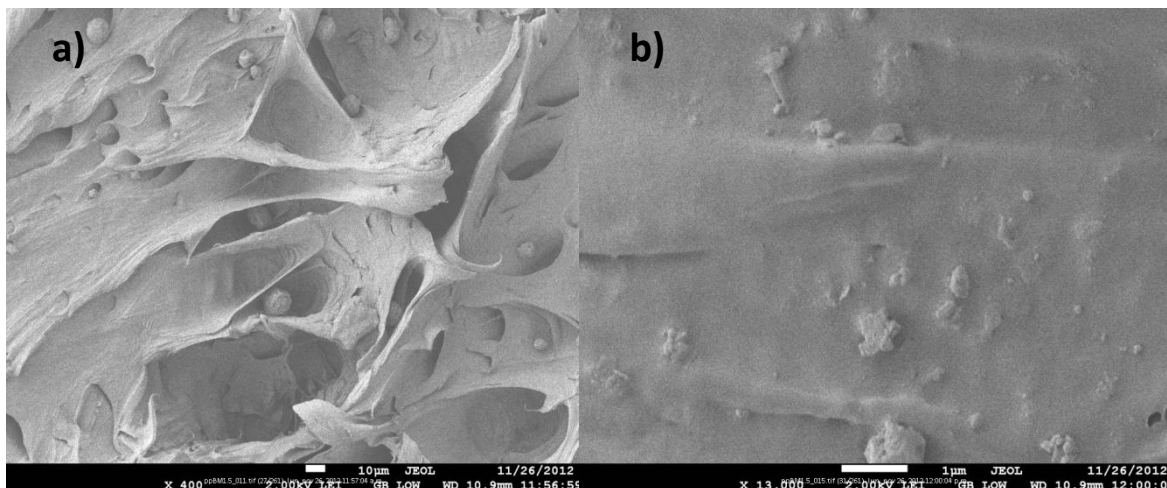


Figura 4.7.5. Micrografía del PPBM1.5 a 10 μm (a) y 1 μm (b).

En la figura 4.7.3 se observa que al alongarse el nanocomposito PPBN1.5 formó aun fibrillas como el PP puro, sin embargo se formaron pequeñas cavidades, figura 4.7.3 (a), y en la figura (b) se observan pocas partículas de bentonita, señaladas por una flecha. Esto puede aclararse porque no aparece el pico de montmorillonita en el difractograma de rayos X, pues al parecer si hubo muy poca arcilla para ser detectada.

El nanocomposito PPBN2.5, figura 4.7.4, también presenta fibrillas pero más pequeñas y la apariencia ya no es lisa como en el PP y PPBN1.5, figura 4.7.4(a). La figura 4.7.4(b) muestra como hay mayor cantidad de partículas pero estas no están completamente internas en el PP, la apariencia se debe a la capa de oro y el ruido que afecta el análisis.

El nanocomposito PPBM1.5 tuvo buenas propiedades mecánicas a pesar de que presento aglomeraciones de las partículas de bentonita, figura 4.7.5(a), sin embargo también se observa que esta tendencia a formar fibrillas es común en las muestras que obtuvieron mayor elongación y aunque presentan partículas no bien dispersadas en la matriz, figura 4.7.5(b).

La figura 4.7.6(a) muestra el nanocomposito de PPBM2.5 el cual también tiene aglomeraciones pero en el aparecen estas fibrillas en el centro de la muestra, y varias zonas donde se estiro el material son similares a la figura 4.7.6(b).

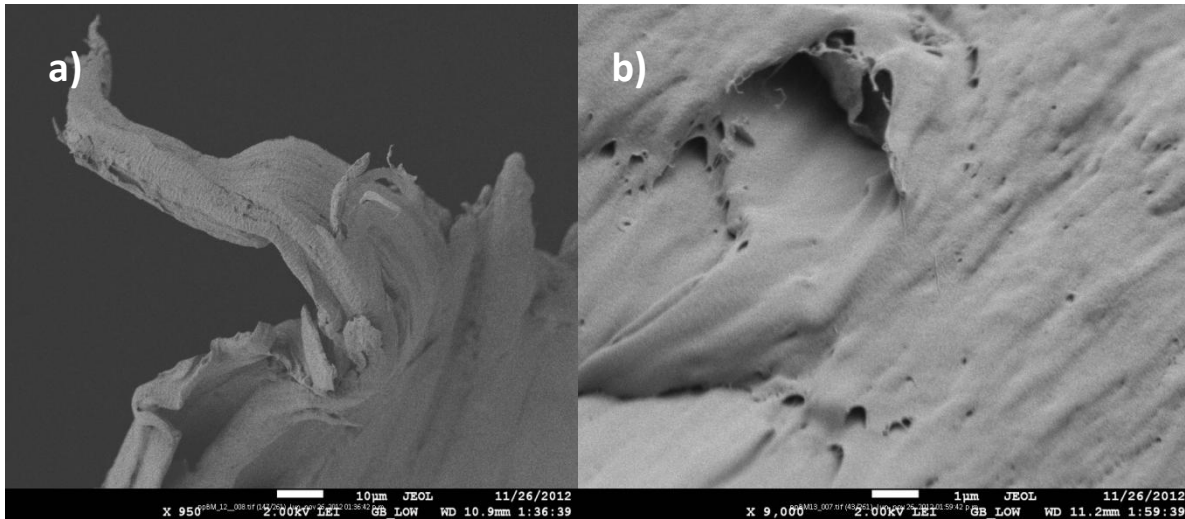


Figura 4.7.6 Micrografía del PPBM2.5 10 μm (a) y 1 μm (b).

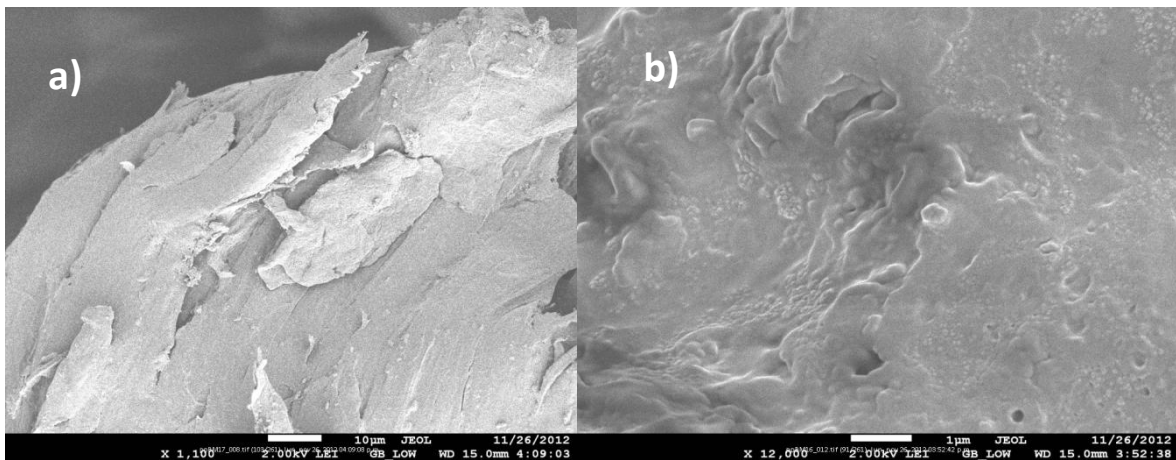


Figura 4.7.7 Micrografía del PPBMAE1.5 10 μm (a) y 1 μm (b).

En la figura 4.7.7 se observa que las fibras del nanocomposito aparentan no tener partículas de arcilla, sin embargo en la figura (b) se observan las nanopartículas de arcilla y como están metidas en el PP. Este cambio se atribuye a la presencia del ácido esteárico.

Por último el nanocomposito PPBMAE2.5 se muestra en la figura 4.7.8, donde la superficie parece más uniforme, aunque se siguen observando partículas pero muy dentro de la matriz, u otras más pequeñas pero que no están totalmente incorporadas (b). Este nanocomposito también presenta estiramientos desde el centro de la probeta así como cavidades y aglomerados pero en menor proporción estos últimos. Shipeng [82] encontró que la homogenización de las partículas pequeñas en la matriz del polímero mejoraba la

tenacidad, y que la existencia de cavidades cambia las propiedades debido a la poca compatibilidad del polímero con la montmorillonita. S.G. Lei [83] por su parte resalta que es importante el tratamiento de la superficie de las nanoarcillas para mejorar la afinidad entre las fases del nanocomposito y deshacer los agregados o hacerlos más pequeños. Ya que el tratamiento de la superficie reduce la atracción entre partículas y promueve la expansión de distancias de las galerías de la arcilla [83, 84] en este caso no se demostró si el ácido esteárico provoco la exfoliación de los nanocompositos, lo que significaría que actuó como intercalante, no se evito la formación de aglomeraciones pero si se observó una mejoría en la interacción entre la bentonita y el polipropileno, mejorando la dispersión de los nanocompositos de PPBN en bajas concentraciones, 1.5 y 2,5 ppc.

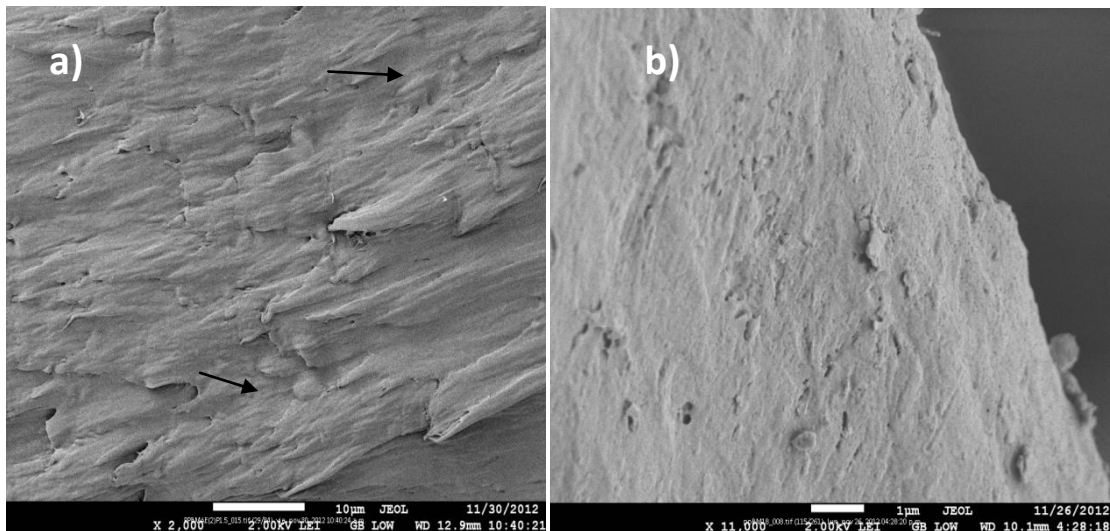


Figura 4.7.8 Micrografía del PPBMAE2.5 a 10 μm (a) y 1 μm (b)

En las concentraciones de 5 y 10 ppc, también se mejoró la dispersión como se ve en las micrografías de la figura 4.7.9 (b y c), el tamaño de las partículas es menor y están distribuidas en la superficie comparadas a las de la figura 4.7.9(a). Además de que en el PPBN10, predomina la presencia de cavidades (no se muestra).

En la morfología del PPBMAE10 también se observan pequeños pliegues que se levantan de los otros más grandes debido al estiramiento del polímero. En un círculo se encierra una burbuja, esto no se presento en los bloques de PPBN y PPBM, solo las

cavidades, que también se encuentran en este nanocomposito (flecha) y con la agregados dentro de ellas.

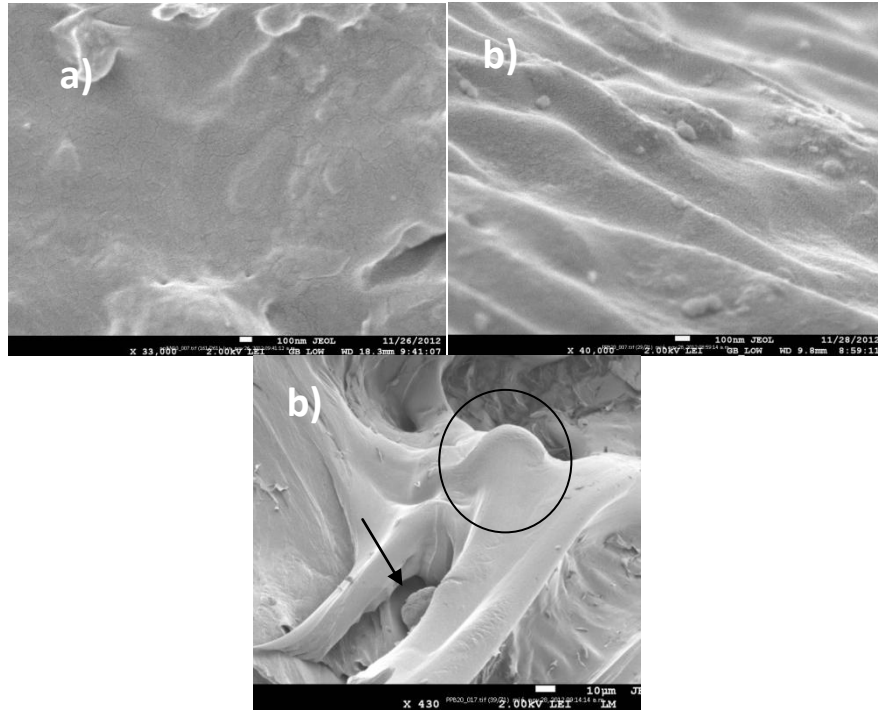


Figura 4.7.9 Micrografías de (a) PPBN10 y (b, c) PPBMAE10

V. Conclusiones

La adición de nanopartículas de bentonita y ácido esteárico al polipropileno, dio buenos resultados en propiedades mecánicas, sin embargo estas propiedades se vieron limitadas por el factor de la dispersión e incompatibilidad de las fases, que afectan la cristalinidad y por lo tanto reducen la posibilidad de mejorar el desempeño mecánico del polipropileno.

La resistencia al impacto de los nanocompositos se incrementó con la adición de ácido esteárico, para los nanocompositos de 1.5 y 2.5 ppc de bentonita. Para concentraciones mayores, 5 y 10 ppc, la resistencia al impacto disminuyó considerablemente. Los nanocompositos de PPBN tuvieron menor (1.5, 5 y 10 ppc) y similar (2.5 ppc) resistencia al impacto que el PP. En el bloque PPBM el nanocomposito PPBM1.5 fue similar al PP, el PPBM2.5 fue mayor y los demás menores. En el bloque PPBMAE los nanocompositos de 1.5 y 2.5 ppc fueron más altos que el PP, en un 24.6 y 31% en resistencia al impacto.

En el análisis de tensión se encontró que el módulo de Young se aumentó ligeramente en el nanocomposito PPBN5, pero sin cambios significantes. De acuerdo a la literatura, el módulo de Young aumenta cuando se incrementa la concentración de arcilla [1, 60, 61, 62].

La elongación junto con la resistencia a la tensión, como es común [1], disminuyó al aumentar la concentración de bentonita, sin embargo para la concentración de 2,5 ppc en los bloques con ácido esteárico, la elongación aumentó siendo el nanocomposito PPBMAE2,5 el que se elongó un 94.4%; la resistencia a la tensión varió muy poco, la mayoría de los nanocompositos tuvieron un resultado similar al PP, pero también disminuyó al aumentar el contenido de arcilla.

Lamentablemente no se obtuvieron altos contenidos de fase beta en los nanocompositos, solo el nanocomposito PPBMAE10 mostró una señal definida de esta fase cristalina, sin embargo no tuvo buen desempeño mecánico. Por el contrario, los nanocompositos de 1.5 y 2.5 ppc de los bloques PPBM y PPBMAE, que si mejoraron sus

propiedades mecánicas no mostraron señales de fase β , por lo que no se confirma que el incremento en resistencia al impacto se deba a la presencia de fase β .

Por otra parte se analizó el grado de intercalación de los nanocompuestos, sin embargo no se registraron corrimientos considerables del pico de montmorillonita en ninguno de los nanocompositos, solo la disminución casi total de la intensidad del pico en los nanocompositos del bloque PPBMAE. Para los nanocompositos de PPMAE de 1.5 y 2.5 ppc, que no mostraron el pico de montmorillonita a 7° , podría tratarse de una exfoliación, sin embargo esto no se confirmó. Para los casos de PPBN1.5, PPBM5, PPBM10, PPBMAE5 y PPBMAE10 es mas es probable que se trate de la aglomeración de las partículas lo que no permitió que el mezclado fuera homogéneo, esto se comprobó por SEM.

Las micrografías de SEM demuestran que a bajas concentraciones se mejoró el estado de dispersión de las nanopartículas en la matriz polimérica, sin embargo para las concentraciones de 5 y 10 PPC se siguieron observando aglomeraciones y cavidades que propiciaron la falla prematura de las probetas durante las pruebas de resistencia.

En DSC no se observaron cambios significantes en la temperatura de fusión pero si en la de cristalización indicando un aumento en la eficiencia de nucleación, que también se vio afectada por la mala dispersión que se acentuó en los nanocompositos de mayor concentración. Por lo tanto se confirmó que la bentonita actúa como agente nucleador, dando incluso lugar a la formación de Fase beta (PPBMAE10) sin embargo en este estudio la cantidad de fase β detectada fue muy pequeña.

Es importante notar que los tres bloques de nanocompositos tuvieron una tendencia similar en la resistencia al impacto y elongación, indicando que la concentración óptima para mejorar la resistencia al impacto del polipropileno es de 2,5 ppc. Al aumentar la concentración a 5, y 10 ppc, las características de los materiales decrecieron menos el módulo de elasticidad y la T_c .

Este efecto también se vio favorecido por la adición de ácido esteárico, ya que conforme aumenta la cantidad de ácido aumentó la resistencia al impacto, la elongación, el módulo de elasticidad y la cristalinidad (eficiencia de nucleación).

A pesar de que por FTIR y ángulo de contacto no se detectó algún cambio en la hidrofobicidad de la bentonita, se puede decir que si actuó como modificador interfacial reduciendo la energía de atracción entre las partículas y promoviendo su interacción con el polímero, ya que en las micrografías se puede observar que la integración del ácido esteárico dio lugar a que las nanopartículas se introdujeran a la matriz polimérica, se mantuvo la presencia de aglomeraciones pero también aumentó la presencia de estas partículas que parecían enterradas. Así como el aumento de fibrillas [85].

Por lo tanto de esta investigación se concluye que 2.5 ppc de bentonita en nanocompositos de polipropileno, hacen que esta arcilla actúe como agente nucleador, y pueda mejorar la resistencia al impacto del PP puro sin cambiar drásticamente el módulo de elasticidad (rigidez) y la resistencia a la tensión, cuando es modificada su superficie con 1.5 ppc de ácido esteárico, y usando este ácido como agente superficial durante la el proceso de extrusión.

Anexos

A-1 Nanotecnología

El concepto de nanotecnología engloba aquellos campos de la ciencia y la técnica en los que se estudian materiales, sustancias y dispositivos de dimensiones menores a una micra, esto es, a escala nanométrica. El prefijo "nano" hace referencia a la milésima parte de una micra, que es la milésima parte de un milímetro. El espesor de un pelo humano es de unas 60 a 120 micras.

El ámbito de la nanotecnología está inmerso en la física, química, ingeniería y robótica, sin embargo hoy en día tiene una gran importancia en campos como la medicina, biología y el medio ambiente. Algunos ejemplos de aplicaciones de la nanotecnología en diversos campos son:

- Dispositivos nanoestructurados
- Recubrimientos
- Catalizadores
- Nanoestructurados
- Biosensores y biodetectores
- Nanosistemas para administración de fármacos

Fabricar a escala "nano" significa poder acceder y manipular las estructuras moleculares y sus átomos. De esta forma, la nanotecnología aborda directamente la posibilidad de diseñar materiales y máquinas a partir del reordenamiento de átomos y moléculas. El objetivo de los científicos que desarrollan proyectos nanotecnológicos aspira a la creación de máquinas moleculares capaces de crear, átomo a átomo, todo lo que hoy nos rodea o lo que nos podamos imaginar en el futuro. Tanto ha sido su impacto que se ha creado una nueva disciplina, llamada: Nano-biotecnología.

El enfoque de esta disciplina se encamina a realizar una copia de la naturaleza con los avances de la ciencia, de manera que se crearían máquinas que podrían influir sobre el orden de los átomos y emular los procesos naturales. Cuando nos ponemos a pensar en

todas las cosas que se podrían reinventar con ayuda de la nanotecnología y lo que se podría crear, está claro que es un área que aun tiene mucho campo por explotar, está en sus inicios. Aun así ya se han realizado muchas investigaciones en este campo a nivel de divulgación, como los que se han descrito en este trabajo usando Nanoarcillas, pero también hay muchos otros que no se revelan por razones de protección industrial, resguardo de ideas y razones estratégicas.

Se estima que este campo de investigación, había provocado la creación de más de 275 empresas en 1996. Y en los años 2002 los presidentes de EU y Japón habían designado millones de euros en este campo [86].

Las propiedades de los materiales dependen del orden de los átomos que los constituyen. Según se configuren los átomos de carbono podemos tener carbón o diamante. Además, cuando se manipula la materia a la escala de átomos y moléculas se ponen de manifiesto fenómenos y propiedades totalmente nuevas. Piezas de un material de tamaño manométrico pueden presentar propiedades completamente diferentes a las de mayor tamaño. Por ejemplo, si partiendo de una lámina de aluminio extraemos pequeños pedacitos, éstos seguirán comportándose como el aluminio aunque sean muy pequeños, de tamaño de milímetros. No obstante, las piezas de aluminio del orden de nanómetros presentan propiedades completamente diferentes: son muy inestables y explotan con facilidad. Por lo tanto, la nanotecnología puede conducir a la fabricación de nuevos materiales, aparatos y sistemas con propiedades únicas que no pueden obtenerse con las tecnologías actuales de procesado de materiales y fabricación.

Respecto al desarrollo de nanomateriales, se trata de controlar con toda precisión la morfología a dimensiones nanoescalares y posibilitar así la fabricación de nuevos materiales con nuevas propiedades. Para medir y manipular estructuras ultra diminuta ha sido fundamental la implementación de nuevas técnicas de microscopía que han permitido la caracterización de materiales a escala nanométrica e incluso su manipulación. El microscopio de efecto túnel (scanning tunneling microscope, STM), desarrollado en 1981 en los laboratorios de la IBM-Zurich por Gerd Binnig y Heini Rohrer (Premio Nobel en 1986), proporciona una vía de acceso a la nanodimensión, ámbito en el que nuestras manos,

o las pinzas habituales, resultan excesivamente grandes. El STM permite obtener imágenes de superficies con resolución atómica [87].

A pesar de los beneficios que se pueden obtener en el uso de nanomateriales, se tiene en la mira el estudio de los riesgos de su uso para la seguridad y salud laboral ya que hay muy poca información. Las personas más expuestas a estos riesgos son los trabajadores debido a los niveles de exposición son más altos en los lugares de trabajo. Los temas estudiados son acerca de la toxicidad, dispositivos para su monitoreo, comprensión de cambios en la estructura de los nanomateriales, comprensión de la translocación de nanomateriales en el cuerpo humano, identificación de los daños como: toxicidad pulmonar, genotoxicidad, efectos carcinogénicos, y efectos en la circulación; finalmente desarrollar planteamientos para prueba de seguridad de nanomateriales y utilizar esta información en la asistencia del riesgo a la salud.

A-2 Norma ASTM D 638-02 [44].

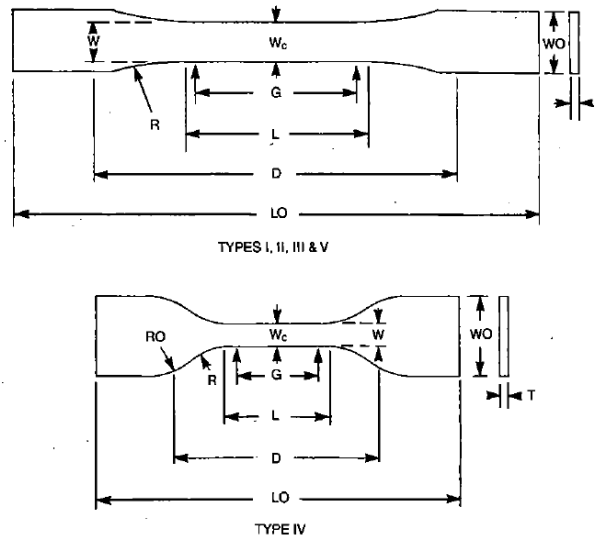
Este método de prueba cubre la determinación de las propiedades de tensión de plásticos reforzados y no reforzados con la forma de pesas cuando se someten a condiciones de penetración, temperatura, humedad y la velocidad de la máquina de prueba.

Este método se usa para materiales de un grosor de hasta 14mm (0.55 in), dando información relevante de propiedades de tensión para el control y especificación de materiales plásticos, apropiada para el uso en diseño de ingeniería. Esta información es también útil para la caracterización cualitativa y para investigación y desarrollo.

Es importante considerar, antes de realizar la prueba a un material, debe asegurarse de que todas las muestras se prepararon de la misma manera a menos que la prueba incluya el estudio del efecto de la preparación de las muestras. También se debe asegurar el máximo grado de uniformidad en detalles de preparación, tratamiento y manejo para propósitos de comparación.

Se especifican en esta norma cinco tipos de especímenes de prueba (probetas) como se ve en la figura A-2.1. el tipo I es el más usado siempre y cuando se cuente con material suficiente para tener un grosor de 7 mm o menos. El tipo II puede ser usado cuando un material no rompe en la sección angosta del tipo I. el tipo III se usa para todo tipo de materiales con un grosor de más de 7mm pero menos de 14mm. El tipo IV debe usarse cuando se requieren comparaciones directas entre materiales en diferentes casos de rigidez. El tipo V debe ser usado cuando se tiene una cantidad limitada de material y se requiere un espesor de 4mm o menos.

Los especímenes se deben preparar por operación mecanizadas, o corte con dados, también pueden prepararse por moldeo. Es importante verificar que las superficies de los especímenes estén libres de defectos, rasguños o imperfecciones. Así como quitar el material sobrante que permanece unido al espécimen.



Specimen Dimensions for Thickness, T, mm (in.)^A

Dimensions (see drawings)	7 (0.28) or under		Over 7 to 14 (0.28 to 0.55), incl	4 (0.16) or under		Tolerances
	Type I	Type II	Type III	Type IV ^B	Type V ^{C,D}	
W—Width of narrow section ^{E,F}	13 (0.50)	6 (0.25)	19 (0.75)	6 (0.25)	3.18 (0.125)	±0.5 (±0.02) ^{B,C}
L—Length of narrow section	57 (2.25)	57 (2.25)	57 (2.25)	33 (1.30)	9.53 (0.375)	±0.5 (±0.02) ^C
WO—Width overall, min ^G	19 (0.75)	19 (0.75)	29 (1.13)	19 (0.75)	...	+ 6.4 (+ 0.25)
WO—Width overall, min ^G	9.53 (0.375)	+ 3.18 (+ 0.125)
LO—Length overall, min ^H	165 (6.5)	183 (7.2)	246 (9.7)	115 (4.5)	63.5 (2.5)	no max (no max)
G—Gage length ^I	50 (2.00)	50 (2.00)	50 (2.00)	...	7.62 (0.300)	±0.25 (±0.010) ^C
G—Gage length ^I	25 (1.00)	...	±0.13 (±0.005)
D—Distance between grips	115 (4.5)	135 (5.3)	115 (4.5)	65 (2.5) ^J	25.4 (1.0)	±5 (±0.2)
R—Radius of fillet	76 (3.00)	76 (3.00)	76 (3.00)	14 (0.56)	12.7 (0.5)	±1 (±0.04) ^C
RO—Outer radius (Type IV)	25 (1.00)	...	±1 (±0.04)

Figura A-2.1 Dimensiones del espécimen según el grosor (T) en mm o in.

La velocidad de la prueba se elije según el tipo de espécimen. En la figura A-2.2 se especifica la velocidad de prueba de acuerdo al tipo de material.

Classification ^B	Specimen Type	Speed of Testing, mm/min (in./min)	Nominal Strain ^C Rate at Start of Test, mm/mm·min (in./in·min)
Rigid and Semirigid	I, II, III rods and tubes	5 (0.2) ± 25 %	0.1
		50 (2) ± 10 %	1
		500 (20) ± 10 %	10
	IV	5 (0.2) ± 25 %	0.15
		50 (2) ± 10 %	1.5
		500 (20) ± 10 %	15
	V	1 (0.05) ± 25 %	0.1
		10 (0.5) ± 25 %	1
		100 (5) ± 25 %	10
	Nonrigid	III	50 (2) ± 10 %
500 (20) ± 10 %			10
IV		50 (2) ± 10 %	1.5
		500 (20) ± 10 %	15

Figura A-2.2 Designaciones para la velocidad de prueba.

Bibliografía

1. S. Pavlidou, C.D. Papaspyrides; A review on polymer-layered silicate nanocomposites; *Progress in Polymer Science* 33 1119–1198 (2008).
2. Roman Cermak, Martin Obadal, Petr Ponizil, Martina Polaskova, Karel Stoklasa, Anezka Lengalova; Injection-moulded α - and β -polypropylenes: I. Structure vs. processing parameters; *European Polymer Journal* 41 1838–1845 (2005).
3. P. Duffo, B. Monasse and J. M. Haudin; Stretching and cooling condition in cast film extrusion of PP films; Hanser publishers, Munich (1990).
4. T. Lozano, J. Laria, P.G Lafleur, S. Sánchez-Valdés, F. Rodríguez-González, A.B. Morales-Cepeda; Beta Phase in Polypropylene Induced by Shear in a Single Screw Extruder; *Polymer Bulletin*, 11-0079 (2011).
5. Hasmukh A. Patel, Ghanshyam V. Joshi, Radheshyam R. Pawar, Hari C. Bajaj, Raksh V. Jasra; Mechanical and Thermal Properties of Polypropylene Nanocomposites Using Organically Modified Indian Bentonite; Wiley InterScience, (2010).
6. Z. Li, S. Y. Shen, J. R. Peng y C. R. Yang; Mechanochemical Modification of wollastonite and its application to polypropilene; *Key engineering Materials* vol. 249 p.409-412 (2003).
7. Subramani Chandramouleeswaran & S. T. Mhaske; Novel Tailored Polymeric Surfactant for Dispersing Clay into the Non Polar Polymer, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 29:7, 1024-1028 (2008).
8. L. Minkova & S. Filippi; Polymer-Clay Nanocomposites Based on Blends of Various Types of Polyethylenes and PE-g-MA: Morphology, Thermal Properties,

- Microhardness, and Transparency, *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 49:6, 1136-1147 (2010).
9. András Pozsgay, Tünde Fráter, László Papp, István Sajó & Béla Pukánszky; Nucleating effect of montmorillonite nanoparticles in polypropylene, *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 41:4-6, 1249-1265 (2002).
10. A. K. Kulshreshtha, A. K. Maiti, M. S. Choudhary, K. V. Rao; Nano-Addition of Raw Bentonite Enhances Polypropylene (PP) Properties *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 99, 1004–1009 (2006).
11. Haibin Chen, Mozhen Wang, Yong Lin, Chi-Ming Chan, Jingshen Wu; Morphology and Mechanical Property of Binary and Ternary Polypropylene Nanocomposites with Nanoclay and CaCO₃ Particles; *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 106, 3409–3416 (2007).
12. Michel Biron, Odile Marichal; *Thermoplastics and Thermoplastic Composites*, Second edition; PDL Handbook Series, Elsevier ISBN-13: 978-1-4557-7898-0 (2013).
13. Donald R. Asqueland; *Ciencia e ingeniería de los materiales*, 3ra ed. 1998 International Thomson Editores, S.A. de C.V.
14. Maier, Clive; Calafut, Teresa; *Polypropylene: the definitive user's guide and databook*; PDL Handbook series (1998).
15. Di Maio E, Iannace S, Sorrentini L, Nicolais L; Isothermal crystallization in PCL/clay nanocomposites investigated with thermal and rheometric methods; *Polymer*; 45: 8893–900 (2004).

16. Ke Z, Yongping B; Improve gas barrier property of PET film with montmorillonite by in situ interlayer polymerization; *Mater Lett*; 59: 3348–51 (2005).
17. Alexandre M, Dubois P; Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials; *Mater Sci Eng R* 2000; 28: 1–63.
18. Giannelis EP; Polymer layered silicate nanocomposites; *Adv Mater* 1996; 8:29–35.
19. Gorrasi G, Tortora M, Vittoria V, Galli G, Chiellini E; Transport and mechanical properties of blends of poly(caprolactone) and a modified montmorillonite-poly (caprolactone) nanocomposite; *J Polym Sci Polym Phys* 2002;40:1118–24.
20. N. Othman, H. Ismail, M. Mariatti; Effect of compatibilisers on mechanical and thermal properties of bentonite filled polypropylene composites; *Polymer Degradation and Stability* 91 (2006) 1761e1774.
21. Štepek, J, and H, Daoust; *Additives for Plastics: Polymer/Properties and Applications* 5; Springer-Verlag 1983, New York. p. 84.
22. Radian Corporation; *Chemical Additives for the Plastics Industry: Properties, Applications and Toxicologies*; Noyes Data Corporation, Park Ridge, NJ. pp. 55-59 (1987).
23. Clint, J. H; *Surfactants: applications in plastics*; Pages 604-612 in G. Pritchard, ed. *Plastics Additives: An A-Z Reference*; Chapman and Hall, New York, NY (1998).
24. Rosen, M. J; *Surfactants and Interfacial Phenomena*; John Wiley & Sons, New York, NY. p. 266 (1978).
25. Porter, M. R; *Handbook of Surfactants*. Blackie Academic & Professional, Glasgow G64 2NZ, UK. p. 80 (1994).

26. José Manuel Domínguez, Isaac Schifter; Las Arcillas: El Barro Noble Volumen 109 de la Ciencia Para Todos; 2da Edición; Fondo De Cultura Económica USA, (2003) ISBN9681668790.
27. P. Kiliaris, C.D. Papaspyrides; Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing; *Progress in Polymer Science* 35 902–958 (2010).
28. M.-T. Ton-That, F. Perrin-Sarazin, K. C. Cole, M. N. Bureau, and J. Denault; Polyolefin nanocomposites: Formulation and development; *Polymer engineering and science*, July 2004, vol.4, No 7. P. 1212.
29. Lazzeri A, Zebarjad SM, Pracella M, Cavalier K, Rosa R; Filler toughening of plastics. Part 1 – the effect of surface interactions on physico-mechanical properties and rheological behaviour of ultrafine CaCO₃/HDPE nanocomposites; *Polymer* 2005; 46: 827–44.
30. Sahebian S, Zebarjad SM, Sajjadi SA, Sherafat Z, Lazzeri A; Effect of both uncoated and coated calcium carbonate on fracture toughness of HDPE/CaCO₃ nanocomposites; *J Appl Poly Sci* 2007; 104: 3688–94.
31. Yong Lin, Haibin Chen, Chi-Ming Chan, Jingshen Wu; Effects of coating amount and particle concentration on the impact toughness of polypropylene/CaCO₃ nanocomposites; *European Polymer Journal* 47 (2011) 294–304.
32. Suprakas Sinha Ray, Masami Okamoto; Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing; *Prog. Polym. Sci.* 28 (2003) 1539–1641.
33. Fred W. Billmeyer, Jr; *Ciencia de los polímeros*; Edit. Reverte, 1975.

34. Cho JW, Paul DR; Nylon 6 nanocomposites by melt compounding. *Polymer* 2001; 42: 1083–94.
35. McNally T, MurphyWR, Lew CY, Turner RJ, Brennan GP; Polyamide-12 layered silicate nanocomposites by melt compounding. *Polymer* 2003; 44: 2761–72.
36. Dennis HR, Hunter DL, Chang D, Kim S, White JL, Cho JW, et al; Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites. *Polymer* 2001; 42:9513– 22.
37. K. Rogers, E. Takacs, M.R. Thompson; Contact angle measurement of select compatibilizers for polymer-silicate layer nanocomposites; *Polymer Testing* 24 (2005) 423–427.
38. Jianying Shanga, Markus Flurya, James B. Harsha, Richard L. Zollars; Contact angles of aluminosilicate clays as affected by relative humidity and exchangeable cations; *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 353 (2010) 1–9.
39. H. Krump, A.S. Luyt, I. Hudec; Effect of different modified clays on the thermal and physical properties of polypropylene-montmorillonite nanocomposites; *Materials Letters* 60 (2006) 2877–2880.
40. Hai Huang, Bing Han, Lei Wang, Ning Miao, Hong Mo, Ning-Lin Zhou, Zhen-Mao Ma, Jun Zhang, Jian Shen; *Crystallization Kinetics of Polypropylene Composites Filled with Nano Calcium Carbonate Modified with Maleic Anhydride*; Wiley Online Library (2010); DOI 10.1002/app.32842.
41. Beyer y Walter; *Manual de química orgánica; versión española de la 19ª, Edición alemana*; Editorial Reverte, 1987.

42. J. Yarwood, R Douthwaite and S B duckett; spectroscopic properties of inorganic and organometallic compounds; techniques, materials and applications; Vol. 42; Edit. RSC Publishing, 2012.
43. Theng, and G.Lagaly; Handbook of clay science, vol 1. Edited by F. Bergaya, B.K.G.; editorial Elsevier 1ra ed. 2006.
44. Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics; Designation: D 638 - 02a; ASTM International (2003).
45. <http://www.pslc.ws/spanish/dsc.htm>.
46. Zanetti M, Lomakin S, Camino G; Polymer layered silicate nanocomposites. *Macromol Mater Eng* 2000; 279: 1–9.
47. Caribay Urbina de Navarro; ¿Qué información puede obtenerse de los polímeros utilizando la microscopía electrónica?; *Revista Iberoamericana de Polímeros*; Volumen 9(3), Mayo de 2008.
48. Hoja de datos Polipropileno XH1760, INDELPRO.
49. Bentonite Material Safety Data Sheet, Sigma Aldrich.
50. T. Lozano, J. Laria, S. Sanchez-Valdes, F. Rodríguez-González, Felipe Cerino-Cordova, A. Morales-Cepeda; Beta phase formation of polypropylene with bentonite filler (2012).
51. Tabtiang A. And R. Venables, *Composite Interfaces*, 1999, 6, 65.

52. MY afuad, Gilbert M.; Surface treatments for particulate fillers in plastics. in 'Plastics additives: An A-Z reference' (ed.: Pritchard G.) Chapman and Hall, London, 590–603 (1998).
53. Markus Gahleitner, Christelle Grein, Klaus Bernreitner; Synergistic mechanical effects of calcite micro- and nanoparticles and b-nucleation in polypropylene copolymers; *European Polymer Journal* 48 (2012) 49–59; Elsevier Ltd.
54. Mabel Moreno, Guillermo González, Clivia. M. Sotomayor-Torres, Eglantina Benavente; BENTONITA MODIFICADA POR INTERCALACIÓN DE SURFACTANTES; CONAMET/SAM 2006.
55. SHENTU Baoqing, LI Jipeng and WENG Zhixue; Effect of Oleic Acid-modified Nano-CaCO₃ on the Crystallization Behavior and Mechanical Properties of Polypropylene; *Chinese J. Chem. Eng.*, 14(6) 814-818 (2006).
56. André W. Rodrigues, Maria I. Brasileiro, Williane D. Araújo, Edcleide M. Araújo, Gelmires A. Neves, Tomás J. A. de Melo; Desenvolvimento de Nanocompositos Polipropileno/Argila Bentonita Brasileira: I Tratamento da Argila e Influência de Compatibilizantes Polares nas Propriedades Mecânicas; *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 17, nº 3, p. 219-227, 2007.
57. Fatma Tomul; Adsorption and catalytic properties of Fe/Cr-pillared bentonites; *Chemical Engineering Journal* 185– 186 (2012) 380– 390.
58. Vasilis G. Gregoriou, Georgia Kandilioti, Stavros T. Bollas; Chain conformational transformations in syndiotactic polypropylene/layered silicate nanocomposites during mechanical elongation and thermal treatment; *Polymer* 46 (2005) 11340– 11350.

59. M. Avella, S. Cosco, M.L. Di Lorenzo, E. Di Pace, M.E. Errico, G. Gentile; Nucleation activity of nanosized CaCO₃ on crystallization of isotactic polypropylene, in dependence on crystal modification, particle shape, and coating; *European Polymer Journal* 42 (2006) 1548–1557.
60. Phang IY, Liu T, Mohamed A, Pramoda KP, Chen L, Shen L, et al; Morphology, thermal and mechanical properties of nylon 12/organoclay nanocomposites prepared by melt compounding. *Polym Int* 2005; 54: 456–64.
61. Fornes TD, Yoon PJ, Keskkula H, Paul DR. Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecularweight. *Polymer* 2001; 42: 9929–40.
62. Zhao C, Qin H, Gong F, Feng M, Zhang S, Yang M; Mechanical, thermal and flammability properties of polyethylene/clay nanocomposites. *Polym Degrad Stabil* 2005; 87: 183–9.
63. Naima Touati, Mustapha Kaci, Stéphane Bruzaud, Yves Grohens; The effects of reprocessing cycles on the structure and properties of isotactic polypropylene/cloisite 15A nanocomposites; *Polymer Degradation and Stability* 96 (2011) 1064e1073.
64. <http://hdl.handle.net/10803/6040>.
65. Hackman I, Hollaway L; Epoxy-layered silicate nanocomposites in civil engineering. *Compos Part A-Appl S* 2006; 37: 1161–70.
66. E. Nedkov, T. Dobreva; Wide and small-angle X-ray scattering study of isotactic polypropylene gamma irradiated in bulk; *European Polymer Journal* 40 (2004) 2573–2582.

67. Mihajlova M; The structure, the phase transition and mechanical properties of the polymer films of poly(ethylene-co-vinyl acetate) and polypropylene; PhD thesis, Physics Faculty, Sofia University, 2000.
68. Shi-Wei Wang, Wei Yang, Ya-Jun Xu, Bang-Hu Xie, Ming-Bo Yang, Xiang-Fang Peng; Crystalline morphology of b-nucleated controlled-rheology polypropylene; *Polymer Testing* 27 (2008) 638– 644.
69. Turner-Jones A, Aizlewood J, Beckett D; Crystalline forms of isotactic polypropylene. *Makromol Chem* 1964; 75: 134–58.
70. Jing Cao, Qiu-Feng Lü; Crystalline structure, morphology and mechanical properties of b-nucleated controlled-rheology polypropylene random copolymers; *Polymer Testing* 30 (2011) 899–906.
71. H.B. Chen, J. Karger-Kocsis, J.S. Wu, J. Varga; Fracture toughness of a- and b-phase polypropylene homopolymers and random- and block-copolymers; *Polymer* 43 (2002) 6505–6514.
72. F. Perrin-Sarazin, M.-T. Ton-That, M.N. Bureau, J. Denault; Micro- and nano-structure in polypropylene/clay nanocomposites; *Polymer* 46 (2005) 11624–11634.
73. Edmondo Maria Benettia, Valerio Causin, Carla Marega, Antonio Marigo, Giuseppe Ferrara, Angelo Ferraro, Marco Consalvi, Fabiana Fantinel; Morphological and structural characterization of polypropylene based nanocomposites; *Polymer* 46 (2005) 8275–8285.
74. Florencio G. Ramos Filho, Tomás Jeferson A. Mélo, Marcelo S. Rabello, Suédina M.L. Silva; Thermal stability of nanocomposites based on polypropylene and bentonite; *Polymer Degradation and Stability* 89 (2005) 383e392.

-
75. Tijen Seyidoglu, Ulku Yilmazer; Use of Purified and Modified Bentonites in Linear Low-Density Polyethylene/Organoclay/Compatibilizer Nanocomposites; *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 124, 2430–2440 (2012).
76. Suédina M.L. Silva, Paolo E.R. Araújo, Kaline M. Ferreira, Eduardo L. Canedo, Laura H. Carvalho, Claudia M.O. Raposo; Effect of Clay/Water Ratio During Bentonite Clay Organophilization on the Characteristics of the Organobentonites and Its Polypropylene Nanocomposites; *POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE*—2009.
77. L.A. Utracki; Clay-Containing Polymeric Nanocomposites; Vol. 1, *RAPRA Technology*, Shawbury, UK (2004).
78. Wolfschwenger J, Gahleitner M, WO 2008/074494 A1 for Borealis AG, published 26.06.2008.
79. Zhang Z, Tao Y, Yang Z, Mai K; Preparation and characteristics of nano-CaCO₃ supported b-nucleating agent of polypropylene; *EuroPolym J* 2008;44:1955–61.
80. H.B. Chen, J. Karger-Kocsis, J.S. Wu, J. Varga; Fracture toughness of a- and b-phase polypropylene homopolymers and random- and block-copolymers; *Polymer* 43 (2002) 6505–6514.
81. Hai Huang, Bing Han, Lei Wang, Ning Miao, Hong Mo, Ning-Lin Zhou, Zhen-Mao Ma, Jun Zhang, Jian Shen; Crystallization Kinetics of Polypropylene Composites Filled with Nano Calcium Carbonate Modified with Maleic Anhydride; *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 119, 1516–1527 (2011).
82. Shipeng Zhu, Jinyao Chen, Yuan Zuo, Huilin Li, Ya Cao; Montmorillonite/polypropylene nanocomposites: Mechanical properties, crystallization and rheological behaviors; *Applied Clay Science* 52 (2011) 171–178.

83. S.G. Lei, S.V. Hoa, M.-T. Ton-That; Effect of clay types on the processing and properties of polypropylene nanocomposites; *Composites Science and Technology* 66 (2006) 1274–1279.
84. <http://www.nanoclay.com>.
85. R.S. Hadal, A. Dasari, J. Rohrmann, R.D.K. Misra; Effect of wollastonite and talc on the micromechanisms of tensile deformation in polypropylene composites; *Materials Science and Engineering A* 372 (2004) 296–315.
86. <http://depa.fquim.unam.mx/liberacion/pdf/nanotecno.pdf>.
87. http://www.uclm.es/cr/EUP-ALMADEN/aaaeupa/boletin_informativo/pdf/boletines//NANOTECNOLOG%C3%8DA,%20ACTUALIDAD%20Y%20FUTURO.pdf.