



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

**FACULTAD DE INGENIERÍA**

**“ESTUDIO DEL EFECTO DE NANOPARTÍCULAS DE ARCILLA  
ATAPULGITA EN COMPUESTOS A BASE DE POLITEREFTALATO  
DE ETILENO ”**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

**I N G E N I E R O M E C Á N I C O**

P R E S E N T A:

**JESÚS HERNÁNDEZ MUÑOZ.**

Tutor: **Dr. Antonio Sánchez Solís.**



México, D.F.

2011

## **JURADO ASIGNADO.**

**Presidente: Ing. Luis Cesar Vázquez Segobia.**

**Vocal: Dr. Antonio Sánchez Solís.**

**Secretario: Dr. José Javier Cervantes Cabello.**

**Primer Suplente: Dr. Adrian Espinosa Bautista.**

**Segundo Suplente: M.I. Magdalena Trujillo Barragan.**

**Lugar (es) donde se realizó la tesis:**

**Instituto de Investigaciones en Materiales**



**ASESOR DE TESIS:**

**Dr. Antonio Sánchez Solís.**

---

Firma.

## **AGRADECIMIENTOS**

A la Universidad Nacional Autónoma de México que me dio la oportunidad y los medios para adquirir mi formación académica.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México por ser el lugar donde se me brindó la oportunidad de realizar la tesis.

Al Dr. Antonio Sánchez Solís por brindarme sus amplios conocimientos e inigualable guía y consejos durante la realización del presente trabajo, por su paciencia y la confianza que depositó en mí.

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

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

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

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

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

M. C. Omar Novelo Peralta por su apoyo en el microscopio electrónico de barrido.

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

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

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

## **DEDICATORIAS**

A mis padres: Francisco Hernández Pérez y Esperanza Muñoz Díaz, por estar siempre a mi lado sin importar mis errores y defectos, por enseñarme a caminar siempre hacia delante y por el amor que incondicionalmente me han brindado, porque gracias a incontables sacrificios que han hecho por mí, yo he podido alcanzar esta meta, por ésto y muchas cosas más gracias.

A mis hermanos: Alejandra y Jaime, con los cuales he compartido momentos muy felices, por apoyarme en mis decisiones y por sus consejos que día a día han rectificado el camino de mi vida.

A mis amigos: que siempre han estado presentes en los momentos difíciles, por su comprensión, amistad e inigualable compañía que hicieron inolvidable mi estancia en la universidad.



# Índice



## Capítulo 1

<b>Resumen.</b> .....	1
<b>Introducción.</b> .....	2
<b>Objetivo.</b> .....	4
<b>Hipótesis.</b> .....	4

## Capítulo 2. Generalidades. (5)

2.1 Polímeros. ....	5
2.1.1 Definición y Clasificación.....	5
2.2 Enlaces Interatómicos Primarios. ....	7
2.3 Enlaces Interatómicos Secundarios. ....	7
2.4 Polimerización. ....	8
2.5 Cristalinidad Polimérica. ....	9
2.5.1 Polímeros semicristalinos. ....	11
2.6 Aditivos Poliméricos. ....	11
2.7 Comportamiento Mecánico de los Polímeros. ....	13
2.7.1 Comportamiento Esfuerzo-Deformación. ....	13
2.7.2 Resistencia al Impacto. ....	18
2.7.3 Resistencia a la Flexión. ....	20
2.8. Mecanismos de Fractura en los Polímeros. ....	21
2.8.1 Cedencia por Agrietamiento. ....	21
2.8.2 Cedencia por Corte. ....	22
2.9 Comportamiento Térmico de los Polímeros. ....	23
2.9.1 Temperatura de Fusión $T_m$ y de Transición Vítreo $T_g$ . ....	23
2.9.2 Temperatura de Cristalización $T_c$ . ....	24
2.9.3 Temperatura de Descomposición $T_d$ . ....	24
2.9.4 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). ....	24
2.9.5 Análisis Termogravimétrico (TGA). ....	26
2.9.6 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). ....	28
2.10 Reología. ....	30
2.10.1 Historia de la Reología. ....	30
2.10.2 Viscosidad. ....	32
2.10.2.1 Tipos de Viscosidad. ....	32
2.10.2.2 Variables que Influyen en la Viscosidad. ....	33

2.10.2.3 Variación de la Viscosidad con la Temperatura y Presión. ....	33
2.10.3 Clasificación de los Fluidos. ....	34
2.10.3.1 Tipos de Fluidos. ....	36
2.10.4 Medidores de Flujos. ....	41
2.10.4.1 Reometría de Cilindros Concéntricos. ....	41
2.11 Procesamiento de Plásticos. ....	42
2.11.1 Extrusión. ....	43
2.11.2. Extrusor Doble Husillo.....	44
2.11.3 Extrusión Reactiva. ....	46
2.11.4 Calandrado.....	46
2.12 Arcillas. ....	47
2.12.1 Estructura de los Filosilicatos. ....	49
2.12.2 Paligorskita. ....	51
2.12.2.1 Estructura. ....	51
2.12.2.2 Aspectos Químicos de la Paligorskita. ....	53
2.12.2.3 Propiedades Físicas y Térmicas. ....	55
2.13 Anhídrido Maleico. ....	56
2.13.1 Propiedades Físicas. ....	56
2.13.2 Propiedades Químicas. ....	56
2.13.2.1 Reacciones con el Grupo Carbonilo. ....	57
2.13.2.2 Reacciones de los Dobles Enlaces. ....	57
2.14 Lisina. ....	58
2.14.1 Estructura Química. ....	58
2.14.2 Biosíntesis. ....	58
2.14.3 Propiedades. ....	59
2.15 Politereftalato de Etileno (PET). ....	59
2.15.1 Obtención del PET. ....	60
2.15.2 Clasificación del PET. ....	61
2.15.3 Propiedades. ....	61
2.15.3.1 Mecánicas. ....	62
2.15.3.2 Otras. ....	62
2.15.4 Procesamiento del PET. ....	62
2.15.4.1 Extrusión. ....	63
2.15.4 Aplicaciones. ....	63
2.16 Nanocompuestos Poliméricos. ....	64
2.16.1 Morfología. ....	65
2.16.2 Procedimiento de Preparación de Nanocompuestos. ....	66

### **Capítulo 3. Desarrollo Experimental. (68)**

3.1 Materia Prima y Reactivos Químicos. ....	69
3.2 Equipo. ....	69
3.3 Procesamiento del PET y PET-AT. ....	70
3.4 Preparación de la Arcilla. ....	71
3.5 Diseño Experimental. ....	72
3.5.1 Etapas del Experimento. ....	72
3.6 Caracterización de la Mezcla. ....	73

3.6.1 Pruebas Mecánicas. ....	73
3.6.2 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM). ....	73
3.6.3 Pruebas Térmicas. ....	74
3.6.4 Pruebas Reológicas. ....	75

#### **Capítulo 4. Resultados y Discusión. (76)**

4.1 Pruebas Mecánicas. ....	76
4.2 Pruebas Térmicas. ....	79
4.2.1 Análisis Termogravimétrico (TGA). ....	79
4.2.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). ....	83
4.3 Pruebas Reológicas. ....	84
4.5 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM). ....	87

<b>Conclusiones y Recomendaciones. ....</b>	<b>94</b>
---	-----------

<b>Glosario. ....</b>	<b>96</b>
-----------------------	-----------

<b>Referencias bibliográficas. ....</b>	<b>98</b>
---	-----------

## RESUMEN.

En el presente trabajo se estudió el efecto que presenta la arcilla atapulgita (AT) en las propiedades mecánicas de politereftalato de etileno (PET). Junto se evaluó el efecto de modificar químicamente la arcilla atapulgita con anhídrido maleico y L-Lisina. Se determinaron los parámetros del proceso de transformación de las mezclas y se realizaron pruebas mecánicas, las cuales permitieron seleccionar la mezcla que presentó las mejores propiedades. Las pruebas se realizaron sobre probetas que cumple con la norma ASTM D1708, de láminas de la mezcla PET-AT en sus diferentes concentraciones de arcilla, así, como las modificadas químicamente.

Por último, se determinó de forma indirecta la compatibilidad de la mezcla PET-AT por medio de pruebas como son: a) microscopia electrónica de barrido, b) análisis termogravimétrico, c) reometría de platos concéntricos, d) pruebas mecánicas y e) calorimetría diferencial de barrido.



## INTRODUCCIÓN.

Los polímeros forman organismos vivos y son parte de los procesos vitales de todos los seres vivos. Los polímeros biológicos eran la fuente de alimentos, vestidos, así como de muchos implementos de los antiguos seres humanos. Sin embargo, la humanidad en su permanente preocupación de mejorar la calidad de vida busca y seguirá buscando nuevos materiales que le permitan satisfacer sus necesidades. Los resultados alcanzados hasta ahora, han incentivado a los investigadores y a la industria a continuar sobre las diferentes líneas de investigación que los polímeros ofrecen, ésto debido principalmente a que presentan mejores propiedades que los materiales tradicionales, además de ser más fáciles de transformar y más económicos<sup>1,2</sup>.

La tendencia actual en México y en gran parte del mundo está enfocada al desarrollo e investigación de materiales poliméricos, gracias a su profuso empleo en la vida diaria, a su constante colaboración en el desarrollo de la tecnología para el beneficio de la humanidad y a que contribuyen en su producción a reducir las emisiones de dióxido de carbono y al ahorro de recursos naturales.

Durante los últimos cincuenta años la industria de las materias plásticas (plásticos) tuvo un desarrollo de proporciones gigantes, superando a la industria del acero. Después de 1945 el poliestireno, poliestileno, cloruro de polivinilo, poliamidas, polimetilmetacrilato y sucesivamente polipropileno han entrado en las casas de todos nosotros, independientemente de la condición social.

Ha sido un fenómeno que no se había presentado nunca en la historia del ser humano en proporciones tan grandes y con una dinámica tan rápida de sustitución progresiva de los materiales tradicionales con las nuevas sustancias sintéticas.

El politereftalato de etileno (PET) es un tipo de materia plástica que, en sus inicios empezó a ser utilizado como materia prima en fibras para la industria textil y la producción de películas, y que ahora es considerada uno de los plásticos de mayor importancia en las últimas décadas, gracias a su particular aptitud para la fabricación de botellas para bebidas sensibles al oxígeno. Aunque las propiedades que presenta son buenas, la nanotecnología nos ofrece una nueva alternativa para mejorarlas aún más, pues hablar de nanómetros es definir un compuesto 10 000 veces más delgado que un cabello. La particularidad de estos materiales reside en que a estos niveles se mejoran propiedades tanto mecánicas, de permeación a gases e incluso de resistencia térmica<sup>1,3</sup>.

Los nanocompuestos son una combinación de dos o más fases, que contienen diferentes composiciones o estructuras, donde al menos una de las fases está en escala nanométrica. Estos

materiales exhiben conductas diferentes con relación a los materiales compuestos convencionales que presentan estructuras a microescala, debido principalmente al pequeño tamaño de la unidad estructural y a la gran relación superficie-volumen.

Los nanocompuestos de polímero- arcilla son un típico ejemplo de nanotecnología. Esta clase de materiales usa arcillas del tipo esméctita, tales como hectonita, montmorillonita y mica sintética, para mejorar las propiedades de los polímeros. Un amplio intervalo de propiedades ingenieriles pueden ser mejoradas significativamente con un bajo nivel de carga (arcilla), típicamente menos de 5 phr. Con una bajo nivel de carga, los polímeros muestran incremento en el módulo de Young, resistencia a la tracción, temperatura de deformación térmica, conductividad iónica, etc. Otra ventaja de los nanocompuestos de polímero-arcilla es que las propiedades ópticas de los polímeros no son afectadas significativamente, además esta tecnología puede ser aplicada inmediatamente para aplicaciones comerciales<sup>4</sup>, pues se obtienen mediante procesamientos convencionales y se pueden fabricar tanto con resinas vírgenes como recicladas<sup>3,5,6</sup>.

Se ha observado que si una pequeña cantidad de arcilla es incorporada en el polímero PET, lo que resulta en la formación de nanocompuestos intercalados/exfoliados, las propiedades térmicas y mecánicas se mejoran mucho. Hay numerosos reportes que aparecen en la literatura sobre el estudio de las mejoras físicas, químicas, mecánicas y de dispersión de la arcilla en los nanocompuestos PET/arcilla<sup>5,7-13</sup>. Sin embargo, hay que señalar que la mayoría de los trabajos de nanocompuestos con base polimérica (PET) se concentran en arcillas de capas (como la montmorillonita), y hay muy pocos reportes sobre el comportamiento de nanocompuestos PET/silicatos fibrosos<sup>13</sup>, tal como: la atapulgita, que es una clase de mineral de arcilla fibrosa con una amplia variedad de aplicaciones industriales basadas en sus propiedades físico-químicas<sup>14,15</sup>. En el presente trabajo, las propiedades mecánicas, térmicas y reológicas del PET y nanocompuestos basados en PET y una arcilla orgánica (AT) que fueron obtenidos por mezclado mecánico en estado fundido (método que presenta la ventaja de no requerir disolventes para ser procesado y parece ser el más importante a nivel industrial), han sido estudiados a través de análisis termogravimétrico, calorimetría diferencial de barrido, microscopia electrónica de barrido, pruebas mecánicas y reometría de platos concéntricos. El estudio también se centro en la evaluación de la influencia de cantidad de arcilla atapulgita (phr, partes por cien) en la matriz polimérica y en la modificación química de la arcilla con anhídrido maleico y L-Lisina para mejorar la compatibilidad entre la arcilla y el polímero. Este estudio es realmente importante porque el procesamiento para la obtención del nanocompuesto, requiere equipos ya existentes en la industria y material prima abundante y barata.

## OBJETIVO.

Estudiar el efecto de la arcilla atapulgita (AT) en las propiedades mecánicas del politereftalato de etileno (PET).

### Objetivos Particulares:

- ☞ Determinar los parámetros de procesamiento para el proceso de extrusión, doble-husillo, para la producción de nanocompuestos PET-AT.
- ☞ Determinar la mejor combinación, PET-AT, para obtener las mejores propiedades mecánicas.
- ☞ Evaluar el efecto del injerto anhídrido maleico y L-lisina sobre la arcilla (AT) para la compatibilización de la mezcla PET-AT.
- ☞ Evaluar el efecto de la arcilla en la viscosidad cortante de los compuestos.

## HIPÓTESIS.

La intercalación y/o exfoliación de la arcilla atapulgita en la matriz polimérica del PET permitirá la obtención de un nanocompuesto que presente propiedades físicas superiores con respecto al PET puro porque al estar la arcilla modificada, será más afín al PET debido a los grupos carboxilos y anhídridos presentes.

## CAPÍTULO 2

# GENERALIDADES

### 2.1 POLÍMEROS.

#### 2.1.1 Definición<sup>16</sup> y Clasificación.

Un polímero es una gran molécula constituida por la repetición de pequeñas unidades químicas simples llamadas monómeros. En algunos casos es lineal, de forma semejante a como una cadena la forman sus eslabones. En otros casos las cadenas son ramificadas o interconectadas formando retículos tridimensionales.

Los monómeros están unidos normalmente por enlaces covalentes, las cadenas poliméricas se mantienen unidas entre sí por fuerzas de enlaces secundarios débiles, en relación con las fuerzas de enlace primario. El alto peso molecular de los polímeros permite que estas fuerzas crezcan lo bastante para impartir a las sustancias excelente resistencia, estabilidad dimensional y otras propiedades mecánicas.

Existen varias formas posibles de clasificar a los polímeros, sin que sean excluyentes entre sí (ver Figura 2.1).

La pequeña variabilidad en la composición química y en la estructura molecular, en los polímeros, es el resultado de la presencia de grupos finales, ramas ocasionales, variación en la orientación de las unidades monoméricas y la irregularidad de orden en la que se encuentran los diferentes tipos de estas unidades y son estas mismas sutiles diferencias las que confieren a los polímeros sus variadas y extraordinarias propiedades.

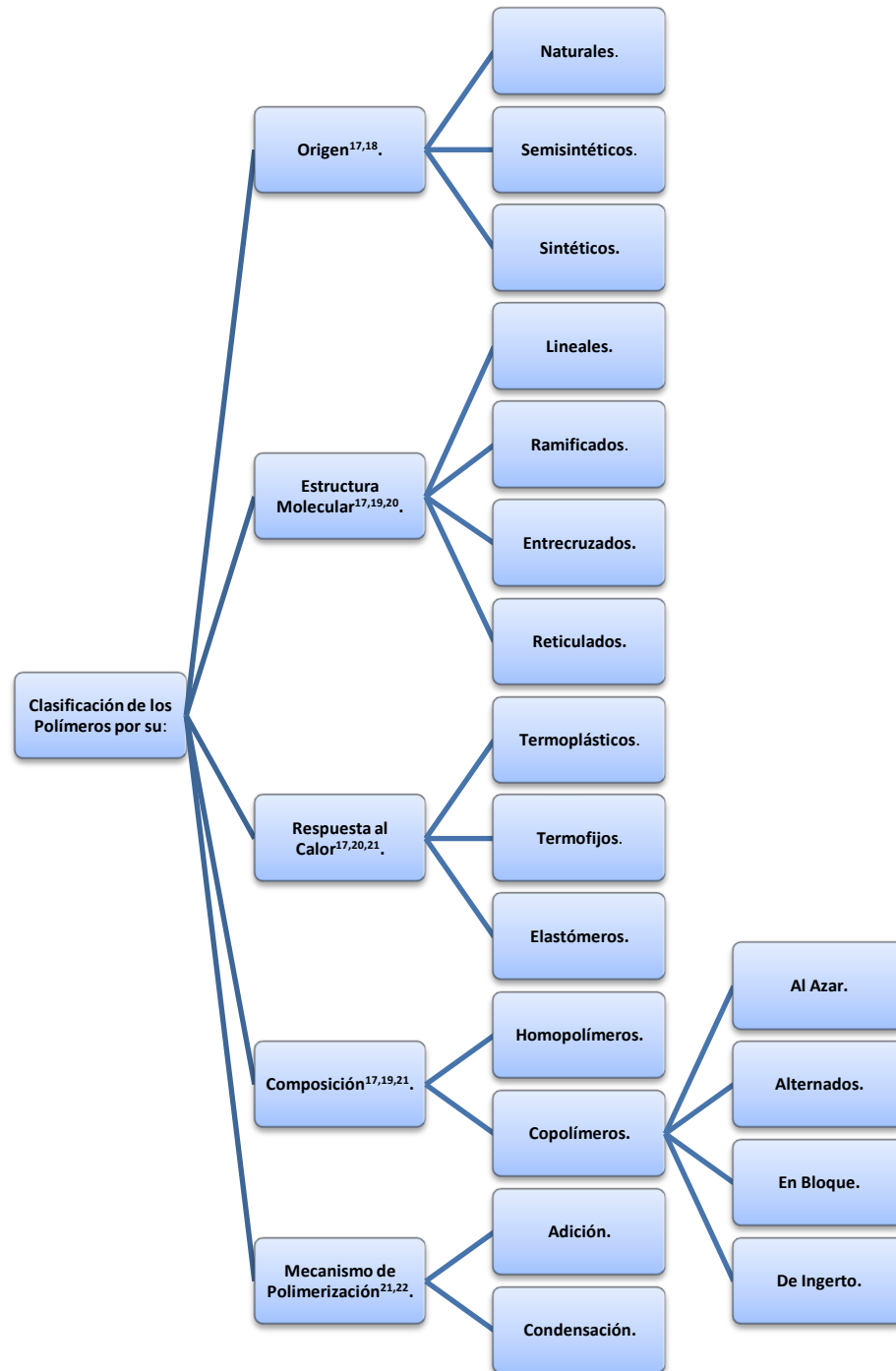


Figura 2.1.1 Clasificación de los Polímeros.

## 2.2 ENLACES INTERATÓMICOS PRIMARIOS<sup>17, 21</sup>.

Las dos clases principales de enlazamiento atómico son los enlaces primarios y secundarios. Los primeros son, por lo general, de uno o dos órdenes de magnitud más fuertes que los secundarios. Todos los enlaces primarios implican la transferencia de electrones de un átomo a otro, o también la repartición de electrones entre los átomos.

- a) **Enlace Iónico<sup>25</sup>**. Están basados en la atracción electrostática de dos iones con cargas opuestas: los electrones son cedidos o ganados por los iones hasta completar el octeto en su último nivel de valencia. Su energía de enlace es considerablemente mayor a la de los enlaces covalentes pero son rara vez encontrados en los polímeros y las macromoléculas, aunque a veces ofrecen entrecruzamientos entre grupos carboxilo en resinas naturales e ionómeros.
- b) **Enlace Covalente<sup>25</sup>**. Se forman a partir de superposición de orbitales de valencia de dos átomos. De esta forma, los electrones presentes en cada uno de los orbitales superpuestos son compartidos por los dos átomos. Estos enlaces son predominantes en los polímeros y son generalmente más fuertes que cualquier otro enlace en polímeros orgánicos.
- c) **Enlace Metálico<sup>25</sup>**. Este tipo de enlace no tiene dirección alguna; los electrones no se encuentran localizados lo que resulta en una alta movilidad electrónica que facilita inmediatamente la conductividad eléctrica cuando el material es sujeto a una diferencia de potencial. Este tipo de enlace es poco común encontrarlo en los polímeros orgánicos.

## 2.3 ENLACES INTERATÓMICOS SECUNDARIOS<sup>17, 19, 20, 21</sup>.

Los enlaces secundarios son fundamentalmente distintos de los enlaces primarios, porque no implican transferencia de electrones ni compartir electrones. El lugar de ello, las fuerzas de atracción se producen cuando el centro de carga positiva es distinto del centro de carga negativa. El dipolo que resulta puede ser temporal, inducido o permanente en átomos o moléculas.

Los enlaces secundarios controlan propiedades como son el punto de fusión y el módulo de elasticidad en los sólidos en los que los enlaces primarios no forman una red tridimensional. Así pues, la naturaleza direccional de los enlaces covalentes, aunada a los números de coordinación característicamente menores para esas estructuras ( $NC \leq 4$ ), pueden dar como resultado grupos de átomos o moléculas que hayan llenado sus requisitos de enlazamiento primario sin establecer una red tridimensional de enlaces primarios. En esos materiales, los enlaces secundarios desempeñan un papel dominante para determinar sus propiedades técnicas.

- a) **Enlaces Dipolo Inducidos Fluctuantes.** Es posible inducir o crear un dipolo en un átomo o molécula que en condiciones normales es simétrico eléctricamente; es decir, la distribución espacial general de los electrones es simétrica con respecto al núcleo con carga positiva, sin embargo, todos los átomos están experimentando movimientos vibratorios constantes que pueden causar distorsiones instantáneas y de corta duración en la simetría eléctrica de algunos átomos o moléculas, y la creación de pequeños dipolos eléctricos. Uno de estos dipolos puede a su vez producir un desplazamiento de la distribución de electrones de una molécula o átomo adyacente, lo que induce al segundo a convertirse también en un dipolo que luego es atraído o ligado débilmente al primero; este es un tipo de enlace de Van der Waals. Estas fuerzas de atracción pueden existir entre grandes números de átomos o moléculas, pero son temporales y fluctúan con el tiempo.
- b) **Enlaces Dipolo Inducidos por una Molécula Polar.** En algunas moléculas existen momentos dipolo permanentes en virtud de un arreglo asimétrico de las regiones de carga positiva y negativa; a tales moléculas se les denomina moléculas polares. Las moléculas polares también pueden inducir dipolos en moléculas no polares adyacentes, y se formara un enlace como resultado de las fuerzas de atracción entre las dos moléculas. Aún más, la magnitud de este enlace será mayor que en los dipolos inducidos fluctuantes.
- c) **Enlaces Dipolo Permanente.** Es el tipo de enlace secundario más fuerte. Son moléculas en las que su centro de carga positiva siempre es distinto a centro de carga negativa. Una clase de dipolo permanente que tiene importancia especial es el puente de hidrógeno, que se presenta siempre que un átomo de hidrógeno se puede compartir entre dos átomos fuertemente electronegativos, como los de N, O, F o Cl. El puente de hidrógeno es el tipo de enlace secundario que tiene más fuerza, pero sigue siendo bastante más débil que un enlace primario. En polímeros y plásticos, los puentes de hidrógeno tienen un efecto en la temperatura de transición vítrea,  $T_g$ : al ser una sustancia de alto peso molecular, las interacciones se multiplican y se requiere entonces de una mayor energía para que las cadenas empiecen a reptar.

## 2.4 POLIMERIZACIÓN<sup>21, 22</sup>.

Las macromoléculas de los polímeros deben sintetizarse a partir de sustancias que tienen moléculas más pequeñas. La síntesis de estas macromoléculas se denomina polimerización: simplemente es el proceso por el cual los monómeros se unen entre sí repetidamente para generar cadenas largas compuestas de unidades monoméricas. Las reacciones por las cuales

ocurre la polimerización se agrupan en dos clasificaciones generales –adición y condensación– de acuerdo al mecanismo de reacción.

- a) **Polimerización por Adición.** La polimerización por adición es un proceso por el cual las unidades monoméricas se van uniendo en cadena una a otra para formar una macromolécula lineal. Cuando se enganchan unidades de un sólo monómero, el producto resultante es un homopolímero. Cuando se utilizan dos o más monómeros en el proceso, el producto es un copolímero. El proceso de polimerización por adición se caracteriza por la simple adición de moléculas sin que se generen productos secundarios como resultado de la combinación.
- b) **Polimerización por Condensación.** La polimerización por condensación es la formación de polímeros mediante reacciones químicas intermoleculares en las que intervienen más de una especie monomérica; generalmente se genera un subproducto de bajo peso molecular, como agua, el cual se elimina o se condensa. Las sustancias reactivas tienen fórmulas químicas diferentes de la unidad monomérica que se repite, y la reacción intermolecular tiene lugar cada vez que se forma una unidad monomérica repetitiva. Este proceso de etapas se repite sucesivamente, produciendo una molécula lineal. La química de la reacción específica no es importante, pero el mecanismo de polimerización por condensación sí lo es. Además, los tiempos de reacción para la polimerización por condensación generalmente son mayores que para la polimerización por adición.

## 2.5 CRISTALINIDAD POLIMÉRICA<sup>16, 17</sup>.

Las grandes moléculas que constituyen el polímero encuentran serias dificultades para ordenarse según un retículo cristalino durante el proceso de solidificación. Por ello, las sustancias macromoleculares son, en general amorfas, no obstante por rayos X pudo comprobarse que no son completamente amorfas, sino que pueden presentar un grado de cristalinidad variable según el tipo de polímero (ver Figura 2.5.a).

Mientras la cristalinidad en los metales y en las cerámicas implica disposición de átomos e iones, en los polímeros implica la ordenación de moléculas y, por tanto, la complejidad es mayor. La cristalinidad polimérica puede considerarse como el empaquetamiento de cadenas moleculares para producir una disposición atómica ordenada.

Las sustancias moleculares constituidas por moléculas pequeñas, como el agua y el metano, en general son totalmente cristalinas (en estado sólido) o totalmente amorfa (en estado líquido). Como consecuencia de su tamaño y su complejidad, las moléculas poliméricas pueden ser sólo parcialmente cristalinas, es decir, semicristalinas, con regiones cristalinas dispersas dentro del material amorfo restante. Cualquier desorden o desalineación en la cadena dará lugar a una



región amorfa, una condición muy común, ya que las torsiones, pliegues y dobleces de las cadenas evitan el ordenamiento perfecto de cada segmento. Otros efectos estructurales también influyen en la determinación del grado de cristalinidad, como se ve enseguida.

La densidad de un polímero cristalino es mayor que la de un polímero amorfo del mismo material y peso molecular, ya que en las cadenas de la estructura cristalina están densamente empaquetadas.

El grado de cristalinidad de un polímero depende de la velocidad de enfriamiento durante la solidificación, así como la configuración de la cadena. Durante la cristalización, al enfriar a partir del material fundido, las cadenas, que son altamente aleatorias y están enredadas en el líquido viscoso, deben adoptar una configuración ordenada. Para que esto ocurra, debe de transcurrir suficiente tiempo para que las cadenas puedan moverse y alinearse.

La química molecular así como la configuración de la cadena también influyen en la capacidad de cristalización de un polímero. La cristalización es menor en los polímeros compuestos por estructuras monoméricas químicamente complejas. Por otro lado, la cristalización no puede evitarse fácilmente en polímeros químicamente simples e incluso a velocidades de enfriamiento muy rápidas.

En los polímeros lineales, la cristalización se obtiene sin dificultad debido a que hay pocas restricciones para evitar el alineamiento de las cadenas. Las ramas laterales interfieren con la cristalización, de modo que los polímeros ramificados nunca son altamente cristalinos; de hecho, la ramificación excesiva puede evitar cualquier cristalización. La mayoría de los polímeros reticulados y entrecruzados son casi totalmente amorfos, porque los entrecruzamientos evitan que las cadenas poliméricas se reacomoden y se alineen en una estructura cristalina. Algunos polímeros entrecruzados son parcialmente cristalinos. Con respecto a los estereoisómeros, los polímeros atácticos son difíciles de cristalizar; sin embargo, los polímeros isotácticos y sindiotácticos cristalizan con mucha mayor facilidad debido a que la geometría regular de las cadenas laterales facilitan el proceso de ordenación de las cadenas adyacentes. Asimismo, cuanto más grandes sean los grupos de átomos de las cadenas laterales, hay menor tendencia a la cristalización.

Por regla general, en los copolímeros con unidades monoméricas más irregulares y aleatorias es mayor la tendencia a la no cristalización. En los copolímeros alternados y en bloque existe una probabilidad de cristalización. Por otro lado, los copolímeros al azar y de injertos normalmente son amorfos.

Hasta cierto punto, el grado de cristalinidad influye en las propiedades físicas de los materiales poliméricos. Los polímeros cristalinos generalmente son más fuertes y más resistentes a la disolución y al ablandamiento térmico.

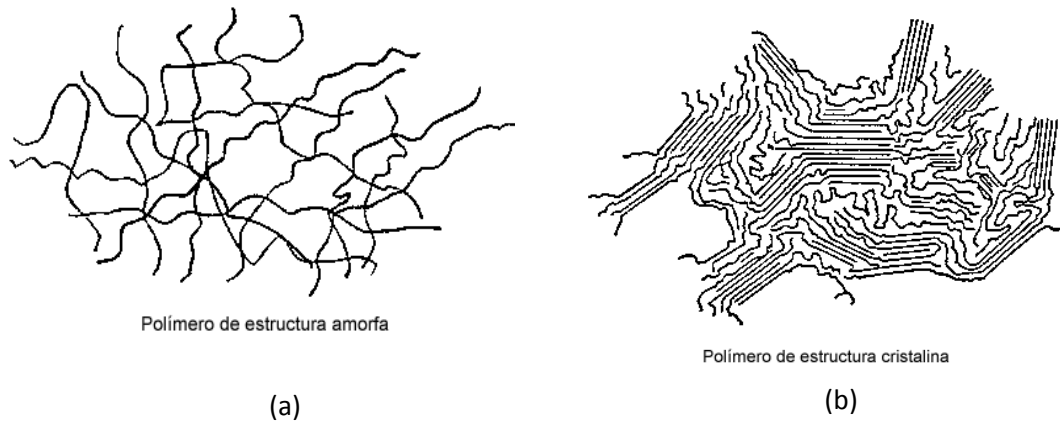


Fig.2.5.a. Representación de un polímero con a) estructura amorfa y b) estructura cristalina<sup>17</sup>.

### 2.5.1 Polímeros Semicristalinos<sup>16</sup>.

Aun en los polímeros en que los factores favorecen la cristalinización, como el polietileno, nunca son totalmente cristalinos. En vez de ellos se les llama semicristalinos o parcialmente cristalinos. Debido a que las macromoléculas están muy enredadas en el material fundido, y que las rapidezces de difusión son bajas, las cadenas no tienen tiempo para desenredarse totalmente durante la solidificación.

Los polímeros semicristalinos están formados por esferulitas, que son agregados de regiones cristalinas y no cristalinas, en las cuales se puede observar que las cadenas de polímeros tienen orientación al radio de la esferulita, y que se pliegan de forma irregular. La simetría radial de la esferulitas les da la apariencia característica de la cruz de Malta.

Las regiones amorfas del polímero semicristalino se pueden concebir como defectos masivos de volumen. De hecho, una de las propiedades distintivas principales de los polímeros semicristalinos, respecto a los demás materiales cristalinos, es el porcentaje de material no cristalino. En los polímeros semicristalinos, los valores normales de % cristalización van desde 40 a 95 %, mientras que en los cristales de cerámica y los metálicos rara vez tienen menos de 99 % de cristalinidad.

### 2.6 ADITIVOS POLIMÉRICOS<sup>17, 22</sup>.

Los aditivos son material hidrófobo/hidrófilo con buena compatibilidad con el polímero, que se introducen intencionalmente para mejorar o modificar propiedades, y así aumentar la utilidad del polímero. Entre los aditivos típicos se cuentan rellenos, plastificantes, estabilizantes, colorantes e ignífugos.

- a) **Rellenos:** Los materiales de relleno se añaden a los polímeros para mejorar la resistencia a la tracción y a la compresión, la resistencia a la abrasión, la tenacidad, la estabilidad dimensional y térmica, y otras propiedades.
- b) **Plastificantes:** La flexibilidad, ductilidad y tenacidad de los polímeros pueden mejorarse con la ayuda de aditivos denominados plastificantes. Su presencia también reduce la dureza, la rigidez y la temperatura de transición vítrea. Las diminutas moléculas de los plastificantes ocupan posiciones entre las largas cadenas de los polímeros, aumentando la distancia entre cadenas y reduciendo los enlaces secundarios intermoleculares.
- c) **Estabilizantes térmicos:** Impide la degradación de las resinas durante su tratamiento, cuando la masa fundida se somete a temperaturas altas, o alargan la duración de los productos finales que los contienen.
- d) **Antioxidantes:** Protegen los materiales contra el deterioro por oxidación provocada por calor, luz y mecanismos inducidos químicamente. El deterioro se manifiesta como fragilización, inestabilidad de flujo de la masa fundida, pérdidas de propiedades de tensión y cambio de color
- e) **Los absorbedores de luz ultravioleta (UV).** Estabilizan el color y prolongan la duración del producto porque prácticamente todos los plásticos se degradan de diversas formas al exponerse a la luz solar.
- f) **Los agentes antiestáticos:** También llamados desestabilizadores, se utilizan para reducir las acumulaciones de cargas electrostáticas en la superficie de los plásticos debido a su inherente mal conductividad eléctrica.
- g) **Agentes de acoplamiento:** Se agregan para mejorar la adhesión del plástico a los materiales de relleno inorgánicos.
- h) **Retardantes de flama:** Se agregan para reducir la inflamabilidad de los plásticos.
- i) **Agentes espumantes:** se utilizan solos o en combinación con otras sustancias para crear una estructura celular (espuma) en una masa plástica.
- j) **Lubricantes:** Se utilizan para facilitar la fabricación de las resinas y mejorar la apariencia del producto final.
- k) **Colorantes:** Los colorantes le imparte un color específico a un polímero, se pueden adicionar en forma de tintes o pigmentos.

## 2.7 COMPORTAMIENTO MECÁNICO DE LOS POLÍMEROS<sup>16, 17, 23</sup>.

Muchos materiales en condiciones de servicio están sometidos a fuerzas o cargas. En estas situaciones es necesario conocer las características del material y diseñar la pieza de tal manera que cualquier deformación resultante no sea excesiva y no se produzca rotura. El comportamiento mecánico de una material refleja la relación entre la respuesta o deformación del material ante un esfuerzo aplicado. Algunas de las propiedades mecánicas más importantes son la resistencia y la flexión.

Las propiedades mecánicas de los materiales se determinan realizando ensayos cuidadosos de laboratorio que reproducen lo más fielmente posible las condiciones de servicio. Entre los factores que deben considerarse están la naturaleza de la carga aplicada, su duración, así como las condiciones del medio ambiente. Las cargas pueden ser de tracción, compresión o cizalladura, y sus magnitudes pueden ser constantes en el tiempo o fluctuar continuamente. El tiempo de aplicación puede ser sólo una fracción de segundos o durante varios años.

Las propiedades mecánicas son de interés para diferentes usuarios (productores y consumidores de materiales, organizaciones de investigación, entidades gubernamentales, etc.) con diferentes intereses. En consecuencia, es indispensable que exista coherencia en la manera en que se realicen los ensayos y en la interpretación de los resultados. Esta coherencia se consigue utilizando técnicas de ensayo estandarizadas. En Estados Unidos, la organización más activa es la American Society of Testing and Materials (ASTM). Su libro anual de la ASTM comprende muchos volúmenes que se publican y actualizan año con año; una gran cantidad de estos estándares se relacionan con las técnicas de ensayos mecánicos. Por tanto, es competencia de los ingenieros entender cómo se miden las diferentes propiedades mecánicas y lo que estas propiedades representan (aplicando ensayos normalizados), puesto que se les puede solicitar que diseñen estructuras o componentes utilizando materiales previamente determinados y de ningún modo pueden permitir que estas estructuras o componentes presenten niveles inaceptable de deformación o falla (entiéndase como la incapacidad de un componente para efectuar su función pretendida).

### 2.7.1 Comportamiento Esfuerzo-Deformación<sup>16, 17, 19, 20, 21, 22</sup>.

Si una carga axial que cambia con el tiempo de manera relativamente lenta es aplicada uniformemente sobre una superficie transversal o sobre la superficie de una pieza, el comportamiento mecánico puede estimarse mediante un simple ensayo de esfuerzo-deformación. Existen tres maneras principales de aplicar la carga: tracción, compresión y cizalladura.

En muchos de los polímeros se emplea el ensayo esfuerzo-deformación basado en la norma D 1708 de la ASTM. En general, las propiedades mecánicas de los polímeros son altamente

sensibles a la velocidad de deformación, a la temperatura y a la naturaleza química del medio (presencia de agua, oxígeno, disolventes orgánicos, etc.).

En los materiales poliméricos se observan tres tipos diferentes de comportamiento esfuerzo-deformación, como se muestra en la Figura 2.7.1.a. La curva A ilustra el comportamiento esfuerzo-deformación de un polímero frágil (termoestables, los termoplásticos debajo de  $T_g$  y los termoplásticos formados por cadenas que se hayan alineadas por su eje de tensión antes de su ensayo, a cualquier temperatura), el cual se rompe al tiempo que se deforma elásticamente. El comportamiento del material plástico, curva B, donde la deformación inicial es elástica (zona que refleja el aumento de esfuerzo necesario para superar los enlaces secundarios intermoleculares), después de la cual sigue la fluencia (zona en la cual las esferulitas se fragmentan y aparece un cuello, la curva esfuerzo-deformación permanece casi horizontal, indicando que se requiere una fuerza constante, necesaria para prolongar la región de cuello a través de toda la muestra del polímero) y una región de deformación plástica (zona con un aumento de esfuerzo mayor que en la primera zona, lo cual refleja la resistencia de los enlaces primarios dentro de las celdas alineadas). Por último, la deformación exhibida por la curva C es totalmente plástica; este tipo de curva es exhibida por los elastómeros.

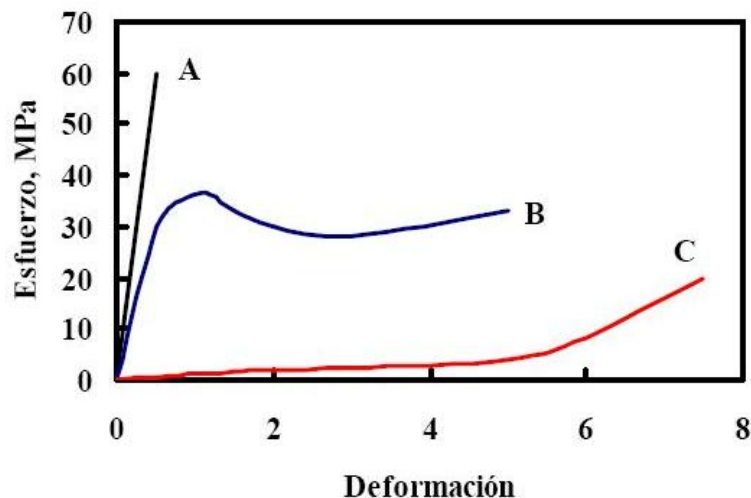


Figura 2.7.1.a. Comportamiento Esfuerzo-Deformación de los polímeros: frágil (curva A), plástico (curva B), y con elevada elasticidad (curva C)<sup>17</sup>.

En la Figura 2.7.1.b se muestra la geometría que recomienda la ASTM para pruebas de tensión para polímeros, sin embargo, la elección de la geometría y del tamaño del espécimen, muestra o probeta, depende con frecuencia de las formas del producto en que se va a usar el material, o de la cantidad de material disponible para la muestra.

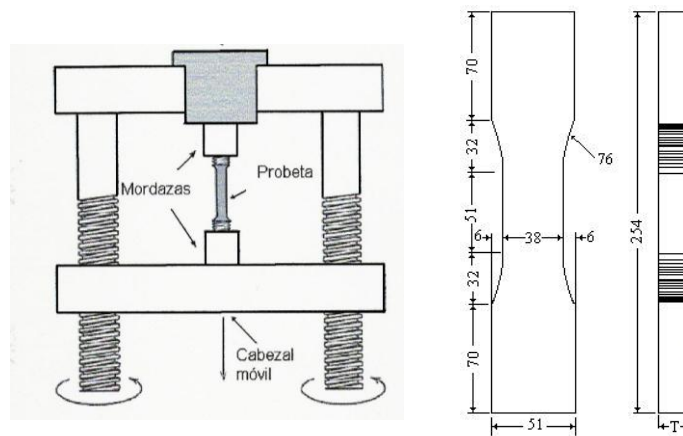


Figura 2.7.1.b Probeta normalizada y representación esquemática de la máquina de pruebas<sup>26</sup>.

La prueba consiste en sujetar un extremo del espécimen por un soporte fijo el extremo estacionario de la máquina de prueba; el otro extremo se sujeta en un soporte fijo al accionador, o actuador (parte móvil) de la máquina de prueba. Por lo general, el actuador se mueve con rapidez fija, y en esta forma aplica carga al espécimen. Se acostumbra continuar la prueba hasta que el espécimen se rompe.

Durante la prueba se mide la carga en el espécimen mediante un transductor, que se llama celda de carga. La deformación se mide con un extensómetro (aparato para medir el cambio de longitud) fijo a la longitud calibrada del espécimen. Se anotan las cargas y los alargamiento, sea en forma digital con una computadora, o en forma analógica para después obtener la curva esfuerzo-deformación a partir de estas.

Las propiedades mecánicas de los polímeros que son importantes en ingeniería y que se puede obtener del ensayo de tensión son:

1. Módulo de elasticidad o módulo de Young (E).
2. Punto de cedencia.
3. Limite elástico.
4. Resistencia a la tracción (TS).
5. Tenacidad

Pero antes de poder definir estas propiedades, es necesario entender y definir el concepto de esfuerzo y deformación. El esfuerzo  $\sigma$  se define mediante la relación:

$$\sigma = \frac{F}{A_0}$$

donde  $F$  es la carga instantánea aplicada perpendicularmente a la sección transversal de la probeta y  $A_0$  es el área de la sección transversal original antes de aplicar la carga.

La deformación  $\epsilon$  se define como:

$$\epsilon = \frac{l_i - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0}$$

donde  $l_0$  es la longitud original antes de aplicar la carga y  $l_i$  es la longitud instantánea. Algunas veces el segmento  $l_i - l_0$  se denota simplemente mediante  $\Delta l$ , y es el alargamiento producido por deformación o cambio de longitud en un instante determinado con respecto a la longitud inicial.

Un polímero amorfo puede comportarse como un vidrio a baja temperatura, como un sólido gomoeástico a temperaturas intermedias (por encima de la temperatura de transición vítrea), y como un líquido viscoso cuando la temperatura se eleva aun más. Ante deformaciones relativamente pequeñas el comportamiento mecánico a baja temperatura puede ser elástico; es decir, cumple la ley de Hooke,  $\sigma = E\epsilon$ . A temperaturas más elevadas, prevalece el comportamiento viscoso o líquido elástico. A temperaturas intermedias el polímero es un sólido gomoeástico que presenta las características mecánicas combinadas de estos dos extremos, esta condición se denomina viscoelasticidad.

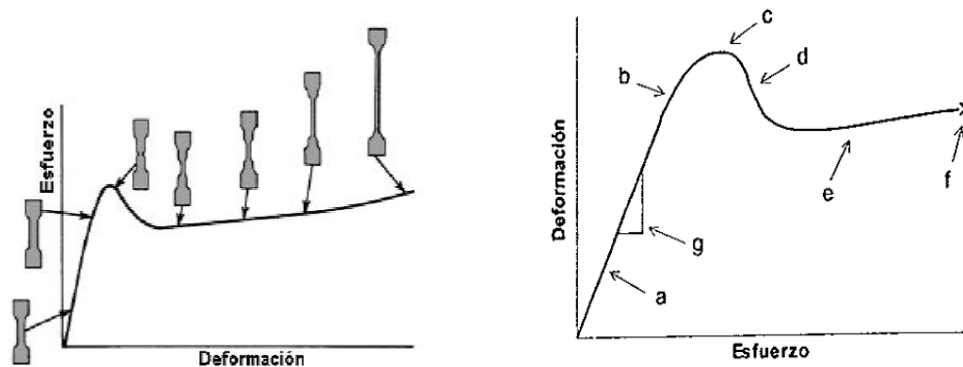


Figura 2.7.1.c. Curva Esfuerzo-Deformación para un polímero semicristalino<sup>49</sup>.

En la Figura 2.7.1.c se muestra el comportamiento típico de un polímero semicristalino, con los diversos puntos que lo caracterizan, de acuerdo a ella tenemos que:

- **Punto (a)** representa la zona de deformación elástica.
- **Punto (b)** representa el punto de cedencia, los enlaces moleculares empiezan a separarse de forma permanente de tal manera que al dejar de ejercer el esfuerzo sobre el material este no regresa a su longitud original.
- **Punto (c)** esfuerzo máximo, a partir de este punto la deformación es completamente plástica y el material comienza a ceder.
- **Punto (d)** región de ablandamiento, en esta región el material está cediendo.

- **Punto (e)** región de endurecimiento, en este punto el material comienza a generar microfracturas.
- **Punto (f)** punto de rotura o fractura, en este punto el material cede por completo y presenta una fractura a nivel macroscópico.
- **Punto (g)** representa el módulo de elasticidad o módulo de Young.

Cuando esfuerzos y deformaciones son proporcionales se habla de deformación elástica (deformación no permanente); correspondiente a el punto (a) de la Figura 2.7.1.c. La pendiente de este segmento lineal corresponde al módulo de elasticidad o módulo de Young, el cual se define como:

$$\text{Módulo de Young } (E) = \frac{\sigma}{\epsilon}$$

Este módulo puede ser interpretado como la rigidez, o sea, la resistencia de un material a la deformación elástica. Cuanto mayor es el módulo, más rígido es el material, es decir, menor es la deformación elástica que se origina al aplicársele un determinado esfuerzo. A escala atómica, la magnitud del módulo de elasticidad es una medida de la resistencia a la separación de los átomos vecinos, es decir, de las fuerzas de enlace interatómicas.

Muchos polímeros no presentan esta porción lineal, por tanto, no es posible determinar el módulo de elasticidad como anteriormente se mencionó. Para este comportamiento no lineal, normalmente se utiliza el módulo tangente o el módulo secante. El módulo tangente se toma como la pendiente de la curva esfuerzo-deformación a algún nivel de esfuerzo determinado, mientras que el módulo secante representa la pendiente de una secante trazada desde el origen hasta un punto determinado de la curva  $\sigma$ - $\epsilon$ .

La transición de la región elástica a plástica es gradual en los polímeros semicristalinos; al comienzo de la deformación plástica se empieza a notar cierta curvatura en la grafica esfuerzo-deformación que aumenta más rápidamente al aumentar el esfuerzo.

Desde una perspectiva atómica, la deformación plástica corresponde a la ruptura de enlaces entre los átomos vecinos y a la formación de nuevos enlaces con otros átomos, mientras un gran número de átomos o moléculas se mueven unos con respecto a otros; al eliminar el esfuerzo los átomos no vuelven a sus posiciones originales.

Un material que se ha deformado plásticamente o que ha experimentado un cambio permanente en su forma, tal vez ya no puede dar el servicio deseado. Por ello, es conveniente conocer el nivel de esfuerzos necesarios para llegar al punto de deformación plástica, es decir, cuando se presenta el fenómeno de **fluencia**. El punto de fluencia puede determinarse como el punto donde la curva esfuerzo-deformación empieza a desviarse de la linealidad; a menudo este punto se denomina **limite de proporcionalidad** o **punto de cedencia** punto (b) de la Figura 2.7.1.c. La posición del punto de cedencia no puede determinarse con precisión. Por este motivo, se ha establecido una convención según la cual se traza una línea recta paralela a la región elástica de la curva esfuerzo-deformación que marca una deformación plástica (deformación remanente) dada,



usualmente a 0.002. El esfuerzo correspondiente a la intersección de esta recta con la curva esfuerzo-deformación a medida que se inclina hacia la región plástica se denomina **límite elástico**,  $\sigma_y$ .

En los polímeros plásticos (curva B, Figura 2.7.1.a), el punto de fluencia se toma como el punto máximo de la curva, el cual se presenta junto al terminar la región elástica lineal, el esfuerzo en este punto máximo es el límite elástico ( $\sigma_y$ ). La resistencia a la tracción (TS, esfuerzo al cual se inicia el encuellamiento o estricción en los materiales dúctiles) corresponde al esfuerzo al cual ocurre la ruptura; la TS puede ser mayor o menor que  $\sigma_y$ . La resistencia mecánica en los polímeros plásticos normalmente se toma como la resistencia a la tracción.

La **ductilidad** es otra propiedad mecánica importante. Es una medida del grado de deformación plástica que puede soportar un material antes de llegar a la fractura. Un material que se fractura con poca o ninguna deformación plástica se denomina frágil.

La ductilidad puede expresarse cuantitativamente como alargamiento relativo o porcentual, o bien mediante el porcentaje de reducción de área. El alargamiento relativo porcentual a rotura, %EL, es el porcentaje de deformación plástica a rotura, o bien

$$\%EL = \left( \frac{l_f - l_0}{l_0} \right) \times 100$$

donde  $l_f$  es la longitud en el momento de la fractura y  $l_0$  es la longitud de prueba original.

El porcentaje de reducción de área %AR se define como

$$\%AR = \left( \frac{A_0 - A_f}{A_0} \right) \times 100$$

donde  $A_0$  es el área de la sección inicial y  $A_f$  es el área de la sección en el momento de la fractura.

Resulta útil conocer si una mezcla es, a la vez, resistente y dúctil. Una mezcla de elevada resistencia que además sea frágil puede resultar tan poco útil como una mezcla deformable con una resistencia inaceptablemente baja. La **tenacidad** se emplea para describir esta combinación de propiedades. Esta propiedad puede definirse convenientemente como el área total bajo la curva esfuerzo- deformación y representa la energía total que absorbe un material antes de alcanzar la rotura.

## 2.7.2 Resistencia al Impacto<sup>16, 17, 24</sup>.

Cundo se somete un material a un golpe súbito e intenso, en el cual la velocidad de aplicación del esfuerzo es extremadamente grande, el material puede tener un comportamiento más frágil comparado con el que se observa en el ensayo de tensión. El ensayo de impacto a menudo se utiliza para evaluar la fragilidad de un material bajo estas condiciones. Estos valores se

obtienen mediante ensayos Izod o Charpy. Los materiales poliméricos pueden presentar rotura dúctil o frágil cuando se someten al impacto de una carga, dependiendo de la temperatura, del tamaño de la probeta, de la velocidad de deformación y del modo de aplicar la carga. La probeta puede o no tener una muesca; la que tiene muesca en V mide mejor la resistencia del material a la propagación de grietas.

Durante el ensayo, un péndulo pesado, que inicia su movimiento desde una altura  $h_0$ , describe un arco y posteriormente golpea y rompe la probeta; llega a una altura final  $h_f$  menor (ver Figura 2.7.2.a). Si se conocen las alturas inicial y final del péndulo, se puede calcular la diferencia de energía potencial. Esta diferencia es la energía de impacto absorbida durante la falla o rotura de la probeta.

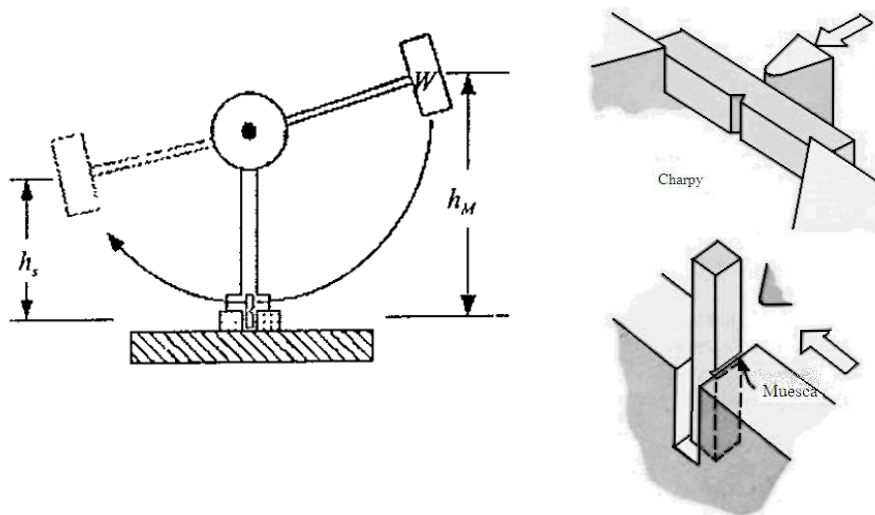


Figura 2.7.2.a Máquina para pruebas de impacto Charpy e Izod (posición de la probeta correspondiente a Izod)<sup>17</sup>.

La energía potencial perdida por el martillo se puede cuantificar mediante la siguiente expresión:

$$E_p = hWg$$

donde  $h$  es la altura del martillo en metros,  $W$  es el peso del martillo en Kg y  $g$  es la aceleración de la gravedad. La altura del péndulo en cualquier momento está dada por:

$$h = L(1 - \cos \beta)$$

donde  $L$  es la distancia del punto de impacto al centro de gravedad del péndulo en m y  $\beta$  es el ángulo del péndulo. La energía total utilizada para fracturar la probeta  $E_s$  se obtiene de:

$$\beta_s = \cos^{-1} \left\{ \left( \frac{h_M}{L} \right) \left( 1 - \frac{E_s}{E_M} \right) \right\}$$

donde  $h_M$  es la altura máxima del martillo en m,  $E_M$  es la energía máxima del péndulo en J y  $\beta_s$  es el ángulo del péndulo después de fracturar la probeta.

También se puede obtener una ecuación que involucra las energías perdidas por efectos diferentes a la fractura de la probeta:

$$E_{TC} = \left( E_A - \frac{E_B}{2} \right) \left( \frac{\beta_s}{\beta_{max}} \right) + \frac{E_B}{2}$$

donde  $E_{TC}$  es la correlación total de la energía a la rotura de la probeta en J,  $E_B$  es la energía perdida por la fricción con el aire en J que se calcula con  $E_p = hWg$  utilizando la altura que alcanza el péndulo al ser soltado libremente, es decir sin utilizar el indicador del ángulo final del péndulo, y  $E_A$  es la energía perdida por fricción en el equipo y por fricción con el aire, la cual se calcula con:

$$\beta_{max} = \cos^{-1} \left\{ 1 - \left[ \left( \frac{h_M}{l} \right) \left( 1 - \frac{E_A}{E_M} \right) \right] \right\}$$

donde  $\beta_{max}$  es el ángulo máximo del péndulo. Y finalmente la resistencia al impacto  $I_s$  viene dada por:

$$I_s = \frac{(E_s - E_{TC})}{l}$$

donde  $l$  es el espesor de la muestra en m.

La diferencia básica entre los ensayos Charpy e Izod es la posición en que se coloca el espécimen. La barra de material tiene longitud de 55 mm y sección transversal de 10 X 10 mm con una muesca en forma de V de 2 mm de profundidad con un ángulo de inclusión de 45° y radio en la raíz de 0.25 mm, para el ensayo Charpy, y longitud 75 mm y sección transversal de 10 X 10 mm con una muesca en forma de V de 2 mm de profundidad con un ángulo de inclusión de 45° y radio en la raíz de 0.25 mm para el ensayo Izod.

### 2.7.3 Resistencia a la Flexión<sup>27</sup>.

La resistencia a la flexión o también conocida como resistencia a la ruptura transversal, es una medida a la resistencia al doblado o a la rigidez de una probeta de ensayo utilizada como viga simple de acuerdo a la norma ASTM D790.

La muestra es colocada siendo apoyada en dos soportes y se le aplica una carga en el centro de la probeta en un tiempo determinado (ver Figura 2.7.5.a); la carga de ruptura se denomina resistencia a la flexión.

En caso que el material no se rompa, se utiliza el cociente de esfuerzo y deformación cuando la deformación es 5 % como medida a la resistencia a la flexión.

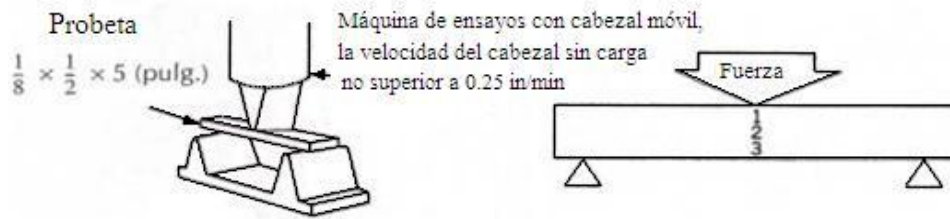


Figura 2.7.5.a. Ensayo de resistencia a la flexión.

## 2.8 MECANISMOS DE FRACTURA EN POLÍMEROS<sup>24</sup>.

Los mecanismos principales que originan el crecimiento en la extensión de la grieta que conlleva, a la postre, a la fractura son: “Cedencia de corte” y “Cedencia por agrietamiento”. La cedencia de corte involucra el flujo de corte del material con un cambio mínimo o nulo en la densidad hasta el punto de cedencia, mientras que la cedencia por agrietamiento es ampliamente localizada en forma de delgadas microgrietas que consisten en regiones fibrilares intercaladas con microhuecos. Ambos mecanismos se encuentran presentes durante la fractura, pero el comportamiento de cedencia predominante depende de diversos factores como la velocidad de deformación, la temperatura, la presencia de entallas, espesor de la probeta, entre otros.

### 2.8.1 Cedencia por Agrietamiento<sup>24</sup>.

La región en donde se localiza la deformación plástica, consiste en un sistema compuesto de huecos y fibras conocidas como microgrietas. Una microgrieta es iniciada cuando un esfuerzo de tensión aplicado a un polímero causa la deformación de microhuecos en puntos de grandes concentraciones de esfuerzos locales (rasguños, defectos, partículas de polvo, etc.), y es a partir de la región de ablandamiento en donde se favorece la aparición de las microgrietas en dichos puntos de concentración de esfuerzos, también denominados puntos de deformación plástica no homogénea.

Las microgrietas son capaces de transmitir la carga a través de sus caras. Además, debido a su estructura hueco-fibrilar, el índice de refracción de la microgrieta es diferente al resto del material, lo que origina el emblanquecimiento del material al presentarse el agrietamiento.

El proceso que origina la formación de grietas a partir de microgrietas presenta la siguiente secuencia de eventos: formación de microhuecos, nucleación de los mismos, crecimiento de huecos, coalescencia e iniciación de la grieta.

Una vez que se forman los microhuecos y si la porosidad local alcanza un nivel crítico aparece el fenómeno de nucleación. Los núcleos que se forman en los microhuecos son los causantes de reflejar la luz, por lo que se observa el blanqueamiento de la zona. Conforme se incrementa el esfuerzo de tensión, la parte fibrilar de la microgrieta se extiende hasta un esfuerzo crítico en el cual se da la ruptura de algunas de las fibras y se origina una redistribución de esfuerzos. Si esta redistribución no es adecuada, entonces las fibrillas se rompen una tras otra

dando lugar a un crecimiento de huecos. Los huecos al alcanzar cierto tamaño en donde ya casi no hay material fibrilar, pueden unirse generando así una ruptura mayor, terminando de ese modo con la microgrieta y dando inicio a una grieta.

La importancia del agrietamiento radica en que generalmente es precursor de fractura frágil, debido a que es un mecanismo altamente localizado y confinado a un volumen de material muy pequeño.

### **2.8.2 Cedencia por Corte<sup>24</sup>.**

Este mecanismo se caracteriza por presenta bandas de corte en puntos donde existen altas concentraciones de esfuerzos locales en zonas de deformación plástica no homogénea; e igualmente en la zona ecuatorial del defecto. Dicha concentración de esfuerzos locales origina que algunas cadenas de polímeros sufran deformación y sean orientadas o inclinadas un cierto ángulo (entre 30° a 70°, dependiendo del material) respecto a la cadena principal en el espécimen. Estas cadenas inclinadas forman bandas localizadas que reciben el nombre de bandas de corte y que están construidas por cadenas deformadas (en polímeros amorfos), por cadenas deformadas y regiones cristalinas que se deslizan unas sobre otras (en polímeros semicristalinos). Sin embargo, para polímeros semicristalinos isotrópicos que son deformados, la formación de bandas de corte generalmente no ocurre; sólo son apreciables dichas bandas cuando la parte cristalina está orientada.

La formación de estas bandas aparece a partir del punto de cedencia y durante el fenómeno de ablandamiento. Se ha observado dos posibles apariencias de las bandas de corte: una en la cual las bandas están perfectamente definidas y son muy delgadas denominadas microbandas de corte y otras que aparecen como una zona de corte difusa.

Es importante mencionar que cuando un conjunto de microbandas se propaga a lo largo de un espécimen la deformación plástica total es pequeña y la fractura es esencialmente frágil. En cambio, cuando la zona de corte difusa es la que se propaga, la deformación plástica es amplia y la fractura es esencialmente dúctil.

## 2.9 COMPORTAMIENTO TÉRMICO DE LOS POLÍMEROS<sup>17, 24</sup>.

En nuestro medio circundante existen muchos sólidos que no tienen sus átomos arreglados en una red que se repita periódicamente en el espacio. Estos sólidos son no cristalinos o amorfos. Como ejemplos de materiales no cristalinos están la mayor parte de los plásticos termofijos, los polímeros transparentes, los hules y los vidrios de óxido y los metálicos. Sin embargo para poder entender el comportamiento térmico de estos materiales, se necesitan descripciones de los líquidos, porque la mayor parte de los sólidos amorfos se forma enfriando el material fundido, y la estructura de un vidrio es esencialmente la de un líquido congelado. De hecho cualquier material formara un sólido amorfo si la rapidez de enfriamiento del material fundido es suficientemente grande para evitar la formación de cristales.

En el caso de los polímeros es de particular interés conocer su comportamiento en función de la temperatura, ya que sus propiedades son extremadamente sensibles al cambio de esta propiedad. Existen varias temperaturas definidas para los polímeros, sin embargo, sólo se hablará de aquellas en las cuales se tiene un interés particular. Algunas temperaturas son:  $T_g$  (temperatura de transición vítrea),  $T_c$  (temperatura de cristalización),  $T_s$  (temperatura de ablandamiento),  $T_m$  (temperatura de fusión) y  $T_d$  (temperatura de descomposición).

### 2.9.1 Temperatura de Fusión $T_m$ y de Transición Vítrea $T_g$ .

La temperatura de transición vítrea es una característica de todos los materiales amorfos, independientemente si son polímeros orgánicos, metales o vidrios inorgánicos de óxido.

La transición vítrea se debe a una reducción del movimiento de grandes segmentos de cadenas moleculares al disminuir la temperatura. Con el enfriamiento, la transición vítrea corresponde a la transformación gradual de un material fundido a un material de consistencia ahulada, y finalmente, a un sólido rígido. La temperatura a la cual el polímero comienza a ser ahulado o blando y deja de ser rígido se denomina temperatura de transición vítrea,  $T_g$ <sup>28</sup>.

La fusión de un cristal polimérico corresponde a la transformación de un material sólido, que tiene una estructura ordenada de cadenas moleculares alineadas, en un líquido viscoso en el cual la estructura es altamente aleatoria. Este fenómeno ocurre por calentamiento a la temperatura de fusión,  $T_m$ . En otras palabras, la temperatura de fusión de un polímero se presenta cuando durante el calentamiento desaparecen las regiones cristalinas del polímero.

Todos los materiales tienden a cristalizar cuando se enfrían a menos de  $T_m$ , porque la energía de un conjunto de átomos empacados en un arreglo cristalino es menor que cualquier otro arreglo. El cristal representa el estado de mínima energía, y en consecuencia, el más estable del material. La formación de cristales sucede en determinado tiempo, porque el establecimiento de orden de largo alcance requiere el rearrreglo atómico por difusión. En consecuencia, en la

mayor parte de los materiales es posible evitar la formación de cristales enfriándolos con rapidez suficientemente grande como para suprimir la difusión con la que se establece el orden de largo alcance en el cristal.

Las temperaturas de transición vítrea y de fusión son consideraciones importantes cuando se plantean las aplicaciones en servicio de los polímeros. Estas temperaturas definen los límites de temperatura superior e inferior en numerosas aplicaciones, especialmente en polímeros semicristalinos. La temperatura de transición vítrea también puede definir la temperatura de trabajo más alta en los materiales amorfos vítreos. Además,  $T_g$  y  $T_m$  también influyen en las técnicas de fabricación y conformado de los polímeros y de los materiales compuestos con matriz polimérica.

### 2.9.2 Temperatura de Cristalinización $T_c$ .

La temperatura de cristalización  $T_c$ , comprendida entre la temperatura de transición vítrea  $T_g$  y la de fusión  $T_m$ , es la temperatura en la que ocurre un proceso de cristalinización óptimo, pues cerca de  $T_m$  el movimiento de los segmentos es grande y permite la formación de algunos núcleos que conllevan a la formación de cristales, mientras que cerca de  $T_g$  el fundido es extremadamente viscoso y el movimiento molecular es muy lento. La difusión de los núcleos dependerá fuertemente del intervalo de entre  $T_g$  y  $T_m$ , pero también de la masa molecular dado que la difusión está en función de esta propiedad, y debajo de la temperatura de fusión, la difusión se incrementa y la viscosidad disminuye permitiendo así que las cadenas se reagrupen para formar regiones cristalinas.

### 2.9.3 Temperatura de Descomposición $T_d$ .

Es la temperatura a la cual se rompen los enlaces covalentes de la cadena y en un análisis termogravimétrico (TGA) se observa indirectamente con la disminución del peso molecular del material.

### 2.9.4 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) <sup>29, 30, 31, 32</sup>.

La calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés Differential Scanning Calorimeter), es una técnica que se emplea para estudiar lo que ocurre cuando un polímero es calentado. Se utiliza para analizar a lo que se le llama transiciones térmicas de un polímero y brinda información acerca de los cambios energéticos y el calor involucrado en el proceso. El DSC permite el estudio de aquellos procesos en los que se produce una variación entálpica como puede ser la determinación de calores específicos, puntos de ebullición y cristalización, pureza de compuestos cristalinos, entalpías de reacción y determinación de otras transiciones de primer y segundo orden.

La finalidad de la calorimetría diferencial de barrido es registrar la diferencia en el cambio de entalpía que tiene lugar entre la muestra y un material inerte de referencia en función de la temperatura o del tiempo, cuando ambos están sometidos a un programa controlado de

temperaturas. La muestra y la referencia se alojan en dos platillos idénticos que se calientan por calefactores independientes. Esto hace posible emplear el principio de “balance nulo” de temperaturas. Cuando en la muestra se produce una transición térmica (un cambio físico o químico que da lugar a una liberación o absorción de calor), se adiciona energía térmica bien sea a la muestra o a la referencia, con objeto de mantener ambas a la misma temperatura. Debido a que la energía térmica es exactamente equivalente en magnitud a la energía absorbida o liberada en la transición, el balance de energía proporciona una medición calorimétrica directa de la energía de la transición.

La diferencia de energía requerida para mantener la muestra y el material inerte a la temperatura programada, es la cantidad que se presenta en función de la temperatura o en función del tiempo a temperatura constante. A estas dos representaciones se les denomina termogramas.

En la Figura 2.9.4.a, se muestra la forma general de un termograma para un polímero semicristalino típico, que ha sido enfriado rápidamente hasta una temperatura inferior a su  $T_g$ , obteniéndose después el termograma a una cierta velocidad de calentamiento.

En el termograma se pueden observar ciertas zonas de interés que son:

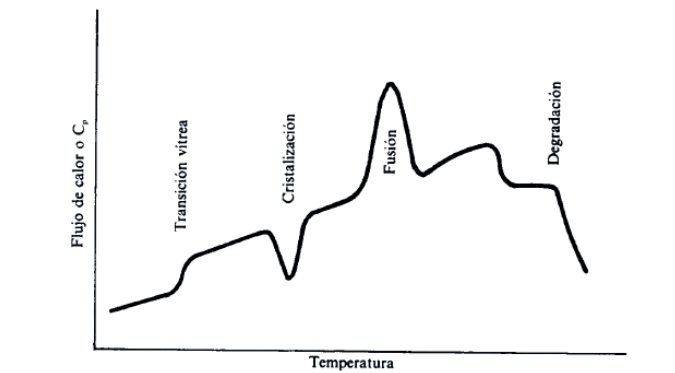


Figura 2.9.4.a. Termograma típico de un polímero semicristalino<sup>34</sup>.

- I. Transición vítrea. A temperaturas bajas, el polímero se encuentra en su estado vítreo, en que los movimientos moleculares están “congelados”. La variación de la capacidad calorífica con la temperatura es de forma lineal. Al llegar a la transición vítrea comienza ya a tener lugar movimiento de segmentos de las cadenas del polímero, aumenta de forma brusca el volumen libre, haciéndose el material más blando. La capacidad calorífica de este estado es diferente del correspondiente al estado vítreo, teniendo lugar un salto en  $C_p$  a la temperatura de transición vítrea,  $T_g$ . Desde un punto de vista termodinámico, la transición vítrea, puede considerarse como una transición de segundo orden, ya que es la segunda derivada de la función



característica termodinámica, la energía libre de Gibbs. Por tanto, la transición vítrea no lleva asociado ningún cambio de fase.

- II. **Cristalización.** Al seguir calentando la muestra puede que el polímero cristalice. Al enfriar rápidamente el polímero, quedaron impedidos los movimientos moleculares y no fue posible el que tuviera lugar la cristalinización. Al calentar lentamente el polímero por encima de su  $T_g$ , las cadenas tienen ya suficiente movilidad para cristalizar a temperaturas por debajo de su punto de fusión. El proceso de cristalinización es un proceso exotérmico, manifestándose en el termograma mediante un pico.
- III. **Fusión.** El proceso de fusión que ocurre al seguir aumentando la temperatura da lugar a un pico endotérmico a la temperatura  $T_m$ . Al igual que la cristalinización, la fusión es una transición termodinámica de primer orden, ya que es la primera derivada de la función característica termodinámica la que sufre un salto durante el proceso. Los factores que determinan la temperatura de fusión de un polímero cristalino o parcialmente cristalino son dos: a) las fuerzas intermoleculares, que son las responsables de la agregación molecular y pueden expresarse como la energía cohesiva o la energía necesaria para separar una molécula del agregado sólido o líquido, b) la rigidez o flexibilidad de cadena, dependiendo esta de la mayor o menor facilidad para la rotación alrededor de los enlaces covalente de la cadena.
- IV. **Degradación.** A temperaturas muy altas tiene lugar la degradación del polímero.

### 2.9.5 Análisis Termogravimétrico (TGA) <sup>33, 34</sup>.

En un análisis termogravimétrico se registra de manera continua, la masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada, bien en función de la temperatura, o bien en función del tiempo. En el primer caso (experimento dinámico), la temperatura de la muestra va aumentando de manera controlada (normalmente lineal con el tiempo), y el segundo (experimento isotérmico), la temperatura se mantiene constante durante todo el experimento. La curva de descomposición térmica en el análisis termogravimétrico es la representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo o de la temperatura. Existen dos tipos de análisis denominados de termogravimetría diferencial donde se registra o representa la variación de la masa derivada con respecto a la temperatura o respecto al tiempo dependiendo de cual experimento se trate. En la Figura 2.9.5.a. hay dos tipos de termogramas: a) convencional y b) diferencial.

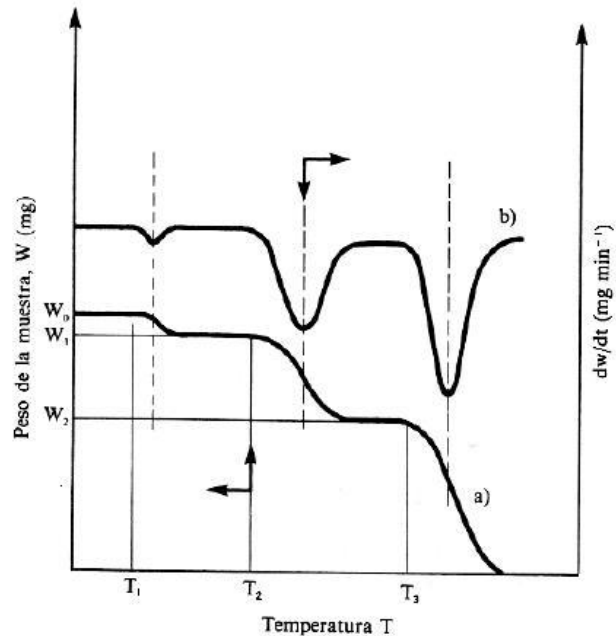


Figura 2.9.5.a. Termograma diferencial (curva superior, eje derecho) y convencional (curva inferior, eje izquierdo)<sup>34</sup>.

Los instrumentos modernos empleados en termogravimetría constan de: a) una balanza analítica sensible, b) un horno, c) un sistema de gas de purga para proporcionar una atmósfera inerte (o algunas veces reactiva) y d) un microprocesador para el control del instrumento y la adquisición y la visualización de datos.

Comercialmente se tienen diversos diseños de termobalanzas que son capaces de proporcionar información cuantitativa sobre muestra cuyas masas van desde 1 g hasta 100 g. Sin embargo, el tipo de balanza más común tiene tan solo un intervalo entre 5 y 20 mg. Si bien, el soporte de la muestra debe estar situado en el horno, el resto de la balanza debe estar aislado térmicamente del horno. La Figura 2.9.5.b. muestra el esquema de un diseño de termobalanza. Un cambio en la masa de la muestra provoca una desviación del brazo, que se interpone al paso de la luz entre una lámpara y uno de los dos fotodiodos. La disminución de la corriente fotodiódica se amplifica y alimenta la bobina E, que está situada entre los polos de un imán permanente F. El campo magnético generado por la corriente en la bobina devuelve al brazo a su posición original. La corriente amplificada del fotodiodo se recoge y se transforma en información sobre la masa en el sistema de adquisición de datos.

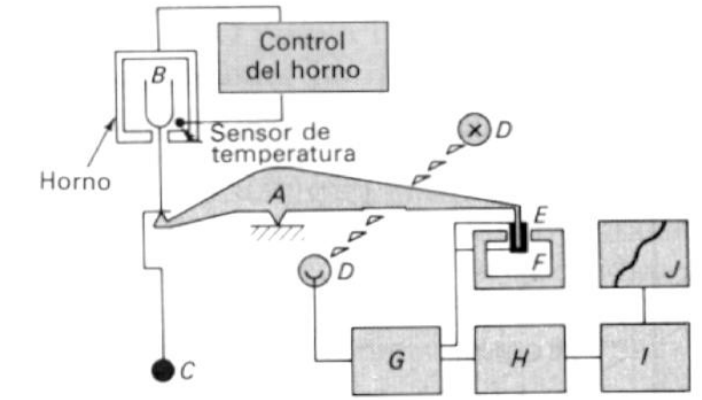


Figura 2.9.5.b. Esquema de un diseño de termobalanza: A) brazo, B) copa y soporte de muestra, C) contador de peso, D) lámpara y fotodiodos, E) bobina, F) imán, G) control del amplificador, H) calculador de tara, I) amplificador y J) registro<sup>34</sup>.

## 2.9.6 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)<sup>35, 36</sup>.

Un microscopio es un sistema óptico que transforma un objeto en una imagen, la cual amplifica (magnifica) detalles característicos del objeto.

Con el microscopio de luz se resuelven detalles del orden de micrón, mientras que con el microscopio electrónico se alcanzan a resolver objetos del orden de angstrom.

En el microscopio electrónico, un haz de electrones incide sobre una muestra y de la interacción de estos con los átomos de la misma, surgen señales (electrones secundarios, electrones retro difundidos, rayos X característicos, electrones Auger, etc.) que son captadas por algún detector o bien, proyectadas sobre una pantalla.

Dentro de la familia de microscopios electrónicos, se encuentra el microscopio electrónico de transición (Transmission Electron, Microscope, TEM) y el microscopio electrónico de barrido (Scanning Electron Microscope, SEM). Cada uno de ellos, permite el estudio de diferentes características de una muestra. El SEM provee información sobre morfología y características de la superficie, mientras que con el TEM se puede observar la estructura interna y detalles ultras estructurales.

El sistema óptico-electrónico del microscopio electrónico de barrido está constituido por las siguientes partes: a) Cañón de electrones y b) Sistema de lentes. Estos componentes están ensamblados en una columna vertical la cual se encuentra en alto vacío debido a que los electrones pueden ser desviados por las moléculas de aire.

El cañón de electrones, es la fuente emisora del haz de electrones. Se encuentra ubicado en la parte superior de la columna. Está constituido por un filamento (cátodo), un cilindro con una apertura central, llamado cilindro de Wehnelt que rodea al filamento y tiene un potencial ligeramente más negativo que éste. El ánodo se encuentra por debajo del cilindro de Wehnelt.

El filamento es calentado por el pasaje de corriente (alrededor de 2800 K). Los electrones emitidos termoiónicamente por el cátodo son acelerados hacia el ánodo, pasan por la apertura circular central de éste y un haz de alta energía es emitido hacia la columna del microscopio.

El sistema de lentes está formado por lentes condensadoras y objetivo. Las lentes condensadoras, en los microscopios más modernos, son dos. La primera, proyecta la imagen punto de entrecruzamiento demagnificada (spot size), mientras que la segunda controla su diámetro y el ángulo de convergencia en que incide sobre la muestra (limita al haz que incide sobre la muestra).

La lente objetivo forma la imagen, localizada debajo del espécimen. Es considerada el componente más importante del microscopio electrónico. Cualquier defecto en ésta, será magnificado y transmitido al resto del sistema óptico. Por lo tanto, de ella dependen, en gran medida, la resolución final y la corrección de las aberraciones.

La diferencia principal entre el SEM y el TEM 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. Un generador de barrido es el responsable de producir el movimiento del haz, de manera que barra punto a punto siguiendo una trayectoria de líneas paralelas. Las señales generadas por la interacción entre el haz y la muestra son captadas por detectores adecuados para cada una de ellas y posteriormente se convierten en una señal electrónica que es proyectada en un tubo de rayos catódicos (CTR) para formar una imagen en TV.

La señal emitida por los electrones y radiación resultante del impacto se recoge mediante un detector y se amplifican para cada posición de la sonda. Las variaciones de la intensidad de la señal que se producen conforme la sonda barre la superficie de la muestra, se utilizan para variar la intensidad de la señal en el tubo de rayos catódicos que se desplaza en sincronía con la sonda. De esta forma existe una relación directa entre la posición del haz de electrones y la fluorescencia producida por el tubo de rayos catódicos. El resultado es una imagen topográfica muy amplia de la muestra.

Materiales que no son conductores, como la mayoría de los polímeros, es necesario recubrirlos con una película conductora metálica (oro, platino, aluminio, etc.), para evitar que la muestra se cargue cuando sea irradiada.

## 2.10 REOLOGÍA<sup>2, 37, 38</sup>.

Bragham, que algunos llaman el padre de la reología moderna, denominó reología a la rama de la ciencia que se dedica al estudio de la deformación y el de flujo de los materiales. El prefijo "rheo" proviene de la palabra griega "rheos", que significa corriente o flujo. El estudio de la reología incluye dos ramas de la mecánica muy distintas denominada mecánica de los sólidos y mecánica de los fluidos. El químico dedicado a los polímeros trata normalmente con materiales viscoelásticos que se comportan como sólidos y como fluidos.

### 2.10.1 Historia de la Reología.

En 1678 Robert Hooke fue el primero que habló de la reología en su libro "Verdadera teoría de la Elasticidad". Dicha teoría se resumía en lo siguiente: "Si se dobla la tensión, se dobla la deformación".

Nueve años después, Isaac Newton publicó en "Philosophiae Naturalis Principia Mathematica" una hipótesis asociada al estado simple de cizalladura (o corte): "La resistencia derivada de la falta de deslizamiento de las partes de un líquido es proporcional a la velocidad con que se separan unas de otras dentro de él". Esta necesidad de deslizamiento es lo que ahora se denomina "Viscosidad", sinónimo de fricción interna. Dicha viscosidad es una medida de la resistencia a fluir.

La fuerza por unidad de área que se requiere para el movimiento de un fluido se define como  $F/A$  y se denota como " $\sigma$ " (tensión o esfuerzo de cizalla). Según Newton la tensión de cizalla o esfuerzo cortante es proporcional al gradiente de velocidad ( $du/dy$ ), o también denominado como  $D$ . Si se duplica la fuerza, se duplica el gradiente de velocidad:

$$\tau = \mu * \frac{du}{dy} = \mu * D$$

Esta fórmula se denomina Ley de Newton, que es aplicable actualmente aún para fluidos determinados (Newtonianos, ejemplos de estos son: la glicerina y el agua).

En esta época apareció la Ley de Hooke que fue de aplicación para el estudio de la reología de sustancias sólidas:

$$\sigma = G * \gamma$$

Donde  $\sigma$  : esfuerzo cortante (Pa)  
 $G$  : módulo de rigidez (Pa).  
 $\gamma$  : deformación (%).

La fórmula nos dice que si se aplica una carga  $\sigma$  sobre un cuerpo sólido, éste va a sufrir una cierta deformación  $\gamma$ . El valor de dicha deformación se mantendrá hasta que cese el esfuerzo aplicado.

Hace 300 años los estudios relacionados con la Reología se reducían a aplicar la Ley de Newton para líquidos y la Ley de Hooke para sólidos. Fue a partir del siglo XIX cuando los científicos comenzaron a tener dudas acerca de la validez universal de estas leyes lineales.

En 1835 W. Weber llevó a cabo una serie de experimentos con hilos de seda y vio que no eran perfectamente elásticos. Lo que observó fue que una carga longitudinal producía una extensión inmediata, seguida de un posterior alargamiento conforme transcurría el tiempo. Al eliminar la carga se producía una contracción inmediata, seguida de una contracción gradual de la longitud hasta llegar a la inicial. Estas características se asocian a la respuesta de un líquido.

En 1867 J.C Maxwell, en su artículo "Sobre la teoría dinámica de los gases", incluido en la Enciclopedia Británica, propuso un modelo matemático para describir los fluidos que poseen propiedades elásticas, es decir, elementos asociados a la respuesta de un sólido:

$$\sigma = \beta * \gamma$$

donde  $\beta$  es un parámetro semejante al módulo de rigidez ( Parámetro no-nulo). Tanto la conducta que observó Weber en sólidos como Maxwell en líquidos se denominó posteriormente "Viscoelasticidad".

Después de Maxwell no se profundizó más en el estudio hasta la segunda década del siglo XX, apareciendo una serie de modelos lineales (flujo plástico y punto de fluidez) y no lineales de comportamiento.

A partir de la Segunda Guerra Mundial, la Reología cobró mucha fuerza con la búsqueda de materiales viscoelásticos para lanzallamas. Aparecieron poco a poco modelos que asumieron que tanto el módulo de rigidez podían variar con la tensión aplicada. Además se observó que la viscosidad también dependía del tiempo (Tixotropía y Reopexia) y se profundizó en que los materiales reales pueden presentar comportamiento viscoso, elástico, o una combinación de ambos.

En 1945 M. Reiner definió el número de Deborah,  $D_e$  como:

$$D_e = \frac{\tau}{T}$$

en donde " $\tau$ " es el tiempo característico del material y " $T$ " el tiempo característico del proceso de deformación. Si  $D_e$  era muy alto se consideraba al material como un sólido elástico, y si  $D_e$  era muy bajo se le consideraba como un líquido viscoso.

A partir de ese año, el interés por la reología fue aumentando con la aparición de las fibras sintéticas, plásticos, detergentes, aceites multigrado, pinturas y adhesivos entre otros, estudiándose para ello suspensiones newtonianas tanto diluidas como concentradas.

## 2.10.2 Viscosidad.

La viscosidad ( $\mu$ ) se puede definir como una medida de la resistencia a la deformación del fluido. Dicho concepto se introdujo anteriormente en la Ley de Newton, que relaciona el esfuerzo cortante con la velocidad de deformación (gradiente de velocidad).

Las unidades de la viscosidad en el SI son pascal-segundo (Pa·s), que corresponde exactamente a  $1 \text{ N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$  o  $1 \text{ kg}/(\text{m}\cdot\text{s})$ .

La unidad cgs para la viscosidad es el poise (P), cuyo nombre homenajea al fisiólogo francés Jean Louis Marie Poiseuille (1799-1869). Se suele usar más su submúltiplo el centipoise (cP). El centipoise es más usado debido a que el agua tiene una viscosidad de 1.0020 cp a  $20^\circ\text{C}$ .

$$1 \text{ poise} = 100 \text{ centipoise} = 1 \text{ g}/(\text{cm}\cdot\text{s}) = 0.1 \text{ Pa}\cdot\text{s}, \quad 1 \text{ centipoise} = 1 \text{ mPa}\cdot\text{s}.$$

### 2.10.2.1 Tipos de Viscosidad.

Existen tres tipos de viscosidad: la viscosidad dinámica, la viscosidad cinemática y la viscosidad aparente.

La **viscosidad dinámica** o **absoluta**, denominada " $\mu$ " se ha visto anteriormente en la ecuación de Newton. Si se representa la curva de fluidez (esfuerzo cortante frente a velocidad de deformación) se define también como la pendiente en cada punto de dicha curva.

En cambio, la **viscosidad aparente** " $\mu$ " se define como el cociente entre el esfuerzo cortante y la velocidad de deformación. Este término es el que se utiliza al hablar de "viscosidad" para fluidos no newtonianos (Figura 2.10.2.1.a).

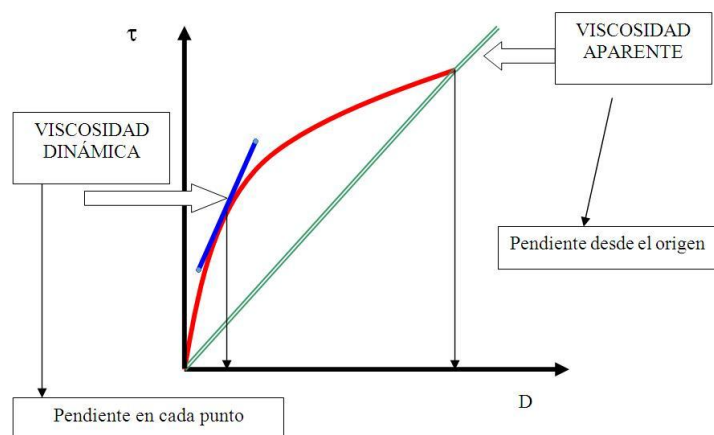


Figura 2.10.2.1.a. Curva de fluidez para representar la viscosidad dinámica y aparente.

Por último existe otro término de viscosidad “ $\nu$ ” denominado **viscosidad cinemática**, que relaciona la viscosidad dinámica con la densidad del fluido utilizado. Las unidades más utilizadas de esta viscosidad son los centistokes [cst]. 1 stoke = 100 centistokes =  $\text{cm}^2/\text{s}$ .

Su ecuación es la siguiente:

$$\nu = \frac{\mu}{\rho}$$

donde  $\nu$ : viscosidad cinemática.

$\mu$ : viscosidad dinámica .

$\rho$ : densidad del fluido.

### 2.10.2.2 Variables que Influyen en la Viscosidad.

La viscosidad puede estar muy afectada por variables como el gradiente de velocidad de deformación, la temperatura y la presión entre otros, siendo éstas las más importantes.

### 2.10.2.3 Variación de la Viscosidad con la Temperatura y Presión.

En los líquidos la viscosidad disminuye con la temperatura. Existen varias fórmulas que permiten evaluar la variación de la viscosidad de un líquido al cambiar la temperatura. Las más importantes son:

a) La ecuación de Arrhenius.  $\mu = A * e^{B/T}$

donde  $\mu$ : viscosidad dinámica [mPa·s]

$A$  y  $B$ : constantes dependientes del líquido

$T$ : es la temperatura absoluta en  $^{\circ}\text{C}$

Como se ve en la ecuación, la viscosidad disminuye con la temperatura. Esto es debido al hecho de que, conforme aumenta la temperatura, las fuerzas viscosas son superadas por la energía cinética, dando lugar a una disminución de la viscosidad. Por este hecho se deben extremar las precauciones a la hora de medir la viscosidad, teniendo en cuenta que la temperatura debe permanecer prácticamente constante.

b) La ecuación de Poiseville (1840).  $\mu = \frac{\mu_0}{1 + \alpha T + \beta T^2}$

donde  $\mu_0$ : la viscosidad dinámica a  $0^{\circ}\text{C}$ .

$T$ : la temperatura en  $^{\circ}\text{C}$ .

$\alpha, \beta$ : coeficientes constantes.



En cuanto a los gases, hay que decir que cuanto mayor es la temperatura, mayor es la agitación y los choques de las moléculas del gas, oponiéndose al movimiento (mayor fricción) y produciendo un aumento de la viscosidad del gas.

De las numerosas ecuaciones utilizadas para determinar la viscosidad en función de la temperatura y la presión (para líquidos tipo aceites lubricantes), se propone la de Barus:

$$\mu = \mu_0 \text{Exp}[AP - B/T - T_0]$$

donde  $\mu_0$ : es la viscosidad a  $T_0$  y a presión atmosférica.

$$A: 1/430. \quad B: 1/36.$$

La viscosidad (en líquidos) aumenta exponencialmente con la presión. El agua a menos de 30 °C es el único caso en que disminuye. Los cambios de viscosidad con la presión son bastante pequeños para presiones distintas de la atmosférica. Para la mayoría de los casos prácticos, el efecto de la presión se ignora a la hora de hacer mediciones con el viscosímetro.

### 2.10.3 Clasificación de los Fluidos.

Un fluido se define como una sustancia que se deforma continuamente bajo la aplicación de esfuerzos cortantes.

Las propiedades reológicas se definen a partir de la relación existente entre la(s) fuerza(s) y su respuesta, dicho sistema de fuerzas se representa matemáticamente mediante el esfuerzo cortante " $\tau_{xy}$ ", mientras que la respuesta dinámica del fluido se cuantifica mediante la velocidad de deformación " $D$ ".

Como ejemplo se puede poner un elemento de fluido entre dos placas paralelas infinitas, donde la placa superior se mueve a una velocidad constante  $\delta u$  bajo la influencia de una fuerza aplicada  $F_x$ . La placa inferior permanece estática (Figura 2.10.3.a). El movimiento de la placa superior da lugar a un gradiente de velocidad en el fluido. Esta geometría puede ser usada para definir un parámetro reológico fundamental, el esfuerzo cortante o de cizalladura. Dicho esfuerzo se define como la fuerza por unidad de área necesaria para alcanzar una deformación dada, viniendo reflejado en la siguiente expresión:

$$\tau_{xy} = \lim_{\delta A} \left( \frac{\partial F_x}{\partial A} \right) = \left( \frac{dF_x}{dA} \right)$$

donde  $\delta A_y$  es el área del elemento de fluido en contacto con la placa.

**Deformación de un elemento de fluido**

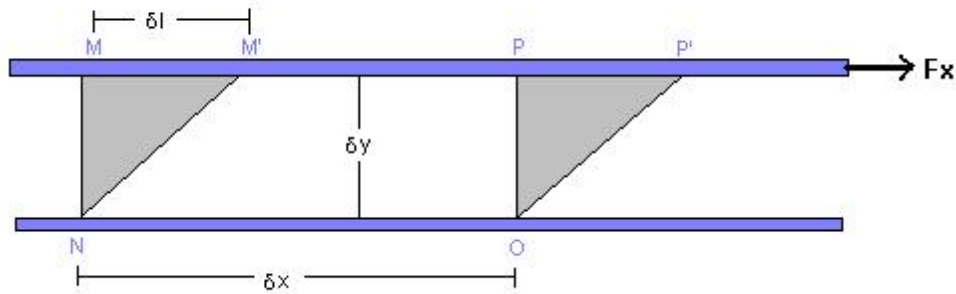


Figura 2.10.3.a. Detalle del movimiento del fluido.

Durante un intervalo de tiempo  $\delta t$  el elemento de fluido se deforma desde la posición inicial M a la posición M' (de P a P'), variando un cierto ángulo  $\delta\alpha$ . Con la deformación aparece una cierta velocidad, denominada velocidad de deformación. Se define como el cambio de velocidad entre las dos placas, y su expresión es:

$$D = \lim_{\delta t \rightarrow 0} \left( \frac{\delta\alpha}{\delta t} \right) = \left( \frac{d\alpha}{dt} \right)$$

Sustituyendo este último término por otro mejor medible se puede calcular el esfuerzo cortante de una forma sencilla. Para ello, se puede ver en la figura que la distancia  $\delta l$  entre los puntos M y M' es:

$$\delta l = \delta u * \delta t$$

donde  $\delta u$  es la velocidad de la placa superior y  $\delta t$  es el tiempo que tarda el fluido en deformarse de M a M'. De manera alternativa para ángulos pequeños se ve que:

$$\delta l = \delta y * \delta\alpha$$

igualando ambas expresiones se tiene que:  $\frac{\partial\alpha}{\partial t} = \frac{\partial u}{\partial y}$

A continuación se toman límites en ambos lados y se llega a la siguiente ecuación:

$$\frac{\partial\alpha}{\partial t} = \frac{du}{dy} = D$$

Por lo tanto, el elemento de fluido de la Figura 2.10.3.a, cuando se somete a un esfuerzo cortante  $\frac{dF_x}{dA_y}$  experimenta una velocidad de deformación dada por  $\frac{du}{dy}$ .

### 2.10.3.1 Tipos de Fluidos.

Existen tres tipos de fluidos:

- 1) **Fluidos newtonianos.** Un fluido newtoniano se caracteriza por cumplir la Ley de Newton, es decir, que existe una relación lineal entre el esfuerzo cortante y la velocidad de deformación. El término  $\mu$  (viscosidad) es constante para este tipo de fluidos y no depende del esfuerzo cortante aplicado.

Para una mejor comprensión de este tipo de fluido se representan dos tipos de gráficas, la “Curva de Fluidez” y la “Curva de Viscosidad”. En la Curva de Fluidez se grafica el esfuerzo cortante frente a la velocidad de deformación ( $\tau$  vs  $D$ ), mientras que en la Curva de Viscosidad se representa la viscosidad en función de la velocidad de deformación ( $\mu$  vs  $D$ ). Para un fluido newtoniano se obtienen las siguientes curvas (Figura 2.10.3.1.a):

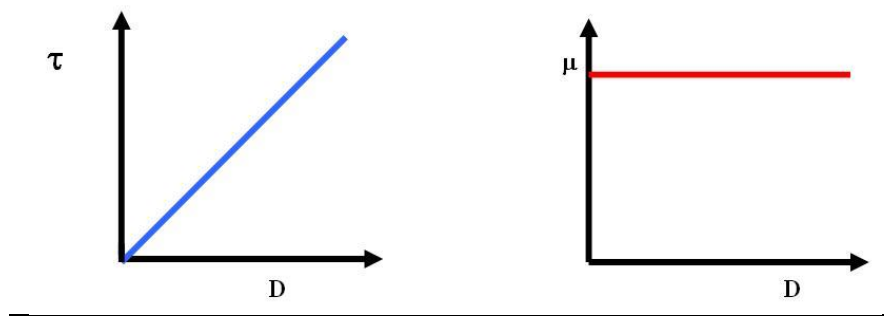


Figura 2.10.3.1.a. Curvas de fluidez y de viscosidad para un fluido newtoniano.

- 2) **Fluidos no Newtonianos.** Los fluidos no newtonianos son aquellos en los que la relación entre esfuerzo cortante y la velocidad de deformación no es lineal. Estos fluidos a su vez se diferencian en dependientes e independientes del tiempo.
  - a) **Fluidos Independientes del Tiempo de Aplicación.** Estos fluidos se pueden clasificar dependiendo de si tienen o no esfuerzo umbral, es decir, si necesitan un mínimo valor de esfuerzo cortante para que el fluido se ponga en movimiento.
    - I. **Fluidos sin Esfuerzo Umbral.**
      - **Fluidos Pseudoplástico (Shear-Thinning).** Este tipo de fluidos se caracterizan por una disminución de su viscosidad, y de su esfuerzo cortante, con la velocidad de deformación. Su comportamiento se puede observar en la Figura 2.10.3.1.b.

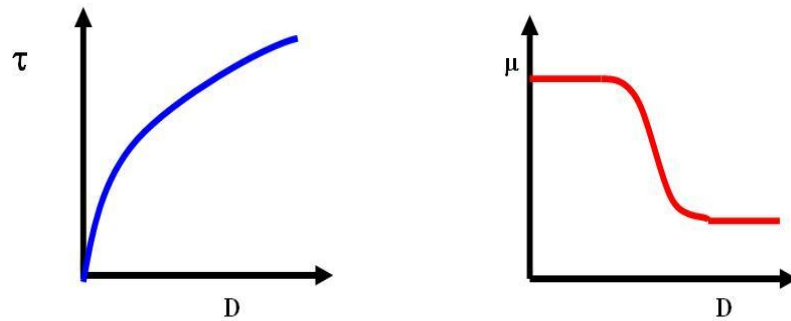


Figura 2.10.3.1.b. Curvas de fluidez y de viscosidad para un fluido pseudoplástico.

Se pueden dar dos explicaciones a este fenómeno, teniendo en cuenta que son simplificaciones ya que el flujo que se forma es bastante complejo.

- **Flujo de varillas rígidas en un líquido newtoniano.** Se supone una serie de varillas desorientadas dentro del líquido newtoniano. Cada varilla, caracterizada por su movimiento browniano, tiene un vector de velocidad que tiende a adoptar una situación horizontal. Dicho movimiento browniano (propuesto por Brown en 1827) es una observación indirecta de la agitación térmica de las moléculas de un líquido, al visualizarse el desplazamiento de partículas en suspensión en el seno del mismo. La resultante de los choques al azar es una fuerza de magnitud y dirección variable, responsable de la viscosidad, para evitar que se llegue a un cierto estado de equilibrio. Cuanto mayor sea la orientación de las varillas, menor será la viscosidad del flujo.
- **Flujo de moléculas filamentosas en un líquido newtoniano.** Se supone que, dentro de un fluido newtoniano situado entre dos placas paralelas, una de las cuales se mueve, aparecen una serie de macromoléculas en forma de filamentos porosos que contienen grupos de átomos con una gran movilidad. Al principio estos grupos de átomos forman filamentos bastante enredados. Con el tiempo, al moverse la placa superior, la velocidad de deformación aumenta y la resultante de las fuerzas tiende a desenredar estos filamentos en la dirección del flujo, dependiendo de su elasticidad y de su velocidad de deformación, y además dicha fuerza libera parte del líquido que existe alrededor de la molécula. Como resultado de todo lo que ocurre en el seno del fluido se produce una disminución de la fricción interna dando lugar a su vez a una disminución de la viscosidad.

- **Fluidos Dilatantes (Shear-Thickening).** Los fluidos dilatantes son suspensiones en las que se produce un aumento de la viscosidad con la velocidad de deformación, es decir, un aumento del esfuerzo cortante con dicha velocidad.
- II. **Fluidos con Esfuerzo Umbral**, llamados también **Plásticos (Viscoplastic)**. Este tipo de fluido se comporta como un sólido hasta que sobrepasa un esfuerzo cortante mínimo (esfuerzo umbral) y a partir de dicho valor se comporta como un líquido. Las curvas de fluidez y viscosidad se representan en la Figura 2.10.3.1.c.

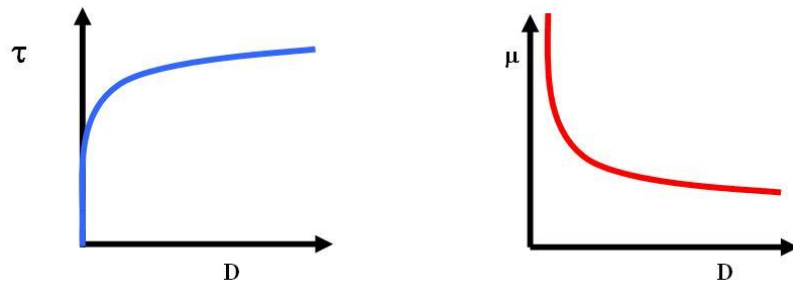


Figura 2.10.3.1.c. Curvas de fluidez y de viscosidad para un fluido plástico.

La razón por la que se comportan así los fluidos plásticos es la gran interacción existente entre las partículas suspendidas en su interior, formando una capa llamada de solvatación. Están formados por dos fases, con una fase dispersa formada por sólidos y burbujas distribuidos en una fase continua.

En estos fluidos, las fuerzas de Van der Waals y los puentes de hidrógeno, producen una atracción mutua entre partículas. También aparecen fuerzas de repulsión debidas a potenciales de la misma polaridad.

En este tipo de fluidos se forman coloides cuyas fuerzas repulsivas tienden a formar estructuras de tipo gel. Si las partículas son muy pequeñas poseen entonces una gran superficie específica, rodeados de una capa de adsorción formada por moléculas de fase continua. Gracias a esta capa, las partículas inmovilizan gran cantidad de fase continua hasta que no se aplica sobre ellas un esfuerzo cortante determinado.

Los fluidos plásticos, a su vez, se diferencian en la existencia de proporcionalidad entre el esfuerzo cortante y la velocidad de deformación, a partir de su esfuerzo umbral. Si existe proporcionalidad, se denominan fluidos plásticos de Bingham y si no la hay, se denominan solo plásticos.

b) **Flujos Dependiente del Tiempo de Aplicación.** Este tipo de fluidos se clasifican en dos tipos: los fluidos tixotrópicos, en los que su viscosidad disminuye al aumentar el tiempo de aplicación del esfuerzo cortante, recuperando su estado inicial después de un reposo prolongado, y los fluidos reopécticos, en los cuales su viscosidad aumenta con el tiempo de aplicación de la fuerza y vuelven a su estado anterior tras un tiempo de reposo.

I. **Fluidos Tixotrópicos.** Los fluidos tixotrópicos se caracterizan por un cambio de su estructura interna al aplicar un esfuerzo. Esto produce la rotura de las largas cadenas que forman sus moléculas.

Dichos fluidos, una vez aplicado un estado de cizallamiento (esfuerzo cortante), sólo pueden recuperar su viscosidad inicial tras un tiempo de reposo. La viscosidad va disminuyendo al aplicar una fuerza y acto seguido vuelve a aumentar al cesar dicha fuerza debido a la reconstrucción de sus estructuras y al retraso que se produce para adaptarse al cambio. Aparece un fenómeno de histéresis (Figura 2.10.3.1.d).

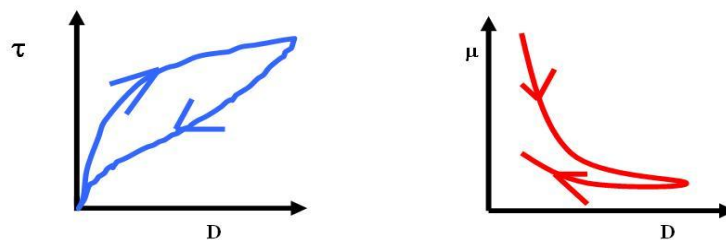


Figura 2.10.3.1.d. Curvas de fluidez y de viscosidad de un fluido tixotropía (hay histéresis).

II. **Fluidos Reopécticos.** Los fluidos reopécticos, en cambio, se caracterizan por tener un comportamiento contrario a los tixotrópicos, es decir, que su viscosidad aumenta con el tiempo y con la velocidad de deformación aplicada.

Las curvas de fluidez y de viscosidad de los fluidos reopécticos se representan en la Figura 2.10.3.1.e.

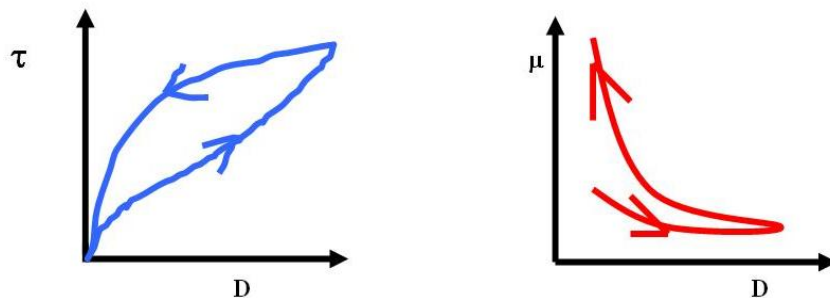


Figura 2.10.3.1.e. Curvas de comportamiento reopéctico (hay histéresis)

- 3) **Fluidos Viscoelásticos.** Los fluidos viscoelásticos se caracterizan por presentar a la vez tanto propiedades viscosas como elásticas. Esta mezcla de propiedades puede ser debida a la existencia en el líquido de moléculas muy largas y flexibles o también a la presencia de partículas líquidas o sólidos dispersos.

La ecuación que describe el comportamiento viscoelástico está basada en el modelo de *Maxwell*:

$$\tau + \lambda * \dot{\tau} = \mu * D$$

donde,  $\tau$  : esfuerzo cortante aplicado.

$\lambda$  : tiempo de relajación.

$\dot{\tau}$  : gradiente de esfuerzos cortantes ( $\mu/G$ ).

$\mu$  : viscosidad aparente.

$D$  : velocidad de deformación.

Éste modelo se puede representar como el modelo mecánico de la siguiente figura:

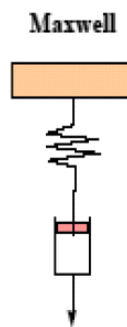


Figura 2.10.3.1.f. Modelo mecánico de la ecuación de Maxwell

## 2.10.4 Medidores del Flujo.

Los métodos más comúnmente utilizados para la medida de la viscosidad de las disoluciones y masas fundidas de los polímeros se citan en la Tabla 2.10.4.a. Lo más importante de estos métodos es que comprenden dispositivos rotacionales y capilares (Van Wazer 1963, Mendelson 1968).

Método	Intervalo útil aproximado de viscosidad, Poises
Pipeta capilar	$10^{-2}$ - $10^3$
Caída de una esfera	$1$ - $10^5$
Extrusión capilar	$1$ - $10^8$
Placas paralelas	$10^4$ - $10^9$
Caída de cilindro coaxial	$10^5$ - $10^{11}$
Relajación de tensión	$10^3$ - $10^{10}$
Cilindro giratorio	$1$ - $10^{12}$
Flujo lento tensil	$10^5 \geq 10^{12}$

Tabla 2.10.4.a

Viscosimetría rotacional. Existen viscosímetros rotacionales con diversas geometrías que incluyen cilindros concéntricos, dos conos de ángulos diferentes, un cono y una placa, o combinaciones de éstos. Las medidas con aparatos rotacionales se hacen difíciles de interpretar a tensiones de cizalla muy altas debido a la generación de calor en la muestra por la disipación de la energía, y a la tendencia de la muestra a emigrar de la región de tensión de cizalla alta.

Viscosimetría capilar. Los reómetros capilares, usualmente hechos de metal y funcionando por un peso muerto o por presión de gas o a velocidad de desplazamiento constante, poseen las ventajas de buena precisión, robustez y facilidad de operación. Pueden construirse para cubrir la gama de tensiones de cizalla encontradas en las operaciones de fabricación comerciales. Sin embargo, tiene el inconveniente de que la tensión de cizalla en el capilar varía desde cero en el centro en un máximo en la pared.

### 2.10.4.1 Reometría de Cilindros Concéntricos<sup>39</sup>.

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



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

La ecuación que relaciona la rapidez de corte ( $\dot{\gamma}$ ) de un flujo en particular con la velocidad angular ( $\Omega$ ) en un flujo de platos paralelos está representada por la siguiente fórmula.

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

donde:  $\dot{\gamma}$  = Rapidez de corte (s<sup>-1</sup>).

H = Distancia que separa los discos (mm).

R = Radio del plato (mm).

$\Omega$  = Velocidad angular (rad/s).

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

$$\Omega = 2\pi f$$

y finalmente sustituyendo, se obtiene:

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

donde: f = velocidad angular del cuerpo en rev/s

## 2.11 PROCESAMIENTO DE PLÁSTICOS <sup>16, 17, 40</sup>

El buen uso de un material nuevo o existente en aplicaciones de ingeniería depende de contar con procesos de fabricación confiables, reproducibles y económicos, para transformar los materiales y obtener la forma neta del producto. Independientemente del tipo y de la aplicación del material, para seleccionar un proceso de fabricación óptimo se hacen unas consideraciones comunes. Entre las consideraciones primarias están el cumplimiento de los requisitos de funcionamiento y el costo de producción. Otra consideración importante es la capacidad de reproducir la calidad durante la producción en masa, para que los procedimientos de inspección den como resultado baja frecuencia de rechazo.

Las relaciones entre el procesamiento y las propiedades finales del producto no se pueden sobreestimar y como las relaciones del material se relacionan con su estructura molecular, no debe sorprender que la estructura del material pueda influir sobre los métodos de procesamiento adecuados para un material específico.

Es muy amplia la variedad de técnicas para la conformación de materiales poliméricos. El método usado para un polímero específico depende de varios factores: (1) si el material es termoplástico o termoestable; (2) si es termoplástico, de la temperatura de ablandamiento; (3) la

estabilidad atmosférica del material a conformar, y (4) la geometría y el tamaño del producto terminado.

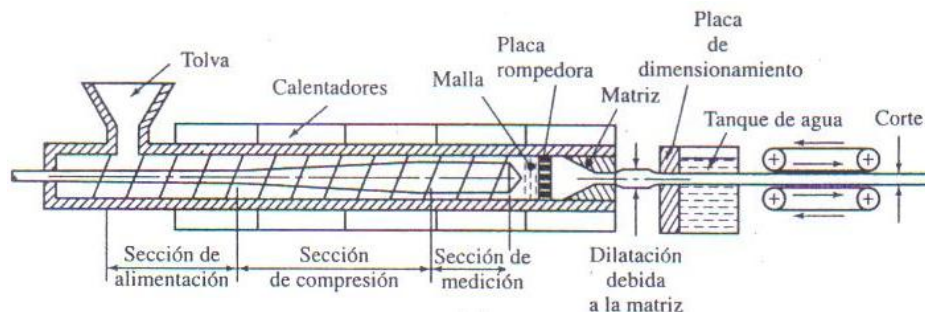
La fabricación de los materiales poliméricos generalmente se lleva a cabo a temperaturas elevadas y con frecuencia mediante la aplicación de presión. Los termoplásticos se conforman por arriba de la temperatura de transición vítrea si son amorfos, o por arriba de la temperatura de fusión si son semicristalinos. A medida que la pieza se enfría debe mantenerse la presión aplicada, de modo que el artículo conformado conserve su forma.

La fabricación de los polímeros termoestables generalmente se realiza en dos etapas. Primero es la preparación de un polímero lineal (también denominado prepolímero) en fase líquida, que tiene un peso molecular bajo. En la segunda etapa, que normalmente se realiza en un molde que tenga la forma deseada, este material se convierte en el producto final duro y rígido. Esta segunda etapa, denominada “curado”, puede tener lugar durante el calentamiento o la adición de catalizadores, y frecuentemente bajo presión.

El **moldeo** es el método más común para la conformación de los polímeros plásticos. Las diferentes técnicas de moldeo que se usan son: moldeo por compresión, por transferencia, por soplado, por inyección y por extrusión. En cada técnica el plástico finalmente granulado se fuerza, a una temperatura elevada y a presión, para que fluya dentro del molde, de modo que lo llene y adopte su forma.

### 2.11.1 Extrusión<sup>16, 17, 21, 23</sup>

La extrusión es responsable de un mayor volumen de producción, ya que se usa no sólo para la producción de barras, tubos, láminas y películas en materiales termoplásticos, sino también para el mezclado minucioso de todas las clases de plásticos y para la producción de gránulos.



2.11.1.a. Diagrama esquemático de una máquina de extrusión<sup>16</sup>.

Este método presenta una alta productividad y es el proceso más importante para la obtención de formas plásticas en grandes volúmenes de producción. Su operación es relativamente sencilla, ya que una vez establecidas las condiciones de operación, la producción continúa sin problemas siempre y cuando no exista un disturbio mayor. El costo de la maquinaria

de extrusión es moderado, en comparación con otros procesos como la inyección, soplado o calandrado, y con una buena flexibilidad para cambios de productos sin necesidad de hacer inversiones mayores.

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

Un extrusor es una máquina de gran versatilidad (Figura 2.11.1.a), en donde, el polímero se alimenta a través de una tolva hasta un cañón, en el cual un tornillo helicoidal transporta el polímero hacia el extremo con matriz. El tornillo tiene tres secciones: la sección de alimentación de diámetro constante (profundidad constante de cuerda) toma los gránulos o pastillas de la tolva de alimentación y los mueve a la zona de compresión (sección de fusión, sección de transición), en la que la cuerda cuya sección transversal se reduce gradualmente, comprime los gránulos reblandecidos. El cortante viscoso suele generar el calor suficiente para que el polímero esté a la temperatura requerida; el cañón se calienta externamente para compensar las pérdidas de calor, o puede enfriarse el cañón (o el tornillo) para evitar el sobrecalentamiento. Al final de esta sección se suministra un fluido a la sección de medición. Ésta, igual que la sección de alimentación, tiene una zona transversal libre constante, pero menor. Aquí la fusión se calienta aún más por cortante a una alta rapidez. A continuación, el plástico extrudido se enfría, exponiéndolo al aire, o pasándolo por un canal lleno de agua. Es importante controlar la rapidez y la uniformidad del enfriamiento, para reducir al mínimo la contracción y la distorsión del producto.

### **2.11.2 Extrusor Doble Husillo<sup>44, 50</sup>.**

El extrusor doble husillo tiene varias ventajas como proporcionar un empuje mucho mayor que el de un sólo husillo, esfuerzos cortantes relativamente altos y mezclado intensivo. El extrusor doble husillo es bien conocido por su alta capacidad de mezclado y es usado principalmente en compuestos y procesos reactivos de polímeros. Este tipo de extrusores han tenido una importancia creciente en los últimos años en el área de la formación de plásticos en forma reactiva debido a su capacidad superior de mezclado y su mejor control de la distribución del tiempo de residencia.

Una manera de clasificar los extrusores doble husillo es de acuerdo con la geometría de los husillos, de las hélices y de los canales (ver Figura 2.11.2.a).

1. Husillos que no engranan. Los husillos se encuentran uno al lado del otro, pero las hélices de uno no penetran en los canales del otro.

2. Husillos que sí engranan. Los husillos se encuentran uno al lado del otro, pero las hélices de uno sí penetran en los canales del otro.
  - a. Husillos no conjugados, donde las hélices de un husillo ajustan flojamente en los canales del otro y dejan un amplio claro.
  - b. Husillos conjugados, donde las hélices de un husillo ajustan perfectamente en los canales de los otros y dejan un mínimo de claro.
  - c. Husillos corrotantes, donde los dos husillos giran en la misma dirección (a favor o en contra de las manecillas del reloj).
  - d. Husillos contrarrotantes, donde los husillos giran en dirección opuesta (uno a favor y otro en contra de las manecillas del reloj).

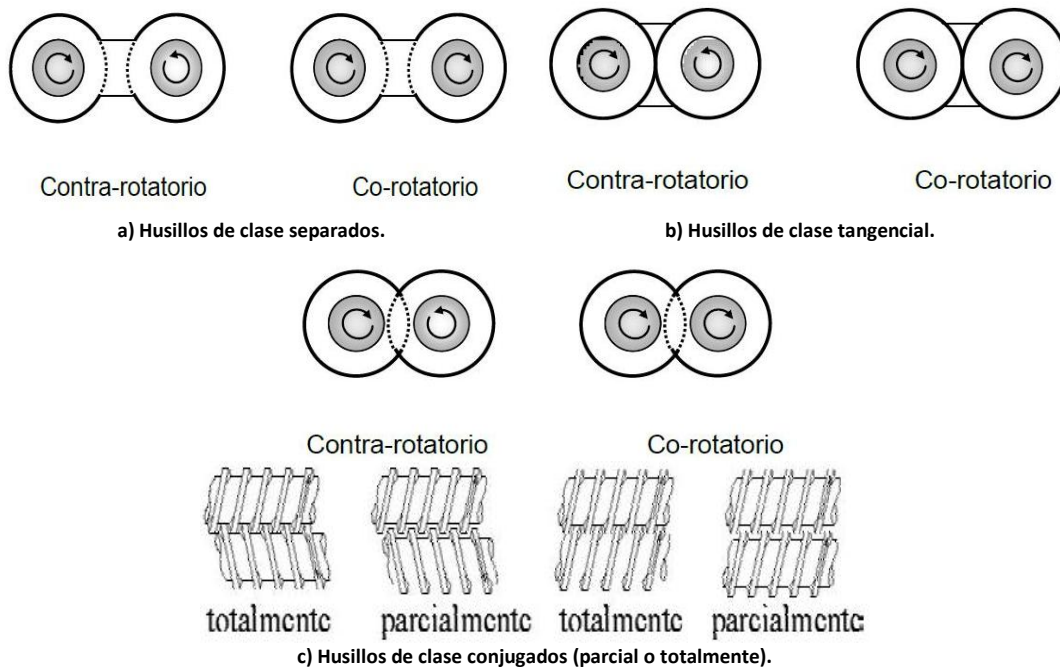


Figura 2.11.2.a. Clasificación de los tornillos de acuerdo al contacto<sup>52</sup>.

El extrusor doble husillo corrotante tiene una ventaja sobre el contrarrotante, da una mejor capacidad de mezclado de aditivos o reactivos de un pequeño tamaño de partícula

Los extrusores con husillo que no engranan operan de manera muy similar a los extrusores monohusillo, y es el coeficiente de fricción entre el material y las superficies de metal el principal factor en el control del proceso de extrusión.

Cuando además de engranar los husillos son conjugados, se impide totalmente el movimiento rotacional del material alrededor del husillo y el material es forzado a desplazarse hacia adelante a lo largo del barril. Esta acción de bombeo es positiva y no depende de las condiciones de operación, tales como el tipo de material, temperatura y presión, sino solamente de la geometría de la máquina y la velocidad de rotación de los husillos.

En el caso de husillos contrarrotatorios que sí engranan, las hélices de uno deben pasar libremente dentro de los canales del otro. Al girar las hélices de un husillo, éstas deberán permanecer siempre centradas en el canal del otro husillo, y ésta hélice podrá ser tan delgada como sea mecánicamente posible o tan gruesa como el mismo ancho del canal.

### **2.11.3 Extrusión Reactiva.**

En ésta, se induce de forma intencional reacciones químicas durante la extrusión. Primero se usó para el procesamiento de caucho, pero se ha extendido a termofijos y termoplásticos de cadena larga. Sirve para varios propósitos: producción de polímeros de alto peso molecular, a partir de monómeros o monómeros y prepolímeros; reacción de monómeros y polímeros para formar polímeros injertados; reacción de polímeros para formar copolímeros; formación de enlaces entrecruzados; y degradación controlada (fraccionado) de polímeros para modificar su reología. El proceso a menudo resulta más económico que si se procesa en solución porque no hay disolvente que eliminar.

### **2.11.4 Calandrado<sup>51</sup>.**

El calandrado es un proceso continuo de transformación de materiales termoplásticos y elastómeros para la fabricación de laminas flexibles y semirrígidas de reducido espesor, que consiste en hacer pasar el material, previamente plastificado, por el entrehierro de dos o más cilindros dispuesto con sus ejes paralelos, proporcionando una lamina bruta cuyas características se ajustan en una serie de cilindros de calibración, enfriamiento, acabado y recogida.

Mediante esta técnica se pueden conseguir distintos tipos de acabados superficiales: brillante, mate, difuminado y otras texturas especiales, dependiendo del recubrimiento del último rodillo previo al enfriamiento final.

La alimentación a las calandras puede hacerse en forma de masa fundida, pasando previamente por una extrusora, y más frecuentemente, como masa gelatinizada con plastificante. Aunque estas máquinas tienen una cierta capacidad de mezclado, no son capaces de plastificar el material, que debe de llegar previamente homogenizado y con la viscosidad adecuada.

Las calandrias pueden ser de tres rodillos o las más modernas que son generalmente de cuatro rodillos, con disposición en L invertida, en Z, o en Z inclinada. La longitud de los rodillos supera generalmente los dos metros y su diámetro puede ser del orden del metro. Uno de los rodillos tiene su eje fijo, mientras los otros los tienen desplazable para ajustar los entrehierros y asegurar la uniformidad del espesor de la lámina calandrada mediante un sistema de control automático. El accionamiento y la regulación de la velocidad de cada rodillo es independiente para proporcionar mayor flexibilidad de operación, usando pastas de muy variada reología y obtener productos de muy distinta especificación.

Los rodillos disponen de una serie de conducciones interiores paralelas a sus generatrices y próximos a su superficie, por las que se recircula aceite más o menos caliente, para controlar la temperatura del material, que generalmente va aumentando a medida que va siendo laminado.

Para la compresión de la lámina plástica se requieren presiones elevadas y convenientemente aplicadas. Cualquier irregularidad en la distribución de la presión o de la refrigeración puede originar variaciones inaceptables del espesor y de la morfología del producto final.

La mayor ventaja de esta técnica de procesado radica en que puede ser usada para fabricar láminas de materiales muy viscosos, que se degradan rápidamente, por lo que el tiempo de permanencia a alta temperatura de ser muy corto.

## **2.12 ARCILLAS<sup>41, 42</sup>.**

La palabra arcilla proviene del latín “argilla” y ésta del griego “argos” o “argilos” (blanco), por el color del material usado en cerámica.

El término arcilla que se considera y se define de muchas maneras, es variable y difícil de precisar. En edafología y sedimentología frecuentemente se usa como un tamaño ( $<2 \mu$ ) que identifica a un material heterogéneo, compuesto de minerales propios de la arcilla y otras sustancias, incluyendo fragmentos de roca, óxidos hidratados, geles y sustancias orgánicas. Petrográficamente se llama arcilla a una gran cantidad de materiales sedimentarios, de granulometría fina y mineralógicamente poco definidos. Desde un punto de vista tecnológico, los ceramistas llaman arcillas a materiales de textura fina que exhiben, cuando húmedos, propiedades plásticas, esto es, que pueden ser deformados permanentemente por acción de una presión, y que son refractarios. Químicamente por arcilla se designa una serie de sustancias que con frecuencia se identifican con el caolín y son de composición muy variable, incluyendo Si, Al, Fe, elementos alcalinos y alcalinotérreos. Arcillas designa también un producto de meteorización.

En este trabajo, el término arcilla se usará preferentemente en sentido edafológico, para indicar un producto natural, originado a partir de meteorización de las rocas, cuyas partículas son de tamaño inferior a  $2 \mu$ , constituido principalmente de aluminosilicatos de origen secundario (minerales propios de la arcilla) o componentes accesorios, primarios, secundarios u orgánicos, en el cual radica gran parte de la actividad físico-química del suelo.

Por mineral de arcilla (filosilicatos) se comprende esencialmente “a los aluminosilicatos hidratados cristalinos, algunos con substitución parcial o total de aluminio por magnesio o hierro y que incluyen como constituyentes, en ciertos casos, elementos alcalinos o alcalinotérreos”. Estas partículas son de tamaño muy fino y se clasifican en grupos definidos según su estructura (Tabla 2.12.a).

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

Tabla 2.12.a. Clasificación de filosilicatos.

Los minerales de arcilla, y en general los silicatos, están constituidos por unidades características. Tales unidades pueden disponerse en forma regular como en un cristal, o en forma desordenada como en los vidrios que son sólidos amorfos.

También, las arcillas son usadas como aditivos porque son materiales que están compuestos por placas de silicatos que pueden ser intercaladas por moléculas orgánicas. Las partículas más pequeñas, son del orden de 10 nm y están compuestas de apilamientos de placas paralelas, con un promedio de diez partículas.

En la mezcla de polímeros y arcillas, la falta de afinidad entre los silicatos hidrofílicos y el polímero hidrofóbico hacen difícil de alcanzar una mezcla homogénea. La solución a este problema de compatibilidad entre las placas de la arcilla y el polímero de la arcilla se alcanza a través de reacciones de intercambio iónico, lo que incrementa la organofilicidad de la superficie de la capa de arcilla; como consecuencia, disminuye la energía de superficie de la arcilla y se mejora el mojado con la matriz polimérica.

Para prevenir la aglomeración y estabilizar la superficie de estas partículas ultrafinas, las fuerzas repulsivas intermoleculares son esenciales y los surfactantes iónicos son utilizados para este propósito.

Los silicatos que han sufrido intercambio catiónico son fácilmente dispersables en matrices orgánicas y pueden formar nanocompuestos de dos tipos: a) estructuras intercaladas en las cuales la separación entre las capas de silicato se incrementa pero es relativamente constante, o b) nanocompuestos exfoliados en los cuales capas de silicato y apilamientos están dispersos a través de todo el polímero, con orientación al azar.

### 2.12.1 Estructura de los Filosilicatos<sup>42</sup>.

Los filosilicatos, minerales de capa o minerales de arcilla, se encuentran representados en todos los sedimentos y rocas sedimentarias, en los depósitos hidrotermales y en la mayoría de los suelos. Existen filosilicatos primarios y secundarios. Los primeros se originan bajo las condiciones requeridas para la formación de las rocas ígneas o metamórficas, los segundos por meteorización o transformación de minerales primarios o secundarios en las condiciones de alteración que existen en la superficie de la tierra.

Los filosilicatos tienen como característica sobresaliente el presentar una estructura organizada principalmente con base en hojas de tetraedros de sílice ( $\text{SiO}_4$ ) y de octaedros de alúmina ( $\text{AlO}_6$ ) o  $\text{Al}(\text{OH})_6$ . En la mayoría de los filosilicatos, la disposición de los tetraedros es tal que forma una trama hexagonal o, más precisamente, pseudo hexagonal.

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

Estas capas tetraédricas se unen a otras octaédricas de tipo gibbsita o brucita. En ellas algunos  $\text{Al}^{3+}$  o  $\text{Mg}^{2+}$ , pueden estar sustituidos por  $\text{Fe}^{2+}$  o  $\text{Fe}^{3+}$  y más raramente por Li, Cr, Mn, Ni, Cu o Zn. El plano de unión entre ambas capas está formado por los oxígenos de los tetraedros que se encontraban sin compartir con otros tetraedros (oxígenos apicales), y por grupos  $(\text{OH})^-$  de la capa brucítica o gibbsítica, de forma que, en este plano, quede un  $(\text{OH})^-$  en el centro de cada hexágono formado por 6 oxígenos apicales. El resto de los  $(\text{OH})^-$  son reemplazados por los oxígenos de los tetraedros (Figura 2.12.1.a).



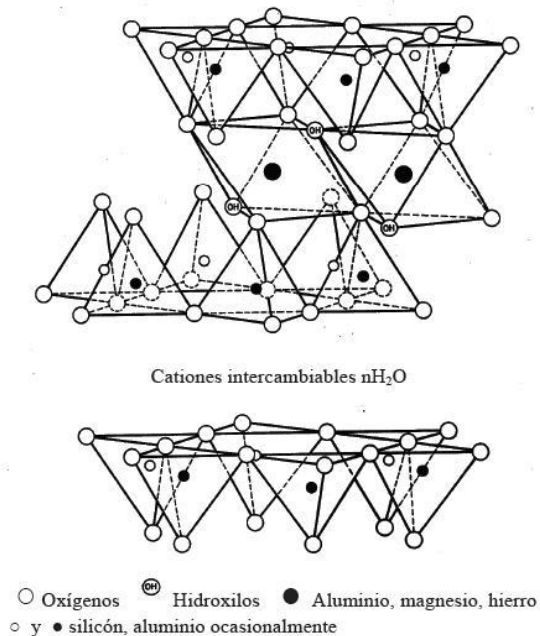


Figura 2.12.1.a. Estructura de las arcillas<sup>42</sup>.

Una unión similar puede ocurrir en la superficie opuesta de la capa octaédrica. Así, los filosilicatos pueden estar formados por dos capas: tetraédrica más octaédrica y se denominan bilaminares, 1:1, o T:O; o bien por tres capas: una octaédrica y dos tetraédricas, denominándose trilaminares, 2:1 o T:O:T. A la unidad formada por la unión de una capa octaédrica más una o dos tetraédricas se la denomina lámina. Si todos los huecos octaédricos están ocupados, la lámina se denomina trioctaédrica ( $\text{Mg}^{2+}$  dominante en la capa octaédrica). Si sólo están ocupadas dos tercios de las posiciones octaédricas y el tercio restante está vacante, se denomina dioctaédrica (el  $\text{Al}^{3+}$  es el catión octaédrico dominante).

En algunos filosilicatos las láminas no son eléctricamente neutras debido a las sustituciones de unos cationes por otros de distinta carga. El balance de carga se mantiene por la presencia, en el espacio interlamina, o espacio existente entre dos láminas consecutivas, de cationes, cationes hidratados o grupos hidroxilo coordinados octaédricamente, similares a las capas octaédricas, como sucede en las cloritas. A éstas últimas también se las denomina T:O:T:O o 2:1:1. La unidad formada por una lámina más la interlámina es la unidad estructural. Los cationes interlaminares más frecuentes son alcalinos (Na y K) o alcalinotérreos (Mg y Ca).

También pertenecen a este grupo de minerales la sepiolita y la paligorskita, a pesar de presentar diferencias estructurales con el resto de los filosilicatos. Estructuralmente están formadas por láminas discontinuas de tipo mica. A diferencia del resto de los filosilicatos, que son laminares, éstos corresponden a las especies fibrosa (Fig. 2.12.1.b), ya que la capa basal de oxígenos es continua, pero los oxígenos apicales sufren una inversión periódica cada 8 posiciones

octaédricas (sepiolita) o cada 5 posiciones (paligorskita). Esta inversión da lugar a la interrupción de la capa octaédrica que es discontinua.

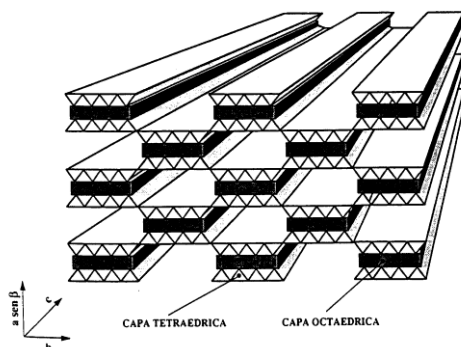


Figura 2.12.1.b. Estructura de los filosilicatos fibrosos T:O:T<sup>42</sup>.

## 2.12.2 Paligorskita (Atapulgita) <sup>41</sup>.

El nombre de paligorskita fue proporcionado por Ssaftchenkov, en 1862, para un mineral de arcilla encontrado en la zona mineral de Palygorsk, en los Urales (Rusia). De Laparent en 1935, utilizó en nombre de atapulgita para un mineral encontrado en los depósitos de tierra de Fuller en Attapulgis, Georgia, (Estados Unidos) y Mormoiron (Francia) (Grim). Aunque muchos materiales descritos como paligorskita son iguales a la atapulgita, en las descripciones del primero existe cierta vaguedad y, en la opinión de Grim, la relación exacta de la paligorskita, sea sepiolita o atapulgita, no puede ser siempre determinada.

La paligorskita fue estudiada originalmente por De Lapparent y su estructura fue establecida por Bradley. Posteriormente fue intensamente estudiada por Caillere y Henin, Zvyagin y otros autores. Interesantes estudios genéricos fueron hechos por Van den Heuvel, Yaalon, Sánchez Camazano y García Rodríguez, estos últimos en suelos de España.

### 2.12.2.1 Estructura <sup>41</sup>.

Aunque su estructura es muy parecida a la de la sepiolita la paligorskita difiere de ésta en una serie de detalles. La estructura sugerida por Bradley, puede describirse como formada por unidades 2:1 que constan de una cadena doble de tetraedros de sílice distribuidos paralelamente al eje c, con una hoja brucítica entre ellos, extendiéndose indefinidamente en una sólo dirección, en lugar de hacerla en dos, como requiere la formación de la típica estructura de los filosilicatos. Las hojas tetraédricas, en la paligorskita y sepiolita, son continuas, aunque distribuidas en forma de bandas, con los oxígenos apicales de bandas adyacentes apuntando en dirección opuesta. Los ejes mayores de las bandas son paralelos al eje c (ver Fig. 2.12.2.b). Estas bandas 2:1 se unen entre si, a través de uniones Si-O-Si mediante los oxígenos basales de los tetraedros, de forma que,

vistas desde arriba, en la dirección del eje b, son continuas, pero los átomos de silicio se presentan en bandas, cada una formada por cuatro tetraedros, dispuestas alternativamente sobre o bajo el plano de oxígenos. La cuarta valencia del silicio se enlaza a un oxígeno de los octaedros de alúmina-magnesia, que también adoptan, correspondientemente, la forma de bandas. Una consecuencia de tal disposición atómica es que la estructura presenta canales, de  $3.7 \times 6.0 \text{ \AA}$  de sección, que se extiende paralelamente a las bandas, como puede apreciarse en la Fig. 2.12.2.1.a. Obviamente, la "hoja" octaédrica es semejante a la de los filosilicatos comunes, pero continua sólo en una única dirección. Moléculas de agua corren paralelamente al eje c, llenando los intersticios entre las cadenas anfibólicas. Cuatro moléculas de agua se acomodan por celda unitaria, las cuales son susceptibles de perderse por deshidratación a temperaturas relativamente bajas. En los bordes de la porción octaédrica, los grupos OH están protonizados, originando grupos (OHH) o (OH<sub>2</sub>), como se observa en la Fig. 2.12.2.1.b. La paligorskita tiene buen clivaje, paralelo a (110), hecho que se determina por la débil unión de las cadenas de sílice.

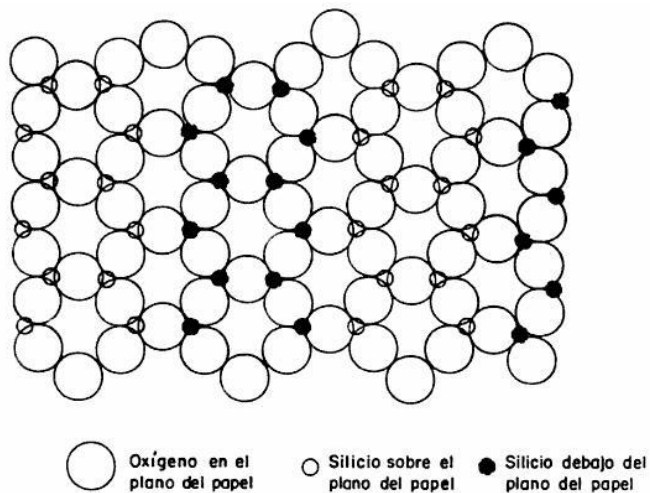


Figura 2.12.2.1.a. Hoja de sílice  $(\text{Si}_2\text{O}_3)^{2-}$  como existe en la paligorskita. Los átomos de silicio se presentan en forma de fajas alternadas, a uno y otro lado del plano de oxígenos<sup>41</sup>.

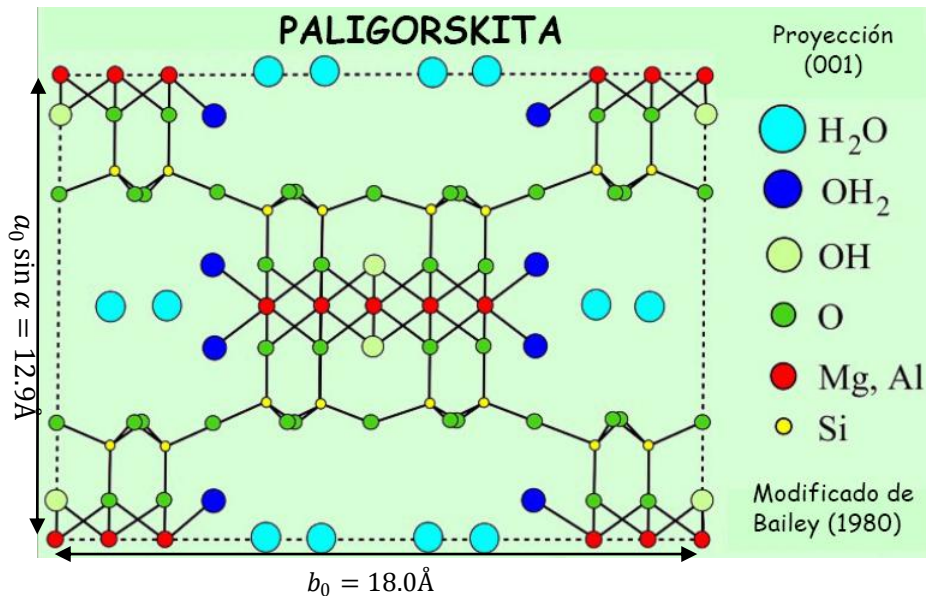


Figura 2.12.2.1.b. Estructuras de la paligorskita, proyectada sobre el plano (001)<sup>41</sup>.

La paligorskita -y sepiolita- tienen dos clases de agua: a) higroscópica, que cuando se sitúa en los canales es de naturaleza zeolítica y b) agua coordinada a los iones Mg situados en los bordes paralelos al eje c de la banda octaédrica. Por calentamiento sobre 650° C se expulsan iones  $\text{OH}^-$ , en forma de la llamada agua hidroxílica. A veces se dice que estos minerales tienen cuatro clases de agua: higroscópica, zeolítica, unidad a cationes octaédricos e hidroxílica.

Según Bradley:

$$a_0 \sin \alpha = 12.9 \text{ \AA} \quad b_0 = 18.0 \text{ \AA} \quad c_0 = 5.2 \text{ \AA} \quad \text{Grupo espacial } C_{2h}^3 \ C2/m$$

$\beta = 90 - 93^\circ$ . Monoclinica

Según Gard y Follad:

$$a = 5.2 \text{ \AA} \quad b = 18.0 \text{ \AA} \quad c = 12.8 \text{ \AA} \quad \text{Grupo espacial } A2/m, \beta = 95 - 50'. \text{ Monoclinico}$$

Según Zvyagin et al

$$a = 5.22 \text{ \AA} \quad b = 18.06 \text{ \AA} \quad c = 12.75 \text{ \AA} \quad \text{Grupo espacial } P2/a = C_{2h}^3, \beta = 95 - 50'.$$

### 2.12.2.2 Aspectos Químicos de la Paligorskita<sup>41</sup>.

Fersman, en 1913, creyó que la paligorskita y sepiolita eran miembros de una serie isomórfica completa que se extendía entre miembros finales puramente aluminicos y magnésicos. Bradley no compartía este punto de vista ya que un reemplazo extenso de magnesio por aluminio –o hierro- debilitaría fuertemente la estructura. La falta de una escala en el contenido de alúmina de la paligorskita y la composición teórica de la sepiolita sugieren que el nivel de solución sólida entre ambas especies debe ser bajo.

En la paligorskita existen reemplazamientos moderados de Si por Al en las hojas tetraédricas. La sustitución más importante tiene lugar en la porción octaédrica de la banda, en la cual tres átomos de Mg reemplazan a dos de Al sin que se produzca déficit de carga. Sin embargo, como existen sustituciones parciales de Al por Si, la parte octaédrica tiene carga positiva.

Para el término límite, originado por la sustitución total de Al por Mg, Bradley da la fórmula:  $(\text{OH}_2)_4 (\text{OH})_2 \text{Mg}_5 \text{Si}_8 \text{O}_{20} 4\text{H}_2 \text{O}$ . De las ocho moléculas de agua que aparecen en la fórmula cuatro corresponden a el agua libre (zeolítica) y las otras cuatro son hidroxiprotónizadas, de modo que forman el grupo (OHH). Es lo que se llama agua unida.

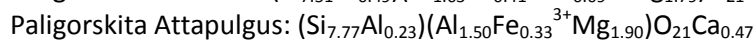
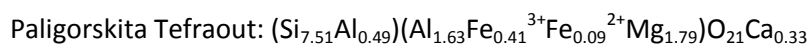
La carga positiva de la carga octaédrica está compensada por la carga negativa de las hojas de sílice, de modo que, finalmente, la carga se reduce a 0.14-0.16 equivalentes por celda unitaria. La carga negativa es baja, pero hay evidencias de que la CIC es consecuencia de reemplazamientos isomórficos en la red.

Análisis químicos efectuados por Caillere y Henin indican que el contenido de  $\text{Al}_2 \text{O}_3$  de la paligorskita varía entre 6.82 a 15.44 % mientras que el  $\text{SiO}_2$  varía entre 52.1 a 61.6 %. Siempre hay muestras que contienen Ca de cambio. El contenido de MgO exhibe valores muy elevados, variables entre 5.44 a 14.22 %. Se considera que una parte de magnesio es cambiante y otra estructural. En la Tabla 2.12.2.2.a se muestra el análisis químico de la atapulgita.

Composición química de dos paligorskitas características: (1) Tefraout(Marruecos) (2)Attapulgis (Estados Unidos )		
	(1)	(2)
$\text{SiO}_2$	52.6	53.96
$\text{Al}_2 \text{O}_3$	12.6	8.56
$\text{Fe}_2 \text{O}_3$	3.8	3.10
FeO	0.8	0.19
$\text{TiO}_2$		0.24
CaO	2.2	2.01
MgO	8.4	10.07
$\text{Na}_2\text{O}$		0.03
$\text{K}_2\text{O}$		0.39
$\text{H}_2\text{O}^+$	10.6	11.51
$\text{H}_2\text{O}^-$	9.0	9.79
Total	100.0	99.85
(1)	Según Caillere	
(2)	Según Kerr et al	

Tabla 2.12.2.2.a

De acuerdo a estas composiciones se obtienen las siguientes fórmulas de estructuras:



### 2.12.2.3 Propiedades Físicas y Térmicas<sup>41</sup>.

**Propiedades Físicas.** La paligorskita es altamente porosa y puede flotar en el agua. Su densidad fluctúa entre 2.1 a 2.3 g/ml y su dureza tiene un índice de 2 a 2.5. De color variable, puede ser blanco, amarillento o verdoso. El índice de refracción, determinado en los materiales de Le Vigan's y Taфраout, da un valor de  $n_m = 1.53$ .

**Morfología.** Las micrografías electrónicas muestran claramente que la atapulgita consiste en agujas, agrupadas en paquetes, con un diámetro de 50 a 100 Å y longitudes alrededor de 1 μ. Las agujas tienen ejes agudos y crecimiento paralelo; algunas muestras exhiben fuerte contaminación con formas de óxido de hierro.

**Análisis Térmico Diferencial.** El termograma diferencial de la atapulgita de attapulgis, Georgia, puede verse en la Fig. 2.12.2.3.a. La curva se caracteriza por una fuerte endotérmica entre 90-240°C, con un máximo alrededor de 195°C, debido a la pérdida de agua zeolítica e higroscópica, otro pico endotérmico pequeño, alrededor de 300°C, debido a la pérdida de agua unida (OHH), seguida de una reacción endotérmica intensa, de deshidroxilación, máxima alrededor de 530°C, y finalmente una reacción endotérmica pequeña alrededor de 870°C, debido a la eliminación de hidroxilos residuales con destrucción completa de red. Un pequeño pico exotérmico alrededor de 910-940°C señala una fase de recristalización.

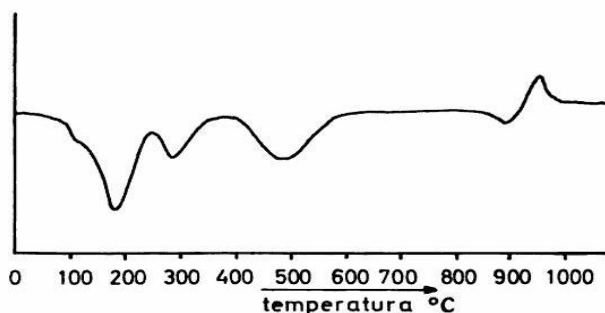


Figura 2.12.2.3.a. Curva de análisis térmico diferencial de la atapulgita de Attapulgis<sup>41</sup>.

La curva termogravimétrica según Henin y Caillere muestra pérdidas de peso de 9 % bajo 180°C, la cual podría deberse a la pérdida de agua higroscópica o zeolítica. Una segunda pérdida de peso ocurre entre 200 y 350°C, y entre 350 y 650°C ocurre una pérdida progresiva que lleva alrededor de 6 %. Tales pérdidas se conectan a los tres primeros picos endotérmicos de la curva de ATD.

## 2.13 ANHIDRÍDO MALEICO<sup>43</sup>.

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

Esta sustancia se comercializa en forma de sólidos cristalinos con una pureza de 99.50%.

### 2.13.1 Propiedades Físicas.

Propiedad	Valor
Peso Molecular (g/mol)	98.1
Estado Físico	Sólido
Punto de Ebullición (°C) (760 mmHg)	202
Punto de Fusión (°C)	52.85
Presión de Vapor (mmHg)	1;44°C 135.8; 100°C
Gravedad Específica (Agua = 1)	1.43
Densidad del Vapor (Aire = 1)	3.38
Solubilidad en Agua (g/ml)	Soluble, reacciona formando ácido maleico
Límites de Inflamabilidad (% vol)	1.4-7.1
Temperatura de Auto ignición (°C)	475
Punto de Inflamación (°C)	102

### 2.13.2 Propiedades Químicas.

Este material se considera estable. Sin embargo, debe mantenerse alejado de la humedad, el calor o la llama. Reacciona con agua para formar el ácido maleico. A bajas temperaturas, con la adición de alcoholes, permite la formación de semiésteres; mientras que a elevada temperatura con presencia de catalizadores de esterificación, se elimina agua produciendo di-ésteres. La adición de amoníaco o aminas al anhídrido maleico genera las semiaminas correspondientes; las cuales pueden ser convertidas en imidas cíclicas por medio de la eliminación del agua de la reacción.

La alta reactividad del anhídrido maleico se debe a la presencia del doble enlace en la estructura. La adición de sustancias halógenas permite la formación de anhídridos maleicos succínicos mono o di-halogenados, dependiendo de las condiciones de reacción. La hidrogenación produce anhídrido succínico, 1,4-butanodiol, tetrahidrofurano o butirolactona, dependiendo de las condiciones de reacción.

Por la adición de olefinas se forman anhídridos alquenosuccínicos. El anhídrido maleico es utilizado para reacciones de homo polimerización y copolimerización.

### 2.13.2.1 Reacciones con el Grupo Carbonilo.

**Formación de Cloruro Ácido:** Por medio del calentamiento del anhídrido maleico con penta Cloruro de fósforo o Cloruro de tionilo en presencia de hierro produce di-clorolactona isomérica denominada a menudo como cloruro maleico.

- **Reacción de Esterificación:** por medio del calentamiento de alcohol y anhídrido maleico en presencia del ácido sulfúrico son producidos el mono y dialquil maleatos. Éstos son preparados por la reacción del anhídrido maleico con fenoles en presencia de pentóxido de fósforo o ácido polifosfórico.
- **Reacción de Amidación:** produce un polímero blanco y dióxido de carbono cuando es calentado con aminas ternarias o álcali. Una vez es iniciada la reacción la descarboxilación es autocatalizada con la producción de una explosión.
- **Reacciones de Acilación:** reacciona con hidrocarburos aromáticos en la presencia de ácidos fuertes para producir ácido  $\beta$ -aroilacrilico; sin embargo mejores productos son obtenidos con disolventes donde el anhídrido maleico es totalmente soluble.
- **Reacciones de Grignard y Relacionadas:** consiste en una reacción de adición nucleofílica de agentes organometálicos con los grupos carbonilo del anhídrido maleico.

### 2.13.2.2 Reacciones de los Dobles Enlaces

- **Reacciones Nucleofílicas:** debido a la capacidad de remoción de electrones del grupo carbonilo en el anhídrido maleico; el carbono  $\beta$  es altamente susceptible al ataque de agentes nucleofílicos. Gracias a este comportamiento, aductos de tioles pueden ser obtenidos por medio del anhídrido maleico. Sustancias como fosfatos y fosfitos pueden actuar como agentes nucleofílicos con el anhídrido maleico para la producción de aductos estables.
- **Reacciones Electrofílicas:** muchos agentes electrofílicos pueden atacar el enlace doble de la molécula del anhídrido maleico, como por ejemplo las reacciones de adición con el agua, halógenos ácidos, hidrocarburos aromáticos, fenoles y trióxidos de azufre; para la producción de variados productos como los glioxalatos.
- **Reacciones de Radicales Libres:** la adición de peróxido catalizado con alquilbencenos al anhídrido maleico produce anhídridos aralquilsuccínicos.  
El anhídrido maleico puede ser homo polimerizado por medio de radiaciones gama, iniciadores de radicales libres o radiaciones ultravioleta. La reacción por radicales libres del anhídrido maleico a diferentes oleofinas ha generado una variada serie de polímeros de diferentes propiedades.
- **Isomerización:** el anhídrido maleico es isomerizado a los isómeros "trans" por medio de diferentes métodos físicos y químicos.
- **Reacciones Cooperativas no Polares:** adiciones - 1,4. denominadas reacciones "ene", puede producir una cicloadición a través de un estado de alta restricción cíclica.
- **Reacciones Fotoquímicas:** por medio de éstas pueden ocurrir reacciones de cicloadición con la unión de cuatro anillos; es decir, en productos como los derivados del ciclobutano.



Cuando la sustancia es activada por la aparición de la luz; produciéndose una carga de transferencia entre el anhídrido y el hidrocarburo.

- Reacciones de Reducción: la reducción del anhídrido maleico es llevada a cabo por medio de métodos químicos y catalíticos. La diamida preparada por la oxidación de hidracina con aire o peróxido son los componentes más convenientes para la reacción de reducción del anhídrido maleico.

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

## 2.14 LISINA<sup>44</sup>.

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

### 2.14.1 Estructura Química

Químicamente es una base, al igual que la arginina y la histidina. Su fórmula química es  $\text{HO}_2\text{CCH}(\text{NH}_2)(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$  (Fig. 1.14.1.a). La cadena lateral que caracteriza a la lisina es básica y contiene un grupo  $\epsilon$  protonable que a menudo participa en puentes de hidrógeno y como base general en catálisis.

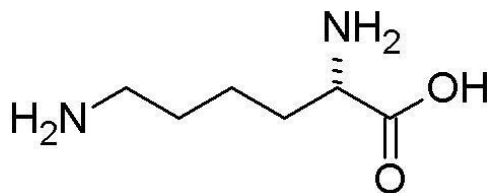


Figura 2.14.1.a. Molécula de la Lisina.

### 2.14.2 Biosíntesis

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

superiores, mediante el ácido  $\alpha$ -aminoadípico. En las plantas y en los microorganismos la lisina se sintetiza a partir de ácido aspártico.

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

### 2.14.3 Propiedades.

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

## 2.15 POLITEREFTALATO DE ETILENO (PET) <sup>45</sup>.

El PET una materia prima derivada del petróleo, es un poliéster termoplástico de alto peso molecular cuya estructura se compone de grupos tereftalatos y grupos etilenos. Generalmente se sintetiza a partir de etilenglicol (EG) y de dimetiltereftalato (DMT) o ácido tereftálico (TPA). Su denominación técnica es Polietilén tereftalato o Politereftalato de etileno, aunque en la literatura se puede encontrar con otros nombres. El PET presenta la siguiente unidad repetitiva (ver Figura 2.15.a):

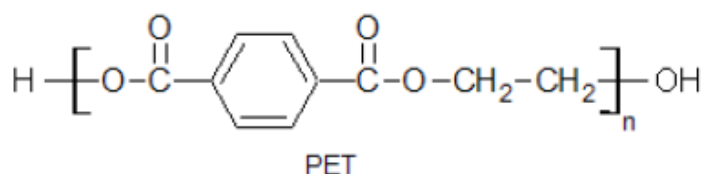


Figura 2.15.a. Unidad repetitiva del PET

Como se puede observar en la unidad repetitiva que constituye al PET esta tiene eslabones  $-\text{COO}$  (grupos éster) razón por la cual el PET es considerado un poliéster. Estos grupos en presencias de moléculas de agua y elevadas temperaturas pueden empezar a hidrolizarse provocando que el polímero se degrade de forma significativa, lo que hace que a nivel industrial el PET tenga que ser secado, y procesado preferentemente en atmosferas de  $\text{N}_2$  o bien, libres de humedad.

Los grupos éster en la cadena de poliéster son polares, el oxígeno presente en los grupos carbonilo representa la carga negativa, mientras que el carbón la positiva y gracias a la polaridad de la molécula ésta se puede unir fácilmente a otras moléculas de monómero etilentereftalato. Permitiendo así que los grupos éster de cadenas vecinas puedan alinearse entre sí de una forma ordenada y debido a ello, se formen fibras resistentes.

El PET al ser un poliéster pertenece a la familia de los plásticos poliéster la cual tiene diferentes grados, los cuales tienen propiedades específicas para la fabricación de: Fibras, películas, láminas, envases, y piezas de ingeniería.

Los distintos grados que tienen estos polímeros se deben a que se pueden obtener varios niveles de peso molecular y cristalinidad. A mayor peso molecular mejores propiedades mecánicas y resistencia en estado fundido.

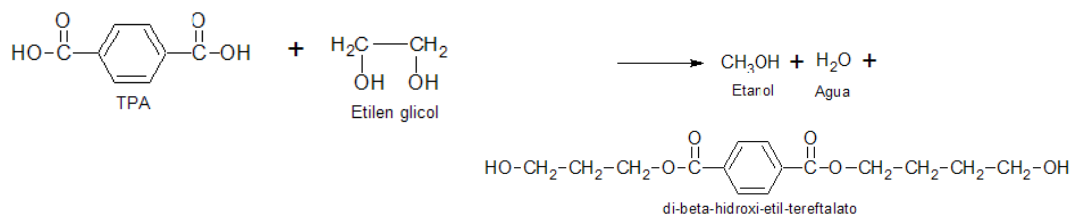
### 2.15.1 Obtención del PET<sup>46</sup>.

Las principales materias primas a partir de las cuales se fabrica el PET son P-xileno y etileno que son productos derivados del petróleo. Por medio de una oxidación de P-xileno se puede obtener Ácido Tereftálico (TPA), mientras que partiendo de etileno se puede producir etilenglicol.

La preparación comercial de PET se divide en dos pasos:

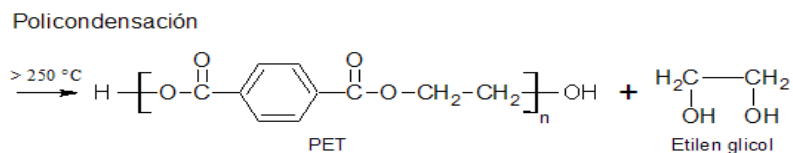
- El TPA mediante una reacción de esterificación con etilenglicol produce el monómero bis-β-hidroxietil tereftalato; la reacción ocurre a 180-210 °C en presencia de un catalizador de antimonio, bario, calcio, manganeso o zinc.

Esterificación



- En el segundo paso, se lleva a cabo una policondensación, el monómero formado en el primer paso es sometido a temperaturas de 270-285°C con evacuación a presiones por debajo de 0.1 mm Hg, sufriendo una reacción de transesterificación, en la cual actúa tanto el grupo éster como el alcohol, obteniéndose al final un poliéster de cadena larga. Es necesario utilizar un catalizador para llevar a cabo la polimerización. Los catalizadores más frecuentemente usados son el trióxido de antimonio y el dióxido de germanio. En la policondensación por cada unidad repetida que aumente la longitud de la cadena se liberará una molécula de glicol; a medida que la longitud aumente, de igual forma

aumentará el peso molecular, así mismo existirá un incremento en la viscosidad, estos factores provocarán un mejoramiento en la resistencia química del PET.



Cuando la masa del polímero ha alcanzado la viscosidad deseada, se romperá el vacío, introduciendo nitrógeno. En este punto se detiene la reacción y la presencia de nitrógeno evita fenómenos de oxidación. La masa fundida, por efecto de una suave presión ejercida por el nitrógeno, es obligada a pasar por una matriz, en forma de hilos que, cayendo en una batea con agua se enfrían y consolidan. Los hilos que pasan por una cortadora, se reducen a gránulos, los cuales, tamizados y desempolvados se envían a almacenamiento y fabricación.

### 2.15.2 Clasificación del PET<sup>45</sup>.

Al PET se le puede clasificar con base en la aplicación a la cual va destinada y sus características de polimerización. Existen cuatro resinas de PET que se clasifican de acuerdo con su peso molecular y cristalinidad, las de peso molecular menor se clasifican como grado fibra, las de peso molecular medio se denominan grado película y las de mayor peso molecular son grado ingeniería y botella.

### 2.15.3 Propiedades<sup>45</sup>.

Las propiedades de las resinas del PET se deben principalmente, sino exclusivamente a tres propiedades moleculares básicas: densidad, peso molecular promedio y distribución del peso molecular. Estas propiedades básicas a su vez dependen del tamaño, estructura y uniformidad de la molécula del PET. Algunas de las propiedades que hacen del PET una materia prima tan conveniente para miles de artículos manufacturados son, entre otras poco peso, flexibilidad, tenacidad, alta resistencia química y propiedades eléctricas sobresalientes.

Otras propiedades que caracterizan al PET son: excelentes propiedades de superficie, dureza, buena resistencia hidrolítica y estabilidad dimensional en su uso continuo a temperaturas hasta de 70°C.

Presenta un alto nivel de cristalinidad (40-50 %) por lo que es de color blanco opaco. En ausencia de agentes nucleantes y plastificantes, el PET cristaliza lentamente y es mejor usado en aplicaciones donde la cristalinidad y la resistencia pueden ser mejoradas mediante la orientación mecánica como fibras, films orientados biaxialmente y botellas de bebidas producidas por técnicas de moldeo por soplado y estiramiento, el cual introduce un alto grado de orientación en la parte final del proceso.

La rapidez de cristalización del PET es dependiente del peso molecular; cuando se disminuye el peso molecular, la movilidad de las cadenas aumenta al igual que se incrementa la velocidad de cristalización.

El PET de grado ingeniería es altamente cristalino, los de grado película y botella son más amorfos. Para grados de moldeo por inyección es necesaria una rápida cristalización a temperaturas menores del molde para dar lugar a un alto grado de cristalinidad, adicionalmente, los cristales y esferulitas deben ser de un tamaño pequeño para mantener así la resistencia al impacto.

### **2.15.3.1 Mecánicas.**

La resistencia a la tensión, así como el módulo de flexión disminuyen al existir un incremento en la temperatura; sin embargo, se conserva la suficiente resistencia y rigidez que le permiten ser utilizado en una amplia serie de aplicaciones que requieren su exposición a temperaturas hasta de 70°C.

La resistencia al impacto aumenta al incrementarse el peso molecular; además muestra un excelente desempeño cuando está sometido a cargas estáticas y dinámicas. Es resistente a la deformación y a fallas cuando es sometido a altas tensiones por periodos de tiempo prolongados.

### **2.15.3.2 Otras.**

- El PET presenta buenas propiedades como aislante eléctrico las cuales son esencialmente independientes de la temperatura y la humedad.
- La transparencia comparable con la del vidrio puede ser considerada como una propiedad óptica. Si se desea pigmentado, se le puede añadir concentrados de una amplia gama de colores.
- La resistencia a la intemperie es limitada, sin embargo, ésta puede ser mejorada al añadir un estabilizador.
- Debido a su naturaleza química, el PET es estable frente a una amplia gama de reactivos químicos.

### **2.15.4 Procesamiento del PET.**

El PET puede ser procesado por medio de a) Moldeo por inyección, b) Extrusión y c) Moldeo por Soplado, sin embargo, el PET es conocido por ser un material termoplástico higroscópico que absorbe la humedad con facilidad, lo que provoca que a altas temperaturas de procesamiento presente problemas debido a que promueve la degradación del polímero sufriendo una reducción de peso molecular y una disminución de la viscosidad intrínseca, lo que repercute en las propiedades del producto final además de presentar defectos estéticos en las piezas.

Al eliminar la humedad en las resinas de PET, se reduce el nivel de acetaldehído, se ayuda a difundir más rápido la resina y se mantiene un nivel estable de la viscosidad intrínseca. En la práctica, desde un punto de vista de eficiencia y económico, las mejores temperaturas para realizar el secado de las resinas de PET se encuentran entre 165 y 170°C.

#### **2.15.4.1 Extrusión.**

El proceso de extrusión permite obtener productos de una amplia variedad de formas como láminas, tubos, películas, perfiles y monofilamentos. Para esto es necesario contar con extrusores capaces de alcanzar temperaturas de entre 250 y 300°C y que tengan un valor de L:D de 20:1 a 24:1.

El extrusor deberá tener en su zona final un dado que le dé al polímero la conformación deseada, para el diseño de este aditamento se deberá tomar en cuenta la manera de minimizar la compresión del fundido, ya que, puede presentarse degradación y problemas en la calidad del extrudido.

La extrusión no es un buen proceso si se desean formar productos de PET en estado cristalizado debido a la necesidad de mantener al extrudido alrededor de 120°C para permitir la cristalización.

El PET de alto peso molecular extrudido es transparente y es utilizable hasta la temperatura de transición vítrea del PET (69°C) y en general la forma que adquiere una vez fuera del extrusor no cambia.

#### **2.15.5 Aplicaciones.**

El PET tiene sus aplicaciones más importantes dentro de los siguientes sectores:

- a. Envase y embalaje (botellas, tarros, frascos).
- b. Electrodomésticos (carcazas de tostadores, hornos, freidores, etc.).
- c. Electrónico (transformadores, capacitores, circuitos, etc.).
- d. Fibras.
- e. Películas.
- f. Biomateriales (aplicado en implantes de válvulas cardiacas).

## 2.16 NANOCOMPUESTOS POLIMÉRICOS<sup>44, 47, 48</sup>.

Un compuesto es una combinación de dos o más diferentes materiales que son mezclados en un esfuerzo de combinar las mejores propiedades de ambos. Un nanocompuesto es un material compuesto, en el cual uno de los componentes tiene por lo menos una dimensión que es de tamaño nanométrico, alrededor de  $10^{-9}$  m. El material que se encuentra en mayor proporción, se le denomina matriz y al de menor porcentaje carga. La matriz, así como la carga, pueden ser de diversos materiales; es así como se pueden obtener nanocompuestos de matriz metálica, inorgánica (óxidos metálicos y no metálicos), orgánica (polímeros) entre otras, y cargas de estos mismos materiales.

Los nanocompuestos basados en polímeros han mostrado una gran y creciente atracción en los campos académicos e industrial, debido principalmente por la mejora de las propiedades mecánicas. Esta mejora de propiedades se debe a la dispersión de partículas de tamaño nanométrico en comparación con las partículas de tamaño micrométrico. Es por esto que en los nanocompuestos se pueden conseguir modificaciones significativas a las propiedades del polímero con muy bajos contenidos de carga. En general y dependiendo del tipo de matriz polimérica, se usa entre 1 % y 5 % de carga.

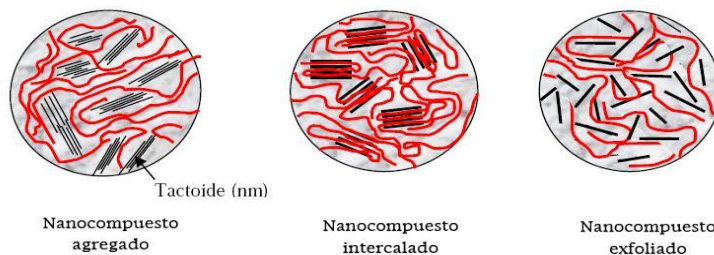
Se pueden distinguir tres tipos de nanocompuestos dependiendo del número de dimensiones que sus cargas tengan en el rango de los nanómetros. En un primer caso, cuando tres dimensiones se encuentran en este rango, se denominan nanopartículas isodimensionales (tales como partículas esféricas de sílice, nanoclusters semiconductores, etc.). Cuando dos dimensiones están en la escala del nanómetro se habla de nanotubos o whiskers. El tercer tipo de nanocompuestos está presente en forma de láminas de algunos nanómetros de espesor por cientos o miles de nanómetros de longitud. Esta familia de nanómetros se puede agrupar bajo el nombre de nanocompuestos poliméricos laminares. Estos materiales son obtenidos por interacción del polímero dentro de la galería interlaminares de las cargas. Hay una amplia variedad de materiales laminares. Entre ellos cabe destacar: las arcillas naturales (montmorillonita, caolinita, atapulgita), arcillas sintéticas (laponita), hidróxidos laminares de doble capa, cloruros ( $\text{Fe}_3\text{Cl}_3$ ), metales calcógenos ( $\text{TiS}_2$ ), entre otros.

El presente trabajo de tesis se concentra en los nanocompuestos que incorporan arcillas gracias a su disponibilidad y a que su comportamiento químico en sistemas orgánico-inorgánico ha sido ampliamente estudiado.

### 2.16.1 Morfología.

Dependiendo de las interacciones entre el polímero y la arcilla, y también en el método empleado para la preparación de los nanocompuestos, se pueden diferenciar tres tipos de estructuras o morfologías.

- (1) **Tactoide o Inmiscible.** Cuando las cadenas poliméricas no son capaces de romper la estructura laminar de las nanocargas, intercalándose así entra las láminas, se obtiene un compuesto con separación de fases. La mejora de propiedades en este tipo de estructuras están en el rango de las que se obtienen en los materiales compuestos convencionales. Este tipo de morfología se da cuando la arcilla y el polímero son incompatibles. En estos casos se produce una dispersión incompleta y no uniforme de la arcilla, y por lo tanto, habrá regiones puras del polímero sin carga, lo cual repercutirá en el empobrecimiento de las propiedades. En ocasiones el tamaño final de los agregados está en el rango de los nanómetros (“tactoides”) a pesar de no haber una plena interacción entre el polímero y la arcilla. En estos casos el grado de mejoras suele ser mayor que los microcompuestos convencionales.
- (2) **Intercalado.** En esta estructura una o más cadenas poliméricas están insertadas entre las capas de las nanocargas, manteniendo la ordenación paralela de la estructura laminar. La intercalación de las cadenas poliméricas incrementa el espacio basal de las laminillas de arcilla. A partir de esta estructura, se obtienen las propiedades de nanocompuesto.
- (3) **Exfoliada.** Esta estructura se da cuando el polímero consigue dispersar completamente las láminas de arcilla de tal forma que no existen interacciones entre las capas de silicato individuales (el orden se rompe). El estado exfoliado ideal es aquel en que las laminillas de silicato están homogéneamente dispersadas en el seno de la matriz polimérica. Esta estructura es posible cuando las cadenas poliméricas pueden insertarse en la galería interlaminar de las arcillas gracias a las interacciones favorables que se producen entre los grupos polares de la arcilla y el polímero.



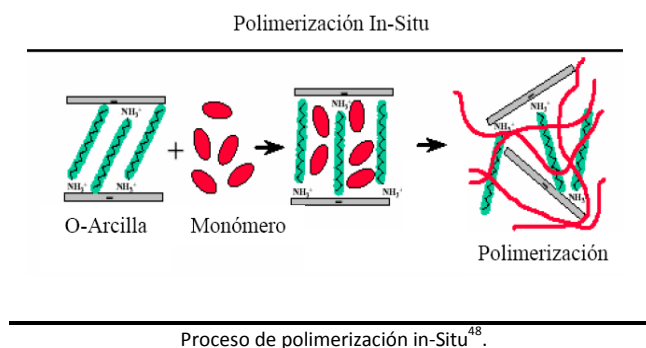
Representación de las posibles estructuras de un nanocompuesto<sup>48</sup>.



### 2.16.2 Procedimiento de Preparación de Nanocompuestos.

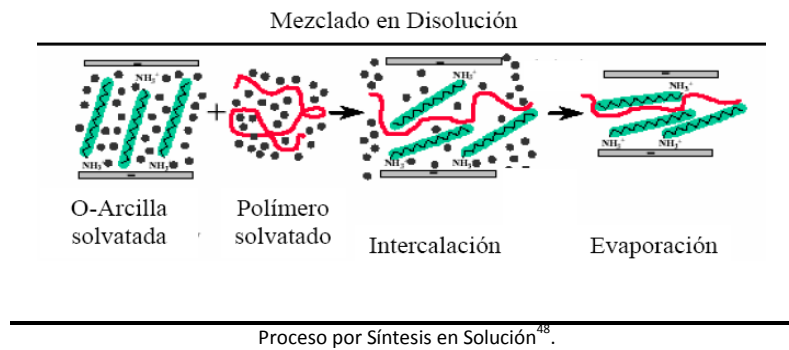
Para optimizar las propiedades y la sinergia entre la arcilla con el polímero, se debe de obtener un grado máximo de exfoliación. La estructura y propiedades del nanocompuesto pueden variar dependiendo del método de obtención. Los principales métodos de obtención de nanocompuestos arcilla-polímero se describen a continuación.

- a. **Polimerización "in situ".** En este método se pone directamente la arcilla en una solución de monómero para posteriormente llevar a cabo una polimerización "in situ". Durante la fase de mezclado los monómeros se difunden entre las láminas de la arcilla atraídos por la alta polaridad de las superficies de las placas de la arcilla. Después, la polimerización puede ser iniciada con la adición de un agente de curado, un agente catalítico o el aumento de temperatura. La polimerización de los monómeros entre las placas de arcilla, hace que se separen, obteniendo así un nanocompuesto.

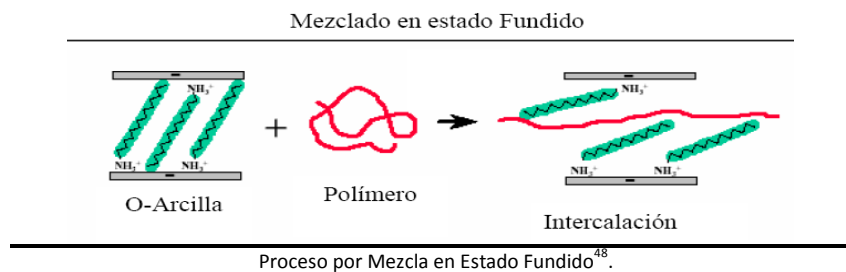


- b. **Síntesis en Solución.** Este método consiste en disolver el polímero y suspender la arcilla en un disolvente común en el cual ambos componentes sean solubles. El mecanismo de formación de nanocompuestos por esta técnica abarca dos pasos: 1) Hinchamiento de las láminas de la arcilla y 2) Intercalación de las cadenas poliméricas en la galería intermolecular de la arcilla expandida por el disolvente, desplazando las moléculas de disolvente fuera de la galería. Después de esto el sistema es calentado para evaporar todo el disolvente (evaporación en vacío). Una vez eliminado el disolvente, el sistema de arcilla intercalada queda intacto y se obtienen el nanocompuesto.

Aunque este proceso puede ser utilizado para polímeros no polares, su uso está limitado ya que requiere del empleo de disolventes orgánicos peligrosos en gran cantidad, lo cual es negativo para el medio ambiente y la salud, además los nanocompuestos obtenidos por este método pueden retener cierta cantidad de disolvente que puede repercutir en las propiedades finales.



c. **Mezclado Mecánico en Estado Fundido.** Este método se basa en el mezclado de la arcilla en estado fundido. Bajo estas condiciones si las láminas de arcilla son lo suficientemente compatibles con el polímero, las cadenas poliméricas pueden insertarse en la región interlaminar y formar un nanocompuesto intercalado y/o exfoliado. La forma habitual para preparar los nanocompuestos por este método es su procesado en un extrusor de doble husillo. El calor y la fricción generados por los husillo del extrusor facilita la intercalación o exfoliación de la arcilla.

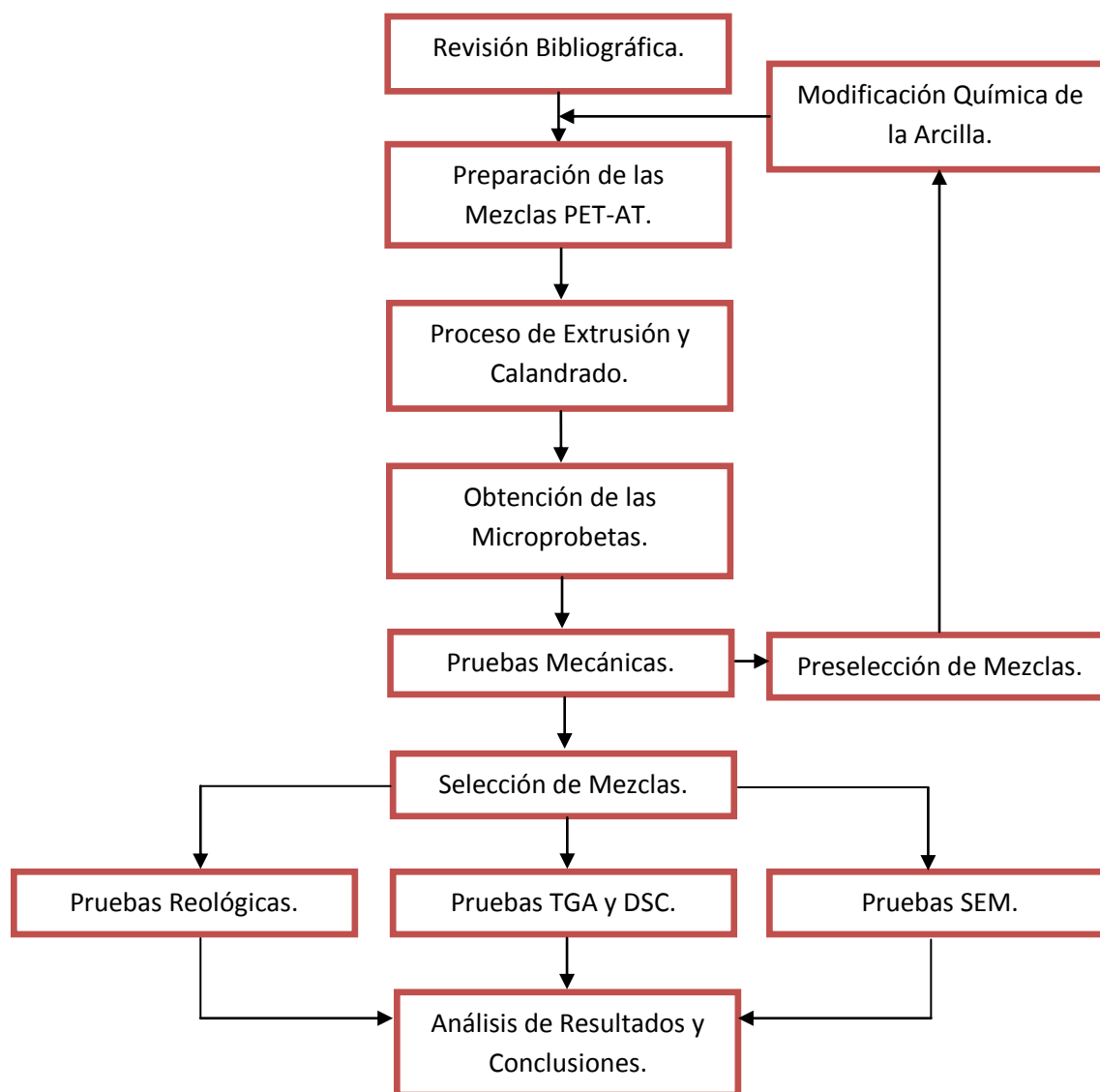


## CAPÍTULO 3

### DESARROLLO EXPERIMENTAL

En el presente capítulo se describen las características de los materiales, técnicas y equipo que fueron empleados para obtener el nanocompuesto polimérico PET-AT, así como los instrumentos de medición empleados para la determinación de las propiedades o parámetros requeridos para la caracterización del nanocompuesto que tiene como objetivo este trabajo de tesis.

El siguiente diagrama representa la metodología de este trabajo.



### 3.1 MATERIA PRIMA Y REACTIVOS QUÍMICOS.

- I. Politereftalato de etileno (PET) en forma de gránulos, clasificado como PET CB12 Voridian de la compañía Eastman, con temperatura de fusión de 238°C y una temperatura de transición vítrea de 83°C. Se utiliza en la fabricación de envases y garrafrones de 20 L, así como para la extrusión de láminas para termoformado y películas.
- II. Anhídrido Maleico grado analítico de 95 % de pureza de la compañía Aldrich, densidad de 98.06 g/mol, temperatura de fusión de 60°C y de ebullición de 200°C.
- III. L-lisina monoclorohidratada, de la compañía BASF, polvo cristalino beige, soluble en agua, con una temperatura de fusión de 263-264°C, densidad de 0.65-0.70 g/cm<sup>3</sup>, con un pH entre 5-6 (10 % solución).
- IV. Arcilla atapulgita de la compañía Engehard Corporation.

### 3.2 EQUIPO.

1. Extrusor TW-100 Haake Rheocord 90 con doble husillo cónico contrarrotatorio, con longitud de husillo de 331 mm, diámetro inicial de 31.1 mm y diámetro final de 19.7 mm, barril de diámetro inicial de 31.7mm, diámetro final de 20mm y diámetro exterior de 34.9 mm.
2. Deshumificador marca Pagani Leeson Latinoamericana provisto de malla molecular, Mod. DHF-25.
3. Máquina de pruebas universales, INSTRON, modelo 1125. Ensayo de tensión de acuerdo a la norma ASTM D1708, a una velocidad constante de 50 mm/min.
4. Calorímetro diferencial de barrido de la marca Dupont Instruments, modelo 910 (Differential Scanning Calorimeter). Se trabajó a velocidad constante de calentamiento de 10°C/min, en atmósfera de nitrógeno y evaluadas desde temperatura ambiente hasta 500°C.
5. Equipo de análisis termogravimétrico, Dupont Instruments, modelo 915 (Thermogravimetric Analyser).
6. Equipo para recubrir muestras para microscopía electrónica de la marca Fine Coat Ion Sputter JFC-110, Jeol.
7. Equipo de microscopía electrónica de barrido marca Cambridg/Leica modelo Estereo Scan 440, utilizando un voltaje de 20 kv con un detector de electrones retrodispersados.
8. Reómetro de esfuerzo controlado modelo AR-1000-N marca TA Instrument. La geometría utilizada fue de platos paralelos de 25 mm de diámetro con una distancia de 0.75 mm, para alta temperatura.
9. Dosificador de gránulos marca Maguire, Mod. MLG-4-34.

### 3.3 PROCESAMIENTO DEL PET Y PET-AT.

En todos los casos el PET requirió un tratamiento previo, el cual consistió en un secado dentro del equipo de deshumidificación, donde se le hizo pasar un flujo de aire caliente durante un periodo de tiempo de entre 10-14 horas a una temperatura de 120°C, esto debido a que la presencia de agua en el proceso de extrusión resulta contraproducente tanto en las propiedades mecánicas como en la apariencia final del material.

Para determinar los parámetros de procesamiento del PET, perfil de temperaturas y velocidad de giro del husillo, el PET “libre de humedad” fue introducido al extrusor por medio de una tolva de alimentación, la cual permitió de esta manera variar la velocidad de dosificación del material. Una vez dentro de la extrusora se variaron las temperaturas de las diferentes zonas del extrusor y la velocidad de giro del husillo hasta que el polímero fundido presenta la transparencia, cantidad de flujo y viscosidad que permiten llevar a cabo un buen procesamiento.

El material fundido que salía por el dado, en forma de lámina, fue jalado y enfriado por una calandra que contaba con un sistema de enfriamiento a base de aire comprimido, el cual circulaba a través del mecanismo de cilindros. También se roció agua para garantizar el adecuado enfriamiento del material.

Los parámetros de procesamiento que se establecieron de manera empírica, mediante la fijación de las condiciones de transparencia, grosor y textura son:

Perfil de temperaturas:

(T1) Zona de alimentación	220°C
(T2) Zona de compresión	230°C
(T3) Zona de dosificación	240°C
(T4) Zona del dado	220°C
Velocidad de giro del husillo	40 RPM
Gasto de alimentación PET	69 g/min

Para el procesamiento de las mezclas de PET-AT y del PET con la arcilla modificada con L-Lisina y Anhídrido Maleico (MAH), se encontró que el perfil de temperaturas varió entre 1-4°C, sin embargo el gasto de alimentación del PET como de la AT cambiaron significativamente para mantener las partes por cien de resina (phr), lo que implicó una variación de la velocidad de giro del husillo (ver Tabla 3.3.a).

Tabla 3.3.a

T[°C]	1phr	1.5phr	2phr	3phr	4phr	5phr	6phr	7phr	8phr	1phr-MAH	1phr-L-Lis	4phr-MAH	1phr-L-Lis
T1	220	218	218	220	218	218	222	218	218	220	220	218	220
T2	230	228	228	230	228	228	232	228	228	230	230	228	230
T3	240	238	238	240	238	238	242	238	238	240	240	238	240
T4	218	222	222	220	218	218	220	222	218	218	218	218	218
V <sub>PET</sub>	57	75	57	80	68	45	75	63	57	60	60	60	60
V <sub>AT</sub>	0.1	0.2	0.2	0.1 <sup>+</sup>	0.1 <sup>+</sup>	0.1 <sup>+</sup>	0.2 <sup>+</sup>	0.2 <sup>+</sup>	0.2 <sup>+</sup>	---	---	---	---
RPM	63	80	65	95	82	64	82	96	82	79	79	79	79

<sup>+</sup> El dosificador de la arcilla fue modificado para que el gasto se redujera a la mitad.

---El PET y la AT se mezclaron con ayuda de acetona y el suministro se hizo a través de un solo dosificador.

V<sub>PET</sub>, V<sub>AT</sub> Gasto de alimentación PET y AT respectivamente g/min.

### 3.4 PREPARACIÓN DE LA ARCILLA.

Para la primera parte del experimento sólo fue necesario pulverizar y tamizar la arcilla.

La modificación química de la arcilla con el aminoácido L-Lisina se llevó a cabo de acuerdo al siguiente procedimiento. Tomando en consideración que la cantidad de L-Lisina que se utilizó por cada 100 g de arcilla fue de 10 g, es decir, 10 phr, entonces:

1. Se pesa la cantidad de arcilla necesaria y se deposita en un recipiente.
2. En un recipiente con agua se diluye la cantidad necesaria de L-Lisina (el agua necesaria para que el aminoácido este bien disuelto).
3. Una vez diluido el aminoácido en agua se vierte poco a poco la lisina disuelta y se agita vigorosamente, obteniendo una mezcla pastosa y grumosa.
4. Se le adiciona más agua destilada, agitando constantemente hasta obtener una mezcla pastosa. En caso de que la mezcla obtenida sea poco viscosa por el exceso de agua, se calienta la mezcla para evaporar el excesos hasta obtener la mezcla pastosa.
5. La mezcla pastosa se vierte en una charola metálica dispersándola sobre toda la superficie.
6. Se deja secar la muestra por 24 horas en una campana de laboratorio con el aire de extracción encendido.
7. Al cabo de las 24 h la arcilla tendrá un aspecto de láminas con fisuras que al tomarlas y presionarlas se pulverizan.

8. La arcilla se pulveriza con ayuda de un mortero, se hace pasar por un proceso de tamizado y se vierte en un recipiente limpio y previamente etiquetado. La arcilla modificada esta lista para usarse.

La modificación química de la arcilla con anhídrido maleico (MAH) se llevó a cabo de acuerdo al siguiente procedimiento. Tomando en consideración que la cantidad de MAH que se utilizó por cada 100 g de arcilla fue de 10 g, es decir, 10 phr, entonces:

1. Se pesa la cantidad de arcilla necesaria y se deposita en un recipiente.
2. Se pesa la cantidad del MAH necesaria, se pulveriza, tamiza y se deposita en el mismo recipiente que la arcilla haciendo la mezcla.
3. La persona que realice los pasos siguientes debe de contar con el equipo y material adecuado para evitar la intoxicación, irritación, ceguera o muerte en el peor de los casos.
4. En un laboratorio que cuente con campana de extracción de aire se calienta la mezcla, a la temperatura de fusión del MAH (52°C), agitando constantemente hasta que desista la aparente ebullición de la mezcla.
5. Se deja enfriar la mezcla por un lapso de 2 a 3 horas.
6. En caso de ser necesario la arcilla se pulveriza con ayuda de un mortero, se hace pasar por un proceso de tamizado y se vierte en un recipiente limpio y previamente etiquetado. La arcilla modificada esta lista para usarse.

## **3.5 DISEÑO EXPERIMENTAL.**

### **3.5.1 Etapas del Experimento.**

1. La primera parte del experimento consistió en variar la concentración en phr de la arcilla atapulgita en la matriz polimérica del PET.
2. Con base en el análisis de pruebas mecánicas se seleccionó aquellas mezclas que presentaron una mejoría en las propiedades con respecto al PET virgen.
3. Las concentraciones para las cuales las mezclas presentaron mejores propiedades mecánicas se volvieron a producir pero ahora utilizando la arcilla modificada, ésto con el propósito de determinar el efecto de la arcilla químicamente modificada, en las propiedades mecánicas.
4. A las muestras obtenidas en el segundo y tercer paso se les practicaron pruebas reológicas , TGA, DSC y microscopia electrónica de barrido (SEM).

## 3.6 CARACTERIZACIÓN DE LAS MEZCLAS.

### 3.6.1 Pruebas Mecánicas.

Las microprobetas que se obtuvieron utilizando un suaje, fueron evaluadas en una maquina INSTRON modelo 1125 para la determinación de las propiedades mecánicas según la norma ASTM D 1708-96.

Las dimensiones de las probetas estandarizadas son las que se muestran en la Figura 3.6.1.a

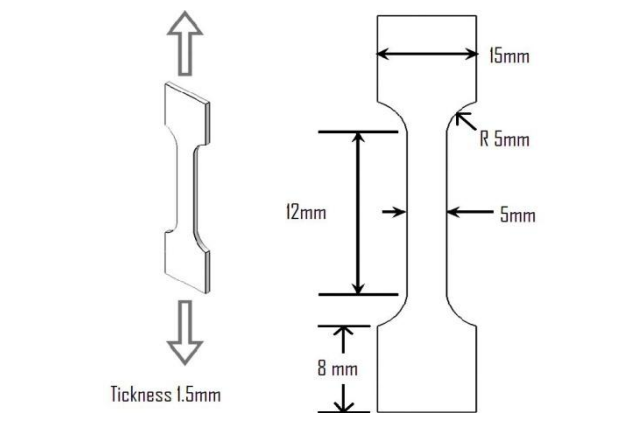


Figura 3.6.1.a. Dimensiones de la probeta para ensayos de tensión.

La prueba debe llevarse a cabo bajo condiciones de temperatura ambiente ( $23\pm 2$ ), una humedad relativa del  $50\pm 5\%$  y una velocidad de deformación de 50 mm/min. Para cada mezcla es necesario evaluar por lo menos cinco especímenes para obtener un valor promedio representativo.

### 3.6.2 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).

La microscopia electrónica de barrido nos permite observar la morfología, sin embargo, es necesario preparar las muestras antes de poder observarlas bajo el microscopio.

- Para la preparación de las muestras para el SEM es necesario cortar pequeños pedazos de las probetas a las cuales se les infringió una fractura, estas muestras se colocan en un portamuestras de aluminio utilizando como adhesivo una cinta conductora de carbono.
- El principio básico de SEM es crear la imagen de una muestra por medio del barrido de ésta utilizando un haz de electrones. Una mezcla polimérica, que es un material no conductor, necesita un recubrimiento con oro para poder obtener una imagen.



El SEM tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. También produce imágenes de alta resolución, lo que significa que características espacialmente cercanas en la muestra pueden ser examinadas a una alta magnificación. En el SEM, el haz de electrones realiza un barrido en la rejilla donde el lente objetivo enfoca este haz en el espécimen, cuando el haz toca la muestra durante algunos microsegundos ocurren interacciones que son detectadas antes de que se mueva el haz al siguiente punto. El proceso se lleva a cabo hasta que se realiza el barrido completo de la rejilla y luego se repite. Gracias a la alta resolución las muestras pueden ser observadas a una ampliación de 5 Kx, 2.5 Kx y 1 Kx.

### 3.6.3 Pruebas Térmicas.

**Análisis Termogravimétrico (TGA).** El análisis termogravimétrico se basa en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando es sometida a un programa de temperatura dentro de una atmósfera controlada. Al término del ensayo puede resultar en pérdida en la cantidad de masa y dicha medición es útil para determinar la estabilidad térmica de un compuesto en cierto intervalo de temperatura. Esta técnica permite evaluar también la temperatura de degradación ( $T_d$ ) del material.

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

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

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

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

### 3.6.4 Pruebas Reológicas.

Las pruebas reológicas fueron de flujo cortante en estado estacionario a una temperatura de 270°C. El intervalo de la rapidez de deformación aplicado fue de 0.1 a 10 s<sup>-1</sup>.

La muestra a analizar se colocó en el reómetro con una geometría de dos platos paralelos circulares concéntricos de 25 mm de diámetro. La distancia entre los platos fue de 0.75 mm (750 μm). Esta condición de operación ya ha sido estudiada en otros sistemas, en los cuales se ha encontrado que a distancias mayores entre los platos, la muestra tiende a salirse de la geometría y a distancias menores la muestra se degrada rápidamente.

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

## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se presentan los resultados de la caracterización mecánica, térmica, reológica (de platos concéntricos) y microscópica de las mezclas PET-AT en sus respectivas variantes que se describieron en la sección anterior.

#### 4.1 PRUEBAS MECÁNICAS.

Para poder determinar los efectos que tiene, la arcilla atapulgita, en las propiedades mecánicas y térmicas en la mezcla PET-AT fue necesario, caracterizar el PET puro, para posteriormente realizar un comparativo entre los resultados obtenidos en las pruebas mecánicas y térmicas correspondientes a las mezclas de PET-AT en sus respectivas variantes.

En la Tabla 4.1.a se presentan los resultados de las pruebas mecánicas a tracción, realizada sobre 5 probetas de PET virgen de 88 x 15 mm y un espesor de 1.5 mm (ver detalle en la sección 3.6.1 Pruebas Mecánicas), de las cuales se obtuvo un promedio o media que sirvió de marco de referencia para hacer el comparativo.

Muestra PET Puro	Módulo de Young [MPa]	Tenacidad [MPa]	$\sigma$ tensión [Mpa]	$\sigma$ rotura [Mpa]	$\epsilon$ tensión [%]	$\epsilon$ rotura [%]
Media	1021 ± 52	105 ± 13	49.8 ± 2.5	29.9 ± 6	7 ± 0.5	412 ± 38

Tabla 4.1.a. Propiedades mecánicas del PET virgen.

El procesamiento del PET virgen fue bueno durante el proceso de extrusión, donde posteriormente se utilizó una calandra para obtener láminas de 15 cm de ancho y 1.5 mm de espesor donde de ahí se obtuvieron las probetas anteriormente descritas.

Para poder determinar el efecto de la arcilla atapulgita en la matriz polimérica del PET, se hizo un comparativo entre el PET virgen y las mezclas. Los resultados se presentan en la Tabla 4.1.b.

Muestra	Módulo de Young [Mpa]	Tenacidad [MPa]	$\sigma$ tensión [Mpa]	$\sigma$ rotura [Mpa]	$\epsilon$ tensión [%]	$\epsilon$ rotura [%]
PET puro	1021	105	49.8	29.9	7	412
PET-AT (1phr)	1188	119	56.5	35	7.6	422
PET-AT (1.5phr)	1208	111	54.8	32.2	6.1	400
PET-AT (2phr)	1206	110	54.6	33.7	7.4	405
PET-AT (3phr)	1215	105	54.7	29	6.3	387
PET-AT (4phr)	1070	111	50.2	26.6	7.8	426
PET-AT (5phr)	1053	77	45.9	22.7	6.1	337
PET-AT (6phr)	1129	46	46	21.5	6.3	202
PET-AT (7phr)	1147	62	47.7	27.6	6.6	248
PET-AT (8phr)	1147	74	50.1	23.9	7	297

Tabla 4.1.b. Propiedades mecánicas del PET virgen y las mezclas PET-AT.

Los valores mostrados en esta tabla son las medias resultado de la aplicación de la prueba de tensión a 5 probetas por cada mezcla.

Al analizar los datos de la tabla, se encontró que las mezclas que presentaron un aumento general en cada una de las propiedades fueron PET-AT (1phr) y PET-AT (4phr) de aproximadamente 10-20 % con respecto al PET virgen. Aunque otras mezclas presentan un aumento aún mayor en algunas de sus propiedades, como es el caso del módulo de Young para PET-AT (1.5 phr) con 1208 MPa, fueron descartadas porque alguna(s) de sus propiedades disminuyeron con respecto al PET virgen como lo fue para este mismo ejemplo  $\epsilon$  tensión y  $\epsilon$  rotura, que se encuentran por debajo de las propiedades del PET virgen.

En este punto del estudio es importante mencionar que la presencia de la arcilla AT en la matriz polimérica del PET aumenta, en la mayoría de los casos, las propiedades mecánicas.

De acuerdo a los datos obtenidos, se determinó llevar a cabo el estudio de las mezclas PET-AT (1phr) y PET-AT (4phr), las cuales presentaron un aumento general en las propiedades y un fácil procesamiento, pero ahora con la modificación de la arcilla AT con L-Lisina y MAH, y visualizar de este modo la compatibilidad con la matriz polimérica. De estas pruebas se obtuvo la Tabla 4.1.c de resultados:

Muestra	Módulo de Yough [Mpa]	Tenacidad [MPa]	$\sigma$ tensión [Mpa]	$\sigma$ rotura [Mpa]	$\epsilon$ tensión [%]	$\epsilon$ rotura [%]
PET puro	1021	105	49.8	29.9	7	412
PET-AT (1phr)	1188	119	56.5	35	7.6	422
PET-AT-L-Lis (1phr)	787	89	43.9	18.1	7.9	420
PET-AT-MAH (1phr)	910	114	47.3	26.2	7.9	463
PET-AT (4phr)	1070	111	50.2	26.6	7.8	426
PET-AT-L-lis (4phr)	864	96	42	19.1	7.3	448
PET-AT-MAH (4phr)	770	93	40.3	16.8	7.6	457

Tabla 4.1.c Propiedades mecánicas de las mezclas PET-AT con la arcilla modificada.

Analizando los resultados de las mezclas arcilla-L-Lisina y arcilla-MAH se observa que las propiedades disminuyeron, lo que nos indica que la arcilla modificada tiene un efecto adverso. En estos casos se produce una dispersión incompleta y no uniforme de la arcilla, y por lo tanto, habrá regiones puras del polímero sin carga, lo cual repercutirá en el empobrecimiento de las propiedades. La arcilla genera zonas de concentraciones de esfuerzos, lo que provoca un aumento en la tensión dando como resultado que el material termine por ceder al aplicar esfuerzos más pequeños.

De la Tabla 4.1.a.c se puede interpretar que el aumento en el porcentaje de arcilla hace que las propiedades disminuyan aún más. Las altas concentraciones de arcilla provocan aglomeraciones o tactoides, dando como resultado que el material se vuelva más quebradizo.

Las únicas propiedades beneficiadas fueron  $\epsilon$  tensión y  $\epsilon$  rotura tanto en los casos que se utilizó arcilla pura como modificada.

De los hechos anteriores se concluyó que al ser modificada la arcilla con L-Lisina y anhídrido maleico, la compatibilidad es menor entre el polímero y la arcilla, esto debido posiblemente a la baja capacidad de intercambio iónico que presenta la arcilla atapulgita y a que los grupos hidroxilos que se encuentran en los bordes de ésta reaccionaron y se neutralizaron.

A continuación se desarrollará un análisis más detallado de los resultados obtenidos de las pruebas a tensión:

**Módulo de Young.** El comportamiento que presentó esta propiedad en las mezclas PET-AT tuvo a bien mejorar, cuando se utilizó atapulgita pura presentando un máximo en PET-AT (3 phr) con 1215 MPa que corresponde a un 19 % y un mínimo en PET-AT (5 phr) con 1053 MPa que se encuentra un 3 % por arriba de la del PET virgen. El caso contrario se presentó en las mezclas en las que la arcilla fue modificada, pues en todos los casos esta propiedad disminuyó.

**Tenacidad.** El comportamiento de esta propiedad fue similar al módulo de Young, anteriormente descrito, presentando un máximo en PET-AT (1 phr) con 119 MPa que corresponde a un 13 % y un mínimo en PET-AT (6 phr) con 46 MPa que corresponde a una disminución del 56 % con respecto al PET virgen. En lo que respecta a las mezclas, en las se utilizó arcilla modificada, esta propiedad disminuyó a excepción de PET-AT-MAH (1 phr) con un valor de 114 MPa que corresponde a un aumento del 8.5 %, sin embargo, al aumentar el porcentaje de arcilla la propiedad fue afectada negativamente.

**Deformación a rotura.** Ésta es otra de las propiedades importantes que debemos tener en cuenta en este análisis, pues representa la deformación máxima que el material presenta antes de fallar, en nuestro caso la rotura. Esta propiedad presentó un máximo en PET-AT-MAH (1 phr) con 463 % seguida de 457 %, 448 %, 426 %, 422 %, 420 % que corresponden a PET-AT-MAH (4 phr), PET-AT-L-Lis (4 phr), PET-AT (4 phr), PET-AT (1 phr) y PET-AT-L-Lis (1 phr) respectivamente, mientras que el PET puro tuvo un valor de 412 %, todos estos valores corresponden a la serie de

mezclas que fueron seleccionadas y estudiadas con arcilla modificada. Se obtiene así que el rendimiento de la mezcla PET-AT-MAH (1 phr) sobre el PET virgen es del 11 %.

La tendencia que presentó esta propiedad al utilizar la arcilla modificada y especialmente cuando fue modificada con anhídrido maleico, es que entre mayor concentración de arcilla mayor el incremento en esta propiedad. Esto posiblemente al hecho de que la arcilla, atapulgita, fungió como un agente deslizante o agente plastificante, permitiendo que las cadenas poliméricas se deslicen unas sobre otras con un menor esfuerzo, lo que implica una mayor deformación y una reducción de la dureza y rigidez del material (ver datos del módulo de Young y tenacidad en la Tabla 4.1.c).

## **4.2 Pruebas Térmicas.**

### **4.2.1 Análisis Termogravimétrico.**

En la Figura 4.2.1.a se presenta el análisis termogravimétrico de la arcilla atapulgita pura y modificada químicamente con anhídrido maleico y L-Lisina en una proporción de 10 phr en ambos casos. En la Figura se aprecia claramente que la estabilidad térmica disminuye, la arcilla AT modificada con MAH fue la que presentó una mayor caída de la estabilidad térmica y en menor medida la arcilla AT modificada con L-Lisina. Para la temperatura de procesamiento a la que se trabajó (240°C), la arcilla pura perdió aproximadamente 5 % de su peso, mientras que la arcilla modificada con L-Lisina perdió 6 % (diferencia de 1). Por otro lado, la arcilla modificada con MAH a la misma temperatura de procesamiento perdió aproximadamente 11 % de su peso.

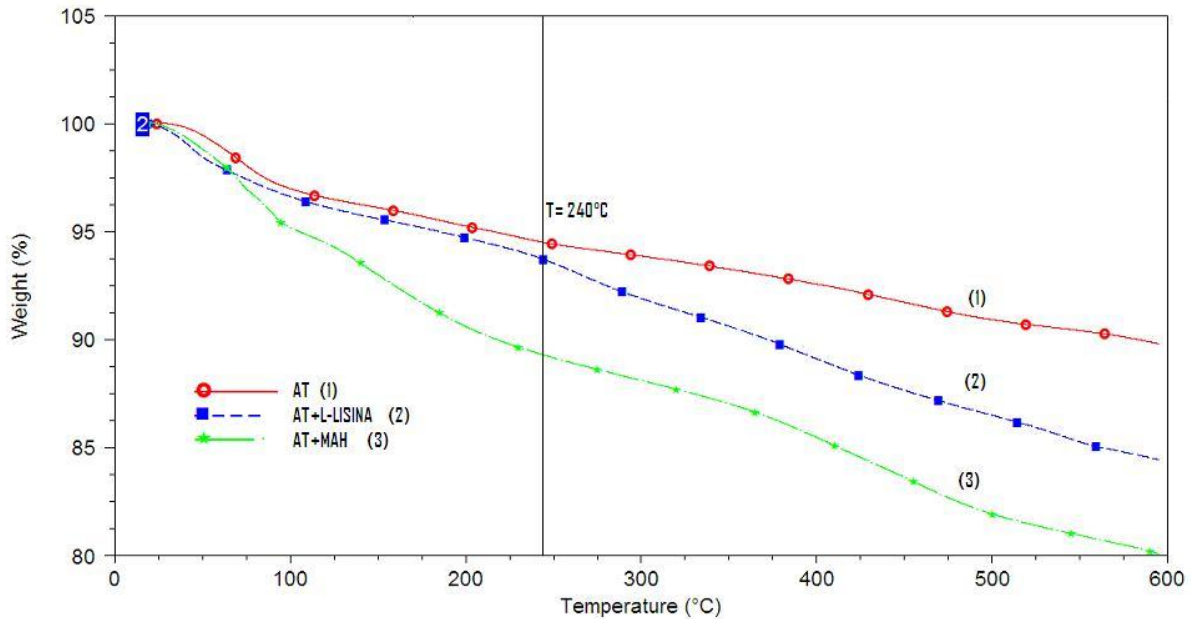


Figura 4.2.1.a. TGA de la arcilla atapulgitica (1) modificada químicamente con MAH (3) y L-lisina (2).

Se estudio las propiedades térmicas del PET virgen, por medio del análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido, gracias a estos análisis se pudo estudiar la influencia que tuvo la concentración de arcilla en el comportamiento térmico de la mezcla.

En la Figura 4.2.1.b. se muestran todas las curvas de TGA analizadas donde es evidente que la arcilla no modifico la tasa de pérdida de peso al aumentar la temperatura, lo que implica que las cadenas poliméricas no se encuentran intercaladas entre las fibras de la arcilla, caso contrario, al aplicar calor las fibras de arcilla impedirían el movimiento de las cadenas poliméricas lo que resultaría en un aumento en la estabilidad térmica.

La estabilidad térmica se caracterizó a las temperaturas de 5 y 10 % de pérdida de peso sobre las muestras. Estas temperaturas están tabuladas en la Tabla 4.2.1.a, donde se encuentra más evidencia de lo planteado en el anterior párrafo.

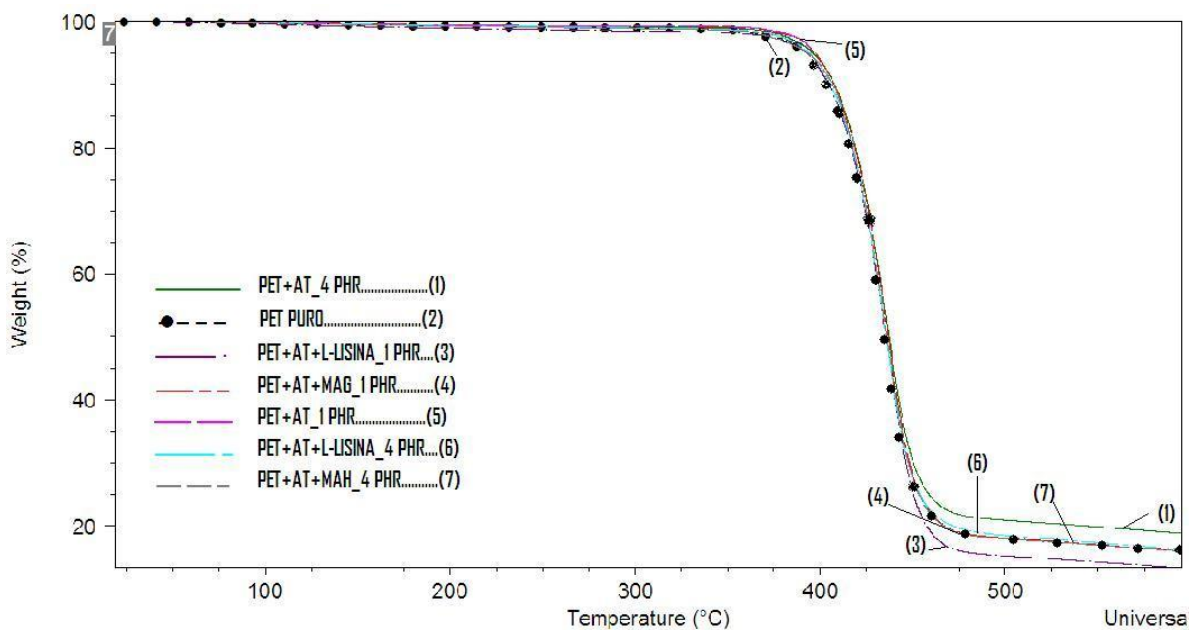


Figura 4.2.1.b. TGA del PET virgen y las mezclas PET-AT (1phr y 4phr) con arcilla modificada y sin modificar.

Muestra	Temperatura °C 5% peso perdido	Temperatura °C 10% peso perdido
PET	394	---
PET+AT+1 phr	395	407
PET+AT+L-Lis 1phr	393	405
PET+AT+MAH 1 phr	398	408
PET+AT+4 phr	396	408
PET+AT+L-Lis 4 phr	394	406
PET+AT+MAH 4 phr	393	406

Tabla 4.2.1.a Estabilidad térmica a 5% y 10% en pérdida de peso para las diferentes mezclas analizadas.



### 4.2.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

En las siguientes figuras (Figura 4.2.2.a-c) se muestran los termogramas de DSC para todo el conjunto de las muestras analizadas (PET virgen, PET-AT 1phr, PET-AT 4phr, PET-AT-L-Lis 1phr, PET-AT-L-Lis 4phr, PET-AT-MAH 1phr y PET-AT-MAH 4phr).

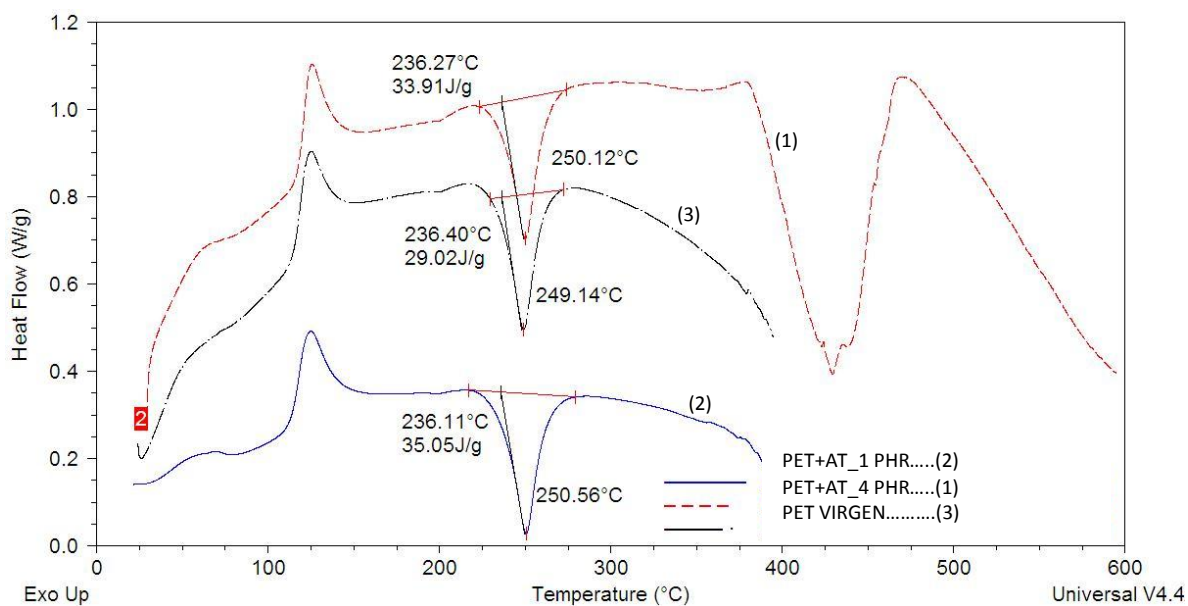


Figura 4.2.2.a. DSC PET virgen (3), PET-AT 1phr (1) y PET-AT 4phr (2).

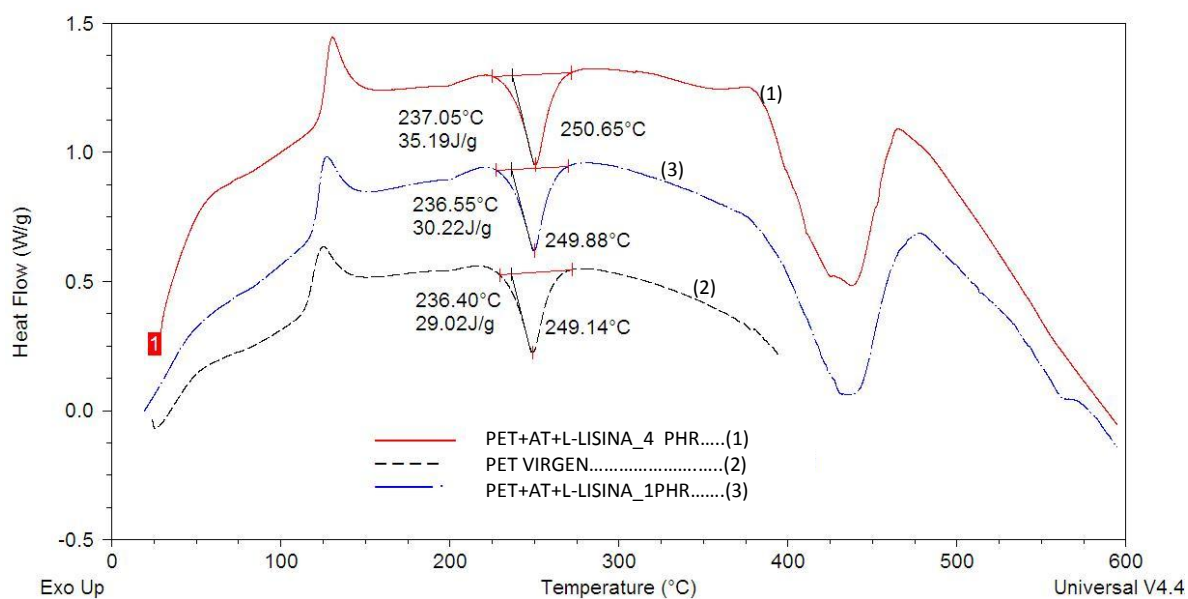


Figura 4.2.2.b. DSC PET virgen (2), PET-AT-L-Lis 1phr (3) y PET-AT-L-Lis 4phr (1).

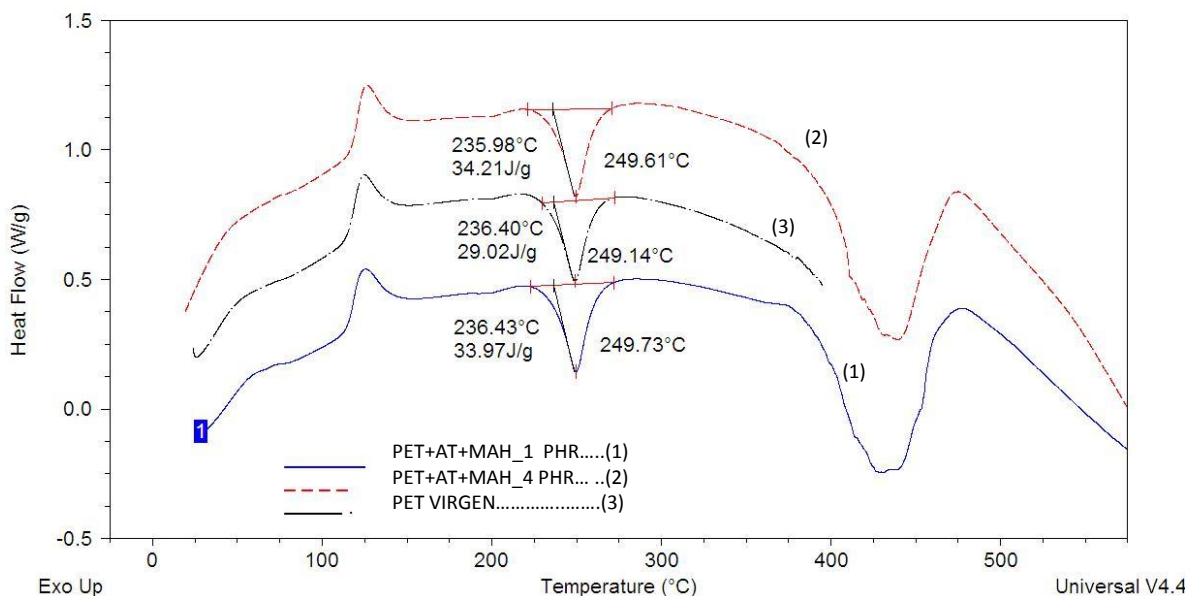


Figura 4.2.2.c. DSC PET virgen (3), PET-AT-MAH 1phr (1) y PET-AT-MAH 4phr (2).

El porcentaje de cristalinidad se calculó teniendo en cuenta la entalpia teórica de fusión  $\Delta H_m^\circ$  (100 % cristalino) para el PET virgen y los valores de las mezclas encontrados en los termogramas de las graficas anteriores.

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

donde  $\Delta H_m$  es el área bajo la curva en el termograma del DSC.

En la Tabla 4.2.2.a se muestran los porcentajes de cristalización encontrados para las mezclas.

PET	$T_m$ [°C]	$\Delta H_m$ [J/g]	$T_m$ [°C] (100% de cristalinidad)	$\Delta H_m^\circ$ [J/g] (100% de cristalinidad)	% de cristalinidad
Virgen	236.40	29.02	262°	136.2	21
AT 1phr	236.11	35.05			26
AT 4phr	236.27	33.91			25
AT-L-Lis 1phr	236.55	30.22			22
AT-L-Lis 4phr	237.05	35.19			26
AT-MAH 1phr	236.43	33.97			25
AT-MAH 4phr	235.98	34.21			25

Tabla 4.2.2.a. Para el PET isotáctico  $\Delta H_m$  26150 J/mol (por unidad repetitiva-192 g/mol-); es decir, 136.2 J/g y la  $T_m$  de 262°C.

Bibliografía: Yves Gnanou and Michale Fontainille, Organic and physical of Polymer, Wiley-Interscience, United States of America 2008, pag. 146.

De acuerdo con los datos presentados en la Tabla 4.2.2a se cree que una parte de la arcilla incorporada en la matriz polimérica, de dimensiones del orden de nanómetros, actúa como agente nucleante, al igual que el anhídrido maleico y la L-Lisina (en menor medida). Por otro lado, las fibras de la arcilla de dimensiones del orden de los micrómetros, actuaron como puntos de anclaje para las cadenas poliméricas. Un aumento mayor en la concentración de arcilla en la matriz polimérica dificultaría el proceso anteriormente descrito, por lo que, la cristalinidad disminuiría.

### 4.3 Pruebas Reológicas.

El análisis del comportamiento reológico de las mezclas, se realizó en un reómetro con una geometría de dos platos paralelos circulares de 25 mm de diámetro a una temperatura de 270°C. La distancia entre los platos fue de 0.75 mm. En la Figura 4.3.a se observa el comportamiento que presentaron las mezclas.

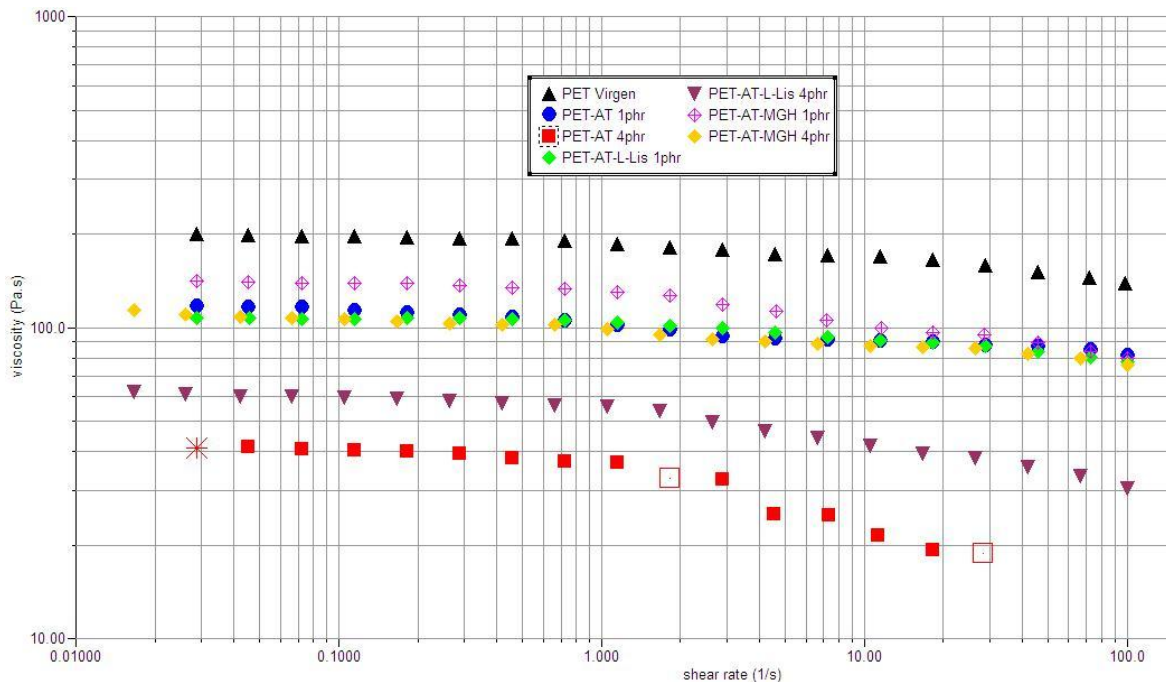


Figura 4.3.a. Curvas de viscosidades presentadas por las mezclas PET-AT en sus correspondientes concentraciones y modificaciones.

En la Figura 4.3.a. es evidente que el comportamiento del PET corresponde al de un fluido pseudoplástico, sin embargo, la pérdida o disminución de la viscosidad cortante en las mezclas con un bajo contenido de arcilla no es tan profusa en comparación con aquellas mezclas de mayor

contenido. En un intervalo de velocidades de corte de entre  $0.1 \text{ s}^{-1}$  hasta  $1 \text{ s}^{-1}$  el comportamiento de esta propiedad es muy parecido al newtoniano para todas las mezclas.

El comportamiento que presentaron las mezclas PET-AT 1phr, PET-AT-Lis 1phr, PET-AT-MAH 1phr y PET-AT-MAH 4phr fue similar al del PET virgen, sin embargo, presentó una viscosidad menor y una tendencia de caída de la viscosidad mayor a la que presentó el PET virgen al aumento de la velocidad de corte ( $1-100 \text{ s}^{-1}$ ), comportamiento característico de un fluido pseudoplástico.

En cuanto a las mezclas PET-AT-Lis 4 phr y PET-AT 4 phr el comportamiento que presentó la viscosidad fue similar a las otras mezclas, sin embargo, se inició con un valor de viscosidad mucho menor en comparación con la del PET virgen y, el decaimiento fue aún más notable al rebasar los  $1 \text{ s}^{-1}$ , lo que trae como consecuencia que el procesamiento por extrusión se torne difícil. Si bien el tener un valor de viscosidad baja representa un ahorro de recursos energéticos, no es deseable que esta baje a niveles críticos donde su comportamiento sea el de un líquido, pues en este caso su procesamiento representaría un verdadero problema.

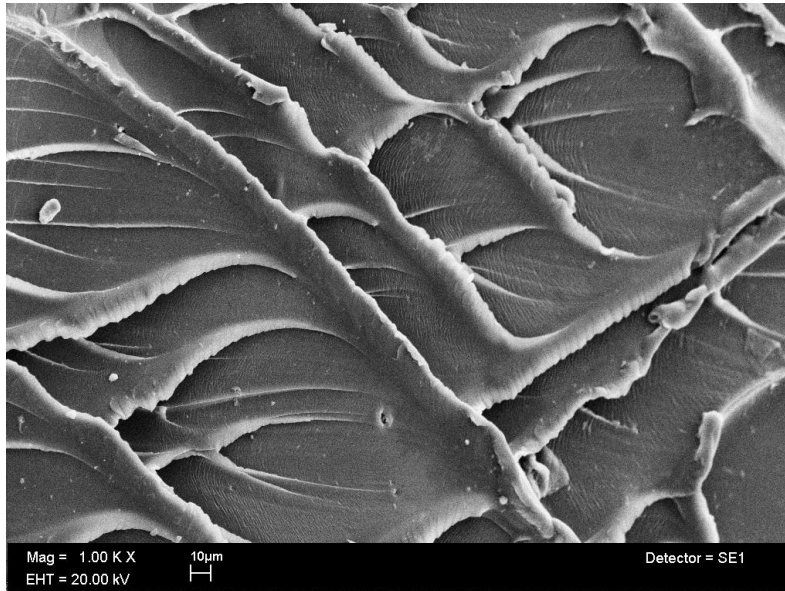
El comportamiento de la arcilla en la matriz polimérica, se podría modelar como un flujo de varillas rígidas suspendidas en un líquido pseudoplástico, es decir, la arcilla en forma de fibras que en un principio su ordenamiento fue aleatorio, al pasar por el dado y la calandra, obtuvieron una mayor orientación lo que provocó una mayor disminución de la viscosidad al aumentar la velocidad de corte y cumplieron la función de un agente lubricante por lo que la viscosidad inicial se encuentra por debajo de la del PET virgen, ejemplo de esto lo presentaron con más claridad las mezclas PET-AT (4 phr) y PET-AT-Lisina (4 phr) con una disminución considerable de la viscosidad con respecto al PET virgen, además este fenómeno se amplifica con el contenido de arcilla en la matriz polimérica como se puede observar en la Figura 4.3.a, pues todas las mezclas PET-AT se encuentran por debajo de la línea de tendencia del PET virgen.

Algunas observaciones importantes que se desprenden de este trabajo de tesis se dieron durante el procesamiento de las mezclas de PET-AT, pues si bien el procesamiento del PET virgen no presentó problemas alguno ni en extrusión ni en inyección, como ya se mencionó anteriormente, al cambiar el procesamiento al de extrusión-calandrado todas las mezclas presentaron un reto adicional debido a la velocidad de rotación de los cilindros de la calandra o jalado de las películas y a la humedad existente en el ambiente. Con la adición y aumento de la arcilla en la matriz polimérica las mezclas perdieron viscosidad, lo que dificultó el procesamiento, en un principio para PET-AT (1 phr) el jalado fue bueno pero al pasar este nivel y hasta 3 phr el jalado se tornó difícil y el grosor de las películas varió con frecuencia, para nuevamente mejorarse en 4 phr, las mezclas (5 phr, 6 phr, 7 phr y 8 phr) posteriores a esta mezcla presentaron los mismos problemas anteriores. El cuanto al cambio de color y textura de las mezclas, éstas fueron de un transparente-liso correspondiente al PET virgen hasta un café progresivo en intensidad, sin eliminación total de la transparencia, y con una superficie lisa con pequeños relieves debido a las altas concentraciones de arcilla.

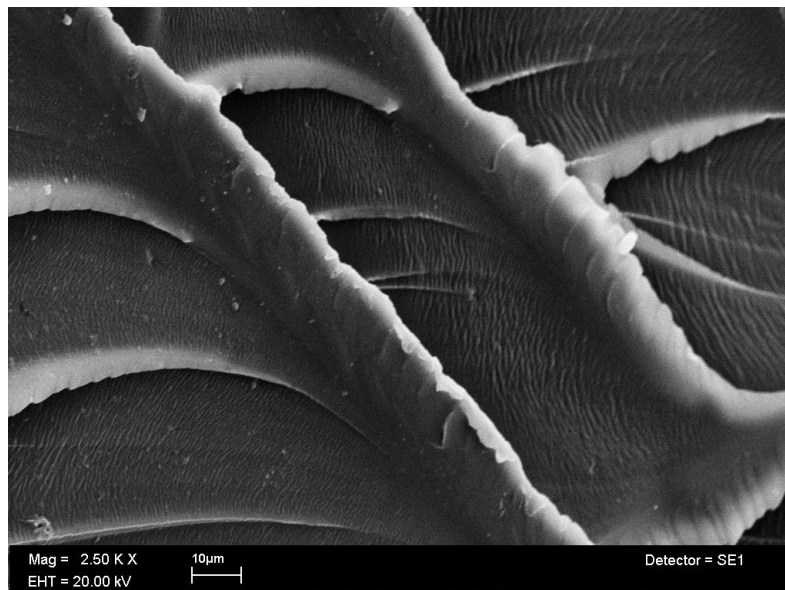
Al modificar la arcilla AT con anhídrido maleico y L-Lisina en una concentración de 1 phr el procesamiento fue aun mejor superando al del PET virgen y en menor medida en una concentración de 4 phr, la textura se mantuvo lisa y el cambio de color fue hacia un blanco sin eliminación de la transparencia.

#### 4.4 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).

Las siguientes figuras muestran la micrografía del PET virgen y PET-AT a sus diferentes porcentajes o concentraciones. Las micrografías que se observan se realizaron sobre la zona de fractura de una probeta que fue fracturada bajo el procedimiento Izod.



a) PET virgen a 1 Kx

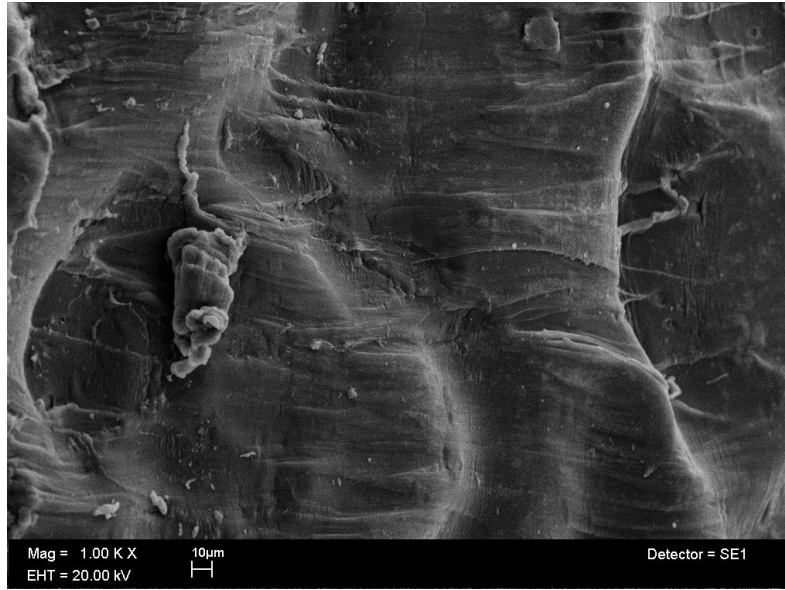


b) PET virgen a 2.5 Kx

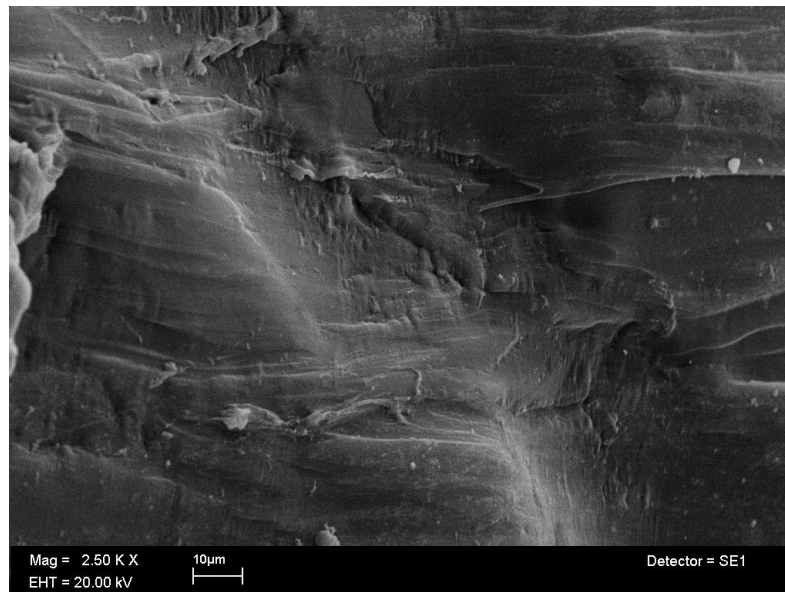
Figura 4.4.a. Micrografías de PET virgen



La Figura 4.4.a presenta la morfología del PET virgen a 1 Kx y 2.5 Kx, en la que se observa una superficie con bordes al mismo nivel y superficies planas entre éstos que corresponden a fractura frágil. Si superponemos una recta a 45° se puede suponer la existencia de bandas de corte, es decir, cadenas de polímeros que sufrieron deformación y regiones cristalinas que se deslizaron unas sobre otras para inclinarse un cierto ángulo (entre 30° y 70°) con respecto a la cadena principal.



a) PET+AT\_1 phr a 1 Kx

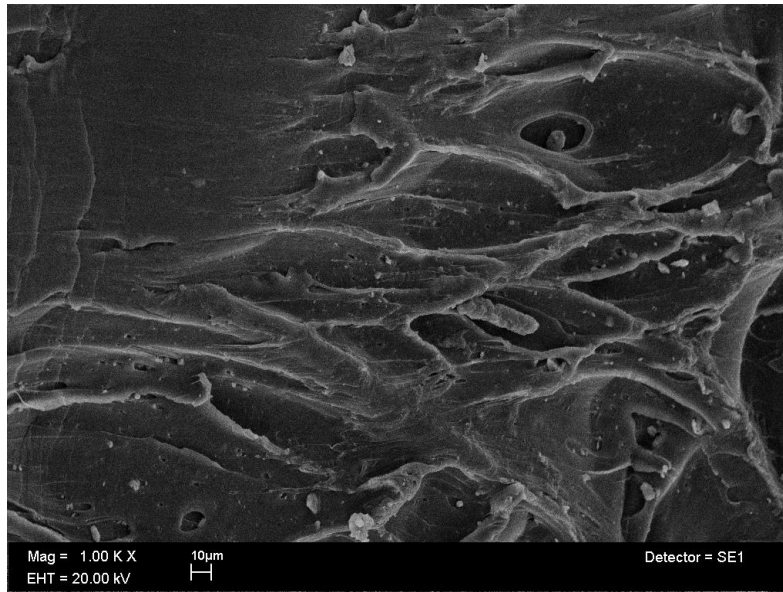


b) PET+AT\_1 phr a 2.5 Kx

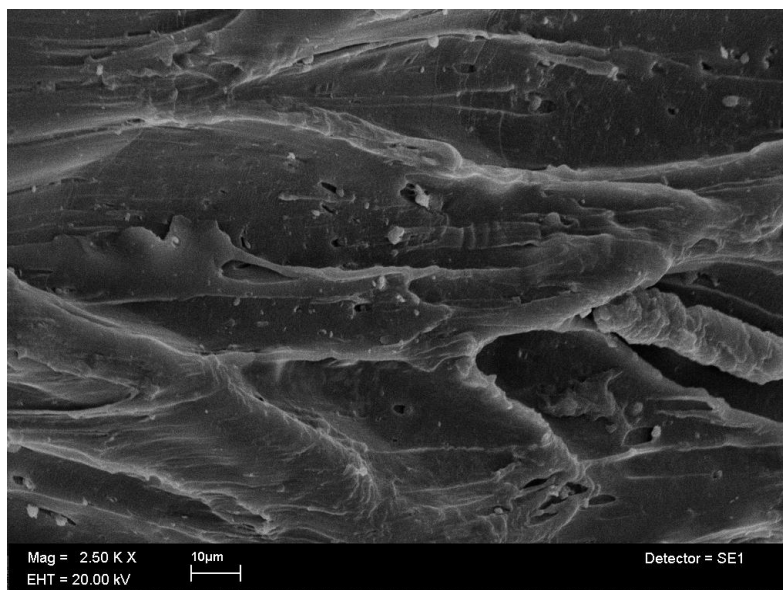
Figura 4.4.b. Micrografías de la mezcla PET-AT\_1 phr

En la Figura 4.4.b se presenta la micrografía de la mezcla PET-AT (1 phr) en la cual se observa una superficie más lisa con desniveles, resultado de un aumento en la cristalinidad de la mezcla. La presencia de tactoides o cúmulos de arcilla son escasos y no rebasan los 10  $\mu\text{m}$ .

Hay que recordar que, el tamaño, la distribución y la distancia entre partículas reforzantes son los parámetros que influyen en el reforzamiento de las propiedades de la matriz polimérica.



a) PET-AT\_4 phr a 1 Kx

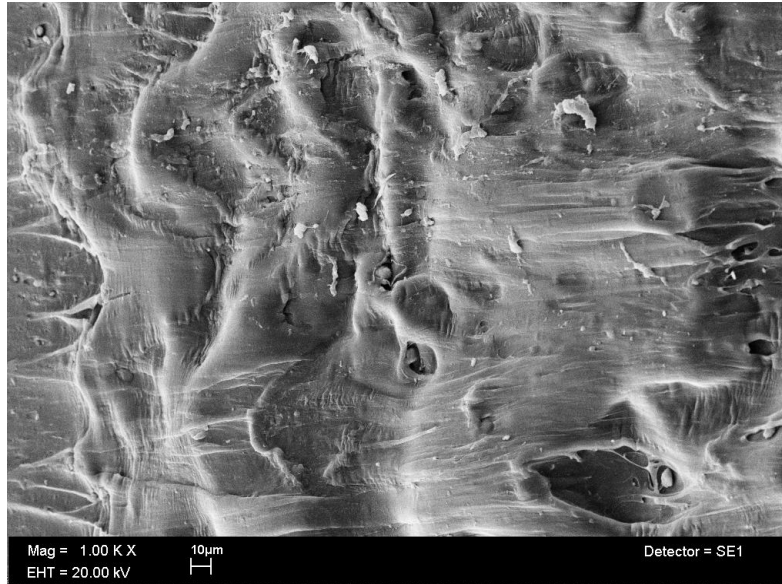


b) PET-AT\_4 phr a 2.5 Kx

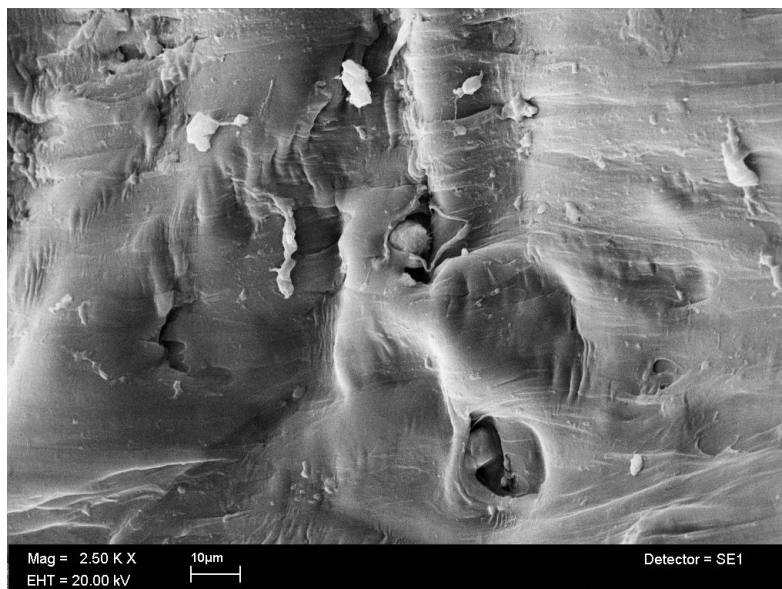
Figura 4.4.c. Micrografías de la mezcla PET-AT\_4 phr.



El aumento de concentración de arcilla en la matriz polimérica se hace evidente al analizar la Figura 4.4.c que corresponde a la mezcla PET-AT (4 phr), en la micrografía se puede observar un incremento en el número de tactoides y una disminución de la distancia entre éstos. La existencia de un número mayor de tactoides genera puntos de grandes concentraciones de esfuerzos originando un aumento de microgrietas en dichos puntos, que a la postre se convertirán en grietas y que siguiendo el mecanismo de fractura de cedencia por agrietamiento resulta en una fractura también frágil.



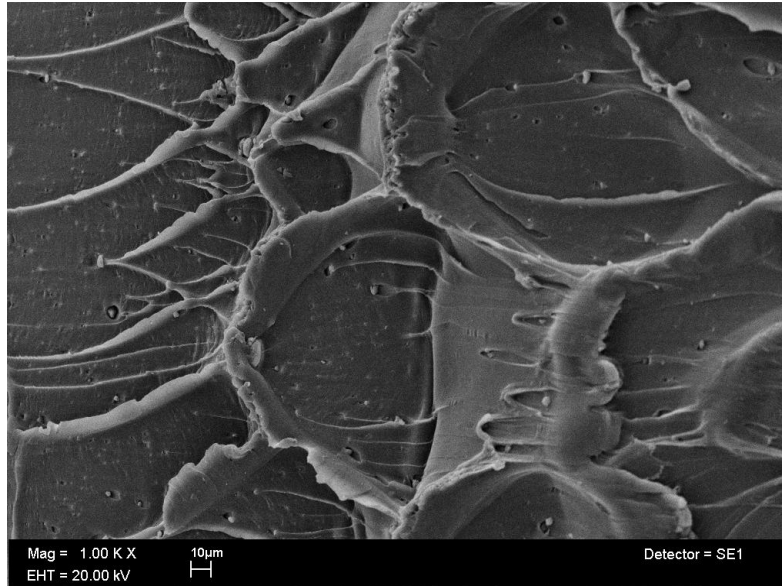
a) PET+AT+L-Lisina\_1 phr a 1 Kx.



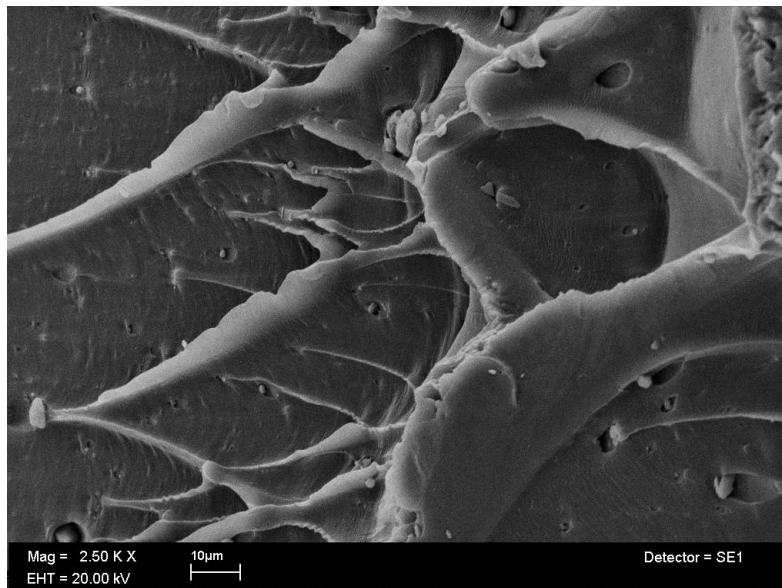
b) PET+AT+L-Lisina\_1 phr a 2.5 Kx.

Figura 4.4.d Micrografías de la mezcla PET-AT-L-Lisina\_1phr.

Al modificar químicamente la arcilla, resultó que ésta se une más fuertemente entre sus fibras hecho que se refleja en la Figura 4.4.d. pues la presencia de tactoides es mayor en número y tamaño.



a) PET+AT+L-Lisina\_4 phr a 1 Kx

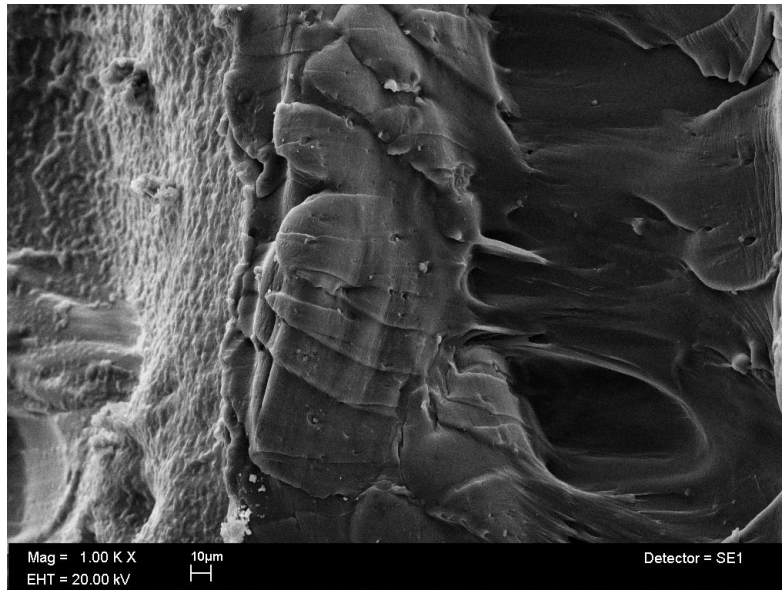


b) PET+AT+L-lisina\_4 phr a 2.5 Kx

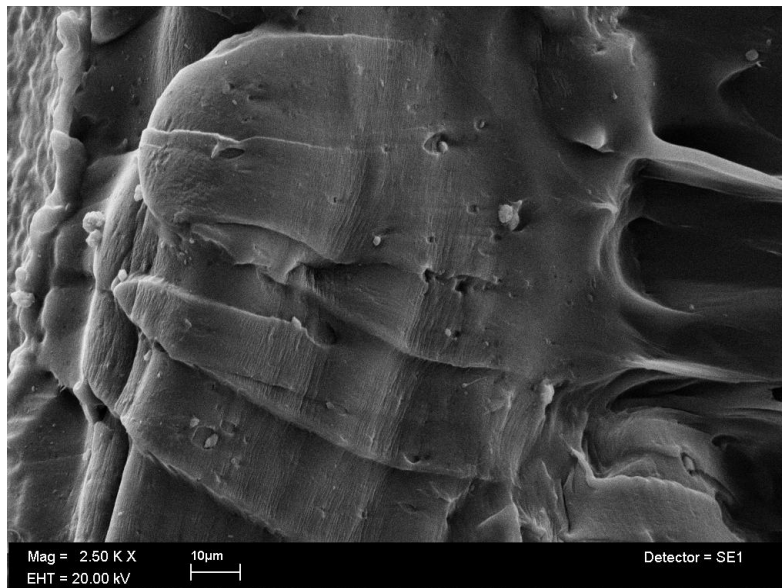
Figura 4.4.e. Micrografías de la mezcla PET-AT-L.Lis 4phr.

En la Figura 4.4.e. se muestra la micrografía de la mezcla PET+AT+L-Lisina (4 phr) donde pueden observar tactoides de tamaño superior a los 10 µm y huecos, que demuestran que no hubo interacción entre el polímero y la arcilla presentándose dos fases en estado sólido.

Lo que sucedió al modificar la arcilla AT con anhídrido maleico fue similar con lo que se presentó al utilizar L-Lisina, las Figuras 4.4.f (a,b) y 4.4.g (a,b) muestran las micrografías de las mezclas PET-AT+MAH a 1 y 4 phr, sin embargo, a una concentración de 1 phr la morfología presentó una buena dispersión de la arcilla con pocos tactoides y de tamaño menor a los 10  $\mu\text{m}$ .



a) PET+AT+MAH\_1 phr a 1 Kx.



b) PET+AT+MAH\_1 phr a 2.5 Kx.

Figura 4.4.f Micrografías de la mezcla PET-AT-MAH\_1 phr.

Por otro lado, al aumentar la concentración de arcilla modificada con MAH a 4 phr, nuevamente se hace visible el aumento en tamaño y número de tactoides de la arcilla.





a) PET+AT+MAH\_4 phr a 1 Kx.



b) PET-AT-MAH\_4 phr a 2.5 Kx.

Figura 4.4.g. Micrografías de la mezcla PET-AT-MAH\_4 phr.

## CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

- Se logró producir un compuesto polímero-arcilla, cuyas propiedades son suficientes para ser utilizadas en procesos de transformación como extrusión e inyección, con propiedades superiores a la matriz en este caso PET.
- El efecto de los parámetros de procesamiento en la producción de nanocompuesto de PET/ AT, utilizando la técnica de transformación de extrusión con doble husillo contrarrotatorio fue evaluada y se determinaron los mejores valores, los cuales son:

(T1) Zona de alimentación	220°C
(T2) Zona de compresión	230°C
(T3) Zona de dosificación	240°C
(T4) Zona del dado	220°C
Velocidad de giro del husillo	40 RPM
Gasto de alimentación PET	69 g/min

gracias a los cuales se pudo seleccionar las mejores formulaciones de la mezcla PET-AT, PET-AT (1 phr) y PET-AT (4 phr), de acuerdo a los resultados de las pruebas mecánicas.

- El efecto de las diferentes interacciones se reflejó en el incremento del módulo de Young, esfuerzo a la rotura, tenacidad, esfuerzo a la tensión, deformación elástica y deformación a la rotura, llegando a valores de 1215 Mpa (19 %), 35 Mpa (17 %), 119 Mpa (13 %), 56 Mpa (12 %), 7.8 % (11 %) y 426 % (3 %), para PET-AT (3 phr), PET-AT (1 phr), PET-AT (1 phr), PET-AT (1 phr), PET-AT (4 phr) y PET-AT (4 phr), por mencionar los mejores valores obtenidos, comparado con un módulo de Young de 1021 Mpa, esfuerzo a la rotura 29.9 Mpa, tenacidad 105 Mpa, esfuerzo a la tensión 49.8 Mpa, deformación elástica 7 % y una deformación a la rotura 412 % del material virgen.
- La modificación química de la arcilla atapulgita con anhídrido maleico y L-Lisina actuó en forma negativa dando como resultado un nuevo material con propiedades mecánicas inferiores a las del PET virgen. Las mezclas obtenidas con la arcilla modificada sólo presentaron un ligero aumento en la deformación a la tensión y deformación a la rotura, por arriba de PET virgen, por otro lado, se tuvo una disminución en las otras propiedades, esto posiblemente se debe a que la arcilla actuó como un agente

deslizante o plastificante, lo que permite tener una mayor deformación disminuyendo la capacidad de soportar un esfuerzo, hecho que se refleja en las propiedades de módulo de Young y tenacidad.

- ☞ En el caso de las mezclas PET-AT que fueron seleccionadas para un estudio más profundo, la viscosidad disminuyó con respecto al PET virgen y esta tendencia se acentuó más con la concentración de arcilla en la matriz polimérica. Todas las mezclas presentaron un comportamiento muy parecido al newtoniano en un rango de velocidad de corte entre  $0.1^{-5}$  y  $1^{-5}$ , el comportamiento después de este rango de velocidades varió con la concentración de arcilla, pues se pudo observar que la pérdida de viscosidad fue más afectada, en rangos menores de velocidad, en las mezclas con mayor concentración de arcilla
- ☞ Tanto la arcilla pura como modificada no afectaron las propiedades térmicas del PET, hecho que nos hace suponer que las cadenas poliméricas no se intercalaron entre las fibras de la arcilla.
- ☞ Las micrografías de las diferentes muestras indican que las partículas de arcilla no se encuentran totalmente exfoliadas sin embargo, por el incremento en las propiedades mecánicas se puede inferir que se logró una exfoliación total o mayor de las partículas de arcilla en el PET los resultados serán mejores. Por otra parte, las partículas se encuentran distribuidas y adheridas a la matriz polimérica mostrando afinidad entre los componentes.
- ☞ El procesamiento extrusión-calandrado de las mezclas PET-AT se mejoró al modificar químicamente la arcilla atapulgita con L-Lisina y MAH. Esta mejora se reflejó en mayor medida en las mezclas de bajo contenido de arcilla (PET+AT-L-Lisina\_1 phr y PET+AT-MAH\_1 phr) superando el procesamiento del PET virgen, por otro lado, en las mezclas PET+AT-L-Lisina\_4 phr y PET+AT-MAH\_4 phr el procesamiento fue similar al del PET virgen.
- ☞ El color y la textura que presentaron las mezclas PET-AT fue afectado por la concentración de arcilla, pues a mayores concentraciones las mezclas se tornaron oscuras sin pérdida total de la transparencia y con una superficie granular. Por otro lado, las mezclas en las cuales se utilizó arcilla modificada se tornaron blancas sin pérdida total de la transparencia y con una superficie lisa.

# GLOSARIO

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

**Arcilla.** Cualquier sedimento o depósito mineral que es plástico cuando se le humedece y consiste de un material granuloso muy fino, formado por partículas muy pequeñas cuyo tamaño es inferior a 2 micras.

**Clivaje.** Es la tendencia de un mineral a romperse a lo largo de una superficie plana. El término es usado para describir el arreglo geométrico producido por su rompimiento. El clivaje varía inversamente a la fuerza del enlace. Si los enlaces son fuertes el clivaje será malo y si el enlace es débil el clivaje será bueno.

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

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

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

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

**Exfoliar.** En un cristal, romper, separar a lo largo de determinados planos definidos por estructura molecular: puede exfoliarse en una dirección, o en varias como en la mica.

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

**Fibra.** Hilos o filamentos delgados producidos por la extrusión de un polímero fundido a través de pequeños orificios en una matriz.

**Hidrofílico.** Que tiene afinidad, atrae, adsorbe agua.

**Hidrofóbico.** Que carece de afinidad por, repele, no adsorbe agua.

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

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

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

**Órgano-arcilla.** Arcilla modificada químicamente con carácter hidrofóbico.

**Plástico.** Material sintético constituido por macromoléculas obtenidas por polimerización y que tiene la propiedad de ser fácilmente moldeable, además que puede tomar una forma determinada por medios mecánicos, únicamente auxiliados con una elevación de la temperatura.

**Puente de hidrogeno.** Atracción débil 5 Kcal/mol entre un átomo de hidrogeno unido a un elemento electronegativo no compartido a otro átomo.

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

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

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

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

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

**Tactoide.** Estructura formada por atracciones electroestáticas entre las laminas de arcilla por lo que forman pequeños grupos compactos.

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

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

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

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



## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- 1 *Polietilen Tereftalato (PET)*. Disponible en: [http://www.quiminet.com/ar3/ar\\_vcdzgtRsDF-todo-lo-que-queria-saber-del-pet.htm](http://www.quiminet.com/ar3/ar_vcdzgtRsDF-todo-lo-que-queria-saber-del-pet.htm). Fecha de consulta: 6/5/2010.
- 2 SEYMOUR B., Raimond; CARRAHER E., Charles: *Introducción a la química de los polímeros*. Traducción de Dr. Rogelio Areal. 3<sup>era</sup> edición. Editorial REVESTÉ, S.A., págs. 1-12, Barcelona, España 1995.
- 3 UNAM ;(15/02/2007); *Realizan en la UNAM la primera tecnología para reciclar plástico pet en el país*. Disponible en: <http://noticias.universia.net.mx/ciencia-nn-tt/noticia/2007/02/15/46097/realizan-unam-primera-tecnologia-reciclar-plastico-pet-pais.html>. Fecha de consulta: 5/9/2009.
- 4 Gao Fengge. *Clay/polymer composites: the story*. School of Biomedical and Natural Science, UK. Págs. 50-55 Noviembre 2004.
- 5 Carradini Elisangela, Ito Edson, Marconcini Jose, Treviño Carlos, Agnelli Jose, Mattoso Luiz. *Interfacial behavior of composites of recycled poly (ethylen terephthalate) and sugarcane bagasse fiber*. Polymer Testing 28 183-187 (2009).
- 6 Powell Clois, Bell Gary. *Physical properties of polymer/clay nanocomposites*. Current Opinion in Solid State and Materials Science 10 73-80 (2006).
- 7 Lai Mei-Chun, Chang Kung-Chin, Huang Wan-Chun, Hsu Sheng-Chieh, Yeh Jui-Ming. *Effect of swelling agent on the physical properties of PET-clay nanocomposite materials prepared from melt intercalation approach*. Journal of physics and chemistry of solids 69 1371-1374 (2008).
- 8 Mano Joao F. *Propiedades térmicas de los polímeros en la enseñanza de la ciencia de materiales e ingeniería estudio DSC sobre poli (tereftalato de etileno)*. Journal of materials education 28 155-270 (2003).
- 9 Calcagno C.I.W., Mariani C.M., Teixeira S.R., Mauler R.S. *The effect of organic modifier of the clay on morphology and crystallization properties of PET nanocomposites*. Polymer 48 966-974 (2007).

- 10 Ammala Anne, Bell Carmen, Dean Katherine. *Poly (ethylene terephthalate) clay nanocomposites: Improved dispersion based on an aqueous ionomer*. Composites science and Technology 68 1328-1337 (2008).
- 11 Litchfield David, Baird Donald. *The role of nanoclay in the generation of poly (ethylene terephthalate) fibers with improved modulus and tenacity*. Polymer 49 5027-5036 (2008).
- 12 Xu Xinfeng, Ding Yanfen, Qian Zhongzhong, Wang Feng, Wen Bin, Zhou Hu, Zhang Shimin, Yang Mingshu. *Degradation of poly (ethylene terephthalate)/clay nanocomposites during melt extrusion: Effect of clay catalysis and chain extension*. Polymer Degradation and Stability 94 113-123 (2009).
- 13 Yuan Xuepei, Li Chuncheng, Guan Guohu, Xiao Yaonan, Zhang Dong. *Thermal degradation investigation of poly (ethylene terephthalate)/fibrous silicate nanocomposites*. Polymer Degradation and Stability 93 466-475 (2008).
- 14 Hutt Lower. *Palygorskite occurrence in northwest Nelson, South Island, New Zealand*. New Zealand Journal of Geology and geophysics 35 325-330 (1992).
- 15 Thair Al-Ani, Olli Sarapaa. *Clay and clay mineralogy*. Geological Survey of Finland 25-28, 65-67 (2008).
- 16 P. SCHAFFER, James. *Ciencia y diseño de ingeniería de los materiales*, Compañía Editorial Continental. Primera edición en español. Capítulo 1, págs. 9, 10. Capítulo 6, págs. 198, 199. Capítulo 9, págs. 367-377, 386, 387. México 2000.
- 17 D. CALLISTER, William Jr. *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, Editorial Limusa Wiley. Segunda edición. Capítulo 2, págs. 26-32. Capítulo 6, págs. 133-135, 155-157. Capítulo 8, págs. 208,209. Capítulo 14, págs. 501-514. Capítulo 15, págs. 524-528, 532-535, 544-549, 563-567. México 2000.
- 18 MARTINEZ DE LAS MARIAS P., *Química y física de los altos polímeros y materias plásticas*. Ed. ALHAMBRA. Págs. 1-16. Madrid, España 1982.
- 19 SMITH, William F. *Fundamentos de las ciencias e ingeniería de los materiales*. Mc Graw Hill, Segunda edición. Capítulo 2, 39-41, 48, 49, 54-60. Capítulo 7, págs. 352-356. España 1993.
- 20 SHACKELFORD, James F. *Ciencia de materiales para ingenieros*. Pearson Education. Tercera edición. Capítulo 2, págs. 37, 38, 50, 51, 57, 61. Capítulo 3, págs. 106-108. Capítulo 9, págs. 432-437, 445, 450-452, 457, 458. México 1995.

- 21 ASKELAND, Donald R. *The science and engineering of materials*. Editorial Thomsom, Quinta edición. Capítulo 2, págs. 33, 39. Capítulo 16, págs. 564-571, 578-580, 586-596, 599-609. Unites States 2006.
- 22 MANGONON, Pat L. *Ciencia de los materiales: selección y diseño*. Pearson Education. Primera edición en español. Capítulo 1, págs. 20-22. Capítulo 15, págs. 667, 668, 671-674, 681-701, 710-715, 727-734. México 2001.
- 23 *Annual Book of ASTM Standards*. American National Standards Institute. Octava sección (plásticos). Volumen 08.01, págs. 46-58, 383-386. EUA 2000.
- 24 SOTO C. Enrique. *Estudio de la mezcla polimérica PET-EPDM*. Tesis de licenciatura, Facultad de Química, UNAM. Capítulo 1, págs. 11-14, 19-22, 23, 27, 28, 30, 31. México 2000.
- 25 *Clasificación de los Polímeros*. Disponible en: <http://es.scribd.com/doc/21872948/4/CLASIFICACION-DE-LOS-POLIMEROS>. Fecha de consulta: 13/2/2011.
- 26 *El ensayo de tracción*. Disponible en: <http://pdf.rincón-del-vago.com/ensayo-de-traccion.html>. Fecha de consulta: 5/2/2011.
- 27 EZQUIVEL G., Jair A. *Estudio de la mezcla de politereftalato de etileno y polietileno de alta densidad compatibilizada por medio de grupos funcionales anhídridos*. Tesis de licenciatura, Facultad de Química, UNAM. Capítulo 2, págs. 24-30, 87. México 2009.
- 28 ANGULO, F.L. *Caracterización fisicoquímica de los polímeros*. Primera edición, Limusa Grupo Noriega Editores. Págs. 59-65. México 1994.
- 29 HUERTA C. Pedro A. *Estudio de la fractura de PET-SBRg termodinámica de la mezcla*. Tesis de licenciatura, Facultad de Química, UNAM. Capítulo 2, págs. 30-35, Apéndice IV, págs. 131-137. México 1999.
- 30 B.J., Hunt; M.I, James. *Polymer Characterization*. A John Wiley sons, INC., PUBLICATION. Págs. 333-356, 814-825, 832-837. New Jersey, USA 2008.
- 31 MARTINEZ N., Nuria, *Termodinámica y cinética de sistemas alimento- entorno*. Editorial Universidad Politécnica de Valencia. Capítulo 9, págs. 233-235. España 1998.
- 32 MUNK, Petr, *Introduction to Macromolecular Science*. Editorial John Wiley & Sons. Pages 472,473. U.S.A. 1989.
- 33 MATTEINI, Mauro; ARCANGELO, Moles. *Ciencia y restauración. Método de investigación*. Editorial Nerea. Capítulo 15, págs. 151- 153. Andalucía, España 2001.
- 34 SKOOG, Douglas A. *Principios de análisis intrumental*. Mc Graw Hill, quinta edición. Capítulo 31, págs. 864-874. Madrid, España 2001.

- 35 NIN, Gerardo. *Introducción a la microscopia electrónica aplicada a las ciencias biológicas*. Fondo de Cultura Económica. Capítulo 3, págs. 93-109. UNAM, Facultad de Ciencias. México 2000.
- 36 MUSEUM OF SCIENCE, *Scanning Electron Microscope*. Disponible en: <http://www.mos.org/sln/sem/>. Fecha de consulta: 20/12/2009.
- 37 SEVERS, E.T., *Rheology of polymer*. Reinhold Publishing Corporation. Págs. 1-7, 12-21, 27-35, 96, 105. New York, U.S.A 1962.
- 38 GOODWIN, Jim W.; HUGHES, Roy W., *Rheology for Chemists: an introduction*. Royal Society of Chemistry. Págs. 101-104. Gran Bretaña 2000.
- 39 MORRISON, Faith A., *Understanding Rheology*. Oxford University Press, págs. 397-401. U.S.A 2001.
- 40 SAVGORODNY V.K., *Transformación de plásticos*. Traducción del Ign.Luis Uralde. Editorial Gustavo Gili, S.A. Págs. 41-52, 180, 182, 191-193. Barcelona, España 1978.
- 41 BESOAIN, Eduardo. *Mineralogía de arcillas de suelos*. Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura. Capítulo 4, págs. 483-491. San José, Costa Rica, IICA 1985.
- 42 GARCÍA, Emilia; SUÁREZ, Mercedes, *Las arcillas: propiedades y usos*. Universidad de Salamanca, Madrid. Fecha de consulta: 10/01/2010. Disponible en: <http://campus.usal.es>
- 43 *Anhídrido Maléico*, Ministerio de Ambiente, Viviendo y Desarrollo Territorial, República de Colombia. Fecha de consulta 10/01/2010. Disponible en: <http://www.minambiente.gov.co/documentos/Guia6.pdf>
- 44 CEVADA A., Enrique. *Estudio del efecto de nanopartículas de arcilla en compuesto a base de polipropileno*. Tesis de maestría, Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM. Capítulo 1, págs. 32-34, 37. México 2010.
- 45 *¿Qué es el PET?*. Disponible en: <http://www.textoscientificos.com/polimeros/pet>. Fecha de consulta: 6/5/2010.
- 46 CALDERAS G., Fausto. *Reología del fundido de la mezcla PET-SBR funcionalizado con anhídrido maléico*. Tesis de licenciatura, Facultad de Estudios Superiores Zaragoza, UNAM. Capítulo 1, págs. 11, 12, 14. México 1999.
- 47 PINNAVAIA; BEALL G.W., *Polymer-Clay Nanocomposites*. John Wiley & Son Ltd. Págs. 173-188. New York, U.S.A 2000.

- 48 VILLANUEVA R., Pilar, *Materiales Nanocompuestos basados en polietileno y filosilicatos laminares obtenido por mezclado en fundido. Estructura y propiedades*. Tesis doctoral Universidad Jaume I. Capítulo 2, págs. 44-50. Castellón 2009.
- 49 *Propiedad de los materiales*. Programa de Tecnología Mecánica. Universidad Tecnológica de Pereira. Disponible en: <http://www.buenastareas.com/ensayos/Ensayos-De-Las-Propiedades-Quimica-De/752673.html>. Fecha de consulta: 20/11/2010.
- 50 Roldan F., Blanca I. *Materiales Nanocompuestos a Base de Polietileno de Alta Densidad y Arcillas Bentonitas Químicamente Modificadas*. Tesis de licenciatura, Facultad de estudios superiores Zaragoza, UNAM. Capítulo 2, págs. 49-52. México 2007.
- 51 Rodríguez M., Julián, *Procesos Industriales para Materiales no Metálicos*. Editorial VISION NET. Segunda edición. Capítulo 1, págs., 22, 23. Madrid, España 2006.
- 52 White I., James, *Twin screw extrusion*. Editorial Hanser Publisher. Págs. 4-20 (1990).