

# TESIS CON CARACTER ABIERTO

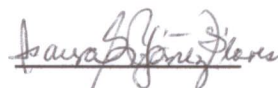
PROGRAMA: MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

AUTOR: ARISBE MAYRAREL CADENA PÉREZ FIRMA 

TITULO: Uso de PP Modificado con Amino Alcohol como Compatibilizante en Nanocompuestos Combinados de Nanoarcilla con Fibra de Vidrio y su Efecto en la Contracción Diferencial de Piezas Inyectadas.

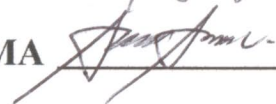
ASESORES : M.C. Isaura Gpe. Yáñez Flores

FIRMA



Dr. Saúl Sánchez Valdés

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.

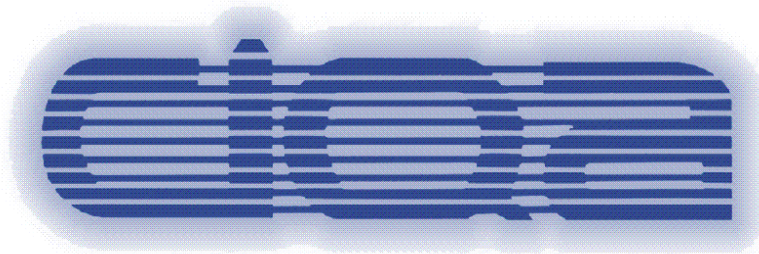
Saltillo, Coahuila, a 16 de octubre de 2012



Sello de la Institución



Dr. Juan Méndez Nonell  
Director General del CIQA



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA**

**TESIS**

**“USO DE PP MODIFICADO CON AMINO ALCOHOL COMO  
COMPATIBILIZANTE EN NANOCOMPUESTOS COMBINADOS DE  
NANOARCILLA CON FIBRA DE VIDRIO Y SU EFECTO EN LA  
CONTRACCIÓN DIFERENCIAL DE PIEZAS INYECTADAS”**

**Presentada por:**

**Arisbe Mayrarel Cadena Pérez**

**Para obtener el grado de:**

**MAESTRO EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS**

**Asesor:**

**Dr. Saúl Sánchez Valdés**

**Coasesor:**

**M. C. Isaura Gpe. Yáñez Flores**

**Saltillo, Coah.,**

**Octubre de 2012**

---

---

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

*TESIS*

**Uso de PP Modificado con Amino Alcohol como Compatibilizante en Nanocompuestos  
Combinados de Nanoarcilla con Fibra de Vidrio y su Efecto en la Contracción  
Diferencial de Piezas Inyectadas**

*Presentada por:*

**ARISBE MAYRAREL CADENA PÉREZ**

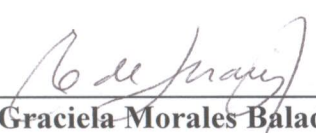
*Para obtener el grado de:*

**Maestro en Tecnología de Polímeros**

*Asesorada por:*

**M.C. Isaura Gpe. Yáñez Flores  
Dr. Saúl Sánchez Valdés**

**SINODALES**

  
\_\_\_\_\_  
**Dra. Graciela Morales Balado**  
Presidente

  
\_\_\_\_\_  
**M.C. Santiago Sánchez López**  
Secretario

  
\_\_\_\_\_  
**M.C. Adrián Méndez Prieto**  
Vocal

**Saltillo, Coahuila**

**Octubre, 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 17 de octubre de 2012



ARISBE MÁYRAREL CADENA PÉREZ

Nombre y Firma

## **AGRADECIMIENTOS**

Cerrar un ciclo muchas veces no es nada fácil, sin embargo gracias a la ayuda y presencia de muchas personas esto fue posible, por lo que tengo el gusto de agradecer:

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo financiero otorgado.

Al Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) por permitirme ser parte de este posgrado así como por las facilidades otorgadas para la realizar esta tesis.

A la M. C. Isaura Gpe. Yáñez Flores, que además de ser una excelente asesora de tesis, ha sido una gran amiga. Gracias por su apoyo incondicional, disponibilidad, dedicación, amistad, por sus consejos y por compartir conmigo sus conocimientos. Su filosofía ha dejado huella en mi formación y eres un modelo a seguir, admiro su calidad humana.

Al Dr. Saúl Sánchez Valdés por la oportunidad de trabajar con él en este proyecto, gracias a su asesoría y ayuda pude concluir con éxito esta tesis.

A mis sinodales, la Dra. Graciela Morales Balado, M. C. Santiago Sánchez López y M. C. Adrián Méndez Prieto por la revisión y corrección de este trabajo. Gracias por sus consejos, comentarios y sugerencias.

Al área de Microscopía Electrónica de Barrido: Jesús Cepeda Garza, Miriam Lozano Estrada y Ma. Luisa López Quintanilla. Del Laboratorio Central de Investigación Analítica a Ma. Guadalupe Méndez Padilla y Blanca M. Huerta Martínez. Al área técnica del departamento de Procesos de Transformación a Mario Humberto Palacios Mezta, Sergio Zertuche Rodríguez, Adán Herrera Guerrero, Rodrigo Cedillo García, José López Rivera, Jesús Rodríguez Velázquez, Francisco Zendejo Rodríguez, Fabián Chávez Espinoza y Ma. Concepción González Cantú. Al laboratorio de Ensayos Físico Mecánicos a José Luis Saucedo Morales, Efraín Alvidrez Ramos, Josué de Jesús Campos Oyervides, Fabiola Yaneth Castellanos Padilla, Araceli Noxpanco Guzmán, Ma. Del Rosario Rangel Ramírez. Al departamento de Posgrado a Imelda Vargas, Nancy Espinosa, M. C. Gladys de los Santos y el Dr. Ernesto Elizalde. Gracias por su disposición y ayuda en lo que fuera necesario.

A la Dra. Odilia Pérez Camacho por su buena disposición, orientación y apoyo en este trabajo, gracias por su ayuda.

A cada uno de los profesores que formaron parte de mi formación académica de esta maestría, gracias por sus conocimientos transmitidos.

A mi gran amiga Cristina Ibarra, ya que tuve mucha suerte de haberte conocido y percatarme que eres una persona maravillosa, te admiro por tu nobleza y te doy las gracias por siempre ayudarme y apoyarme, sé que nuestra amistad perdurará, siempre podrás contar conmigo, te quiero mucho.

A Marco Polo (Marquito), por ser tan detallista y buen amigo, por estar siempre dispuesto a ayudar, por todos los buenos momentos que compartimos al igual que Marisol, por esa convivencia tan agradable, por esa increíble amistad que surgió entre nosotras, a pesar de ser tan diferentes. A ambos los aprecio y quiero mucho.

A Libertad, por que siempre está dispuesta a ayudarme sin importar el motivo, gracias por tu amistad. A Edith Jaramillo, por brindarme su amistad tan sincera y espontánea, por todas esas convivencias y pláticas extraordinarias que compartimos. Ambas hicieron muy placentera y divertida mi estancia en Saltillo.

A mis compañeros y amigos de CIQA: Tere, Alexis, Claudia, Heberto, Leo, Beto Durán, Yayo, Richie rancho, Rulo y Nidia que ha sido una gran amiga desde hace muchos años, guardo grandes recuerdos de ustedes.

A todos mis amigos y familiares, por preguntar e interesarse de vez en cuando y por entender mi ausencia en momentos en los que tanto a ustedes como a mí nos hubiera gustado estar juntos. Gracias por seguir presentes desde la distancia.

**DEDICATORIA**

A mi mamá Reyna, por todas tus lecciones, consejos, por el amor genuino que me tienes, por enseñarme e impulsarme para alcanzar la meta que me haya propuesto, por haberme dado una infancia feliz, llena de valores, por tu confianza y apoyo en todos los aspectos de mi vida.

A mi papá Jesús porque estoy segura que donde quiera que estés al verme en este punto te llenarías de un inmenso orgullo.

A mis hermanos Bert y Emer, porque juntos nos hemos superado día a día, porque he aprendido de ustedes a no ser un esclava del entorno, sino a fabricar mi propio futuro, gracias por siempre estar ahí, por su apoyo y confianza. Porque somos una familia unida, que muchas veces sin decir palabras, nos entendemos y queremos.

A Roy por soportar mis cambios de humor dónde y cuando no deberían haberse tenido que producir, gracias por haber estado siempre ahí y por haberme sabido entender lo incomprensible, gracias por los pequeños y grandes sacrificios que juntos hemos hecho y por no dudar en ningún momento de que lo lograría. Porque a pesar de la distancia y tiempo se mantuvo encendida la chispa de nuestro amor, porque me ayudaste a no sentirme sola al saber que alguien estaba ahí solo para mí. No se si lo escrito para ti aquí sea suficiente para agradecer tu apoyo y amor. ¡Te amo!

## ÍNDICE

RESUMEN .....	1
I. INTRODUCCIÓN .....	3
II. ANTECEDENTES .....	5
2.1 Polipropileno .....	5
2.1.1 Generalidades del polipropileno .....	5
2.1.2 Ventajas y limitaciones .....	6
Antioxidantes .....	7
2.2 Materiales compuestos .....	7
2.2.1 Tipos y clasificación de materiales compuestos .....	8
2.3 Cargas y refuerzos .....	10
2.3.1 Fibra de vidrio .....	10
2.3.2 Cargas nanométricas .....	11
Nanoarcillas (Montmorillonita).....	11
2.4 Nanocompuestos poliméricos.....	12
2.4.1 Generalidades.....	12
2.4.2 Métodos de preparación de nanocompuestos .....	13
Mezclado en solución.....	13
Polimerización In-situ .....	13
Mezclado mecánico en estado fundido .....	14
2.4.3 Caracterización de nanocompuestos poliméricos .....	15
2.4.4 Propiedades .....	16
Propiedades mecánicas.....	16
Propiedades térmicas.....	16
Estabilidad dimensional .....	17
2.4.5 Aplicaciones y desarrollos comerciales de nanocompuestos.....	17
2.5 Compatibilización y agentes compatibilizantes .....	19



---



---

2.5.1 Preparación de polímeros funcionalizados .....	20
2.6 Poliolefinas funcionalizadas y sus aplicaciones en nanocompuestos.....	22
2.7 Polipropileno reforzado con fibra de vidrio .....	24
2.8 Polipropileno reforzado con nanoarcillas .....	26
2.9 Moldeo por inyección.....	27
2.9.1 Inyección de materiales semicristalinos.....	28
2.9.2 Inyección de materiales reforzados.....	28
2.9.3 Efecto de la carga o refuerzo sobre:.....	29
Contracción o encogimiento.....	29
2.9.4 Factores que afectan la calidad de una pieza inyectada .....	30
III. HIPÓTESIS .....	31
IV. OBJETIVO.....	32
4.1. Objetivos particulares .....	32
V. DESARROLLO EXPERIMENTAL .....	33
5.1 Materiales. ....	33
5.1.1 Resinas de polipropileno.....	33
5.1.2 Dimetilamino-etoxi etanol (DMAEE) .....	34
5.1.3.- Antioxidante .....	35
5.1.4.- Nanoarcilla.....	36
5.2 Metodología experimental.....	37
5.2.1 Primera etapa .....	37
5.2.2 Segunda Etapa.....	38
5.3 Obtención del agente compatibilizante (PP-g-DMAEE).....	38
5.3.1 Mezclador interno .....	38
5.3.2 Molino de cuchillas.....	39
5.4 Caracterización química del agente compatibilizante .....	39
5.4.1 Espectroscopía de Infrarrojo (FTIR).....	39
5.5 Preparación del PP con 15% de fibra de vidrio (G15) .....	40

---



---

---



---

5.6 Preparación de nanocompuestos.....	40
5.6.1 Preparación de las formulaciones de materiales nanoestructurados.....	40
5.6.2 Metodología experimental.....	42
5.7 Caracterización de los nanocompuestos.....	43
5.7.1 Análisis Termogravimétrico (TGA).....	43
5.7.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	44
5.7.3 Índice de fluidez (MFI).....	45
5.7.4 Reometría capilar.....	46
5.8 Elaboración de probetas moldeadas por inyección.....	46
5.8.1 Establecimiento de condiciones de inyección.....	46
5.9 Caracterización de piezas inyectadas.....	47
5.9.1 Contracción diferencial.....	48
5.9.2 Difracción de Rayos-X (XRD).....	49
5.9.3 Evaluación de propiedades mecánicas.....	50
Módulo de flexión.....	50
Resistencia a la tensión.....	51
5.10 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	52
5.11 Determinación de la longitud promedio de la fibra de vidrio.....	53
VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	54
6.1 Caracterización química del agente compatibilizante.....	54
6.2 Propiedades de flujo.....	56
6.2.1 Índice de fluidez (MFI).....	56
6.2.2. Reometría capilar.....	57
6.3 Rayos-X (XRD).....	61
6.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	66
6.5 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	68
6.6 Longitud promedio de la fibra de vidrio.....	73

---



---

---



---

6.7 Contracción diferencial.....	75
6.8 Análisis Termogravimétrico (TGA).....	84
6.9 Propiedades mecánicas.....	89
6.9.1 Módulo de flexión.....	90
6.9.2 Resistencia a la tensión.....	91
VII. CONCLUSIONES.....	94
VIII. TRABAJO A FUTURO.....	95
IX. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	96

## ÍNDICE DE FIGURAS

### II. ANTECEDENTES

Figura 2.1 Tácticidad del Polipropileno .....	5
Figura 2.2 Clasificación de materiales compuestos en función del tipo de carga. ....	8
Figura 2.3 Material compuesto estructurado tipo sándwich.....	9
Figura 2.4 Estructura de la montmorillonita.....	11
Figura 2.5 Mezclado en solución.....	13
Figura 2.6 Polimerización In-situ .....	14
Figura 2.7 Mezclado en fundido.....	14
Figura 2.8 Estados de dispersión de las nanoláminas de arcilla en un nanocomposito de matriz polimérica.....	15

### V. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Figura 5.1 Estructura química de 2-[2-(Dimetilamino)-etoxi] etanol. (DMAEE) .....	35
Figura 5.2 Estructura química de Irganox 1076 .....	36
Figura 5.3 Estructura molecular del modificador orgánico de la Nanomer I28E.....	36
Figura 5.4 Configuración del extrusor doble husillo .....	42
Figura 5.5 Probeta para prueba de flexión.....	50
Figura 5.6 Probeta tipo IV .....	52

### VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Figura 6.1 Espectro de FTIR del PP-g-MA y PP-g-DMAEE.....	54
Figura 6.2 Reacción del PP-g-MA con el DMAEE.....	55
Figura 6.3 Viscosidad contra velocidad de corte de los nanocompuestos G30-A <sub>25</sub> -C <sub>X</sub> .....	58
Figura 6.4 Esfuerzo contra velocidad de corte de los nanocompuestos G30-A <sub>25</sub> -C <sub>X</sub> .....	59
Figura 6.5 a) Viscosidad contra Velocidad de Corte y b) Esfuerzo contra Velocidad de Corte de los nanocompuestos G15-A <sub>25</sub> -C <sub>X</sub> .....	60
Figura 6.6 Difractograma de los nanocompuestos con matriz G30 y 4% de nanoarcilla.....	62
Figura 6.7 Difractograma de los nanocompuestos con matriz G30 y 6% de nanoarcilla.....	63
Figura 6.8 Difractograma de los nanocompuestos con matriz G30 y 10% de nanoarcilla... 64	64

Figura 6.9 Difractograma de los nanocompuestos con matriz G15 y 4,6 y 10% de nanoarcilla .....	65
Figura 6.10 Micrografía de SEM del nanocompuesto G30-A <sub>25</sub> -C <sub>4</sub> .....	66
Figura 6.11 Micrografía de SEM del nanocompuesto G30-A <sub>25</sub> -C <sub>4</sub> a 30000 x .....	67
Figura 6.12 Micrografía de SEM del nanocompuesto G30-A <sub>25</sub> -C <sub>10</sub> .....	68
Figura 6.13 Endoterma de fusión por DSC de los nanocompuestos G30-A <sub>x</sub> -C <sub>4</sub> .....	69
Figura 6.14 Exoterma de cristalización por DSC de los nanocompuestos G30-A <sub>x</sub> -C <sub>4</sub> .....	70
Figura 6.15 Endoterma de fusión por DSC de los nanocompuestos G15-A <sub>x</sub> -C <sub>4</sub> .....	71
Figura 6.16 Exoterma de cristalización por DSC de los nanocompuestos G15-A <sub>x</sub> -C <sub>4</sub> .....	72
Figura 6.17 Imagen de la fibra de vidrio de la matriz G30 .....	74
Figura 6.18 Imagen de la fibra de vidrio de la matriz G15 .....	75
Figura 6.19 Contracción en dirección flujo (SL) y dirección transversal (ST) del PP, G15 y G30 para 48 h .....	76
Figura 6.20 Contracción a las 48 h en dirección flujo y transversal para los diferentes nanocompuestos con matriz G30.....	77
Figura 6.21 Tendencia a la distorsión a las 48 h para los nanocompuestos con matriz G30 81	
Figura 6.22 Contracción en 48 h en SL y ST para los nanocompuestos con matriz G15 ....	82
Figura 6.23 Tendencia a la distorsión a las 48 h para los nanocompuestos con matriz G15. ....	83
Figura 6.24 Contracción a las 48 h para los nanocompuestos con matriz G15 y G30 a) en dirección flujo, SL y b) en dirección transversal, ST .....	84
Figura 6.25 Análisis termogravimétrico de nanocompuestos G30-A <sub>x</sub> -C <sub>10</sub> .....	86
Figura 6.26 Análisis termogravimétrico de los nanocompuestos G15-A <sub>x</sub> -C <sub>4</sub> .....	88

## ÍNDICE DE TABLAS

### II. ANTECEDENTES

Tabla 2.1 Compuestos para compatibilización de poliolefinas .....	21
---	----

### V. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Tabla 5.1 Propiedades del PP Homopolímero Valtec HS005M.....	33
Tabla 5.2 Propiedades del Fiberfil J-60/30/E/M .....	34
Tabla 5.3 Propiedades del Polibond 3200 .....	34
Tabla 5.4 Características y propiedades de 2-[2-(Dimetilamino)-etoxi] etanol (DMAEE)..	35
Tabla 5.5 Características y Propiedades de Irganox 1076.....	35
Tabla 5.6 Condiciones del monohusillo .....	40
Tabla 5.7 Formulación de nanocompuestos con G30.....	41
Tabla 5.8 Formulaciones de los nanocompuestos con G15.....	41
Tabla 5.9 Perfil de Temperaturas en el extrusor doble husillo .....	43
Tabla 5.10 Condiciones de procesado en el extrusor doble husillo.....	43
Tabla 5.11 Condiciones del TGA.....	44
Tabla 5.12 Condiciones en que se realizaron las pruebas en el DSC.....	45
Tabla 5.13 Parámetros de operación en el reómetro capilar.....	46
Tabla 5.14 Parámetros de inyección.....	47
Tabla 5.15 Perfil de temperatura .....	47
Tabla 5.16. Dimensiones de probetas tipo IV .....	51
Tabla 5.17 Condiciones en que se realizaron las pruebas en la máquina universal .....	52

### VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 6.1 Índice de fluidez de los nanocompuestos .....	57
Tabla 6.2 T <sub>m</sub> , T <sub>c</sub> y grado de cristalinidad de los nanocompuestos de matriz G30 .....	71
Tabla 6.3 T <sub>m</sub> , T <sub>c</sub> y grado de cristalinidad de los nanocompuestos de matriz G15 .....	73
Tabla 6.4 Longitud Promedio de la fibra de vidrio .....	74
Tabla 6.5 Contracción SL, ST y diferencial de los nanocompuestos de matriz G30 .....	79
Tabla 6.6 Contracción SL, ST y diferencial de los nanocompuestos de matriz G15 .....	82

---



---

Tabla 6.7 Temperaturas para las pérdidas en peso de 5, 10 y 30% de nanocompuestos de matriz G30 .....	87
Tabla 6.8 Temperaturas para las pérdidas en peso de 5, 10 y 30% de nanocompuestos de matriz G15 .....	89
Tabla 6.9 Módulo de flexión de los nanocompuestos .....	91
Tabla 6.10 Resistencia a la tensión de los nanocompuestos.....	93

## RESUMEN

En este estudio, se investigó la preparación y caracterización de nanocompuestos de polipropileno (PP) a partir de una matriz de PP con fibra de vidrio (PPFV), incorporando un agente compatibilizante, PP modificado con un amino alcohol (PP-g-DMAEE), y una montmorillonita órgano-modificada. La experimentación se llevó a cabo para determinar la contracción diferencial de piezas inyectadas, así como el desempeño mecánico, propiedades reológicas y estabilidad térmica de los nanocompuestos analizando el efecto de la incorporación del PP-g-DMAEE y el mezclado de la nanoarcilla en el PPFV. El PP-g-DMAEE se obtuvo por la reacción en fundido de PP injertado con anhídrido maleico (PP-g-MA) con 2-[2-(Dimetilamino)-etoxi] etanol (DMAEE), éste se caracterizó mediante Espectroscopía de Infrarrojo (FTIR) para analizar su estructura química. Los nanocompuestos se prepararon mezclando en un extrusor doble husillo, PPFV con 15 o 30% de fibra de vidrio, PP-g-DMAEE al 15 o 25% y arcilla Nanomer I28E en 4, 6 o 10%. Se evaluó su comportamiento reológico mediante reometría capilar e índice de fluidez. Se elaboraron probetas para evaluar la contracción diferencial a las 48 h post-inyección, éstas se caracterizaron mediante difracción de rayos-X (XRD) para elucidar el efecto del contenido del PP-g-DMAEE sobre el grado de intercalación y/o exfoliación en la arcilla. A partir de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) se observó la adhesión entre la fibra de vidrio y el PP, así como la presencia de aglomerados de arcilla y fragmentos de fibra de vidrio. Las propiedades mecánicas evaluadas fueron módulo de flexión y resistencia a la tensión. La temperatura de cristalización ( $T_c$ ), la de fusión ( $T_m$ ) y el grado de cristalinidad ( $X_c$ ) se determinaron por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). También se determinó la estabilidad térmica mediante análisis termogravimétrico (TGA). Los resultados indican que los nanocompuestos muestran menor contracción diferencial en comparación con su matriz, presentando una menor tendencia a la distorsión y, por lo tanto, mayor estabilidad dimensional. Además, mostraron un ligero incremento en la  $T_c$ , mientras que la  $T_m$  no presentó ningún cambio, y se observó una disminución en el  $X_c$  y, una mejor estabilidad térmica al incrementar su temperatura de descomposición. Los resultados de XRD sugieren que el PP-g-DMAEE promueve la intercalación y/o exfoliación de la arcilla en la matriz polimérica, ya que los picos de difracción de la arcilla, se corren hacia ángulos



más bajos. El módulo de flexión de los nanocompuestos se incrementó respecto a la matriz mientras que la mejora en la resistencia a la tensión fue más modesta.

## I. INTRODUCCIÓN

El desarrollo de nueva tecnología derivado del avance en la ciencia ha permitido la obtención de nuevos materiales a nivel nanométrico, con la finalidad de obtener mejores propiedades y desempeño; los que generan nuevas aplicaciones y mejoran las ya existentes tanto en el ámbito tecnológico como científico.

Los nanocompuestos poliméricos en la última década han atraído un interés considerable en el ámbito académico e industrial debido a sus excelentes propiedades. Estos materiales se definen como la combinación de una matriz polimérica y cargas que tienen al menos una dimensión en el intervalo nanométrico [1]. La adición de nanocargas mejora propiedades mecánicas como el módulo a la tensión y resistencia a la ruptura en comparación con el polímero virgen, esto se debe a la gran relación área superficial respecto al volumen, además que la concentración requerida de ésta es menor comparada con una carga convencional [2, 3]. Muchas nanocargas y agentes compatibilizantes han sido usados satisfactoriamente en la síntesis de los nanocompuestos. Técnicas de preparación como mezclado en fundido, polimerización in situ, y mezclado en solución se han utilizado en el desarrollo de materiales nanocompuestos [4].

Sin embargo, un importante reto técnico es la incorporación efectiva de nanopartículas en la matriz polimérica ya que una desventaja de estas pequeñas partículas es su tendencia a aglomerarse [5]. Por otra parte, en el caso de que la matriz polimérica sea no polar, como es el caso de las poliolefinas, se requerirá la utilización de polímeros funcionalizados con grupos polares que actúan como agentes compatibilizantes entre la matriz y la partícula. Poliolefinas modificadas con grupos polares se han venido usando ampliamente como agentes compatibilizantes las cuales normalmente se obtienen mediante el injerto de monómeros con funcionalidades polares, tales como el anhídrido maleico (MA), ácido itacónico (IA), metacrilato de glicidilo (GMA), entre otros y sus derivados, siendo el MA el más utilizado para estos fines [2, 6].

Los nanocompuestos de polímero-arcilla usualmente se dividen en tres tipos: compositos convencionales, en los cuales la arcilla actúa como una carga normal; nanocompuestos intercalados en los cuales pequeñas cantidades del polímero se introducen en el

espaciamiento entre las capas de la arcilla; y los nanocompuestos exfoliados, en los cuales las laminillas de la arcilla se encuentran totalmente dispersas en la matriz polimérica [2]. Este tipo de nanocompuestos exhibe mejores propiedades mecánicas, térmicas, barrera a gases y otras físico-mecánicas, que las del polímero virgen [7].

El gran desafío para obtener materiales nanocompuestos utilizando arcillas de tamaño nanométrico radica en la obtención de una estructura altamente exfoliada, por lo que el uso de una organoarcilla modificada y un agente compatibilizante se espera permita alcanzar un mayor grado de exfoliación. En estudios previos se ha encontrado un excelente desempeño de una poliolefina injertada con 2-[2-(Dimetilamino)-etoxi] etanol (DMAEE) como compatibilizante en nanocompuestos de arcilla [8].

Por otra parte, se sabe que los polímeros reforzados con fibra de vidrio presentan un notable incremento en sus propiedades mecánicas principalmente en módulo y resistencia a la tensión así como en su estabilidad a elevadas temperaturas. Sin embargo, debido a la orientación preferencial de las fibras, en la dirección de flujo con respecto a la dirección transversal, y a su mayor relación de longitud a diámetro, las piezas inyectadas con estos materiales tienden a distorsionarse debido a la contracción diferencial ocasionada por la orientación uniaxial de la fibra [9]. Está reportado también que la combinación de fibras largas con otro tipo de material de refuerzo con menor relación de longitud a diámetro tales como hojuelas o esferas de carbonato de calcio, sílices o silicatos o talco favorecen la isotropía en la orientación en todas direcciones permitiendo una menor contracción diferencial en la pieza inyectada y propiciando propiedades isotrópicas en la pieza [10].

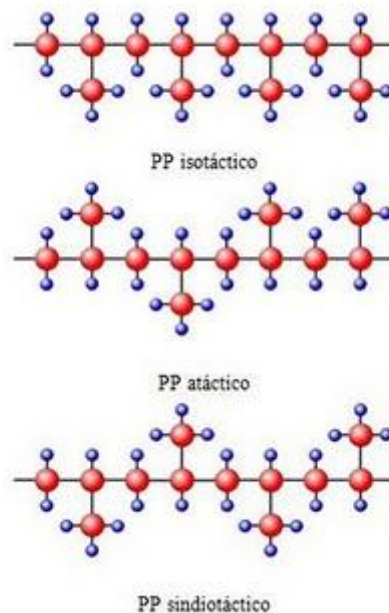
En base a lo anteriormente expuesto, se plantea en este estudio utilizar un nuevo tipo de compatibilizante a base de PP injertado con amino alcohol que pudiera ofrecer un mejor grado de compatibilidad con respecto a las poliolefinas modificadas con anhídrido maleico en nanocompuestos combinados de fibra de vidrio y nanoarcilla. Así mismo se pretende determinar el efecto del uso combinado de estas cargas sobre la contracción diferencial de piezas inyectadas.

## II. ANTECEDENTES

### 2.1 Polipropileno

#### 2.1.1 Generalidades del polipropileno

El Polipropileno fue producido por primera vez por G. Natta, basándose en el trabajo de K. Ziegler, mediante polimerización del monómero de propileno en 1954. La macromolécula de PP contiene entre 10.000 y 20.000 unidades monoméricas. El arreglo estérico de los grupos metilo unidos a cada átomo de carbono secundario en la cadena principal puede tener tres configuraciones: si todos los grupos metilo se encuentran en el mismo lado del plano, el producto se conoce como PP isotáctico; una estructura del PP en donde los grupos metilo colgantes están en forma alterna se conoce como PP sindiotáctico; la estructura en la que los grupos colgantes se encuentran aleatoriamente es la forma atáctica (Figura 2.1)



**Figura 2.1** Tacticidad del Polipropileno

En la actualidad el PP se puede obtener por polimerización Ziegler-Natta y por polimerización catalizada por metallocenos. Los catalizadores desarrollados por Ziegler y Natta fueron capaces de producir PP isotácticos de elevado peso molecular y alto control de la tacticidad, lo que permitió que se desarrollara un alto nivel de cristalinidad, confiriéndole

mejores propiedades mecánicas. El PP atáctico es un material ceroso, con bajas propiedades mecánicas. Actualmente, con la última generación de catalizadores metalocénicos se ha conseguido adquirir un mayor dominio en la síntesis del polímero, llegando a controlar la polidispersidad, las masas moleculares, ramificaciones, adición de grupos funcionales en los extremos de las cadenas y la incorporación de 1-olefinas [11, 12].

### 2.1.2 Ventajas y limitaciones

El PP es un material termoplástico muy versátil, sus propiedades como plástico rígido, de alta cristalinidad, elevado punto de fusión, resistente a elevadas temperaturas cuando no es sometido a esfuerzos mecánicos (sobre todo comparado con el polietileno) ya que puede soportar los métodos de esterilización, excelente resistencia química a la mayoría de los solventes orgánicos con excepción de los que son fuertemente oxidantes, su buen aislamiento eléctrico, buenas propiedades mecánicas como rigidez, resistencia al impacto y a la fatiga, buena dureza, buena resistencia al agrietamiento por esfuerzos en ambientes (ESCR). Todas estas propiedades favorables y su costo moderado hacen que el PP encuentre aplicación en múltiples sectores industriales y que sea un plástico de alto consumo, además puede ser procesado mediante inyección, soplado, extrusión, termoformado, película ya que existe una gran variedad de índices de fluidez que va desde 0.3 a más de 1000 g/10 min, y se recicla fácilmente [11, 13]. El PP generalmente tiene mayor resistencia a la tensión, flexión y compresión y un mayor módulo que el PE, debido a la interacción estérica de los grupos metilo, que dan lugar a una cadena de polímero más rígido y tenso. La tenacidad del PP está directamente relacionado con el peso molecular: alto peso molecular proporciona una mayor tenacidad, dando como resultado mayor resistencia al impacto y a la elongación [14].

La densidad típica del PP es de 0.9 g/cm<sup>3</sup> y es el más ligero entre los termoplásticos ampliamente utilizados como el LDPE, HDPE, HIPS, PVC y ABS. Por lo tanto, ofrece la ventaja de ser capaz de fabricar una variedad de artículos de plástico con menor peso del mismo volumen. A diferencia del PE, donde los cambios en el grado de cristalinidad producen grandes variaciones en la densidad, la densidad del PP cambia muy poco en el intervalo de homopolímeros y copolímeros. La densidad de los copolímeros al azar es ligeramente inferior a la del homopolímero [11, 14].

El PP se vuelve frágil cerca de 0 °C, pero esto se corrige copolimerizando o agregando modificadores de impacto [11]. Debido a su carácter apolar es difícil de compatibilizar con otros polímeros como son las poliamidas, los poliésteres, los policarbonatos, y elastómeros entre otros, así como también con diferentes tipos de refuerzos como la fibra de vidrio, esto se mejora mediante el uso de agentes de compatibilización o acoplamiento [15].

### **Antioxidantes**

El PP es altamente susceptible a la oxidación debido a la presencia del hidrógeno terciario en el átomo de carbono unido al grupo pendiente de metilo. La degradación oxidativa genera un cambio drástico en las propiedades mecánicas, químicas y en la apariencia del polímero; amarillamiento o decoloración. En el mecanismo de oxidación se forman radicales libres por factores como el calor, la luz, el ozono, óxidos de nitrógeno y azufre, esfuerzos mecánicos y ciertos iones metálicos, estos radicales se combinan con el oxígeno para formar radicales peroxi. Éstos pueden extraer un átomo de hidrógeno de las cadenas poliméricas para formar un hidroperóxido y otro radical libre.

Por lo que los polímeros suelen aditivarse con antioxidantes los cuales evitan o retardan la oxidación ya que se combinan con los radicales libres o con los peróxidos formados, dando lugar a especies no reactivas. Los antioxidantes se clasifican en dos grupos:

a) Antioxidantes de terminación de cadena, que se dividen en antioxidantes primarios y secundarios. Los antioxidantes primarios capturan radicales libres durante la vida útil del producto y suelen ser fenoles impedidos estéricamente y aminas aromáticas secundarias. Los antioxidantes secundarios su función principal es proteger al polímero por un periodo más corto, durante el procesamiento, los cuales reaccionan con los hidroperóxidos inhibiendo la oxidación del polímero y suelen ser tioéteres o fosfitos, además deben emplearse en combinación con un primario.

b) Antioxidantes preventivos que se utilizan generalmente para controlar el comienzo de la actividad de pro-oxidantes. Antiácidos, desactivadores de metales, y estabilizadores de luz son algunos ejemplos de estos antioxidantes [16, 17].

## **2.2 Materiales compuestos**

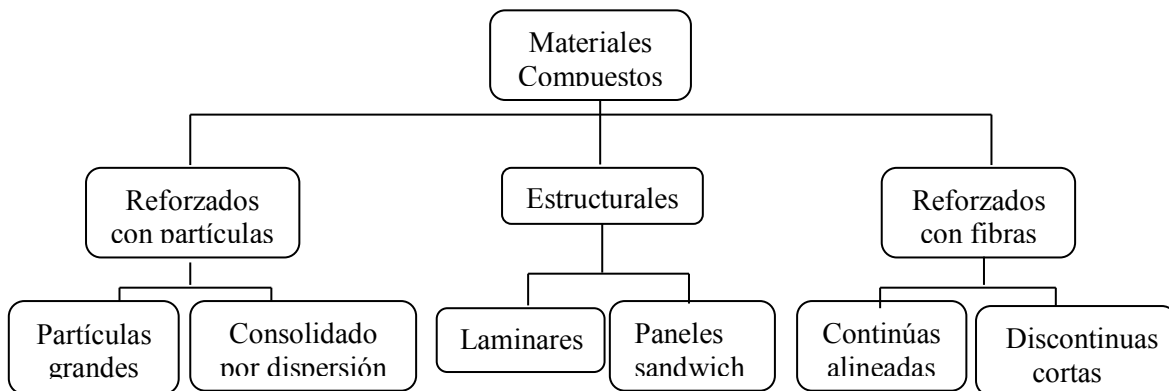
La mayoría de las tecnologías modernas requieren materiales con una combinación inusual de propiedades, imposible de conseguir con los metales, los cerámicos y los polímeros

convencionales. Las combinaciones de propiedades de los materiales y la gama de sus valores se han ampliado de forma considerable, mediante el desarrollo de materiales compuestos (*compositos*). En términos generales, se considera que un *composito* es un material multifase que conserva una proporción significativa de las propiedades de las fases constituyentes de manera que presente la mejor combinación posible de éstas. De acuerdo a este principio mejores propiedades se obtienen por la combinación de dos o más materiales diferentes, como pueden ser aleaciones metálicas, cerámicas y de polímeros multifásicos [18].

Desde los años 30, se ha trabajado con la adición de cargas minerales en polímeros, principalmente con el fin de reducir los costos del producto final, esto debido a que cargas de relleno, tales como el carbonato de calcio presentan una relación costo/volumen mucho menor que el de la de la resina termoplástica. Además, se ha demostrado que las cargas juegan un papel importante en la modificación de diversas propiedades de los termoplásticos y que la adición de estas cargas, es una forma efectiva para mejorar las propiedades mecánicas de los materiales poliméricos. Debido a estas mejoras, la reducción de costos ha pasado a ser un beneficio secundario y las investigaciones se han centrado en la optimización de las propiedades del material [19].

**2.2.1 Tipos y clasificación de materiales compuestos**

La clasificación de los materiales compuestos, en esencia, consta de tres divisiones: Compuestos reforzados con partículas, compuestos reforzados con fibras, y compuestos estructurados; además de existir dos subdivisiones más para cada una de ellas (Figura 2.2) [18].

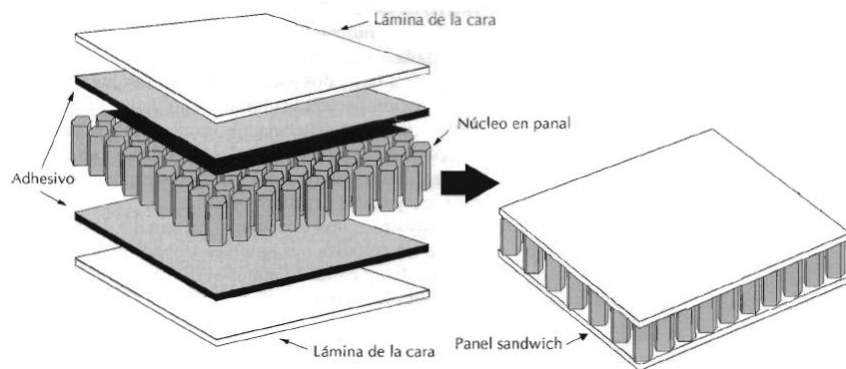


**Figura 2.2** Clasificación de materiales compuestos en función del tipo de carga.

A su vez los materiales compuestos reforzados con partículas se subdividen en; reforzados con partículas grandes y consolidados por dispersión. Esta distinción se fundamenta en el mecanismo de consolidación o de reforzamiento. El término "grande" es utilizado para indicar que las interacciones matriz-partícula no se pueden describir a nivel atómico o molecular, sino mediante la mecánica continua. En la mayoría de los *compositos* la fase dispersa es más dura y resistente que la matriz y las partículas de refuerzo tienden a restringir el movimiento de la matriz en las proximidades de cada partícula. En esencia, la matriz transfiere parte del esfuerzo aplicado a las partículas, las cuales soportan una parte de la carga.

En el caso de los materiales compuestos consolidados por dispersión, las partículas normalmente son mucho más pequeñas (con diámetros de 10-100 nm). Las interacciones matriz-partícula que conducen a la consolidación, ocurren a nivel atómico o molecular. Al aplicar una carga, la matriz soporta la mayor parte de ésta, mientras las pequeñas partículas dispersas dificultan o impiden el desplazamiento de dislocaciones. De este modo se restringe la deformación plástica, de tal manera que aumenta el límite elástico, la resistencia a la tracción y la dureza [16, 18].

Los materiales compuestos estructurados (Figura 2.3), están formados tanto por materiales compuestos como por materiales homogéneos y sus propiedades no sólo dependen de los materiales constituyentes sino de la geometría del diseño de los elementos estructurales [18].



**Figura 2.3** Material compuesto estructurado tipo sándwich.



Desde el punto de vista tecnológico, los materiales compuestos con fases dispersas en forma de fibras son los más importantes. A menudo se diseñan materiales compuestos reforzados con fibras, con la finalidad de conseguir elevada resistencia y rigidez. Utilizando materiales de baja densidad, tanto para la matriz como para la fibra, se fabrican compuestos con resistencias y módulos específicos excepcionalmente elevados.

Las características mecánicas de los compuestos reforzados con fibras, dependen no sólo de las propiedades de la fibra, sino también del grado en que una carga aplicada se transmite a la fibra por medio de la fase matriz. En este proceso de transmisión de la carga, es muy importante la magnitud de la unión en la interfase matriz-fibra. Al aplicar un esfuerzo de tracción, la unión fibra-matriz cesa en los extremos de la fibra, en otras palabras, en los extremos de la fibra no hay transmisión de carga desde la matriz. Existe una longitud crítica para aumentar la resistencia y la rigidez del material compuesto. Esta longitud crítica depende del diámetro de la fibra, su resistencia a la tracción y la resistencia de la unión matriz-fibra [18].

## **2.3 Cargas y refuerzos**

### **2.3.1 Fibra de vidrio**

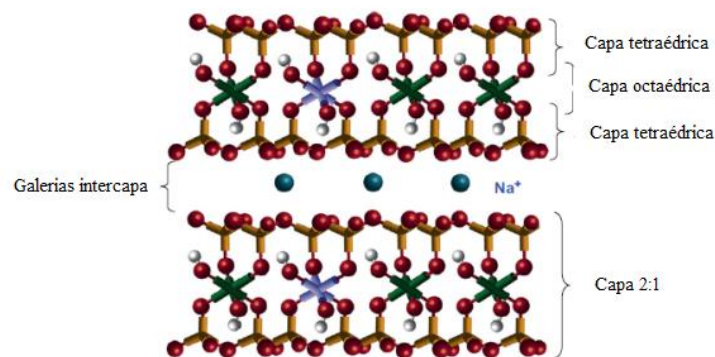
La fibra de vidrio es el tipo de refuerzo más empleado debido a sus propiedades intrínsecas y a su bajo costo. Se usa para reforzar matrices poliméricas de materiales estructurales y productos de moldeo. En dichos materiales la fibra de vidrio les confiere rigidez y resistencia. La elevada relación de radio/longitud que posee la fibra de vidrio, la posiciona como un mejor reforzante que el talco, carbonato de calcio y mica. La fibra de vidrio ha sido utilizada de manera exitosa embebida en polipropileno, con la finalidad de remplazar el uso de algunos polímeros de ingeniería como el policarbonato, ABS, poliéster y poliamidas (PA), en aplicaciones como la fabricación de herramientas de mano, partes automotrices, muebles para el hogar, marcos y componentes de electrodomésticos como lavadoras [18].

### 2.3.2 Cargas nanométricas

Existen tres tipos o categorías básicas de nanomateriales dependiendo de las dimensiones espaciales del material, estas son: materiales de cero dimensiones, una dimensión, y dos dimensiones. En el caso de los materiales de cero dimensiones (esféricas), se trata de las nanopartículas ó “quantum dots” en donde sus tres dimensiones son del orden de nanómetros. Los materiales de una dimensión se refieren a las nanofibras, las cuales poseen un diámetro y espesor de tamaño nanométrico, pero su longitud puede ser mayor pudiendo llegar a ser a escala micrométrica. Y por último, están los materiales de dos dimensiones (laminares), en el que encontramos las nanoarcillas que presentan solo una dimensión a nivel nanométrico; el espesor aproximado de un nanómetro sin embargo, su largo y ancho pueden ser de 100 a 200 nm [20].

#### Nanoarcillas (Montmorillonita)

En los últimos años los *compositos* polímero/arcilla han atraído el interés tanto del sector industrial como del académico, ya que estas combinaciones suelen generar notables mejoras en algunas propiedades que el polímero no presenta por sí solo [4]. La mayoría de las publicaciones se han centrado en el uso de las arcillas tipo esmectita, como son: la montmorillonita, nontronita, saponita, sauconita y hectorita, debido a que se trata de minerales naturales y que se encuentran disponibles comercialmente [1].



**Figura 2.4** Estructura de la montmorillonita

La montmorillonita (MMT) es la nanoarcilla más investigada; esta consiste en plaquetas con una capa interna octaédrica, intercalada entre dos capas de silicatos tetraédricos (Figura

2.4) [21]. La MMT es una arcilla mineral catiónica con una superficie hidrofílica, la cual puede ser órgano-modificada para hacerla compatible con la matriz orgánica del polímero [22].

## 2.4 Nanocompuestos poliméricos

### 2.4.1 Generalidades

La nanotecnología se presenta hoy como un salto innovador radical, que está incidiendo directamente sobre todos los sectores de la economía. Existe una amplia difusión de la nanotecnología la cual se debe, en gran medida, a cambios sustanciales en el campo de los materiales, para su posterior utilización en la manufactura de nuevos artículos con mejores propiedades [23].

Los nanocompuestos poliméricos son la combinación de una matriz polimérica con partículas dispersas de distinta morfología que tienen al menos una dimensión (largo, ancho o espesor) en el intervalo de nanómetros. Las mezclas de polímeros y nanopartículas, comúnmente llamados nanocompuestos de polímeros, han adquirido un gran interés debido a la posibilidad de obtener una mejora substancial de las propiedades del *composito* final, con la adición de una fracción relativamente pequeña de carga [24, 25].

En comparación con las cargas convencionales utilizadas en los polímeros, esta nueva generación de *compositos* puede presentar mejoras considerables en las propiedades mecánicas, térmicas, de barrera a gases, entre otras propiedades físico-químicas del material, utilizando cantidades de carga muy inferiores a las utilizadas con los *compositos* tradicionales [25].

La mejora en propiedades es resultado de la enorme relación de superficie por unidad de volumen que se obtiene utilizando partículas de tamaño nanométrico, ya que existe una mayor superficie de contacto entre las fases para las interacciones físicas y químicas que pudieran existir. Lo que proporciona la diferencia substancial de propiedades existentes entre un nanocompuesto y uno compuesto micrométrico con la misma composición [4, 26]

### 2.4.2 Métodos de preparación de nanocompuestos

Los métodos reportados para la producción de nanocompuestos utilizando partículas de arcilla son tres: mezclado en solución, polimerización in-situ y mezclado en fundido [4].

#### Mezclado en solución

Es bien sabido que las capas de la arcilla, debido a las fuerzas débiles con que se apilan entre sí, pueden ser fácilmente dispersadas en un disolvente adecuado mediante agitación. Estas capas se exfolian en laminillas utilizando un disolvente en el que el polímero sea soluble. El polímero se introduce entre las hojas delaminadas y cuando se evapora el disolvente (o la mezcla precipita), la laminilla se reensambla, quedando el polímero intercalado para formar una estructura ordenada de varias capas y así obtener el nanocompuesto (Figura 2.5) [27].

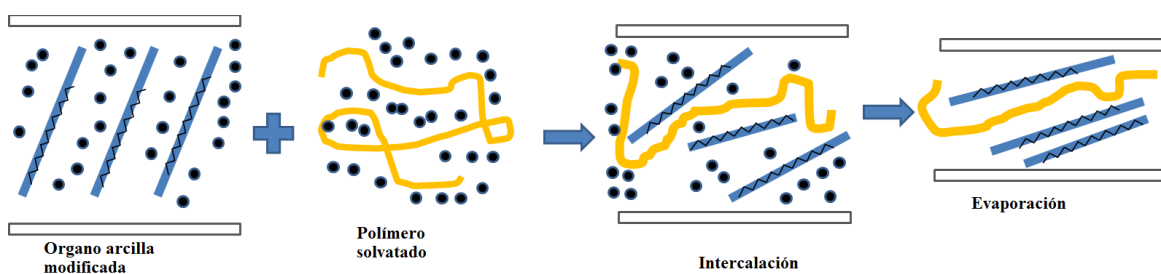


Figura 2.5 Mezclado en solución

#### Polimerización In-situ

Las capas de la arcilla se hinchan en el monómero líquido (o una solución de monómero) de modo que la formación de polímero puede producirse entre las intercalaciones de las láminas. La polimerización puede ser iniciada por diferentes métodos, tales como el calor o la radiación, la difusión de un iniciador adecuado, o un iniciador orgánico o catalizador fijado a través de intercambio catiónico dentro de la región inter-laminar. A medida que crece la cadena de polímero, ésta irá separando las láminas hasta dispersarlas (Figura 2.6) [27].

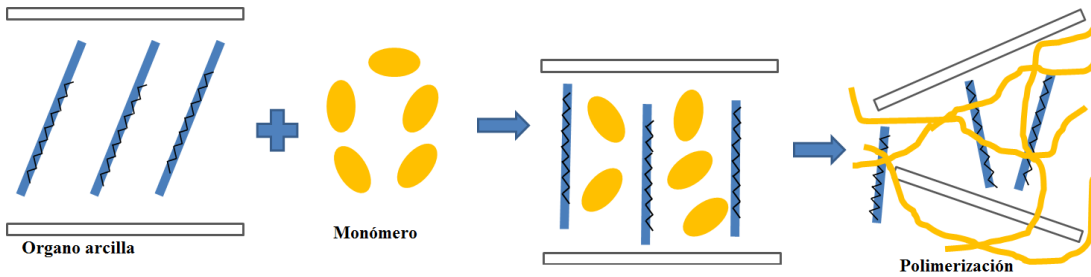


Figura 2.6 Polimerización In-situ

**Mezclado mecánico en estado fundido**

Este método consiste en usar mezcladores mecánicos como los mezcladores internos tipo Brabender, mono y/o doble husillo; las características de estos mezcladores es que poseen unas muelas que aplican torque generando altos esfuerzos mecánicos. La arcilla se mezcla con la matriz del polímero en estado fundido, bajo estas condiciones y si la superficie de las laminillas son suficientemente compatibles con el polímero seleccionado, éste puede introducirse en la región interlaminar, formándose un nanocompuesto intercalado o exfoliado (Figura 2.7) [27].

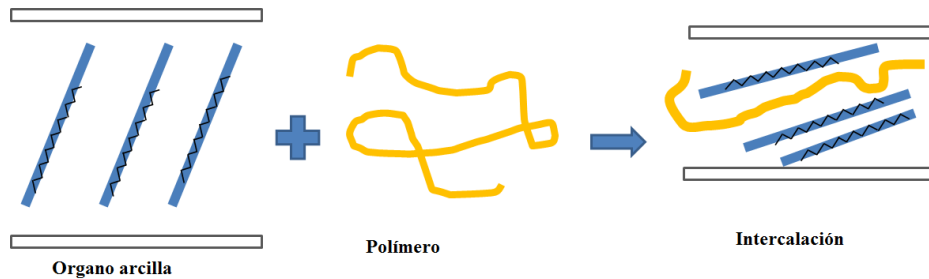
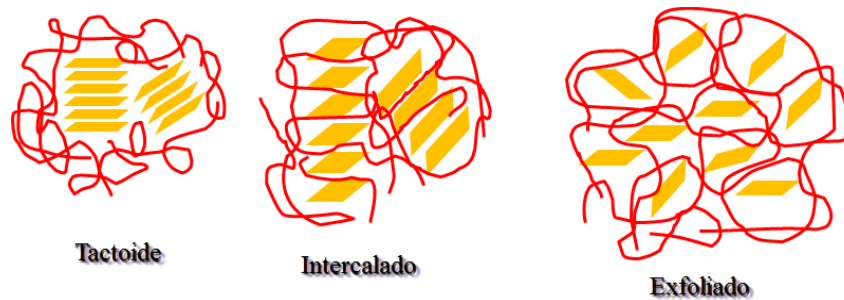


Figura 2.7 Mezclado en fundido

El impacto que pueda llegar a tener la nanoarcilla sobre las propiedades del polímero, depende, en gran medida, de la dispersión de ésta en la matriz polimérica.

Para describir el grado de dispersión de la arcilla en el nanocompósito se usan tres términos: Si el polímero rodea la estructura de la arcilla se genera el *estado tactoide*, por otro lado, si el polímero tiene la posibilidad de introducirse entre las láminas de la arcilla resultando un estado altamente ordenado conteniendo las láminas de arcilla y el polímero se denomina *estado intercalado*. El tercer estado posible, es la dispersión completa de las

láminas de la arcilla en la matriz polimérica, denominado *estado exfoliado*. Un esquema de estos estados se presenta a continuación en la Figura 2.8 [16].



**Figura 2.8** Estados de dispersión de las nanoláminas de arcilla en un nanocomposito de matriz polimérica

### 2.4.3 Caracterización de nanocompuestos poliméricos

Entre las técnicas básicas utilizadas para analizar la morfología de nano compuestos se encuentra la difracción de rayos X (XRD), que da información sobre el grado de delaminación y dispersión del nanocompuesto [16], porque permite medir el espaciamientos  $d$  (distancia entre las capas basales de la arcilla o de cualquier material con capas) en los sistemas intercalados. Mediante XRD los materiales no intercalados (tactoide) no presentan cambio en el espaciamiento  $d$ , lo que significa que el polímero no ha entrado en las galerías de la arcilla y que el espacio entre capas de arcilla no se modifica. Por otro lado, nanocompuestos intercalados tienen un mayor espaciamiento  $d$ , lo que indica que el polímero ha entrado en la galería de la arcilla, expandiendo las capas. Mientras que para los nanocompuestos exfoliados no muestran ningún pico mediante XRD lo que sugiere que una gran cantidad de polímero ha entrado en el espacio de las galerías de la arcilla y la expansión de las capas de arcilla es muy grande por lo que la difracción de rayos X no permite detectarla, además las capas de arcilla estarán desordenadas de tal manera que no dan una señal coherente de XRD [28].

Por otra parte, la microscopia electrónica de transmisión (TEM) y microscopia electrónica de barrido (SEM) son excelentes métodos para la caracterización de nanocompuestos. Se utilizan principalmente para la caracterización de tamaño y forma (morfología) de las

nanopartículas, así como para evaluar la distribución y dispersión (exfoliadas, intercaladas, etc.) de éstas en la matriz polimérica [24, 28].

#### **2.4.4 Propiedades**

##### **Propiedades mecánicas**

La mejora de las propiedades mecánicas es algo fácil de lograr con nanocompuestos de polímero/arcilla, las propiedades que se obtengan están fuertemente influenciadas por el tamaño de las fases y el grado de interacción entre éstas [29]. De acuerdo con los resultados reportados por el grupo Toyota se ha demostrado cómo se influyen fuertemente las propiedades mecánicas por la adición de la arcilla montmorillonita en la Poliamida 6 (PA 6) con una concentración baja (4.7% en masa). Se mejora la resistencia a la tensión, el módulo de tensión, resistencia a la flexión, resistencia al impacto y la temperatura de deflexión bajo carga (HDT), este comportamiento se atribuye a las fuertes interacciones de los iones de la arcilla con el polímero [16].

##### **Propiedades térmicas**

La estabilidad térmica en nanocompuesto es más alta que la de polímeros sin cargas. Mediante el análisis termogravimétrico (TGA) de diferentes sistemas de nanoarcilla-polímero se ha confirmado este comportamiento, incluso si la concentración de la nanocarga es pequeña. Restricciones en el movimiento en las capas intermedias, la dificultad de difusión de los productos de la descomposición, la estructura del polímero, el mecanismo y condiciones de degradación, la naturaleza del agente de compatibilización y las condiciones de transformación son factores importantes para definir el comportamiento térmico [16]. Las capas de arcilla tienen una buena acción de barrera, que puede mejorar la estabilidad térmica de nanocompuestos polímero/arcilla. Por otra parte, los cationes en la arcilla orgánica modificada podría favorecer la descomposición después de la reacción de eliminación de Hofmann, y el producto de la reacción actuar como un catalizador en la degradación de la matriz polimérica. La propia arcilla también puede catalizar la degradación de la matriz polimérica, esto provocará se reduzca la estabilidad térmica de nanocompuestos polímero/arcilla, pero solo en la etapa inicial de descomposición, a temperaturas más altas el efecto barrera de arcilla predomina, por lo que el punto medio de

la degradación del nanocompuesto es mayor que el del polímero solo. Al comparar las curvas de TGA de diferentes nanocompuestos con morfologías diferentes muestra que los nanocompuestos intercalados muestran una mayor estabilidad térmica que los de morfología exfoliada y parcialmente exfoliados después del punto medio de la degradación. Esto puede atribuirse al hecho de que la degradación de una parte del polímero, que se encuentra entre las galerías de la arcilla especialmente en la morfología intercalada, se retrasa debido al efecto barrera de las capas de arcilla al oxígeno y los productos volátiles [4].

### **Estabilidad dimensional**

La estabilidad dimensional es crítica en muchas aplicaciones, si existe pobre estabilidad dimensional pueden ocurrir deformaciones u otros cambios en la forma, los cuales afectan la función de un material. Los nanocompuestos proporcionan métodos para mejorar la estabilidad dimensional térmica y al medio ambiente. El posible mecanismo mediante el cual las nanocargas pueden afectar el coeficiente de expansión térmica (CTE) de un polímero también se ha observado en cargas convencionales. La estabilidad dimensional de nanocompuestos fue estudiado por Zeng y Lee. Se estudiaron los cambios de forma de piezas moldeadas por inyección en poliestireno (PS) y nanocompuestos PS/arcilla en diferentes ciclos térmicos. En ausencia de arcilla, la muestra se contrajo considerablemente y adquirió una forma irregular. La estabilidad dimensional a temperatura elevada se mejoró significativamente cuando 5% en peso de la arcilla estuvo presente en los nanocompuestos poliméricos. Los nanocompuestos exfoliados exhibieron la mejor estabilidad dimensional [1].

### **2.4.5 Aplicaciones y desarrollos comerciales de nanocompuestos**

La mejora de las propiedades en general y la mejor adaptación de las propiedades específicas a las aplicaciones definidas es un objetivo continuo en investigación de polímeros. Las aplicaciones de los materiales nanoestructurados y de las nanotecnologías para producirlos se están desarrollando con extrema rapidez, si bien desde hace mucho tiempo existen técnicas que permiten actuar a nivel nanoestructural, como son algunas áreas de la materia condensada, ciencia de coloides y crecimiento de películas sobre



sustratos, entre otros. El gran desarrollo en los campos de la biología molecular y las biotecnologías a partir de los años 80, ha favorecido su expansión hacia todo tipo de materiales: metálicos, no-metálicos y plásticos y, a través de ellos, hacia los más diversos campos científicos, tecnológicos e industriales [30]. Muchas son las áreas de la ciencia que han estado, están y estarán involucradas con la nanotecnología. A partir de las cuales se han desarrollado aplicaciones que ya se encuentran presentes en el mercado o próximas a su comercialización; como son: el diseño de sensores; nuevos materiales con una elevada relación resistencia/ masa para aplicaciones aeroespaciales, biomédicas y en medios de transporte; embalajes de productos alimenticios con mejores características de barrera; materiales para la filtración y catálisis de hidrocarburos y otras sustancias; revestimientos superficiales con resistencia a la corrosión, al rayado y al desgaste notablemente mejoradas; herramientas de corte de altísima tenacidad y una fragilidad reducida; pantallas de video más livianas y funcionales, basadas en la electrónica de polímeros y nuevas prótesis e implantes para colocación *in vivo* [23].

En la industria automotriz, General Motors (GM) tomó la iniciativa de poner nanocompuestos en vehículos. GM lanzó el primer nanocompuesto de TPO (Poliolefina termoplástica) de uso comercial exterior en automóviles en el escalón del safari GMC y la Chevrolet Astro Van en los modelos 2002. Este nanocompuesto fue desarrollado conjuntamente entre GM y Basell tras dos años de desarrollo y pruebas del material, se lograron las características de mejorar el desempeño en rigidez, baja conductividad térmica y resistencia al impacto, además de ofrecer alto brillo a la superficie y una disminución en peso de cerca del 10%. El *composito* de la caja de la Chevrolet Silverado fue desarrollada y producida por la Compañía Budd y Meridian Automotriz Systems para GM. La pieza fue moldeada por Blackhaw Automotive Plastics, se dice que es la primera aplicación mundial exterior de nanocompuestos de TPO. Esta misma parte también se lanza en los modelos 2003 y 2004. Un compuesto PP / nanoarcilla se utilizó en la moldura lateral de la carrocería del vehículo de GM de mayor volumen, el Chevrolet Impala 2004, mejorándose el módulo de flexión, además se requirió 75% menos de nanoarcilla comparado con el talco utilizado anteriormente. La GM Hummer H2 SUT modelo 2005 tiene alrededor de 7 libras de nanocompuestos en algunas partes. Un material de Basell, el Profax CX-284 OPC que es un TPO con nanopartículas de arcilla se utilizó en los respaldos de los asientos del Acura

TL 2004. Nanocor informó que para el moldeado de asientos de PP de tractores, se utilizó 6% de nanopartículas de arcilla para sustituir un alto contenido de cargas convencionales. Como resultado, el peso disminuyó 23% y el módulo de flexión aumentó más del 30% [31].

En la industria aeroespacial se ha evaluado el desempeño de la dispersión de cargas nanométricas en matrices poliméricas, como resinas epoxi. Se han desarrollado nanocompuestos biodegradables. En la industria de alimentos, se utilizan nanocompuestos para la elaboración de envases, los cuales imparten la propiedad de barrera a gases, otra aplicación es la incorporación de compuestos antimicrobianos en esos envases [1]. El compuesto nylon 12 /nanotubos de carbono se ha utilizado como un conductor eléctrico, el nylon con nanoarcillas se utiliza en películas para actuar como barrera a gases, EVA/nanoarcilla se ha utilizado para forro de cables con la intención de que actúe como retardante a la flama [31].

## 2.5 Compatibilización y agentes compatibilizantes

Es bien sabido que la mayoría de las mezclas de polímeros son inmiscibles y se caracterizan por una alta tensión interfacial, una mala adherencia entre las fases y una morfología inestable que lleva a pobres propiedades mecánicas [32]. Por otra parte, en sistemas un poco más complejos como la adición de una carga a un polímero también se presenta incompatibilidad [33]. Por lo que se recurre al uso de agentes compatibilizantes o de acoplamiento que permiten que estos sistemas de mezclas o materiales compuestos puedan ser útiles.

La compatibilización debe:

- a) Reducir la tensión interfacial entre los componentes del sistema para facilitar la dispersión de las fases (continua y dispersa).
- b) Estabilizar la morfología generada por la modificación en las etapas de procesamiento posterior.
- c) Mejorar la adherencia entre los dominios de los polímeros o del polímero y la carga, facilitando la transmisión de energía, mejorando así las propiedades mecánicas del producto [34].

Existen diferentes formas de compatibilización, por ejemplo, (i) Adición de un compatibilizante: tal como, un copolímero específico que es miscible con las dos fases, o un copolímero diseñado para que una parte sea miscible con una fase y la otra parte presente miscibilidad con la otra fase. (ii) La compatibilización reactiva, genera la cantidad deseada de copolímeros en bloque o de injerto que forman enlaces químicos a través de la interfase [34].

### 2.5.1 Preparación de polímeros funcionalizados

Es una práctica común mezclar polímeros para obtener nuevos materiales, en lugar de buscar nuevos monómeros, que suele ser más costoso y requiere mucho tiempo. La adición de copolímeros en bloque o el uso de homopolímeros funcionalizados que pueden reaccionar para formar copolímeros “in situ” es un método eficaz para la compatibilización de dos fases inmiscibles en una mezcla de polímeros y/o polímero-cargas y prevenir la coalescencia y/o la formación de aglomerados. Para generar polímeros funcionalizados suele incorporarse un grupo reactivo al polímero, dicha incorporación puede ser a través de una polimerización donde se incorpore el grupo químico a lo largo de la cadena principal, sobre las cadenas laterales y/o en los grupos terminales de la cadena del polímero. También mediante la copolimerización de monómeros que contengan los grupos funcionales para generar compatibilización. Y mediante la funcionalización de un polímero existente a través de reacciones químicas [35, 36].

Hoy en día, el método más popular es la compatibilización reactiva, que se utiliza en la preparación de más del 90% de las aleaciones comerciales. El proceso puede llevarse a cabo ya sea en un solo paso, en dos o en tres pasos. El método de 3 pasos es el más antiguo, fácil y económico: 1.- En el primer paso un componente de la mezcla es modificado (por ejemplo el PP es maleatado). 2.- En el segundo paso la resina modificada se combina con el polímero para formar un copolímero (por ejemplo, la mezcla PP-MA con PA para obtener PP-b-PA). 3.- En el tercer y último paso el copolímero se añade a las mezclas de dos homopolímeros (por ejemplo, la incorporación de la PP-b-PA en la mezcla PP / PA). Una ventaja importante del método de tres pasos es la posibilidad de utilizar diferentes grados de polímeros para la preparación del copolímero compatibilizante que es utilizado como

componente de la mezcla principal. Se prefiere que el peso molecular del copolímero (el que se agrega) no sea demasiado alto. Como la tecnología avanza, los pasos 1 y 2 de este proceso se pueden combinar en uno solo. Esto se puede hacer, aprovechando la capacidad de los extrusores de doble husillo (TSE) para separar las etapas en diferentes zonas a lo largo del tornillo. Por último, los tres pasos se puede realizar mediante un extrusor mono husillo. Otro ejemplo es el caso de nanocompuestos que incorporan agentes compatibilizantes para mejorar la afinidad entre la matriz y, por ejemplo una arcilla organomodificada. Las cadenas de compatibilizante, como los oligómeros de PP-g-MA, favorecen la presencia de interacciones entre la superficie de la arcilla y los grupos polares del compatibilizante.

Los requisitos básicos para una compatibilización reactiva eficiente son:

1. Suficiente mezclado para lograr la dispersión deseada.
2. Presencia de la funcionalidad reactiva para la formación de enlaces covalentes o iónicos.
3. Capacidad de reacción a través de la interfase.
4. Alta velocidad de reacción.
5. Estabilidad de los enlaces formados, para las etapas de procesamiento siguientes [34].

En la Tabla 2.1 se muestran compatibilizantes para diversas mezclas o compuestos de poliolefinas.

**Tabla 2.1 Compuestos para compatibilización de poliolefinas [33, 34, 37]**

Mezcla/Compuesto	Compatibilizador
PP/ fibra de vidrio	PP con Anhídrido maleico
LDPE/PET	Copolímero de etileno/propileno injertado con carbamato metacriloil
EPR/ EPDM/ CaCO <sub>3</sub>	MMA
LDPE/HIPS	Copolimero en bloque estireno/etileno – estireno/butileno
HDPE/PET	Poli(etilen-co-metacrilato de glicidilo)
PP/PS	Copolimero tribloque estireno-butadieno, copolímero dibloque estireno-etileno/propileno
PP/PA6	ε caprolactama y PP injertado con anhídrido maleico, PP modificado con isocianato, poli(estireno-b-(etileno-co-butileno)-b-estireno) injertado con anhídrido maleico
HDPE/PA-66/Caolin	Silanos
HDPE/Arcilla	Polietileno de alta densidad injertado con anhídrido maleico (HDPE-g-MA)
PP/Arcilla	Elastómero de PP 1-octeno injertado con anhídrido maleico

## 2.6 Poliolefinas funcionalizadas y sus aplicaciones en nanocompuestos

Las poliolefinas son el termoplástico más utilizado actualmente debido a la alta tecnología y la sustentabilidad del proceso de polimerización, sus excelentes propiedades termomecánicas y su buena compatibilidad medioambiental, incluido su fácil reciclado. En las últimas décadas un gran esfuerzo se ha dedicado en todo el mundo para extender las aplicaciones de las poliolefinas otorgándoles nuevas propiedades a través de mezclar y combinar con diferentes materiales. En este último contexto, los nanocompuestos han ofrecido recientemente nuevas posibilidades interesantes. Esto ha sido posible debido los procesos de funcionalización de poliolefinas con la disponibilidad de homopolímeros y copolímeros que lleva una pequeña cantidad (generalmente menos del 1% mol) de la cadena principal injertada con grupos polares, lo cual ha permitido la interacción interfacial de macromoléculas polares y compuestos inorgánicos [38].

López-Quintanilla y col. [2], obtuvieron y estudiaron nanocompuestos de polipropileno-arcilla utilizando tres diferentes agentes de acoplamiento, metacrilato glicidilo (GMA), ácido acrílico (AA), y anhídrido maleico (AM), y tres diferentes arcillas, montmorillonita natural (Cloisite Na<sup>+</sup>) y las arcillas modificadas químicamente Cloisite 20A y 30B Cloisite. Se prepararon nanocompuestos por mezclado en fundido en una extrusor de doble husillo, utilizando dos métodos: mezclado en dos etapas y mezclado en una etapa. Los resultados fueron analizados en términos del efecto de cada agente compatibilizante/acoplamiento y el método de incorporación en la dispersión de la arcilla y las propiedades mecánicas de los nanocompuestos. Los resultados experimentales mostraron que la dispersión de la arcilla y la adhesión interfacial se ven muy afectados por el tipo de modificación de la matriz. La polaridad y reactividad de los grupos polares dan como resultado una mejor adhesión interfacial y rendimiento mecánico posterior. PP-g-GMA y PP-g-MA fueron mejores agentes de compatibilización que el PP-g-AA. Se obtuvo mejor dispersión y exfoliación de nanoarcillas utilizando el mezclado en dos etapas que el de una etapa.

Qiao y col. [39], estudiaron nanocompuestos de PP/ PP elastómero-octeno injertado con AM/ arcilla, variando el contenido del compatibilizante y de la montmorillonita modificada con octadecil amina sobre el efecto en las propiedades dinámico-mecánicas y reológicas. Observando que el aumento en el contenido de la arcilla existe una disminución gradual de

la temperatura de cristalización, debido al efecto de intercalación que promueve el compatibilizante. Mediante la evaluación de la energía de activación para la transición vítrea del compatibilizante y de la matriz, presentes en el nanocompuesto, observaron que la intercalación de la arcilla pudo causar el efecto de restricción a la transición vítrea para ambos; esta restricción alcanzó su más alto grado con 5% en peso de la arcilla. La elasticidad en fundido del PP se mejoró al adicionar el compatibilizante y con 5% de arcilla es suficiente para mejorar la elasticidad del PP.

Monacada y col. [40], funcionalizaron PP con diferentes porcentajes de injerto de ácido itacónico (IA), con similar peso molecular, que fue utilizado como compatibilizante en nanocompuestos de PP/arcilla. Los nanocompuestos fueron preparados por mezclado en fundido, con 1% en peso de 3 diferentes arcillas, 3% en peso de compatibilizante con diferente grado de injerto y dos PP de diferente peso molecular. Concluyendo que el grado de intercalación/ exfoliación de la arcilla y las propiedades mecánicas se afectan por el peso molecular y por el % de injerto de IA. Al utilizar PP-g-AM como compatibilizante y compararlo con el PP-g-IA, este último fue más eficiente mostrando un mejor desempeño mecánico.

El uso de poliolefinas modificadas con aminas como compatibilizantes en nanocompuestos de poliolefinas-arcilla se ha reportado recientemente, éstas se obtienen mediante una reacción amidación-imidación entre el anhídrido maleico y los grupos amino [41].

Las aminas son agentes nucleofílicos o bases, que suelen utilizarse para hacerlos reaccionar en estado fundido con polímeros que contienen grupos anhídrido o ácidos carboxílicos, y así ser utilizadas como agentes compatibilizantes [42].

Sánchez y col. [41] prepararon nanocompuestos de PE-arcilla, mediante la elaboración del compatibilizante preparado por la reacción de un PE-g-MA y un amino silano mediante la reacción de condensación entre los grupos amino del amino silano y el anhídrido maleico del PE-g-MA en una solución de xileno. Los resultados obtenidos mostraron que este compatibilizante promueve fuertes interacciones entre la superficie de la arcilla y los

grupos silanos enlazados al compatibilizante favoreciendo que se generen fuertes interacciones entre la arcilla y el PE.

Sánchez y col. [8] estudiaron el efecto compatibilizante de PE's funcionalizados con diferentes aminas utilizados para elaborar películas de nanocompuestos de PE-arcilla. El PE funcionalizado con aminas fue preparado mediante la reacción de PE-g-MA con dos aminas primarias, 2-amino etanol (EA) y 1,12-diaminododecano (D12), y una amina terciaria, 2-[2-(Dimetilamino)-etoxi] etanol (DMAEE), en fundido para formar PE-g-EA, PE-g-D12 y PE-g-DMAE respectivamente. Los resultados mostraron que el nanocompuesto con compatibilizante PE-g-DMAE promovió una morfología exfoliada y un balance favorable de propiedades mecánicas, ópticas y térmicas en las películas incluso a altos contenidos de arcilla. Los compatibilizantes PE-g-EA, PE-g-D12 no presentaron mejora en exfoliación ni en propiedades comparados con el PE-g-MA

## 2.7 Polipropileno reforzado con fibra de vidrio

La principal limitación del PP es su carácter apolar que impide su compatibilización con refuerzos tales como la fibra de vidrio debido a su naturaleza polar, y al combinarlos en fundido existe una pobre adhesión entre la superficie de la FV y el PP, esto conduce a una mala dispersión que genera pobres propiedades mecánicas; por lo que generalmente se utilizan agentes de acoplamiento que actúan como un tratamiento superficial de la FV para hacerla mas hidrofílica, o la compatibilización del PP para hacerlo mas compatible con la FV. Los agentes de acoplamiento o compatibilizantes que suelen emplearse en la industria son silanos, titanatos y copolímeros, como por ejemplo el PP injertado con anhídrido maleico, que promoverán una mejor adhesión entre la fibra y la matriz. La FV se utiliza principalmente para conferir mayor resistencia a la tensión, módulo y rigidez al PP [11]. El polipropileno reforzado con fibra de vidrio (PPFV) tiene ciertas ventajas sobre algunos plásticos de ingeniería. Entre las principales está su bajo costo y su baja densidad, una limitación es su estabilidad térmica [43].

Leguet X. y col. [44], evaluaron diferentes contenidos de fibra de vidrio en PP y observaron un decrecimiento en el índice de fluidez conforme se incrementa la FV de 0 a 40% tanto en PP homopolímero como copolímero. Los valores de la resistencia a la flexión y a la tensión

y el módulo tangente de tensión se incrementaron linealmente con el contenido de FV. La resistencia al impacto Izod con muesca muestra un valor mayor al incorporar 30% de FV.

Wang J. y col. [45] estudiaron el efecto de esfuerzo de corte sobre la orientación y el rompimiento de la FV larga en compuestos de PPFV, concluyendo que la orientación de la fibra de vidrio favorece un mejor desempeño a la tensión en la dirección del flujo, sin embargo existe un rompimiento de FV durante el procesamiento, especialmente para contenidos superiores al 10% de FV. Además establecieron que la resistencia a la tensión depende de la longitud de la fibra de vidrio en piezas moldeadas por inyección de PPFV, una disminución de la longitud de la FV decrece esta propiedad.

Algunas de las nuevas tendencias pueden mejorar las propiedades de PPFV y abrir las puertas a nuevas aplicaciones. EL PP reforzado con fibra de vidrio puede mejorar su resistencia al impacto utilizando modificadores de impacto. Aleaciones de poliolefinas es otro campo de estudio intensivo. Se han optimizado las propiedades mecánicas para el sistema PPFV/polietileno de baja densidad (LDPE). Las propiedades reológicas y mecánicas de mezclas de PPFV/etileno propileno dieno monómero (EPDM) han sido reportadas por Gupta y col. Las mezclas de polipropileno y poliamida (PA) son particularmente interesantes debido al bajo costo del PP y a las propiedades mecánicas y térmicas de la PA [43].

La mejora continua en el desarrollo de PPFV ha ido ganando terreno para remplazar metales y otros materiales compuestos más caros. Una aplicación del PPFV ha sido la fabricación de alerones de autos. Se puede encontrar en las podadoras de pasto de Black and Decker, la carcasa y platos para bombas de Hayward Pool Products, carcasas de filtro de aire, y cajas para camiones ligeros. La resistencia al impacto del PPFV es adecuado para piezas de patines de hockey, revestimientos de salpicaderas para automóviles y cajas de municiones [43].

Hartikainen J. y col. [46], estudiaron compuestos híbridos de PP/FV/carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ), concluyendo que adicionar carbonato de calcio al PPFV incrementó la rigidez, pero se redujo la resistencia y la dureza, aunque no influenció la orientación de la fibra, se redujo la longitud de la FV hasta en un 25% comparado con compuestos de PP-FV. La resistencia de la tensión a la ruptura no se afectó al adicionar el  $\text{CaCO}_3$  al PP sin reforzar, sin embargo esta propiedad disminuyó para el caso de PPFV/  $\text{CaCO}_3$ .



## 2.8 Polipropileno reforzado con nanoarcillas

El polipropileno es un polímero utilizado en una amplia gama de productos que van desde aplicaciones automotrices, tales como defensas y partes interiores de automóviles hasta aplicaciones de envasado tales como bolsas para alimentos. Para algunas aplicaciones se utilizan cargas convencionales (micrométricas) tales como talco y mica, en proporciones bastante altas de 20 a 40% en peso para mejorar propiedades mecánicas y estabilidad dimensional, lo cual genera un aumento en el peso de las piezas. Las nanoarcillas, por su parte, tienen mayor relación de aspecto y pueden mejorar significativamente la rigidez y la resistencia al rayado utilizando menores contenidos. Además cuando están bien dispersas y orientadas en la matriz polimérica, pueden mejorar la barrera a gases, así como la retardancia a la flama. Por lo tanto, la posibilidad de desarrollar nanocompuestos a partir de polipropileno con arcillas exfoliadas con contenidos menores al 10% en peso, es de gran interés, para diversas aplicaciones [47].

El PP reforzado con nanoarcilla ha sido ampliamente estudiado en los últimos años, algunos trabajos se resumen a continuación.

Pircheraghi G. y col. [48], evaluaron el efecto interfacial y el desarrollo de la microestructura en nanocompuestos de PP/PP-g-MA/nanoarcilla modificada con diamina, donde concluyeron que existió una reacción de intercambio catiónico entre los grupos amina y el AM, sin embargo solo hubo un pequeño aumento en el espaciamiento en las capas intermedias de la arcilla. Se presentó un incremento en la viscosidad compleja y en el módulo de almacenamiento. Se mejoró el grado de interacción interfacial entre las capas de silicato y la matriz polimérica que contienen dimetil amina lo que llevó a un aumento del calor de fusión y de la temperatura de cristalización.

Pascual J. y col [49] evaluaron diversas relaciones de compatibilizante (PP-g-MA)/nanoarcilla en nanocompuestos de matriz PP modificada con nanoarcilla organomodificada, concluyendo que una mejora en propiedades mecánicas y térmicas, además de una óptima dispersión debido a alto grado de intercalación-exfoliación de la arcilla para la relación de PP-g-MA:arcilla de 3:1 y de 4:1.

Varela C. y col. [50], prepararon nanocompuestos de PP utilizando arcilla y tres tipos de compatibilizante, PP-g-MA, PP injertado con dietil maleatado (PP-g-DEM) y PP injertado con ácido carbamil maleámico (PP-g-UMA), la nanoarcilla se modificó con octadecil amina. Los nanocompuestos se prepararon con contenidos de 20 al 40% de compatibilizante y 5% de arcilla. Observaron estructuras de tactoides, intercalados y exfoliados en todos los nanocompuestos, se mejoraron las propiedades mecánicas, sobre todo el módulo de tensión hasta tres veces el valor obtenido del PP sin carga, la temperatura de fusión no mostró variación significativa con la adición de arcilla, sin embargo la temperatura de cristalización se incrementó debido al efecto nucleante de la arcilla y el grado de cristalinidad disminuyó. Los mejores resultados fueron para el PP-g-MA, intermedios para PP-g-UMA y por último los del PP-g-DEM. Los mejores resultados se obtuvieron a altas concentraciones del compatibilizante.

Mohan TP. y col. [51] evaluaron el efecto de nanoarcilla (0-5% en peso) sobre las propiedades reológicas de compuestos de PP reforzado con FV corta, observando que esta nanocarga disminuye el MFI del PP y del PPFV, sin embargo mejora la cristalización debido a su efecto nucleante, ya que se dispersa en la matriz promoviendo mayores sitios para la cristalización heterogénea. Además mejora la resistencia a la tensión y al desgaste.

## 2.9 Moldeo por inyección

El moldeo por inyección es un proceso de transformación donde un termoplástico fundido se inyecta a presión alta en un molde de acero. Después que el plástico solidifica, el molde es abierto y se retira la pieza que ha tomado la forma de la cavidad del molde. Este proceso permite la obtención de piezas con una geometría mucho más compleja de las que se pueden obtener por extrusión a la vez que presenta velocidades de producción mayores que en el caso del moldeo por compresión. Estas características hacen que este proceso sea uno de los más empleados en la industria del plástico [16, 52].

Cerca de la tercera parte del consumo de PP es procesado mediante moldeo por inyección. Generando así infinidad de objetos que son parte de nuestra vida cotidiana fabricados con PP. En el hogar podemos encontrar electrodomésticos, como carcasas de planchas, partes de lavadoras, cafeteras, batidoras, utensilios de cocina, tapas, envases, juguetes, sillas,

plumas: en el automóvil se localiza el PP en defensas, fascias, molduras, tapones, cascos de acumuladores, carcasa de los espejos, rejillas del aire acondicionado, manijas, entre otras más. En el sector salud se utiliza para fabricar jeringas desechables, tubos para centrífuga, recipientes para muestras médicas, contenedores de desechos, etc. En el trabajo se encuentran objetos hechos de PP como cajas, botes de pintura; otras aplicaciones son contenedores de alimentos, biberones, maletas, taparoscas, etc [11, 14].

### **2.9.1 Inyección de materiales semicristalinos**

Un fenómeno que tiene lugar durante el proceso de llenado del molde es que las moléculas del polímero son parcialmente orientadas y estiradas en la dirección del flujo. Las moléculas intentan relajarse de esta condición extendida. (Su estado natural es estar orientadas al azar y enmarañadas). Esta relajación da lugar a una mayor contracción de los materiales sin cargas, en la dirección del flujo. Los materiales amorfos o semicristalinos contraen un poco menos cuando se enfrían rápidamente que cuando se enfrían más lentamente ya que un enfriamiento rápido restringe la relajación de las cadenas orientadas. Sin embargo, el tiempo y la exposición al calor estimularán la contracción adicional. Por otra parte, los materiales semicristalinos tienden a contraer más, ya que la cadena molecular suele plegarse sobre sí misma para formar cristales, provocando una estructura más compacta en la dirección del flujo que en dirección transversal. Esto se traduce a veces en una mayor contracción en la dirección del flujo que en la dirección transversal. Los materiales amorfos contraen menos durante la relajación de la tensión después de que se enfrían a temperatura ambiente. Materiales semicristalinos, por el contrario, siguen formando la estructura cristalina por un tiempo mientras el material permanece caliente, aún después de que la pieza se retira del molde [9].

### **2.9.2 Inyección de materiales reforzados**

El moldeo por inyección de materiales reforzados como el del polipropileno reforzado con fibra de vidrio larga (10 a 12 mm de largo) ha demostrado que la fibra no sufre mucho daño durante la inyección como se esperaría, un poco de daño en la fibra es aceptable, siempre y cuando la relación de aspecto se mantenga por encima de un valor crítico. Así que para preservar los beneficios de refuerzo de la fibra larga, las condiciones de moldeo se deben

elegir para minimizar la fractura de la fibra. Durante la plastificación, el esfuerzo de corte sobre el material fundido debe mantenerse lo más bajo posible, utilizando una velocidad baja del tornillo que favorezca la orientación de las fibras y una alta temperatura fundido. Las piezas obtenidas son de alto desempeño [14].

### **2.9.3 Efecto de la carga o refuerzo sobre:**

#### **Contracción o encogimiento**

Con el fin de obtener las dimensiones deseadas en las piezas de plástico, el diseño del molde debe ser realizado considerando la contracción que sufre el material a procesar, por lo que es necesario conocer los factores que influyen la contracción y, así poder establecer parámetros adecuados de procesamiento o, contenido de carga o rellenos para obtener piezas con buena estabilidad dimensional.

La contracción o encogimiento de una pieza termoplástica es un fenómeno típico a considerar en el proceso de moldeo por inyección, ésta es causada por la disminución volumétrica, durante y después del ciclo de moldeo [53], usualmente se refiere a la diferencia, a temperatura ambiente, entre las dimensiones del molde y de la pieza moldeada después de 48 horas de haber sido inyectada [9].

Por otra parte, el alabeo es una distorsión de la forma final de las piezas moldeadas por inyección, que es causado por una contracción diferencial, cuando una zona o dirección del artículo sufre un grado diferente de encogimiento que otra, la parte se deforma [9].

La adición de refuerzos como la fibra de vidrio genera una notable contracción diferencial sobre todo en polímeros semicristalinos, como lo es el PP. Esto se debe a la forma de las fibras (debido a que su longitud es mayor que su diámetro), y a que las fibras tienden a alinearse de forma paralela al flujo durante la inyección. Esto provoca una mayor contracción transversal que la generada en dirección flujo [53]. La fibra de vidrio al ser un material inorgánico tiene bajo coeficiente de expansión térmica, y al formar parte de un compuesto, en el momento de ser enfriada en el proceso de inyección, ésta tiende a contraerse menos que la matriz polimérica a la cual está adherida, esto contribuye a la contracción diferencial.

Problemas de distorsión pueden ser el resultado de una gran diferencia en los valores de la contracción en dirección de flujo y transversal. Se puede promover la reorientación de la fibra cuando dos corrientes de flujo se encuentran, cambiando así la dirección de la contracción [14].

Diferencias en la contracción o encogimiento son causadas por la orientación de las cadenas del polímero, empaquetamiento del polímero durante la inyección o por la etapa de sostenimiento durante el ciclo de inyección, un enfriamiento no uniforme de la pieza, altos esfuerzos en la pieza y orientación de la carga [54].

#### **2.9.4 Factores que afectan la calidad de una pieza inyectada**

Al ser el moldeo por inyección una operación compleja es importante considerar que, para obtener piezas moldeadas que satisfagan los requerimientos para los cuales fueron creados, se debe cuidar desde seleccionar el polímero y grado adecuado, condiciones de la máquina y de molde como temperatura del cilindro, velocidad y presión de inyección, tiempo de inyección, presión de sostenimiento, temperatura del fundido, temperatura en la superficie del molde, tiempo de plastificación.

Los principales defectos que pueden aparecer al inyectar plásticos son ampollas o burbujas, rebabas, puntos negros, contracción mayor de la prevista, decoloración, veteado, delaminación, marcas de quemado / efecto diesel, rechupes, alabeo, líneas de soldadura, costuras, etc., [52].

## **II. HIPÓTESIS**

La utilización del compatibilizante de PP-g-DMAEE permitirá un mayor grado de compatibilidad, en nanocompuestos combinados de PP, FV y nanoarcilla para la obtención de una estructura altamente exfoliada que logre disminuir la contracción diferencial en piezas inyectadas, mejorando la estabilidad dimensional y térmica e incrementando las propiedades mecánicas.

---

---

## IV. OBJETIVO

Estudiar el efecto del uso de un compatibilizante tipo PP injertado con el amino alcohol, 2-[2-(Dimetilamino)-etoxi] etanol (PP-g-DMAEE), sobre el grado de dispersión (Intercalación-Exfoliación), desempeño físico-mecánico y contracción diferencial de piezas inyectadas a base de PP.

### 4.1 Objetivos particulares:

- Estudiar el efecto de un PP injertado con el amino alcohol, 2-[2-(Dimetilamino)-etoxi] etanol (DMAEE) como compatibilizante entre una matriz polimérica y refuerzos inorgánicos como fibra de vidrio y nanoarcillas organo-modificadas, sobre las propiedades físico mecánicas
- Determinar el efecto del uso combinado de refuerzos de fibra de vidrio con nanoarcillas sobre la contracción diferencial de piezas inyectadas.

## V. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En el presente capítulo se explica el desarrollo experimental del trabajo propuesto, describiendo los materiales utilizados, los procesos de transformación y las diferentes técnicas de caracterización empleadas.

### 5.1 Materiales

#### 5.1.1 Resinas de polipropileno

Las resinas utilizadas para la elaboración de los materiales a preparar en las mezclas fueron las siguientes, Valtec HS005M, Fiberfil J-60/30/E/M y Polibond 3200 cuyas características se mencionan a continuación:

##### *Polipropileno homopolímero*

El Polipropileno utilizado en este trabajo fue un homopolímero Valtec PP HS005M de Indelpro, que presenta las siguientes propiedades de acuerdo a la hoja de especificaciones del proveedor, Tabla 5.1.

**Tabla 5.1 Propiedades del PP Homopolímero Valtec HS005M\***

<b>Propiedad</b>	<b>Valor típico</b>	<b>Método ASTM</b>
Índice de fluidez (MFI) (230/2.16), g/10min	2.2	D1238
Resistencia a la tensión en el punto de cedencia, N/mm <sup>2</sup> (psi)	32 (4.622)	D638
Resistencia al impacto Izod con muesca a 23 °C, J/m (ft-lb/in)	31 (0.59)	D256A
Módulo de flexión, N/mm <sup>2</sup> (Mpsi)	1,200 (176)	D790B
Densidad, g/cm <sup>3</sup>	0.9	D792A
Temperatura de deflexión a 0.46 N/mm <sup>2</sup> (66psi), °C (°F)	84 (183)	D648

\*Resina de polipropileno Valtec HS005M; Proveedor Indelpro.

##### *Polipropileno con 30% de fibra de vidrio*

El polipropileno con 30% de fibra de vidrio acoplado químicamente, Fiberfil J-60/30/E/M de Fiberfil Engineered Plastics Inc. tiene las siguientes propiedades (Tabla 5.2).



**Tabla 5.2 Propiedades del Fiberfil J-60/30/E/M\***

Propiedad	Valor típico	Método ASTM
Índice de fluidez (230/2.16), g/10 min	6.0	D1238
Gravedad específica	1.13	D792
Contracción lineal de molde, 1/8" de espesor, in/in	0.003	D955
Contracción lineal de molde, 1/4" de espesor, in/in	0.004	D955
Resistencia a la tensión, psi (Mpa)	13,00 (89.6)	D638
Módulo de flexión tangente, Kpsi (Mpa)	750 (5,170)	D790
Resistencia al impacto Izod, 1/8" de espesor, ft-lb/in (J/m)	1.6 (85)	D256

\*Resina de polipropileno Fiberfil J-60/30/E/M; Proveedor Fiberfil Engineered Plastics Inc

### *Polipropileno injertado con anhídrido maleico*

El polipropileno injertado con anhídrido maleico Polibond 3200 de Chemtura, es un polipropileno homopolímero injertado con anhídrido maleico, al 1% en peso, el cual sirve como agente compatibilizante químico entre el polipropileno y mica, madera, vidrio y nanoarcillas, éste permite mejorar la interacción carga-polímero. Sus propiedades se muestran en la Tabla 5.3.

**Tabla 5.3 Propiedades del Polibond 3200\***

Propiedad	Valor típico	Método ASTM
Índice de fluidez (190/2.16), g/10min	115	D1238
Densidad @23 °C, g/cm <sup>3</sup>	0.91	D792
Contenido de Anhídrido maleico, % peso	1.0	

\*Resina de polipropileno Polibond 3200; Proveedor Chemtura

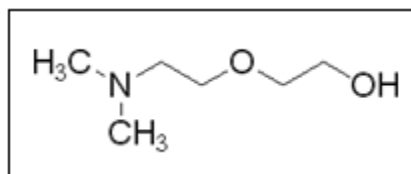
### **5.1.2 Dimetilamino-etoxi etanol (DMAEE)**

El DMAEE es una amina terciaria que contiene un grupo hidroxilo (OH) y un grupo amino (N) para reaccionar con grupos funcionales tales como hidroxilo, carbonilo y amina. Algunas características se presentan en la Tabla 5.4; en la Figura 5.1 se muestra su estructura química.

**Tabla 5.4 Características y propiedades de 2-[2-(Dimetilamino)-etoxi] etanol (DMAEE) \***

Características	Valor
Pureza	98%
Fórmula	C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>2</sub>
Peso molecular	133.19
Apariencia	Líquida
<b>Propiedades físicas</b>	
Densidad @25 °C	0.954 g/cm <sup>3</sup>
Punto de ebullición @15mmHg	95 °C
Punto de inflamación, copa cerrada	93 °C/mmHg

\* Datos de 2-[2-(Dimetilamino)-etoxi] etanol. (DMAEE); Proveedor Sigma Aldrich



**Figura 5.1 Estructura química de 2-[2-(Dimetilamino)-etoxi] etanol. (DMAEE)**

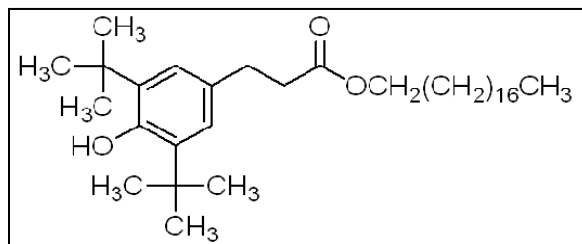
### 5.1.3 Antioxidante

El antioxidante utilizado fue el Irganox 1076 de BASF, su fórmula química es 3-(3,5-di-ter-butil-4-hidroxifenil) propionato de octadecilo (Figura 5.2), el cual es un antioxidante primario fenólico impedido estéricamente que se utiliza para la estabilización térmica en el procesamiento. Algunas características se muestran en la Tabla 5.5

**Tabla 5.5 Características y Propiedades de Irganox 1076.**

Características	Valor
Pureza	98%
Fórmula	C <sub>35</sub> H <sub>62</sub> O <sub>3</sub>
Peso molecular	530.86 g/mol
<b>Propiedades físicas</b>	
Viscosidad	24.4 cp a 70°C
Punto de fusión, °C	50 - 55
Punto de inflamación, °C	273
Presión de vapor @20°C, Pa	2.5E <sup>-7</sup>

\* Datos de Irganox 1076; Proveedor BASF.

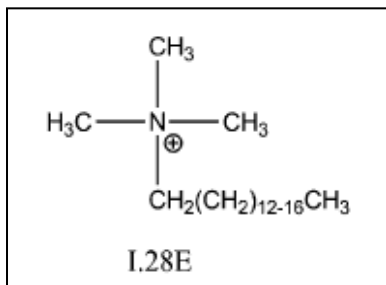


**Figura 5.2** Estructura química de Irganox 1076

### 5.1.4 Nanoarcilla

Se utilizó la nanoarcilla Nanomer® I.28E de Nanocor la cual es una montmorillonita mineral modificada. La nanoarcilla Nanomer I.28E se presenta como un polvo blanco que se dispersa en partículas tan finas que son casi transparentes en un sistema polimérico.

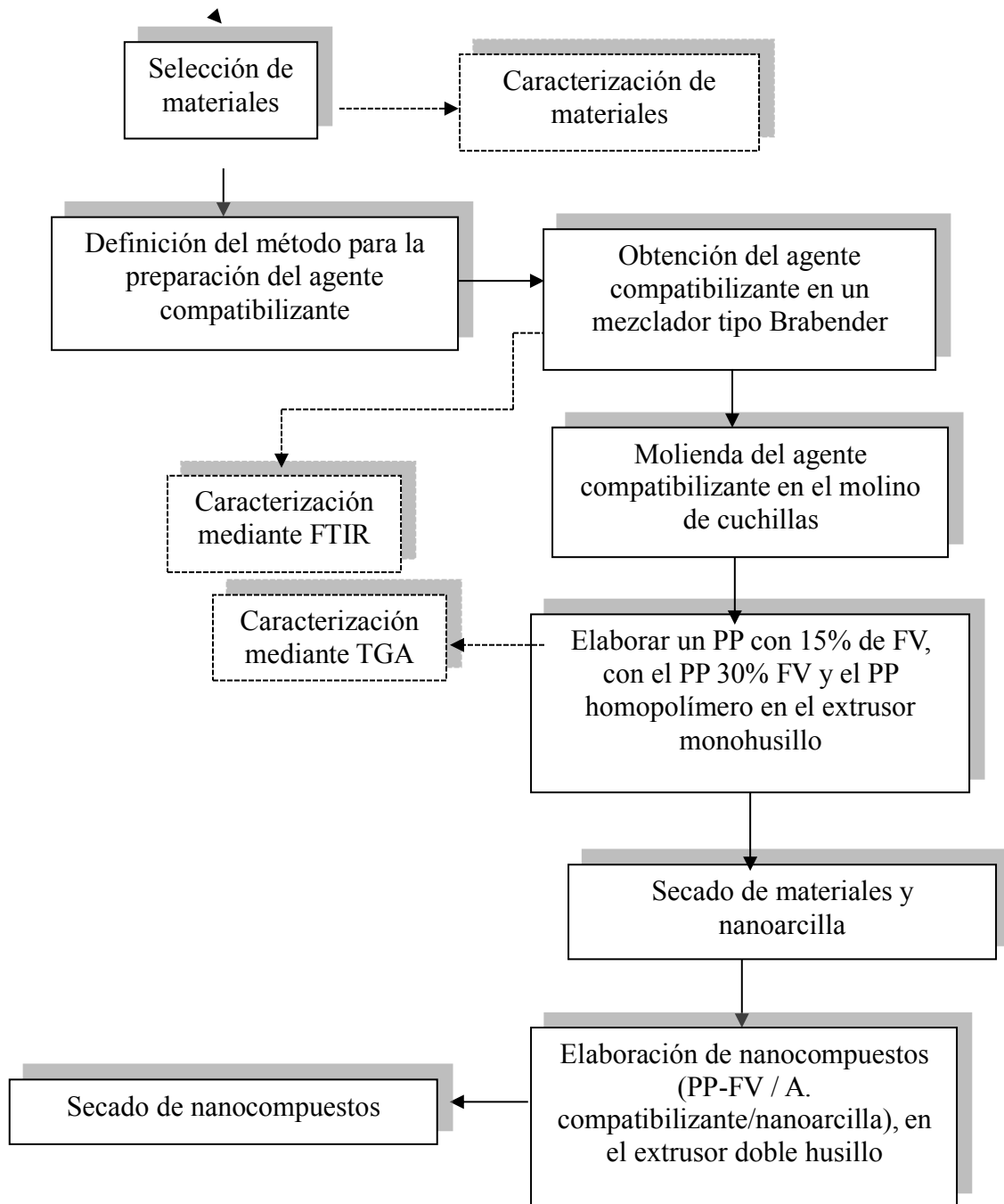
La nanoarcilla Nanomer I28E es una arcilla modificada orgánicamente con el ión de amonio cuaternario de octadecil trimetilo [55]. En la Figura 5.3 se ilustra la estructura química del modificador orgánico utilizado en la nanoarcilla.



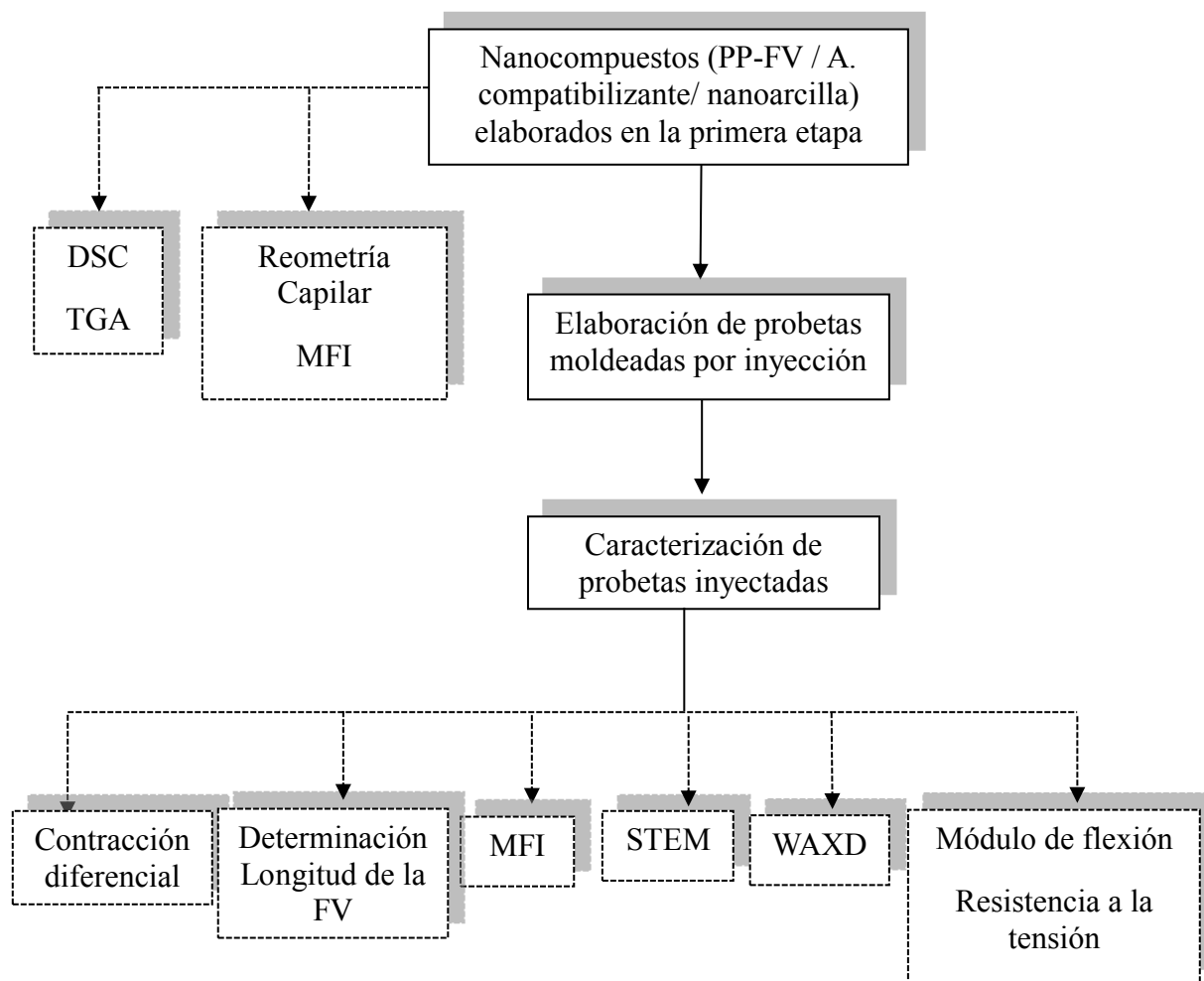
**Figura 5.3** Estructura molecular del modificador orgánico de la Nanomer I28E

## 5.2 Metodología experimental

### 5.2.1 Primera etapa



### 5.2.2 Segunda Etapa



## 5.3 Obtención del agente compatibilizante (PP-g-DMAEE)

### 5.3.1 Mezclador interno

Para la preparación del agente compatibilizante PP-g-DMAEE, previamente el PP-g-MA se secó en un equipo de secado Arburg Thermolift 100-2 a 105 °C por 3 horas, para prevenir la pérdida de funcionalidad anhídrido que puede ocurrir debido a la conversión a grupos ácido por reacción con la humedad del ambiente. Posteriormente, el PP-g-MA es alimentado al mezclador interno Brabender ATR Plasti-Corder, con una cámara de 70 cc con rotores tipo CAM, los cuáles giran en direcciones opuestas. La cámara cerrada a una temperatura de 180 °C y 60 rpm se mantiene en atmósfera inerte mediante N<sub>2</sub> gaseoso. Se sella con un pistón para alcanzar altos esfuerzos de corte, lo que permite lograr un

mezclado uniforme. Una vez que el torque se mantiene constante, indica que el PP-g-MA se encuentra ya fundido; al minuto 3, después de la alimentación, se le adiciona el antioxidante Irganox 1076 y al minuto 4 se añade el DMAEE, al 1.6% en peso respecto al PP-g-MA, empacado en bolsas de PP y mantenido a baja temperatura hasta el momento de su incorporación. Transcurridos 4 minutos más se da por terminada la modificación química, el material es retirado inmediatamente de la cámara y después se corta de manera manual. El tiempo total de mezclado es de 8 minutos.

### **5.3.2 Molino de cuchillas**

El PP-g-DMAEE se granula en un molino Brabender S 10/9 que cuenta con cuchillas tipo S 10/9, una malla y una cámara donde se recolecta el material.

## **5.4 Caracterización química del agente compatibilizante**

### **5.4.1 Espectroscopía de Infrarrojo (FTIR)**

La Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) corresponde a una espectroscopia vibracional, es utilizada como una herramienta analítica que proporciona una gran cantidad de información acerca de macromoléculas complejas con respecto a su composición, estructura, grupos funcionales, conformación e interacción molecular utilizando técnicas de muestreo simples.

Para verificar la presencia de los grupos funcionales en el agente compatibilizante se utilizó un espectrofotómetro de Infrarrojo Thermo Nicolet Avatar 330.

El espectro de infrarrojo del PP-g-MA se obtuvo utilizando una película elaborada mediante compresión, en prensa neumática PHI modelo 0230H- X4A, a una temperatura de 180 °C y 25 Ton de presión durante 2 min; después se pasó a otra prensa enfriada con agua, a temperatura ambiente, por 5 minutos bajo la misma presión; con la finalidad de obtener un espesor uniforme de 0.04 mm.

El espectro de infrarrojo del PP-g-DMAEE, se obtuvo en película preparada bajo las mismas condiciones descritas pero, previamente, se sometió a una extracción soxhlet por 24 horas, utilizando xileno como solvente, para remover el exceso del DMAEE [56].

## 5.5 Preparación del PP con 15% de fibra de vidrio (G15)

Para elaborar los nanocompuestos propuestos en este trabajo, con diversos contenidos de cada uno de los componentes, se requiere contar con un PP con 15% de fibra de vidrio. Éste se preparó mediante una mezcla en peso 50/50 de PP con 30% de fibra de vidrio y PP homopolímero en un extrusor monohusillo Killion Extruders KTS-100 a 90 rpm utilizando el siguiente perfil de temperaturas mostrado en la Tabla 5.6:

**Tabla 5.6 Condiciones del monohusillo**

Zona	Temperatura (°C)
1	165
2	185
3	200
Dado	200

El PP con 15% de FV se secó en el equipo de secado Arburg Thermolift 100-2 para retirar el exceso de agua del baño de enfriamiento del extrusor a 90 °C por 4 hr y se realizó un análisis de TGA para corroborar el contenido de fibra de vidrio.

## 5.6 Preparación de nanocompuestos

### 5.6.1 Preparación de las formulaciones de materiales nanoestructurados.

Para una fácil comprensión del nombre asignado a cada mezcla se utilizó la siguiente nomenclatura.

**G30:** Indica que se elabora la mezcla con PP con 30% de fibra de vidrio

**G15:** Indica que se elabora la mezcla con PP con 15% de fibra de vidrio

**A:** Indica que contiene agente compatibilizante PP-g-DMAEE

**C:** Indica que contiene nanoarcilla Nanomer I28 E

**Subíndices:** Indican el % en peso, de cada componente, presente en la muestra

En este ejemplo 1: **G15-A<sub>15</sub>-C<sub>6</sub>** se trata de una mezcla de matriz de G15, 15% de PP-g-DMAEE y 6% de Nanomer I28E

Para el ejemplo 2: **G30-A<sub>15</sub>-C<sub>6</sub>** es similar al ejemplo 1 solo que se elaboró con G30.

La Tabla 5.7 presenta la relación de órgano arcilla (Nanomer I28E), agente compatibilizante (PP-g-DMAEE) y G30 en cada nanocompuesto.

**Tabla 5.7 Formulación de nanocompuestos con G30**

<b>Sistema</b>	<b>PP-g-DMAEE (%)</b>	<b>Arcilla (%)</b>	<b>G30 (%)</b>
G30	-	-	100
G30-C <sub>4</sub>	-	4	96
G30-A <sub>15</sub> -C <sub>4</sub>	15	4	81
G30-A <sub>25</sub> -C <sub>4</sub>	25	4	71
G30-C <sub>6</sub>	-	6	94
G30-A <sub>15</sub> -C <sub>6</sub>	15	6	79
G30-A <sub>25</sub> -C <sub>6</sub>	25	6	69
G30-C <sub>10</sub>	-	10	90
G30-A <sub>15</sub> -C <sub>10</sub>	15	10	45
G30-A <sub>25</sub> -C <sub>10</sub>	25	10	65
PP	100% de PP homopolímero		

La Tabla 5.8 presenta la relación de órgano arcilla (Nanomer I28E), agente compatibilizante (PP-g-DMAEE) y G15 presentes en cada nanocompuesto.

**Tabla 5.8 Formulaciones de los nanocompuestos con G15**

<b>Sistema</b>	<b>PP-g-DMAEE (%)</b>	<b>Arcilla (%)</b>	<b>G15 (%)</b>
G15	-	-	100
G15-C <sub>4</sub>	-	4	96
G15-A <sub>15</sub> -C <sub>4</sub>	15	4	81
G15-A <sub>25</sub> -C <sub>4</sub>	25	4	71
G15-C <sub>6</sub>	-	6	94
G15-A <sub>15</sub> -C <sub>6</sub>	15	6	79
G15-A <sub>25</sub> -C <sub>6</sub>	25	6	69
G15-C <sub>10</sub>	-	10	90
G15-A <sub>15</sub> -C <sub>10</sub>	15	10	45
G15-A <sub>25</sub> -C <sub>10</sub>	25	10	65



### 5.6.2 Metodología experimental

Previamente al mezclado en doble husillo, se realizó una mezcla física entre el agente compatibilizante, la nanoarcilla Nanomer I.28E, la matriz polimérica, ya sea G30 o G15 y el antioxidante Irganox 1076.

La nanoarcilla fue secada en estufa con recirculación de aire para retirarle la humedad por 8 hr a 100 °C.

#### Extrusor doble husillo

Los nanocompuestos se prepararon en un mezclador doble husillo Werner and Pfleiderer modelo ZSK-30, el cual consiste de dos tornillos sin fin que giran libremente dentro del barril del extrusor y en la parte final un dado de doble filamento. Para alimentar el material al extrusor se requirió usar una tolva de dosificación Accurate Modelo 302 para alimentar de forma constante los componentes de cada compuesto con el propósito de lograr un buen mezclado que permita una buena dispersión de la arcilla y una buena compatibilización del agente compatibilizante entre la nanoarcilla y la matriz de PPFV presente en los nanocompuestos. El material obtenido se caracterizó mediante un análisis de TGA y XRD.

La configuración utilizada del doble husillo se muestra en la Figura 5.4.

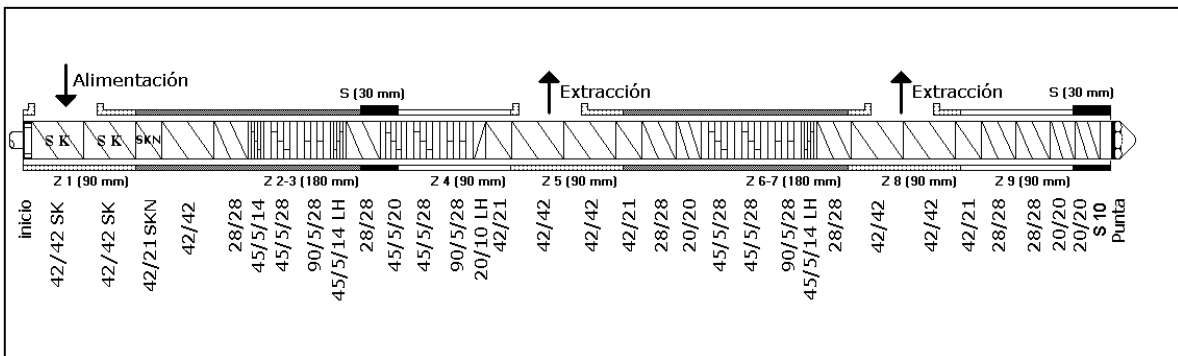


Figura 5.4 Configuración del extrusor doble husillo

Las condiciones utilizadas durante el mezclado se muestran en la Tabla 5.9 y en la Tabla 5.10.

**Tabla 5.9 Perfil de Temperaturas en el extrusor doble husillo**

Zona	Temperatura (°C) +/-3
Zona 1	220
Zona 2	220
Zona 3	220
Zona 4	220
Zona 5	220

**Tabla 5.10 Condiciones de procesado en el extrusor doble husillo**

Variable	
Configuración de tornillos	Estándar
Cabezal	Estándar
Dado	2 filamentos
Temperatura de Fundido	225 °C
Velocidad del husillo	100 rpm
Velocidad del dosificador de Resina	55 rpm
Torque	50 -80%
Presión	210 PSIG
L/D	29.1

### Peletizador

Una vez que se obtiene el material extruido proveniente del extrusor doble husillo, estos filamentos se hacen pasar en un baño de agua a temperatura ambiente y por medio de aire a presión se retira la mayor cantidad de agua posible, posteriormente se alimentan a un peletizador Accrapak, modelo 750-3L con la finalidad de obtener los nanocompuestos peletizados. Los pellets o gránulos uniformemente obtenidos, se pasaron a un secador de aire caliente Arburg por 4 hr a 90°C

## 5.7 Caracterización de los nanocompuestos

### 5.7.1 Análisis Termogravimétrico (TGA)

Para determinar la estabilidad térmica de los nanocompuestos se realiza el análisis termogravimétrico, consiste en la medición del cambio de la masa de un material durante una rampa de calentamiento controlada en función del tiempo, es útil para el análisis tanto cualitativo como cuantitativo. Las principales aplicaciones de esta técnica en polímeros son la identificación de polímeros a partir de su patrón de descomposición, determinación de la estabilidad térmica del polímero y el análisis de la composición por ejemplo para identificar

y cuantificar la humedad, componentes volátiles, aditivos tales como cargas de carbono, cargas minerales, plastificantes, antioxidantes, estabilizadores, absorbedores UV, agentes nucleantes y lubricantes, entre otros [16].

Para hacer estas determinaciones se empleó un equipo TGA Q500 de TA Instrumentes. Con las condiciones señaladas en la Tabla 5.11.

**Tabla 5.11 Condiciones del TGA**

Condiciones Instrumentales	
Velocidad de Calentamiento	10 °C/min
Calibración con Estándares	Oxalato de calcio.
Intervalo de temperatura	25 – 800 ° C
Atmósfera	N <sub>2</sub> (50 ml/min) hasta 600 °C O <sub>2</sub> (50 ml/min) hasta 800 °C

**5.7.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)**

La Calorimetría Diferencial de Barrido registra la diferencia en el flujo de calor entre la muestra a evaluar y una de referencia mientras están sujetas a un programa de temperatura controlada. Permite el estudio de aquellos procesos en los que se produce una variación entálpica, por ejemplo determinación de calores específicos, puntos de ebullición y fusión, pureza de compuestos cristalinos, entalpías de reacción y determinación de otras transiciones de primer (temperatura de fusión y cristalización) y segundo orden (temperatura de transición vítrea) [57].

El DSC tiene aplicación en los materiales poliméricos principalmente para determinar la temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>), la capacidad calorífica ( $\Delta C_p$ ), temperatura de cristalización (T<sub>c</sub>), temperatura de fusión (T<sub>m</sub>), entalpía de las transiciones, la velocidad de cristalización, grado de cristalinidad, estabilidad térmica y oxidativa, entre las más importantes [16].

El análisis por calorimetría diferencial de barrido, se llevó a cabo para conocer las transiciones térmicas de los nanocompuestos en el equipo, DSC 2920 TA Instruments, la Tabla 5.12, muestra las condiciones en que se realizaron las pruebas.

**Tabla 5.12 Condiciones en que se realizaron las pruebas en el DSC**

<b>Parámetro</b>	
Velocidad de Calentamiento	10 °C/min.
Intervalo de temperatura	0 - 190° C
Atmosfera	N <sub>2</sub>

El grado de cristalinidad (Xc) se calculó mediante la siguiente formula:

$$Xc = \frac{\Delta H}{\Delta H_{100}} \times 100 \quad (\text{Ec. 5.1})$$

donde:

Xc= Grado de cristalinidad (%)

ΔH= Entalpía de fusión de la muestra o nanocompuesto (J/g)

ΔH<sub>100</sub>= Entalpía de fusión del PP 100% cristalino, que es de 209 J/g de acuerdo a Sánchez y col. [58].

### **5.7.3 Índice de fluidez (MFI)**

El MFI se determina mediante un plastómetro de extrusión que es un barril con calentamiento, el polímero se hace fluir a través de un dado capilar estándar, con orificio circular de diámetro D=2.1 mm y longitud=8 mm. Esta determinación se lleva a cabo de acuerdo a la norma ASTM D 1238; la cual establece las dimensiones del dado capilar, diámetro del pistón, así como la temperatura y el peso a utilizar para el material en evaluación. El índice de fluidez comúnmente es expresado en g/10min indicando claramente las condiciones de temperatura y carga bajo las cuales se llevó a cabo la prueba. El objetivo es que la prueba sea reproducible [59]. El medidor de fluidez utilizado fue un plastómetro Dynisco Polymer Test Modelo D4002.

Este método comúnmente se utiliza como una prueba de control de calidad entre lotes de termoplásticos, ya que sirve para indicar la velocidad del flujo del polímero fundido. El MFI está relacionado con la viscosidad en estado fundido, valores más altos de MFI se asocian con menor peso molecular del polímero.

### 5.7.4 Reometría capilar

La evaluación de las propiedades de flujo de los nanocompuestos elaborados se llevó a cabo mediante reometría capilar. El reómetro capilar permite la medición de las propiedades reológicas de materiales poliméricos a diferentes temperaturas y velocidades de corte; simulando el comportamiento del flujo bajo condiciones típicas de procesamiento. Esta técnica es sensible al peso molecular del polímero, a la distribución de peso molecular, a la estabilidad térmica, a la presencia de aditivos tales como plastificantes, lubricantes, cargas, reforzantes, entre otros.

El reómetro capilar consiste de un barril con calentamiento, en cuyo extremo se coloca un pequeño dado capilar, el polímero es forzado a pasar a través de éste, a una cierta velocidad; determinando la fuerza aplicada y mediante el flujo volumétrico es posible determinar las propiedades de flujo bajo diferentes condiciones [60].

Esta prueba se realizó utilizando un reómetro capilar Instron modelo 4467, de acuerdo a la norma ASTM D 3835 bajo los siguientes parámetros de operación indicados en la Tabla 5.13.

**Tabla 5.13 Parámetros de operación en el reómetro capilar**

Parámetro	
Diámetro del barril	9.52 mm
Diámetro del pistón	9.46 mm
D. del dado capilar	1.00 mm
Longitud del dado capilar	40.0 mm
L/D	40.0
Temperatura	230 °C

Velocidad de prueba (mm·min <sup>-1</sup> )	0.1	0.3	1.0	20	50	100
---	-----	-----	-----	----	----	-----

## 5.8 Elaboración de probetas moldeadas por inyección

### 5.8.1 Establecimiento de condiciones de inyección

Para la elaboración de las probetas inyectadas se utilizó una inyectora Hi Tech modelo HT 150 y un molde de dos cavidades para probetas tipo barra de 5 x 0.5 in de largo y ancho respectivamente y un espesor de 0.12 in. Para fijar las condiciones de procesamiento se

partió de la muestra G30, y teniendo como referencia la norma ASTM D 4101, una vez que se tuvieron las condiciones estables, éstas fueron utilizadas para las demás mezclas, dichas condiciones se especifican en la Tabla 5.14

**Tabla 5.14 Parámetros de inyección**

Parámetro	
Temperatura del molde	40 - 43 °C
Tiempo del ciclo	39.3 s
Temperatura de fundido	220 °C
Presión de sostenimiento	35 Kg/cm <sup>2</sup>
Presión de Inyección	50 Kg/cm <sup>2</sup>
Velocidad del husillo	48 rpm
Contrapresión	3 Kg/cm <sup>2</sup>
Tiempo de enfriamiento	20 s
Tiempo de sostenimiento	9 s

En la Tabla 5.15 se menciona el perfil de temperatura en el barril de la inyectora.

**Tabla 5.15 Perfil de temperatura**

Zona 1	210 °C
Zona 2	200 °C
Zona 3	190 °C
Zona 4	195 °C

## 5.9 Caracterización de piezas inyectadas

Con la finalidad de establecer el efecto de contenido de fibra, nanoarcilla y agente compatibilizante sobre contracción, exfoliación o intercalación y las propiedades mecánicas como módulo por flexión y resistencia a la tensión de cada mezcla se realizó la siguiente caracterización.

### 5.9.1 Contracción diferencial

La evaluación de la contracción diferencial se realizó de acuerdo a la norma ASTM D 955, que es un método estándar de prueba para medir la contracción considerando las dimensiones del molde y las dimensiones de las muestras obtenidas en un proceso de moldeo por inyección bajo condiciones específicas. Este método proporciona datos comparativos a partir de una muestra estándar y nos permite predecir valores utilizando diferentes condiciones de procesamiento como puede ser espesor, gradientes de presión y de velocidad de flujo, etc.

Para la evaluación de la contracción se utilizaron 5 probetas tipo barra que fueron inyectadas para cada una de las mezclas, una vez moldeadas las probetas fueron acondicionadas a temperatura y humedad controladas de 23 °C y 50% HR.

Las dimensiones del molde: longitud y ancho se tomaron a condiciones ambientales. Una vez acondicionadas las muestras se tomaron medidas de la longitud y el ancho a 1, 24 y 48 horas después de ser moldeadas.

Para evaluar la contracción se utilizaron las siguientes fórmulas

$$ST = \frac{Tm - Ts}{Tm} \times 100 \quad (\text{Ec. 5.2})$$

donde:

$ST$  = la contracción transversal al flujo, %,

$Tm$  = la dimensión del molde transversal al flujo, %,

$Ts$  = la dimensión de la probeta transversal al flujo, y

$$SL = \frac{Lm - Ls}{Lm} \times 100 \quad (\text{Ec. 5.3})$$

donde:

$SL$  = la contracción paralela al flujo, %,

$Lm$  = la dimensión del molde paralela al flujo, %, y,

$Ls$  = la dimensión de la probeta paralela al flujo. [61]

La contracción diferencial se calculó de acuerdo a lo reportado por Fischer J. M [9]

$$\text{Contracción diferencial} = SL - ST (\%) \quad (\text{Ec. 5.4})$$

La tendencia a la distorsión es un parámetro arbitrario que mide la deformación o alabeo de las piezas moldeadas en unidades de longitud y se calcula de acuerdo a LATI High Performance Thermoplastics [53]

$$\text{Tendencia a la distorsión} = (WL - WT) \quad (\text{Ec. 5.5})$$

donde

WL se define el cambio en longitud en la dirección flujo respecto a la longitud transversal del molde.

$$WL = (L_m - L_s) / T_m \quad (\text{Ec. 5.6})$$

WT se define el cambio en longitud en la dirección transversal respecto a la longitud del molde paralela al flujo. [53]

$$WT = (T_m - T_s) / L_m \quad (\text{Ec. 5.7})$$

### 5.9.2 Difracción de Rayos-X (XRD)

Para medir los cambios estructurales en los nanocompuestos se utiliza la Difracción de rayos X de ángulo amplio (XRD) que permite determinar el grado de exfoliación o intercalación de la nanoarcilla en el nanocompuesto, monitoreando la posición, forma e intensidad de la reflexión basal del patrón de rayos X.

La ley que correlaciona los ángulos de difracción con parámetros de red de la estructura cristalina es conocida como Ley de Bragg y es descrita como sigue:

$$d = \frac{n \cdot \lambda}{2 \cdot \sin \theta} \quad (\text{Ec. 5.8})$$

Donde  $d$  es el espacio entre los planos cristalinos difractados,  $n$  es un número entero,  $\lambda$  corresponde a la longitud de onda de la radiación de rayos X utilizada y  $\theta$  es el ángulo de difracción medido [30].



Para la obtención de los patrones de difracción se utilizó un difractómetro de Rayos X Siemens modelo D-5000 con un generador de radiación de CuK con filtro de Ni, compuesto básicamente de una fuente de rayos X, un cristal monocromador, colimadores de rejilla, contador de radiación (goniómetro) y un detector. Los difractogramas se corrieron en  $2\theta$  de 2 a  $12^\circ$  con una intensidad de 25 mA y un voltaje de 35kV.

### 5.9.3 Evaluación de propiedades mecánicas

#### Módulo de flexión

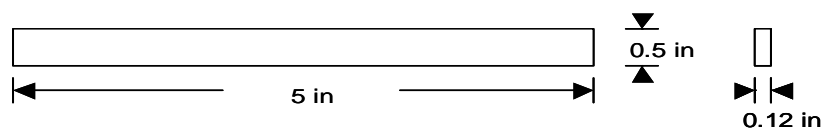
Se define como la relación del esfuerzo máximo en la nuestra respecto a la deformación máxima, dentro del límite elástico del diagrama esfuerzo-deformación obtenido en un ensayo de flexión. La determinación del módulo de flexión fue diseñada para determinar la capacidad de un material para soportar fuerzas repentinas aplicadas perpendicularmente a su longitud (doblado de la probeta).

La configuración elegida para la realización de este ensayo es la denominada a “tres puntos”. Este ensayo consiste en apoyar en dos puntos (soportes) la probeta a ensayar y aplicar sobre su centro superior una carga mediante un tercer componente denominado mandril, de manera que la probeta flexione [62].

El ensayo de módulo de flexión a tres puntos se llevó a cabo siguiendo a la norma ASTM D 790. Para la realización de este ensayo, se utilizó la probeta que marca la norma (probeta de barra).

El equipo donde se determinaron las propiedades de flexión de los materiales fue una máquina universal de ensayos mecánicos Instron Modelo 4301 a la cual se le adaptaron unas mordazas especiales para este tipo de probeta.

La velocidad de desplazamiento de cruceta fue de 0.213 in/min y la separación entre los soportes de 2 in. Las pruebas se realizaron a temperatura ambiente con un 50% de humedad. Las dimensiones de la probeta utilizada se muestran en la Figura 5.5.



*Figura 5.5* Probeta para prueba de flexión

Para el cálculo del módulo de flexión, a partir de los valores obtenidos mediante este ensayo, se utilizó la siguiente ecuación:

$$E(MPa) = \frac{L^3}{4 \cdot b \cdot h^3} \frac{\Delta P}{\Delta x} \quad (\text{Ec. 5.9})$$

Donde L es la distancia entre soportes en mm, b es el ancho de la pieza en mm, h es el espesor en mm y  $\Delta P/\Delta x$  es la pendiente de la curva esfuerzo-deformación [63].

**Resistencia a la tensión**

Método para determinar el comportamiento de materiales bajo cargas de estiramiento axial. En la resistencia a la tensión la muestra se sujeta y estira, registrando la fuerza que se está ejerciendo hasta la fractura. La tensión requerida para romper la muestra representa la resistencia a la tensión a la ruptura del material [62].

**Metodología experimental**

Este ensayo se llevó a cabo siguiendo la norma ASTM D 638, y se utilizó el equipo universal de ensayos mecánicos United CCF-45.

Las probetas inyectadas se maquinaron para obtener probetas tipo IV como se muestra en la Figura 5.6. Las dimensiones de las probetas se especifican en la Tabla 5.16, de acuerdo con la norma ASTM D 638, la Tabla 5.17 muestra las condiciones de operación bajo las que se realizó la prueba, 5 probetas por cada muestra [64]. En la Figura 5.6 se ilustra la probeta utilizada.

**Tabla 5.16. Dimensiones de probetas tipo IV**

Dimensiones	In	Tolerancia In
Ancho de la sección estrecha (W)	0.25	±0.02
Longitud de la sección estrecha (L)	1.30	±0.02
Ancho total (WO)	0.75	±0.25
Longitud total (LO)	4.5	No máximo
Longitud de la parte recta (G)	1.00	±0.01
Espesor (T)	0.12	±0.02

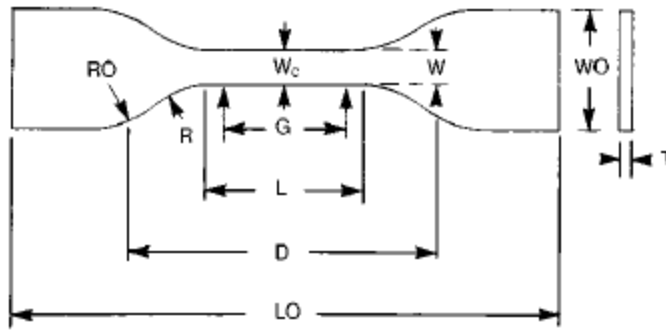


Figura 5.6 Probeta tipo IV

Tabla 5.17 Condiciones en que se realizaron las pruebas en la máquina universal

Parámetro	
Velocidad de Desplazamiento de las mordazas	0.2 in/min
Separación de mordazas	2.5 in
Temperatura	Ambiente
% de Humedad	50

### 5.10 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La microscopía electrónico de barrido (SEM) es una técnica para la obtención de imágenes de superficies con alta resolución e información de la composición química cerca de la superficie. El SEM utiliza electrones secundarios resultantes de las interacciones del haz con la muestra, en este caso la energía oscila entre 5 y 50 keV, para la obtención de imágenes de igual forma que el microscopio óptico utiliza luz visible. Un haz de electrones barre la superficie de la muestra, y los electrones que emite la muestra dan como resultado la imagen de la superficie [30].

Para observar la interacción de la fibra de vidrio con la matriz polimérica se utilizó un Microscopio Electrónico de Barrido Jeol modelo JSM-740IF. La preparación de la muestra consistió en realizar cortes mediante fractura criogénica con nitrógeno líquido y después recubrirla con oro/paladio para volver la muestra conductora.

### **5.11 Determinación de la longitud promedio de la fibra de vidrio.**

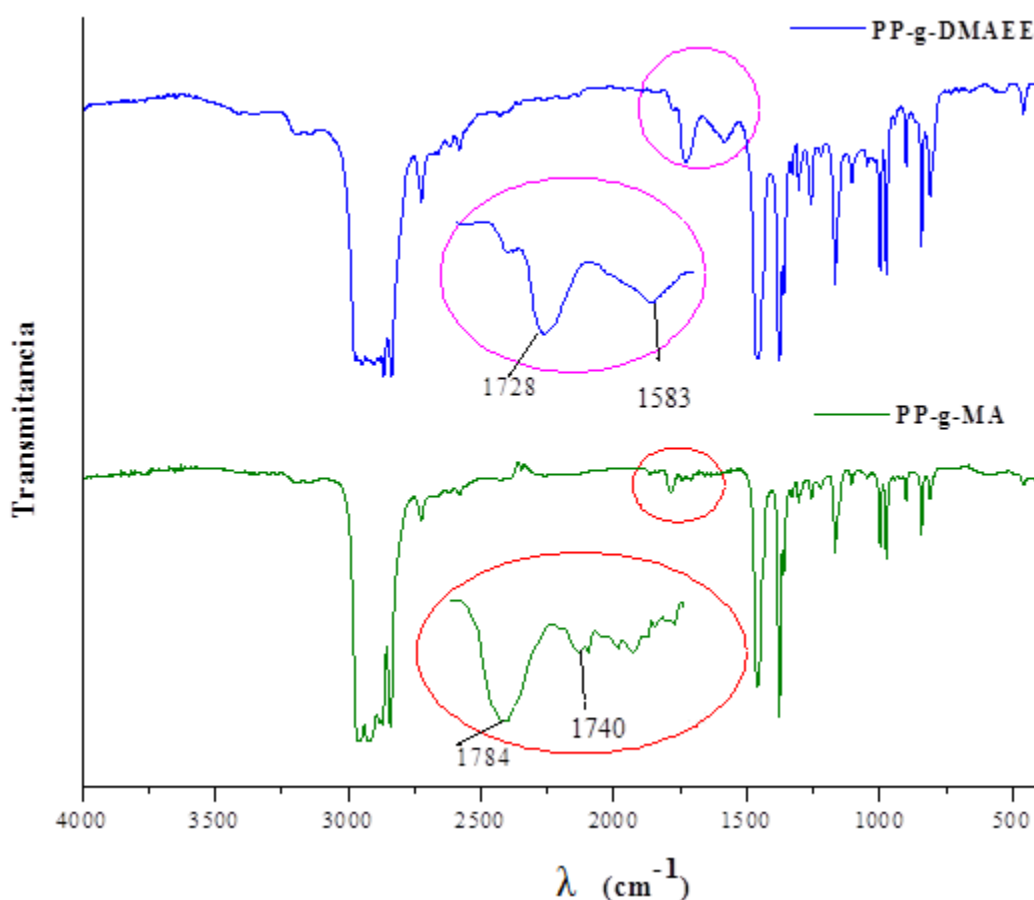
Las probetas de barra inyectadas con los nanocompuestos fueron quemadas en un crisol mediante flama directa, una vez que la muestra se calcinó completamente, los crisoles se introdujeron en una mufla por 4 h a 600 °C.

Para llevar a cabo la medición de la longitud de la fibra de vidrio, las muestras calcinadas se dispersaron sobre un porta muestras de vidrio y se observaron en un estereomicroscopio Leica M26 equipado con una cámara digital conectada a una computadora, y fueron medidas mediante el software Imagen J, para posteriormente determinar el promedio de longitud de fibra.

## VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 6.1 Caracterización química del agente compatibilizante

Con la finalidad de elucidar la presencia de los grupos funcionales presentes en el PP-g-MA y en el PP-g-DMAEE se llevó a cabo la caracterización química mediante FTIR. Los espectros correspondientes se ilustran en la Figura 6.1.

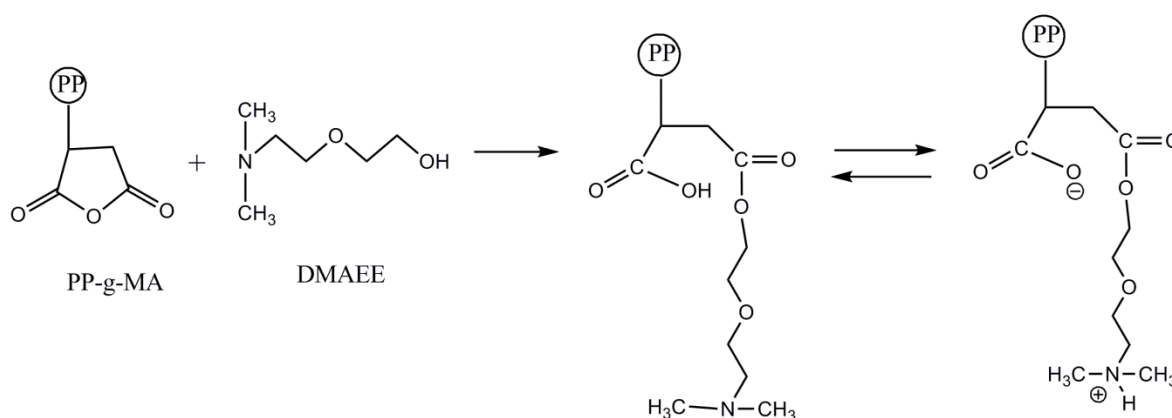


**Figura 6.1** Espectro de FTIR del PP-g-MA y PP-g-DMAEE

Los grupos carbonilos en el anillo del anhídrido maleico presentan estiramientos asimétricos y simétricos en la región de 1875-1855 y de 1975-1770 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. En el espectro del PP-g-MA se observó la banda característica del grupo MA injertado en la cadena del PP en 1784 cm<sup>-1</sup> debida al estiramiento simétrico del enlace C=O del grupo éster. Las banda de absorción a 1740 se debe al estiramiento de las vibraciones del grupo carbonilo del éster del AM injertado en las cadenas del PP [50].

Para el espectro del PP-g-DMAEE, presenta una banda de absorción en  $1583\text{ cm}^{-1}$ , la cual se asocia a las vibraciones de flexión del enlace N-H de la sal de amonio. La banda correspondiente a  $1728\text{ cm}^{-1}$  se atribuye a las vibraciones de estiramiento del carbonilo del grupo éster [8, 65, 66].

La aparición de nuevas bandas confirma que se lleva a cabo la reacción de amidación. En la Figura 6.2 se presentan las posibles reacciones que podrían ocurrir entre el PP-g-MA y el DMAEE. Debido al impedimento estérico generado por la amina terciaria, ésta no podrá reaccionar con el AM, permitiendo al hidroxilo (OH) abrir el anillo del AM, lo cual es una reacción rápida e irreversible generando una transferencia de protón formando una sal secundaria de amonio carboxilada lo cual provoca la generación de un derivado polianfolito de PP [8].



**Figura 6.2** Reacción del PP-g-MA con el DMAEE

Es importante mencionar que no se encontró evidencia de la interacción de la fibra de vidrio con el PP-g-DMAEE, ya el PPFV cuenta con acoplamiento químico, y se asume que no cuenta con sitios disponibles para interactuar con el compatibilizante, ya que la fibra se encuentra embebida en la matriz y en el estado fundido los sitios mas activos están en la arcilla disponibles para interactuar con el PP-g-DMAEE.

En resumen, la caracterización del agente compatibilizante mediante FTIR confirmó la aparición de nuevas bandas debidas al cambio en la estructura química pasando de un PP-g-MA a PP-g-DAMEE.

## 6.2 Propiedades de flujo

### 6.2.1 Índice de fluidez (MFI)

El índice de fluidez de los nanocompuesto es un parámetro importante en el proceso de manufactura como lo es la inyección por moldeo y la extrusión, ya que el MFI se utiliza comúnmente para indicar la procesabilidad. Por lo que el MFI se evaluó para observar el efecto del contenido de los componentes del nanocompuesto en las propiedades de flujo.

En la Tabla 6.1 se presenta el MFI para los nanocompuestos con la matriz G30 como con la G15. El comportamiento del MFI es claro para todos los nanocompuestos, éste tiende a disminuir con la adición de la arcilla y del agente compatibilizante, respecto a su matriz polimérica, esto debido a que la arcilla da lugar a una mayor viscosidad al PP fundido [51]. Normalmente, durante el procesamiento el PP tiende a aumentar su MFI debido a la escisión de cadenas [67], sin embargo, la adición de refuerzos y cargas en este caso, la fibra de vidrio y la nanoarcilla, contrarrestan esta disminución del MFI ya que incrementan la viscosidad en fundido del nanocompuesto debido a que una carga inorgánica no se deforma al fluir [8]. Para los nanocompuestos al adicionar 4 y 6% de arcilla existe un decremento del MFI respecto a su matriz.

Para G30-A<sub>25</sub>-C<sub>4</sub> respecto G30-A<sub>15</sub>-C<sub>4</sub> se incrementa el MFI, este mismo comportamiento se observa para G30-A<sub>25</sub>-C<sub>6</sub> respecto a G30-A<sub>15</sub>-C<sub>6</sub> esto se atribuye a que con 15% de PP-g-DMAEE existe una buena interacción de los grupos polares del compatibilizante con la superficie de la arcilla lo cual puede limitar la movilidad de las cadenas del polímero; sin embargo, cuando se tiene 25% de PP-g-DMAEE que es un material de muy baja viscosidad, el exceso que no interacciona podría estar actuando como un lubricante o plastificante por lo cual se observa el incremento en el MFI respecto al que contiene 15%.

En los nanocompuestos con 10% de arcilla con PP-g-DMAEE decrece el MFI respecto a G30-C<sub>10</sub> esto podría deberse a que, a mayor contenido de arcilla, podría existir la presencia de un exceso de agregados, lo que incrementa la viscosidad en fundido y, por ende, un menor MFI [51].

**Tabla 6.1 Índice de fluidez de los nanocompuestos**

Matriz G30		Matriz G15	
Sistema	MFI (g/10 min)	Sistema	MFI (g/10 min)
G30	13.10	PP	2.06
		G15	6.24
G30-C <sub>4</sub>	10.17	G15-C <sub>4</sub>	5.21
G30-A <sub>15</sub> -C <sub>4</sub>	8.35	G15-A <sub>15</sub> -C <sub>4</sub>	4.40
G30-A <sub>25</sub> -C <sub>4</sub>	10.50	G15-A <sub>25</sub> -C <sub>4</sub>	7.05
G30-C <sub>6</sub>	9.45	G15-C <sub>6</sub>	4.49
G30-A <sub>15</sub> -C <sub>6</sub>	6.78	G15-A <sub>15</sub> -C <sub>6</sub>	4.14
G30-A <sub>25</sub> -C <sub>6</sub>	9.34	G15-A <sub>25</sub> -C <sub>6</sub>	5.30
G30-C <sub>10</sub>	9.02	G15-C <sub>10</sub>	3.33
G30-A <sub>15</sub> -C <sub>10</sub>	5.60	G15-A <sub>15</sub> -C <sub>10</sub>	3.39
G30-A <sub>25</sub> -C <sub>10</sub>	2.21	G15-A <sub>25</sub> -C <sub>10</sub>	3.61

La muestra G15 tiene menor MFI que G30, esto es debido a que G15 proviene de la mezcla 50/50 de G30 y PP el cual presenta un MFI muy bajo; por lo tanto, también los nanocompuestos de matriz G15 presentan menor MFI que los de matriz G30.

En resumen el MFI para todos los nanocompuestos disminuye con la adición de la arcilla y del PP-g-DMAEE respecto a su matriz polimérica, debido a que la arcilla genera una mayor viscosidad al PP fundido.

### 6.2.2. Reometría capilar

Las propiedades reológicas de los polímeros tienen gran influencia en el procesamiento, tales como moldeo por inyección y extrusión. El estudio de estas propiedades permite establecer las mejores condiciones de procesamiento y comprender la relación estructura-propiedades del material [68].

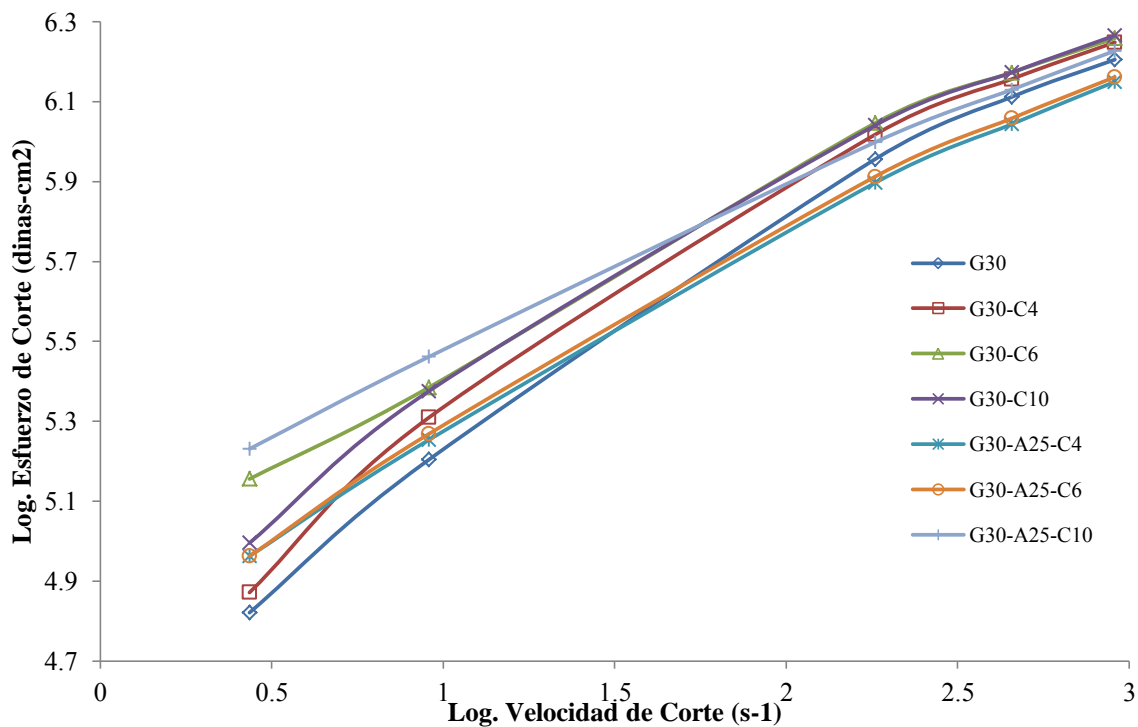
La Figura 6.3 muestra las curvas de Viscosidad contra Velocidad de Corte de la matriz G30 y sus nanocompuestos, con 25% de PP-g-DMAEE, variando el contenido de nanoarcilla en 4, 6 y 10%. El intervalo de velocidad de corte examinado comprende el experimentado durante algunas de las técnicas de procesamiento, como inyección y extrusión. Se observa



en todos los nanocompuestos una viscosidad ligeramente mayor, comparados con G30; lo cual se observa mas claramente en la zona de baja velocidad de corte, y que ésta se reduce continuamente en función de la velocidad de corte para todos los nanocompuestos. Este adelgazamiento de corte se atribuye a la dependencia de las propiedades reológicas con la velocidad de corte, lo cual es típico de los polímeros fundidos, debido al proceso de desenmarañamiento. Al comparar G30-A<sub>25</sub>-C<sub>4</sub>, G30-A<sub>25</sub>-C<sub>6</sub> y G30-A<sub>25</sub>-C<sub>10</sub> en la zona de baja velocidad de corte, la viscosidad aumenta conforme se incrementa el contenido de arcilla, este incremento debido a la nanoarcilla y a la presencia del mismo contenido de PP-g-DMAEE podría atribuirse a mayores interacciones entre la matriz G30 y las capas de la arcilla propiciadas por la presencia del agente compatibilizante; éste promueve interacciones entre sus grupos polares y los presentes en la superficie de la arcilla. Estas interacciones pueden inhibir la flexibilidad de la cadena y aumentar la viscosidad del compuesto. A altas velocidades de corte se observa que la viscosidad de los nanocompuestos es muy parecida entre ellos indicando que tienen una procesabilidad similar; es decir, a estas velocidades las cadenas de polímero y las cargas presentes se orientan hacia la dirección del flujo [66, 69, 70, 71, 72].

**Figura 6.3** Viscosidad contra velocidad de corte de los nanocompuestos G30-A<sub>25</sub>-C<sub>X</sub>

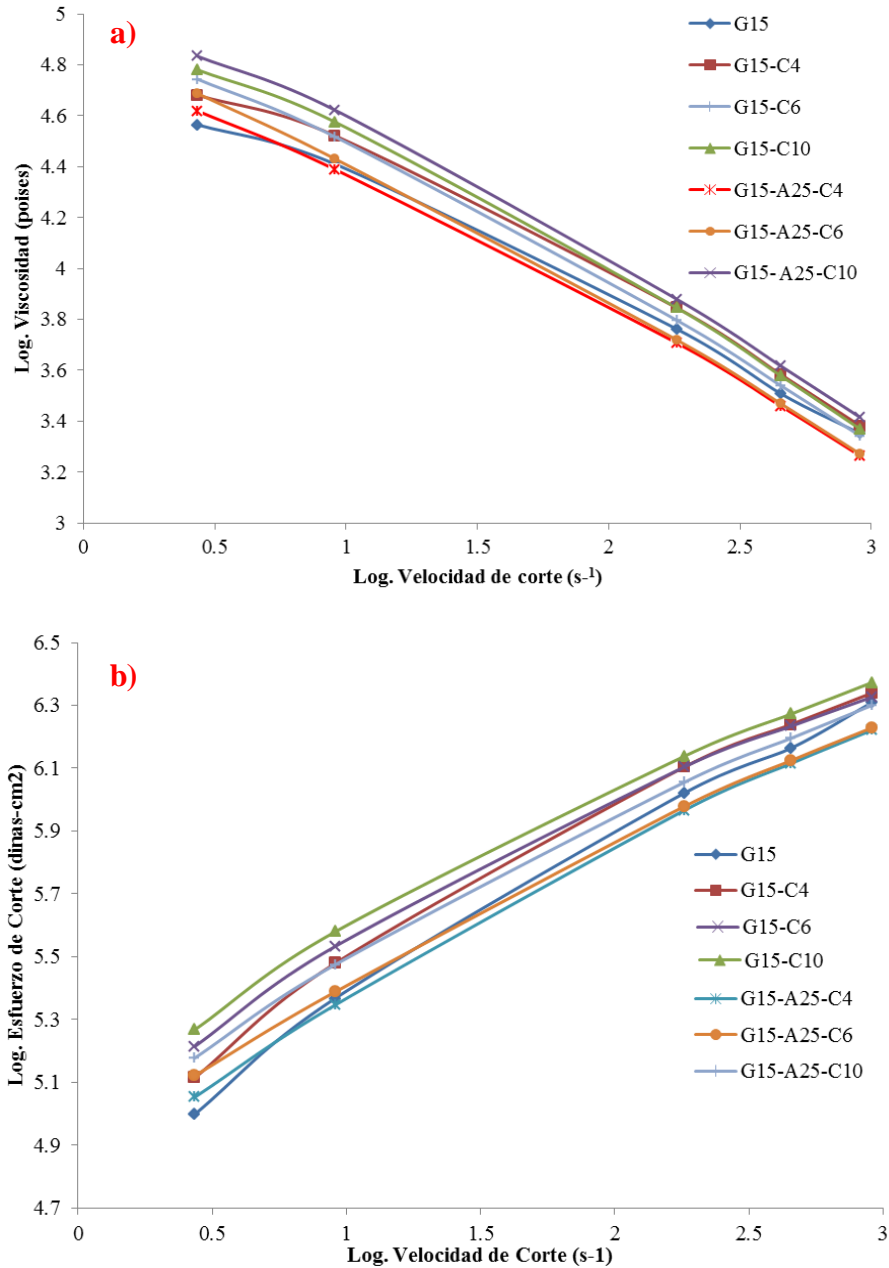
La Figura 6.4 muestra las curvas de Esfuerzo de Corte contra Velocidad de Corte de los nanocompuestos de matriz G30, variando el contenido de nanoarcilla en 4, 6 y 10%, con y sin 25% de PP-g-DMAEE. Se observa que todas las muestras tienen una tendencia no lineal, esto indica que los nanocompuestos de matriz G30 siguen la ley de la Potencia, teniendo un índice de la Ley de la Potencia (n) menor a 1, lo cual indica un comportamiento no Newtoniano derivado de un adelgazamiento de corte [66]. Todos los nanocompuestos muestran un mayor esfuerzo de corte comparado con el de G30, esto se debe principalmente al incremento de viscosidad que promueve la presencia de la fibra de vidrio y de la nanoarcilla, con y sin agente compatibilizante, lo cual requiere un mayor esfuerzo para hacer fluir la matriz polimérica y las cargas presentes en el nanocompuesto.



**Figura 6.4** Esfuerzo contra velocidad de corte de los nanocompuestos G30-A<sub>25</sub>-C<sub>X</sub>

El comportamiento de Viscosidad y de Esfuerzo de Corte contra Velocidad de Corte para los nanocompuestos con 15% de agente compatibilizante fue muy similar al observado con el 25% de PP-g-DMAEE, lo que permitió utilizar las mismas condiciones de procesamiento durante la inyección.

La Figura 6.5a y 6.5b muestran las curvas de viscosidad y esfuerzo de corte en función de la velocidad de corte de los nanocompuestos con matriz G15, donde el comportamiento observado es similar al mostrado por los de matriz G30.



**Figura 6.5 a)** Viscosidad contra Velocidad de Corte y **b)** Esfuerzo contra Velocidad de Corte de los nanocompuestos G15-A<sub>25</sub>-C<sub>X</sub>

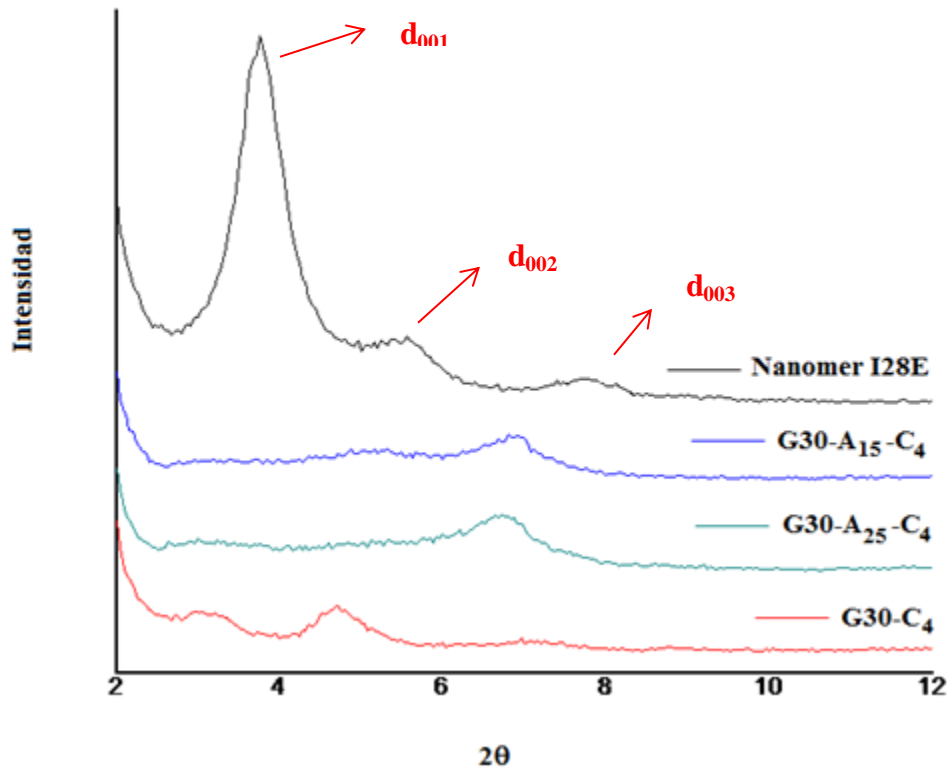
En resumen, la evaluación de las propiedades de flujo mediante reometría capilar permite conocer el comportamiento de viscosidad y esfuerzo de corte en función de la velocidad de

corte. En general, se observó que los nanocompuestos con G30 y G15 mostraron mayor viscosidad respecto a su matriz y que ésta se incrementó conforme se aumenta el contenido de nanoarcilla y por la presencia del PP-g-DMAEE. No existió diferencia significativa al utilizar 15 o 25% de PP-g-DMAEE.

### 6.3 Rayos-X (XRD)

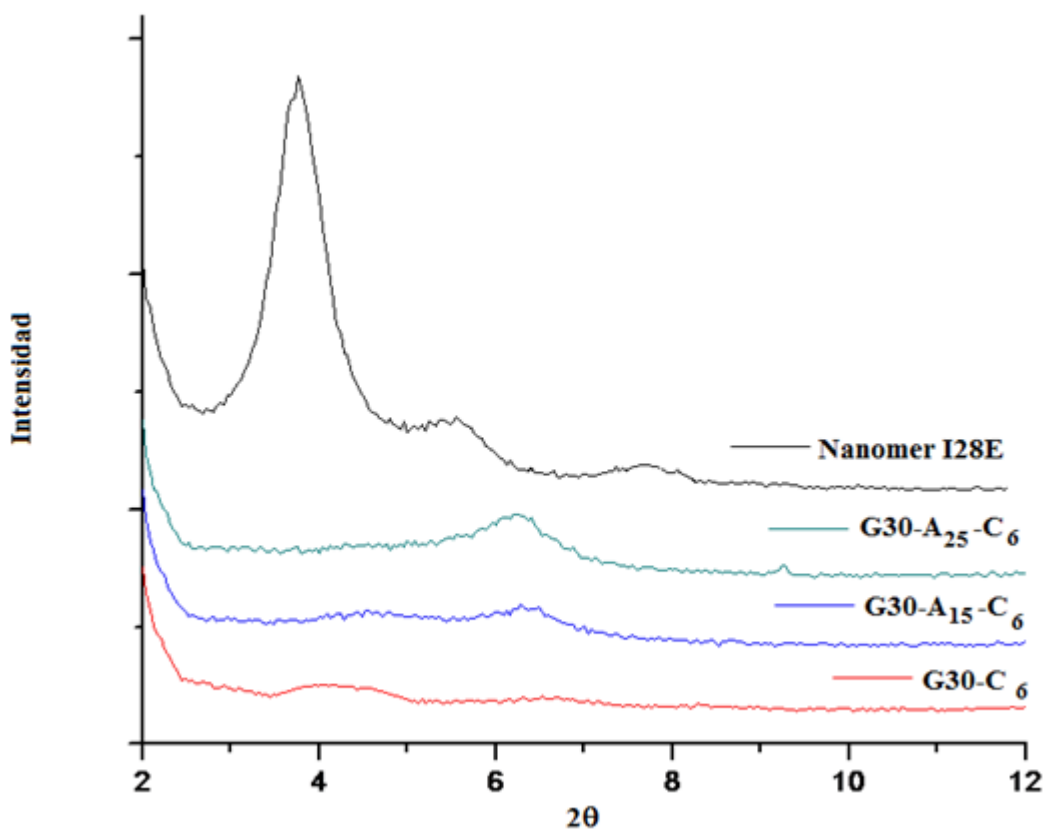
Para el estudio morfológico es necesaria la caracterización por rayos X, lo que nos proporciona resultados acerca del grado de intercalación-exfoliación que presentan los nanocompuestos.

La Figura 6.6 presenta los patrones de difracción de los nanocompuestos elaborados con G30, 4% de arcilla y diferentes contenidos de compatibilizante. Se aprecia en esta figura que, para todos los nanocompuestos, el pico de difracción correspondiente al plano  $d_{001}$  de la arcilla que aparece en  $3.9^\circ$  correspondiente a un espaciado interlamilar de 2.26 nm, calculado de acuerdo a la Ec. 5.8, se desplazó hacia ángulos bajos y se observó una notable reducción en su intensidad de difracción, llegando a reducirse casi totalmente en algunos casos. El nanocompuesto sin agente compatibilizante (G30-C<sub>4</sub>) presenta un pico de difracción más pronunciado en  $3.3^\circ$  de ángulo de difracción, el cual corresponde a un espaciado de 2.7 nm indicando cierto grado de intercalación del polímero a través de las galerías de la arcilla. Mientras que para los nanocompuestos con 15 y al 25% de agente compatibilizante (G30-A<sub>15</sub>-C<sub>4</sub> y G30-A<sub>25</sub>-C<sub>4</sub>) este abatimiento del pico  $d_{001}$  fue más notable, donde solo se aprecia un pequeño hombro a bajos ángulos de difracción. Lo anterior indica que el agente compatibilizante ayudó notablemente a incrementar el grado de intercalación/exfoliación de la arcilla. Esto está relacionado con las interacciones polares que se llevan a cabo entre los grupos presentes en la superficie de la arcilla con los grupos polares del agente compatibilizante.



**Figura 6.6** Difractograma de los nanocompuestos con matriz G30 y 4% de nanoarcilla

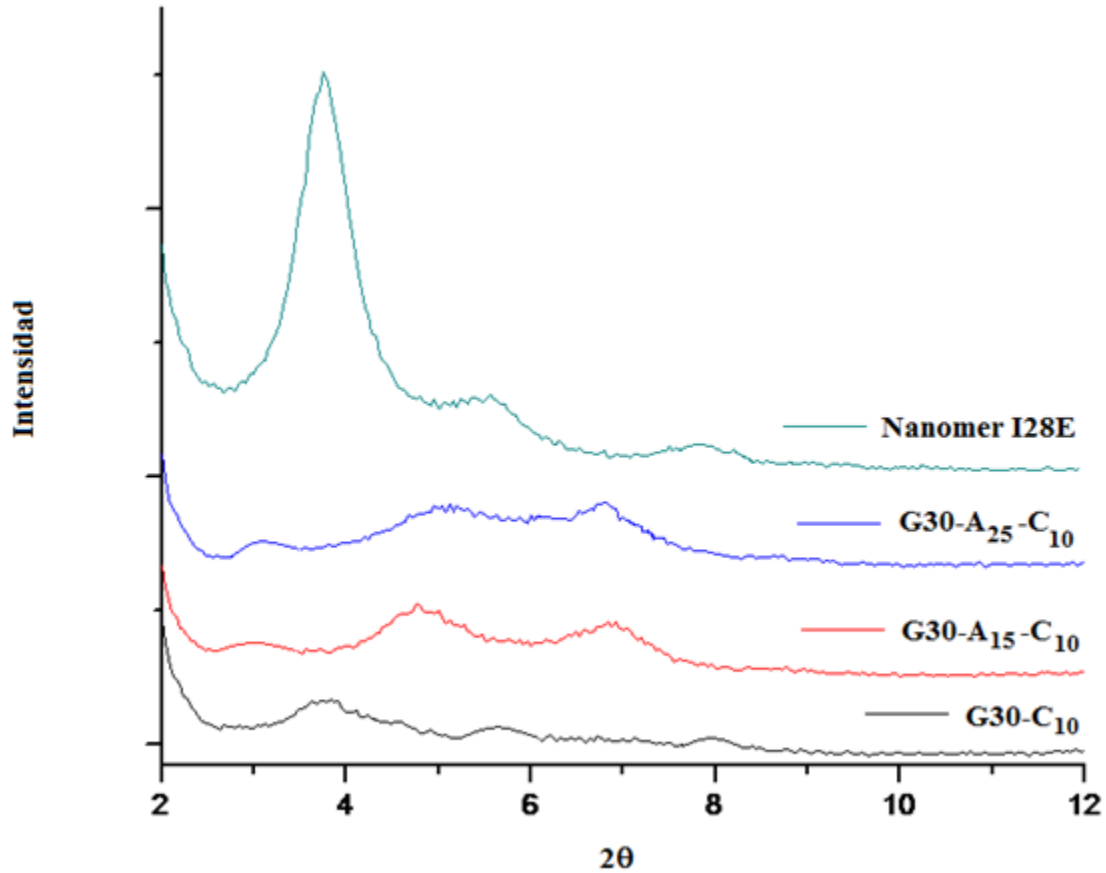
La Figura 6.7 presenta los difractogramas correspondientes a estas mismas formulaciones pero con un mayor contenido de arcilla, 6%. En ésta se aprecia un comportamiento muy similar al observado con las formulaciones de 4% de arcilla; sin embargo, la formulación sin agente compatibilizante presenta el pico de difracción casi al mismo ángulo que la nanoarcilla pura, es decir a 3.9°, lo cual indica que el grado de intercalación alcanzado fue mínimo. Mientras que las muestras con agente compatibilizante, al igual que las formulaciones con 4% de arcilla, presentaron desplazamiento y abatimiento total del pico de difracción lo cual indica mayor grado de intercalación/exfoliación.



**Figura 6.7** Diffractograma de los nanocompuestos con matriz G30 y 6% de nanoarcilla

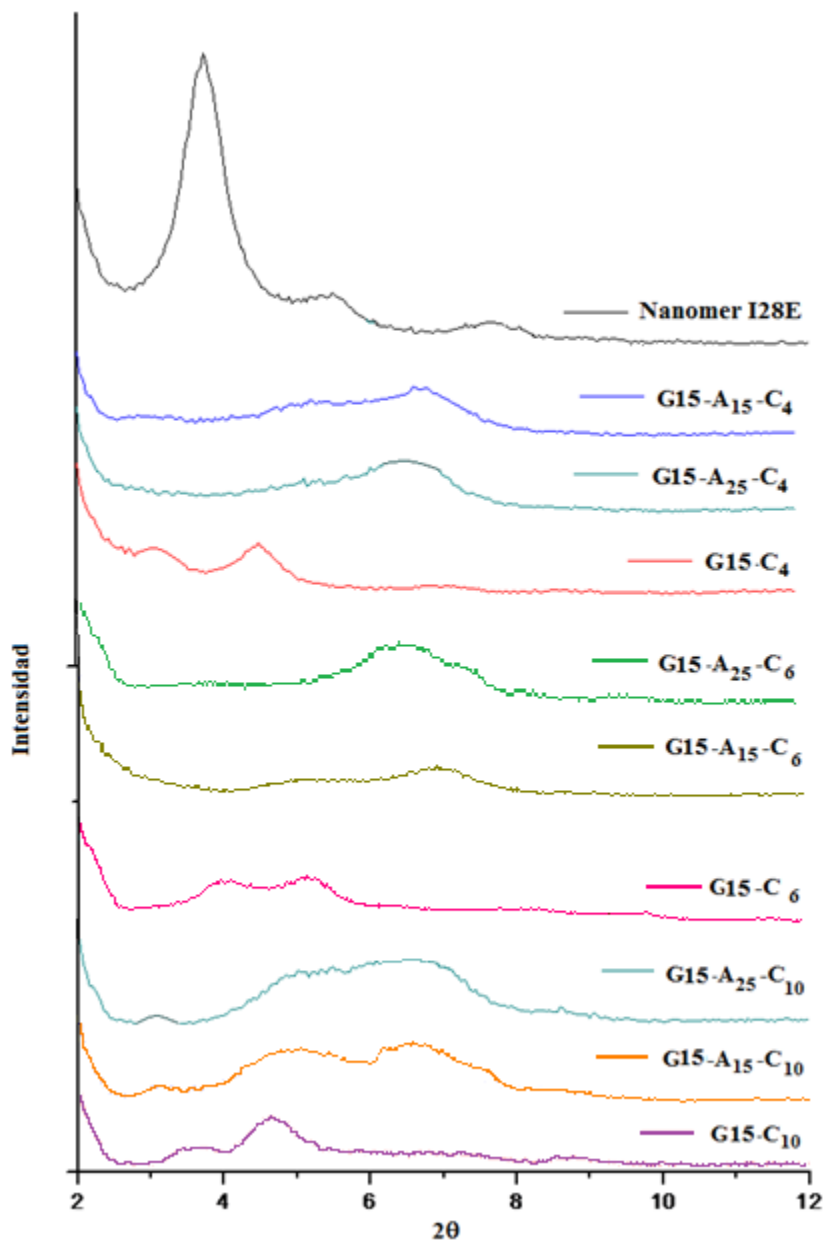
Al incrementar el contenido de arcilla a un 10% se observa en la Figura 6.8 que todos los compuestos presentan un pico de difracción aunque para lo nanocompuestos que contienen compatibilizante este pico se corrió hacia ángulos bajos. La formulación sin agente compatibilizante presenta un pico de difracción casi al mismo ángulo de difracción que la arcilla pura, lo cual indica que no hubo intercalación/exfoliación de la arcilla con este compuesto. Mientras que los compuestos con agente compatibilizante, a diferencia de los otros contenidos de arcilla (4 y 6%) si presentaron un pico de difracción aunque éste fue a ángulos menores, cerca de 3°, lo cual indica que a estos niveles de arcilla, 10%, si bien hay corrimiento del pico de difracción éste no es abatido totalmente como en el caso de menores contenidos de arcilla. Lo anterior muestra que estos contenidos de arcilla favorecen la saturación del sistema y la presencia de tactoides o agregados de arcilla debido al predominio de las fuerzas de atracción de van der Waals, entre las laminillas de la arcilla, sobre las fuerzas de intercalación del polímero modificado. Similares resultados están

reportados por varios autores [73, 74], donde se menciona que los niveles óptimos de nanoarcilla se encuentran por debajo del 10%.



**Figura 6.8** Difractograma de los nanocompuestos con matriz G30 y 10% de nanoarcilla

La Figuras 6.9 presentan los difractogramas obtenidos para los compuestos con menor contenido de fibra de vidrio (G15) y con 4, 6 y 10% de arcilla, donde se pudo observar un comportamiento muy similar al obtenido para las formulaciones con mayor contenido de fibra de vidrio lo cual indica que ésta no altera el grado de exfoliación/intercalación del polímero en las galerías de la nanoarcilla.



**Figura 6.9** Difractograma de los nanocompuestos con matriz G15 y 4,6 y 10% de nanoarcilla

En resumen, la caracterización de los nanocompuestos por difracción de rayos X sugiere que el agente compatibilizante tiene un notable efecto en el grado de intercalación/exfoliación, ya que se observó que los picos de difracción correspondientes al plano  $d_{001}$  de la arcilla, se desplazan hacia ángulos más bajos y en ocasiones, estos picos se abaten totalmente indicando que en fundido las cadenas del polímero se intercalan entre las láminas de la arcilla para dispersarlas/exfoliarlas aumentando la distancia interplanar de



éstas [73]; lo cual podría verse reflejado en las propiedades mecánicas de los nanocompuestos.

#### 6.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

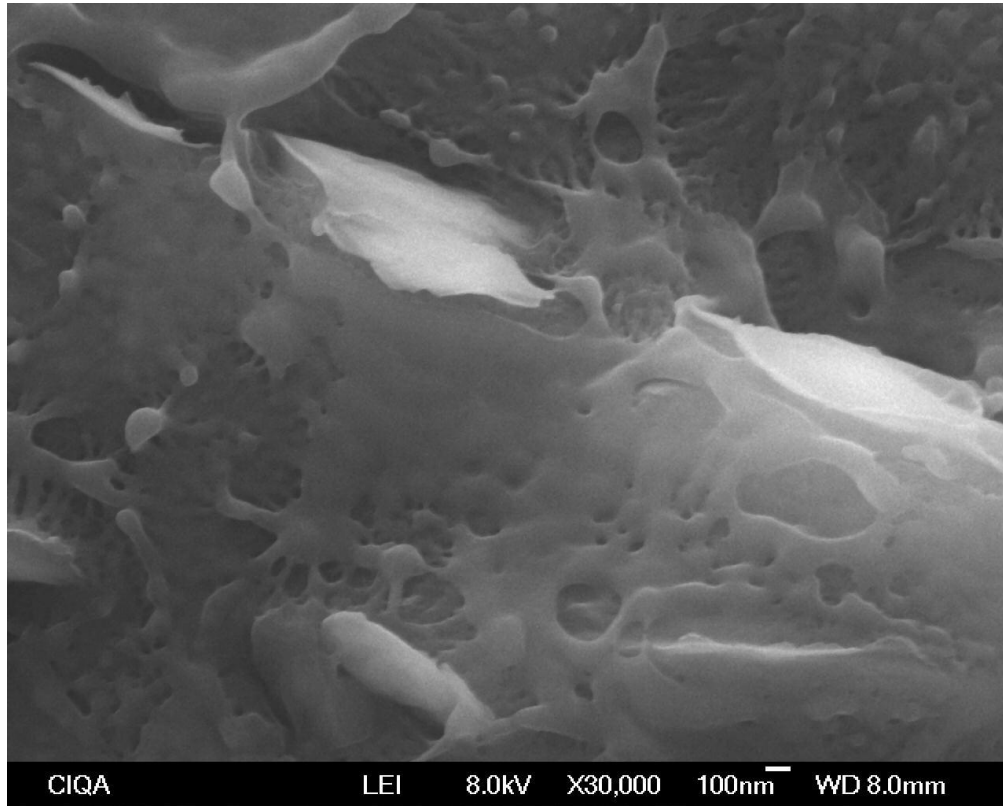
La morfología de la fibra de vidrio de los nanocompuesto se pudo estudiar mediante SEM, con el fin de observar la adhesión en la interface de la fibra de vidrio y el PP, además de tratar de apreciar la presencia o no de agregados o aglomerados, por lo que se tomaron micrografías de la superficie de los nanocompuestos.

La Figura 6.10 muestra la micrografía de SEM del nanocompuesto G30-A<sub>25</sub>-C<sub>4</sub> donde se observa una adherencia entre la fibra de vidrio y la matriz polimérica, lo que sugiere una buena interacción entre el PP y la fibra de vidrio acoplada. Bajo estas condiciones no fue posible apreciar con claridad, la presencia de agregados o aglomerados. Este comportamiento se observa para los nanocompuestos en G15 o G30, con 4 y 6% de arcilla y PP-g-DMAEE al 15 o 25%.



*Figura 6.10 Micrografía de SEM del nanocompuesto G30-A<sub>25</sub>-C<sub>4</sub>*

La Figura 6.11 muestra la micrografía a mayores aumentos de G30-A<sub>25</sub>-C<sub>4</sub>, en la cual tampoco es posible observar la presencia de aglomerados en la superficie.



**Figura 6.11** Micrografía de SEM del nanocompuesto G30-A<sub>25</sub>-C<sub>4</sub> a 30000 x

Por otra parte, en la Figura 6.12 se muestra la micrografía G30-A<sub>25</sub>-C<sub>10</sub> donde se observan agregados de gran tamaño, probablemente formados por cientos de laminillas de arcilla que no se lograron dispersar durante el mezclado. Se observan huecos correspondientes a la fractura de las muestras en nitrógeno líquido durante su preparación para observación en el microscopio; esta fractura además pudo dar lugar a fragmentos de fibra de vidrio.



**Figura 6.12** Micrografía de SEM del nanocompuesto G30-A<sub>25</sub>-C<sub>10</sub>

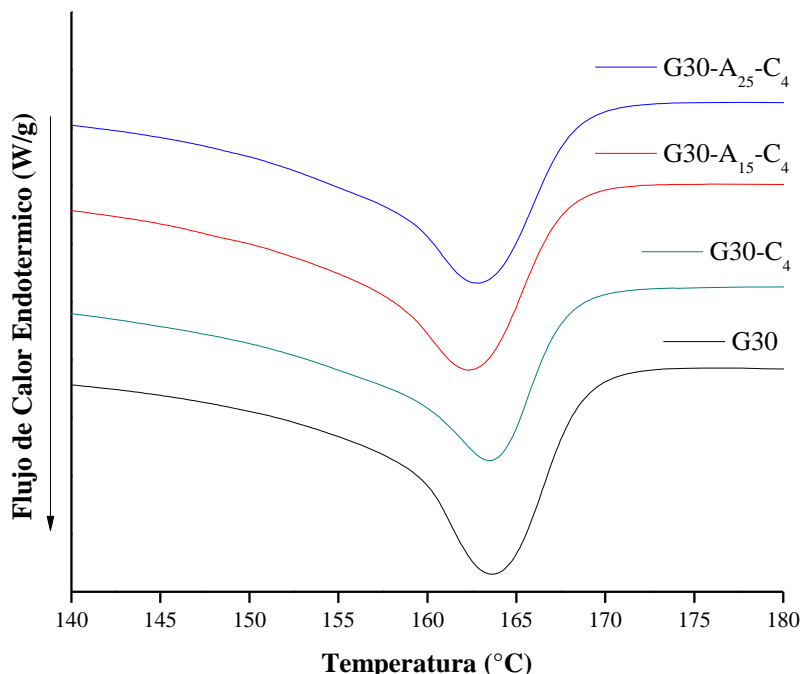
Así, la caracterización mediante SEM permitió apreciar que no se observan agregados o aglomerados en los nanocompuestos con 4 y 6% de arcilla, Al incrementar el contenido de arcilla al 10%, aún en los nanocompuestos con PP-g-DMAEE, se pudieron observar agregados en la matriz polimérica.

### 6.5 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) se llevó a cabo para caracterizar la respuesta térmica de los nanocompuestos, permitiendo obtener el grado de cristalinidad. Con esta técnica se obtuvieron parámetros como la temperatura de fusión (T<sub>m</sub>), temperatura de cristalización (T<sub>c</sub>) y entalpía de cristalización.

La Figura 6.13 muestra la endoterma de fusión de los nanocompuestos que contienen 4% de nanoarcilla en la matriz G30, en la cual se puede observar que todas las muestras exhiben una temperatura de fusión (T<sub>m</sub>) alrededor de 163.5 °C y que ésta no cambia apreciablemente con la presencia de los grupos polares del agente compatibilizante o por la incorporación de la nanoarcilla en la matriz G30, lo que indica que la nanoarcilla no tuvo efecto sobre la estructura cristalina del PP, ya que las interacciones entre la arcilla y los

grupos polares del injerto ocurren en la fase amorfa contribuyendo poco a la  $T_m$  [75, 76]. Para el resto de los nanocompuestos con matriz G30 el comportamiento es idéntico y el valor de  $T_m$  muestra un comportamiento similar.



**Figura 6.13** Endoterma de fusión por DSC de los nanocompuestos  $G30-A_x-C_4$

La Figura 6.14 muestra la exoterma de cristalización de los nanocompuestos que contienen 4% de nanoarcilla en la matriz G30, en la cual se puede observar la temperatura de cristalización ( $T_c$ ), para el nanocompuesto  $G30-C_4$  hay un incremento de  $T_c$  respecto a G30 alrededor de 3.6 °C, esto indica que la adición de nanoarcilla incrementa  $T_c$ , ya que generalmente, las partículas nanométricas actúan como agentes de nucleación, facilitando el proceso de cristalización heterogénea, provocando que durante el enfriamiento se inicie la cristalización a mayor temperatura, debido a que la nanoarcilla conduce a un aumento del número de sitios disponibles para la nucleación, por lo tanto tiende a aumentar la velocidad de cristalización y la alteración de la cinética y la geometría de crecimiento de cristales [77]. Sin embargo, cuando se adiciona el agente compatibilizante ya sea al 15% ( $G30-A_{15}-C_4$ ) o al 25% ( $G30-A_{25}-C_4$ ) se observa un ligero decremento de  $T_c$  respecto a G30, esto podría deberse a la intercalación/exfoliación que el PP-g-DMAEE genera en la nanoarcilla ya que al introducirse el polímero entre las galerías de la arcilla se restringe la movilidad de la cadena polimérica cristalizable [76, 77]. El efecto de nucleación difiere fuertemente con

el tipo de relleno, tamaño de partícula (es decir, área superficial) y tratamiento de la superficie del relleno. Por ejemplo, se ha observado que el talco es un relleno activo, afectando fuertemente la morfología cristalina del PP. El carbonato de calcio, en cambio, tiene típicamente un efecto pequeño sobre la cristalinidad y puede considerarse como un relleno inactivo en el sentido de efecto de nucleación. Mediante la modificación de la química de la superficie del relleno, el efecto de nucleación puede ser afectado, aumentado o disminuyendo [46, 78].

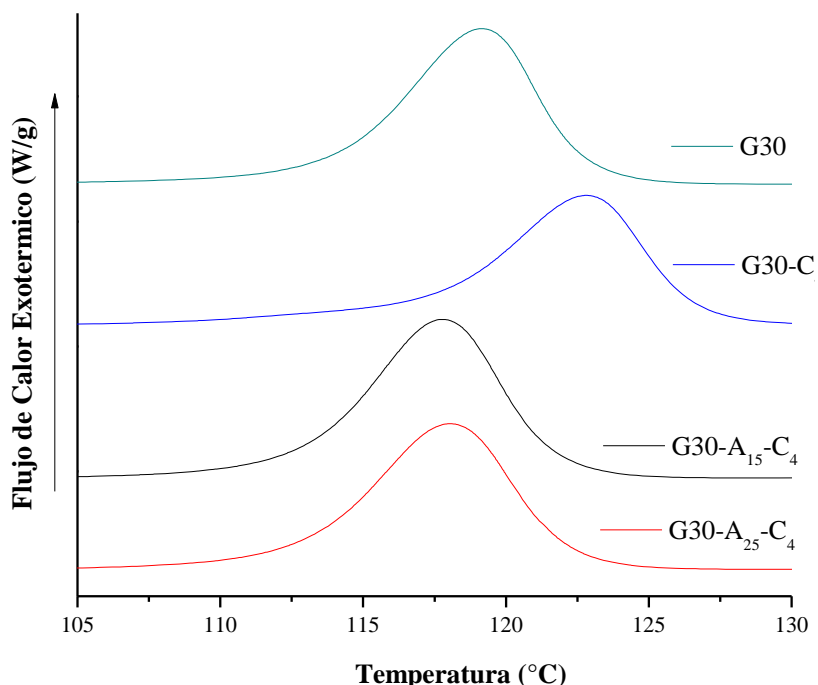


Figura 6.14 Exoterma de cristalización por DSC de los nanocompuestos G30-A<sub>x</sub>-C<sub>4</sub>

En la Tabla 6.2 se puede observar que la adición de nanoarcilla en los nanocompuestos sin agente compatibilizante incrementa la T<sub>c</sub>, debido al efecto de ésta como agente nucleante promoviendo la cristalización a mayor temperatura [51]. Todos los nanocompuestos muestran un decremento en el grado de cristalinidad respecto a G30 (calculado mediante la Ec. 5.1), para los que contienen PP-g-DMAEE, éste promueve la exfoliación/intercalación de la arcilla (ver figuras 6.6 a 6.8) la cual, debido a las restricciones en la movilidad de las cadenas de polímero a través de capas intercaladas/exfoliadas, generando una reducción significativa en el grado de cristalinidad [77]. Por otro lado, la fibra de vidrio no contribuye a la cristalinidad debido a su naturaleza amorfa [51].



Tabla 6.2 Tm, Tc y grado de cristalinidad de los nanocompuestos de matriz G30

Nanocompuesto matriz G30	Tm (°C)	Tc (°C)	Grado de cristalinidad (Xc)
G30	163.66	119.16	39.19
G30-C <sub>4</sub>	163.52	122.82	36.00
G30-A <sub>15</sub> -C <sub>4</sub>	162.35	117.78	37.92
G30-A <sub>25</sub> -C <sub>4</sub>	162.80	118.04	36.72
G30-C <sub>6</sub>	165.19	124.44	34.90
G30-A <sub>15</sub> -C <sub>6</sub>	164.00	120.18	34.84
G30-A <sub>25</sub> -C <sub>6</sub>	163.52	119.62	36.30
G30-C <sub>10</sub>	164.94	125.26	32.89
G30-A <sub>15</sub> -C <sub>10</sub>	162.41	120.04	34.89
G30-A <sub>25</sub> -C <sub>10</sub>	162.43	118.99	35.51

La Figura 6.15 muestra la endoterma de fusión para los nanocompuestos de matriz G15, donde se observa que la adición de la nanoarcilla (4%) en la matriz polimérica con y sin agente compatibilizante muestra un efecto marginal en la temperatura de fusión del PP [51]. Este comportamiento fue similar a los nanocompuestos de G30.

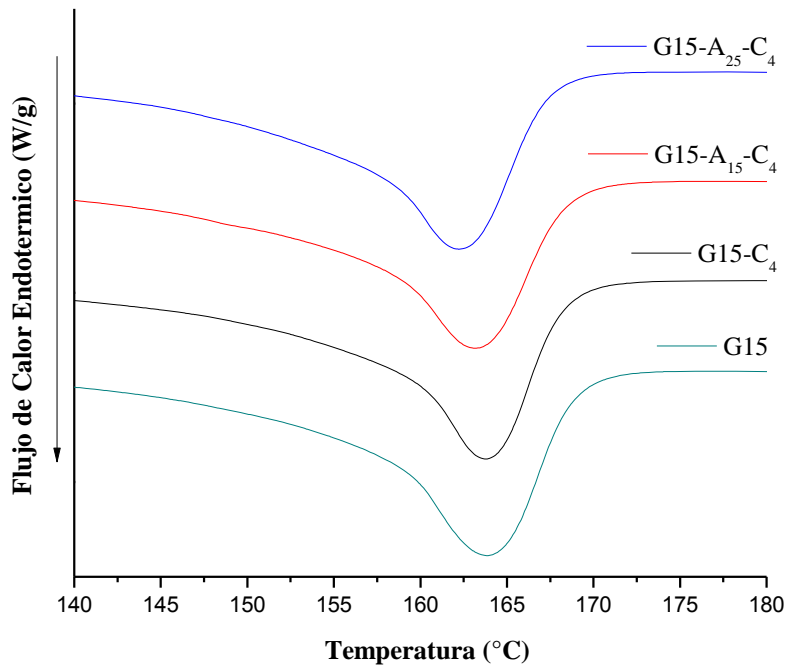
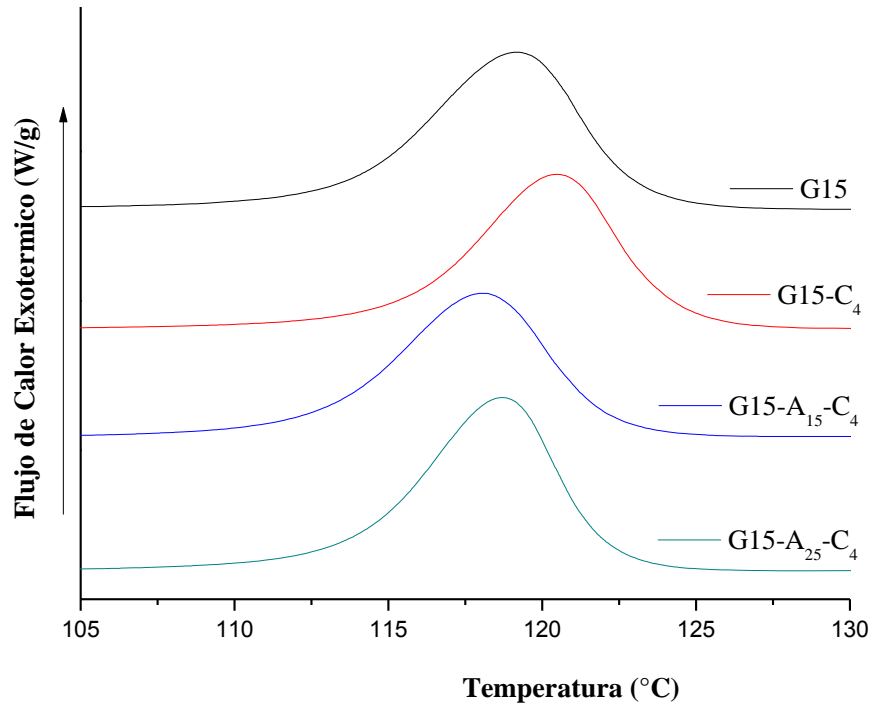


Figura 6.15 Endoterma de fusión por DSC de los nanocompuestos G15-A<sub>x</sub>-C<sub>4</sub>

La Figura 6.16 muestra la exoterma de cristalización de los nanocompuestos que contienen 4% de nanoarcilla en la matriz G15, en la cual se observa la temperatura de cristalización ( $T_c$ ), para el nanocompuesto G15-C<sub>4</sub> hay un incremento mínimo de  $T_c$  respecto a G15, esto indica que la adición de nanoarcilla incrementa ligeramente la  $T_c$ , actuando como agente nucleante [77]. Al igual que en la matriz G30, en G15 al adicionar el PP-g-DMAEE disminuye de forma insignificante la  $T_c$ .



**Figura 6.16** Exoterma de cristalización por DSC de los nanocompuestos G15-A<sub>x</sub>-C<sub>4</sub>

En la Tabla 6.3 el grado de cristalinidad muestra un decremento para todos los nanocompuestos respecto a G15, debido al mismo fenómeno explicado para G30.

**Tabla 6.3 T<sub>m</sub>, T<sub>c</sub> y grado de cristalinidad de los nanocompuestos de matriz G15**

Nanocompuesto matriz G15	T <sub>m</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)	Grado de cristalinidad (X <sub>c</sub> )
G15	163.82	119.16	58.44
G15-C <sub>4</sub>	163.72	120.48	38.59
G15-A <sub>15</sub> -C <sub>4</sub>	163.16	118.04	39.77
G15-A <sub>25</sub> -C <sub>4</sub>	162.20	118.69	42.26
G15-C <sub>6</sub>	163.33	122.37	37.83
G15-A <sub>15</sub> -C <sub>6</sub>	162.37	118.67	42.43
G15-A <sub>25</sub> -C <sub>6</sub>	162.02	117.71	41.31
G15-C <sub>10</sub>	164.31	120.08	36.25
G15-A <sub>15</sub> -C <sub>10</sub>	162.58	118.24	36.87
G15-A <sub>25</sub> -C <sub>10</sub>	161.85	117.82	41.84

Como conclusión se puede establecer que la caracterización mediante DSC mostró que no existe un cambio significativo en T<sub>m</sub> para los nanocompuestos, lo que indica que la nanoarcilla y el PP-g-DMAEE no tuvieron efecto sobre la estructura cristalina del PP. La T<sub>c</sub> se incrementó al adicionar la nanoarcilla sin PP-g-DMAEE, ya que las partículas nanométricas actúan como agentes de nucleación, facilitando el proceso de cristalización heterogénea. Sin embargo, cuando se adiciona el agente compatibilizante se observa un ligero decremento de T<sub>c</sub>, éste podría deberse a la intercalación/exfoliación que el PP-g-DMAEE genera en la nanoarcilla debido a que restringe la movilidad de la cadena polimérica cristalizable. Además todos los nanocompuestos muestran un decremento en el grado de cristalinidad respecto a su matriz. Este comportamiento se observó tanto para los nanocompuestos de matriz G30 como los de G15.

## 6.6 Longitud promedio de la fibra de vidrio

Con la finalidad de corroborar el rompimiento que sufre la fibra de vidrio debido al esfuerzo de corte que se genera durante la elaboración de los nanocompuestos, se determinó la longitud promedio de la fibra de vidrio.



La Tabla 6.4 muestra la longitud promedio de la fibra de vidrio de algunos nanocompuestos, como es evidente las muestras con G15 presentan menor longitud de fibra de vidrio comparadas con las muestras de G30, esto se debe a que la matriz G15 se preparó a partir de una mezcla 50/50 en peso de G30 y PP en un mono husillo, por lo tanto al ser sometida a un esfuerzo mecánico adicional, los mayores esfuerzos de corte generaron un mayor rompimiento de la fibra de vidrio.

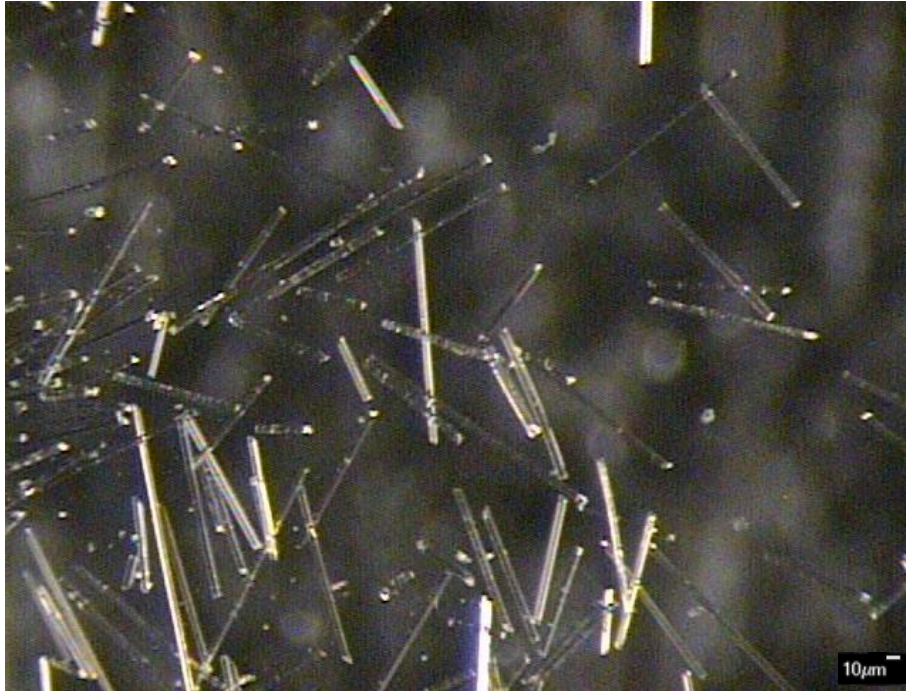
**Tabla 6.4 Longitud promedio de la fibra de vidrio**

Nanocompuesto	Longitud fibra de vidrio ( $\mu\text{m}$ )
G30	585.5
G30-C <sub>6</sub>	429.9
G30-A <sub>15</sub> C <sub>6</sub>	510.7
G15	325.2
G15-C <sub>6</sub>	314.6
G15-A <sub>15</sub> -C <sub>6</sub>	321.8

La Figura 6.17 y 6.18 muestran microfotografías de la fibra de vidrio en la matriz G30 y G15, respectivamente, en una escala de 40x, donde se puede observar que existe menor tamaño de fibra en G15 respecto a G30.



**Figura 6.17 Imagen de la fibra de vidrio de la matriz G30**



*Figura 6.18 Imagen de la fibra de vidrio de la matriz G15*

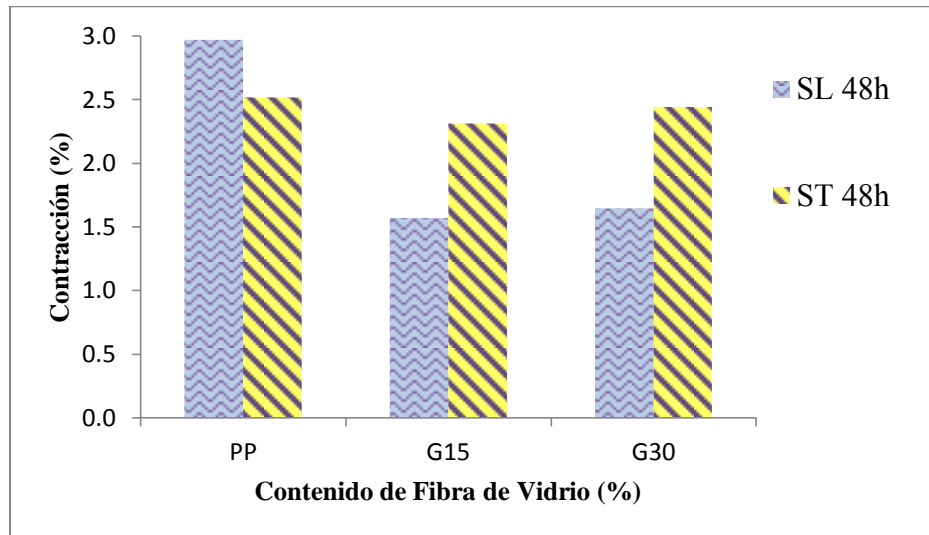
## 6.7 Contracción diferencial

La contracción en moldeo por inyección está influenciada tanto por el material a procesar como el diseño del molde y las condiciones de procesamiento, por lo que es muy importante un control preciso de éstos para cumplir con requerimientos estrictos, en cuanto a tolerancias dimensionales [11]. Para este estudio, todas las muestras se elaboraron bajo las mismas condiciones de procesamiento para evaluar el efecto, sobre la contracción, de cada uno de los componentes en la muestra.

La Figura 6.19 muestra la contracción tanto en la dirección de flujo (SL), calculada por la Ec. 5.3, como en dirección transversal (ST), de acuerdo a la Ec. 5.2, de las probetas inyectadas con PP sin carga y con 15 y 30% de fibra de vidrio (G15 y G30) después de 48 horas de ser moldeadas. Como se puede observar el PP sin carga muestra una contracción en SL y ST de 2.97 y 2.52% respectivamente. Las piezas moldeadas a partir de polímeros semicristalinos, como el PP, generalmente muestran contracción diferencial, lo que significa que habrá una cantidad diferente de contracción en SL y en ST. El PP sin carga se contrae más en la SL que en ST generando una contracción diferencial que resulta de la orientación molecular durante el llenado y la relajación en el enfriamiento de la resina sin

carga; esta relajación de la orientación tiende a producir más contracción en dirección flujo que en la dirección transversal [9, 79].

Además, la contracción se ve influida por el comportamiento característico de polímeros semicristalinos y está relacionado con la disminución del volumen que dichos polímeros presentan durante el enfriamiento, debido a la formación de cristales [58].

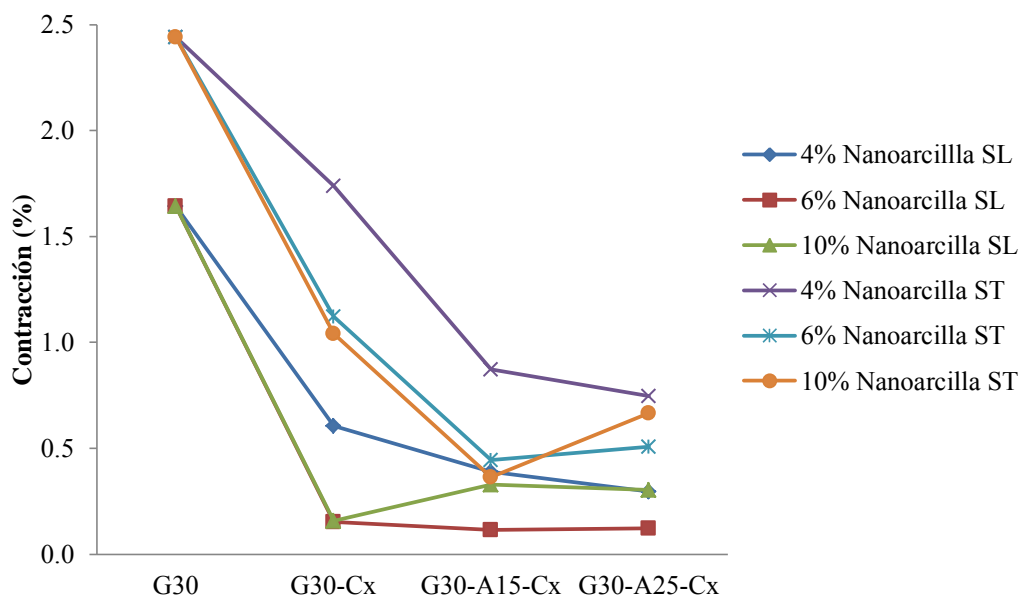


**Figura 6.19** Contracción en dirección flujo (SL) y dirección transversal (ST) del PP, G15 y G30 para 48 h

En cuanto al comportamiento de estos materiales cuando se incrementa el contenido de fibra de vidrio, se observa para el G15 una contracción a las 48 h en SL de 1.57% y en ST de 2.31%; para G30 en SL de 1.64% y en ST de 2.44; por lo que es evidente que en las muestras que contienen fibra de vidrio la contracción en ST es mayor que en SL. Este comportamiento se debe, principalmente, a la alta relación de aspecto (l/d) que tiene la fibra de vidrio, la cual se orienta en la dirección del flujo durante el llenado del molde, y ya que esta no sufre relajación durante el enfriamiento se restringe la contracción del polímero a lo largo del eje longitudinal axial de la fibra, disminuyendo la contracción en SL e incrementando la contracción en ST [9].

En la Figura 6.20 se muestra la contracción a las 48 h en dirección flujo y transversal para las muestras elaboradas con la matriz de G30, variando el contenido de nanoarcilla y agente compatibilizante. Como es evidente para todas las muestras la contracción en dirección transversal es mayor que la contracción en dirección flujo, este comportamiento es

contrario al observado para PP sin carga, y se debe a la presencia de fibra de vidrio y nanoarcilla, lo cual disminuye la contracción en SL.



**Figura 6.20** Contracción a las 48 h en dirección flujo y transversal para los diferentes nanocompuestos con matriz G30

La contracción en SL para G30-C<sub>4</sub>, G30-C<sub>6</sub> y G30-C<sub>10</sub> disminuye en un 63.2, 90.7 y 90.3% respecto a la de G30. Para la dirección transversal la disminución es de 28.8, 54 y 57.3% respectivamente. Las cargas y rellenos en su mayoría son inorgánicos por lo que tienen relativamente bajos coeficientes de expansión térmica, por lo tanto tienden a contraerse menos que la matriz polimérica a la cual se añadieron. La combinación de una carga micrométrica y otra nanométrica afectan considerablemente la contracción, debido tanto al tamaño como a la relación de aspecto de ambas cargas, donde la dirección flujo es la que presenta su mayor decremento; este comportamiento se podría atribuir principalmente a que la adición de pequeñas cantidades de cargas no fibrosas, tales como hojuelas o laminillas, en este caso la nanoarcilla en un plástico semicristalino, tiende a disminuir la contracción diferencial y, por lo tanto, la tendencia al alabeo [9]. De ahí que se presente la disminución de la contracción en SL y ST en estos nanocompuestos formados con la arcilla en la matriz G30.

La contracción en SL, para los nanocompuestos de matriz G30, cuando se le adiciona PP-g-DMAEE al 15% y variando el contenido de nanoarcilla: G30-A<sub>15</sub>-C<sub>4</sub>, G30-A<sub>15</sub>-C<sub>6</sub> y G30-A<sub>15</sub>-C<sub>10</sub> muestra un decremento del 76.3, 93.1 y 80% respecto al G30; para ST la disminución es de 64.2, 81.8 y 85% respectivamente. Es evidente que la adición del agente compatibilizante disminuyó en gran medida la contracción, observándose una clara tendencia hacia una contracción un poco más isotrópica. El decremento de la contracción, en ambos sentidos, se puede justificar debido a que existe un menor contenido de matriz polimérica, así como al incremento del contacto interfacial entre la nanoarcilla y la matriz polimérica promovido por el PP-g-DMAEE, además de la forma no isotrópica de esta carga [80].

Además, el agente compatibilizante al promover la exfoliación/intercalación de la nanoarcilla, provoca una disminución de la energía superficial de la organoarcilla y aumenta la miscibilidad con la matriz polimérica [25], esto puede explicar la disminución de la contracción diferencial cuando se encuentra presente el agente compatibilizante respecto a los nanocompuestos sin compatibilizante.

La contracción ST y SL para los nanocompuestos elaborados con 25% de agente compatibilizante (A<sub>25</sub>) es muy similar que la de los nanocompuestos con A<sub>15</sub>, por lo que se puede considerar que, en general, las muestras con A<sub>15</sub> presentaron la menor contracción en ambos sentidos del flujo y que, un incremento en el contenido de agente compatibilizante no disminuye de manera considerable la contracción.

Un mal entendido común es pensar que los valores listados de la contracción en las hojas de datos técnicos de los materiales son una indicación directa del alabeo potencial de la parte moldeada. Otra manera de abordarlo ha sido considerar la contracción diferencial obtenida de restar a la contracción en la dirección de flujo la contracción en la dirección transversal [9].

La Tabla 6.5, muestra la contracción en dirección flujo y transversal a las 48 h para todos los compuestos elaborados con G30 y el PP; así como la contracción diferencial calculada de acuerdo a la Ec. 5.4, reportada por Fischer J. M. [9].

**Tabla 6.5 Contracción SL, ST y diferencial de los nanocompuestos de matriz G30**

Nanocompuesto	Contracción (%)		Contracción diferencial (%)
	SL	ST	(SL – ST)
PP	2.97	2.52	0.45
G30	1.64	2.44	-0.8
G30-C <sub>4</sub>	0.60	1.74	-1.14
G30-A <sub>15</sub> -C <sub>4</sub>	0.39	0.87	-0.48
G30-A <sub>25</sub> -C <sub>4</sub>	0.30	0.75	-0.45
G30-C <sub>6</sub>	0.15	1.12	-0.97
G30-A <sub>15</sub> -C <sub>6</sub>	0.11	0.44	-0.33
G30-A <sub>25</sub> -C <sub>6</sub>	0.12	0.51	-0.39
G30-C <sub>10</sub>	0.16	1.04	-0.88
G30-A <sub>15</sub> -C <sub>10</sub>	0.33	0.37	-0.04
G30-A <sub>25</sub> -C <sub>10</sub>	0.31	0.67	-0.36

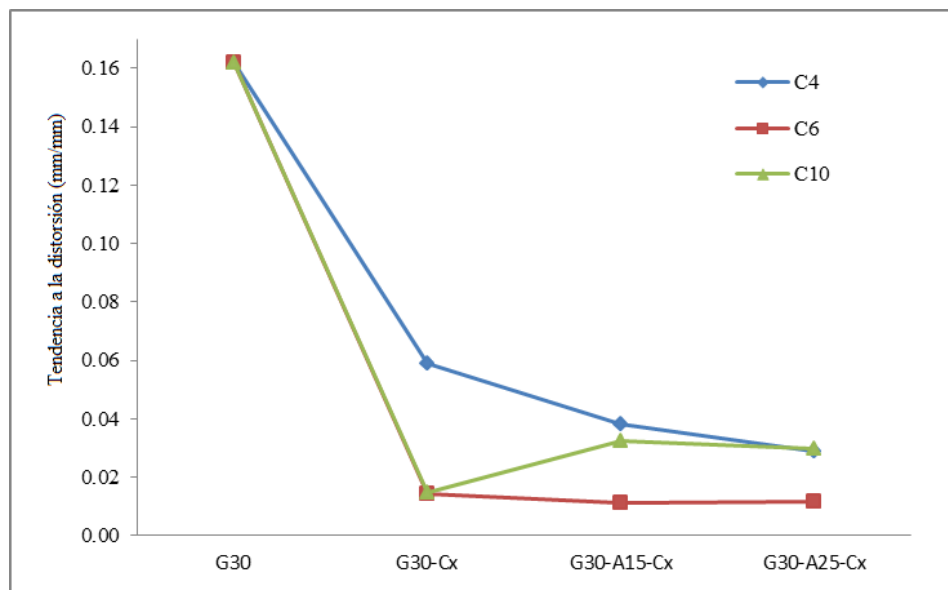
Como puede observarse un valor negativo indica que la contracción en ST es mayor que en SL, todos los nanocompuestos muestran este comportamiento, solo el PP muestra un valor positivo; por otro lado, un valor absoluto menor, indicará una tendencia hacia una contracción más isotrópica. En general, es evidente que en los nanocompuestos con 25% de agente compatibilizante no decrece significativamente la contracción diferencial comparado con los que contienen 15% de éste, por lo que se considera suficiente adicionar 15% de agente compatibilizante para reducir la contracción diferencial.

Comparando la muestra G30-A<sub>15</sub>-C<sub>6</sub> con G30-A<sub>15</sub>-C<sub>10</sub>, esta última presenta menor contracción diferencial respecto a la primera, pero comparando los porcentajes de SL de cada una de ellas, la muestra G30-A<sub>15</sub>-C<sub>6</sub> tiene menor contracción en SL, 0.11%, con respecto a G30-A<sub>15</sub>-C<sub>10</sub> que es de 0.33%. Por otra parte, la contracción en ST es muy similar ya que en G30-A<sub>15</sub>-C<sub>10</sub> es de 0.37% y para G30-A<sub>15</sub>-C<sub>6</sub> es de 0.44%; por lo que aunque G30-A<sub>15</sub>-C<sub>10</sub> presenta un menor valor de contracción diferencial, se puede considerar que la disminución en la contracción en SL y ST es mayor para G30-A<sub>15</sub>-C<sub>6</sub>. Dejando claro que el tener valores pequeños de contracción diferencial no necesariamente indica que esa muestra sea la que menor contracción presenta en ambos sentidos.



La Figura 6.21 muestra la tendencia a la distorsión para los nanocompuestos con matriz de G30 de acuerdo a la Ec. 5.5 reportada en LATI High Performance Thermoplastics [53]. Esta tendencia a la distorsión se interpreta como la resta de WL menos WT que son dos parámetros que están midiendo el cambio en la longitud en la dirección flujo respecto a la transversal (WL) calculada por la Ec. 5.6 y el cambio en la longitud en la dirección transversal respecto a la de flujo (WT) calculada por la Ec. 5.7, este parámetro nos relaciona los valores reales, en unidades de longitud, que está contrayendo la pieza moldeada y no en porcentaje, como lo hace la contracción diferencial.

Tomando los valores de la contracción diferencial para G30, G30-C<sub>6</sub> y G30-A<sub>15</sub>-C<sub>6</sub>, éstos son de 0.8, 0.97 y 0.33% respectivamente, si no se conocieran los valores de SL y ST, podría confundirse este porcentaje y pensar que la muestra G30-C<sub>6</sub> presenta una mayor tendencia a la distorsión o alabeo ya que tiene un mayor porcentaje de contracción diferencial. Pero si comparamos la tendencia a la distorsión o alabeo (WL-WT) de estos nanocompuestos que es de 0.162, 0.0144 y 0.0109 respectivamente, esto indica que el de menor valor, en este caso, G30-A<sub>15</sub>-C<sub>6</sub> tiene una mayor estabilidad dimensional, y que en la G30-C<sub>6</sub> su tendencia al alabeo es menor que G30, aunque este último presente menor contracción diferencial; esto se debe a que al tratarse la contracción diferencial en porcentaje, considerando las dimensiones de la muestra, cambios muy pequeños en longitud representan un porcentaje alto, pero no necesariamente generan un alabeo crítico. Es evidente, en la Figura 6.21 que la menor tendencia a la distorsión la muestran los nanocompuestos con 6% de nanoarcilla.



**Figura 6.21** Tendencia a la distorsión a las 48 h para los nanocompuestos con matriz G30

La Figura 6.22 muestra la contracción a las 48 h en dirección flujo y transversal para las muestras elaboradas con la matriz G15 variando el contenido de nanoarcilla y agente compatibilizante, se observa el mismo comportamiento que en los nanocompuestos preparados con la matriz G30, aunque el porcentaje de decremento es menor respecto a éstos. La contracción en SL conforme se adiciona la nanoarcilla ya sea al 4, 6 y 10% la contracción disminuye en un 51.7, 56.6 y 83.3% respecto a G15. La contracción en ST es de 7.3, 4.3 y 41.9% respectivamente.

La contracción en SL para los nanocompuestos G15-A<sub>25</sub>-C<sub>4</sub>, G15-A<sub>25</sub>-C<sub>6</sub> y G15-A<sub>25</sub>-C<sub>10</sub>, muestra un decremento del 79.6, 57.1 y 87.6% respecto a G15; la contracción en dirección transversal siguiendo el mismo orden es de 18.3, 18.3 y 60.9%, respectivamente. Un comportamiento similar y con valores cercanos se obtiene cuando se agrega el agente compatibilizante al 15%. Como se observa en los nanocompuestos en cuanto se adiciona la nanoarcilla y el agente compatibilizante la contracción tiende a ser más isotrópica.



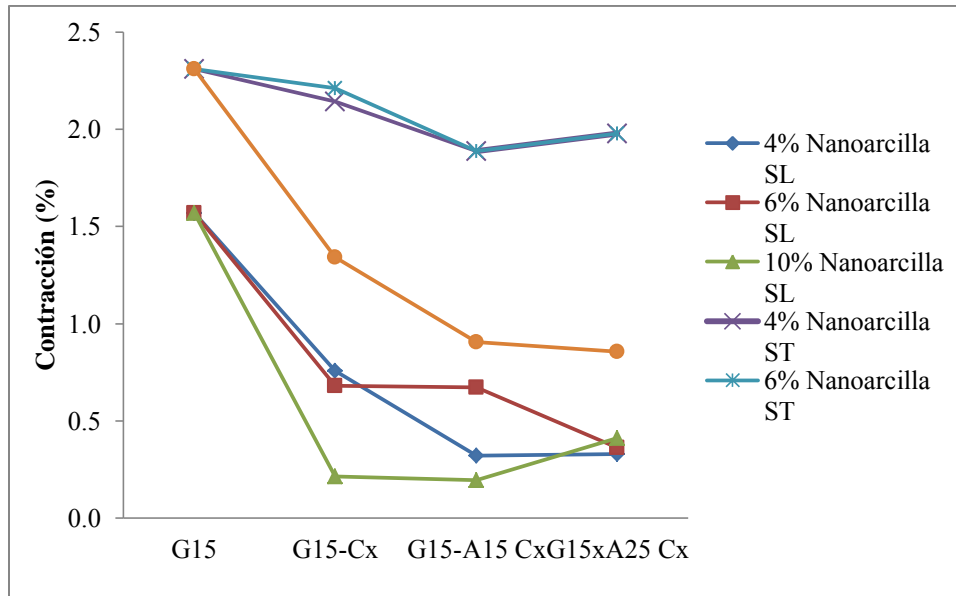


Figura 6.22 Contracción en 48 h en SL y ST para los nanocompuestos con matriz G15

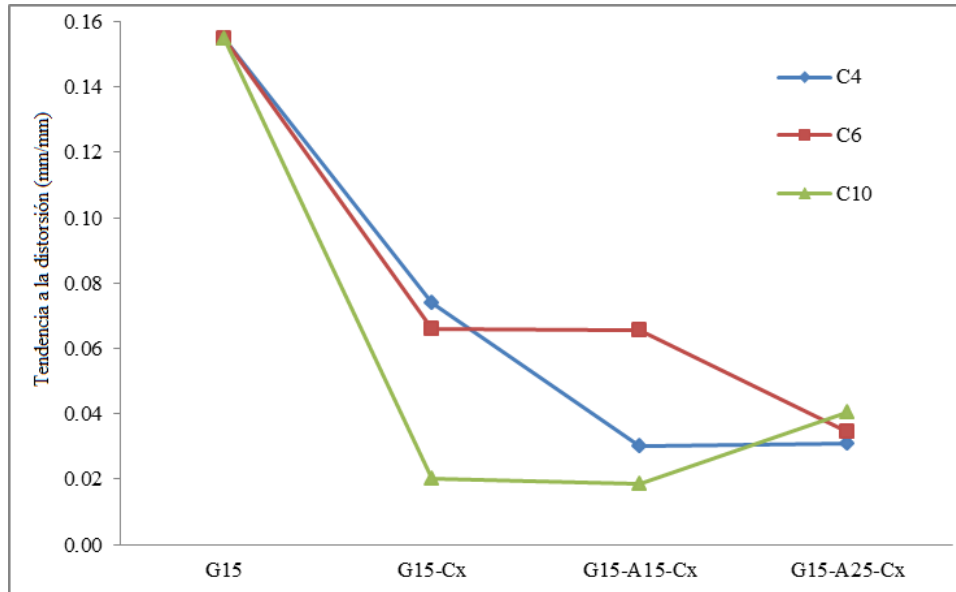
La Tabla 6.6, muestra la contracción en dirección flujo y transversal a las 48 h para todos los compuestos elaborados con G15, así como la contracción diferencial calculada de acuerdo la Ec. 5.4 reportada por Fischer J. M [9].

Tabla 6.6 Contracción SL, ST y diferencial de los nanocompuestos de matriz G15

Nanocompuesto	Contracción (%)		Contracción diferencial (%) (SL – ST)
	SL	ST	
G15	1.57	2.31	-0.74
G15-C <sub>4</sub>	0.76	2.14	-1.38
G15-A <sub>15</sub> -C <sub>4</sub>	0.32	1.89	-1.57
G15-A <sub>25</sub> -C <sub>4</sub>	0.33	1.98	-1.65
G15-C <sub>6</sub>	0.68	2.21	-1.53
G15-A <sub>15</sub> -C <sub>6</sub>	0.67	1.89	-1.22
G15-A <sub>25</sub> -C <sub>6</sub>	0.36	1.98	-1.62
G15-C <sub>10</sub>	0.22	1.34	-1.12
G15-A <sub>15</sub> -C <sub>10</sub>	0.20	0.91	-0.71
G15-A <sub>25</sub> -C <sub>10</sub>	0.41	0.86	-0.44

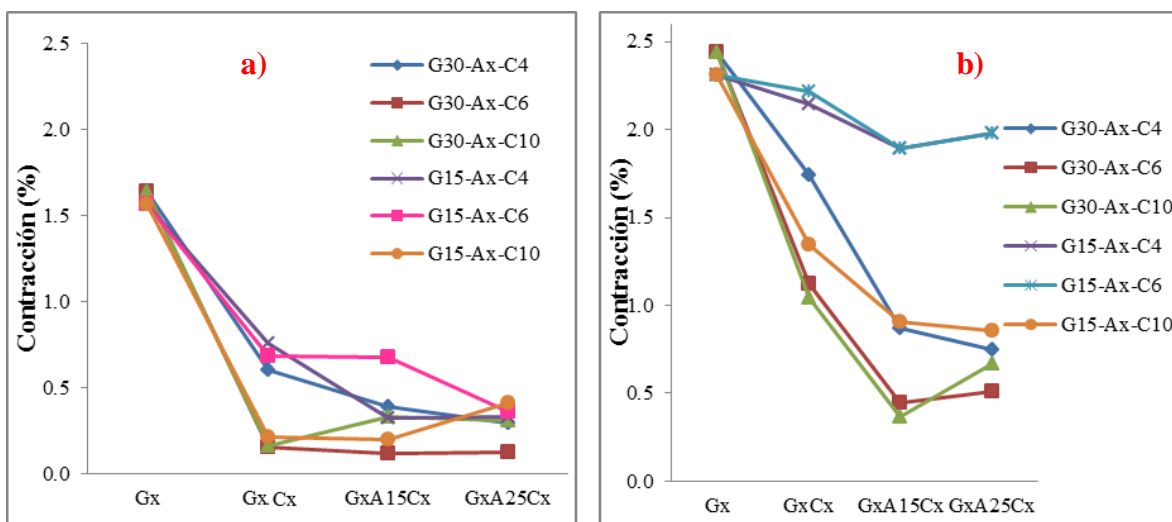
Los nanocompuestos con matriz G15 presentan mayor contracción diferencial que los de matriz G30, esto puede generar una mayor tendencia al alabeo o distorsión de las piezas inyectadas.

La Figura 6.23 muestra la tendencia a la distorsión para los nanocompuestos con matriz G15 de acuerdo a la Ec. 5.5 reportada en LATI High Performance Thermoplastics [53], donde los nanocompuestos G15-C<sub>10</sub> y G15-A<sub>15</sub>-C<sub>10</sub> son los que menor tendencia a la distorsión presentan, por efecto del mayor contenido de arcilla.



**Figura 6.23** Tendencia a la distorsión a las 48 h para los nanocompuestos con matriz G15.

En la Figura 6.24 a) se observa el comportamiento de la contracción para la dirección flujo tanto de la matriz de G30 y G15, es evidente que los composites de ambas matrices disminuyen la contracción en dicha dirección siendo el nanocompuesto de G30-A<sub>15</sub>-C<sub>6</sub> el que decrece más en este sentido, y que el resto tiene un comportamiento muy similar entre si. Para el caso de la Figura 6.24 b) se muestra la contracción en la dirección transversal siendo los nanocompuestos formados con la matriz de G30 los que menor contracción en dirección transversal (ST) presentan y los de la matriz de G15 tiene una mayor contracción en dicho sentido, esto puede deberse principalmente, a que en los refuerzos de un compuesto, en este caso la fibra de vidrio, es muy importante la longitud media de la fibra después de su procesamiento y, debe recordarse que la matriz G15 se preparó en extrusor mono husillo una mezcla 50/50 en peso del G30 con el PP, por lo pudiera esperarse que en dichos nanocompuestos la longitud media de la fibra sería menor que la de los de G30 [81], lo que explicaría que presenten una mayor contracción en ST que los compuestos preparados con G30.



**Figura 6.24** Contracción a las 48 h para los nanocompuestos con matriz G15 y G30 a) en dirección flujo, SL y b) en dirección transversal, ST

En resumen se puede decir que los nanocompuestos que incorporan el PP-g-DMAEE, fibra de vidrio y nanoarcillas como refuerzos muestran menor contracción diferencial y una menor tendencia a la distorsión que los polímeros reforzados con fibra de vidrio convencionales, lo que por ende se traduce en una mejora en la estabilidad dimensional. Además se observa un comportamiento similar y con valores cercanos cuando se agrega el agente compatibilizante al 15 o 25%, por lo que es suficiente agregar el 15% de PP-g-DMAEE. Los nanocompuestos de matriz G30 mostraron menor contracción diferencial y una menor tendencia a la distorsión que los nanocompuestos de matriz G15, esto se atribuye a una menor longitud de la fibra de vidrio y mayor grado de cristalinidad de la matriz G15.

### 6.8 Análisis Termogravimétrico (TGA)

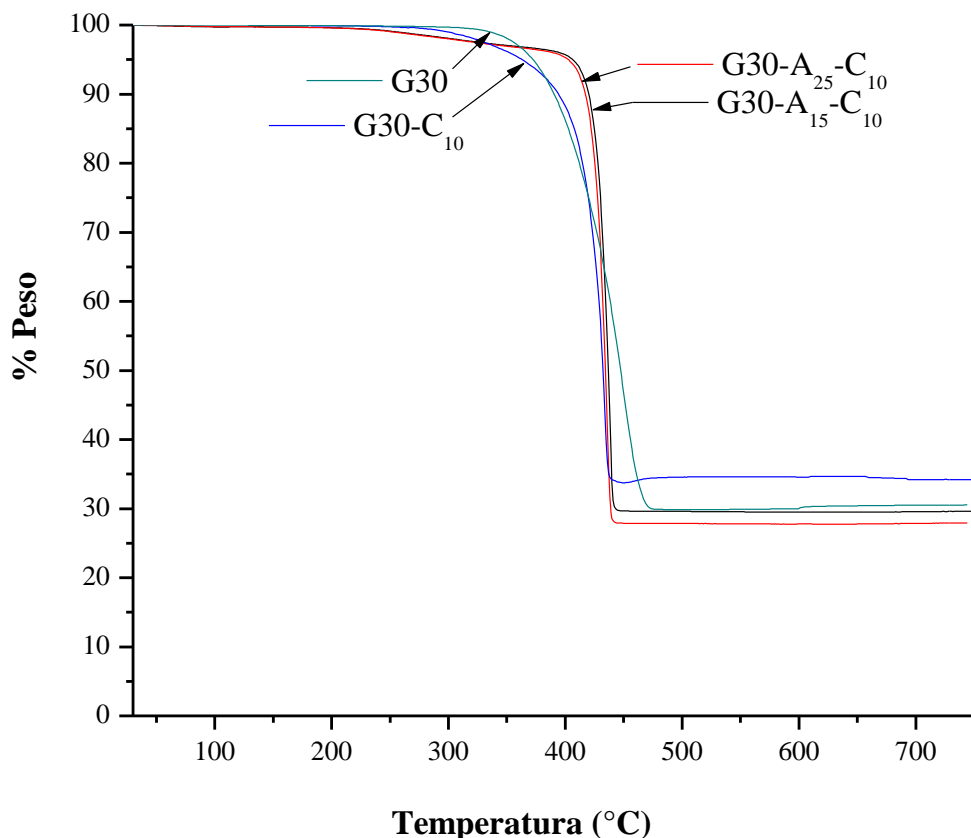
Con el fin de investigar el efecto que tiene la presencia de las cargas y el agente compatibilizante sobre la estabilidad térmica del PP con fibra de vidrio, se analizaron muestras con diferentes contenidos de carga nanométrica, con y sin agente compatibilizante.

La Figura 6.25 muestra las curvas de TGA para los nanocompuestos de matriz G30-A<sub>x</sub>-C<sub>10</sub>, en la cual se observa la estabilidad térmica para todas las muestras, el porcentaje en peso de las muestras se redujo de forma continua debido a la pérdida de masa en función de la

temperatura, el residuo corresponde al contenido de carga inorgánica; es evidente que la incorporación de nanoarcilla y PP-g-DMAEE dio lugar a una mejora en la estabilidad térmica. La muestra G30 es la que menor estabilidad térmica presenta en el inicio de la descomposición, G30-C<sub>10</sub> presenta una estabilidad ligeramente mayor que la matriz, esto se debe a que la adición de especies inorgánicas que tienen buena estabilidad térmica promueven una mejora en esta propiedad [66]. Por otra parte, G30-A<sub>15</sub>-C<sub>10</sub> y G30-A<sub>25</sub>-C<sub>10</sub> son los que presentan mayor estabilidad térmica, teniendo un comportamiento muy similar, esto podría atribuirse la intercalación/exfoliación de las nanocapas de arcilla (ver figuras 6.6 a 6.8) y a la interacción entre los grupos polares sobre la superficie de la nanoarcilla y los grupos polares del PP-g-DMAEE [66, 82].

La pérdida en peso desde 70 y hasta el 30-35% se presenta en el intervalo de temperatura de 420 a 450 °C observándose un comportamiento similar para todos los nanocompuestos. Por arriba de esa temperatura se observa un % de peso constante que corresponde al contenido de carga inorgánica presente en cada muestra (residuo inorgánico: fibra de vidrio y nanoarcilla).

Este comportamiento se observó para todos los nanocompuestos con matriz G30 con 4, 6 y 10% nanoarcilla y con 15 y 25% de agente compatibilizante.



**Figura 6.25** Análisis termogravimétrico de nanocompuestos G30-A<sub>x</sub>-C<sub>10</sub>

La Tabla 6.7 muestra la temperatura a la cual se presenta el 5, 10 y 30% de pérdida en peso para los nanocompuestos de matriz G30. La temperatura de degradación, cuando existe una pérdida en peso del 5% ( $T_{(-5\%)}$ ) en G30-C<sub>10</sub>, se reduce en 2.4% respecto a la  $T_{(-5\%)}$  de G30, pero para G30-A<sub>15</sub>-C<sub>10</sub> y G30-A<sub>25</sub>-C<sub>10</sub> esta  $T_{(-5\%)}$  se incrementa en 8.9 y 8% respectivamente. Para  $T_{(-10\%)}$  de G30-C<sub>10</sub>, G30-A<sub>15</sub>-C<sub>10</sub> y G30-A<sub>25</sub>-C<sub>10</sub> se incrementa en 0.7, 6.4 y 6.6% respecto a  $T_{(-10\%)}$  de G30, lo cual confirma una mejora en la estabilidad térmica respecto a la matriz G30. Se observa un comportamiento similar para contenidos de PP-g-DMAEE del 15 o 25%. Para la  $T_{(-30\%)}$  su valor es muy similar entre todas las muestras, esto se debe a que en este % de pérdida en peso toda materia volátil ha sido eliminada de la muestra.

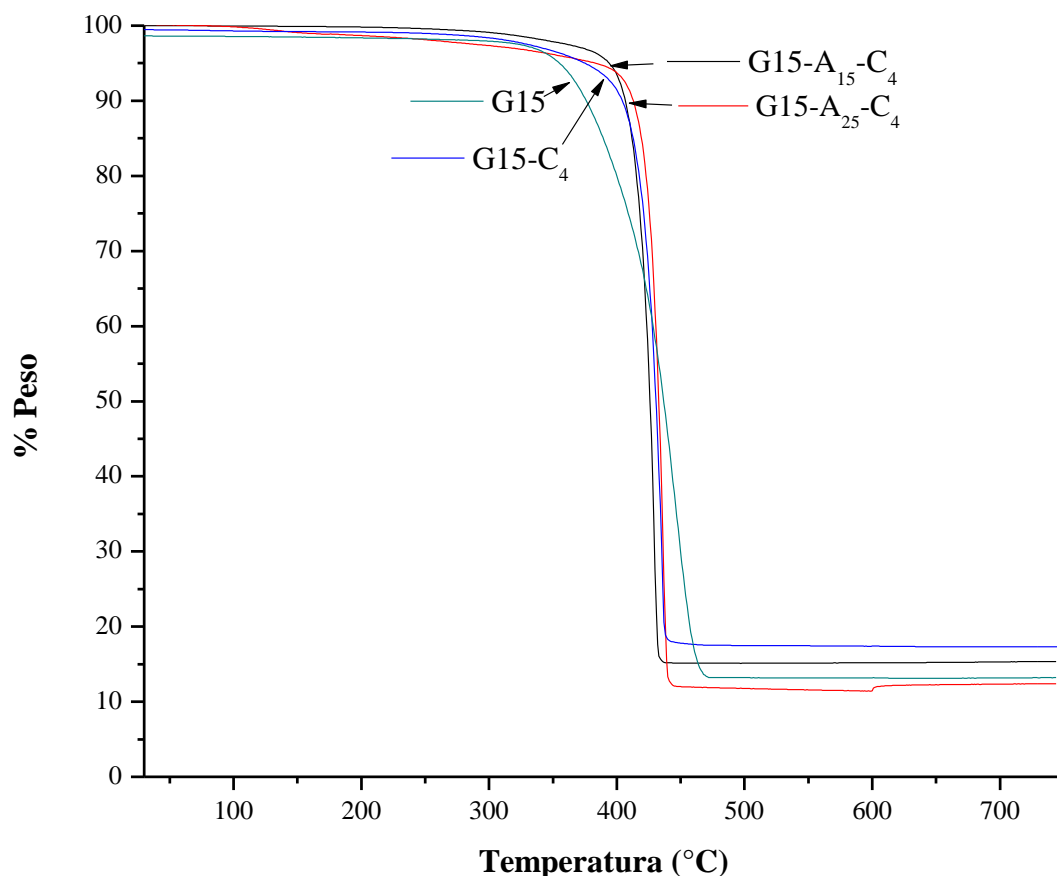
Este comportamiento se presenta para el resto de nanocompuestos con matriz G30 variando el contenido de nanoarcilla y PP-g-DMAEE.

**Tabla 6.7 Temperaturas para las pérdidas en peso de 5, 10 y 30% de nanocompuestos de matriz G30**

Nanocompuesto	T <sub>(-5%)</sub> (°C)	T <sub>(-10%)</sub> (°C)	T <sub>(-30%)</sub> (°C)
G30	372	391	429
G30 -C <sub>4</sub>	416	426	439
G30-A <sub>15</sub> -C <sub>4</sub>	407	417	429
G30-A <sub>25</sub> -C <sub>4</sub>	409	417	429
G30 -C <sub>6</sub>	376	404	431
G30-A <sub>15</sub> -C <sub>6</sub>	408	412	428
G30-A <sub>25</sub> -C <sub>6</sub>	381	407	426
G30 -C <sub>10</sub>	363	394	423
G30-A <sub>15</sub> -C <sub>10</sub>	405	416	428
G30-A <sub>25</sub> -C <sub>10</sub>	402	417	429

La Figura 6.26 muestra los termogramas del TGA para los nanocompuestos G15-A<sub>x</sub>-C<sub>4</sub>. La muestra G15 es la que menor estabilidad térmica presenta en el inicio de la descomposición. Las muestras G15-C<sub>4</sub>, G15-A<sub>15</sub>-C<sub>4</sub> y G30-A<sub>25</sub>-C<sub>4</sub> presentan una estabilidad térmica similar, mayor a la de G15, esto demuestra que la incorporación de la arcilla mejoró la estabilidad térmica; aunque no existe una diferencia significativa al agregar el PP-g-DMAEE.

La pérdida en peso desde 70 y hasta el 30-35% se presenta en el intervalo de temperatura de 420 a 450 °C observándose un comportamiento similar para todos los nanocompuestos. Por arriba de esa temperatura se observa un % de peso constante que corresponde al contenido de carga inorgánica presente en cada muestra.



**Figura 6.26** Análisis termogravimétrico de los nanocompuestos G15-A<sub>x</sub>-C<sub>4</sub>

De manera análoga a los nanocompuestos de G30, en la Tabla 6.8 se muestra la temperatura a la cual se presenta el 5, 10, y 30% de pérdida de peso para los nanocompuestos de matriz G15. La temperatura cuando existe una pérdida en peso del 5% ( $T_{(-5\%)}$ ) para G15-C<sub>4</sub>, G15-A<sub>15</sub>-C<sub>4</sub> y G15-A<sub>25</sub>-C<sub>4</sub> se incrementa en 4.7, 8.5 y 4.7% respecto a  $T_{(-5\%)}$  de G15.

Para  $T_{(-10\%)}$  de G15-C<sub>4</sub>, G15-A<sub>15</sub>-C<sub>4</sub> y G15-A<sub>25</sub>-C<sub>4</sub> se incrementa en 6.8, 6.8 y 8.4% respecto a  $T_{(-10\%)}$  de G15. Para a  $T_{(-30\%)}$  su valor es muy similar entre este conjunto de muestras, esto se debe a que en este % de pérdida de peso todo materia volátil ha sido eliminada de la muestra.

Este comportamiento se presenta para el resto de nanocompuestos con matriz G15 variando el contenido de nanoarcilla y PP-g-DMAEE.

**Tabla 6.8 Temperaturas para las pérdidas en peso de 5, 10 y 30% de nanocompuestos de matriz G15**

Nanocompuesto	T <sub>(-5%)</sub> (°C)	T <sub>(-10%)</sub> (°C)	T <sub>(-30%)</sub> (°C)
G15	363	380	418
G15 -C <sub>4</sub>	380	406	424
G15-A <sub>15</sub> -C <sub>4</sub>	394	406	420
G15-A <sub>25</sub> -C <sub>4</sub>	380	412	427
G15 -C <sub>6</sub>	378	408	420
G15-A <sub>15</sub> -C <sub>6</sub>	409	419	430
G15-A <sub>25</sub> -C <sub>6</sub>	405	418	429
G15 -C <sub>10</sub>	412	420	428
G15-A <sub>15</sub> -C <sub>10</sub>	404	419	431
G15-A <sub>25</sub> -C <sub>10</sub>	399	415	428

En resumen, mediante TGA se evaluó la estabilidad térmica de los nanocompuestos donde la incorporación de nanoarcilla parece mejorar la estabilidad térmica del material en comparación a la matriz (G30 y/o G15). Pero adicionar PP-g-DMAEE la mejora aún más. Lo anterior podría atribuirse a una mejor interacción carga- matriz cuando el agente compatibilizante se encuentra presente, debido a la intercalación/exfoliación de las nanocapas de arcilla y a la interacción entre los grupos polares sobre la superficie de ésta y los grupos polares del PP-g-DMAEE. Además, no existe una marcada diferencia al agregar 15 o 25% del compatibilizante. Los nanocompuestos de matriz G30 presentaron mayor estabilidad térmica que los de G15 debido a un mayor contenido de carga inorgánica.

## 6.9 Propiedades mecánicas

Los nanocompuestos basados en arcillas suelen presentar mejoras en las propiedades físico mecánicas con respecto a su matriz polimérica, por lo que las propiedades mecánicas de módulo de flexión y resistencia a la tensión fueron evaluadas para estudiar el efecto de la adición de la nanoarcilla y el agente compatibilizante en la matriz de PP con fibra de vidrio. Una mejora en el módulo de los nanocompuestos se debe a una mayor intercalación/exfoliación de la arcilla, lo cual incrementa el área superficial de la arcilla en contacto con el polímero limitando la movilidad de las cadenas y por lo tanto, incrementando su rigidez o módulo [83]. La resistencia a la tensión y el módulo de flexión se incrementan con mayor contenido de fibra de vidrio y arcilla en los compuestos de PP; lo



cual está relacionado con las propiedades reforzante de este tipo de carga inorgánica [43, 51].

### 6.9.1 Módulo de flexión

El efecto de la nanoarcilla y del agente compatibilizante sobre el módulo de flexión de los nanocompuestos tanto de matriz G30 como de G15 se evaluó de acuerdo a la Ec. 5.9 y se reporta en la Tabla 6.9.

Los nanocompuestos G30-C<sub>4</sub>, G30-C<sub>6</sub> y G30-C<sub>10</sub> presentan un incremento en el módulo de flexión comparados con G30, debido a la adición de la nanoarcilla. El efecto de la adición del compatibilizante, PP-g-DMAEE, sobre el módulo de flexión se evaluó variando el contenido en 15 y 25% de éste con 4, 6 y 10% de arcilla. Se observó un incremento del módulo respecto a la matriz G30 y a los nanocompuestos sin compatibilizar, esto se atribuye a la intercalación/exfoliación de las nanocapas de la arcilla en la matriz, lo que provoca una restricción en la movilidad de las cadenas del polímero sometidas a una carga. La orientación de la arcilla y de las cadenas del polímero respecto a la dirección de carga también puede contribuir al efecto de reforzamiento [51].

Los nanocompuestos G15-C<sub>4</sub>, G15-C<sub>6</sub> y G15-C<sub>10</sub> muestran mayor módulo de flexión comparados con G15, sin embargo presentan un menor % de aumento comparados con los nanocompuestos de matriz G30, esto podría atribuirse al menor contenido de fibra de vidrio así como, a una disminución en la longitud de ésta [84]. Para los nanocompuestos de matriz G15 con PP-g-DMAEE también aumenta el módulo de flexión respecto a G15, debido a la intercalación/exfoliación de la nanoarcilla en la matriz polimérica.

El contenido de PP-g-DMAEE ya sea del 15 o 25%, en general, no marcó una diferencia significativa en el módulo de flexión ya sea en la matriz G30 ó G15.

**Tabla 6.9 Módulo de flexión de los nanocompuestos**

Nanocompuesto	Módulo de flexión (Gpa)	Incremento respecto a G30 (%)
G30	2.73	-
G30-C <sub>4</sub>	3.70	35.53
G30-A <sub>15</sub> -C <sub>4</sub>	3.79	38.83
G30-A <sub>25</sub> -C <sub>4</sub>	3.67	34.43
G30-C <sub>6</sub>	3.62	32.60
G30-A <sub>15</sub> -C <sub>6</sub>	4.22	54.58
G30-A <sub>25</sub> -C <sub>6</sub>	3.99	46.15
G30-C <sub>10</sub>	3.32	21.61
G30-A <sub>15</sub> -C <sub>10</sub>	3.85	41.03
G30-A <sub>25</sub> -C <sub>10</sub>	4.34	58.97
		<b>Incremento respecto a G15 (%)</b>
G15	2.12	-
G15-C <sub>4</sub>	2.30	8.49
G15-A <sub>15</sub> -C <sub>4</sub>	2.42	14.15
G15-A <sub>25</sub> -C <sub>4</sub>	2.35	10.85
G15-C <sub>6</sub>	2.32	9.43
G15-A <sub>15</sub> -C <sub>6</sub>	2.52	18.87
G15-A <sub>25</sub> -C <sub>6</sub>	2.56	20.75
G15-C <sub>10</sub>	2.32	9.43
G15-A <sub>15</sub> -C <sub>10</sub>	2.49	17.45
G15-A <sub>25</sub> -C <sub>10</sub>	2.60	22.64

### 6.9.2 Resistencia a la tensión

El efecto de la nanoarcilla y del agente compatibilizante sobre la resistencia a la tensión de los nanocompuestos tanto de matriz G30 como de G15 se evaluó y se reporta en la Tabla 6.10.

Los nanocompuestos G30-C<sub>4</sub>, G30-C<sub>6</sub> y G30-C<sub>10</sub> muestran un ligero incremento en la resistencia a la tensión respecto a G30, un comportamiento similar se observó para los

nanocompuestos G15-C<sub>4</sub>, G15-C<sub>6</sub> y G15-C<sub>10</sub> respecto a G15, lo cual indica que la adición de la nanoarcilla no incrementa sustancialmente la resistencia a la tensión.

El efecto de la adición del PP-g-DMAEE sobre la resistencia a la tensión se evaluó variando el contenido en 15 y 25% de éste con 4, 6 y 10% de arcilla. En general, se observó un incremento en la resistencia a la tensión respecto a la matriz G30 y a los nanocompuestos sin compatibilizar; la presencia del compatibilizante promueve la intercalación/exfoliación de las nanocapas de la arcilla en la matriz limitando la movilidad de las cadenas del polímero, lo cual contribuye a su reforzamiento [51]. Se observó que el cambio en contenido de PP-g-DMAEE no muestra una diferencia significativa entre 15 o 25% para los nanocompuestos con 4 y 6% de arcilla. Sin embargo, un decrecimiento en la resistencia a la tensión de G30-A<sub>25</sub>-C<sub>10</sub> respecto a G30-A<sub>15</sub>-C<sub>10</sub> puede atribuirse a la presencia de agregados no exfoliados/intercalados, los cuales pueden promover la disminución de la resistencia a la tensión. A mayores contenidos de arcilla, la viscosidad en fundido es alta lo cual propicia una mala dispersión de la nanoarcilla durante el mezclado en fundido del nanocompuesto arcilla-fibra de vidrio. Además está reportado en la literatura que a contenidos de nanoarcilla cercanos a un 10% predominan las fuerzas de atracción de van der Waals entre las laminillas de la arcilla lo que las mantiene más unidas y dificulta la penetración de las cadenas poliméricas para alcanzar una intercalación o exfoliación [74]. Por otro lado, se sabe que un aglomerado puede actuar como un iniciador de fracturas bajo ciertas condiciones de carga y podría reducir las propiedades mecánicas debido a una falla prematura [51].

Los nanocompuestos G15-C<sub>4</sub>, G15-C<sub>6</sub> y G15-C<sub>10</sub> presentan mayor resistencia a la tensión comparados con G15, sin embargo presentan un menor % de incremento comparados con los nanocompuestos de matriz G30, esto se atribuye a menor contenido de fibra de vidrio y a una disminución en la longitud de ésta [84]. Para los nanocompuestos de matriz G15 con PP-g-DMAEE también incrementan la resistencia a la tensión respecto a G15, debido a la intercalación/exfoliación de la nanoarcilla en la matriz polimérica, aunque tiene un menor porcentaje de incremento que el reportado para los de matriz G30.

**Tabla 6.10 Resistencia a la tensión de los nanocompuestos**

<b>Nanocompuesto</b>	<b>Resistencia a la tensión (Mpa)</b>	<b>Incremento respecto a G30 (%)</b>
G30	43.20	-
G30 -C <sub>4</sub>	46.00	6.49
G30-A <sub>15</sub> -C <sub>4</sub>	50.05	15.86
G30-A <sub>25</sub> -C <sub>4</sub>	47.19	9.25
G30 -C <sub>6</sub>	43.20	0.01
G30-A <sub>15</sub> -C <sub>6</sub>	46.10	6.71
G30-A <sub>25</sub> -C <sub>6</sub>	48.60	12.51
G30 -C <sub>10</sub>	47.26	9.40
G30-A <sub>15</sub> -C <sub>10</sub>	47.47	9.90
G30-A <sub>25</sub> -C <sub>10</sub>	44.17	2.24
		<b>Incremento respecto a G15 (%)</b>
G15	32.02	-
G15 -C <sub>4</sub>	38.30	19.61
G15-A <sub>15</sub> -C <sub>4</sub>	40.32	25.93
G15-A <sub>25</sub> -C <sub>4</sub>	41.80	30.54
G15 -C <sub>6</sub>	33.30	3.99
G15-A <sub>15</sub> -C <sub>6</sub>	38.38	19.86
G15-A <sub>25</sub> -C <sub>6</sub>	37.40	16.80
G15 -C <sub>10</sub>	34.60	8.05
G15-A <sub>15</sub> -C <sub>10</sub>	36.33	13.44
G15-A <sub>25</sub> -C <sub>10</sub>	36.80	14.92

En general, todos los nanocompuestos muestran un incremento en el módulo de flexión y en resistencia a la tensión conforme aumenta el contenido de arcilla respecto a su matriz. Cuando se adiciona PP-g-DMAEE estas propiedades mejoran respecto a los que no contienen el agente compatibilizante, debido a la exfoliación/intercalación de la arcilla en la matriz polimérica y no se observó una diferencia significativa entre contenidos del 15 o 25% de PP-g-DMAEE.

## VII. CONCLUSIONES

- Se obtuvo el compatibilizante PP-g-DMAEE mediante la modificación del PP-g-MA con un amino alcohol.
- Las propiedades de flujo de los nanocompuestos mostraron que el incorporar la nanoarcilla y el PP-g-DMAEE incrementó la viscosidad y, por lo tanto, un decremento en el MFI respecto a la matriz.
- El grado de cristalinidad disminuyó para todos los nanocompuestos respecto a su matriz.
- La estabilidad térmica se mejoró para todos los nanocompuestos sin mostrar diferencias significativas entre el contenido de arcilla y/o de PP-g-DMAEE.
- En todos los nanocompuestos se observó una alta disminución en el porcentaje de contracción diferencial al incorporar la nanoarcilla al PPFV.
- La incorporación de un compatibilizante adecuado genera una menor contracción diferencial y una menor tendencia a la distorsión en piezas inyectadas.
- El nanocompuesto con 15% de PP-g-DMAEE y 6% de nanoarcilla en una matriz de PP con 30% de FV (G30-A<sub>15</sub>-C<sub>6</sub>) fue el que mostró menor contracción en ambas direcciones respecto a su matriz, además de una baja tendencia a la distorsión.
- Los nanocompuestos de matriz de PP con 15% de FV (G15) mostraron una mayor contracción diferencial que los de PP con 30% de FV (G30).
- Los resultados de rayos X mostraron una intercalación/exfoliación de la arcilla atribuida al efecto del PP-g-DMAEE ya sea en G15 ó G30.
- El comportamiento mecánico se mejoró para todos los nanocompuestos estudiados comparados con su matriz.
- En general, el comportamiento físico-mecánico evaluado en los nanocompuestos sugiere que no existe una diferencia significativa al utilizar 15% o 25% de compatibilizante.

## VIII. TRABAJO A FUTURO

En base a los resultados obtenidos en este estudio se proponen las siguientes actividades a futuro para darle continuidad a este tema:

- ✓ Evaluar la contracción diferencial y propiedades físico-mecánicas de nanocompuestos de PP, arcilla, PP-DMAEE y FV, utilizando diferentes contenidos de fibra de vidrio pero con la misma longitud.
- ✓ Realizar la preparación del PP-g-DMAEE, la adición de la arcilla y el PPFV en una sola etapa en el extrusor doble husillo, para disminuir la exposición termo-mecánica de los componentes.
- ✓ Evaluar otro tipo compuestos bifuncionales para modificar el PP-g-MA.
- ✓ Evaluar la contracción volumétrica.

---

---

## IX. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Wing Mai Y. y col., *Polymer Nanocomposites*, Ed. Woodhead Publishing in Materials, (2006).
- [2] López-Quintanilla M. L. y col., J., *J. Appl Polym Sci* (2006), **100**, 4748-4756
- [3] Spencer P. E. y col., *Mech Time Depend Mater* (2008) **12**, 313-327
- [4] Rezanavaz R. y col., *Polymer Composites*, (2010), **31**(6), 1028–1036
- [5] Van Zyl W. E. y col., *Macromol. Mater. Eng.*, (2002), **287**(2), 106-111
- [6] Garcia-Lopez D. y col., *European Polym. J.*, (2003), **39** (5), 945-950
- [7] Kanny K. y col., *J Mater Sci* , (2008), **43**, 7230-7238,
- [8] Sánchez-Valdes S. y col., *Polymer International*, (2010), **59**, 704-711,.
- [9] Fischer J. M., *Handbook of molded parts shrinkage and warpage*, Ed. William Andrew Publishing/Plastics Design Library, (2003).
- [10] Maloy R., *Plastic Part Design for Injection Molding*, Ed. Hanser Gardner Publ, (1994).
- [11] Devesh T., *Practical Guide to Polypropylene*, Ed. Rapra Technology Limited, (2002).
- [12] Mülhaupt R., *Ziegler-Nata catalysis and propylene polymerization, in Polypropylene an A-Z Reference*, Ed. Kluwer Publishers, (1999).
- [13] Graves V., *Polypropylene: A commodity plastic reaches record highs in 1994 production, Modern Plastics Encyclopedia*, Ed. Mc Graw-Hill, (1996).
- [14] Maier C. y Calafut T., *Polypropylene the Definitive User's Guide and Handbook*, Ed. Plastics Desing Library, (1998).
- [15] Keener T. J. y col., *Composites*, (2004), **A** (35), 357-362
- [16] *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Ed. John Wiley & Sons, (2005)
- [17] Pritchard. G., *Plastics Additives*, Ed. Rapra Technology Limited, (2005)
- [18] Callister W., *Ciencia e Ingenieria de los Materiales*, Ed. Reverte, (1998)

- [19] Bikiaris D. N., *J. Appl Polym Sci*, (2006), **100** (4), 2684-2696
- [20] Rivas-Martínez M. J. y col., "*Aplicaciones actuales y futuras de los nanotubos de carbono*," CEIM Confederación Empresarial de Madrid, (2007)
- [21] Paul D. R. y col., *Polymer*, (2008), **49**, 3187-3204
- [22] Pereira C., *Solid State Phenomena*, (2009), **151**, 79-87
- [23] Monccada E., *J. Vitae*, (2007), **14** (2), 114-120
- [24] Hedayati A. y col., *Polymer Composites*, (2009), **30** (2), 1717-1731
- [25] Qian Z. y col., *Polymer Composites*, (2009), **30** (9), 1234-1242
- [26] Zhang Q. y col., *J. Appl Polym Sci*, (2004), **94** (6), 2341-2346
- [27] Koo-Joseph H., *Polymer Nanocomposites Processing, Characterization and Applications*, Ed. Mc Graw Hill , (2006)
- [28] Morgan A. B. y col., *J. Appl Polym Sci*, (2003), **87**, 1329-1338
- [29] Thomas P. y col., *Polymer Composites*, (2010), **31** (9), 1515-1524
- [30] Guazhong-Cao, *Nanostructures & Nanomaterials. Synthesis, Properties & applications*, Ed. Imperial College Press ICP, (2004)
- [31] Musa R. y Kamal I., *Polymeric Nanocomposites Theory and Practice*, Ed. Hanser, (2007)
- [32] Agrawal P. y col., *J Mater Sci.*, (2010), **45** (2), 496-502
- [33] *Handbook of Fillers*, Ed. ChemTec Publishing, 3rd Edition, (2010)
- [34] Utracki L. A., *Polymer Blends Handbook*, Ed. Springer – Verlag, Vol. 1-2, (2002)
- [35] Xanthos M., *Polym Eng and Sci.*, (1988), **28** (21), 1392-1400
- [36] Liu N. C. y col., *Advances in Polymer Technology*, (1992), **11** (4), 249-262
- [37] Fink J. K., *Reactive Polymers Fundamentals and Applications - A Concise Guide to Industrial Polymers*, Ed. William Andrew , (2005)



- [38] Ciardelli F. y col., *Polym Int.*, (2008), **57** (6), 805–836
- [39] Qiao X. y col., *J. of Applied Polymer Science*, (2009), **114**, 1702-1709
- [40] Moncada E. y col., *Macromol. Chem. Phys.*, (2006), **207**, 1376-1386
- [41] Sánchez-Valdes S. y col., *Polym. Bull*, (2009), **63**, 921-933
- [42] Gooijer J. y col., *Polym. Eng. and Sci.*, (2001), **41** (1), 86-94
- [43] Harutun G. K., *Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites*, Ed. Marcel Dekker, (1999)
- [44] Leguet X. y col., *Filled and Reinforced Polypropylene Compounds as Alternatives to Engineering Resins*, ANTEC, SPE, Toronto, 2117-2130, (1997)
- [45] Wang J. y col., *Materials Science and Engineering A*, (2011), **528**, 3169-3176
- [46] Hartikainen J. y col., *Composites Science and Technology*, (2005), **65**, 257-267
- [47] Yiu-Wing M. y Zhong-Zhen Y., *Polymer nanocomposites*, Ed. Woodhead Publishing Limited, (2006)
- [48] Pircheraghi G. y col., *Micro & Nano Letters*, (2011), **6**, 628-632
- [49] Pascual J. y col., *Polym. Bull.*, **62**, 367-380, (2009)
- [50] Varela C. y col., *Polymer Composites*, . **27**, 451-460, (2006)
- [51] Mohan T. P. y col., *J. of Reinforced Plastics and Composites*, **30** (2), (2011), 152-160
- [52] Rosato D. V. y Rosato M. G., *Injection Molding Handbook*, Ed. Springer-Verlag, (2001)
- [53] LATI Industria Termoplastici S.p.A, *Dimensional Molding Shrinkages of Thermoplastic Parts, LATI High Performance Thermoplastics*, (2008), [http://www.lati.com/en/technical\\_data/literature.html](http://www.lati.com/en/technical_data/literature.html)
- [54] Canova, L. A., Ferguson, L. W., Parrinello, L. M., Subramanian R., Giles H. F., *Effect of Combinations of Fiber Glass and Mica on the Physical Properties and Dimensional Stability of Injection Molded Polypropylene Composites*, ANTEC 1997, 389
- [55] Dekun-Sheng y col., *J Mater Sci.*, (2011), **46**, 6508–6517

- [56] Lili-Cui y col., *Polymer*, (2007), **48**, 1632-1640
- [57] Höhne G. W. H., *Differential Scanning Calorimetry*, Ed. Springer, 2ª Ed., (2003)
- [58] Revilla-Díaz R. y col., *Macromol. Mater. Eng.*, (2007), **292**, 762-768
- [59] *Standard Test Method for Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer*. ASTM D 1238
- [60] *Standard Test Method for Determination of Properties of Polymeric Materials by Means of a Capillary Rheometer*. ASTM D 3835.
- [61] *Standard Test Method of Measuring Shrinkage from Mold Dimensions of Thermoplastics*. ASTM D 955.
- [62] Ortiz Berrocal L., *Resistencia de materiales*, Ed. Mc Graw Hill, (1994)
- [63] *Standard Test Method for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials*. ASTM D 790.
- [64] *Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics*. ASTM D 638.
- [65] Sánchez-Valdes S. y col., *Composites: Part B*, (2012), **43**, 497-502
- [66] Sánchez-Valdes S. y col., *e-Polymers*, (2009), **126**, 1-16
- [67] Aslanzadeh S. y col., *Polymer Degradation and Stability*, (2010), **95**, 1800-1809
- [68] Chaudhry A. y col., *Sindh Univ. Res. Jour. (Sci. Ser.)*, (2012), **44** (1), 75-84
- [69] Michler G. H. y Baltá-Calleja F. J., *Mechanical Properties of Polymers Based on Nanostructure and Morphology*, Ed. Taylor & Francis Group., (2005)
- [70] Aalaie J. y col., *J of Macromol Sci Part B: Phys*, (2007), **46**, 305-316
- [71] Krishnamoorti R. y col., *Chem Mater*, (1996), **8**, 1728-1734
- [72] Nguyen Q. T. y col., *Polymer*, (2007), **48**, 6923-6933
- [73] Yixiang X. y col., *American Association of Cereal Chemists*, (2005), **82** (1), 105-110
- [74] Lee S. S. y col., *Polymer Sci. Part B: Polymer Phys.*, (2001), **39**, 2430-2435

- [75] Bailly M. y col., *Polymer*, (2009), **50**, 2472-2480
- [76] Sharif-Pakdaman A. y col., *J Appl Polym Sci*, (2012), **125**, E305-E313
- [77] Saikat- Banerjee y col., *Polym. Compos.*, (2010), **31**, 2007-2016
- [78] Pukanszky B. y col., *Composites*, (1994), **25** (3), 205–214
- [79] Zollner O., *The Fundamental of Shrinkage of Thermoplastics*, Bayer, ATI1120, Leverkusen, Germany (2001)
- [80] Shelesh-Nezhad K. y col., *Polym. Eng. Sci.*, (2007), **47**, 2124-2128
- [81] Karmaker A. C. y col., *J. Appl Polym Sci.*, (1996), **62**, 1147–1151
- [82] Olewnik E. y col., *J. Therm. Anal. Calorim.*, (2010), **101**, 323–329
- [83] Gopakumar T. G. y col., *Polymer*, (2002), **43**, 5483-5491
- [84] Kord B. y col., *BioResources*, (2011), **6** (2), 1741-1751
- [85] Hsiung C. M., Zhang S. and Bank D. *Injection Molding of Glass Fiber Reinforced Syndiotactic Polystyrene*, ANTEC (1997), 355
- [86] Graessley W. W. y col., *J. of Rheol.*, (1967), **11**, 267–285
- [87] Rosen S. L., *Fundamental Principles of Polymeric Materials*, Ed. Wiley-Interscience, 2nd ed., (1993)
- [88] Fornes T. D. y col., *Polymer*, (2001), **42**, 9929-9940
- [89] Zainal Z. y col., *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, (2011), **50**, 297–305
- [90] Li-Yu L. y col., *Composites Science and Technology*, (2006), **66**, 2116–2125
- [91] Wang Y. y col., *Polym. Compos.*, (2009), **30**, 1218-1225