TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: **MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS**

AUTOR: **ESPERANZA ELIZABETH MARTÍNEZ SEGOVIA** **FIRMA** _____

TITULO: **Síntesis de nanopartículas de CuO y ZnO y preparación de nanocompuestos a base de HIPS, ABS y MBS mediante polimerización vía extrusión reactiva.**

ASESOR: **Dra. Rebeca Betancourt Galindo** **FIRMA** _____

El Centro de Investigación en Química Aplicada clasifica el presente documento de tesis como ABIERTO.

Un documento clasificado como Abierto se expone en los estantes del Centro de Información para su consulta. Dicho documento no puede ser copiado en ninguna modalidad sin autorización por escrito del Titular del Centro de Información o del Director General del CIQA.

Saltillo, Coahuila, a **25** **de** **enero** **de** **2012**

CENTRO DE INVESTIGACION EN QUIMICA APLICADA

Sello de la Institución

Dr. Juan Méndez Nonell
Director General del CIQA

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA
Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros

TESIS

Síntesis de nanopartículas de CuO y ZnO y preparación de nanocompuestos a base de HIPS, ABS y MBS mediante polimerización vía extrusión reactiva

Presentada por:

ESPERANZA ELIZABETH MARTÍNEZ SEGOVIA

Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

Asesorada por:

Dra. Rebeca Betancourt Galindo

SINODALES

Dra. Veronica Corral Flores
Presidente

Dr. Luis Alfonso García Cerda
Secretario

Dr. Yibran Perera Mercado
Vocal

Saltillo, Coahuila **Enero, 2012**

DECLARACIÓN

Declaro que la información contenida en la Parte Experimental así como en la Parte de Resultados y Discusiones de este documento y que forman parte de las actividades de investigación y desarrollo realizadas durante el período que se me asignó para llevar a cabo mi trabajo de tesis, será propiedad del Centro de Investigación en Química Aplicada.

Saltillo, Coahuila a 25 de enero de 2012

ESPERANZA ELIZABETH MARTÍNEZ SEGOVIA

Nombre y Firma

No. 6

CENTRO DE INVESTIGACION EN QUIMICA APLICADA

Los suscritos, Director General del Centro de Investigación en Química Aplicada y la Coordinadora del Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros del CIQA, hacen constar que en el libro de Actas No. 4 en el Folio No. 6 (Seis) existe un acta de Examen Final presentado por la I.Q. ESPERANZA ELIZABETH MARTÍNEZ SEGOVIA para obtener el grado de Maestro en Tecnología de Polímeros.

En la Ciudad de Saltillo, Coahuila, México, a los veinticinco días del mes de enero del año dos mil doce, siendo las 10:30 horas, se reunieron en la sala de juntas del edificio de posgrado de este Centro de Investigación los señores: Dra. Veronica Corral Flores (Presidente), Dr. Luis Alfonso García Cerda (Secretario), Dr. Yibran Perera Mercado (Vocal), quienes fueron designados por el Comité de Posgrado del Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros para integrar el Jurado Calificador y a fin de efectuar el examen que para obtener el grado de Maestría en Tecnología de Polímeros sustentó la I.Q. ESPERANZA ELIZABETH MARTÍNEZ SEGOVIA. La cual comprobó haber cumplido con los requisitos académicos necesarios y presentó la tesis titulada: "Síntesis de nanopartículas de CuO y ZnO y preparación de nanocompuestos a base de HIPS, ABS y MBS mediante polimerización vía extrusión reactiva", que fue desarrollada bajo la dirección de la Dra. Rebeca Betancourt Galindo.

Se procedió a iniciar este examen, sometiendo a la sustentante a los interrogatorios de rigor sobre diferentes aspectos del trabajo de investigación. Una vez discutidos todos los aspectos del examen, el Jurado resolvió hacer saber a la I.Q. ESPERANZA ELIZABETH MARTÍNEZ SEGOVIA que fue APROBADA en su Examen de Grado.

Con lo anterior se dio por terminado el acto y en cumplimiento a lo dispuesto por los preceptos legales y reglamentos, firmaron el acta los Señores Sinodales, ante la presencia del Secretario del Jurado a los veinticinco días del mes de enero del año dos mil doce.

Para los fines legales correspondientes, se extiende la presente acta, firmando los que en dicho Examen Final intervinieron.

PRESIDENTE _____ VOCAL _____

SECRETARIO _____

ATENTAMENTE

Director General
Dr. Juan Méndez Nonell

Coordinadora de Posgrado
M.C. Gladys de los Santos Villarreal

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

"Síntesis de nanopartículas de CuO y ZnO y preparación de nanocompuestos a base de HIPS, ABS y MBS mediante polimerización vía extrusión reactiva."

Para obtener el grado en:

MAESTRO EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

Presenta:

ESPERANZA ELIZABETH MARTINEZ SEGOVIA

Asesor:

Dra. Rebeca Betancourt Galindo

Saltillo, Coah. Enero 2012

RESUMEN

En el presente trabajo de investigación se reporta la síntesis de nanopartículas de óxidos metálicos de CuO y ZnO, así como la elaboración de nanocompuestos incorporándolas dentro de tres distintas matrices poliméricas como son: Poliestireno de alto impacto (HIPS), terpolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) y metil-metacrilato-butadieno-estireno (MBS). Diferentes técnicas de caracterización, tales como: difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de transmisión (MET), cromatografía de permeación en gel (GPC), resistencia al impacto (RI), análisis termogravimétrico (TGA), análisis dinámico-mecánico (DMA) y absorción atómica (AA), fueron utilizadas para llevar a cabo la evaluación de las propiedades de las distintas nanopartículas y de los nanocompuestos finales obtenidos.

Las rutas de síntesis de las nanopartículas fueron vía: (1) método de hidrólisis oxidativa para el CuO y (2) por el método de precipitación para el caso del ZnO. Las NP´s de CuO presentaron una estructura cristalina monoclínica y poseen morfologías tipo agujas. Para el caso de las NP´s de ZnO la fase cristalina identificada fue la hexagonal, y estas partículas poseen morfologías esferoidales. Ambos sistemas sintetizados fueron utilizados en la preparación de los nanocompuestos mediante la técnica de extrusión reactiva (REX).

Mediante la técnica de MET se obtuvieron micrografías, en las que no se observa con claridad en cuál de las dos fases (dispersa o continua) se incorporaron las nanopartículas de CuO y ZnO. Para los tres sistemas de nanocompuestos obtenidos se obtuvieron morfologías tipo “salame” característica de las resinas de alto impacto. La estabilidad térmica en los nanocompuestos mejoró a partir de la incorporación de las NP’s, observándose los mejores resultados con las NP’s de ZnO, esto se presento en los tres sistemas de nanocompuestos preparados.

Los resultados de DMA indican que el desarrollo morfológico y la cantidad de partículas elastoméricas presentes en cada sistema sintetizado, ocasiona un cambio en el área bajo la curva en tan δ. En los resultados obtenidos a partir de la cromatografía de permeación en gel para los nanocompuestos HIPS y ABS se aprecia un aumento en el peso molecular (Mw) con la incorporación de NP’s de ZnO y CuO. Por otra parte, para el sistema MBS la incorporación

de NP´s de ZnO presentó un ligero cambio en el valor del peso molecular (Mw), sin embargo las NP's de CuO ocasionaron una disminución en el peso molecular (Mw). Es importante mencionar, que dichos cambios ocurrieron por la interacción de las NP's con los radicales libres que genera tanto el monómero como el iniciador utilizados para cada sistema, de acuerdo a lo reportado previamente en la literatura para sistemas semejantes [98, 102, 103].

La resistencia al impacto (R.I.) en los nanocompuestos (HIPS, ABS y MBS) en los que se dispersaron las NP's inorgánicas de ZnO y CuO, se mejoró debido a la morfología desarrollada y a las características de las oclusiones presentes dentro de las morfologías. El porcentaje de gel aumenta por la cantidad de fase elastomérica presente en cada material, lo cual se refleja en cambios en la resistencia al impacto.

El resultado de Absorción Atómica indica que la cantidad de NP's inorgánicas fue suficiente como para generar cambios en las propiedades térmicas, mecánicas así como en la morfología de los nanocompuestos.

ÍNDICE

RESUMEN ..... *i*

ÍNDICE ..... *ii*

ÍNDICE DE FIGURAS ..... *vii*

INDICE DE TABLAS ..... *vii*

ÍNDICE DE ABREVIACIONES ..... *vii*

1. INTRODUCCION *1*

2. JUSTIFICACION *3*

3. HIPÓTESIS *4*

4. OBJETIVO *5*

4.1. OBJETIVOS PARTICULARES *5*

5. ANTECEDENTES *6*

5.1. NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDOS METÁLICOS *6*

5.1.1. NANOPARTÍCULAS DE OXIDO CÚPRICO (CuO) *7*

5.1.1.1. Estructura Cristalina de las NP's de CuO *7*

5.1.1.2. Métodos de síntesis para preparar NP's CuO *8*

5.1.1.2.1. Hidrólisis oxidativa *8*

5.1.2. NANOPARTÍCULAS DE OXIDO DE ZINC (ZnO) *9*

5.1.2.1. Estructura Cristalina de las NP's de ZnO *10*

5.1.2.2. Métodos de síntesis para preparar NP's de ZnO *11*

5.1.2.2.1. Método por Precipitación *11*

5.2. RESINAS ESTIRENICAS MODIFICADAS CON HULE *12*

5.2.1. Poliestireno de Alto Impacto (HIPS) *12*

5.2.2. Metacrilato de Metilo (MMA) Butadieno (B) y Estireno (ST) (MBS) *13*

5.2.3. Acrilonitrilo Butadieno Estireno (ABS) *14*

5.3. FORMACIÓN DE LA ESTRUCTURA MORFOLÓGICA EN RESINAS DE ALTO IMPACTO 15

5.4. INCORPORACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDOS METÁLICOS EN MATRICES POLIMÉRICAS DE ALTO IMPACTO EMPLEANDO REX 20

6. DESARROLLO EXPERIMENTAL 27

6.1. REACTIVOS PARA SÍNTESIS DE NP's DE ÓXIDOS METÁLICOS Y PREPARACIÓN DE NANOCOMPUESTOS 27

6.2. PREPARACIÓN DE NP's DE CuO 28

6.2.1. Hidrólisis Oxidativa 28

6.3. PREPARACIÓN DE NP's DE ZnO 29

6.3.1. Método por Precipitación 29

6.4. PREPARACIÓN DE NANOCOMPUESTOS EMPLEANDO REX 30

6.5. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN 33

6.5.1. Difracción de rayos X (XRD) 33

6.5.2. Espectroscopía de infrarrojo (FTIR) 33

6.5.3. Microscopía electrónica de transmisión (MET) 33

6.5.4. Resistencia al impacto (R.I.) 34

6.5.5. Análisis mecánico dinámico (DMA) 34

6.5.6. Análisis termogravimétrico (TGA) 35

6.5.7. Cromatografía de permeación en gel (GPC) 36

6.5.8. Espectroscopía de Absorción Atómica 36

7. RESULTADOS y DISCUSIONES 38

7.1. OBTENCIÓN DE NP'S DE CuO y ZnO 38

7.1.1. Difracción de rayos-X (XDR) para CuO y ZnO 38

7.1.2. Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR) para CuO y ZnO 40

7.1.3. Microscopía electrónica de transmisión (MET) para CuO y ZnO 42

7.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS NANOCOMPUESTOS OBTENIDOS POR REX (HIPS, ABS y MBS) INCORPORANDO NP's DE CuO Y ZnO *46*

7.2.1. Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) *46*

7.2.2. Análisis Termogravimétrico (TGA) *51*

7.2.3. Análisis Dinámico Mecánico (DMA) *55*

7.2.4. Cromatografía de permeación en gel (GPC) *62*

7.2.5. Resistencia al Impacto (R.I.) y Porcentaje de Gel *64*

7.2.6. Espectroscopía de Absorción Atómica (AA) *70*

8. CONCLUSIONES *73*

9. TRABAJO A FUTURO *74*

10. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS *75*

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura Cristalina de óxido cúprico. 7

Figura 2. Estructuras cristalina hexagonal tipo Wurtzite de ZnO. Las esferas gris y negras representan los átomos de Zn y O respectivamente. 10

Figura 3. Diferentes estructuras morfológicas que se pueden obtener en el proceso de polimerización en resinas de alto impacto. 17

Figura 4. Esquema morfológico de ABS (con oclusiones de SAN en la fase de hule). 18

Figura 5. Mecanismo de absorción de energía de impacto en una probeta a través de microfisuramiento o fractura. 19

Figura 6. Configuración empleada en la preparación de nanocompuestos por extrusión reactiva (HIPS, ABS y MBS). 23

Figura 7. Elementos de transporte pertenecientes a una configuración de un extrusor doble husillo interconectado co-rotatorio. 24

Figura 8. Elementos de mezclado y/o amasado pertenecientes a una configuración de un extrusor doble husillo interconectado co-rotatorio. 25

Figura 9. Tipo de mezclado dependiendo del ancho en los discos de amasado. 25

Figura 10. Comportamiento y estabilidad del flujo por extrusión reactiva. 26

Figura 11. Esquema del sistema para la síntesis de nanopartículas de CuO. 29

Figura 12. Esquema del sistema para la síntesis de nanopartículas de ZnO. 30

Figura 13. Representación gráfica del comportamiento dinámico-mecánico de resinas de alto impacto, en función de la temperatura. 35

Figura 14. Espectro de difracción de rayos-X obtenido para NP's de CuO. 39

Figura 15. Espectro de difracción de rayos-X obtenido para NP's de ZnO. 40

Figura 16. Espectro de NP's de CuO obtenido por análisis de FTIR. 41

Figura 17. Espectro de NP's de ZnO obtenido por análisis de FTIR. 42

Figura 18. Micrografía de NP's de CuO obtenidas por MET. 43

Figura 19. Histograma de la distribución de tamaño de partícula. 43

Figura 20. Micrografía de NP's de ZnO obtenidas por MET. 44

Figura 21. Histograma de la distribución de tamaño de partícula ZnO 45

Figura 22. Micrografía del sistema MBS/Bco. 46

Figura 23. Micrografía del nanocompuesto MBS/ZnO. 47

Figura 24. Micrografía del nanocompuesto MBS/CuO. 47

Figura 25. Micrografía para el sistema ABS/Bco. 48

Figura 26. Micrografía del nanocompuesto ABS/CuO. 48

Figura 27. Micrografía del nanocompuesto ABS/ZnO. 49

Figura 28. Micrografía del sistema HIPS/Bco. 49

Figura 29. Micrografías del nanocompuesto HIPS/CuO. 50

Figura 30. Micrografía del nanocompuesto HIPS/ZnO. 50

Figura 31. Termograma correspondiente al sistema ABS/Bco, ABS/CuO y ABS/ZnO. 52

Figura 32. Termograma correspondiente al sistema HIPS/Bco, HIPS/CuO y HIPS/ZnO. 53

Figura 33. Termograma correspondiente al sistema MBS/Bco, MBS/CuO y MBS/ZnO. 53

Figura 34. Grafica E' y tan δ vs Temperatura (°C) para los sistemas ABS/Bco, ABS/CuO y ABS/ZnO. 57

Figura 35. Grafica E' y tan δ vs Temperatura (°C) para los sistemas HIPS/Bco, HIPS/CuO y HIPS/ZnO. 59

Figura 36. Grafica E' y tan δ vs Temperatura (°C) para los sistemas de MBS/Bco, MBS/CuO y MBS/ZnO. 61

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Reactivos empleados para síntesis de NP's inorgánicas. 27

Tabla 2. Reactivos empleados para la preparación de nanocompuestos. 28

Tabla 3. Concentraciones empleadas (phr) para el sistema HIPS. 31

Tabla 4. Perfil de Temperatura (°C) para los sistemas de HIPS. 31

Tabla 5. Concentraciones empleadas (phr) para el sistema ABS. 31

Tabla 6. Perfil de Temperatura (°C)para los sistemas de ABS. 32

Tabla 7. Concentraciones empleadas (phr) para el sistema MBS. 32

Tabla 8. Perfil de Temperatura (°C) para los sistemas de MBS. 32

Tabla 9. Resultados TGA, temperaturas al 10 y 50 % de pérdida en peso para sistemas ABS, HIPS y MBS con y sin NP's. 54

Tabla 10. Relación de resultados de pesos moleculares (Mw) obtenidos por GPC. 64

Tabla 11. Resultado de R.I. y porcentaje de Gel. 67

Tabla 12. Contenido de NP's inorgánicas en los nanocompuestos por AA. 72

ACRÓNIMOS

ABS	Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno
AN	Acrilonitrilo
B	Butadieno
CuO	Óxido de Cobre
HIPS	Poliestireno de alto impacto
MBS	Metacrilato de metilo-Butadieno-Estireno
MET	Microscopía Electrónica de Transmisión
MMA	Metil-Metacrilato
NP's	Nanopartículas
PB	Polibutadieno
PB-g-PS	Copolímero de injerto poli(butadieno-estireno)
PS	Poliestireno
REX	Extrusión reactiva
SAN	Copolímero Estireno-Acrilonitrilo
St	Estireno
St-BMA	Copolímero de estireno-butil-metacrilato
SMMA	Copolímero Metil-Metacrilato-Estireno
St-MMA	Copolímero libre Estireno-Metil-metacrilato
St-MMA-g-PB	Terpolímero de injerto Estireno-Metil-metacrilato-polibutadieno
St/PB	Fase estireno-polibutadieno
St/PS	Fase estireno-poliestireno
UV	Ultravioleta
ZnO	Óxido de Zinc

1. *INTRODUCCION*

El desarrollo de materiales nanocompuestos es un punto clave en la nanotecnología además de ser muy importante comercialmente hablando, siendo ésta una de las áreas de investigación, en la cual se ha tenido un gran desarrollo en la última década. El uso de los plásticos y la tendencia de substituir piezas metálicas por piezas plásticas se ha ido incrementando, debido a las diversas ventajas que tienen éstos con respecto a los metales, como son su bajo costo, bajo peso y su gran versatilidad para ser procesados por moldeo y extrusión. Cuando se combinan las propiedades de materiales poliméricos y de metales a escala nanométrica se pueden obtener nuevos materiales compuestos con nuevas propiedades que permitan incursionar en áreas como la automotriz, eléctrica entre otras.

Ahora bien, el poliestireno (PS) es considerado como un polímero termoplástico, amorfo, duro y con elevada transparencia, brillo, procesabilidad y bajo en costo, pero con deficiente respuesta mecánica. Deficiencia que se mejora cuando es reforzado con un hule dando lugar al desarrollo de materiales. Dentro de los materiales derivados del poliestireno los más importantes son: Poliestireno de alto impacto (HIPS), terpolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) y terpolímeros de metil metacrilato-butadieno-estireno (MBS) [1]. Una vez realizada la modificación, el material que se obtiene forma una matriz rígida constituida de poliestireno, en la cual se encuentran dispersas partículas de hule que a su vez constituyen un sistema heterogéneo; la matriz que se forma se encuentra constituida por el hule y las oclusiones (gotas) del PS [2]. Estos materiales pueden ser definidos como materiales compuestos, en los cuales se encuentran partículas de hule con morfologías definidas, dispersas en la matriz de PS para él HIPS, del copolímero estireno-acrilonitrilo (SAN) para el ABS o del metil-metacrilato-estireno (SMMA) para el MBS respectivamente. Cabe mencionar que la morfología desempeña un papel muy importante, en cuanto a las dimensiones de la fase dispersa lo cual puede generar cambios en las propiedades finales del nanocompuesto para lograr un gran éxito comercial [3, 4].

Considerando la demanda que presentan los materiales antes mencionados, en los últimos años los productores de las materias primas y las industrias procesadoras de productos plásticos se han interesado por métodos que permitan la síntesis continua y la rápida modificación de

polímeros. Razón por la cual se considera la extrusión reactiva como un proceso adecuado que permite tener un mejor control en reacciones químicas donde se manejan medios altamente viscosos, además de tener la ventaja de incorporar elementos que permitan tener un mezclado homogéneo. Estas ventajas de REX, podrían permitir el acceso a nuevos nanocompuestos poliméricos basados en HIPS, ABS y MBS, en donde se encuentren alojadas nanoestructuras con determinada relación como la relación de área, superficie/volumen, la morfología y el tamaño [5, 6, 7].

Así entonces, la posibilidad de obtener nuevos nanocompuestos conlleva a producir cambios que permiten mejorar sustancialmente sus propiedades físicas, térmicas, mecánicas y morfológicas, las cuales influyen en el desempeño final. Ampliando el panorama de aplicaciones como son: sensores, protectores UV, utensilios, mobiliario y dispositivos en el área médica, sistemas de liberación de fármacos, entre muchos otros. [8,9]. En este proyecto se planteó la síntesis de dos nanopartículas inorgánicas, empleando diferentes rutas de síntesis como hidrólisis oxidativa para óxido cúprico (CuO) y el método de precipitación para óxido de zinc (ZnO). Posteriormente, se usó un extrusor doble husillo corrotatorio con una configuración predeterminada, como reactor de polimerización para la obtención de nanocompuestos (HIPS, ABS y MBS). Las cantidades tanto de monómero y de hule fueron diferentes para cada sistema (HIPS, ABS y MBS), la cantidad de partículas inorgánicas en cada sistema fue de 0.5 phr (partes en peso por 100 partes de resina). Las propiedades del nanocompuesto final dependieron de la morfología final de la fase dispersa, la cual fue determinada durante el proceso de polimerización.

2. *JUSTIFICACION*

Investigaciones recientes acerca de la preparación de nanocompuestos se han orientado a la preparación de materiales a base de HIPS, ABS y MBS a partir de la incorporación de nanopartículas de óxidos metálicos como CuO y ZnO, para la obtención de sistemas híbridos con propiedades mecánicas mejoradas en comparación a los sistemas base sin nanopartículas [8 – 9].

En la actualidad, se ha avanzado en el estudio de la obtención de partículas de tamaños nanométrico y con diferentes morfologías, sin embargo, hasta el momento son pocos los trabajos científicos reportados y relacionados con la obtención de nanocompuestos poliméricos del tipo: HIPS, ABS y MBS vía polimerización extrusión reactiva (REX) donde se incorporan nanopartículas de óxidos metálicos sintetizadas por precipitación, lo que hace que el presente trabajo tenga un aporte científico importante en el área de los materiales compuestos de matrices poliméricas.

Existen polímeros como el PS que se considera un material termoplástico, dúctil y transparente que al ser reforzado con hule genera materiales compuestos como el Poliestireno de alto impacto (HIPS), y terpolímeros como: acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) y metil metacrilato-butadieno-estireno (MBS), cada uno de ellos puede ser procesado por diferentes métodos y de igual manera empleando diferentes monómeros, teniendo la ventaja de manejar la composición de los monómeros base, de acuerdo al valor de resistencia al impacto final que se desea obtener, lo cual definirá la aplicación final de estos materiales.

Un método que permite llevar a cabo polimerizaciones que involucran la manipulación de este tipo de materiales es la extrusión reactiva (REX), proceso que permite manejar medios altamente viscosos considerando además la incorporación de cargas como lo son partículas inorgánicas, manejar altos esfuerzos de corte, tener un buen mezclado así como mejorar la transferencia de calor por la alta relación entre el área y el volumen que se maneja en el equipo.

3. HIPÓTESIS

Se espera producir cambios en las propiedades térmicas y mecánicas, así como en la morfología de los nanocompuestos a base de matrices de resinas de alto impacto como: HIPS, ABS y MBS cuando se les incorporan, NP's como CuO y ZnO con distintas morfologías empleando una cantidad constante de NP's.

4. OBJETIVO

Preparar materiales nanocompuestos a base de resinas de alto impacto como: HIPS, ABS y MBS, con NP's de óxidos metálicos como ZnO y CuO, para estudiar el efecto sobre las propiedades mecánicas y térmicas, al igual que su morfología, cuando se emplea una concentración constante de nanopartículas.

4.1.OBJETIVOS PARTICULARES

1. Sintetizar NP's de ZnO mediante el método de precipitación y CuO por el método de hidrólisis oxidativa y realizar su caracterización estructural y morfológica.

2. Preparar nanocompuestos a base de resinas poliméricas como: HIPS, ABS y MBS incorporando las NP's previamente sintetizadas.

3. Caracterizar los nanocompuestos para evaluar sus propiedades térmicas y mecánicas así como las estructuras morfológicas finales.

5. *ANTECEDENTES*

5.1.NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDOS METÁLICOS

Debido a las diferentes estructuras y tamaños que presentan las nanopartículas cuando son sintetizadas empleando diversas rutas de síntesis permite que se puedan desarrollar nuevos materiales, lo cual crea un vínculo entre la ciencia y la tecnología. Sin embargo, sus características aún se siguen estudiando lo cual obliga a entender el progreso significativo de sus propiedades: forma, tamaño y aplicación, incluyendo la parte teórica y práctica, por todo esto constituyen la mayoría de la clasificación de los nanomateriales. La dimensión de las nanopartículas puede variar entre 1 y 100 nanómetros. Tanto el tamaño como la morfología de las nanopartículas, les otorga una relación especifica de área, superficie y volumen, lo que permite que ocurran cambios en sus propiedades mecánicas [14], térmicas [15], ópticas [16] y eléctricas [17] cuando se combinan con materiales poliméricos. Lo anterior ha despertado el interés científico por vincular materiales de gran volumen con moléculas y estructuras de nivel atómico, debido a que actualmente; existe una gran variedad de nanopartículas que se relacionan con nanotubos de carbono, fibras, arcillas, alambres, entre otros además de nanopartículas metálicas como el oro, titanio, plata, cobre y zinc, con tamaño, forma, geometría y superficie características que se encuentran en función del método de síntesis por el que se obtienen [18]. Uno de los objetivos principales en el área de los nanomateriales es construir un puente de enlace entre la teoría de estudio de materiales poliméricos y el estudio de un sistema de materiales que involucre nanopartículas inorgánicas, para obtener materiales con propiedades sinérgicas que permitan su aplicación y desarrollo en áreas importantes como la medicina, electrónica, entre otras [19].

En lo que se refiere a las nanopartículas de CuO y ZnO, se ha desarrollado un gran interés científico en los últimos años, pues además de presentar propiedades físicas y mecánicas poseen propiedades antimicrobianas [19,20,21]. Dichas propiedades se caracterizan por la interacción que presentan con microorganismos, inhibiendo su crecimiento o causando un efecto biocida, además de ser consideradas como una alternativa en el desarrollo de antibióticos [22].

5.1.1. NANOPARTÍCULAS DE OXIDO CÚPRICO (CuO)

El óxido cúprico (CuO) es un material sólido de tonalidad marrón obscuro o negro además de presentar conductividad térmica y eléctrica, tiene una estrecha banda gap entre 1.9 – 2.1 eV, es considerado como un material semiconductor tipo-p. En el ámbito industrial, se le considera como un material prometedor debido a las propiedades únicas que presenta y por la variedad de aplicaciones prácticas, como lo es la conversión de energía solar a energía química y/o eléctrica, superconductores de alta temperatura, interruptores ópticos, entre otros. [23,24]. Sin embargo, la síntesis y el estudio de nano estructuras de CuO puede ser de importancia tanto fundamental como práctica [25]. Otra de las aplicaciones que presenta el óxido cúprico es en productos de consumo como fundas de almohadas y calcetines, debido a sus propiedades cosméticas y antimicrobianas [26]. Es bien conocido, que los nanocristales inorgánicos son un modelo de referencia para la nanotecnología; lo que hace que se puedan sintetiza a nano escala.

5.1.1.1. Estructura Cristalina de las NP's de CuO

El CuO presenta una estructura cristalina monoclínica [27] (Fig. 1) recientemente las nanoestructuras de CuO han sido estudiadas por diversos métodos de síntesis, a partir de los cuales se han obtenido diferentes morfologías de tipo alambres, cordones, agujas, fibras, tubos y/o plaquetas. Existen trabajos en los que se reporta que el cambio en la morfología de las nanopartículas obtenidas se debe al método de síntesis empleado, por lo que el precursor, la temperatura y la naturaleza del medio propuestos son factores clave en la ruta de síntesis [28-31].

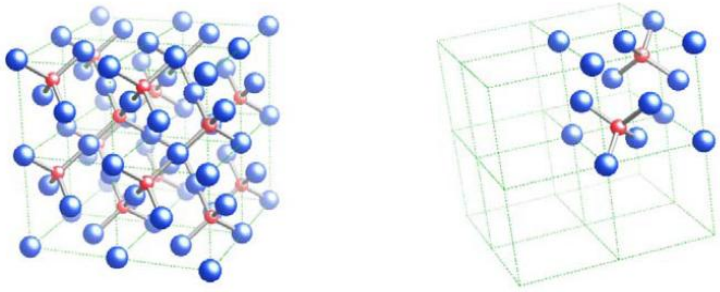

Figura 1. Estructura Cristalina de óxido cúprico.

5.1.1.2. Métodos de síntesis para preparar NP's CuO

Las nanopartículas de CuO han sido sintetizadas por diversos métodos, dentro de los cuales se presentan inconvenientes para su obtención [30,31]. Métodos químicos como reducción y/o oxidación química [32-37], deposición química de vapor (CVD) [38], técnicas electroquímicas [39-42], hidrólisis oxidativa [29], descomposición o reducción térmica [43,44] entre otros, permiten sintetizar nanopartículas de CuO, controlando parámetros de reacción como la temperatura, relación molar de los componentes, agitación, solvente y precursor, dando lugar a la obtención de partículas de tamaño nanométrico y morfología controlada. El método de síntesis que se empleo en el presente trabajo es el método de hidrólisis oxidativa el cual será brevemente explicado.

5.1.1.2.1. Hidrólisis oxidativa

Este tipo de método permite obtener óxidos metálicos mediante reacciones heterogéneas en medio acuoso por encima de los 100 °C, empleando un sistema cerrado donde al calentar por encima del punto de ebullición se genera una presión superior a la atmosférica (normalmente moderada). El líquido habitual que se emplea es agua, sin embargo se pueden usar otros medios líquidos como disolventes orgánicos. El objetivo de la técnica es tener una mejor disolución de los componentes en el sistema logrando la disolución y la reacción de especies poco solubles en condiciones habituales. También se pueden emplear especies como carbonatos, hidróxidos, ácidos, oxidantes o reductores, complejos entre otros, los cuales potencializan la capacidad de disolución del agua en una u otra dirección. Además de que el agua a elevadas temperaturas y presión normal, puede actuar como un agente reductor (liberando oxígeno), presentando variaciones en el estado de oxidación de los elementos implicados en el método de síntesis. Cabe mencionar que en este tipo de métodos se emplea un gradiente de temperatura para el crecimiento de los cristales, en donde los productos de la reacción son transportados de un estado de mayor solubilidad a otro de menor; usualmente desde una región caliente a otra fría [29-30].

5.1.2. NANOPARTÍCULAS DE OXIDO DE ZINC (ZnO)

El ZnO se considera un material semiconductor tipo II-IV, por la diferencia de electronegatividades entre el Zn y el O, se produce un alto grado de ionicidad en su enlace, convirtiéndolo en uno de los compuestos más iónicos de la familia. Lo anterior provoca que exista cierta repulsión entre las nubes electrónicas, provocando que la estructura cristalina hexagonal tipo Wurtzita sea la más estable. Esto ha generado gran interés en diversas investigaciones por lo que se considera un material con aplicaciones en el área científica e industrial [45,46]. Debido a sus propiedades físicas, catalíticas, foto-catalíticas, ópticas y eléctricas, el ZnO es un material prometedor en el desarrollo de componentes para aplicaciones optoelectrónicas. Se considera un semiconductor con una banda gap de 3.37 eV [47], presentando conductividad eléctrica, una alta transmisión óptica visible y alta reflectancia en el infrarrojo, además de buena estabilidad térmica y química [45,46].

Debido a estas propiedades el ZnO se considera como un material emisor de luz ultravioleta (UV). Como semiconductor es transparente y atractivo para posibles aplicaciones novedosas en circuitos integrados de electrónica transparente, tecnología que se espera puede reemplazar a las existentes [48].

Las propiedades antimicrobianas del ZnO y considerando que las necesidades a largo plazo en varios plásticos, caucho y materiales compuestos se han incrementado en los últimos años, es la razón por la cual los nanomateriales deben presentar una longevidad rentable en cuanto a su actividad, incluso en ambientes hostiles y aún después de la historia térmica significativa que los separa de los biocidas orgánicos más inestables. El ZnO tiene la característica de poder ser empleado en formulaciones de productos termoplásticos que posteriormente son procesados por técnicas como moldeo por inyección, extrusión, soplado, termoformado u otras técnicas típicas de la fabricación de plásticos. La solicitud de piezas plásticas con características antimicrobianas es aplicable a juguetes de niños, camisas y partes internas de aparatos electrodomésticos como refrigeradores, revestimientos interiores y exteriores de la pared [49, 50]. Otra aplicación la encontramos en adhesivos, masillas, selladores, en proceso y equipos de servicio de alimentos, así como en productos higiene personal [51].

Sin embargo, existen otras áreas en las cuales las nanopartículas han ido ganado terreno como es el caso del área odontológica en donde el ZnO se mezcla con otros compuestos para ser aplicado directamente en las cavidades cariosas, además de ser empleado como un material de obturación temporal siendo un componente activo en preparaciones higiénicas orales, su uso se ha hecho más común, específico y selectivo hasta la actualidad principalmente como supresor de dolor [52]. Esta es la razón por la que las nanopartículas de ZnO han atraído ampliamente la atención por sus propiedades bactericidas que presenta.

5.1.2.1. Estructura Cristalina de las NP's de ZnO

Dentro de las estructuras cristalinas de los semiconductores binarios del tipo II-IV, el Zinc se caracteriza por una estructura hexagonal tipo Wurtzita, en donde cada anión se encuentra rodeado de cuatro cationes en las esquinas de un tetraedro y viceversa, de esta manera cada átomo de zinc se encuentra rodeado por un tetraedro de 4 átomos de oxígeno y viceversa. La estructura cristalina del ZnO se representa en la Fig. 2, en condiciones ambientales normales en donde la fase más estable es la Wurtzita [53].

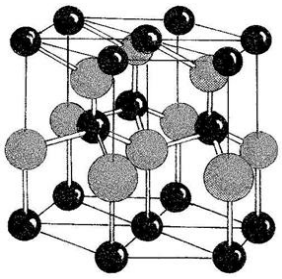

Figura 2. Estructuras cristalina hexagonal tipo Wurtzite de ZnO. Las esferas gris y negras representan los átomos de Zn y O respectivamente.

5.1.2.2. Métodos de síntesis para preparar NP's de ZnO

El ZnO pude ser sintetizado por diferentes métodos como; método sol-gel [54-60], método de precipitación [61-63], método hidrotérmico [64,65]. Dependiendo de los métodos de síntesis que se emplea para la obtención de ZnO, se pueden desarrollar diferentes morfologías que van desde varillas, tubos y del tipo estrella o flor. La ruta de síntesis que se empleó para la obtención de ZnO es el método por precipitación el cual se explica en la siguiente sección.

5.1.2.2.1. Método por Precipitación

Este método parte de la disolución de una sal en un medio acuoso, a la que se le adiciona un agente precipitante el cual debe ser controlado. Para conocer los mecanismos de reacción involucrados en este tipo de procesos, es necesario conocer la naturaleza de los complejos de soluto en la solución, además de observar los cambios que experimenta su concentración en las condiciones de obtención del producto deseado. Es importante establecer, una relación entre las diferentes propiedades de los sólidos obtenidos, las especies químicas presentes en la solución durante la precipitación y los procesos fisicoquímicos que ocurren en el proceso de síntesis. Existen parámetros a considerar en este método como son; la solubilidad; en donde el precipitado debe ser lo suficientemente insoluble para que la parte soluble no afecte en el resultado, otro factor es la pureza; ya que las propiedades físicas del precipitado deben ser tales que los compuestos no deseados que se llegaran a formar en el transcurso de la reacción puedan ser liberados empleando tratamientos sencillos, como el lavado o el filtrado pasos importantes; ya que debe ser posible aislar cuantitativamente el precipitado sólido de la fase líquida por métodos de separación sencillos y rápidos [61, 62]. Como es el caso de *E. J. Andrade. Campo y col*., [63] quienes emplearon el método de precipitación controlada obteniendo partículas con morfología acicular o de tipo agujas, con tamaño controlado aproximado a < 200 nm, ellos monitorearon la adición del agente precipitante y el valor de pH para observar los cambios en el precipitado que se forma al final. Las nanopartículas finales las emplearon para ser incorporadas en mezclas de elastómeros y así obtener propiedades reforzantes en la matriz polimérica destacando el efecto en la incorporación de las partículas sobre la resistencia a la tracción, elongación y módulo al 100 por ciento (%).

5.2. RESINAS ESTIRENICAS MODIFICADAS CON HULE

La familia de las resinas estirenicas ha sido ampliamente estudiada, dentro de esta existe una amplia variedad de copolímeros de estireno (SAN, SMMA, etc.), los cuales son por lo general polímeros amorfos que pueden ser procesados por fusión, presentando una alta calidad en su superficie además de una alta estabilidad dimensional, por lo que sus propiedades mecánicas permanecen por lo general constantes hasta alcanzar la temperatura de reblandecimiento [66]. El Poliestireno (PS) es un termoplástico homogéneo, dúctil y transparente, encontrándolo en aplicaciones como empaques, desechables y dispositivos médicos además de dispositivos electrónicos. Las propiedades mecánicas del homopolímero de PS pueden ser modificadas para producir una mezcla mucho más dúctil y resistente como es el caso de poliestireno de alto impacto (HIPS). También es posible obtener materiales poliméricos de alto desempeño, como lo es el Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno (ABS) y Poli (Metil-Metacrilato-Butadieno-Estireno) ó MBS, plásticos que han llegado a posicionarse exitosamente en la industria [66]. Los principales campos de aplicación de los copolímeros estirénicos y sus mezclas son, en artículos del hogar como platos, sillas recipientes de alimentos, empaques, interiores de refrigeradores, artículos de oficina, partes internas y externas de automóviles, entre otros.

5.2.1. Poliestireno de Alto Impacto (HIPS)

El HIPS se considera como un material termoplástico heterogéneo, el cual se caracteriza por poseer una fase dispersa de hule principalmente polibutadieno (PB) en una matriz rígida de poliestireno (PS). El HIPS puede ser producido en masa polimerizando estireno (St) en presencia de un elastómero, generalmente polibutadieno (PB) o bien copolímeros dibloque de St y Butadieno (St-g-PB). Este tipo de material modificado por lo general contiene de 1 a 10 porciento (%) de hule, aunque básicamente existen dos tipos de poliestireno de impacto, los de mediano impacto en los que el porcentaje de PB se encuentra entre 3.5 y 4.5 porciento (%) en peso y los de alto impacto, en los cuales el porcentaje de PB varía entre 7.5 porciento (%) hasta un 20 porciento (%) en peso [67]. Por lo general para la producción de HIPS se hace uso de monómeros, hule, un iniciador, agente de transferencia y/o solvente. Se sabe que la alta resistencia al impacto del HIPS comparada con el homopolímero poliestireno (PS), se puede lograr generando in situ un copolímero de injerto (B-g-St) para el subsecuente desarrollo y

formación de una morfología tipo “salame” que es típica de las resinas de alto impacto. Otras características importantes desde el punto de vista industrial del poliestireno de alto impacto (HIPS) son; la facilidad de coloración, su elevada rigidez y dureza, bajas propiedades barrera a gases reduciendo y conservando olores en empaques, baja resistencia a las grasas y a temperaturas elevadas. La principal limitante de este tipo de materiales es su baja resistencia a los álcalis y ácidos, además de no resistir disolventes orgánicos como la gasolina, cetonas, hidrocarburos aromáticos y clorados [68-70]. En cuanto a las propiedades físicas, la transmitancia es la que más se ve afectada variando de un 2 a un 17 porciento (%) [71], debido a que la tonalidad del material se torna más opaca o traslúcida, dependiendo del contenido de PB empleado y la morfología desarrollada. Todas estas cualidades permiten al HIPS ser utilizado en varias aplicaciones como lo son empaques, juguetes, botes, vajillas, aplicaciones eléctricas, componentes de uso industrial ligeros empleados en la industria automotriz, entre otros. Cabe mencionar que este material es térmicamente estable, aunque no soporta elevadas temperaturas en periodos continuos, mantiene sus propiedades desde los 60 hasta los 80 °C dependiendo del contenido de modificador de impacto que presente.

5.2.2. Metacrilato de Metilo (MMA) Butadieno (B) y Estireno (ST) (MBS)

El MBS es un ter-copolímero de injerto amorfo cuya principal característica es su rigidez, la cual se mantiene en un intervalo de entre 85 – 90 °C y aún a temperaturas bajas aproximadas a -40 °C. Además de presentar resistencia a los ácidos débiles, aceites, bases débiles, es soluble en acetona, benceno, tolueno, 1-2 dicloroetano entre otros solventes orgánicos [66,67]. Otra de las características que distinguen al MBS, es su tonalidad ligeramente amarilla pero con apariencia clara, la cual con los efectos de proceso como la deformación, velocidad de agitación y la presión hacen que la tonalidad cambie a un color blanco [72]. Por lo general, se emplea como modificador de impacto principalmente en mezclas con PVC empleando cantidades por arriba del 20 porciento (%) en peso. La dureza que le confiere el hule, le proporciona al MBS un amplio rango de aplicaciones para el moldeo de artículos de hogar, aplicaciones eléctricas y empaques [73]. Los métodos comunes para producir MBS son polimerización en masa y por suspensión, razón por la cual se considera un importante plástico de ingeniería [66,67].

5.2.3. Acrilonitrilo Butadieno Estireno (ABS)

El ABS se considera uno de los copolímeros más destacados, presenta un sistema heterogéneo de dos fases, una fase continua de copolímero estireno-acrilonitrilo (SAN) y otra dispersa de partículas injertadas de polibutadieno (PB). Cada una de estas fases, contribuye a las características únicas de este polímero. El desarrollo de sus propiedades óptimas requiere de un copolímero de injerto entre las fases vítrea y hulosa, lo que le da a las resinas de ABS una mayor resistencia a la temperatura y mejor resistencia a disolventes que los poliestirenos de alto impacto [74]. Es resistente a la abrasión, ataques químicos de ácidos y bases fuertes, además de que se puede obtener con diferentes grados de índice de fluidez. Los principales grados de ABS son diseñados para ser procesados por inyección y extrusión teniendo como diferencia entre ellos la viscosidad de fundido. Sus propiedades le han permitido incursionar en aplicaciones dentro de la industria automotriz, en cubiertas internas de refrigeradores, aparatos y equipos de oficina, artículos electrodomésticos y otro tipo de aleaciones por el costo accesible que presenta. Las proporciones de cada uno de los monómeros pueden variar permitiendo al ABS ser más flexible en cuanto a sus propiedades. Cada uno de ellos presenta características y/o propiedades diferentes: El Acrilonitrilo aporta resistencia al calor, dureza y rigidez además de resistencia química. Por su parte la contribución del elastómero de Butadieno da una mayor resistencia al impacto, dureza y flexibilidad, mientras que el Estireno aporta rigidez, acabado translucido y facilidad de procesamiento. Por otra parte, el intervalo de composición de estos materiales se relaciona de la siguiente manera: Acrilonitrilo: 25 – 35 porciento (%), Butadieno: 15 – 30 porciento (%) y Estireno: 45 – 55 porciento (%) lo cual, hace que las proporciones en que se combinen los tres monómeros al igual que su estructura molecular; puede ser controlada para producir una familia de productos únicos con un amplio intervalo de características funcionales [75]. Debido al balance en propiedades como tenacidad, rigidez, resistencia química y calidad de apariencia superficial; junto con la posibilidad de procesar piezas complejas por casi cualquier método convencional de transformación. Hace que este compuesto presente diferentes grados de impacto, además de ventajas físicas y económicas para competir con otros materiales convencionales de diseño como lo son los metales.

5.3.FORMACIÓN DE LA ESTRUCTURA MORFOLÓGICA EN RESINAS DE ALTO IMPACTO

Cuando se trabaja con resinas estirénicas de alto impacto ocurre la formación y el desarrollo de una estructura morfológica típica de este tipo de materiales la cual es por lo general de tipo "salame". Sin embargo se puede obtener otro tipo de morfología que presente pequeñas oclusiones (uniones físicas) de diferentes tamaños generados por la disolución del polibutadieno (PB) en el monómero de estireno (St) además de que ocurre la subsecuente polimerización del monómero, la presencia del iniciador ayuda a que se genere homopolímero de PS y un copolímero de injerto (PB-g-St). El agente de transferencia de cadena, permite que el sistema alcance un punto óptimo de viscosidad controlando la longitud de la cadena del PS [76]. El tamaño de las oclusiones se refleja en las propiedades finales como lo son el brillo e impacto, razón por la cual la morfología tipo "salame" le otorga la tenacidad pero ocasiona una disminución en el brillo y la transparencia [77].

En la etapa de disolución, el hule se disuelve en el monómero entre 50 - 70 °C para evitar que polimerice. Cabe mencionar que en esta etapa la mezcla aún no es alimentada al extrusor. La etapa en donde inicia la polimerización ocurre aproximadamente a temperaturas entre 80 – 120 °C; bajo condiciones de agitación previamente establecida y en presencia de un iniciador, esto ocurre una vez que la mezcla es alimentada al extrusor. La homogeneidad en el sistema se alcanza entre el 2 y 3porciento (%) de conversión, formándose dos fases en donde el monómero de St se encuentra distribuido en una fase menor en cuanto a volumen, compuesta por (St/PS) dispersa en otra fase de (St/PB) la cual contiene una mayor cantidad de polibutadieno al inicio. Conforme se incrementa la temperatura dentro del extrusor la fase dispersa y la fase continua tienden a igualarse en volumen, aumentando la fase St/PS, por lo que el tamaño y número de gotas de PS se incrementa permaneciendo dispersas en la fase de PB; mientras que el copolímero de injerto (PB-g-PS) continua generándose promoviendo cierto grado de estabilidad en el sistema. Lo anterior hace que el sistema se vuelva inestable siendo esta una etapa de co-continuidad (inestabilidad en el sistema), es decir, en esta parte del proceso no se distingue la fase dispersa de la continua. Con ayuda de la agitación se forma

cada vez más PS, llegando a un punto tal en el que la fase de PS se convierte ahora en la fase continua con gotas de hule presentes y la fase de PB es ahora la fase dispersa.

En este momento ocurre la inversión de fases que es cuando la relación de volúmenes entre ambas fases se iguala, estableciéndose la morfología final de la fase dispersa. El tamaño final de las partículas elastoméricas es el responsable de las propiedades finales del material. Por lo que la morfología de las resinas estirenicas de alto impacto se determina durante la etapa de co-continuidad y la inversión de fases [69].

El fenómeno de inversión de fases se desarrolla a un cierto grado de conversión, el cual no puede ser definido con precisión. Es complicado conocer el punto exacto en el que sucede dicho fenómeno y por consiguiente establecer con precisión el desarrollo de la morfología convencional de este tipo de resinas en un proceso de extrusión reactiva; debido a que la polimerización se lleva a cabo en un sistema cerrado. El control en la morfología y la complejidad del proceso resultan de varios factores como: la concentración y tipo de hule, iniciadores y agente de transferencia, además de otras variables que pueden cambiar o variar a lo largo de la reacción como la temperatura y viscosidad de la mezcla que aumentan de forma notable a lo largo del extrusor; el grado de injerto, que por lo general ayuda a determinar el tamaño de las partículas elastoméricas además de la velocidad de agitación y la energía de superficie [78]. El injerto de copolímero durante la polimerización es de suma importancia ya que representa un efecto directo sobre la morfología y las propiedades mecánicas del material final. Una baja cantidad de copolímero de injerto en la interfase ayuda a que ocurra la inversión de fases, con partículas elastoméricas de mayor tamaño, obteniendo así la morfología final esperada [69, 79].

La manipulación que se tiene en las variables de síntesis puede traer como consecuencia la obtención de diferentes estructuras morfológicas de la fase dispersa, estas estructuras dependen de la configuración y tamaño obtenidos (lamelas, cápsulas, puntos, varillas, salame, cerebro) [69,80-8/20] dando como resultado diferentes propiedades en el producto final (Fig. 3), esta diferencia en morfología también depende del método de síntesis empleado.

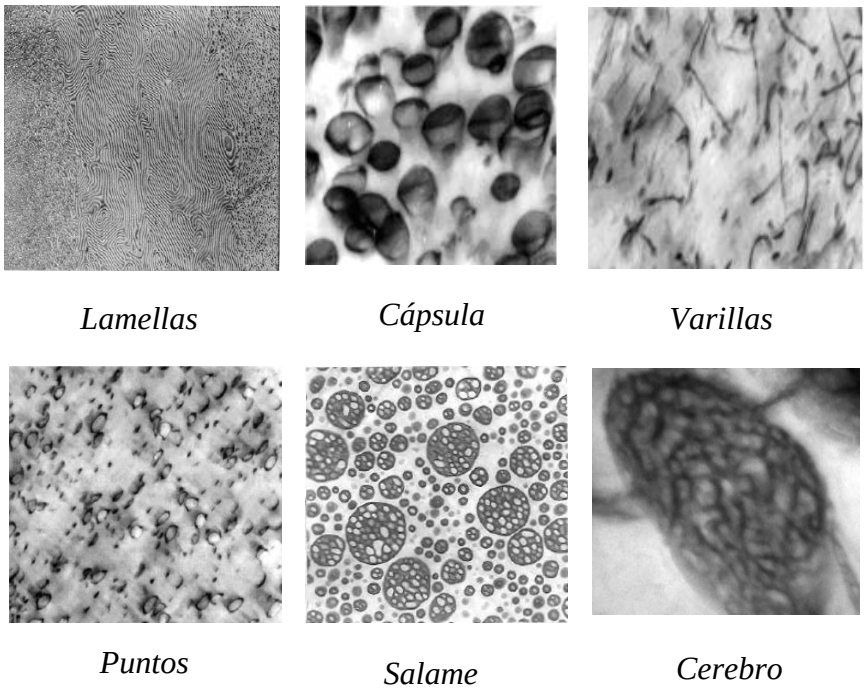

Figura 3. Diferentes estructuras morfológicas que se pueden obtener en el proceso de polimerización en resinas de alto impacto.

Con lo que respecta al ABS, es un sistema que consiste de dos fases, una contínua de copolímero estireno-acrilonitrilo (SAN) y otra dispersa de partículas injertadas de polibutadieno (PB). La Fig. 4, muestra un ejemplo de una estructura de dos fases para una resina ABS de impacto en donde el hule es injertado con una mezcla de estireno (St) y acrilonitrilo (AN) [1].

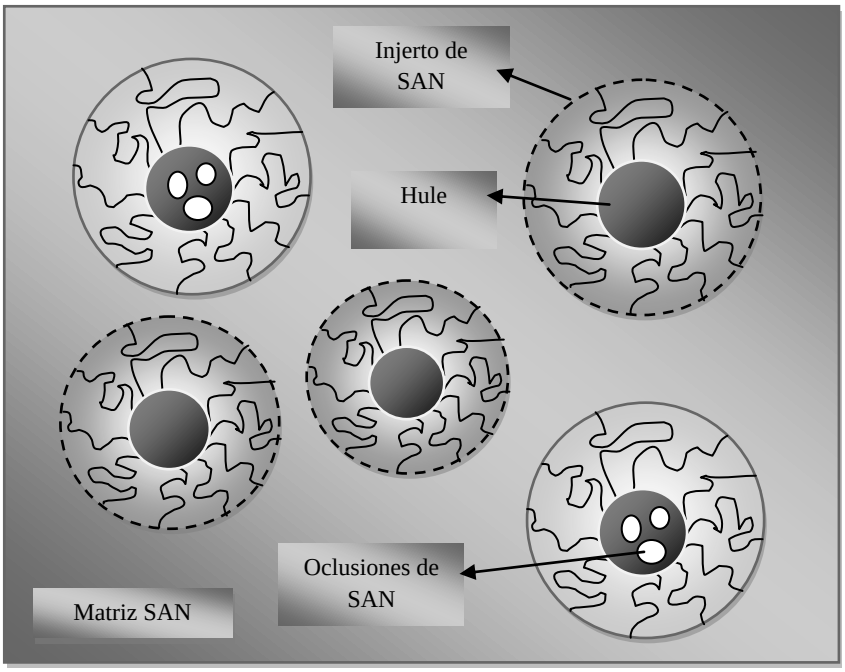

Figura 4. Esquema morfológico de ABS (con oclusiones de SAN en la fase de hule).

Para la resina de MBS, su morfología se compone de partículas de hule dispersas en una matriz que consiste de una mezcla de copolímero libre de St-MMA y una fase continua de PB sin reaccionar, además de un terpolímero de injerto (St-MMA-g-PB), este último copolímero se forma por los injertos del MMA en las cadenas de PB. Esta relación puede variar llegando a presentar distribuciones bimodales, es decir, tamaños pequeños y grandes de las partículas de hule presentes, otorgando al material una buena transparencia y resistencia al impacto. La morfología puede ser de tipo "salame" o bien de tipo cebolla en forma alargada o en forma de cápsulas. Este tipo de morfología se forma después de la inversión de fases y depende del esfuerzo de corte, la viscosidad y el método de polimerización empleado [83].

Dependiendo del tipo de morfología que se desarrolle la propiedad que se ve más afectada es la resistencia al impacto, esto es porque en la fase elastomérica es en donde se concentra el esfuerzo y se disipa la energía absorbida, en forma de micro fallas o fracturas a través de la matriz durante la prueba. Entre mayor tamaño y/o volumen presenten las partículas y una menor distancia exista entre ellas, la propagación de fracturas en la fase rígida de PS será

mayor, con lo que el material presentará una menor fractura a niveles bajos de deformación [84]. Lo anterior se confirma en base a trabajos realizados como el de Bowen. K.E. y col. [85], en donde menciona que las partículas con mayor tamaño proporcionan al material buenas propiedades mecánicas, mientras que las partículas con menor tamaño ofrecen buenas propiedades ópticas principalmente en brillo. Por su parte Okamoto. Y. y col. [84], en su trabajo emplearon HIPS con diferentes morfologías y tamaños, los cuales después de ser mezclados obtuvieron un material con una distribución bimodal en cuanto a tamaño de partícula elastomérica se refiere. En este tipo de sistemas la fractura inicia en partículas de tamaño menor propagándose en dirección a lo largo de la partícula hasta que ocurre la fractura completa lo cual se ejemplifica en la Fig. 5, en donde se indica que la cantidad de energía de impacto absorbida es mayor en probetas que presentan un mayor diámetro de partícula aún y cuando contengan el mismo contenido de hule.

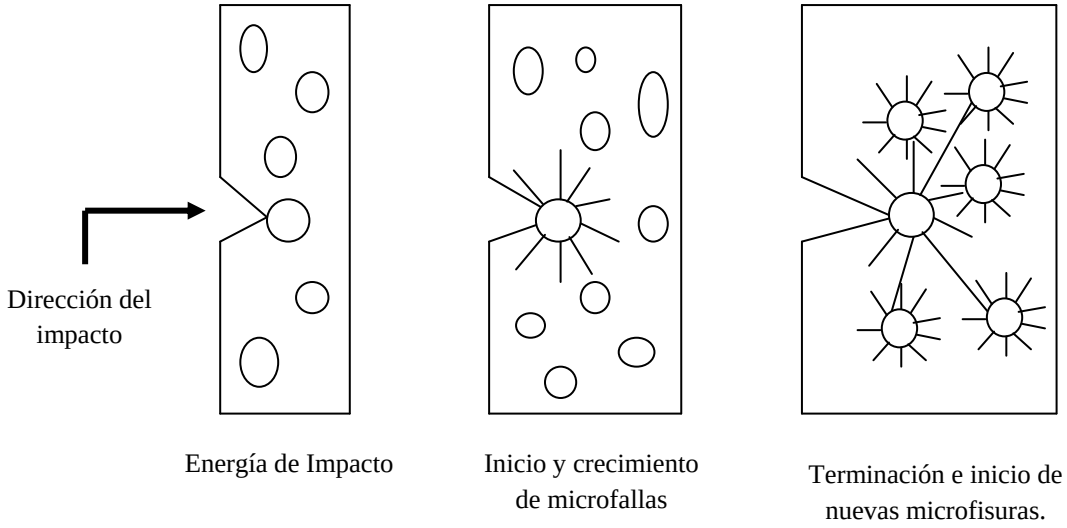

Figura 5. Mecanismo de absorción de energía de impacto en una probeta a través de microfisuramiento o fractura.

Lo anterior es difícil de ejemplificar ya que empleando procesos como REX la polimerización ocurre a lo largo del extrusor y el desarrollo de la morfología deseada durante el proceso no se puede llegar a observar. Si a esto se le añade el hecho de querer incorporar cargas de tamaño nanométrico, el sistema se vuelve a un más complejo, debido a que durante la preparación del

nanocompuesto se presentan una serie de cambios físicos, mecánicos, cinéticos y termodinámicos que se deben considerar.

5.4. INCORPORACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDOS METÁLICOS EN MATRICES POLIMÉRICAS DE ALTO IMPACTO EMPLEANDO REX

Debido al avance tecnológico se ha considerado la opción de incorporar partículas de tamaño nanométrico con diferente morfología en matrices poliméricas. Para lo cual existen numerosos métodos físicos con el fin de dispersar cargas como NP's inorgánicas. El proceso que se pretende emplear en el presente trabajo de investigación es la REX, proceso que se emplea para llevar a cabo reacciones químicas de polimerización y/o modificación de materiales en donde se manejan medios altamente viscosos, dentro de un extrusor doble husillo co-rotatorio [86,87]. Cuando se emplea la REX como un reactor de polimerización se deben considerar variables y/o parámetros de operación establecidos como lo son; el perfil de temperaturas a lo largo del barril, el paso, la velocidad del tornillo y la resistencia del dado. Lo cual permite que la reacción de polimerización se lleve a cabo a lo largo de todo el tornillo del extrusor. Los tornillos empleados en un extrusor doble husillo contienen una serie de elementos los cuales están conectados entre sí, como lo son elementos de mezclado y transporte que permiten mejorar el mezclado dispersivo, separando las partículas involucradas en el proceso, también ayudan a tener un mezclado distributivo, en cual el flujo es separado en dos partes obteniendo una mezcla más homogénea, razón por la cual el extrusor garantiza un sistema homogéneo además de tener control en la temperatura [86]. Sin embargo, en el proceso de extrusión reactiva, se manejan condiciones de operación que involucra variables que se deben controlar como la velocidad de agitación en el husillo y perfil de temperatura. Es importante mencionar que el perfil de temperatura está en función del material con el que se esté trabajando. En este caso de estudio, en donde la mezcla que se alimenta al extrusor se encuentra en forma líquida, existen factores a considerar como el tipo y concentración de hule, monómeros, iniciadores, agente de transferencia además de la cantidad de NP's inorgánicas. Factores que representan un efecto importante en el desarrollo de la morfología final de los nanocompuestos que se pretende preparar (HIPS, ABS y MBS). Gran parte del interés por incorporar nanocargas a los

polímeros se centra en el incremento de las propiedades mecánicas del material que se quiera preparar efecto que no siempre puede llegar a presentarse.

Otra de las ventajas que presenta el uso de los extrusores, es el amplio campo de aplicaciones ya sea en el proceso de alimentos y plásticos o bien; incursionar en áreas como la industria farmacéutica empleando la incorporación de nanopartículas pues como se sabe, los extrusores pueden ser usados para mezclar, fundir, o bien para llevar a cabo reacciones en modo batch (discontinuo) [88].

Por otro lado, aunque la extrusión reactiva ha tenido un gran avance en los últimos años, los estudios enfocados a la producción de materiales estirénicos y específicamente de impacto son limitados. Teniendo en cuenta el beneficio que implica llevar a cabo la polimerización en un extrusor y la posibilidad de reducción de costos de operación.

Trabajos realizados como el de Van der Goot y col.[89], mencionan que la estabilidad que se tiene cuando se trabaja con extrusores doble husillo, puede aumentar al incrementarse la velocidad del tornillo o bien cuando existe una acumulación de material altamente viscoso a lo largo del extrusor, lo cual se explica cuando se alcanza cierta estabilidad a lo largo del tornillo por medio del cual se transporta el material, lo anterior está en función de mantener una alimentación constante de la mezcla al inicio. Al mismo tiempo A. J. Van der Goot y col., han realizado otros estudios con copolímeros estireno-butil-metacrilato (St-BMA) y homopolímeros de St, mediante extrusión reactiva en donde alcanzaron altas conversiones entre 96 y 99 porciento (%) pero debido a la baja velocidad de polimerización, el rendimiento que se obtiene es limitado, indicando que para el caso de copolímeros (St-BMA) se recomienda una pre-polimerización antes de la extrusión reactiva, para así obtener pesos moleculares altos. Otro factor es el uso de pequeñas cantidades de iniciador, lo que provoca obtener pesos moleculares altos. Existen otros parámetros en el extrusor como el aumento en la temperatura que provoca una disminución en el peso molecular, el tener una alta resistencia en el dado provoca que la velocidad de polimerización disminuya permitiendo que el extrusor este completamente lleno de material, con lo que se obtienen bajas conversiones, a pesar de que se tienen bajos tiempos de residencia. Sin embargo, en el caso del St la resistencia del dado se incrementa significativamente debido a la alta velocidad del tornillo provocando un

aumento en la viscosidad, además de que el perfil de temperaturas y los esfuerzos de corte dentro del extrusor influyen notablemente en el peso molecular final del material.

La inestabilidad que se puede presentar durante la polimerización en extrusores, puede reflejar fluctuaciones en el rendimiento y la calidad final del material, además de bajas o altas conversiones. Por esta razón L. P. B. M. Janssen. [90], menciona que el llenado parcial en una parte del extrusor genera la presión necesaria para transportar el material a la zona de mezclado. Durante el llenado se deben de considerar factores como; que exista tanto alta presión en el barril como en el dado, lo que permite un llenado completo en la zona de bombeo. Al tener una alta velocidad en el tornillo, la capacidad del proceso se mantiene constante generando un cierto flujo de retroceso y disminuyendo el volumen dentro del canal. Sin embargo, la capacidad del proceso puede aumentar manteniendo una alta presión en el dado, con lo que se disminuye el flujo de retroceso y el llenado del canal es máximo en la última sección del extrusor. Otro factor importante a mencionar es la inestabilidad en la viscosidad, ya que si esta permanece constante durante todo el proceso el llenado en el resto del canal también permanecerá constante.

Existen otros trabajos como los de W. Michael and A. Grefensten. y col. [91], en los cuales se han realizado modelos matemáticos para describir un proceso cinético de reacción, considerando las propiedades del material para la producción de homopolímeros de Nylon-6 y PS, así como para polimerización de copolímeros como los copolímeros en bloque de Nylon-6.

Hasta la fecha existen diversas reacciones que se han llevado a cabo en extrusores, empleando un solo componente como es el caso de Butil metacrilato o bien reacciones multi componentes como es el caso de Uretanos o injertos de anhídrido maélico en Polietileno. En este tipo de reacciones factores como la relación de viscosidades y la cantidad entre los componentes en la alimentación influyen en el proceso de mezclado [92].

La configuración que se emplea en el tornillo cuando se trabaja con procesos de extrusión puede ser diseñada y modificada considerando las propiedades y condiciones que requiere el material con el que se pretende trabajar. En el presente caso de estudio, la configuración que

se desarrolló, fue una configuración específica para preparar nanocompuestos que parten de materiales como lo son el HIPS, ABS y MBS.

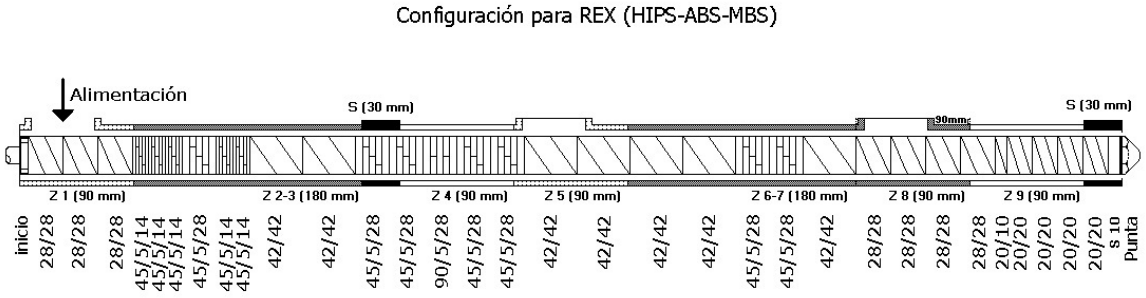

Figura 6. Configuración empleada en la preparación de nanocompuestos por extrusión reactiva (HIPS, ABS y MBS).

En la figura anterior (Fig. 6.) se muestra la configuración que se diseñó durante la preparación de los nanocompuestos, considerando que en nuestro sistema de reacción, la mezcla se alimentó en forma líquida al extrusor. En la misma figura, también se pueden observar bloques de números que se encuentran en la parte inferior del dibujo, los cuales se dividen en dos y tres bloques de números. La parte que presentan dos bloques de números, hacen referencia a los elementos de transporte (28/28; indicando el paso/largo), en este caso se refiere al paso y la profundidad del canal, es decir, el diámetro es equivalente a una vuelta cuando gira el husillo (Fig. 7). Sin embargo, esas dimensiones pueden cambiar como se aprecia en la Fig. 6, cabe mencionar que estos elementos de transporte sirven para hacer compresión, es decir, cuando la magnitud del diámetro se incrementa, hace que la dimensión del elemento de transporte se observe más larga o grande, permitiendo transportar más material, lo que hace que exista un mayor volumen libre cuando el material fluye a través del canal, lo anterior se refleja en el llenado del barril a lo largo del extrusor, presentando un efecto directo en el tiempo de residencia, así mismo si la dimensión del elemento de mezclado es pequeña el material se desplazará más rápido, es decir, el tiempo que tarda el elemento en dar una vuelta completa será menor, lo que permite que el material se encuentre más cerca de la pared del tornillo provocando que aumente la viscosidad de esta manera el material tiende a avanzar al mismo tiempo.

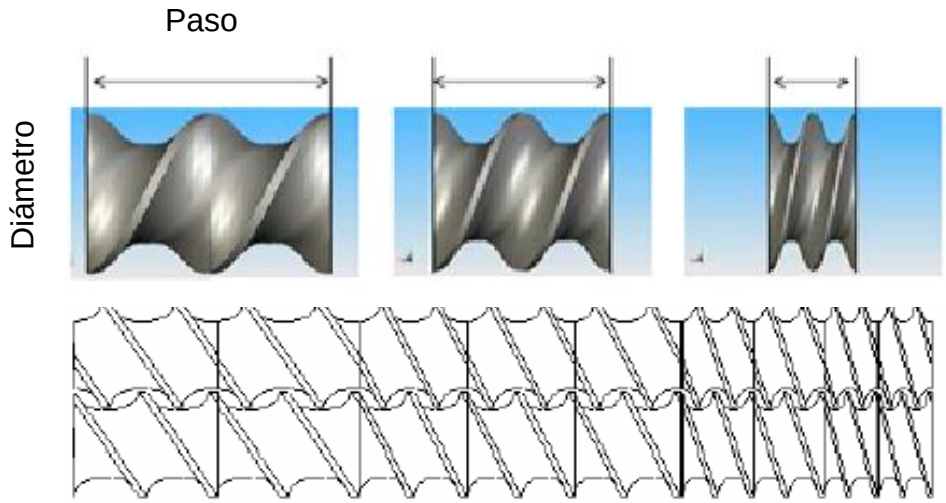

Figura 7. Elementos de transporte pertenecientes a una configuración de un extrusor doble husillo interconectado co-rotatorio.

En el mismo diseño de la configuración (Fig. 6) se puede observar en la parte inferior que también existen bloques compuestos de tres números, estos bloques se relacionan con los elementos de mezclado y/o amasado (45/5/14; mostrando el ángulo de desplazamiento/número de elementos/largo), estos elementos se pueden observar en la Fig. 8 y 9, adquiriendo dos funciones; 1). Ayudar a tener un mezclado dispersivo, es decir, separar las partículas presentes en la mezcla evitando que se encuentren en forma de aglomerados, 2). Un mezclado distributivo, que consiste en separar el flujo en dos partes de tal manera que se obtenga una mezcla homogénea dentro del extrusor. Es importante hacer la observación de que al aumentar el número de elementos además de que estos de manera individual pueden ser más anchos en dimensión, provocan que el ángulo de desplazamiento también se haga más amplio y por consiguiente el ancho total que compone el bloque de elementos de transporte tienda a observarse más largo.

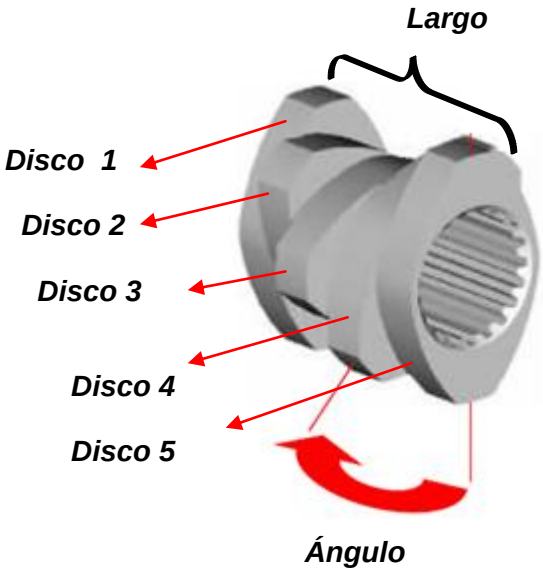

Figura 8. Elementos de mezclado y/o amasado pertenecientes a una configuración de un extrusor doble husillo interconectado co-rotatorio.

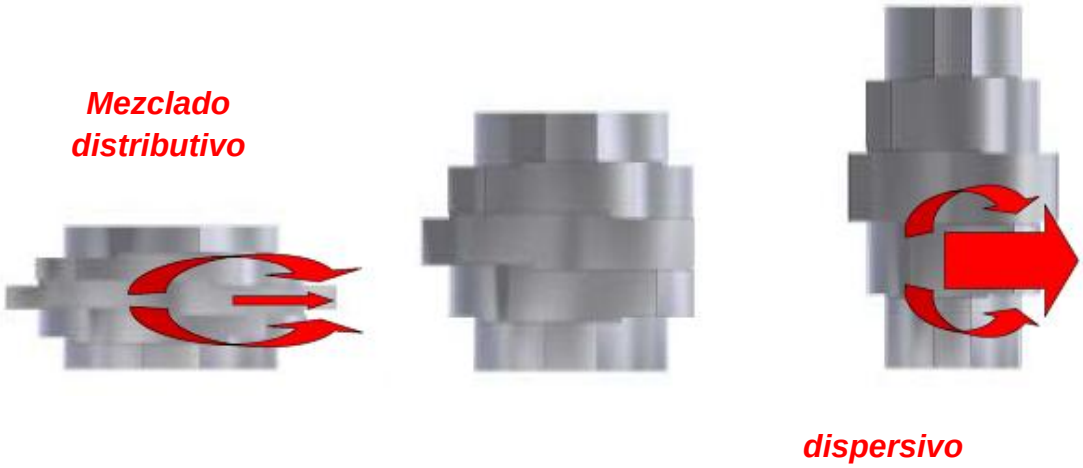

Figura 9. Tipo de mezclado dependiendo del ancho en los discos de amasado.

La relación entre la longitud efectiva y el diámetro del tornillo empleado en esta configuración fue de L/D=29.1. Se empleó una configuración co-rotatoria la cual permite que los elementos engranen de tal forma que quede un pequeño espacio o claro entre ellos, para que el material en la primer zona del extrusor (Z1) permita desplazar la mezcla hacia adelante dentro del barril conforme gira él husillo.

Debido a lo complejo del proceso no es posible conocer el punto exacto en el cual inicia la reacción, por lo que suponemos que la reacción ocurre entre las zonas 2 y 3 (Z2 – Z3) como se muestra en la Fig. 6. La fricción que ocurre y el calentamiento gradual que se presenta en la mezcla ocasionan que la reacción ocurra más rápido. Por otro lado, la alimentación de la mezcla al extrusor deberá ser constante (Fig. 10), permitiendo que el proceso tenga una cierta capacidad de operación, la cual puede aumentar si la presión se incrementa en forma gradual hasta llegar a la zona de bombeo o dosificación haciendo que el flujo de retroceso que se genere disminuya, lo anterior permite un llenado completo del canal en la última sección.

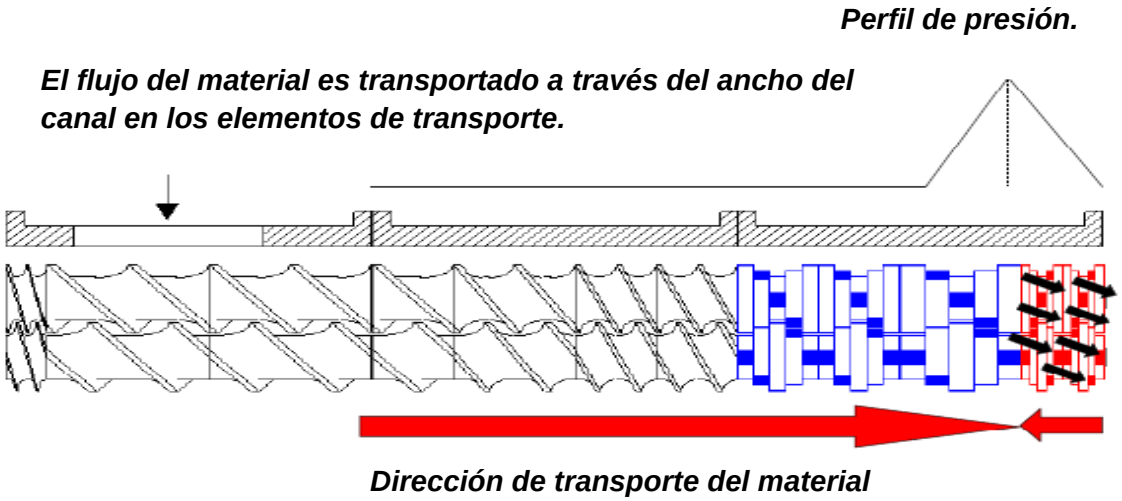

Figura 10. Comportamiento y estabilidad del flujo por extrusión reactiva.

En las zonas 4 a 9 (Z4 a Z9) la profundidad del canal va disminuyendo ocurriendo la fusión ó plastificación, teniendo siempre una mezcla de plástico sin fundir y plástico fundido. Lo anterior nos confirma que la configuración es clave en la extrusión reactiva para obtener materiales con cierta morfología que se desarrolla durante el proceso de polimerización. Además de que permite mejorar la distribución y la dispersión de la mezcla así como obtener materiales compuestos con posibles cambios en sus propiedades finales.

6. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este trabajo de investigación se llevó a cabo la síntesis y caracterización de nanopartículas de CuO y ZnO así como la preparación de nanocompuestos a partir de la incorporación de estas nanopartículas en diferentes matrices poliméricas como HIPS, ABS y MBS. En esta sección se presenta la descripción de los materiales y métodos, así como las técnicas de caracterización para la determinación de sus propiedades.

6.1.REACTIVOS PARA SÍNTESIS DE NP's DE ÓXIDOS METÁLICOS Y PREPARACIÓN DE NANOCOMPUESTOS

Los reactivos que se emplearon para la síntesis de NP's de CuO y ZnO se muestran en la Tabla 1, en la cual se indican las especificaciones de cada uno de los compuestos que se emplearon en las diferentes rutas de síntesis de las nanopartículas, de igual manera en la Tabla 2, se muestran la descripción de los monómeros, hule, iniciadores y agente de transferencia que se utilizaron en la preparación de los compuestos una vez que se sintetizaron las NP's de óxidos metálicos.

Tabla 1. Reactivos empleados para síntesis de NP's inorgánicas.

REACTIVO	*FORMULA*	*PUREZA*	*PROVEEDOR*
Sulfato de cobre	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	98 %	Aldrich
Nitrato de Potasio	KNO_3	97 %	Fermont
Hidróxido de Potasio	KOH	99.99 %	Aldrich
Acetato de Zinc	$Zn\ (C_2H_3O_2)_2 2H_2O$	98 %	Aldrich
Hidróxido de Sodio	NaOH	97 %	Aldrich
Etanol	CH_3CH_2OH	---	J.T. Baker

Tabla 2. Reactivos empleados para la preparación de nanocompuestos.

REACTIVO	*FORMULA*	*PUREZA*	*PROVEEDOR*
Polibutadieno alto cis (PB ↑cis)	R-C_4H_4-n ó cis 1,4 PB	---	Lansses
Estireno (St)	$C_6H_5CH{=}CH_2$ ó C_8H_8	99 %	Plastiformas
Acrilonitrilo (AN)	C_3H_3N	99.9 %	Aldrich
Metil Metacrilato (MMA)	$CH_2{=}C(CH_3)COOCH_3$ ó $C_5H_8O_2$	99 %	Aldrich
Butil Acrilato (BUA)	$CH_2{=}CHCOO(CH_2)_3CH_3$ ó $C_7H_{12}O_2$	99 %	Aldrich
Peróxido de Benzoilo (BPO)	$(C_6H_5CO)_2O_2$	---	Aldrich
Perbenzoato de ter-butilo (PBTB)	$C_{11}H_{13}O_3$	---	Aldrich
Trigonox 101	$C_{16}H_{34}O_4$	---	Axxo Nobel
Ter-dodecilmercaptano (TDM)	$CH_3(CH_2)_8C(CH_3)_2SH$ ó $C_{12}H_{26}S$	---	Aldrich.
Tetrahidrofurano (THF) grado HPLC	C_4H_8O	99 %	Aldrich

6.2. PREPARACIÓN DE NP's DE CuO

6.2.1. Hidrólisis Oxidativa

La ruta de síntesis que se siguió para la obtención de NP's de CuO consistió en adicionar a un reactor enchaquetado de tres bocas con capacidad de 1 L (Fig. 11), soportado por unas pinzas y provisto con atmósfera inerte, se adicionó una mezcla de sulfato de cobre hidratado $CuSO_4{\bullet}5H_2O$ en un medio acuoso, previamente burbujead con N_2. La solución se calentó en un baño de agua a 90°C y una vez alcanzada la temperatura de reacción se adicionó otra mezcla compuesta por KNO_3 y KOH previamente burbujeada con N_2 la cual se adicionó por goteo. Manteniendo el sistema con calentamiento constante por un periodo de 60 min hasta formar un precipitado negro, que posteriormente se separó por centrifugación, el precipitado se lavó y se secó por un periodo de 4 h a 80°C para después ser caracterizado [33,34].

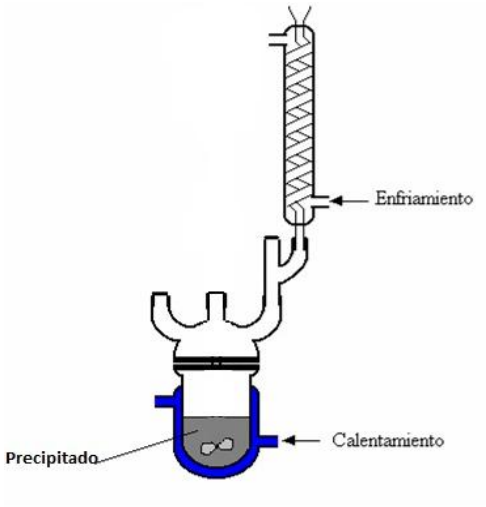

Figura 11. Esquema del sistema para la síntesis de nanopartículas de CuO.

6.3. PREPARACIÓN DE NP's DE ZnO

6.3.1. Método por Precipitación

La preparación de las NP's de ZnO se realizó a partir de la mezcla de acetato de zinc [Zn $(C_2H_3O_2)_2 2H_2O$] e hidróxido de sodio (NaOH) en presencia de etanol (CH_3CH_2OH), manteniendo el sistema en reflujo y agitación constante a 80 ˚C durante 3 h (Fig. 12). Una vez transcurrido el tiempo se retiró el calentamiento dejando el sistema en continua agitación para posteriormente agregar de manera contralada una solución de hidróxido de sodio diluido en agua desionizada durante 12 h a temperatura ambiente. Posteriormente, el precipitado obtenido se decantó y se lavó varias veces con Etanol (CH_3CH_2OH), y en seguida se secó a vacío por 4 h a 80 °C, para su posterior caracterización [63,64].

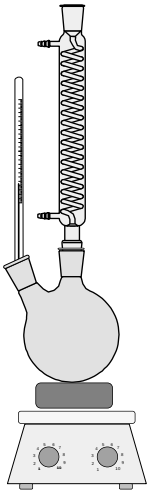

Figura 12. Esquema del sistema para la síntesis de nanopartículas de ZnO.

6.4. PREPARACIÓN DE NANOCOMPUESTOS EMPLEANDO REX

La obtención de los nanocompuestos de HIPS, ABS y MBS sin y con NP's se llevo a cabo a partir del método de extrusión reactiva. En las Tablas 3 – 8, se muestran las cantidades y los componentes de los nanocompuestos que se prepararon. Como ya se mencionó anteriormente se prepararon tres nanocompuestos diferentes, el primero de ellos se identificó como blanco, al segundo se le incorporaron NP's de CuO y al tercer nanocompuesto se le adicionaron NP's de ZnO. Para llevar a cabo lo anterior, se determinaron factores como velocidad del tornillo, perfil de temperaturas, tipo y concentración de cada uno de los componentes que formaron cada uno de los sistemas.

Tabla 3. Concentraciones empleadas (phr) para el sistema HIPS.

Sistema	***Hule***	***Monómeros***	***Iniciador***	***Agente de Transferencia***	***NP's***	
	PB ↑cis	***St***	***PBO + PBTB***	***TDM***	***CuO***	***ZnO***
HIPS	8.5	91.5	0.025 + 0.025	0.0125	---	---
HIPS/CuO	8.5	91.5	0.025 + 0.025	0.0125	0.5	---
HIPS/ZnO	8.5	91.5	0.025 + 0.025	0.0125	----	0.5

**Todas las concertaciones se manejaron en phr (partes en peso por 100 partes de resina).*

Tabla 4. Perfil de Temperatura (°C) para los sistemas de HIPS.

Sistema	****Z1***	****Z2***	****Z3***	****Z4***	****Z5***
HIPS	130	140	145	150	165

**Z: zonas en el extrusor.*

Tabla 5. Concentraciones empleadas (phr) para el sistema ABS.

Sistema	***Hule***	***Monómeros***	***Iniciador***	***Agente de Transferencia***	***NP's***	
	PB ↑cis	***St + AN***	***PBO + Trigonox + A.M***	***TDM***	***ZnO***	***CuO***
ABS	8.5	70.8 + 20.7	0.025 + 0.025 + 2.5	0.025	---	---
ABS/CuO	8.5	70.8 + 20.7	0.025 + 0.025 + 2.5	0.025	0.5	---
ABS/ZnO	8.5	70.8 + 20.7	0.025 + 0.025 + 2.5	0.025	----	0.5

**Todas las concertaciones se manejaron en phr (partes en peso por 100 partes de resina).*

Tabla 6. Perfil de Temperatura (°C)para los sistemas de ABS.

Sistema	****Z1***	****Z2***	****Z3***	****Z4***	****Z5***
ABS	105	125	145	155	165

**Z: zonas en el extrusor.*

Tabla 7. Concentraciones empleadas (phr) para el sistema MBS.

Sistema	***Hule***	***Monómeros***	***Iniciador***	***Agente de Transferencia***	***NP's***	
	PB ↑cis	***St + MMA + BUA***	***PBO + PBTB***	***TDM***	***ZnO***	***CuO***
MBS	8.5	52 + 36.9 + 2.5	0.025 + 0.025	0.025	---	---
MBS/CuO	8.5	52 + 36.9 + 2.5	0.025 + 0.025	0.025	0.5	---
MBS/ZnO	8.5	52 + 36.9 + 2.5	0.025 + 0.025	0.025	----	0.5

**Todas las concertaciones se manejaron en phr (partes en peso por 100 partes de resina).*

Tabla 8. Perfil de Temperatura (°C) para los sistemas de MBS.

Sistema	****Z1***	****Z2***	****Z3***	****Z4***	****Z5***
MBS	105	125	145	155	165

**Z: zonas en el extrusor.*

La preparación consistió en incorporar a un reactor de acero inoxidable con capacidad de 1 L, previamente adaptado con válvulas y conexiones manteniendo agitación constante y bajo atmósfera de nitrógeno se realizó la preparación de los nanocompuestos la cuál consistió en incorporar una mezcla de de monómeros y un elastómero (hule PB ↑ cis) además de iniciadores y agente de transferencia y la incorporación de las NP's de óxidos metálicos según fue el caso. Una cantidad de 0.5 phr (partes en peso por 100 partes de resina) fueron

adicionadas a cada uno del os sistema hasta alcanzar una consistencia homogénea. Posteriormente la mezcla líquida fue alimentada a un extrusor doble husillo marca Wemer & Pfleiderer ZSK 30, en donde se llevó a cabo la polimerización estableciendo un perfil de temperaturas para cada sistema, con ciertos parámetros de operación como velocidad de agitación de 30 rpm y una configuración de tornillo establecida (Fig. 6). Para tener una idea de la capacidad del proceso se monitoreo cada hora, durante todo el proceso el perfil de temperatura, la presión y la cantidad de material final, la cual se hizo pasar a través de un pelletizador para posteriormente pesar la cantidad final obtenida en forma de pellets.

6.5.TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

6.5.1. Difracción de rayos X (XRD)

El análisis de XRD se llevó a cabo en un difractometro SIEMENS D-5000 con una radiación CuKα a temperatura ambiente en un intervalo de barrido de 10 a 80˚ en la escala 2Θ a una velocidad de 0.02°/s, y longitud de onda de 1.54 Å, empleando una potencia de 25 mA y 35KV. Esto para identificar las fases cristalinas presentes de las NP's de ZnO y CuO obtenidas.

6.5.2. Espectroscopía de infrarrojo (FTIR)

La espectroscopia de infrarrojo se llevó a cabo en un espectrómetro Nicolet Magna 5500. La preparación de las muestras se realizó preparando pastillas de KBr con las nanopartículas previamente sintetizadas. Es importante mencionar que por medio de esta técnica fue posible identificar la estructura química de las nanopartículas así como, la presencia de las especies absorbidas en la superficie de las nanopartículas.

6.5.3. Microscopía electrónica de transmisión (MET)

Se utilizó un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo Jeol JSM-7401F (y modo transmisión) utilizando voltajes de 8 y 15 kV para observar la morfología y evaluar el tamaño de las nanopartículas (CuO y ZnO). Los polvos estudiados fueron evaluados dispersando un poco de la muestra en etanol (CH_3CH_2OH), de la cual posteriormente se

colocó una pequeña gota en una rejilla de cobre especial para realizar el análisis en el microscopio, dejando secar la gota y por último introducirla al microscopio para apreciar la estructura obtenida. En el caso de los nanocompuestos se utilizaron como muestras las probetas elaboradas en placas de calentamiento del producto final (pellets), dichas placas fueron previamente cortadas utilizando un ultra micrótomo criogénico marca LEICA con cuchilla de diamante a una temperatura de -120 ºC, esto con la finalidad de no deformar la morfología de la fase dispersa al momento del corte (los cortes o fracturas se realizaron en nitrógeno líquido). Dichos cortes fueron obtenidos con un espesor aproximado de 100 a 150 nm, que posteriormente fueron teñidos con tetra óxido de osmio para contrastar las fases (fase dispersa y fase continua), esto con el fin de observar la distribución, dispersión y morfología esperada característica de las resinas de alto impacto tipo “salame”.

6.5.4. Resistencia al impacto (R.I.)

La resistencia al impacto se determinó mediante el método de impacto IZOD para los materiales nanocompuestos obtenidos por extrusión reactiva. Para esta medición se emplearon probetas, elaboradas en placas de calentamiento con dimensiones de acuerdo a la norma ASTM D-256. El método consiste en impactar una probeta con muesca, utilizando un péndulo de energía conocida. Las pruebas fueron realizadas en un equipo Probador de Impacto IZOD y CHARPY modelo CEF-105 con Indicador Digital modelo CEF-58 y Maquinador de Muescas modelo CEF-02, la capacidad del péndulo fue de 2.7 J (2.051 lbf-pie) y longitud de péndulo 408.3 mm (16.074 pul).

6.5.5. Análisis mecánico dinámico (DMA)

Las pruebas para esta técnica se realizaron en estado sólido en modo flexión utilizando un equipo DMS 983 (TA INSTRUMENTS), con un barrido de temperatura de -120 a 110 °C a una frecuencia de 1 Hz, amplitud de 0.5 mm y velocidad de calentamiento de 5 °C/min. Este análisis se realizó para medir la respuesta física del material sometido a una carga, en donde la respuesta dinámico-mecánica refleja los procesos de relajación molecular característicos de cada componente, presentándose dos picos de pérdida: uno a temperaturas bajas provocado

por la transición vítrea del hule y el otro a temperaturas elevadas, el cual corresponde a la transición vítrea de la matriz.

Además de determinar y/o registrar los cambios que presenta el material en cuanto a rigidez y amortiguamiento, el área bajo la curva de la tan δ en la región del hule, corresponde a la tenacidad del material Fig. 13, es decir, el contenido de partículas elastoméricas presentes.

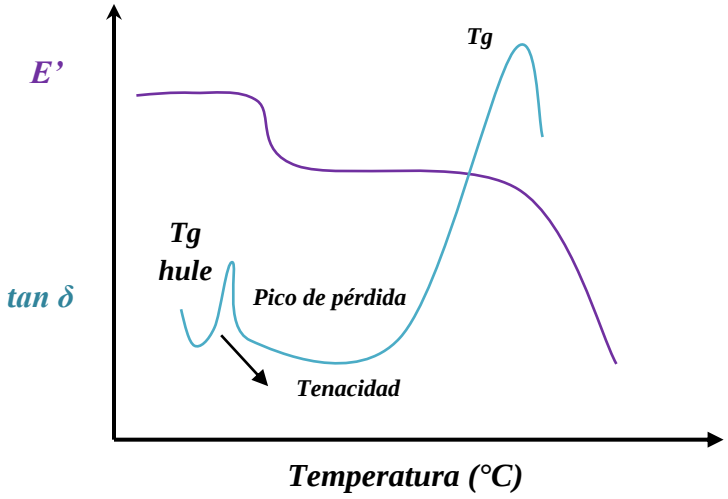

Figura 13. Representación gráfica del comportamiento dinámico-mecánico de resinas de alto impacto, en función de la temperatura.

6.5.6. Análisis termogravimétrico (TGA)

Para el análisis termogravimétrico se utilizó un analizador TGA Q500 (TA INSTRUMENTS) en atmósfera de aire, la medición se realizó desde temperatura ambiente hasta 800 °C, empleando una rampa de calentamiento de 10 °C/min. Esta técnica se empleó con el fin de determinar cambios en peso de los nanocompuestos y él porcentaje de residuo inorgánico así como transformaciones químicas o físicas que ocurren en el material analizado como función de la temperatura.

6.5.7. Cromatografía de permeación en gel (GPC)

Para determinar el peso molecular del polímero se empleó un cromatógrafo HPLC acoplado a un software de GPC con columnas mixtas de estándar de 162, 000 g/mol a 3 900 000 g/mol, en todos los casos para la calibración del peso linear molecular se empleó un estándar de poliestireno (PS), usando como solvente vehículo THF (grado HPLC) bajo condiciones de temperatura y presión constante de 40 °C y 5 bar.

6.5.8. Espectroscopía de Absorción Atómica

El experimento realizado previo al análisis de la medición en el equipo consistió en pesar una cantidad del material en forma de pellets. Para el sistema ABS/CuO se peso 0.28496 g y para sistema MBS/ZnO se peso 0.2992 g, estas cantidades se colocaron en matraces de aforación de 250 mL previamente etiquetados para su posterior identificación, a los cuales se les adicionó 5 mL de ácido sulfúrico en un vaso de 80 mL, sometiendo cada muestra a una temperatura de calentamiento de 180 °C por 4 h. Posteriormente se dejo enfriar la solución para después agregar 10 mL de agua regia a cada sistema, la cual consistió de una mezcla de 7.5 mL de ácido clorhídrico y 2.5 mL de ácido nítrico, esta mezcla se calentó por 2 h a 180 °C hasta disolver completamente la parte polimérica de la muestra, en seguida se aforó cada sistema a 100 mL con agua desionizada, de esta muestra se tomó 1 mL y se aforó a 50 mL con agua desionizada.

Una vez concluido el procedimiento anterior para cada una de los sistemas (ABS/CuO y MBS/ZnO) se realizaron las mediciones de las soluciones aforadas en un equipo SpectrAA-250 Plus (Varian) provisto de una lámpara de cátodo hueco (Varian) con una corriente de lámpara de 4 mA (CuO) y 5 mA (ZnO), bajo las siguientes condiciones de operación: una flama compuesta por una mezcla de acetileno/aire, la longitud de onda de trabajo fue de 324.7 nm (CuO) y 213.9 nm (ZnO) con un intervalo óptimo de trabajo de 1 a 10 μg/mL (CuO) y 0.01 a 2 μg/mL (ZnO). Para la curva de calibración se emplearon estándares multielementales de alta pureza a diferentes concentraciones en parte por millón (ppm).

La concentración de CuO y ZnO en la muestra en ppm se determina a partir de la siguiente ecuación:

$$[NP]_{en\ muestra\ en\ (pmm)} = [NP]_{en\ solución\ en\ (ppm)} = \frac{(factor\ de\ dilución\ X\ vol.\ de\ aforación\ en\ mL)}{Masa\ de\ la\ muestra\ digerida\ en}$$

donde:

$$[NP]_{en\ solución\ en\ (ppm)} = \frac{\overline{Abs}\ \textbf{de la muestra –intersección de la curva de}}{Pendiente\ de\ la\ curva\ de\ calibración}$$

Para conocer el contenido de las NP's en cada uno de los nanocompuestos se realizo el siguiente cálculo. Se tomó en cuenta el peso molecular tanto del ZnO como del CuO y considerando el porcentaje de NP's inorgánicas que se obtuvieron del análisis se puede conocer la cantidad de NP's de óxido metálico contenidas en cada nanocompuesto.

Para el contenido de ZnO en MBS/ZnO:

$$\frac{PMZnO(g/mol)}{PMZn(g/mol)} x[Zn(\exp erimental)]$$

Para el contenido de CuO en ABS/CuO:

$$\frac{PMCuO(g/mol)}{PMCu(g/mol)} x[Cu(\exp erimental)]$$

7. RESULTADOS y DISCUSIONES

7.1. OBTENCIÓN DE NP'S DE CuO y ZnO

Para la obtención de NP's de CuO se empleó la ruta de síntesis de hidrólisis oxidativa, y para las NP's de ZnO se empleo el método de precipitación, a pesar de que por ambos métodos se obtuvo un precipitado la diferencia entre ambos métodos radica, en la forma en cómo se llevó a cabo cada reacción mostrándose a continuación los resultados obtenidos.

7.1.1. Difracción de rayos-X (XDR) para CuO y ZnO

En la Fig. 14, se muestra el difractograma de rayos-X correspondiente a las NP's de CuO sintetizadas por el método de hidrólisis oxidativa (descrito en la sección de desarrollo experimental), así como también se muestra el patrón para el CuO obtenido de la base de datos del equipo. En la Fig. 14, se puede observar la presencia de las señales que corresponden a la estructura cristalina de CuO, señales que se muestran en 2θ (°) considerando dos de ellas como las más representativas cuyos valores son 35.5° y 38.9°, que corresponden a los planos (111) y (200). Dichos planos se observaron y compararon con el estándar JCPDS 41-0254, mostrando concordancia con las señales del patrón de CuO obtenido. El análisis de difracción de rayos-X indica que las NP's sintetizadas de CuO presentan una estructura cristalina monoclínica [14,93].

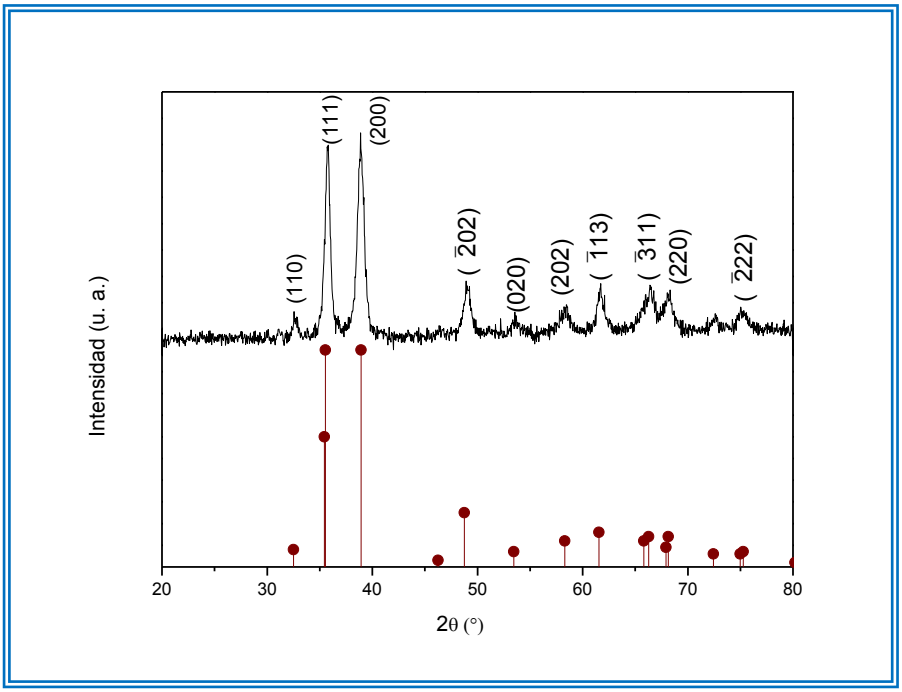

Figura 14. Espectro de difracción de rayos-X obtenido para NP's de CuO.

En la Fig. 15, se muestra el difractograma en el que se registran los picos de difracción que corresponden al CuO, de los cuales se destacan tres picos intensos ubicados en 31.7°, 34.4° y 36.2°, estos valores corresponden a los planos (100), (002) y (100) característicos del ZnO. Estas señales muestran correlación con el patrón de difracción obtenido de la base de datos del equipo de acuerdo a la norma JCPDS 36-1451. Mostrando que las NP's de ZnO sintetizadas mantienen una estructura cristalina hexagonal tipo Wurtzita [61,63,64, 94].

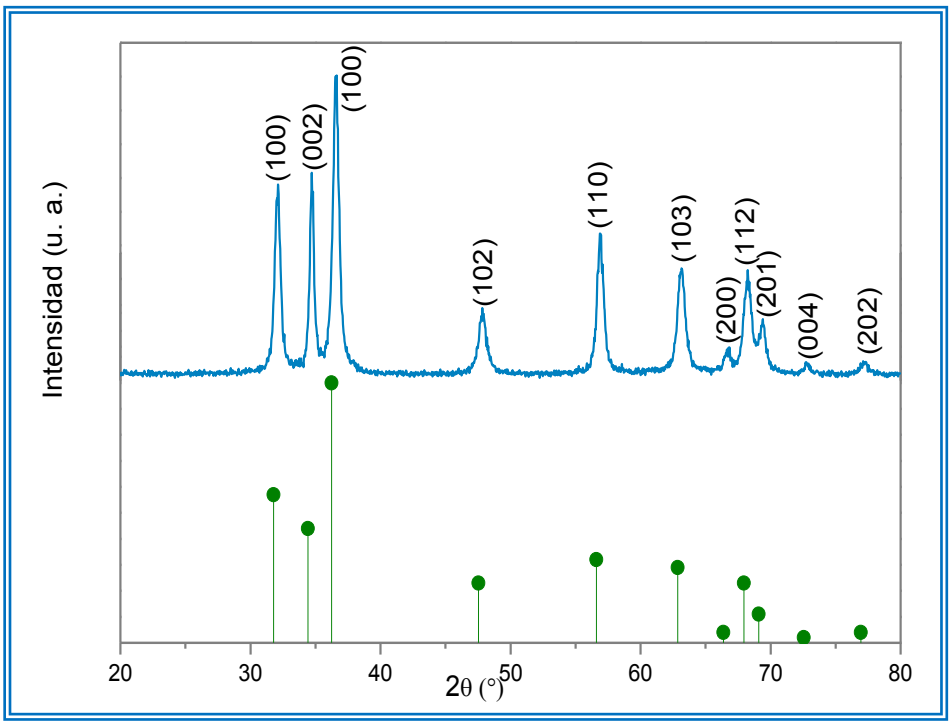

Figura 15. Espectro de difracción de rayos-X obtenido para NP's de ZnO.

7.1.2. Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR) para CuO y ZnO

En la Fig. 16, se observa el espectro de la muestra analizada la cuál presenta una banda en 3419.97 cm^{-1} la cual se atribuye a vibraciones de los enlaces O-H provenientes de restos de agua intramolecular presentes en la superficie de la nanopartícula; dicha señal se corrobora con la banda situada en la región de 1630.37 cm^{-1}. Existen tres bandas la primera de ellas ubicada en 1382.02 cm^{-1}, que se asigna a flexiones de los enlaces O-H del etanol, las bandas en 1112.64 y 1018.74 cm^{-1} se relacionan con los alargamientos secundarios por la presencia de etanol, estas bandas son complemento de la señal que se registra en 3419.97 cm^{-1}. Finalmente, las bandas ubicadas en 504.58 cm^{-1}, 608.20 y 417.05 cm^{-1} corresponden a los alargamientos entre el enlace Cu-O indicando la presencia de CuO. Las señales adicionales a la señal del CuO se atribuyen a que en la etapa en la que se le agrega el KNO_3 y KOH, ocurre una redisolución teniendo presentes en el medio de reacción iones OH, lo que hace que puedan quedar en la superficie de la muestra [95, 96, 30].

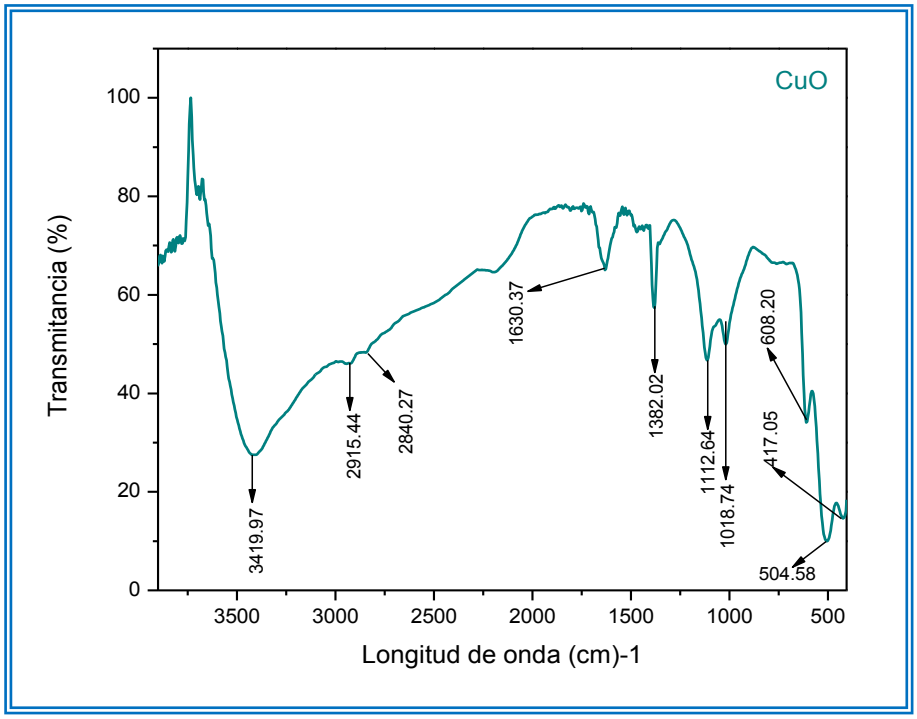

Figura 16. Espectro de NP's de CuO obtenido por análisis de FTIR.

Para el ZnO en la Fig. 17, se muestra el espectro infrarrojo observándose una banda ancha ubicada en 3405.92 cm^{-1}, que indica estiramientos vibracionales de grupos O-H pertenecientes a los grupos hidroxilo del agua que aún se encuentran presentes en la muestra. La banda en 1638.23 cm^{-1} es una señal complementaria al grupo hidroxilo del agua. Existen otras bandas en 1407.56 cm^{-1} y 1020.12 cm^{-1} las cuales se asigna a las vibraciones simétricas y asimétricas del grupo acetato (COO^{-}) provenientes del acetato de zinc, indicando la formación de un grupo carboxilo. La banda en 446.23 cm^{-1} se atribuye a estiramientos entre el enlace Zn-O indicando de manera evidente la presencia ZnO [63, 95, 96].

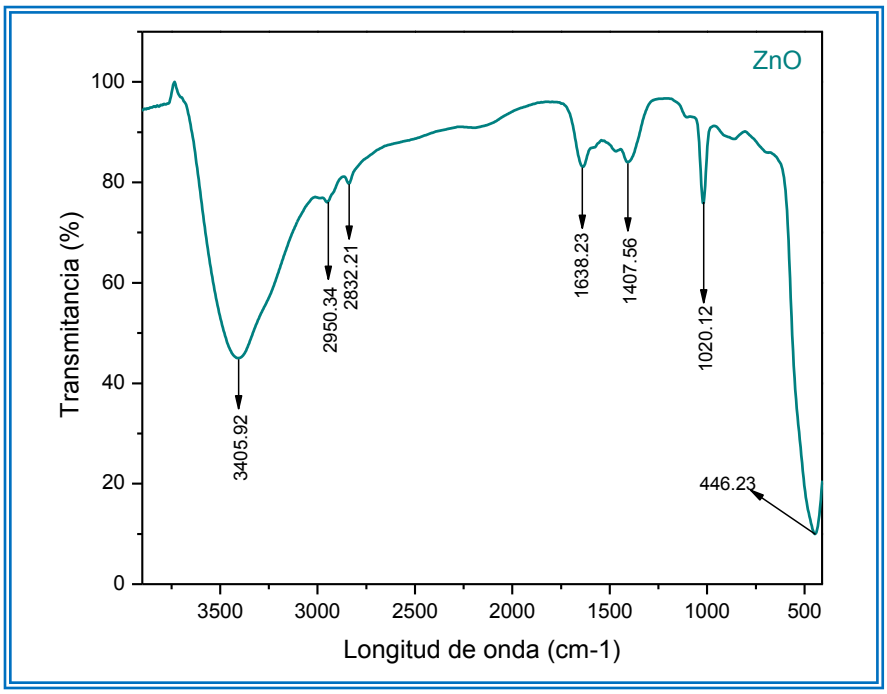

Figura 17. Espectro de NP's de ZnO obtenido por análisis de FTIR.

7.1.3. Microscopía electrónica de transmisión (MET) para CuO y ZnO

Para la estructura cristalina monoclínica de CuO se obtuvo la micrografía que se muestra en la Fig. 18, en donde se aprecia una morfología tipo agujas o barras presentando cierto grado de aglomeración. Para esta morfología se realizó un histograma obtenido de la medición de cerca de 200 partículas el cual se muestra en la Fig. 19. En el histograma se indica que las partículas presentan un diámetro promedio de 19.94 nm y una longitud de 131.5 nm.

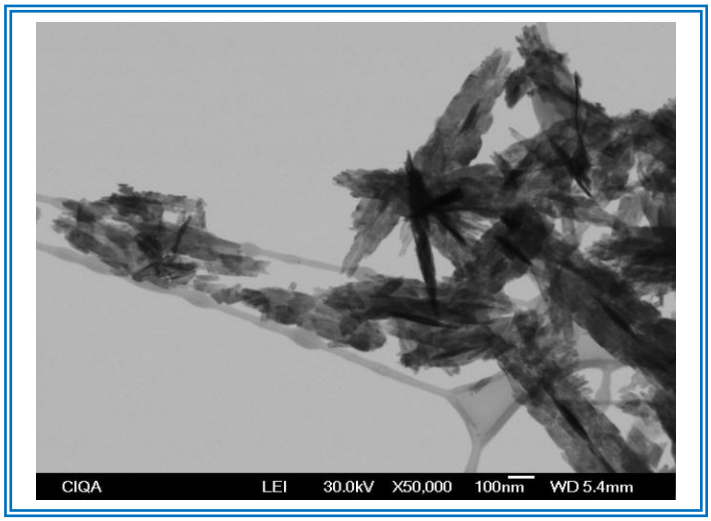

Figura 18. Micrografía de NP's de CuO obtenidas por MET.

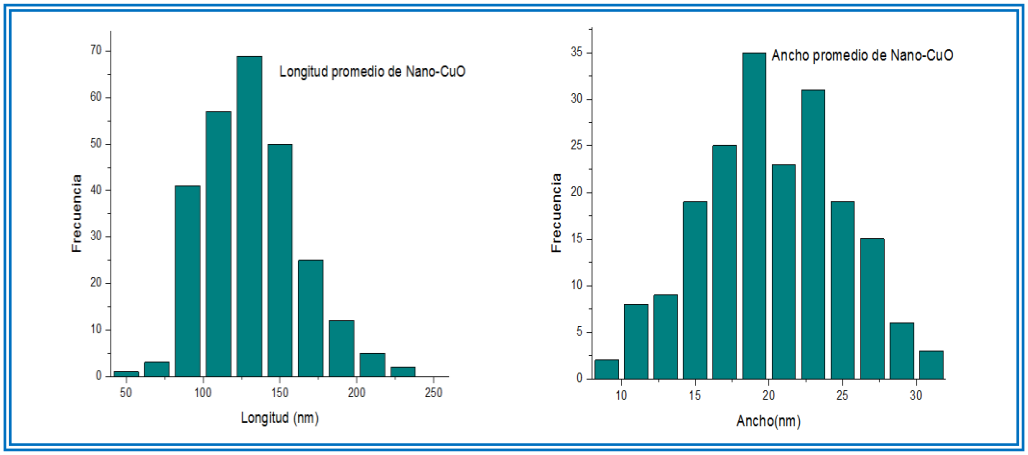

Figura 19. Histograma de la distribución de tamaño de partícula.

La morfología que se puede llegar a obtener en partículas de tamaño nanométrico por ejemplo el CuO, se relaciona parámetros clave como el precursor, la temperatura y la naturaleza del medio, lo que permite obtener diversas morfologías. Cabe mencionar que los mecanismos utilizados para la síntesis de NP's empleando diferentes tipos de precursores, promueven la formación de iones hidroxilo, además de la generar productos intermedios como el $Cu(OH)_2$,

con diferente morfología, como es el caso de Wenzhao J. y col. [29], quienes obtuvieron una morfología en forma de agujas o barras empleando el método hidrotérmico. Por otro lado, Zhengcui Wu et al. [94], emplearon también una ruta hidrotérmica obteniendo cambios en la morfología durante el transcurso de la reacción, la cual inicia con una morfología en forma de alambres cambiando a forma de hojuelas o láminas. Existen otros trabajos en los que se ha desarrollado otra ruta de síntesis que emplea precursores como líquidos iónicos a partir de los cuales se han obtenido morfologías tipo agujas o barras [97]. De acuerdo a los trabajos previos reportados en la literatura y en base a nuestros resultados se corrobora que un buen control en los parámetros de síntesis (precursor, la temperatura y naturaleza del medio) tienen un efecto en la morfología final que se pudiera obtener.

En la Fig. 20, se muestra la imagen obtenida por MET de las nanopartículas de ZnO, la micrografía presenta una morfología esferoidal. Una vez conocida la morfología se procedió a realizar el histograma perteneciente a la distribución de tamaños de partícula como se muestra en la Fig. 21. El tamaño de partícula fue estimado a partir de la medición de aproximadamente 200 partículas las cuales presentaron un tamaño promedio de 35.65 nm.

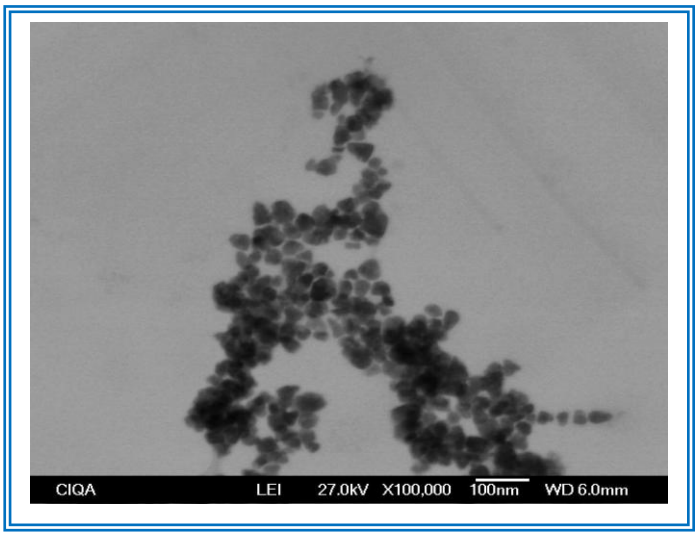

Figura 20. Micrografía de NP’s de ZnO obtenidas por MET.

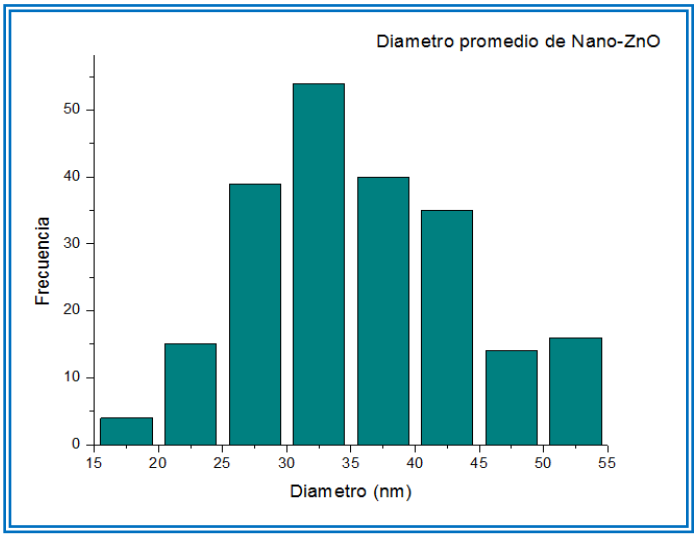

Figura 21. Histograma de la distribución de

En el proceso de precipitación como el que se empleo para sintetizar NP's de ZnO, existen características importantes para que se forme el precipitado como la relación de la concentración inicial de los reactivos y la solubilidad Sin embargo, las propiedades del precipitado se determina por la velocidad de nucleación o generación de cristales y el crecimiento de los núcleos en la solución, lo cual permite tener un mejor control en el número, tamaño y morfología de las partículas que forman, además de que la saturación en el medio es un factor importante. En la síntesis por precipitación se presenta el desarrollo de especies intermediarias como sales solubles, formación de aniones y pares de iones, además de la formación de posibles hidroxi-cationes o polihidroxi-cationes durante la síntesis, experimentando cambios como la transformación de una fase inactiva o adquirir una estructura cristalina estable, de ahí la importancia que tienen la velocidad de nucleación y las condiciones de reacción como la temperatura, pH, agitación, agente precipitante y solubilidad [63-65, 98]. De acuerdo a los trabajos previos reportados y con base a los resultados que obtuvimos se corrobora que es necesario conocer la naturaleza, concentración y propiedad de los reactivos, la solubilidad y la saturación del medio para que se forme el precipitado.

7.2.CARACTERIZACIÓN DE LOS NANOCOMPUESTOS OBTENIDOS POR REX (HIPS, ABS y MBS) INCORPORANDO NP's DE CuO Y ZnO

Una vez que se sintetizaron las NP's de CuO y ZnO, se incorporaron en los materiales compuestos (HIPS, ABS y MBS) empleando el proceso de REX. A los nanocompuestos obtenidos se les realizo una serie de técnicas de caracterización para observar el cambio en sus propiedades térmicas, mecánicas así como en la estructura morfológica final.

7.2.1. *Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)*

Para el caso del sistema MBS/Bco en la Fig. 22, se muestra la micrografía, a partir de la cual se aprecia una morfología tipo "salame" característica en este tipo de materiales, observándose también oclusiones dentro de la misma morfología. En esta micrografía también se observan salames con cierta deformación, así como la dispersión de partículas elastoméricas que se encuentran en una matriz continua (rígida) de St-MMA, la distribución de tamaños de partículas elastoméricas se atribuye a los esfuerzos de corte que son inducidos por la agitación dentro del extrusor, el medio viscoso, y el tipo de monómeros empleados [80,81].

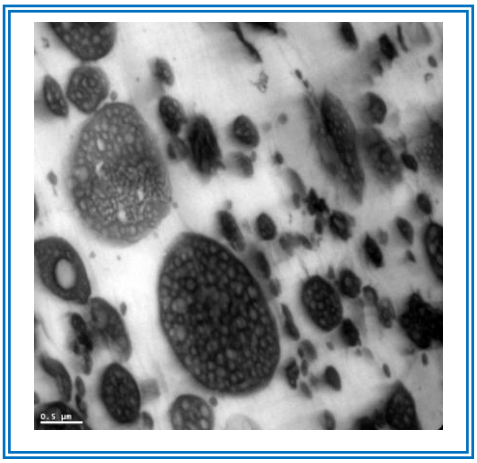

Figura 22. Micrografía del sistema MBS/Bco.

En las Figs. 23 y 24, se muestran las micrografías obtenidas de los nanocompuestos MBS/ZnO y MBS/CuO respectivamente, en las cuales se aprecia que la morfología obtenida fue muy similar al sistema MBS/Bco (Fig. 22), así como la presencia de las NP´s de ZnO y CuO. Cabe mencionar que en los tres sistemas la presencia de partículas elastoméricas presenta tamaños diferentes lo cual se sugiere es debido a la presencia de NP's.

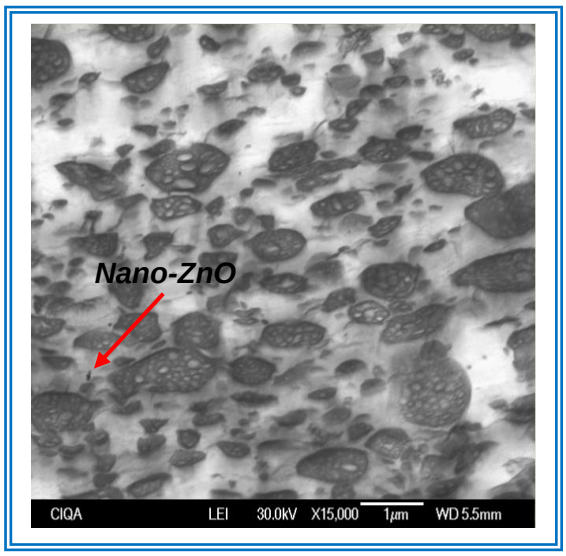

Figura 23. Micrografía del nanocompuesto MBS/ZnO.

-

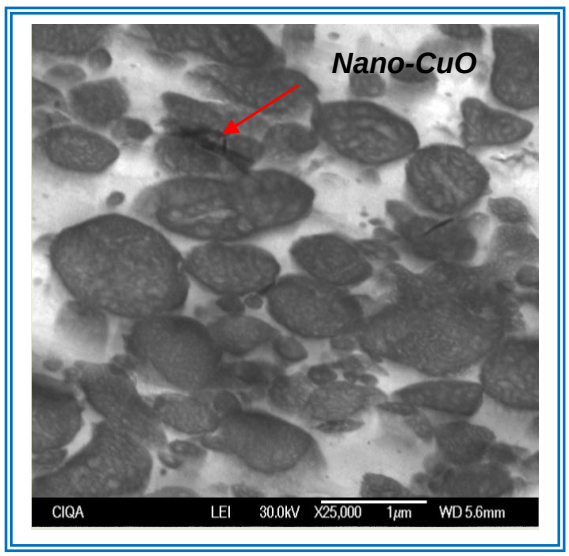

Figura 24. Micrografía del nanocompuesto MBS/CuO.

Por otra parte, para el sistema ABS/Bco se observa la morfología en la Fig 25, observándose una morfología similar a los nanocompuestos explicados anteriormente (MBS).

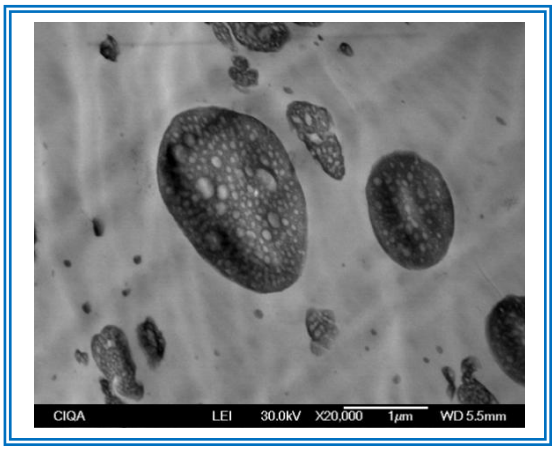

Figura 25. Micrografía para el sistema ABS/Bco.

Las micrografías de los nanocompuestos sintetizados a partir de ABS con NP's de CuO y ZnO, se muestran en las Figs. 26 y 27. La morfología obtenida es similar a la de los sistemas anteriores (MBS). En la Fig 26, se observa que las NP's de CuO, se encuentran dispersas dentro del salame. En el caso del sistema ABS/ZnO en la Fig 27, no fue posible identificar las NP's. De los tres materiales preparados el sintetizado en presencia de NP's de CuO presenta tamaños de fase elastomérica ligeramente menor [68, 73,74].

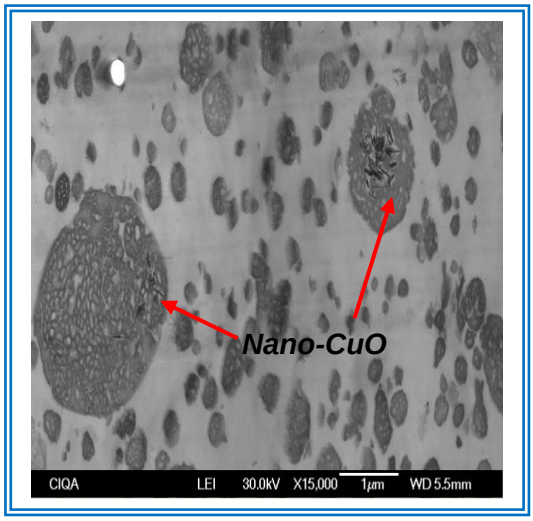

Figura 26. Micrografía del nanocompuesto ABS/CuO.

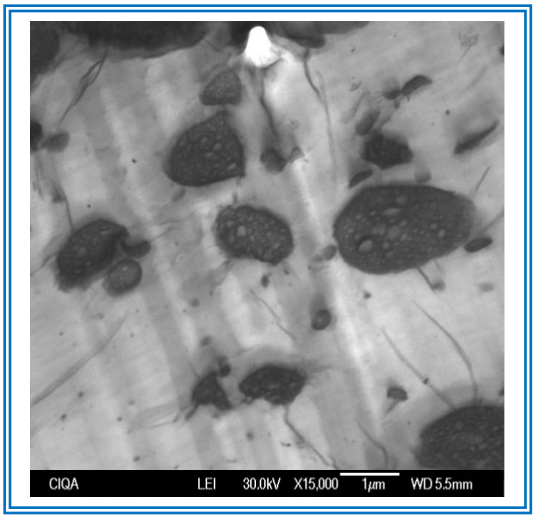

Figura 27. Micrografía del nanocompuesto ABS/ZnO.

Con lo que respecta al sistema que no tiene NP's inorgánicas presentes (HIPS/Bco) se muestrá la micrografía en la Fig 28. Observándose una morfología tipo "salame" .

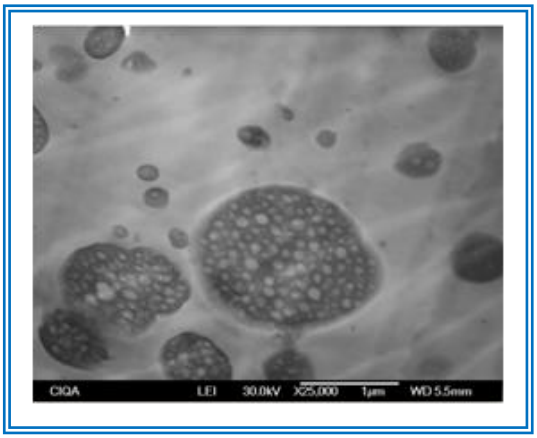

Figura 28. Micrografía del sistema HIPS/Bco.

El sistema de HIPS/CuO representado en la Fig. 29, al igual que en los sistemas anteriores muestra estructuras deformadas y oclusiones que se forman en la etapa de co-continuidad y en la inversión de fases. Dicha deformación puede atribuirse también a la inestabilidad que se crea en las fases PB/St y PS/St. Es importante mencionar que las NP's de CuO se encuentran dispersas de manera mayoritaria en la matriz de PS.

El contenido de hule que se dispersa en forma de partículas discretas en la fase continua de PS, presenta tamaños en forma alargada, caso contrario se observa en la micrografía para el sistema HIPS/ZnO en la Fig 30, en donde los tamaños de partículas elastoméricas son más pequeños y definidos lo cual pude provocar cambios en las propiedades del material [74-75, 78-82].

Figura 29. Micrografías del nanocompuesto HIPS/CuO.

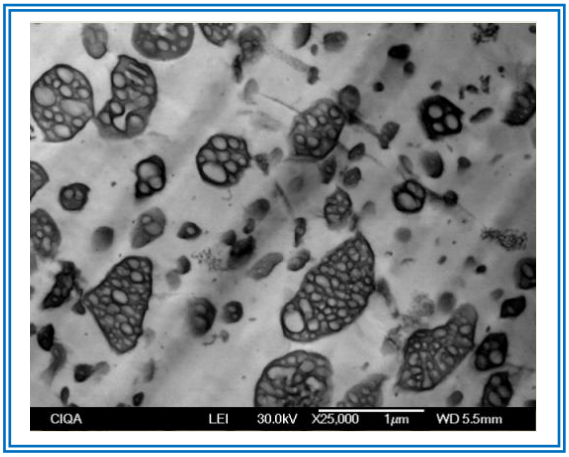

Figura 30. Micrografía del nanocompuesto HIPS/ZnO.

Cabe mencionar, que para los tres sistemas de nanocompuestos preparados (HIPS, ABS y MBS), la morfología final fue muy similar, a pesar de que la cantidad de monómeros empleados en cada uno de los sistemas fue diferente y la cantidad de NP's inorgánicas fue la misma (0.5 phr). Sin embargo, parámetros de operación que se manejaron durante el proceso REX, como la velocidad de agitación del husillo en el extrusor y el perfil de temperatura característico para cada sistema, permitieron mantener una capacidad de operación constante, lo que quiere decir, que la presencia de NP's inorgánicas origino un ligero cambio en el tamaño de la morfología final de los nanocompuestos obtenidos [30, 99, 100].

7.2.2. Análisis Termogravimétrico (TGA)

En la Fig 31 se presentan los resultados de TGA para el sistema ABS sin NP's y con NP's de ZnO y CuO en los que se muestra la degradación térmica en dos pasos. El primer paso se debe a la descomposición de ABS (cercano a un 20% de pérdida en peso) el cual se registra en un rango de temperatura entre 350 y 450 °C. En la misma figura, también se puede observar un desplazamiento en las curvas de los sistemas que contienen NP's de ZnO y CuO con respecto al ABS/Bco, lo cual indica que existe un aumento en la temperatura de degradación con la presencia de NP's inorgánicas (proyección de la grafica), mostrándose que el sistema que contienen NP's de ZnO presentan una mejora en la estabilidad térmica del material, sin embargo para el sistema que contiene NP's de CuO, el termograma indica que el CuO promueve la degradación. El segundo paso se registra por encima de 500 °C, lo cual se atribuye a la degradación de residuos carbonosos que se forman en el primer paso y que forman parte del mismo polímero como lo reporta *Polli H. y col.,* [11]. Atribuido a que el sistema ABS/Bco no contiene NP's inorgánicas y el contenido de AN se descompone cuando ocurre el cambio de una atmósfera de nitrógeno a una atmósfera de oxígeno, causando efectos de degradación oxidativa ocasionando la degradación.

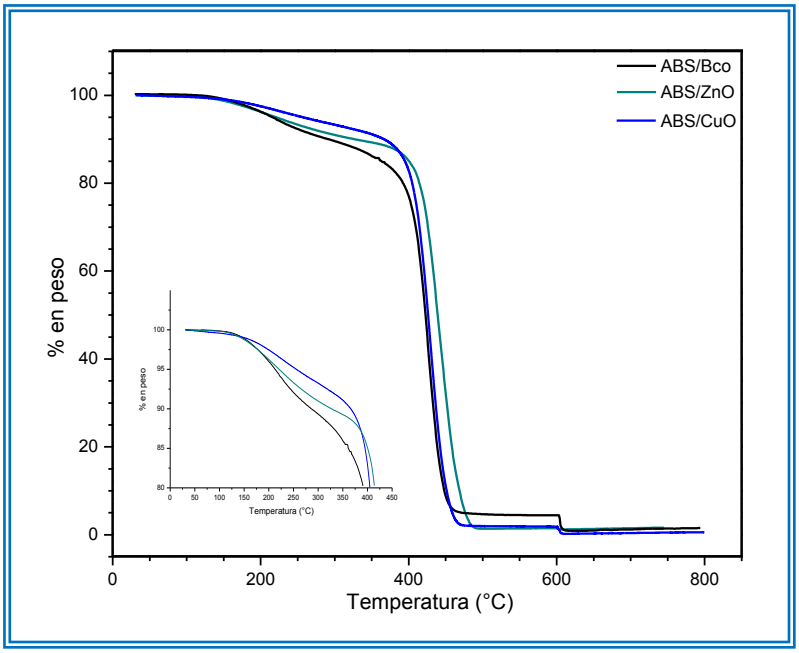

Figura 31. Termograma correspondiente al sistema ABS/Bco, ABS/CuO y ABS/ZnO.

Algo muy similar ocurre en los sistemas HIPS (Fig. 32) y MBS (Fig. 33), en los cuales el primer paso en la degradación térmica, indica la descomposición de la resina la cual es diferente para cada sistema. En el mismo termograma, se observa un desplazamiento en las curvas lo cual se aprecia en las graficas pequeñas en cada sistema (MBS y HIPS) con y sin NP's inorgánicas presentes. De igual manera que para el sistema ABS, el segundo paso se atribuye a los residuos carbonos propios de casa sistema en particular, debido a que cada uno de ellos parte de diferente composición de monómeros, esta descomposición ocurre por encima de 500 °C cuando se hace el cambio de atmósfera de nitrógeno a atmósfera de oxígeno. Considerando que tanto el MBS como el HIPS se componen de diferentes monómeros, razón por la cual el contenido de residuos carbonos varía para cada sistema.

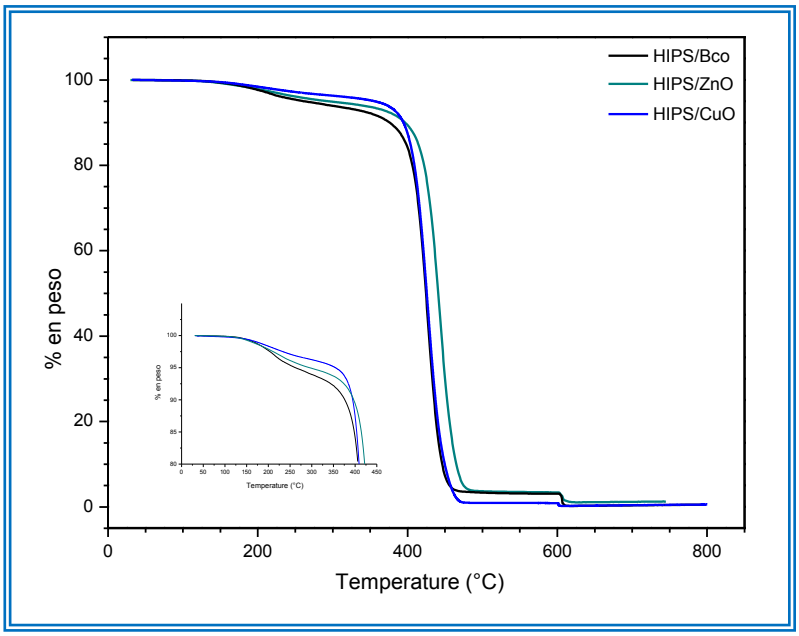

Figura 32. Termograma correspondiente al sistema HIPS/Bco, HIPS/CuO y HIPS/ZnO.

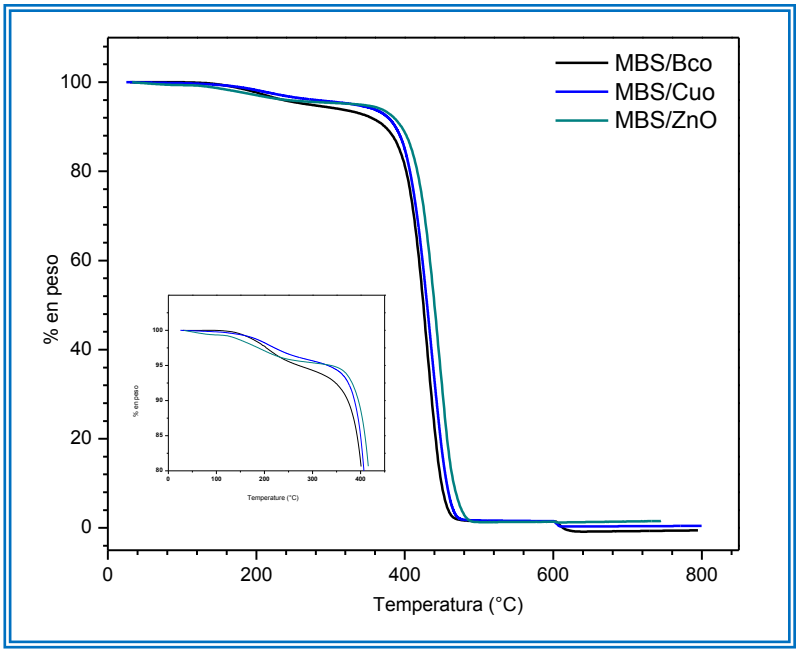

Figura 33. Termograma correspondiente al sistema MBS/Bco, MBS/CuO y MBS/ZnO.

Para comparar la estabilidad térmica de cada uno de los nanocompuestos sintetizados, se elaboró la Tabla 9, en donde se muestra la pérdida de material alrededor del 20 y 50 % en peso a la temperatura correspondiente. Estos resultados indican que todos los nanocompuestos que contienen NP's de ZnO presentan temperaturas más altas de degradación, es decir, la descomposición del material tiende ligeramente a incrementar con el contenido de NP's inorgánicas otorgándole al sistema una mejor estabilidad térmica. Para todos los nanocompuestos que contienen NP's de CuO la descomposición ocurre a temperaturas menores.

Tabla 9. Resultados TGA, temperaturas al 10 y 50 % de pérdida en peso para sistemas ABS, HIPS y MBS con y sin NP's.

Sistema	***Temp (°C) al 20 %***	***Temp (°C) al 50 %***	***Residuo (%)***
ABS/Bco	362	422	3.2
ABS/CuO	384	426	1.3
ABS/ZnO	402	439	1.4
MBS/Bco	359	420	2.1
MBS/CuO	378	430	1.1
MBS/ZnO	386	440	1.2
HIPS/Bco	375	425	2.8
HIPS/CuO	380	430	0.4
HIPS/ZnO	404	441	2.3

Un comportamiento muy similar fue observado por Zaharescu y col. [12], en donde indican que la presencia de partículas de óxidos metálicos en cantidades de 0.5 phr influye en la estabilidad térmica de materiales poliméricos como fue nuestro caso, causando efectos de degradación oxidativa, concluyendo que durante la degradación térmica los óxidos pueden transformarse parcialmente en otros estados de oxidación generándose compuestos intermediarios, conocidos como hidroxióxidos que ocasionan la degradación del material, lo cual depende del sistema analizado. Por otro lado, la presencia de NP's de ZnO en materiales como el PS, indican que la dispersión de las partículas inorgánicas en la matriz polimérica es

importante, además de que ayuda a evitar la formación de aglomerados durante el proceso de reacción lo cual permite que existan cambios en las propiedades del material, como la estabilidad térmica que se incrementa con el contenido de NP's de ZnO [99, 13].

7.2.3. Análisis Dinámico Mecánico (DMA)

Haciendo uso del análisis dinámico-mecánico (DMA) en estado sólido para los siguientes nanocompuestos ABS, HIPS y MBS con y sin NP's, se pretende interpretar el efecto que presentan las partículas de óxidos metálicos en los sistemas antes mencionados. Considerando la dispersión de las NP's inorgánicas, además del tamaño y morfología de las partículas elastoméricas. En este tipo de análisis se registra la cantidad de energía que pierde el material durante el reordenamiento molecular y la fricción interna que se genera durante la prueba, lo cual se refleja en el módulo de tan δ. Además de que se representa la parte elástica del material, es decir, la relajación molecular del material cuando es sometido bajo una carga, comportamiento que se refleja en el modulo elástico (E').

En materiales heterogéneos como los que se trabajo en este proyecto (HIPS, ABS y MBS), se presentan dos transiciones principales: 1) relajaciones α que corresponden a la Tg de la fase elastomérica a bajas temperaturas cercanas a -80 °C. 2) relajaciones α asociadas con la Tg de la fase rígida del material, la cual se registra a elevadas temperaturas aproximadamente a 100 °C. Estas transiciones α de ambas fases, reflejan cambios abruptos en tan δ, indicando al mismo tiempo una caída en el modulo de almacenamiento (E').

Sin embargo, existe otro tipo de transiciones conocidas como relajaciones β que se atribuyen tanto a la fase elastomérica del material en estudio, las cuales se registran entre -50 a 50 °C, en este intervalo de temperatura se presenta un cambio en donde ocurre el paso de un estado vítreo rígido (en el cual las moléculas del material no presentan movimiento) a otro flexible (en donde las moléculas se encuentran relajadas), esta transición se presenta debido a la variación de temperatura que existe durante la prueba [99].

Para los sistemas ABS/Bco, ABS/CuO y ABS/ZnO se muestran el termograma correspondiente en Fig. 34, en el que se registra una caída en el módulo de almacenamiento (E'), en un intervalo de temperatura que oscila entre -120 a -100 °C (asociado con la parte elástica del material) en este punto las moléculas se encuentran vitrificadas. Al mismo tiempo se puede apreciar que el pico de tan δ se manifiesta en temperaturas un poco más altas, que van desde -87 y -85 °C atribuyéndose a las relajaciones α de la fase elastomérica (PB) para cada sistema. En este rango de temperatura el material alcanza su temperatura de reblandecimiento ocasionando que las moléculas se encuentren relajadas. Cabe mencionar que esta señal aparece en el termograma en forma de proyección para que las señales se puedan visualizar mejor. Es importante mencionar que el área bajo la curva que se registra en la tan δ de la fase elastomérica, indica la cantidad de moléculas de PB que participan en el proceso de relajación, hasta que se alcanza un equilibrio entre ambas fases (fase de PB y fase de SAN), producto de la interacción interfacial que ocurre entre ellas. Con lo anterior se puede entender que existe una variación entre los sistemas en cuanto al contenido y el tamaño de partículas elastoméricas presentes. En el intervalo que oscila entre -50 a 50 °C (proyección en la grafica de tan δ), existe una señal no tan pronunciada como la Tg y se atribuye a relajaciones secundarias β del PB para cada sistema [100]. Cabe mencionar que este tipo de relajaciones en el PB cis no han sido adecuadamente interpretadas en la literatura. Continuando con el análisis, en la región de tan δ, también se puede apreciar, que a temperaturas altas entre 90 a 96 °C existen otras señales que se relacionan con la Tg de la fase rígida de SAN (relajaciones α) en este rango de temperatura las moléculas de la parte rígida del material alcanzan su temperatura de reblandecimiento.

Del análisis anterior podemos decir, que la cantidad de partículas elastoméricas es importante para que se generen cambios en la curva de tan δ, dicho cambio se puede apreciar en las micrografías obtenidas por MET (ver Fig. 25 (ABS/Bco), Fig 26 (ABS/CuO) y 27(ABS/ZnO).

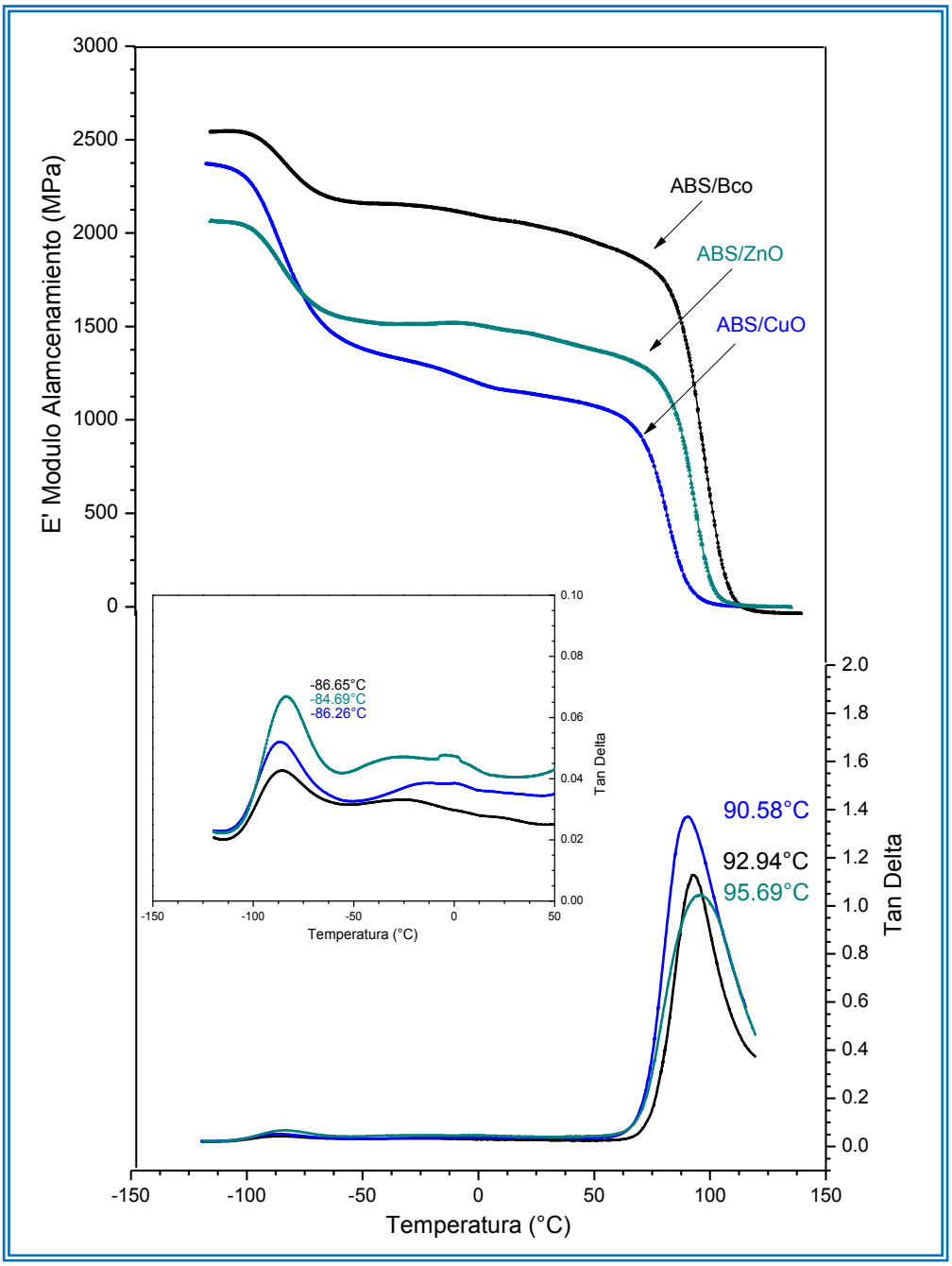

Figura 34. Grafica E' y tan δ vs Temperatura (°C) para los sistemas ABS/Bco, ABS/CuO y ABS/ZnO.

El comportamiento obtenido del análisis de DMA para los sistemas HIPS/Bco; HIPS/CuO y HIPS/ZnO se muestra en la Fig. 35, que es muy similar al que se explicó en el termograma del sistema anterior (Fig. 34). Para los sistemas que tienen NP's presentes se observa un desplazamiento en la Tg, observándose como una caída o desplazamiento en la pendiente del módulo de almacenamiento (E'), esta caída no se observa en el sistema que no contiene NP's (HIPS/Bco). Dichas señales se manifiestan con un máximo en el pico de tan δ, señales que corresponden a las relajaciones α de la fase elastomérica (Tg de PB) en un intervalo que oscila entre -100 y -94 °C, lo que indica que el sistema HIPS/ZnO requiere de una mayor energía para que se presenten movimientos moleculares en la fase elastomérica del material, debido a que este sistema es el que contiene mayor cantidad de moléculas elastoméricas lo cuál se refleja en el área bajo la curva en la señal de tan δ (grafica pequeña presente en la Fig. 35). Caso contrario ocurre en los sistemas HIPS/CuO y HIPS/Bco; en donde el área bajo la curva en tan δ es menor, por la cantidad de partículas elastoméricas presentes en cada sistema. Los cambios en el área bajo la curva de tan δ se pueden apreciar con ayuda de las micrografías obtenidas por MET. Para el sistema: HIPS/Bco (Fig. 28), HIPS/CuO (Fig. 29) y HIPS/ZnO (Fig. 30), en los cuales la cantidad de partículas elastoméricas es diferente para cada uno. También se pueden observar otras señales que se encuentran ligeramente desplazadas en un intervalo de entre -50 a 50 °C (relajaciones secundarias β del PB). En el mismo termograma pero en un intervalo de temperatura entre 84 a 104 °C, se registran señales en tan δ (relajaciones α pero de la fase rígida del PS), para cada sistema en particular que corresponden una señal característica asociada con la Tg del PS.

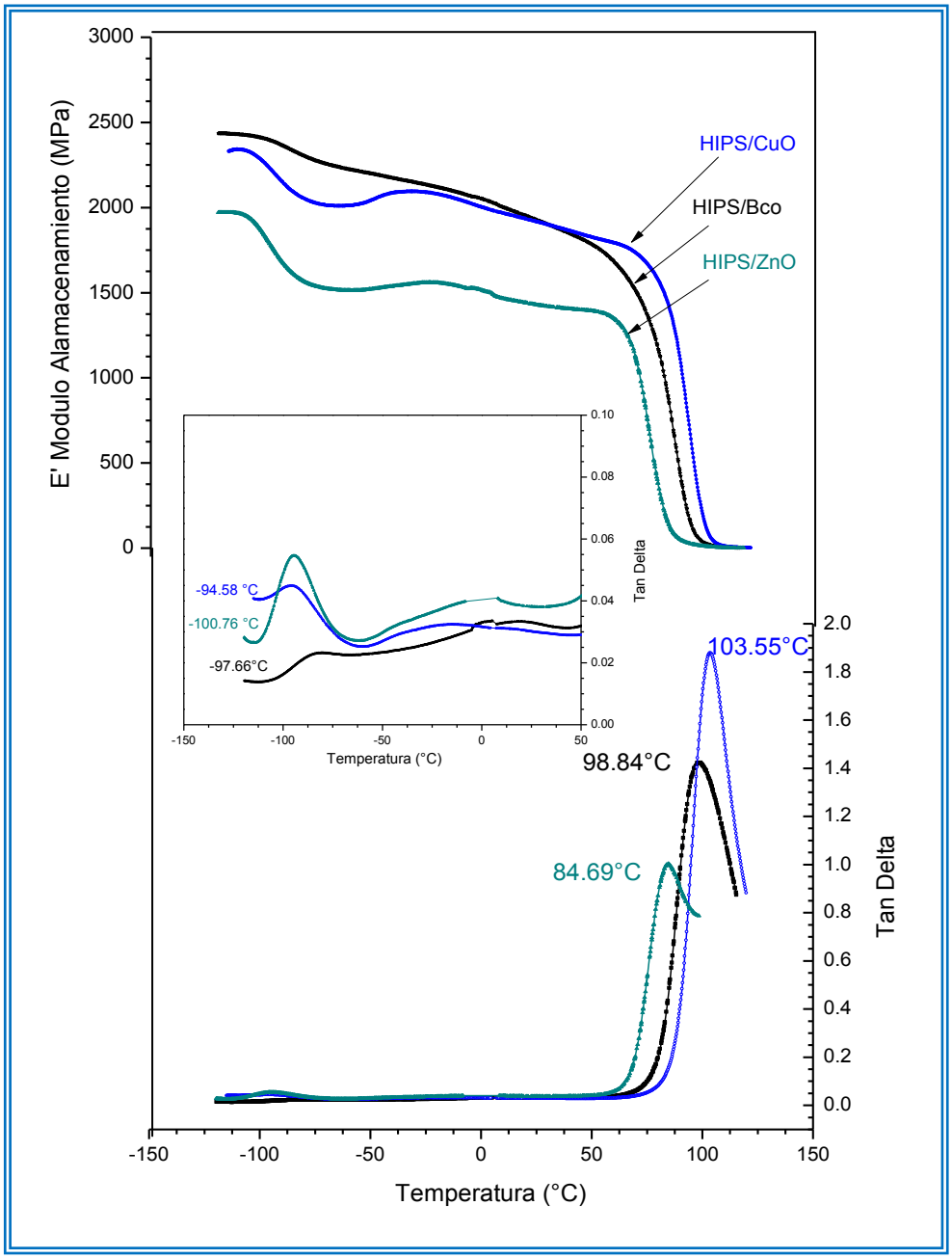

Figura 35. Grafica E' y tan δ vs Temperatura (°C) para los sistemas HIPS/Bco, HIPS/CuO y HIPS/ZnO.

Finalmente, para los sistemas MBS/Bco, MBS/CuO y MBS/ZnO (Fig. 36) se observa una caída en la parte elástica (E') a temperaturas bajas (-120 a -100 °C) para cada sistema, siendo el sistema MBS/ZnO el que requiere de mayor energía almacenada para después disiparla provocando la relajación molecular de la fase elastomérica con respecto al sistema MBS/CuO y MBS/Bco. Lo anterior se refleja con un aumento en el pico de tan δ en donde las señales se registran a temperaturas entre -91 a -87 °C (grafica pequeña Fig. 36) indicando la cantidad de moléculas elastoméricas presentes en el material (área bajo la curva). La transición de fase, de un estado vítreo a otro flexible se registra en un intervalo de entre -50 a 50 °C señales tenues, que se atribuyen a las relajaciones β del PB. Finalmente, a temperaturas altas, el punto en el que la fase rígida P(St-MMA) alcanza su relajación molecular ocurre entre 88 a 94 °C (relajaciones α de la fase rígida).

De acuerdo al termograma (Fig. 36) se puede decir que la parte plástica del sistema MBS/ZnO, requiere de una mayor cantidad de energía para que los segmentos de cadena adquieran cierta movilidad y ocurra la deformación en la parte elástica del material (E'), con lo que respecta a la señal de tan δ para este mismo sistema, esta aumenta hasta 90.58 °C, lo cual se atribuye a que existe mayor número de moléculas elastoméricas que interactúan en el proceso. Esta cantidad de partículas elastoméricas presentes se puede apreciar en las micrografías correspondientes para cada sistema (ver Fig. 22 (MBS/Bco), Fig 23 (MBS/ZnO) y Fig 24 (MBS/CuO)), cambio que se refleja en el área bajo la curva de tan δ (grafica pequeña en la Fig 36).

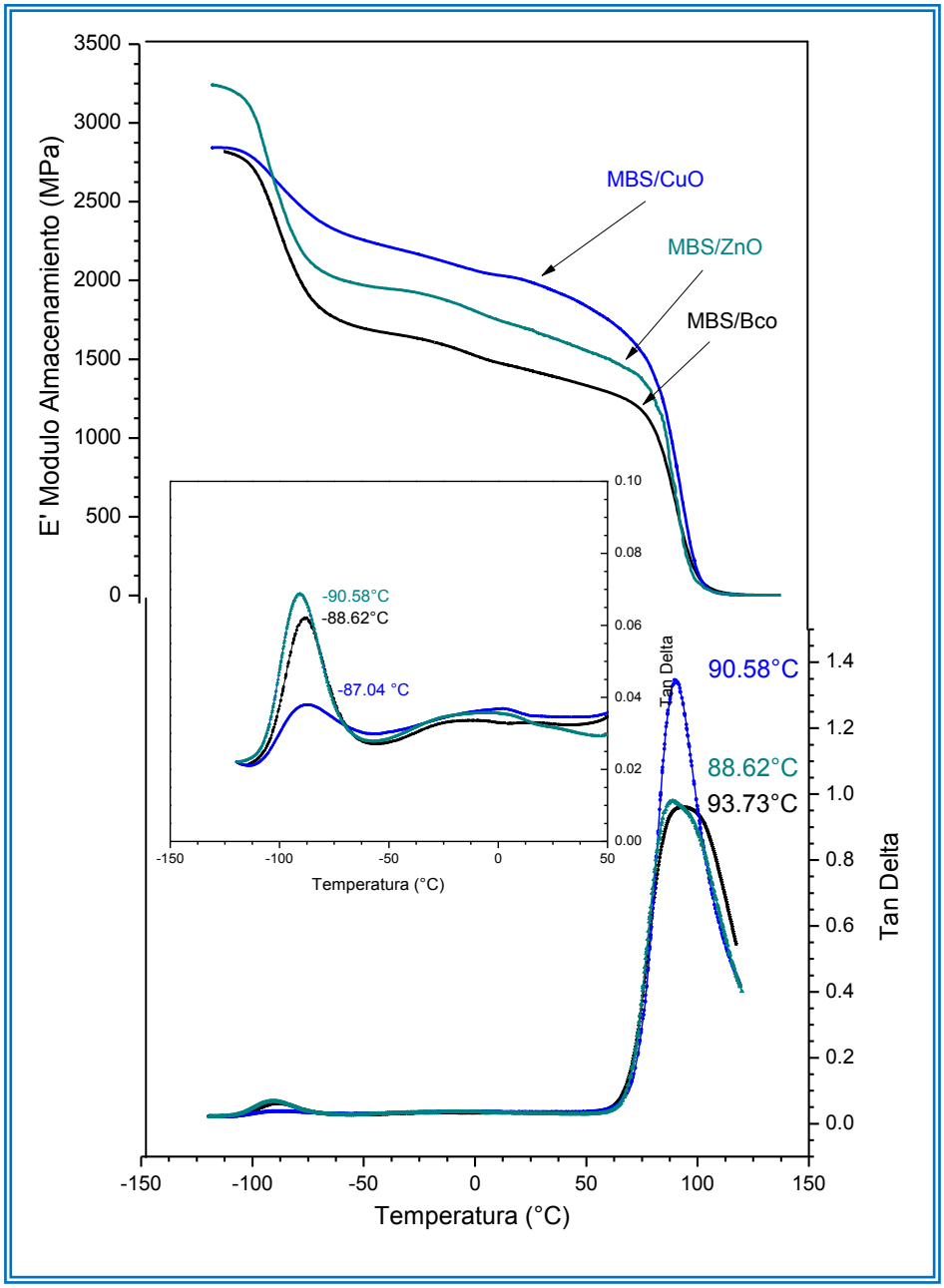

Figura 36. Grafica E' y tan δ vs Temperatura (°C) para los sistemas de MBS/Bco, MBS/CuO y MBS/ZnO.

Después de haber analizado cada uno de los sistemas por separado (HIPS, ABS y MBS) se puede decir que la cantidad de moléculas elastoméricas presentes en cada sistema (área bajo la curva en la señal de tan δ) indica que la cantidad de PB puede aumentar por la presencia de oclusiones de la fase dispersa además de los injertos generados durante la reacción [99]. Con lo que respecta a la señal del módulo de almacenamiento la escala en la que normalmente se grafica es escala logarítmica, pero para poder observar de manera más clara dichas señal se cambio al escala observándose que no existen cambios significativos entre ellas. El desarrollo morfológico es diferente para cada sistema en particular y se atribuye a la presencia de NP's inorgánicas. Los cambios en el área bajo la curva en tan δ (Tg de PB) se atribuye a la cantidad de partículas elastoméricas presentes para cada sistema sintetizado (HIPS, ABS y MBS). Es importante mencionar que, hasta el momento no se dispone de información en la literatura que demuestre el comportamiento dinámico-mecánico de sistemas HIPS, MBS y ABS con dispersión de NP's inorgánicas como ZnO y CuO. Sin embargo, podemos decir que la presencia de NP's de ZnO presenta cambios en las morfologías de los sistemas desarrollados aun y cuando en las micrografías no se puedan apreciar de manera clara en cuál de las dos fases presentes en cada sistema (continua y/o dispersa) se encuentran dispersas.

7.2.4. Cromatografía de permeación en gel (GPC)

De acuerdo al análisis obtenido por cromatografía de permeación en gel (GPC) se obtuvieron los pesos moleculares en peso (Mw), valor que se asocia generalmente con las propiedades finales. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 10 para cada uno de los sistemas con y sin NP's inorgánicas.

Los materiales como HIPS, ABS y MBS se obtienen a partir de un proceso de polimerización en el que ocurre una reacción en cadena provocada por radicales libres. Existen efectos que demuestran que la presencia de partículas de óxidos metálicos provoca cambios en la velocidad de polimerización y la distribución de peso molecular. Hasta el momento no se dispone de información en la literatura que demuestre la interacción química como tal, entre partículas como ZnO y CuO con la presencia de radicales libres generados en un proceso de

polimerización radicálica con materiales como HIPS, ABS y MBS. Sin embargo, existen trabajos en donde se emplea la foto polimerización por radicales libres de monómeros como MMA (metacrilato de metilo) en presencia de partículas como ZnO, en donde este tipo de partículas inorgánicas se emplean como foto iniciadores, este tipo de estudios indican que la presencia de los radicales que se generan en la superficie de las partículas de ZnO durante la síntesis de las mismas, compiten con los radicales que se generan al inicio de la reacción existiendo un fenómeno de competición entre los radicales del monómero y los radicales libres que se generan en la etapa de propagación durante la polimerización ocasionando la inhibición de los radicales que genera tanto el iniciador como el monómero provocando un aumento el peso molecular del material [101].

Para los sistemas HIPS y ABS se puede observar que la incorporación de NP's inorgánicas genera mayores pesos moleculares (Mn) lo cual se puede observar en la Tabla 10, lo anterior se puede atribuir a una desactivación o terminación prematura de cadena que se sugiere es provocada por la posible interacción entre las NP's y los radicales libres que genera el iniciador por efecto de la temperatura al inicio de la polimerización

Al analizar el sistema MBS/ZnO con respecto al sistema MBS/Bco no se observa cambio alguno en el peso molecular (Mn), caso contrario ocurre con el sistema MBS/CuO en donde el peso molecular (Mw) disminuyó notablemente con respecto al sistema MBS/Bco, lo cual concuerda con lo reportado en la literatura, es decir, que la presencia de ciertos grupos que se encuentran presentes en la superficie de las NP's inorgánicas, pueden llegar a reaccionar con los sitios activos que genera el iniciador ocasionado que estas interfieran en el proceso de polimerización, provocando cambios en el peso molecular (Mw), tomando en cuenta además el medio viscoso en el que se encuentran las NP's puede ayudar para que estas se encuentren o no debidamente dispersas, para reaccionar con los radicales en la etapa de propagación o bien inhiban a los radicales libres provocando un aumento en el peso molecular. Otra opción es que las NP's ocasionen una terminación prematura en el proceso de polimerización. Es importante mencionar que el injerto en este tipo de reacciones ocurre en la interface y ayuda a que se logre la morfología final esperada, por lo que el injerto no se da entre las NP's inorgánicas y las fases presentes en cada uno de los sistemas (continua y/o dispersa). Por lo tanto la

interacción que existe entre las NP's depende de cada uno de los monómeros presentes en cada uno de los sistemas y la dispersión de las mismas en el medio de reacción [98,10].

Tabla 10. Relación de resultados de pesos moleculares (Mw) obtenidos por GPC.

Sistema	****Mw (g/mol)***
ABS/Bco	*120277*
ABS/ZnO	*138888*
ABS/CuO	*139255*
MBS/Bco	*118768*
MBS/ZnO	*118063*
MBS/CuO	*107151*
HIPS/Bco	*128823*
HIPS/ZnO	*161226-*
HIPS/CuO	*155314*

*Peso molecular en peso.

7.2.5. Resistencia al Impacto (R.I.) y Porcentaje de Gel

Las mediciones de resistencia al impacto indica el comportamiento del material en la región elástica y plástica, por lo que una variación en los diferentes materiales, se debe a la presencia del mecanismo de disipación de energía que presente el material a la frecuencia y a la temperatura de impacto. La respuesta del material en este tipo de prueba, arroja valores que generalmente se derivan de procedimientos de pruebas Izod y Charpy (ASTM D256) [101, 102].

Existen trabajos en los cuales se relacionan parámetros morfológicos con la propiedad de resistencia al impacto, como el propuesto por Merzt y col. [10], quienes propusieron la idea reforzar un material como el HIPS con partículas de hule, observando un incremento en el volumen del material y un blanqueamiento cuando éste se expuso a una elongación, fenómeno que asociaron con la formación de muchas microfallas (microfracturas) que se generan por la

cantidad de energía que absorbe el material durante el impacto disipándose en forma de microfallas en la matriz vítrea del material ocasionando la ruptura de las partículas de hule.

Sin embargo, las partículas de hule pueden actuar como sitios en los cuales se concentra el esfuerzo causando un gran número de fisuras que se forman en alrededor de las partículas. Estas pequeñas fisuras absorben más energía que las fisuras más grandes, las cuales se forman en ausencia de partículas de hule [103]. Los trabajos anteriores hablan acerca de la formación, propagación y detención de fracturas en materiales modificados con hule, pero existen otros trabajos en donde se toma en cuenta el tipo de partículas en donde se inicia la microfalla. Sin embargo, todos los autores están de acuerdo en que existe un tamaño mínimo de partícula a partir del cual el reforzamiento con hule genera buenos resultados en pruebas de impacto, este valor de tamaño mínimo de partícula que cada autor encuentra, es relativo al sistema con el cual se trabaja, este tamaño de partícula no debe ser muy cercano al nivel molecular. Otros autores indican que si el tamaño mínimo se excede, la resistencia al impacto disminuirá conforme el tamaño de partícula sea más pequeño, por lo que al aumentar el tamaño de partícula la resistencia al impacto se mejora lo cual también tiene una relación con el desempeño mecánico del material. Sin embargo, es importante que la distribución en los tamaños de las partículas elastoméricas sea homogénea [104, 105]. Los valores de resistencia al impacto obtenidos de los nanocompuestos HIPS, ABS y MBS, se reportan en la Tabla 11. Realizando la medición de distribución de tamaños de partículas elastoméricas se obtuvo la fracción volumen para cada uno de los sistemas que se relaciona con la cantidad de partículas que ocupan el sistema y el resto corresponde a la matriz polimérica. El diámetro de partícula elastomérica (Dpe) se relaciona con el porcentaje (%) en gel que indica si el grado de injerto que se obtuvo en cada sistema fue el adecuado lo cual se puede observar en la morfología final que desarrollo cada sistema.

Analizando el sistema ABS/Bco (Tabla 11) se puede observar que el impacto y la fracción volumen es buena, obteniendo Dpe grandes. Para el sistema ABS/ZnO (Fig. 27) el impacto se mantiene y la fracción volumen disminuye, en cuanto al Dpe nose observa cambio significativo con respecto al sistema ABS/Bco (Fig. 25). Sin embargo, se puede decir que la presencia de las NP’s de ZnO influyen ocasionando que el contenido de injerto se vea

modificado lo cual se refleja en el % en gel y la morfología final. Para el sistema ABS/CuO (Fig. 26) el impacto aumenta lo mismo que la fracción volumen y el Dpe, debido a que los tamaños de partícula son grandes por la alta fracción volumen en el sistema. Para el sistema MBS/Bco (Fig. 22) la R.I. y la fracción volumen son buenas obteniendo Dpe con tamaños grandes y definidos. En el sistema MBS/ZnO (Fig. 23) la resistencia al impacto se mantiene con respecto al sistema MBS/Bco, disminuyendo el valor de la fracción volumen a la mitad, mientras que su Dpe se mantiene debido a que los tamaños de partícula son más pequeños, confirmando que el grado de injerto se ve afectado por la presencia de las NP's en el medio de reacción provocando cambios en la morfología. Para el sistema MBS/CuO (Fig. 24) el impacto disminuye notablemente, sin embargo el valor de la fracción volumen aumenta, mientras que su Dpe disminuye lo cual indica que los tamaños de partícula son muy grandes teniendo muy probablemente una mayor cantidad de hule presente, lo anterior indica que el iniciador interactuó con las NP's provocando cambios en el contenido de injerto así como en la morfología final. Finalmente par el sistema HIPS/Bco (Fig. 28) se obtuvieron buenos valores en la resistencia al impacto y la fracción volumen, con un Dpe que muestra una morfología definida. Mientras que la incorporación de NP's de ZnO provoca un aumento en el impacto y una disminución en la fracción volumen para este sistema HIPS/ZnO (Fig. 30), lo cual se ve reflejado en el Dpe con tamaños de partícula homogéneos. Finalmente para el sistema HIPS/CuO (Fig. 29) la propiedad de impacto disminuyo con la fracción volumen, debido a que los tamaños de partícula son muy grandes y no se encuentran bien definidos por la presencia de NP's de CuO provocando que el Dpe aumente con respecto al sistema HIPS/Bco. Cabe mencionar que para los tres sistemas la comparación se hace con respecto al sistema que no presenta partículas inorgánicas. Los cambios en los valores de impacto para cada sistema se atribuyen a la morfología desarrollada y a las características de las oclusiones presentes dentro de las morfologías para cada sistema. Con respecto al porcentaje (%) de gel, este indica el número de oclusiones y el grado de injerto que ocurre en cada sistema durante el proceso de reacción, es decir, la cantidad de fase elastomérica presente. Por lo que, un mayor porcentaje de gel, refleja una mejora en la propiedad mecánica del nanocompuesto obtenido.

Tabla 11. Resultado de R.I. y porcentaje de Gel.

Sistema	****R.I (lbf-ft/in)***	***% en Gel***	***Fracción Volumen***	****Dpe (nm)***
ABS/Bco	*1.41*	*55.48*	*0.1480*	*1.10 ± 0.046*
ABS/ZnO	*1.43*	*34.94*	*0.0882*	*0.87 ± 0.035*
ABS/CuO	*1.76*	*35.86*	*0.2875*	*0.72 ± 0.24*
MBS/Bco	*3.67*	*58.06*	*0.2167*	*1.30 ± 0.099*
MBS/ZnO	*3.59*	*31.30*	*0.1065*	*0.60 ± 0.019*
MBS/CuO	*0.35*	*48.93*	*0.3151*	*0.56 ± 0.19*
HIPS/Bco	*0.61*	*54.19*	*0.2411*	*0.62 ± 0.041*
HIPS/ZnO	*0.99*	*66.68*	*0.1354*	*0.48 ± 0.031*
HIPS/CuO	*0.53*	*54.97*	*0.1418*	*0.71 ±0.102*

***Dpe:** diámetro de partícula elastomérica.

Para cada uno de los sistemas HIPS (Fig. 37), ABS (Fig. 37) y MBS (Fig. 38) se realizo un histograma en el cual se muestra la distribución de diámetro de partícula elastomérica (Dpe), valor que se describió en la Tabla 11, el tamaño de partícula se estimo a partir de la medición de aproximadamente 200 partículas con la ayuda de diversas micrografías obtenidas a partir del análisis de microscopía electrónica.

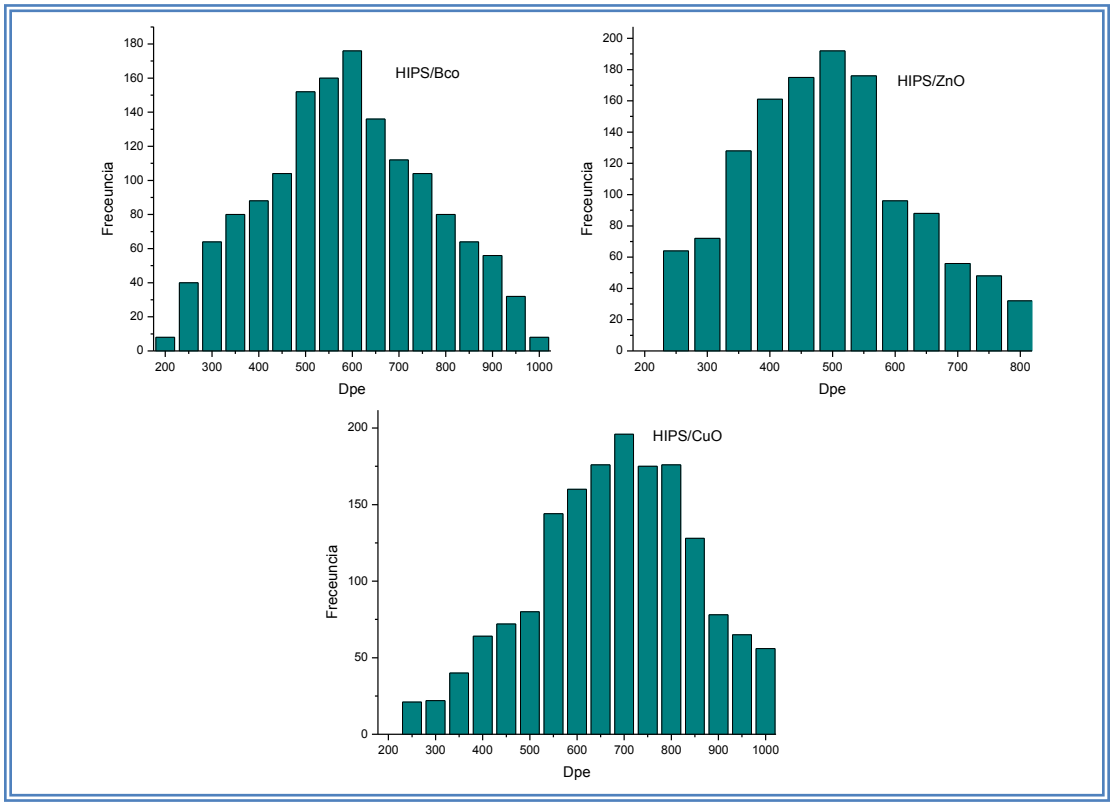

Figura 37. Histograma de diámetro de partícula elastomérica sistema HIPS/Bco; HIPS/ZnO y HIPS/CuO vs Frecuencia.

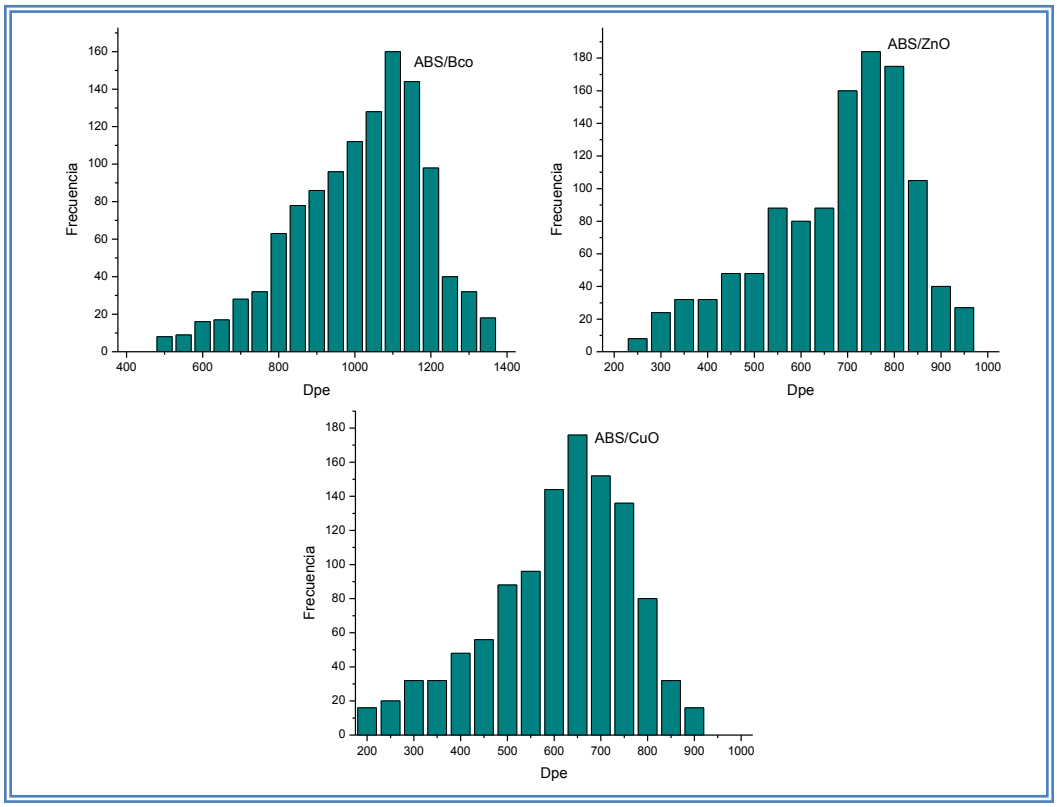

Figura 38. Histograma de diámetro de partícula elastomérica sistema ABS/Bco; ABS/ZnO y ABS/CuO vs Frecuencia.

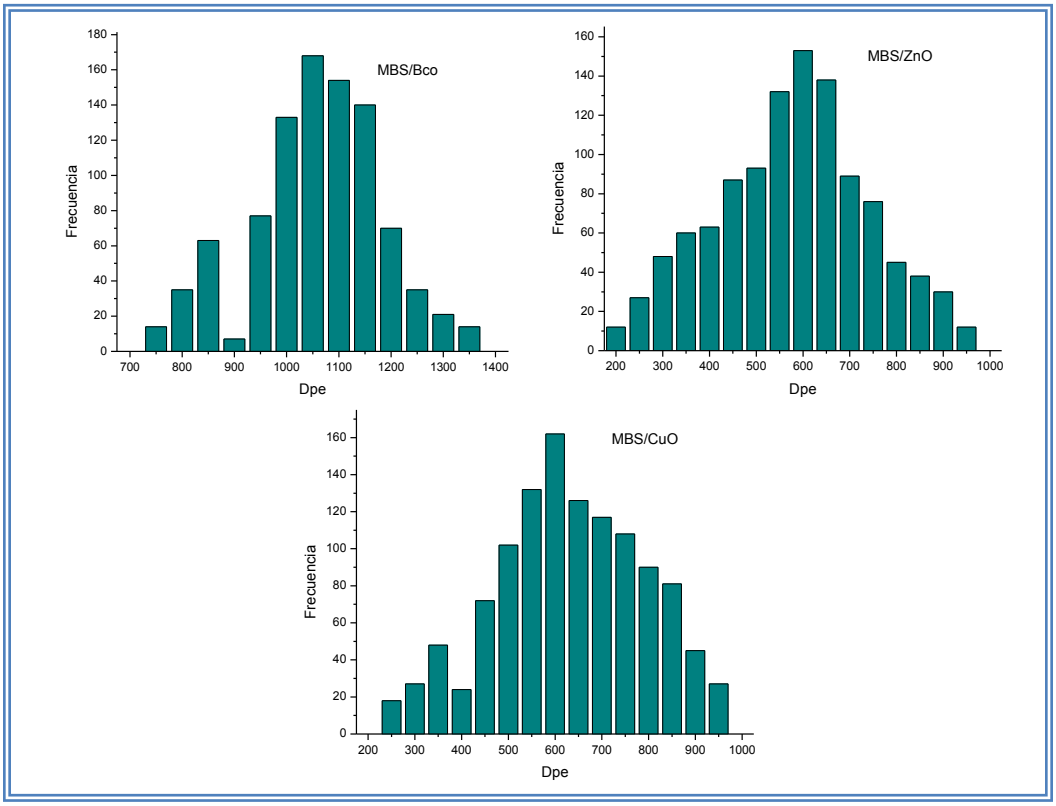

Figura 39. Histograma de diámetro de partícula elastomérica sistema MBS/Bco; MBS/ZnO y MBS/CuO vs Frecuencia.

7.2.6. Espectroscopía de Absorción Atómica (AA)

Para comprobar la cantidad de NP's inorgánicas presente de cada uno de los sistemas obtenidos por REX, se realizó una prueba de absorción atómica. Tomando a manera representativa solo dos sistemas el ABS/CuO y MBS/ZnO.

Los resultados obtenidos de este análisis nos ayudaron a conocer realmente la cantidad de las NP's inorgánicas presentes en el nanocompuesto final obtenido de REX. Para conocer si las NP's de CuO y ZnO se dispersaron adecuadamente en el material y confirmar si contribuyeron de manera independiente con cambios en las propiedades mecánicas de los nanocompuestos obtenidos. En la Tabla 12, se presentan los resultados obtenidos por esta técnica. Cabe

mencionar que la cantidad de NP's de óxidos metálicos que se empleo en cada sistema fue de 0.5 phr (partes en peso por 100 partes de resina) cantidad que se alimentó al inicio al extrusor. De acuerdo con el resultado obtenido en donde el contenido de NP's inorgánicas para cada nanocompuesto fue de 0.0623 % (Zn) para MBS/ZnO y para ABS/CuO fue de 0.2047 % (Cu), este valor se relaciona con el peso molecular tanto del ZnO como del CuO para obtener el contenido de NP's de óxido metálico presente en el nanocompuesto de la siguiente manera:

Para el contenido de ZnO en MBS/ZnO:

$$\frac{PMZnO(g/mol)}{PMZn(g/mol)} x[Zn(\exp erimental)]$$

81.37 g/mol (ZnO) → 65.37 g/mol (Zn)

X= 0.0775 % Zn → 0.0623 % Zn (experimental obtenido del nanocompuesto)

Para el contenido de CuO en ABS/CuO:

$$\frac{PMCuO(g/mol)}{PMCu(g/mol)} x[Cu(\exp erimental)]$$

79.55 g/mol (CuO) → 63.55 g/mol (Cu)

X= 0.2562 % Cu → 0.2047 % Cu (experimental obtenido del nanocompuesto)

De los resultados anteriores se puede decir que el contenido de NP's de óxido metálico para el sistema MBS/ZnO fue de 0.0775 % (ZnO) y para el sistema ABS/CuO se obtuvo un 0.2560 % (CuO), observándose que se tuvo obtuvo un 50 % de NP's presentes en el sistema con respecto a la cantidad que se alimento al inicio. Sin embargo, la otra parte de la nanopartícula, quedo en forma de un precipitado dentro del reactor, lo cual se debe a la falta de dispersión durante la agitación lo cual puede variar considerando la interacción de las NP's con cada uno de los monómeros presentes en cada sistema. Este resultado se puede confirmar con las micrografías obtenidas por MET en donde la distribución y dispersión de las partículas

inorgánicas no se aprecia con claridad. Sin embargo, a pesar de que la cantidad que se logro dispersar de NP's de ZnO y CuO en cada uno de los sistemas fue de un 50 % con respecto a la cantidad que se alimento (0.5 phr), está fue suficiente para lograr cambios en las propiedades de los nanocompuestos.

Tabla 12. Contenido de NP's inorgánicas en los nanocompuestos por AA.

Sistema	***masa (g)***	***% Metal en cada nanocompuesto***	***% NP's de óxido metálico***
ABS/CuO	*0.2849*	*0.2047*	*0.2562*
MBS/ZnO	*0.2992*	*0.0623*	*0.0775*

**Cantidad de muestra tomada para el análisis por absorción atómica (AA) para cada nanocompuesto*

8. CONCLUSIONES

De acuerdo con los datos obtenidos producto de la síntesis y caracterización realizada en el presente trabajo, y la discusión que se llevó a cabo en la sección precedente, además de considerar los objetivos planteados en el presente proyecto de investigación, se concluye lo siguiente:

- Empleando diferentes métodos de síntesis para la producción de NP's de óxidos metálicos se corroboro que se pueden obtener NP's de CuO y ZnO con estructuras cristalinas y morfología acicular y esferoidal respectivamente.

- Para todos los nanocompuestos se observaron morfologías tipo "salame", con oclusiones de diferentes tamaños dentro de estas estructuras, sin poder apreciar con claridad en cuál de las fases se incorporaron las NP's inorgánicas

- Para los tres nanocompuestos (HIPS, ABS y MBS) se logró una mejora en la estabilidad térmica con la incorporación de NP's de ZnO.

- Los cambios en el área bajo la curva en tan δ, indican el contenido de moléculas elastoméricas presentes en cada sistema lo cual se refleja en la morfología final.

- Para los nanocompuestos HIPS y ABS se aprecia un aumento en el peso molecular (Mw) con la incorporación de NP's de ZnO y CuO. Para el sistema MBS en general, el peso molecular (Mw) se afectó ligeramente por la presencia de NP´s inorgánicas.

- La resistencia al impacto (R.I.) en los nanocompuestos (HIPS, ABS y MBS) incorporando NP's inorgánicas de ZnO y CuO, se mejoró debido a la morfología desarrollada y a las características de las oclusiones presentes dentro de la estructura, así como el diámetro de partícula elastomérica (Dpe).

9. TRABAJO A FUTURO

Algunas de las perspectivas que le otorgarán continuidad al presente trabajo de investigación son:

- Evaluar las propiedades antimicrobianas de las NP's de CuO y ZnO así como de los nanocompuestos HIPS, ABS y MBS, sintetizados empleando diferentes concentraciones de NP's inorgánicas.

- Modificar las NP's inorgánicas para su posterior dispersión en HI PS, ABS y MBS, incorporando una etapa de sonificación durante el proceso de reacción para estudiar el efecto de dispersión, distribución y morfología así como resultado en las propiedades finales.

10. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

*[1] Andreas C. and Daniel D., Styrenic Copolymers, **2002**, 13, 11.*

*[2] Luciani. C.; Estenoz. D., Díaz de León. R., Morales G. y Meira. G., Congreso CONAMET/SAM, **2004**.*

*[3] Gotou T.; Kishi I.; and Samakaki S.; Jpn Tokkyo Koho.; J. Polym., **1971**,46, 32, 748.*

*[4] Luigi N. Gianfranco C.; Metal-Polymer Nanocomposites.; Ed. Wiley Interscience.; **2005**.*

*[5] S. Linx.;, A. Zheng.; H. Yang. and R. Guo.; J. Appl. Polym. Sci., **2002**, 85, 2130.*

*[6] Debbie S.; Plastics Coumpounding.; **1992**.*

*[7] Yiu-Wing M. and Zhong-Zheng Y., Polymer Nanocomposites. Woodhead Publishing in Materials.; **2006**.*

[8] Mustafa M. D., Patrice C., Macromolecules, 2007, 40, 4190.

*[9] Daniela Schemmer, E. R. de Oliveira and M. J. Araújo Sales, J. Thermal ad Calorimetry,**2007**, 87, 635.*

*[10] Mertz. E. H.; Claver. G. C.; Baer. M. J. Polym. Sci.; **1956**, 22, 325.*

*[11] Polli. H.; Pontes. L.A.M.; Araujo. A.S.; Joana. M.; Barros. F. and fernandes Jr.; J. of Thermal Analysis and Calorimetry, **2009**, 1, 131.*

*[12] Zaharescu. T.; Pdina. C. and Wurm. D.; J. Appl. Polym. Sci. **2001**, 89, 2155.*

*[13] Dong. W. C. and Byoung. C. K.; Polym. Adv. Technol., **2005**, 16, 846.*

*[14] Subhranshu S. and Smrutisikha B.; J. of Mineras & Materials Characterization & Engineering.; **2008**, .47, 355.*

*[15] Richard A. and John F. Maguire, Chem Mater., **2007**, 19, 2736,.*

*[16] Kelly, K.L.C., Eduardo;Zhao, Lin Lin;Schatz, George C., The Journal of Physical Chemistry B, **2002**, 107, 668.*

*[17] F.Atay, V.Bilgin, I.Akyuz, S.Kose, J. of Optoelectronics and Advanced Materials, **2007**, 9, 360.*

*[18] Feldheim, C.F.D., Metal nanoparticles. Synthesis, Characterization and Applications., USA: Marcel Dekker Inc. **2002**, 348.*

*[19] Sergey P. Gubin, Ed. Wiley-VCH Capitulo 1 y Capitulo 10 (Pag 393) Magnetic Nanoparticles.; **2009**.*

*[20] Ruparelia, J.P.C., A.K.; Duttagupta, S.P.; Mukherji, S., Acta Biomateriala, **2008**, 4, 707.*

*[21] Adalbert L. and Franz Josef W, **2000**.*

*[22] Rizwan W.; Kim. Y-S.; Mishra. A.; Yun. S-I. and Shin. H-S.; Nanoscale Res Lett,, **2010**, 5, 1675.*

*[23] Joseph S. Balogh.; Microchim Acta, Semiconductors Ceramics.; **2009**, 166, 145.*

*[24] Norbert. L. Piret.; Economic and Enviromental Aspects. **1997**.*

*[25] Daqiang Gao, J. Zhang, J. Zhu, J.Qi, Z.Zhang, Nanoscale. Res.Lett., **2010**, 5, 769.*

*[26] Gadi B. and Jeffrey G. The FASEB Journal Express; **2007**, 18, 1728.*

*[27] Ming. Y.; Chun-Kwei. W.; Yongbing. L.; Clemens. Jeffrey. B.; J. Appl. Chem. Sci.; **2005**, 127, 9506.*

*[28] Xianojun.Z.; Guangfeng.W.; Xiaowang.L.; Jingjin.W.; Ming.L.; J.Physc.Chem.C.; **2008**, 112, 16845.*

*[29] Wenzhao. J.; Eliot. R.vH.;. Sun. H. Z. Yu. L.; Materials. Letters.; **2009**, 63, 519.*

*[30]Maul. J.; Brito. A.S.;J. Therm. Anal. Calorim.; **2011**, 106, 519.*

*[31] Magdassi, S.G., Michael;Kamyshny, Alexander, Materials, **2010**, 3,: 4626.*

*[32] Liu Q, Liu H.J, Liang Y.Y, Xu. Z, Yin. G, Matter Res Bull.; **2006**, 41, 697.*

*[33] Grouchko, M.K., Alexander;Ben-Ami, Keren;Magdassi, Shlomo, Journal of Nanoparticle Research, **2009**, 11, 713.*

*[34] Huang, H.H.Y., F. Q.;Kek, Y. M.;Chew, C. H.;Xu, G. Q.;Ji, W.;Oh, P. S.;Tang, S. H., Langmuir, **1997**, 13, 172.*

*[35] Kim, Y.H.L.; Don Keun. C.; Hyun G.; Kim. Chang Woo.; Kang. Y.;Kang. Young Soo.; The Journal of Physical Chemistry B. **2006**, 110, 24923.*

*[36] Jana. N.R.; W.L.Zhong.; Sau. Tapan.K.; Pal.T.; Current Science, **2000**, 79, 1367.*

[37] Khanna. P.K.G.; S. Adhyapak.; Singh. P. V. N.;Marimuthu. R.; Materials Letters, 2007, 61, 4711.

*[38] Hyungsoo. C. and Sung-Ho. Park.; J. A. Chem. Soc.; **2004**, 126, 6248.*

*[39] Zhou. Y.; Yu. S. H.; Cui. X. P.; Wang. C. Y.; Chen. Z. Y.; Chem. Mater.; **1999**, 11, 545.*

*[40] Zhu. J. J.; S. W. Liu.; O. Palchilk.; Y. Koltypin.; A. Gedanken.; Langmuir, **2000**, 16, 6396.*

*[41] Stypuia. B.; Banas. J.; Starowicz. M.; Krawiec. H.; Bernasik A. and Janas. A.; J. Appl.Electrochem.; **2006**, 36,1407.*

*[42] Haas, I.S., Sangaraju. G. A.; Journal of Physical Chemistry B.; **2006**, 110, 16947.*

*[43] Dhas, N.A.R., C. Paul;Gedanken, A., Chemistry of Materials, **1998**, 10, 1446.,*

*[44] Masonud Salvati. N.; Fatemeh Davar., Materials Letters **2009**, 63, 41.*

*[45] Garcia. M. A.; Nano Letters, **2007**.*

*[46] Bhatti. H.S.; Atul Gupta.; Verna. N. K.; Sunil Kumar.; J. Mater Sci: Mater Electron.; **2006**, 17, 281.*

*[47] R.B.Galindo., M.L.D.Berlanga., B.P.Urbina.,O.F.Rodriguez. and S.V.Sanchez., Materials Sci. Forum, **2010**, 644, 64.*

*[48] Yanli Song, Enbo Wang, Chungui Tian, Baodong Mao, chunlei Wang, Materials Research Buletin.; **2009**, 44, 30.*

*[49] Qun li, Shui-Li Chen, Wan-Chao Jiang, J. Appl. Polymer. Sci.; **2006**, 41, 103.*

*[50] Omid Akhavan and Elham Ghaderi, Sci. Technol. Adv. Mater.; **2009**, 10, 015003*

*[51] N.Padmavathy and R. Vijayaraghavan, Sci. Technol. Adv. Mater.; **2008**, 9, 035004.*

*[52] Wael. M. Al-Omari.; Bio. Med. Central.; **2004**, 4, 1.*

*[53] Ü.ÖZGür, Ya. I. Alivov, C.Liu, A Teke, M. A. Reshchikov, S.Dogan, V.Avrutin, S. J. Cho and H. Morkoc, J.Appl. Phys. **2005**, 98, 0413101.*

*[54] Meulenkamp E.E., J. Physc Chem B.; **1998**, 102, 5566.*

*[55] Spanhel. L.; Anderson. M.R., J. Am. Chem. Soc.; **1991**, 113, 2826.*

[56] Hossain. M.K.; Ghosh. S.C.; Boontongkong, Thanachayanont. Y. C.; Dutta. J.; J. Meta. Nanocrys. Mat., 2005, 23, 27.

*[57] A. Gupta, H.S. Bhattí, D. Kumar, N.K. Verma, R.P. Tandon, Digest Journal af nanomaterials and Biostructures, **2006**, 1, 1.*

[58] E.M. Wong, J.E Bonevich, P.C.Searsn, J. Phys. Chem. B.; 1998, 102, 7770.

*[59] Z. Hu, G. Oskam, P.C. Searson, Journal of Colloid and Interface Science, **2003**, 263, 454.*

*[60] Chávez Aguirre M., Hernández Ramírez A., IV Congreso Regional de QFB, **2004**.*

*[61] Chen C., Liu P., Lu C., Chem Engineering Journal,**2008**, 144, 509.*

*[62] Hong R.Y, Li.J.H, Chen L.L., Liu D.Q., Li.Z.H,Zheng.Y.,Ding.J.,Power Technology,**2008**.*

*[63] E.J. Andrade Campo., H. Aristizabal., J.E. Rodríguez-Páez., Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, **2006**, 45, 283.*

[64] Pookmanee P., Kidrob W., Intarapoom R., Phanichphant S. Journal of Microscopy Society of Thailand. ***2006****, 20,72.*

[65] Po-Yi Wu, Jenna Pike, Feng Zhang and Siu-Wai Chan, Int. J. Appl. Ceram. Technol.; ***2006****, 3, 272.*

[66] Charles A. Harper., 4th Edition, Hanbook of Plastics, Elastomers and Composites.

[67] J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke, Polymer Handbook, 4th Edition.

[68] Lee, S.L.; Jeoung, H.G.; Ahn, K.H.; J. Appl.Polym.Sci.; ***2003****, 89, 3672.*

[69] Fisher, M.; Hellman, G.P.; Macromolecules, ***1996****, 29, 2498.*

[70] Wang, Z.; Li, G.; Peng, H.; Zhang, z.; Journal of Materials Science, ***2005****, 40, 6433.*

[71] Goyanes, S.N.; J. Appl. Polym. Sci.; ***2000****, 75, 865.*

[72] Rudolph D Deanin., Advances in Chem.; Multicomp. Polymer System.; Chapter 15, 229.

[73] C.Gutierrez, D.A.Estenoz, L.M.Gugliotta, J.R.Vega, G.R.Meira., J. of Appl. Polym, Sci. ***2010****, .117, 899.*

[74] Daniel Elizarras.; Macromolecular Theory and Simulation, ***2008****, 17, 180.*

[75] Gupta V.K., Bhargava G.S. and Bhattacharyya K.K., Journal. Macromol. Sci. Chem., 1981, 16, 11007.

[76] Xu Dong C, Jia Sheng W and Jia Rui S., Journal Polymer Research, ***2006****, 13, 335.*

[77] A. Echte.Angew. Makromol. Cehm., Patent.US0301780B1.; ***1977****, 58, 175.*

[78] G. Soto, E Nava, M. Rosas, M. Fuenmayor, I. M. González, G. R. Meira y H. M. Oliva, J. Appl. Polym. Sci.; ***2004****, 92,1397.*

*[79] Molau. G. E., Keskkula. H., J.Polym. Sci.; Part A-1.;****1966****, 4, 1595.*

[80] Morales. G.; Díaz de León. R.; Acuña. P.; Polym. Eng. Sci.; ***2006****, 46, 1333.*

[81] Morales. G.; Díaz de León. R.; Acuña. P.; Revista Mexicana de Física, ***2004****, 1, 85.*

[82] Sardelis. K.; Michels. H. J. and Allen. G.; Polymer.; ***1987****, 28, 244.*

[83] Jun. Takahashi.; Watanabe. H.; Nakamoto. J.; Arakawa. K. And Todo M..; J. Polym.; ***1980****, 38, 835.*

[84] Okamoto. Y. Miyagi. H. and Kakugo. M. Macromolecules ***1991****, 24, 5639.*

[85] Bowen K.E. and Hanner M.J. Patent US5985997, ***1999****.*

[86] Reactive Extrusion, Janssen ***2004****, 252.*

[87] David B. Todd, Chemical Engineering Progress, ***1992****.*

[88] Matthew Mollan, Pfizer, Inc. Ann Arbor, Michigan, USA.; ***2000****.*

[89] A.J. Van der Goot and L.P.B. M. Janssen, Advances in Polymer Technology.; ***1997****, 16, 2.*

*[90] L.P.B.M. Janssen, Polymer Enginnering and Science,****1998****, 38, 12..*

[91] W.Michael and A.Grefenstein, Polynmer Engineering and Science, ***1995****, 35, 19.*

[92] Klaassien. J. Ganzeveld and Leon. P. B. M. Janssen, American Chemestry Society.; ***1994****, 33, 10.*

[93] Rakesh K. Gupta.; Elliot K.; and Kwang-Jea K.; Taylor and Francis Group., Polymer Nanocomposites Handbook.; ***2009****.*

[94] O Schäf, H Ghobarkar and P. Knauth.; Nanoestructure Materials.;* ***1988****, 8, 41.*

[95] Richard A.Nyquist and Roland O. Kagel., Infrared Spectra of Inorganic Compounds, Academic Press, Inc., Chemical Physics Research Laboratory. The Dow Chemical Company.

[96] Brian Smith, Infrared Spectral Interpretation a symmetric Approach, ***1999****.*

[97] Wang L., Zhao. B., Yuan. Z., Zhang. X., Sci in China Series B: Chemestry, ***2007****, 50, 63.*

[98] Refugio G. V.; Disertación de Tesis de Maestría, CIQA, ***2008****.*

[99] Díaz de León. R. and Morales. G.; Polymer Engineering and Science.; ***2007****, 47, 1827.*

[100] J.E.Rodiguez Páez, Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio; ***2001****,3, 173.*

[101] Pomogailo. A. D.; Kestelman. V. N.; Metallopolymer Nanocomposites. Ed. Springer.; ***2005****.*

[102] Seynur. R. B.; Carraher. C. E.; Introducción a la química de los polímeros, Ed. Revérte. S. A., ***2002****.*

[103] Schmitt. J. A.; Keskkula. H. J. Appl. Polym. Sci. ***1960****, 4, 1595.*

[104] Rosen. S. Polym. Eng. Sci. ***1967****, 7, 115.*

[105] Silberberg. J.; Han. C. D. J. Appl. Polym. Sci. ***1978****, 22, 599.*